

反相细乳液液滴界面聚合法制备 酚醛树脂多孔微球

宫理想, 吴文辉

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:以热固性酚醛树脂为基体, Span-80 为乳化剂, 通过两步反应法——反相细乳液液滴界面聚合和热固化反应制得多孔酚醛树脂微球材料。研究了实验参数对微球粒径及形貌的影响。随着乳化剂用量增加, 微球的平均粒径减小, 在乳化剂用量大于 1% (质量分数) 后, 粒径变化并不明显。采用滴加固化法可有效避免直接固化法制得的微球粒子间粘连严重、球形度不好的缺点, 随着滴加时间的延长, 制得的微球粒径分布变宽; 使用油性引发剂过氧化苯甲酰 (BPO) 可使致孔模板单体丙烯酸 (AA) 在连续相和反相细乳液液滴界面间发生聚合; 通过调控 AA 的用量, 能得到表面多孔结构的酚醛树脂微球。

关键词:反相细乳液; 界面聚合; 多孔; 酚醛树脂;

中图分类号: TQ32614

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0041-03

Synthesis of porous phenolic resin microspheres through inverse miniemulsion droplet interface polymerization

GONG Li-xiang, WU Wen-hui

(College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Using thermosetting phenolic resin as a matrix, the porous microspheres is successfully synthesized via two-step reactions, i. e. inverse miniemulsion droplet interface polymerization and thermal curing. The effects of experimental parameters on the size and the pattern of the microspheres are studied. The results indicate that Span-80 acts well as emulsifier to stabilize inverse miniemulsion droplet during the polymerization stage. And with the increases of the Span-80, average size of the microspheres is reduced, when the consumption of the emulsifier is above 1%, the change is not obvious. The microspheres particles aggregate seriously if by the direct solidification, the spherical degree is not good. The dripping method can avoid the disadvantage of the direct solidification. And with the extension of dripping time, the polydispersity of the microspheres becomes larger. Using oil dissolving initiator benzoyl peroxide (BPO) can enable the template monomer acrylic acid (AA) to polymerize at the continuous phase and the droplets interface. The adjustment of the consumption of AA can produce the phenolic resin microspheres with porous structure on the surface.

Key words: inverse miniemulsion; interface polymerization; porous; phenolic resin

多孔微球材料因其特殊的结构及性能, 在色谱、医疗医药、生物化学以及电子信息等领域中具有广泛的应用^[1-2]。多孔微球材料通常采用悬浮聚合^[3-4]、种子溶胀法^[5-6]和酸碱溶胀法^[7-9]制备。而细乳液技术^[10]自发明以来, 其独特的液滴成核机理^[11-13]及不同于常规乳液的优点引起人们广泛关注^[14], 但尚未见文献报道此方法应用于多孔聚合物微球材料的制备。笔者以热固性酚醛树脂为基体, 丙烯酸 (AA) 为致孔模板单体, 通过反相细乳液液滴界面聚合和热固化反应, 有效避免了常规方法中聚合物致孔模板易产生相分离的缺点^[9], 制得了亚微米级表面多孔酚醛树脂微球材料。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

热固性酚醛树脂 (PFR), 自制; 乙醇、氢氧化钠、丙烯酸 (AA)、液体石蜡、石油醚、无水硫酸镁、过硫酸钾 (KPS)、过氧化苯甲酰 (BPO), 均为分析纯; 司班 80 (Span-80), 化学纯。使用 Branson 450D 型超声波细胞粉碎机制备反相细乳液体系; 使用 FEI Quanta 200 型环境扫描电镜 (SEM) 观察样品粒径及形貌, 样品经喷金处理。

1.2 酚醛树脂多孔微球的制备 (两步反应法)

多孔酚醛树脂微球的制备过程如图 1 所示。

收稿日期: 2009-04-29

作者简介: 宫理想 (1980-), 男, 博士生; 吴文辉 (1947-), 男, 本科, 教授, 博士生导师, 主要从事功能高分子的制备及应用研究, wwh338@bit.edu.cn。

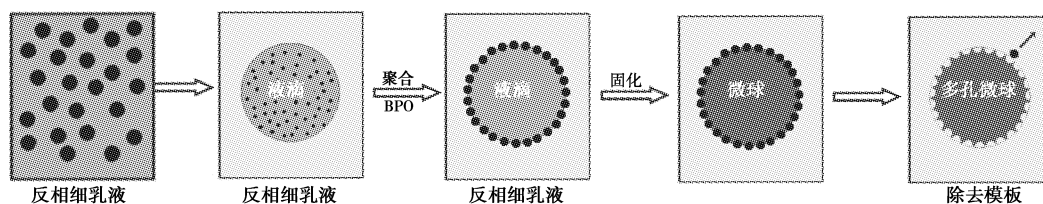


图 1 多孔酚醛树脂微球制备示意图

制备反相细乳液:将模板单体 AA 和 0.1 g 助稳定剂 $MgSO_4$ 加入 2.4 g 酚醛树脂中,混合均匀后调节 pH,制成溶液 I。将乳化剂 Span-80 加入 120 g 液体石蜡中,混合均匀,制成溶液 II。将 I 与 II 混合后剧烈搅拌预乳化 1 h,然后在冰水浴下超声均化 2 min,制成反相细乳液。将细乳液转移至反应瓶中,通 N_2 驱氧 15 min,升温至 $65^\circ C$ 后加入引发剂 BPO 0.2 mmol/L(使用水溶性引发剂 KPS 时,预乳化前加入溶液 I 中),引发模板单体聚合,反应进行 30 min。

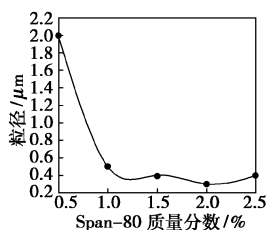
热固化反应:在三口烧瓶中加入计量的液体石蜡,升温至 $120^\circ C$ 。①直接固化:将上步反应后体系直接加入液体石蜡中,固化反应 1 h;②滴加固化:搅拌下 30 min 内将上步反应后体系滴加入液体石蜡中,使基体酚醛树脂固化,继续恒温 30 min。

后处理:将固化后体系冷却抽滤,用石油醚反复洗涤沉淀物 3 次, $70^\circ C$ 干燥 24 h。干燥后产物依次用乙醇、水抽提 10 h 以除去水溶性聚合物模板,干燥即得到粉末状产物。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂用量对多孔微球粒径的影响

对于反相细乳液体系,通常选用 HLB 值 4.0 左右的非离子表面活性剂作乳化剂^[15]。笔者选择 HLB 为 4.3 的 Span-80 作为乳化剂,得到了稳定的反相细乳液体系。并考察了不同乳化剂用量(相对于连续相的质量分数)时,对所得酚醛树脂微球粒径的影响,结果如图 2 所示。随着乳化剂用量增加,微球的平均粒径减小。在乳化剂用量大于 1% (质量分数)后,粒径变化并不明显。这是由于乳化剂用量较高时,乳化剂分子在液滴表面紧密排列,在超



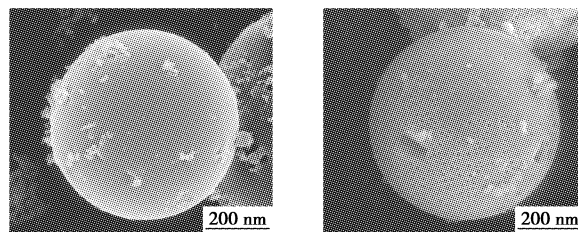
AA/PFR 质量比 5%, BPO 浓度 0.2 mmol/L, 滴加固化

图 2 不同乳化剂用量对微球平均粒径的影响

声均化强度固定的条件下,过多的乳化剂用量并不能进一步提高液滴的表面覆盖率,制得粒径更小的反相细乳液液滴。

2.2 引发剂类型的影响

分别考察了使用水溶性引发剂 KPS 和油性引发剂 BPO 时,对酚醛树脂微球表面形貌的影响,结果如图 3 所示。使用水溶性引发剂 KPS 作为反相细乳液聚合阶段的引发剂时,得到的树脂微球表面较光滑,没有孔状结构产生,这是因为 KPS 在反相细乳液液滴内分解生成自由基引发模板单体 AA 聚合,加热固化后模板聚合物被包埋在酚醛树脂微球内部,无法洗除形成表面多孔结构。油性引发剂 BPO 所得微球表面具有孔状结构,因为 BPO 在连续相内分解生成自由基,在液滴表面引发单体 AA 聚合,聚合后的高分子链发生缠绕、聚集,形成的聚合物作为致孔模板,固化后洗除模板聚合物则在微球表面留下孔状结构。



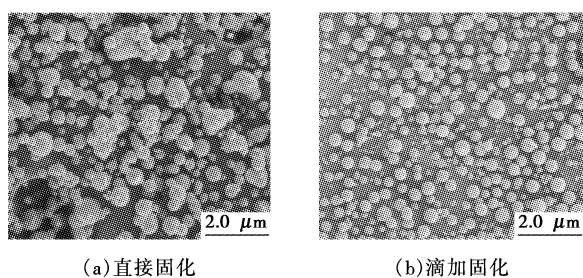
(a) KPS 引发 (b) BPO 引发

AA/PFR 质量比 5%, Span-80 1.2 g, 滴加固化

图 3 不同引发剂对微球形貌的影响

2.3 热固化方法的影响

固化方法对微球最终的尺寸和形态有很大影响,图 4 是反相细乳液 $120^\circ C$ 下直接加入固化和滴加固化 2 种方法制得微球的 SEM 图像。直接固化法所得的微球粒子间粘连较严重,球形度不好。这是因为直接固化时,一方面随着酚醛树脂内部交联反应的发生,液滴黏度急剧增大,反相细乳液体系稳定性降低;另一方面,大量反相细乳液的加入,使体系的温度急剧降低,延长了细乳液液滴固化的时间。而滴加固化法则因其较小的液滴浓度而有效避免了这种现象的发生,但随着滴加时间的延长,制得的微球粒径分布变宽。

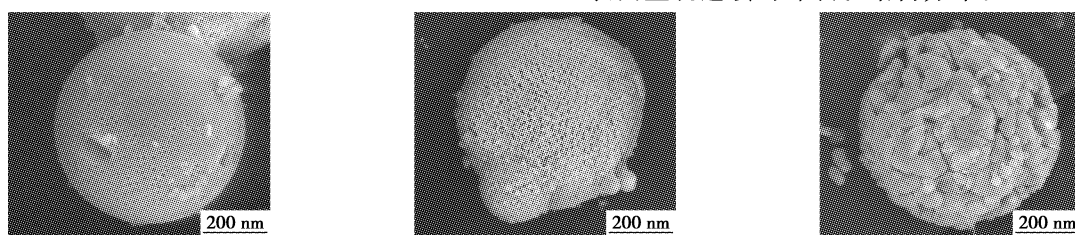


(a)直接固化

(b)滴加固化

AA/PFR 质量比 5.0%, Span-80 1.2 g, BPO 0.2 mmol/L

图4 不同固化方法对微球形貌的影响



(a)AA 质量分数 5.0%

(b)AA 质量分数 12.5%

(c)AA 质量分数 20.0%

Span-80 1.2 g, BPO = 0.2 mmol/L, 滴加固化

图5 不同致孔模板单体用量对微球形貌的影响

3 结语

通过反相细乳液液滴界面聚合和热固化反应,制得了表面多孔的亚微米级酚醛树脂微球材料。微球平均粒径随着乳化剂用量增加而减小,在乳化剂用量(相对于连续相的质量分数)大于1%后,粒径变化并不明显;采用滴加固化法则因其较小的液滴浓度能得到球形度较好的微球,但随着滴加时间的延长,制得的微球粒径分布变宽;使用油溶性引发剂BPO作为引发体系,通过调控合适的致孔模板单体AA用量,能得到表面多孔结构的聚合物微球。

参考文献

- [1] Kim J W, Joe Y G, Suh K D. Poly (methylmethacrylate) hollow particles by water-in-oil-water emulsion polymerization[J]. *Colloid Polymer Science*, 1999, 277: 252 - 256.
- [2] Advanced Polymer Systems Inc(USA). Blocked polymeric particles having internal pore networks for delivering active substances to selected environments: US, 5316774[P]. 1998 - 06 - 30.
- [3] Macintyre F S, Sherrington D C. Control of porous morphology in suspension polymerized poly(divinylbenzene) resins using oligomeric porogens[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 7628 - 7636.
- [4] Okubo M, Konishi Y, Inohara T. Production of hollow polymer particles by suspension polymerizations for ethylene glycol dimethacrylate/toluene droplets dissolving styrene-methyl methacrylate copolymers[J]. *Applied Polymer Science*, 2002, 86: 1087 - 1091.
- [5] Tuncel A, Tuncel M, Ergun B, *et al.* Carboxyl carrying-large uniform latex particles[J]. *Colloid Surface A*, 2002, 197(1/2/3): 79 - 94.

2.4 致孔模板单体用量的影响

AA的用量(相对于酚醛树脂的质量分数)对微球表面形貌具有较大影响。图5是不同AA用量时,固化后除去致孔模板聚合物得到的酚醛树脂微球SEM图像。用量较少的AA仅在表面形成少量孔径,且分布不均匀;而用量较多时制得的微球表面碎裂严重。这是因为AA过多导致聚合后分子链相互缠绕、聚集、连接在一起,除去模板后酚醛树脂微球表面呈现连续的碎裂状结构分布。

- [6] Hosoya K, Ohta H, Yoshizako K, *et al.* Preparation of uniformly sized polymeric separation media potentially suitable for small-scale high-performance liquid chromatography and/or capillary electrochromatography [J]. *Chromatogr A*, 1999, 853(1/2): 11 - 20.
- [7] Kang K, Kan CY, Du Y, *et al.* The generation of void morphology inside soap-free P(MMA-EA-MAA) particles prepared by seeded emulsion polymerization[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 297(2): 505 - 512.
- [8] Okubo M, Hosotani T, Yamashita T. Influence of the swelling state of seed polymer particles with monomer on the morphology of micron-sized monodispersed composite polymer particles produced by seeded polymerization utilizing the dynamic swelling method[J]. *Colloid Polymer Science*, 1997, 275: 888 - 892.
- [9] 崔燕南,李榕龙,邓伟,等. 多孔聚合物微球研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(8): 1 - 4.
- [10] Ugelstad J, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets[J]. *Polymer Science Polymer Letter*, 1973, 11: 503 - 513.
- [11] Prince L M. *Microemulsions Theory and Practice*[M]. New York: Academic Press, 1997.
- [12] Rodriguez R, Barandiaran M J, Asua J M. Particle nucleation in high solids miniemulsion polymerization[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5735 - 5742.
- [13] Cai N, Xu Y S, Jia G W, *et al.* Particle nucleation loci in styrene-butyl acrylate miniemulsion copolymerization[J]. *Polymer bulletin*, 2007, 59: 491 - 498.
- [14] 包祥俊,吴文辉,宫理想,等. 细乳液聚合最新研究进展[J]. *现代化工*, 2007, 27: 146 - 150.
- [15] Landfester K, Willert M, Antonietti M. Preparation of polymer particles in nonaqueous direct and inverse miniemulsions[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2370 - 2376. ■