自稳定沉淀聚合原理、方法及应用

陈冬, 马育红, 赵长稳, 王力, 张先宏, 杨万泰*

北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-02-25; 接受日期: 2020-04-09; 网络版发表日期: 2020-04-27

国家自然科学基金(编号: 51521062, 51988102)资助

摘要 经多年系统研究, 本课题组开发了一种新型非均相聚合方法——“自稳定沉淀聚合”技术. 与传统乳液/悬浮/分散聚合不同, 该聚合体系不使用任何稳定剂, 通过静态聚合及自成核-表面沉积增长过程, 形成由粒径均匀的聚合物粒子和分散介质构成的稳定胶体; 经简单的自沉降、过滤或离心分离, 即可得到纯净的聚合物产品, 分离出的上清液可用于下次聚合, 无后处理问题, 具有“绿色聚合工艺”优点. 该聚合新方法简单高效, 具有以下特点: (1) 所制备聚合产物形貌尺寸均匀可控; (2) 通过 α -烯烃-马来酸酐交替共聚合, 提高烯烃单体自由基聚合的活性; (3) 特别是可用于混合烯烃单体聚合, 制备多元共聚物粒子, 为巨量烯烃资源的利用提供新途径.

关键词 自稳定沉淀聚合, 静态聚合, 聚合物粒子, 绿色聚合工艺, 烯烃单体

1 引言

非均相聚合如烯烃配位淤浆聚合, 自由基乳液、悬浮和分散聚合等具有混合传热容易, 反应温度易控制, 聚合产物易分离等优点, 一直是最主要的聚合物工业生产技术^[1~4]. 配位淤浆聚合单体适用范围有限, 主要用于烯烃类单体聚合, 包括乙烯、丙烯以及 α -单烯烃、二烯烃等. 对于自由基乳液、悬浮和分散聚合, 为防止产物粒子聚集沉降, 保持聚合过程的稳定性, 反应体系中需添加一定量的表面活性剂(乳化剂或分散剂). 表面活性剂的引入不仅影响产品的纯度和性能, 而且会导致一定程度的环境污染, 从而极大地限制了上述非均相聚合的应用^[5].

与乳液和悬浮聚合不同, 沉淀聚合起始于均相溶液(单体或单体/溶剂), 无需添加任何稳定剂或分散剂,

反应过程中生成的聚合物链达到临界链长后从反应介质中析出-聚集-沉淀, 根据聚合产物的形貌, 沉淀聚合又可称为粉末或颗粒聚合^[6]. 由于可以高收率地制备纯净的聚合产品, 沉淀聚合受到了广泛关注, 但常规沉淀聚合所制备聚合产物的形貌通常不规则, 尺寸分布较宽. Stöver课题组在沉淀聚合领域做出了开创性的工作, 1993年他们报道了乙腈中沉淀聚合制备单分散聚二乙烯基苯(PDVB)微球^[7], 并提出瞬态表面凝胶层(transient surface gel layer)机理来解释微球形成、稳定及增长过程^[8], 双官能度单体的存在、合适的反应介质以及适度的摇晃是高交联度单分散微球形成的关键.

为进一步扩大沉淀聚合适用范围, 制备具有不同组成和结构的聚合产品, 相继开发了蒸馏沉淀聚合^[9,10]、回流沉淀聚合^[11,12]和溶剂热沉淀聚合等新方

引用格式: Chen D, Ma Y, Zhao C, Wang L, Zhang X, Yang W. Self-stabilized precipitation polymerization: principle, method and application. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 732~742, doi: 10.1360/SSC-2020-0024

法^[13]. 上述聚合方法在制备不同交联程度和尺寸的聚合物微球方面表现出色, 已成为功能性微球设计制备的强大工具, 但由于其反应装置特殊, 过程繁琐, 仅适合实验室小规模制备, 不适用于聚合物产品的大规模生产, 特别是基于大宗石化烯烃单体的工业化生产.

目前, 全球石化行业乙烯年产量超过1.8亿吨, 副产5000万吨以上的C4、C5及C9馏分, 其中含有大量烯烃单体. 乙烯和 α -烯烃主要通过配位聚合的方式合成聚烯烃产品, 但由于非极性和惰性特点, 常规聚烯烃很难染色且与其他材料的相容性较差, 从而极大地限制了其应用. 通过极性单体共聚的方式可显著改善聚烯烃材料的性能, 但极性单体与C3及以上烯烃单体的配位共聚存在一定的困难, 合成含有极性基团的聚烯烃产品依然是一个具有挑战性的课题.

此外, 由于成分复杂(聚合活性差异大), 分离成本高、难度大, 混合烯烃馏分利用效率通常较低, 除少量用于石油树脂制备外, 大部分用作低值燃料直接烧掉, 亟需开发一种能将这些巨量混合烯烃馏分转变为高/有价值聚合物的新聚合工艺. 由于烯丙基单体的自阻聚作用, C3及以上单烯烃单体的自由基均聚合活性很低, 但极易与马来酸酐及其衍生物进行自由基共聚, 得到酸酐功能化聚烯烃产品. 因此, 基于自由基共聚, 开发适用于大宗石化烯烃的工业化聚合新方法具有重要的理论价值和实际意义.

2 自稳定沉淀聚合

本课题组^[14]长期致力于聚合物合成化学与工艺的方法学研究, 在分散聚合和沉淀聚合领域做出了一系列创新性成果. 针对常规沉淀聚合溶剂乙腈毒性较大的缺点, 我们采用低毒或无毒溶剂替代乙腈, 首创了以乙酸为溶剂的沉淀聚合新体系^[15-17], 成功制备了PDVB单分散微球及南瓜型聚并粒子. 基于实验现象, 提出了乙酸中DVB的沉淀聚合机理: 由于PDVB在乙酸中溶解性较差, 聚合体系中PDVB低聚物极易发生聚集-沉淀, 形成大量初级核; 初级核表面溶胀层较薄, 难以起到有效的稳定作用, 导致初级核聚并形成不规则的微球核, 微球核进一步增长形成南瓜型粒子; 南瓜型微球表面凹陷处会优先捕获和吸附单体及低聚物, 因此随粒径增大, 粒子逐渐接近球型^[17].

近年来, 在研究电荷转移络合体系接枝聚合过程

中, 偶然发现在适当的反应介质中可成功制备单分散聚合物微球. 经深入研究, 开发了一种新型“自稳定”沉淀聚合体系(self-stabilized precipitation polymerization, 2SP体系), 即采用“静态聚合”的方式(不搅拌、不摇晃), 不使用任何稳定剂(表面活性剂), 仅通过反应介质溶度参数的调整, 使醋酸乙烯酯/马来酸酐(VAc/MAn)共聚体系经自成核-表面沉积增长, 形成由粒径均匀的醋酸乙烯酯/马来酸酐交替聚合物(PMV)粒子和分散介质构成的稳定胶体(图1)^[18]. 聚合体系单体浓度及配比可以在较宽的范围内调整(单体浓度2 wt%~40 wt%, 单体摩尔比为2:8~8:2), 随单体浓度及单体组成中MAn比例的提高, 微球粒径逐渐由80 nm增大至750 nm; 通过简单的过滤或离心即可实现微球分离, 且微球表面纯净(无表面活性剂), 收率极高(>90%).

2SP聚合工艺过程简单, 所用溶剂为低毒性的有机酸烷基酯或酮/烷烃混合溶剂等, 更重要的是, 2SP体系适用单体范围广, 既可以制备具有三维网络结构的交联聚合物微球(双/多官能度单体), 也可以制备非交联聚合物微球.

郝国亮等^[19]将2SP体系用于苯乙烯/马来酸酐(St/MAn)的交替共聚, 考察了聚合过程中单体转化率、微球尺寸以及共聚物相对分子质量随反应时间的变化, 成功制备了粒径为290~640 nm的单分散苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(PMS)微球. 郭晓月等^[20]通过溶剂

图1 制备的VAc/MAn共聚物微球的扫描电子显微镜(SEM)照片. 乙酸丁酯为溶剂, $[MAn]=[VAc]=1.5$ mol/L, $[BPO]=0.004$ mol/L, 温度80℃, 反应时间6 h^[18]

Figure 1 Scanning electron microscope (SEM) image of the copolymer microspheres. $[MAn]=[VAc]=1.5$ mol/L, $BPO=0.004$ mol/L, temperature 80 °C, reaction time: 6 h^[18].

组成及单体配比调整, 在较高的反应温度条件下, 通过2SP聚合制备了St/MAn无规共聚物微球, 并对微球形貌、热性能及分子链的微观序列结构进行了研究. 核磁共振显示, 以丁酸乙酯为溶剂, $[MAn]/[St]=20:80$, 反应温度120℃时, 共聚物中三单元组序列SSS、MSS+SSM和MSM的含量分别为41%、44%和15%, 马来酸酐含量为26%.

刘振杰等^[21]进一步将2SP体系单体范围扩展至石化工业C4~C9馏分中的一系列烯烃单体, 制备了含有酸酐功能性基团的聚烯烃产品, 表明2SP聚合过程具有普适性.

3 2SP聚合过程及机理

与上述沉淀聚合相比, 2SP聚合过程简单, 无需特殊的设备, 易于工程放大, 具有重要的科学意义和应用前景. 因此, 阐明2SP聚合过程中微球形成机理具有重要的理论价值, 不仅可以为2SP聚合动力学及所制备微球形貌尺寸的预测提供依据, 而且能够极大地推动普适性沉淀聚合理论的发展和完善.

3.1 2SP聚合过程

邢长民等^[22,23]研究了VAc和MAn的2SP聚合过程, 考察了反应时间、单体浓度及配比和反应介质等对所制备聚合物微球形貌和尺寸的影响. 结果表明, 只有在特定的溶剂中才能形成稳定分散的聚合物微球. 动力学结果显示, 聚合过程分为三个阶段: 反应初期(单体转化率<10%), 聚合速率很慢, 主要发生在溶液相; 反应中期(单体转化率10%~80%), 由于沉淀效应聚合速率急剧升高, 产物数均分子量升高, 分子量分布变宽; 反应末期(单体转化率>80%), 由于单体和引发剂浓度降低, 聚合速率不断下降. 需要指出的是, 反应中期聚合活化能为64.7 kJ/mol, 显著小于反应初期活化能(76.7 kJ/mol), 表明聚合场所由溶液相转移至粒子相.

3.2 2SP聚合稳定机理

2SP聚合所制备产物多为非交联聚合物微球, 表面凝胶层理论并不适用; 此外, 反应体系中单体和聚合物间不存在分子间氢键(稳定作用), 因而2SP聚合机理与上述蒸馏或者回流沉淀聚合也存在显著差异.

2SP技术的一大特点是聚合体系中不存在任何稳

定剂, 且聚合为静态聚合, 由于聚合物和溶剂密度相近, 聚合物粒子可以稳定悬浮在反应介质中, 因此体系不发生沉降的关键在于防止粒子间粘连和聚并. 对于乳液和分散聚合, 粒子分散和稳定的驱动力来自于表面乳化剂分子之间的静电排斥或者分散剂的空间位阻及静电斥力作用, 但是2SP体系中不存在上述稳定作用, 因此反应介质的选择至关重要.

刘振杰等^[21]考察了反应介质对2SP聚合过程的影响, 发现反应介质的溶度参数 δ_s 应小于聚合物的溶度参数($\delta_{PMS}=20.5 \text{ MPa}^{1/2}$), 且 $\Delta\delta=\delta_s-\delta_{PMS}$ 需要在1.8~4.5 $\text{MPa}^{1/2}$ 范围内. 当 $\Delta\delta<1.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 时, 体系为溶液聚合; 当 $\Delta\delta>4.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 时, 体系为普通沉淀聚合. 聚合过程中, PMS大分子链之间的相互作用远大于其与溶剂分子间的相互作用, 与溶液中小分子的结晶行为类似^[24], 2SP聚合过程中PMS链发生去溶剂化, 释放出溶剂分子使初级核或者粒子表面逐渐硬化(PMS玻璃化温度高达126~160℃), 这种“动态硬化”是阻止PMS微球聚并的主要原因.

王冠等^[25]基于聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)性质的荧光自成像方法, 利用乙烯基改性的AIE单体、St和MAn的共聚, 开发了通过监测聚合溶液的荧光变化跟踪聚合物颗粒实时形成过程的方法. 通过这种方法, 深入研究了成核和生长过程, 证实成核及增长过程中去溶剂化及动态硬化行为.

需要特别指出的是, 搅拌易造成PMS微球粒径分布变宽, 甚至导致微球聚并-沉降体系失稳, 说明搅拌产生的剪切力会破坏聚合物链的聚集(成核), 以及初级核对聚合物链的吸附(增长), 导致成核期延长, 初级核间发生聚并, 并扰乱粒子动态硬化过程.

3.3 2SP聚合成核及增长机理

2SP聚合过程中粒子成核-增长过程与常规乳液/悬浮/分散聚合存在显著差异, Liu等^[21]基于热力学及聚合动力学分析, 并借鉴溶液中小分子结晶过程, 提出了一种新的成核及增长机理, 如图2所示.

首先, 溶液相中St/MAn聚合提供成核及增长所需PMS链, PMS生成速率为: $R_i=2fk_dI$ (链数目), $R_p=k_p[M](fk_d[I])^{1/2}/k_t^{1/2}$ (质量). 随着反应进行, 体系中PMS浓度逐渐升高, 达到临界值后从溶液中析出-聚集-成核^[26], 参照纳米晶的形成过程^[27], 过饱和度为成核及增长的驱动力, 过饱和度S可定义为 ϕ/ϕ_0 , 其中 ϕ 为溶液

中PMS的体积分数, ϕ_0 为其平衡浓度。

当体系中PMS浓度超过 ϕ_c 时, PMS链, 特别是分子量较高的PMS链能够克服能垒析出-聚集, 并在溶液相中成核(均相成核)^[26], 因此反应初期PMS的 M_n 较高。随着反应进行, 体系中单体和引发剂浓度逐渐降低, 导致 R_p 降低, ϕ_2 (或 S)相应降低, 当 $S \leq S_c$ 时, 成核速率降为0, 进入粒子增长期(阶段III), 体系中不再产生新核, 粒径随聚合反应进行逐渐增长, 粒径分布变窄。

图3(a)为单位体积样品中微球数 N_t 和每个微球中

图2 2SP聚合成核及增长机理: (a) St/MAAn聚合动力学方程; (b) PMS微球成核及增长示意图; (c) 2SP聚合LaMer相图^[21](网络版彩图)

Figure 2 Nucleation and particle growth mechanisms for 2SP polymerizations. (a) The polymerization kinetic equations of St/MAAn; (b) schematic illustration for the nucleation and growth process of the PMS particles; (c) a classic LaMer diagram plot of the 2SP polymerization of St/MAAn [21] (color online).

图3 2SP聚合过程中微球粒径的自限制和活性增长。(a) 单位体积样品中PMS粒子数 N_t 和单个微球中PMS分子链数 ζ_t 随反应时间变化曲线; (b) PMS微球体积和粒径分布(PSD)随产率变化曲线^[21](网络版彩图)

Figure 3 Self-limiting and living growth aspects of 2SP polymerizations. (a) The variation of the number of PMS particles per unit volume N_t and number of PMS chains in a particle ζ_t as a function of polymerization time; (b) the variation of cube of PMS particle diameter and particle size distributions as a function of particle yield [21] (color online).

PMS链数 ζ_t 随反应时间的变化曲线。可以看出, 聚合初期 N_t 急剧增加, 随后基本保持不变, 表明均相成核只发生在聚合初期; 另一方面, 每个微球内PMS链的数目持续增加, 表明瞬间成核(爆发式成核)将成核及增长两阶段分开, 聚合物微球的增长主要取决于单体及新生成PMS低聚物链在微球核表面的持续沉积。此外, 2SP聚合过程中微球粒径增长具有自限制机制, 即粒径较大的微球粒径增长慢, 粒径较小的微球粒径增长快。因此, 粒子具有活性增长特征^[28], 且随单体转化率升高粒径分布趋向均一, 最终形成单分散聚合物微球^[29,30]。

4 2SP聚合的应用

与常规非均相聚合方法相比^[31~33], 2SP聚合所制备产品表面洁净, 粒径均匀可控。更重要的是, 可通过功能性单体的引入, 实现功能性聚合物微球的设计与制备。本文从功能性聚合物微球的制备和应用两个方面对2SP聚合方法的应用进行简要介绍。

4.1 功能性聚合物微球的制备

2SP技术采用常规自由基聚合方法, 具有反应条件温和, 单体适用范围广, 对单体纯度要求不高, 微球收率高等优点, 而且通过共聚可向聚合物微球中引入功能性基团, 具有重要的应用前景。

4.1.1 石油基共聚物微球的制备

2SP聚合可应用于C4~C9馏分中典型烯烃单体, 聚合结果显示, 除2-丁烯和2-戊烯外, 所有烯烃单体均可以和马来酸酐共聚制备共聚物微球, 且微球产率较高(>40%), 单体活性顺序为芳香烯烃>共轭烯烃> α -烯烃^[21]。需要特别指出的是, C5和C9馏分组成复杂且含有大量杂质, 但其中烯烃组分和马来酸酐共聚活性极高, 杂质对聚合无明显影响, 从而可以直接以混合烯烃(C5/C9馏分)为原料, 无需进一步纯化处理, 即可通过2SP聚合实现不同烯烃单体的同链共聚, 成功制备功能性C5/C9-MAAn多元共聚物微球, 微球形貌如图4所示。

与非极性聚烯烃共聚物相比, 含极性基团的烯烃共聚物具有广阔的应用领域和高附加值, 更重要的是2SP体系中聚合物微球易于分离, 上清液可重复利用, 具有绿色制备特点, 且易于工程放大, 适合工业化生

图4 MAn与不同烯烃单体2SP聚合所制备微球的SEM照片: 1-丁烯(BT)、异戊二烯(IP)、环戊二烯(CPD)、双环戊二烯(DCPD)、C5及C9馏分^[21] (网络版彩图)

Figure 4 Characterizations of the polymer particles produced by 2SP polymerizations. SEM images of the nanoparticles produced by 2SP polymerizations: 1-butene (BT), isoprene (IP), cyclopentadiene (CPD), dicyclopentadiene (DCPD), C5 and C9 fractions ^[21] (color online).

产, 为巨量烯烃单体的利用提供了新途径。

4.1.2 生物基共聚物微球的制备

随着环境问题的日益突出和公众可持续发展意识的增强, 可再生资源的有效利用成为科技界和产业界的研究热点, 以生物质单体及聚合物为代表的可再生资源引起大量关注。

糠醇(FA)是目前产量最大的生物基呋喃类化合物之一, 其分子结构中含有羟基和不饱和双键等功能性基团, 是一种重要的生物基单体。罗伟等^[34]以FA和MAn为单体, 采用2SP聚合制备了生物基共聚物微球(图5), 并研究了溶剂组成、单体浓度及配比、反应温度对所制备共聚物微球形貌尺寸的影响。以酯类溶剂或者丁酮/环己烷为反应介质, 成功制备了粒径100~800 nm的共聚物微球, 元素分析及滴定实验结果显示共聚物组成接近FA/MAn=1:1, ¹³C-PMAS谱图表明FA单元存在两种连接方式, 即2,5-二氢呋喃和3,4-二

图5 (a) FA/MAn化学结构式及(b) 2SP共聚过程中单体转化率和粒径随反应时间的变化; (c) 聚合物微球分散体系照片及(d)共聚物微球扫描电镜照片^[34] (网络版彩图)

Figure 5 (a) The chemical structure of FA/MAn, and (b) the variation of monomer conversion and particle size with polymerization time; (c) the optical image of the reaction system and (d) SEM image of the FA/MAn copolymer particles ^[34] (color online).

氢呋喃, 且以2,5-二氢呋喃为主。

Ramram等^[35]以生物基单体 α -亚甲基- γ -丁内酯(郁金香内酯, MBL)和St为原料, 通过2SP聚合制备生物基Poly(MBL-co-St)共聚物微球, 系统研究了单体浓度及投料比对于聚合物粒子形貌尺寸的影响, 发现MBL单体活性较高, 随[MBL]/[St]比例升高, 单体转化率逐渐增大, 但微球粒径分布变宽。当[MBL]/[St]=1:2时, 成功制备了粒径可控的单分散Poly(MBL-co-St)共聚物微球, 粒径范围为785~2350 nm; 由于分子链中存在刚性丁内酯环状结构, 微球玻璃化温度可达152~173℃, 具有优异的耐温性能。

此外, 袁允斌等^[36]和Raza等^[37-39]采用反式茴香脑(β -甲基苯乙烯类单体), 雍学勇等^[40]采用阿魏酸衍生物, 成功制备了多种不同组成和形貌的生物基聚合物微球, 拓展了2SP聚合体系的单体适用范围。

4.1.3 热稳定性聚合物微球的制备

对于某些特殊应用领域, 如催化剂载体和电子材料, 聚合物微球需要具有良好的热稳定性以满足极端使用环境的要求, 但是常规聚合物通常耐热性较差, 极大地限制了其实际应用。陈宇等^[41]以丁酮/正庚烷(4:6, V/V)为溶剂, *N*-苯基马来酰亚胺(*N*-PMI)和 α -甲基苯乙烯(AMS)为单体, 采用2SP聚合制备了耐热性Poly(*N*-PMI-co-AMS)共聚物微球。随单体投料中*N*-PMI含

量升高, 共聚物中 N -PMI结构单元含量逐渐升高, 微球耐热性能相应提高, 当 $[N\text{-PMI}]/[\text{AMS}]=3:1$ 时, 共聚物微球的起始热分解温度高达 370°C .

雍学勇等^[42]以生物基反式茴香脑(ANE)和 N -PMI为单体, 通过2SP聚合制备了耐热性Poly(N -PMI-*co*-ANE)微球, 不同单体配比条件下所制备共聚物微球中ANE结构单元含量均约为50 mol%, 表明聚合为交替共聚; 差示扫描量热(differential scanning calorimeter, DSC)和热重分析(thermogravimetric analyzer, TGA)结果显示, 共聚物玻璃化温度为 170°C , 初始分解温度高达 380°C .

双马来酰亚胺作为一种高性能树脂基体, 可广泛应用于各种高性能复合材料的制备. 蒋汶杏等^[43]以2,2-双[4-(4-马来酰亚胺基苯氧基)苯基]丙烷和St为单体, 通过2SP聚合制备了双马来酰亚胺聚合物微球, 由于存在刚性酰亚胺环和高交联结构, 所制备双马来酰亚胺微球具有优异的热稳定性, 初始热分解温度高达 440°C , 在 750°C 时残炭率高达30%. 此外, 微球表面含有未反应的马来酰亚胺基团, 为聚合物微球改性及应用提供平台.

4.2 2SP聚合所制备微球的应用

2SP聚合所制备微球具有粒径均匀可控、表面纯净等优点, 且微球含有大量高活性官能团, 为进一步改性、功能化及应用提供了平台, 因此, 其在催化剂载体、色谱分离、生物医药等众多领域具有广阔的应用前景. 本文从三个方面简要介绍2SP聚合所制备聚合物微球的应用: 模板材料、填充材料、功能化改性及高性能材料.

4.2.1 模板材料

2SP聚合所制备微球粒径均匀可控, 且沉淀聚合所得聚合物分子量较小, 易于溶解, 因此可作为模板材料用于多孔、中空等复杂结构材料的制备.

(1) 多孔材料. 多孔聚合物材料具有比表面积大、吸附性强、孔道结构发达等特性, 在吸附分离、催化、生物材料等领域得到了广泛应用. 范瑾巍等^[44]采用2SP聚合合成了单分散PMV微球, 并以其为模板制备了具有三维连通孔道、孔尺寸均一的PS多孔材料(图6), 多孔材料孔尺寸可在110~500 nm范围内精确调控. 此外, 模板微球表面含有MAn残余单体, 可以和St

图6 表面酸酐功能化的大孔材料制备示意图^[44] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagrams for the fabrication of macroporous crosslinked polystyrene monoliths ^[46] (color online).

共聚, 脱模后酐基将保留在孔道内壁, 得到内表面含有酸酐基团的大孔材料, 为材料的功能化提供了便利.

邓建元等^[45]采用PMV微球为模板, 以水为脱模剂, 制备了表面层厚度为10 μm , 孔径为250~400 nm的PS表面大孔材料. 详细研究了水、乙醇和丙酮三种脱模溶剂对PS表面大孔材料的影响^[46], SEM结果显示, 水为脱模溶剂时对PS基材的影响最小, 所制备表面大孔材料的综合效果最佳, 脱模速率顺序为丙酮>>乙醇>水, 采用傅里叶变换红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)表征了脱模后孔内特征基团, 不同脱模溶剂对应的孔内基团分别为羧基(水)、酯基(乙醇)及酐基(丙酮).

(2) 中空聚合物微球. 中空聚合物微球是一类结构独特的材料, 其内部具有一个或者多个空腔, 具有密度低、比表面高、光学性能独特等优点, 作为一种新型材料有着广阔的应用前景. 邓建平等^[47,48]开发了一种中空聚合物微球制备的新方法: 首先, 通过2SP聚合制备单分散PMV粒子; 其次, 将PMV作为模板, 通过MAn-DVB的交替共聚合在模板表面形成交联壳层; 最后, 将模板用丙酮洗脱, 即可得到壳层尺寸可控的中空聚合物微球, 制备过程如图7所示. 中空聚合物微球壳层含有大量酸酐基团, 为进一步改性提供了可能; 此

图7 2SP聚合所制备PMV为模板制备中空聚合物微球的示意图^[47] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic representation of the strategy employed in the preparation of hollow spheres ^[47] (color online).

外,壳层具有特殊的纳米孔道结构,有利于目标化合物的扩散及封装,可用作新型纳米反应器.作为概念证明,通过 NaBH_4 和 AgNO_3 的还原反应,制备了负载纳米银的中空微球.

张雅铭等^[49]首先制备了壳层为马来酸酐-二乙烯基苯交联共聚物的核/壳微球;之后将壳层外表面酸酐水解后用二溴乙烷处理,然后将核溶蚀、酸酐水解,得到外表面为疏水烷基溴,内表面为亲水羧基,壳层具有介孔结构(平均孔径14.9 nm)的中空聚合物微球.在碱性条件下,通过 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共沉淀生成磁性粒子,实现了磁性粒子在中空微球内部的装载,磁性中空聚合物微球的饱和磁化强度可达12.34 emu/g.

4.2.2 功能性填充材料

2SP聚合主要涉及烯烃或芳香烯烃单体与马来酸酐及马来酰亚胺类单体的共聚合,所制备聚合物微球粒径在100~2000 nm范围,具有较高的玻璃化温度、耐热性以及高强度和高模量,作为填充材料可以有效提高聚合物基体的强度.

王磊等^[50]通过2SP聚合合成了粒径约为150 nm的PMV交联共聚物微球,并将其作为增容剂用于改善尼龙6 (PA6)/线性低密度聚乙烯(LLDPE)共混体系的相容性.结果显示,微球大部分出现在PA6/LLDPE两相

界面处,微球表面的酸酐基团和悬挂乙烯基可分别与PA6和LLDPE发生化学反应,有效降低球状聚乙烯分散相的尺寸(粒径约1 μm),起到类似“分散相稳定剂”的作用.与纯PA6相比,共聚物微球用量为1.75%时,PA6/LLDPE共混物拉伸强度和杨氏模量降低10%,冲击强度提高了1.35倍.

二乙烯基苯-马来酸酐交联共聚物微球PDVB-*alt*-MAn具有很好的成炭作用和活性酸酐基团,王利等^[51]以PDVB-*alt*-MAn微球,石墨烯、己二胺、苯基磷酸二氯为原料制备了低卤阻燃剂(FR),将其作为协效阻燃剂与二乙基次磷酸铝(OP930)进行复配加入到PA6中,通过熔融共混制备复合材料,当PA6/(FR+OP930)质量比为85:15 (其中FR/OP930质量比为1:2)时,复合材料的阻燃性能最佳,其UL94测试达到V-0级别,极限氧指数(LOI)可达33.4%.

2SP聚合所制备AMS/MAn交联共聚物微球具有独特的光致发光性能^[52],将其和聚碳酸酯(PC)共混可以得到兼具高透明度和高雾度的复合材料.与常规硅树脂基、丙烯酸酯树脂基或者无机粒子光扩散剂不同,AMS/MAn交联共聚微球可使PC的透光率和雾度超常同时提高,作为发光二极管(LED)照明或者显示材料,与现有材料相比可节电20%,如图8所示.

4.2.3 聚合物微球的功能化改性及高性能材料

2SP技术所制备聚合物微球的一个重要特点是含有大量反应性基团,这些反应性基团为微球表面改性、功能化及高性能化提供了便利,经功能化改性的微球可用于Pickering乳液聚合、吸附分离、酶固定化等前沿领域.

(1) Pickering乳液聚合. 聚合物纳米颗粒因具有轻量化、相容性好及组成结构可设计等优点,已广泛用作新型高效颗粒稳定剂,何健等^[53]通过DVB和MAn的2SP共聚合制备了粒径为30 nm的PDVB-*alt*-MAn粒子,该纳米粒子粒径小、分布窄,且表面含有大量酸酐基团和悬挂乙烯基.经水解或者氨解,PDVB-*alt*-MAn粒子可作为新型颗粒稳定剂用于Pickering乳液聚合,稳定效率远高于普通乳化剂以及常规Pickering颗粒,用量仅为单体质量0.5%时即可得到稳定的乳液.红外及接触角测试结果显示,PDVB-*alt*-MAn粒子通过悬挂乙烯基接枝在乳液微球表面,提供了一种功能性有机-无机复合粒子的制备新方法^[54,55].

图 8 (a) 非交联Poly(AMS-*alt*-MAN)分子结构; (b) 不同粒径交联Poly(AMS-*alt*-MAN)微球的SEM照片; (c) 800 nm非交联Poly(AMS-*alt*-MAN)微球的SEM照片; (d, e) PC及PC/Poly(AMS-*alt*-MAN)微球复合材料的雾度和透过率^[52] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Molecular structures of non-crosslinked poly(AMS-*alt*-MAN); (b) SEM images of crosslinked poly(AMS-*alt*-MAN) microspheres with different sizes; (c) SEM images of 800 nm non-crosslinked poly(AMS-*alt*-MAN) microspheres; (d) the haze of pure PC and PC composites with 0.05 wt% crosslinked poly(AMS-*alt*-MAN) microspheres of different sizes; (e) transmittance spectra of pure PC and PC composites with 0.05 wt% crosslinked poly(AMS-*alt*-MAN) microspheres of different sizes^[52] (color online).

(2) 吸附分离材料. 2SP聚合所制备中空聚合物微球壳层中含有高密度酸酐基团, 通过化学反应可方便地转化为羧基、胺基等功能性基团, 在染料和重金属离子吸附脱除等方面具有广阔的应用前景.

多孔材料吸附性能主要取决于孔道结构以及功能

性基团的含量. 陈冬等^[56]设计了一种新型多层级孔道结构中中空微球(图9), 该微球壳层由MAN-DVB交联共聚物构成, 含有大量酸酐基团, 通过水解可转变为负电性羧酸基团(密度高达9.2 mmol/g); 同时, 高度交联形成了三维互通介孔孔道结构(孔径约为17 nm). 中空微球对碱性染料亚甲基蓝(*b*-MB)的吸附容量高达1603 mg/g, 当*b*-MB溶液浓度小于800 mg/L时, 5 min即可达到吸附平衡. 此外, 微球强度高, 化学稳定性好, 经过12批次吸附-解吸附循环后吸附性能无明显变化, 显示出优异的重复使用性.

秦燕等^[57,58]通过胺解将酸酐基团改性, 得到胺基和羧基双功能化中空聚合物微球, 进一步用盐酸处理得到铵离子功能化中空聚合物微球, 可作为pH响应性吸附剂用于酸性染料的选择性吸附, 不仅具有较高的吸附量(pH 2.5, 甲基蓝吸附容量406 mg/g)和较快的吸附速率(15 min达到吸附平衡); 而且, 由于胺基和羧基双功能性基团的存在, 吸附具有优异的pH响应性, 当溶液pH值由2升至9, 吸附容量由449 mg/g大幅降低至59 mg/g.

罗天净等^[59,60]研究了不同邻位胺基基团和壳层交联程度对于胺基和羧基双功能化中空聚合物微球吸附性能的影响, 结果显示, 邻位胺基链长增加导致位阻效应增大, 吸附剂对*b*-MB的吸附容量由606.1 mg/g降低至332.3 mg/g, 但是吸附速率大幅提高, 而且pH响应性显著增强, 显示出更好的解吸附-重复使用性能^[59]; 随壳层交联程度降低, 功能性基团的吸附效率显著升高, 因此吸附速率和吸附容量同时升高^[60].

袁允斌等^[36]以反式茴香脑和马来酸酐为单体, 通过2SP聚合制备出酸酐功能化聚合物微球, 进一步水

图 9 多层级孔道结构中中空聚合物微球的结构(a)和合成路线示意图(b)^[56]

Figure 9 Structure of the as-designed multilevel structured porous polymer particle (a) and synthetic route (b)^[56].

解使微球表面带有羧酸根负离子, 可作为吸附剂用于三价铬离子[Cr(III)]和碱性染料甲基红的吸附脱除, 吸附容量分别为10.8和17.6 mg/g. 为进一步提高微球的吸附性能, Raza等^[37,38]制备了壳层为反式茴香脑和马来酸酐交联共聚物的中空微球, 水解后中空微球对二价铜离子和**b**-MB吸附容量分别高达270和940 mg/g.

(3) 酶固定化. 以纤维素为原料发酵生产乙醇是发展生物能源的重要途径, 但是由于酶成本高、易失活、难回收, 纤维素乙醇面临成本较高、难以工业化应用的困境. 王印典等^[61]通过2SP聚合制备了St-MAN交联共聚物微球, 利用酸酐基团的高反应性, 在温和条件下将纤维素酶共价结合到交联微球上, 结果显示酶固定效率达78.5%, 最适负载量为167 mg/g. 固定之后使纤维素酶形成刚性结构, 改善其对环境的耐受性, 提高pH稳定性, 在pH 8.0时保留最大活性的80%, 远远高于游离酶(14%, 图10). 此外, 固定化纤维素酶具有易分离、可重复利用、低成本等优点, 使用6批次后几乎保持100%的活性, 10批次后仅损失20%的活性.

5 总结与展望

聚合新方法的开发一直是高分子科学的研究热点, 作为一种新型非均相聚合方法, 2SP聚合过程简单, 无需特殊的反应设备, 经过滤或离心即可实现聚合物微球与反应介质的分离, 微球收率极高(>90%), 且分离出的反应液可重复用于聚合, 是一种绿色高效的聚合新技术. 但是目前2SP聚合过程及机理尚存在不明确之处, 反应介质对所制备聚合物微球形貌尺寸影响的内

图10 酸酐功能化聚合物微球固定纤维素酶的流程示意图及固定化酶pH稳定性^[61] (网络版彩图)

Figure 10 Schematic illustrations for the cellulase immobilization on maleic anhydride copolymer nanoparticles and effect of pH on the activity of free and immobilized cellulase ^[61] (color online).

在机制尚不清楚, 而且所制备聚合产物分子量不高, 分子量分布较宽, 有待进一步改善, 这些问题阻碍了2SP聚合的实际应用. 未来2SP聚合在沉淀聚合机理研究及功能性单分散聚合物微球设计、制备及功能化仍有较大的研究空间与发展潜力, 主要研究工作包括: (1) 2SP聚合过程往往涉及两种或多种单体的共聚合, 单体浓度及配比、反应介质组成、反应温度等均对所制备微球形貌尺寸、共聚物组成及分子量产生重要影响, 需深入研究各个因素及影响规律. 此外, 2SP聚合成核过程、稳定机理、以及微球增长方式有待进一步证实, 深入研究2SP聚合机理对发展普适性沉淀聚合理论具有重要的意义. (2) 采用2SP聚合设计构筑特殊的微球形貌结构, 利用水解、酯化、酰胺化、亚胺化、磺化和氯甲基化等反应向聚合物微球引入各种功能基团, 是功能化聚合物产品设计和制备的主要研究方向, 通过聚合物微球形貌设计以及特殊功能性基团修饰, 实现选择性吸附、特异性结合、药物运输与可控释放等功能的集成, 以满足各种前沿领域的应用需求.

参考文献

- Peter AL, El-Aasser MS. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. England: John Wiley and Sons, 1997
- Kalfas G, Yuan H, Ray WH. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 1831–1838
- Smeets NMB, Hutchinson RA, McKenna TFL. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 171–174
- Galli P, Vecellio G. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1287–1336
- Chern CS. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 443–486
- Bamford CH, Ledwith A, Gupta PKS. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 2559–2566
- Li K, Stöver HDH. *J Polym Sci A Polym Chem*, 1993, 31: 3257–3263
- Downey JS, Frank RS, Li WH, Stöver HDH. *Macromolecules*, 1999, 32: 2838–2844
- Bai F, Yang X, Huang W. *Macromolecules*, 2004, 37: 9746–9752
- Bai F, Huang B, Yang X, Huang W. *Eur Polym J*, 2007, 43: 3923–3932
- Fan M, Wang F, Wang C. *Macromol Biosci*, 2018, 18: 1800077

- 12 Jin S, Pan Y, Wang C. *Acta Chim Sin*, 2013, 71: 1500–1504 [(in Chinese)[金莎, 潘元佳, 汪长春. 化学学报, 2013, 71: 1500–1504]
- 13 Huang H, Ding Y, Chen X, Chen Z, Kong XZ. *Chem Eng J*, 2016, 289: 135–141
- 14 Zhang F, Cao L, Yang W. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211: 744–751
- 15 Yan Q, Bai Y, Meng Z, Yang W. *Acta Polym Sin*, 2007, 11: 1102–1104 (in Chinese) [阎青, 白耀文, 孟哲, 杨万泰. 高分子学报, 2007, 11: 1102–1104]
- 16 Yan Q, Bai Y, Meng Z, Yang W. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6914–6922
- 17 Yan Q, Zhao T, Bai Y, Zhang F, Yang W. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 3008–3014
- 18 Xing CM, Yang WT. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1568–1574
- 19 Hao G, Liu Z, Deng J, Yang W. *J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci Ed)*, 2010, 37: 98–102 (in Chinese) [郝国亮, 刘振杰, 邓建元, 杨万泰. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37: 98–102]
- 20 Guo X, Ma Y, Chen D, Peng W, Yang W. *J Macromol Sci A*, 2012, 49: 1061–1069
- 21 Liu Z, Chen D, Zhang J, Liao H, Chen Y, Sun Y, Deng J, Yang W. *Research*, 2018, 2018: 1–12
- 22 Xing CM, Yang WT. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2005, 43: 3760–3770
- 23 Xing CM, Yu Y, Yang WT. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 621–626
- 24 Erdemir D, Lee AY, Myerson AS. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 621–629
- 25 Wang G, Zhou L, Zhang P, Zhao E, Zhou L, Chen D, Sun J, Gu X, Yang W, Tang BZ. *Angew Chem*, 2020, doi: 10.1002/ange.201913847
- 26 Shen S, Sudol ED, El-Aasser MS. *J Polym Sci A Polym Chem*, 1994, 32: 1087–1100
- 27 LaMer VK, Dinegar RH. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 4847–4854
- 28 Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921–2990
- 29 Vekilov PG. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 5007–5019
- 30 Reiss H. *J Chem Phys*, 1951, 19: 482–487
- 31 Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsen TN, Mørk PC, Stenstad P, Hornes E, Olsvik Ø. *Prog Polym Sci*, 1992, 17: 87–161
- 32 Song JS, Tronc F, Winnik MA. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6562–6563
- 33 Shim SE, Lee H, Choe S. *Macromolecules*, 2004, 37: 5565–5571
- 34 Luo W, Liu J, Ma Y, Zhang B, Yang W. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2012, 50: 3606–3617
- 35 Ramram MB, Chen D, Ma Y, Wang L, Yang W. *J Macromol Sci A*, 2016, 53: 484–491
- 36 Yuan Y, Yong X, Zhang H, Deng J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 1446–1453
- 37 Raza S, Yong X, Yang B, Xu R, Deng J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 10011–10018
- 38 Raza S, Yong X, Raza M, Deng J. *Chem Eng J*, 2018, 352: 20–28
- 39 Raza S, Yong X, Deng J. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 285: 112–119
- 40 Yong X, Raza S, Deng J, Wu Y. *Reactive Funct Polym*, 2018, 132: 9–18
- 41 Chen Y, Tong L, Zhang D, Yang W, Deng J. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 15610–15617
- 42 Yong X, Deng J. *Mater Today Commun*, 2016, 9: 60–66
- 43 Jiang W, Zhang X, Chen D, Ma Y, Yang W. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 783–792
- 44 Fan JW, Deng JY, Xing CM, Yang WT. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2006, 44: 653–658
- 45 Deng J, Fan J, Wei C, Yang W. *J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci Ed)*, 2005, 32: 114–116 (in Chinese) [邓建元, 范瑾巍, 魏长庆, 杨万泰. 北京化工大学学报(自然科学版), 2005, 32: 114–116]
- 46 Deng J, Tian X, Fan J, Yang W. *Acta Polym Sin*, 2007, 5: 422–427 (in Chinese) [邓建元, 田晓曼, 范瑾巍, 杨万泰. 高分子学报, 2007, 5: 422–427]
- 47 Deng J, Yu Y, Dun S, Yang W. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2593–2601
- 48 Zhou K, Tong L, Deng J, Yang W. *J Mater Chem*, 2010, 20: 781–789
- 49 Zhang Y, Liu L, Ren M, Zhao C, Yang W. *Acta Polym Sin*, 2011, 5: 70–76 (in Chinese) [张雅铭, 刘莲英, 任明伟, 赵长稳, 杨万泰. 高分子学报, 2011, 5: 70–76]
- 50 Wang L, Lv L, Yang W. *Acta Polym Sin*, 2012, 12: 1500–1508 [(in Chinese) [王磊, 吕兰香, 杨万泰. 高分子学报, 2012, 12: 1500–1508]
- 51 Wang L, Zhang S, Gu X, Sun J, Li H. *Eng Plastics Appl*, 2018, 46: 117–120 (in Chinese) [王利, 张胜, 谷晓昱, 孙军, 李洪飞. 工程塑料应用, 2018, 46: 117–120]

- 52 Ru Y, Zhang X, Wang L, Dai L, Yang W, Qiao J. *Polym Chem*, 2015, 6: 6632–6636
- 53 He J, Chen D, Fan XM, Wang LW, Deng JY, Yang WT. *Chin Chem Lett*, 2013, 24: 970–974
- 54 He J, Chen D, Huang X, Han K, Wang L, Deng J, Yang W. *Acta Polym Sin*, 2014, 11: 1517–1525 (in Chinese) [何剑, 陈冬, 黄小夏, 韩凯, 王立伟, 邓建元, 杨万泰. 高分子学报, 2014, 11: 1517–1525]
- 55 He J, Chen D, Han K, Huang X, Wang L, Deng J, Yang W. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2014, 52: 2894–2898
- 56 Chen D, Wang L, Ma Y, Yang W. *NPG Asia Mater*, 2016, 8: e301
- 57 Qin Y, Wang L, Zhao C, Chen D, Ma Y, Yang W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 16690–16698
- 58 Chen D, Liu Y, Qin Y, Wang L, Ma Y, Yang W. *Chin J Chem*, 2017, 35: 596–604
- 59 Luo T, Liang H, Chen D, Ma Y, Yang W. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2019, 57: 1404–1413
- 60 Luo T, Liang H, Chen D, Ma Y, Yang W. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 144607
- 61 Wang Y, Chen D, Wang G, Zhao C, Ma Y, Yang W. *Chem Eng J*, 2018, 336: 152–159

Self-stabilized precipitation polymerization: principle, method and application

Dong Chen, Yuhong Ma, Changwen Zhao, Li Wang, Xianhong Zhang, Wantai Yang*

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: yangwt@mail.buct.edu.cn)

Abstract: A novel heterogeneous polymerization technique, termed as self-stabilized precipitation (2SP) polymerization, was developed beyond emulsion/dispersion/suspension. Through quiescent polymerization, self-nucleation and surface deposition process, a stable colloid composed of uniform polymer particles and reaction medium was formed without the use of any stabilizers. More importantly, the polymer particles can be easily separated from the solvent and the supernatant liquid can be recycled, making this strategy a truly “green” polymerization process. This technique leads to several revolutionary advances: (1) one of the most simple, efficient and green strategies to produce uniform, size-tunable and functional polymer nanoparticles; (2) the polymerization reactivity of α -olefin is highly enhanced through copolymerization with maleic anhydride; (3) generation of functional copolymer particles directly from single olefinic monomer or complex olefinic mixtures (including C4/C5/C9 fractions) without any further purification, which provides a new way to transform huge amount of olefinic compounds in C4/C5/C9 fractions into valuable functional polymers.

Keywords: self-stabilized precipitation polymerization, quiescent polymerization, polymer particle, “green” polymerization process, olefinic monomer

doi: [10.1360/SSC-2020-0024](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0024)