

# 分散聚合制备单分散阳离子型聚苯乙烯微球

王占丽 刘莲英 邓建平 马育红 杨万泰\*  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为可聚合型分散剂, 甲醇为分散介质, 研究了苯乙烯的分散聚合, 制得了表面带正电荷的粒径为 $0.98 \sim 2.78 \mu\text{m}$ , 分散系数为 $0.04 \sim 0.25$ 的聚苯乙烯微球。用扫描电镜观察了聚苯乙烯微球的形貌, 探讨了分散聚合过程及分散剂浓度等反应参数对聚合物微球粒径及其分布的影响。结果表明, 当 $m(\text{St})/m(\text{MeOH})$ 为 $0.1$ 、 $m(\text{DMC})/m(\text{St})$ 为 $0.02$ 和 $m(\text{AIBN})/m(\text{St})$ 为 $0.02$ 时, 聚苯乙烯微球的分散系数最低(为 $0.04$ ), 粒径为 $2.78 \mu\text{m}$ 。

**关键词:** 单分散; 阳离子微球; 聚苯乙烯; 分散聚合  
**中图分类号:** TB484.3

表面带电荷的功能性聚合物微球在生物医学、免疫技术、固相载体、高效液相色谱等领域都有广泛应用<sup>[1-5]</sup>, 其中阳离子型聚合物微球乳液用作絮凝剂, 在污水处理方面具有阴离子和非离子型絮凝剂不可比拟的作用<sup>[6]</sup>。同时, 阳离子型聚合物微球在电镀, 检测细胞的噬菌作用, 用作蛋白质载体、胶粘剂和织物处理、纸张添加剂, 以及印刷等方面都具有广泛的应用前景。因此, 合成表面带有正电荷的聚合物微球一直受到研究者的青睐。

目前, 表面带正电荷的聚合物微球一般采用乳液聚合法制得, 通常聚合物微球表面吸附有大量残存的乳化剂, 很难完全分离出去, 给进一步的应用, 尤其是生物方面的应用带来不利影响。采用无皂乳液聚合法制备聚合物微球可有效解决残留乳化剂的问题, 如 Goodwin<sup>[7]</sup>等采用离子引发剂, 通过无皂乳液聚合制得了表面含离子基团的聚合物微球, LIU<sup>[8]</sup>等利用离子引发剂引发季铵盐单体进行无皂乳液聚合, 得到了表面带季铵盐官能团的阳离子型聚合物微球。但是, 无皂乳液聚合得到的聚合物微球大多分散不够均匀。

分散聚合是一种特殊的沉淀聚合方法, 由于其

成核速度很快, 容易得到分散均匀的聚合物微球。此外, 分散聚合中使用可聚合型分散剂不仅可以有效分散聚合物微球、保持体系稳定, 而且可以减少或消除分散剂的残留, 同时可能获得粒径比较均一的聚合物微球。而这方面的研究, 尤其是通过含可聚合分散剂的分散聚合制备阳离子型聚合物微球的研究目前还较少<sup>[9]</sup>。

本文以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)为可聚合分散剂, 以甲醇为分散介质, 进行苯乙烯的分散聚合, 制备了单分散、表面带正电荷的聚苯乙烯微球, 探讨了各种反应参数对聚合物微球粒径及其分布的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

苯乙烯(St), 北京现代试剂公司, 分析纯, 用前经减压蒸馏除去阻聚剂, 冷藏备用; 偶氮二异丁腈(AIBN), 北京现代试剂公司, 化学纯; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC), 上海恒谊化学试剂公司, 工业纯, 75%水溶液; 无水甲醇(MeOH), 北京现代化学试剂公司, 分析纯, 均直接使用。

### 1.2 聚合反应

将 MeOH、St、DMC 和 AIBN 分别加入备有搅拌器、温度计和冷凝器的 250 mL 三口烧瓶中, 开启搅拌; 缓慢升温, 达 70 后, 加入 AIBN 开始反应; 恒温反应 8~9 h 后, 冷却出料。将产品离心分离并用甲醇充分洗涤, 得到样品(以下所加 DMC 与 的量均以与 的质量比表示)。

收稿日期: 2006-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50433040); 北京市教委高分子化学与物理学科建设重点项目(XK100100433/XK100100540)

第一作者: 女, 1980年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

### 1.3 测试与表征

1.3.1 转化率的测定 反应过程中,间隔一定时间用移液管取样 2 mL,离心分离后烘干、称重,按式

(1) 计算不同时间的转化率( $C$ )。

$$C = \frac{m_1}{m_0 \times \frac{2}{V_0}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $m_0$ 为投入单体的总质量, $m_1$ 为 2 mL 溶液离心分离烘干后样品的质量, $V_0$ 为初始溶液的总容积。

1.3.2 粒子形态 所得样品在室温下干燥后,用扫描电子显微镜(SEM,英国 CAMBRIDGE)观察聚合物微球粒子形态,并据此计算粒子的平均粒径 $d$ (算术平均值)标准偏差和分散系数 $I_P$ ,按式(2)~

(4) 计算:

$$\bar{d} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \right] \quad (2)$$

$$= \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (3)$$

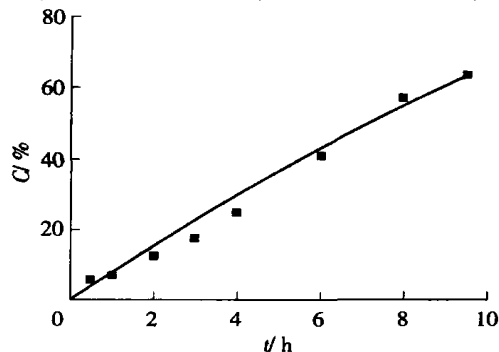
$$I_P = \frac{\bar{d}}{d} \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合过程

St 在 DMC 的存在下于 MeOH 相中进行分散聚合,温度达到 70 并保持 30 min 后,反应体系开始变浑浊,逐渐由均匀的透明体系转变为半透明,最终形成不透明的乳白色液体。

由图 1 可以看出,随反应的进行,单体转化率逐渐升高。聚合开始 3 h 内,转化率 < 20% 时,转化率



$m(\text{St})/m(\text{MeOH}) = 0.1$ ,  $m(\text{DMC})/m(\text{St}) = 0.02$ ,  $m(\text{AIBN})/m(\text{St}) = 0.02$ ,  $T = 70$ , 转速为 200 r/min

图 1 转化率-时间关系

Fig. 1 Relationship between the styrene conversion and polymerization time

的增长比较缓慢;当转化率超过 20% 以后,转化率的增长变快;聚合反应 8 h 后,转化率变化趋缓,最终转化率达到到了 70% 左右。

反应初期,体系是均相的,引发剂在分散介质中分解,并在其中引发聚合,此时的反应类型类似溶液聚合。当聚合物链达到临界链长后便从溶液中沉析出来,形成初级粒子,该阶段粒子尚小,捕捉自由基和吸附单体、引发剂的能力不强,粒子的增长主要靠吸收液相中形成的聚合物链,因此单体转化率的增长比较缓慢。随着粒子的不断长大,粒子捕捉自由基和吸附单体、引发剂的能力增强,反应逐渐由液相转移到粒子相中,反应中心主要在粒子内部,反应类似乳液聚合。粒子内部由于吸收了大量的单体和引发剂,因此单体的转化率增长变快。

### 2.2 聚合物微球粒径及其分布的影响因素

2.2.1 分散剂浓度 分散剂 DMC 的双键可以参与聚合反应,将分散剂的一端固定在聚合物粒子表面,而另一端伸展在粒子外面,通过静电排斥作用稳定粒子。在其它条件不变的情况下,改变分散剂的浓度,观察聚合物粒子的形态随分散剂浓度的变化,结果见图 2。可以看到,分散剂浓度小于 2% 时,体系比较稳定,所得聚合物粒子分散性较好,平均粒径为 0.98 ~ 2.78  $\mu\text{m}$ (见表 1),且随分散剂浓度增大,平均粒径逐渐增大。同时,在此浓度范围内,分散系数都很低,粒子近乎为单分散的。分散剂用量较大时(> 2%),所得粒子表面光滑度开始变差(图 2d),粒子呈多分散分布。分散剂用量进一步增加,粒子形状逐渐偏离球形,甚至粘连成片(图 2e、f)。分散剂 DMC 对体系的分散作用较好,只需加入较少的量就可使体系稳定。另一方面,分散剂 DMC 参与聚合,相当于单体,此时增加 DMC 的用量,可使聚合物在介质中的溶解度增大,临界链长变长,粒子粒

表 1 不同分散剂浓度的聚合物微球的粒径及其分布

Table 1 Diameter and diameter distribution of particles obtained at different concentrations of DMC

样品编号	$m(\text{DMC})/m(\text{St})$	$\bar{d}/\mu\text{m}$	$I_P$
1	0.0030	0.98	0.05
2	0.0080	1.85	0.07
3	0.020	2.78	0.04
4	0.025	—	—
5	0.030	—	—
6	0.050	—	—

“—”表示样品中部分颗粒不是球状。

$m(\text{St})/m(\text{MeOH}) = 0.10$ ;  $m(\text{AIBN})/m(\text{St}) = 0.020$ ;

径增大。

分散剂用量较大时 ( $> 2\%$ ), 聚合物链中 DMC 的含量较大, 聚合物链在分散介质中的溶解度很大, 容易粘附在粒子的外表面, 早期成核的粒子也容易

发生聚并, 使粒子表面变得不光滑。DMC 用量过大时, 与苯乙烯形成的共聚物在反应介质中的溶解度过大, 从而粘连成片。只有在 DMC 用量小于等于  $2\%$  的情况下才能够得到单分散的微球。

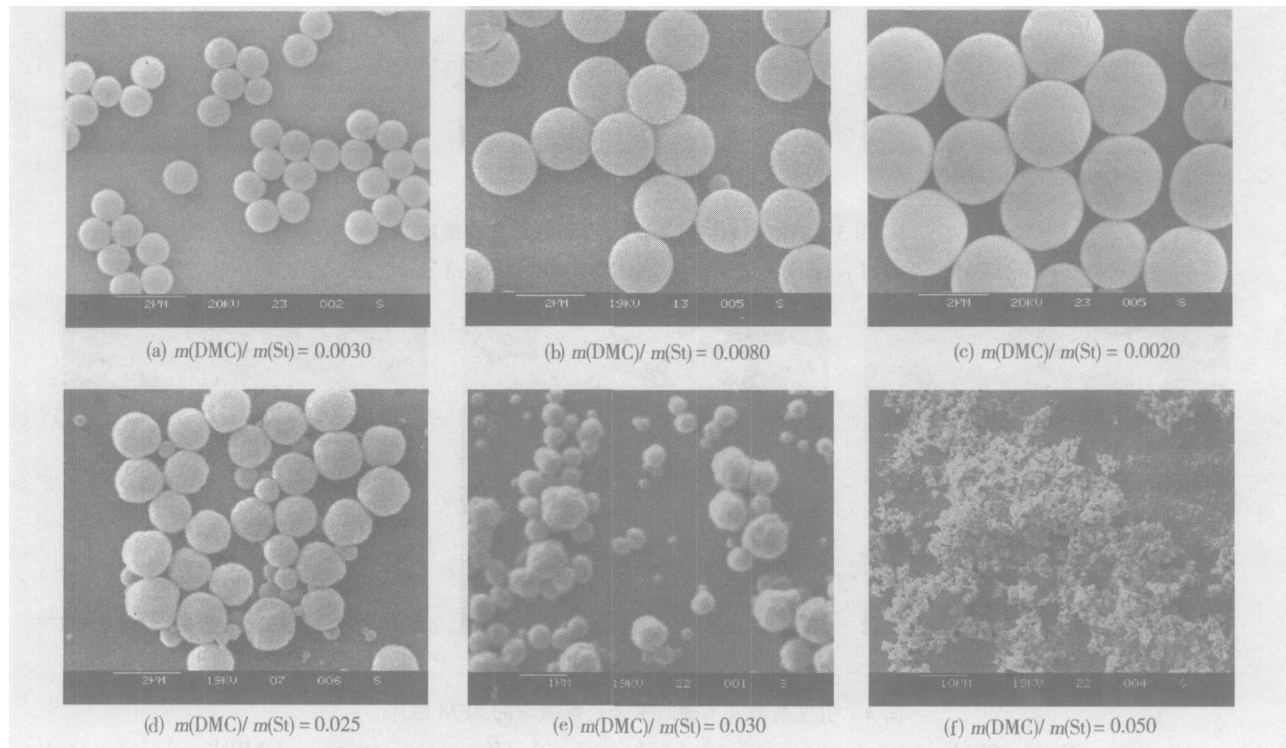


图 2 分散剂浓度不同时聚苯乙烯微球的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of polystyrene particles obtained with different concentrations of DMC

**2.2.2 初始单体浓度** 考察了初始单体浓度 (单体/溶剂质量比) 对聚合物粒子形态的影响, 结果见图 3 和表 2。可以看到, 随单体浓度的增大, 所得聚合物粒子的平均粒径逐渐增大, 分散系数变宽。其原因可能是初始单体浓度增大时, 聚合物在介质中的溶解度变大, 临界链长变长, 初级粒子粒径变大而数目减少, 使最终粒子的平均粒径变大; 另一方面, 初始单体浓度增大, 使反应速率加快, 齐聚物自由基和死聚合物链生成的速率也加快, 未能被及时捕捉的齐聚物自由基和死聚合物链从连续相中沉析出来就有可能生成次级粒子, 即二次成核, 不利于生成单分散的粒子, 分散系数变宽。

**2.2.3 引发剂浓度** 引发剂浓度 (引发剂/单体质量百分比) 对聚合物粒子形态的影响如图 4 和表 3 所示。引发剂浓度为  $2\% \sim 3\%$  时, 反应体系比较稳定, 粒径比较均匀。引发剂浓度增大, 所得聚合物粒子的平均粒径变小, 从  $2.78 \mu\text{m}$  减小到  $1.63 \mu\text{m}$ , 而粒径分布变宽, 分散系数由  $0.04$  增大到  $0.20$ 。引发剂浓度较大时产生自由基的速率较大, 初期成核

速率较快, 形成聚合物链长变短, 容易形成较多的小粒子, 使平均粒径变小。

表 2 不同初始单体浓度的聚合物微球的粒径及其分布  
Table 2 Diameter and diameter distribution of particles obtained with different concentrations of monomer

样品编号	$m(\text{St})/m(\text{MeOH})$	$\bar{d}/\mu\text{m}$	$I_P$
1	0.050	1.08	0.11
2	0.15	1.60	0.24
3	0.20	1.79	0.25

$m(\text{DMC})/m(\text{St}) = 0.02$ ;  $m(\text{AIBN})/m(\text{St}) = 0.02$ ;  $T = 70$  ;  
转速为  $200 \text{ r/min}$

另一方面, 引发剂浓度增大, 形成的短聚合物链易溶于介质内, 使粒子的稳定效果降低, 粒子间的聚并增多, 又可产生较大的粒子, 如图 4(c) 所示, 出现最大粒子的粒径为  $2.3 \mu\text{m}$ , 这就使粒径分布变宽。此外, 引发剂浓度增大, 形成不稳定齐聚物自由基及死聚合物的速率提高, 而粒子间的聚并又使粒子数目减少, 影响了粒子对齐聚物自由基及死聚合物的捕捉效率, 从而易于二次成核, 使粒径分布加宽。

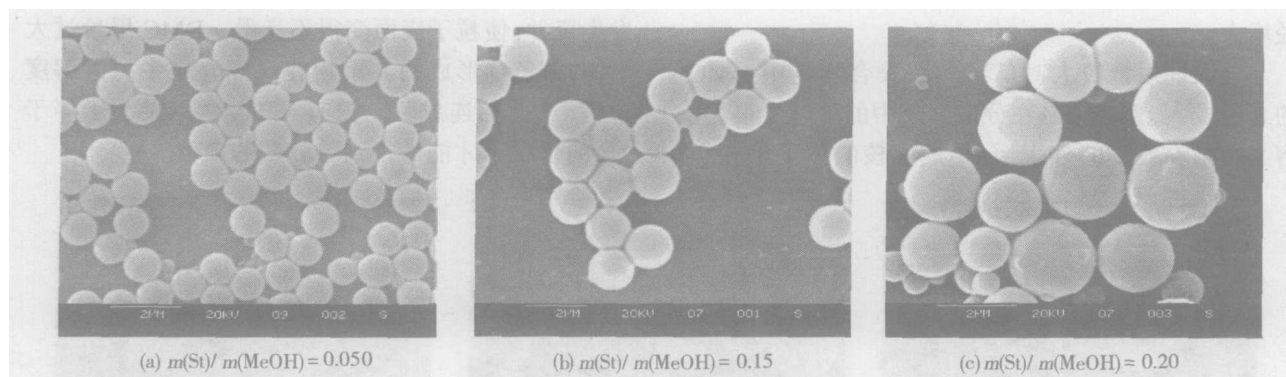


图 3 单体初始浓度不同时得到的聚合物微球

Fig. 3 SEM images of polystyrene particles obtained with different concentration of styrene

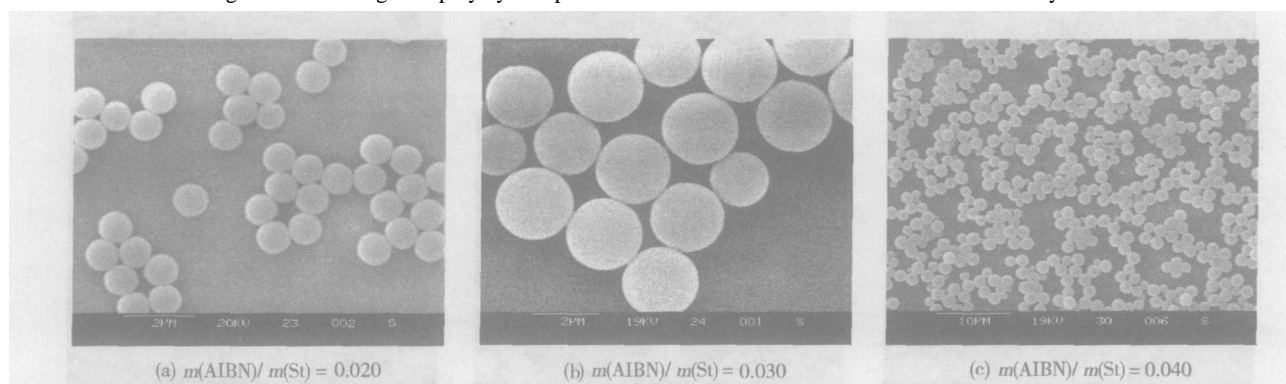


图 4 引发剂浓度不同时聚苯乙烯微球的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of polystyrene particles obtained with different concentrations of AIBN

表 3 不同引发剂浓度的聚合物微球的粒径及其分布

Table 3 Diameter and diameter distribution of particles obtained with different concentrations of AIBN

样品编号	$m(\text{AIBN})/m(\text{St})$	$\bar{d}/\mu\text{m}$	$I_p$
1	0.020	2.78	0.04
2	0.030	2.21	0.14
3	0.040	1.63	0.20

$m(\text{St})/m(\text{MeOH}) = 0.10$ ;  $m(\text{DMC})/m(\text{St}) = 0.020$ ;

$T = 70$  ;转速为 200 r/min

### 3 结论

(1) 采用可聚合型分散剂 DMC,在甲醇分散介质中,可以得到稳定的苯乙烯分散聚合体系,并由此制得粒径为 0.98 ~ 2.78  $\mu\text{m}$ ,分散系数为 0.04 ~ 0.25 的表面带正电荷的聚苯乙烯微球。

(2) 分散剂、引发剂和单体的浓度等都影响聚合物粒子的形态,其中,当  $m(\text{St})/m(\text{MeOH}) = 10\%$ ,  $m(\text{DMC})/m(\text{St}) = 2\%$ ,  $m(\text{AIBN})/m(\text{St}) = 2\%$  时体系得到的聚苯乙烯粒子分散系数最低,得到了粒径为  $\mu$  分散系数为 的聚苯乙烯微球。

(3) 分散剂 DMC 可以参与聚合反应,固定在聚合物粒子表面,由此向表面引入了正电荷。聚合物粒子通过静电排斥作用得以稳定,体系分散效果好,所得阳离子型单分散聚合物微球为进一步的功能应用奠定了基础。

### 参考文献:

- [1] KAWAGUCHI H. Functional polymer microspheres[J]. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1171 - 1210.
- [2] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 304 - 310, 474 - 477.
- [3] OHSHIMA H, KONDO T. Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle[J]. J Colloid Interface Sci, 1989, 130: 281 - 282.
- [4] MIRABALLES-MARTINEZ I. Synthesis of latex particles with surface amino groups[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 4230 - 4237.
- [5] XU Zushun, ZHANG Jinzhi, CHENG Shiyuan. Study ymerization[J]. Journal of Func

- tional Polymers, 1995, 8(4): 512 - 519.
- [6] DALES M J. Crosslinked gel ion exchange resin beads characterized by strain birefringence patterns: US, 4192921[P]. 1980 - 03 - 11.
- [7] GOODWIN J W, HEARN J, HO C C, et al. Preparation and characterization of polymer lattices formed in the absence of surface active agents[J]. Br Polym J, 1973, 5: 347 - 362.
- [8] LIU Zuifang, XIAO Huining, WISEMAN N. Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene with quaternary ammonium cationic monomers [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 1129 - 1140.
- [9] SONG B K, CHO M S. Dispersion polymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic comonomer in aqueous solution [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 87: 1101 - 1108.

## Monodispersed cationic microspheres of polystyrene prepared by dispersion polymerization

WANG ZhanLi LIU LianYing DENG JianPing MA YuHong YANG WanTai

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

**Abstract:** Cationic microspheres of polystyrene were prepared through dispersion polymerization in methanol with [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (DMC) as polymeric stabilizer and AIBN as initiator. The polymerization behavior and effects of varying the concentration of stabilizer, monomer and initiator on particle size and size distribution were studied. By means of SEM, it was shown that monodispersed microspheres of polystyrene with particle size in the range of 0.98 ~ 2.78  $\mu\text{m}$  could be obtained.

**Key words:** monodispersed; cationic microspheres; polystyrene; dispersion polymerization

(上接第 38 页)

## Synthesis and cross-linking of trimethoxysilane terminated poly(diethylene glycol adipate)

DONG JingBo JIANG ShengLing ZHAO JingBo

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

**Abstract:** Carboxyl terminated poly(diethylene glycol adipate) (PDA) was synthesized by the polycondensation of diethylene glycol with excess adipic acid. The molecular weight of PDA was found to be 3715 under optimized conditions, where  $n(\text{diethylene glycol})/n(\text{adipic acid})$  is 1 and  $w(\text{SnCl}_2)$  is 0.3%. Trimethoxysilane-terminated PDA (PDA-Si) was obtained through reaction of the carboxyl terminated PDA with  $\gamma$ -glycidyl-oxy-propyl-trimethoxysilane (KH560). The cross-linking reaction of trimethoxysilane-terminated PDA was performed using moisture in the air with dibutyl tin laurate (DBTL) (5%) as catalyst at 40  $^{\circ}\text{C}$  for 5 h. In this way, a molecular or nano-scale polyester/SiO<sub>2</sub> hybrid can be obtained without the presence of organic solvents, in contrast to the conventional methods.

**Key words:** poly(diethylene glycol adipate); trimethoxysilane terminated polyester; polyester