

·研究简报·

## 表面富集季胺盐的交联聚苯乙烯微球合成与表征及其溶胀行为研究\*

陈鑫 陈志民 崔占臣 张 恺 张 刚 杨 柏\*\*

(超分子结构与材料教育部重点实验室 吉林大学化学学院 长春 130023)

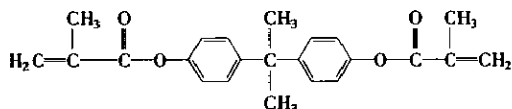
关键词 无皂乳液聚合, 季胺盐, 原位溶胀

在聚合物微球表面引入不同的基团(如亲水性的羟基或羧基),可以改善聚合物微球的稳定性甚至生物相容性<sup>[1-4]</sup>;利用表面基团可以把无机半导体微粒和功能有机分子以及生物分子引入聚合物微球<sup>[5-8]</sup>,赋予聚合物微球特殊的性能,使其广泛应用于涂料、光电功能材料和生物医用材料等领域<sup>[9-15]</sup>.其中,表面带有阳离子的聚合物微球在絮凝剂、胶粘剂、水性涂料等方面已经得到广泛研究<sup>[16-20]</sup>.通常阳离子聚合物微球可以根据不同的需要利用常规乳液聚合、核壳乳液聚合等方法来合成.亲水性和疏水性单体进行的无皂乳液聚合<sup>[21]</sup>,因其能在聚合物微球表面引入不同的功能基团且表面洁净而备受关注,也是合成阳离子聚合物微球经常采用的方法.另外,交联聚合物微球因其能够用作增强组分提高其他材料的力学等性能,且具有可溶胀性,一直被研究者重视<sup>[22, 23]</sup>.但是经典的溶胀法在研究粒径较小的亚微米或纳米级聚合物微球的溶胀行为时存在一定的局限性.而原位溶胀法<sup>[24]</sup>给聚合物微球的溶胀度测定提供了一种有效的途径.本文利用无皂乳液聚合合成了表面富集季胺盐功能基团的交联聚苯乙烯微球,研究了合成条件与微粒尺寸之间的规律,对其结构进行了表征,并利用原位溶胀法研究了其溶胀行为.

### 1 试剂

苯乙烯(St),分析纯,沈阳市新西试剂厂,经减压蒸馏提纯;2,2'-二(2-甲基丙脒)二盐酸盐( $V_{50}$ )(Aldrich)和功能单体乙烯苄基三甲基铵氯化物(NST)(Fluka),未经过进一步处理;实验中用

水皆为去离子水;4,4'-二甲基丙烯酰氧基-2,2'-二苯基丙烷(简称双烯A(BVA),按文献[25]方法合成),其结构式为:



### 2 表面富集季胺盐的交联聚苯乙烯微球的制备和溶胀过程

在 $N_2$ 气保护下,将St, BVA, NST和 $V_{50}$ 以一定比例加入装有搅拌器和回流冷凝管的四颈瓶中,搅拌速度200~300 r/min.在75℃的水浴中,反应24 h后,得到稳定的表面富集季胺盐的交联聚苯乙烯微球的乳液.利用离心,再分散和渗析等方法纯化聚苯乙烯微球.

按照以前的方法<sup>[24]</sup>,将0.5 mL的表面富集季胺盐交联聚苯乙烯微球乳液(其固含量为1.0 wt%),加入3.0~7.0 mL的THF或 $C_2H_5OH$ 进行溶胀实验.微球溶胀后进行粒度分析,并用公式(溶胀度 =  $V_1/V_0 = (D_1/D_0)^3$ )来计算其溶胀度,其中 $V_0$ 、 $D_0$ 和 $V_1$ 、 $D_1$ 分别是溶胀前和溶胀后交联聚苯乙烯微球的体积和粒径.

### 3 测试仪器

透射电子显微镜(TEM)日立H-8100型;粒度分析Zetasizer 3000HS;原子力显微镜(AFM)Digital Instrument, Nanoscope IIIa, Multimode;红外光谱仪(FTIR) Nicolet Avatar 360型;X光电子能谱(XPS) VG Escalab MK II型.

### 4 聚合物微球的表征和分析

用St为主单体, NST为功能单体, BVA为交

\* 2002-05-30 收稿, 2002-08-01 修稿;国家重点基础研究专项经费资助项目(项目编号G1999064803); \*\* 通讯联系人

联剂,  $V_{50}$  作为引发剂, 利用无皂乳液共聚合合成了含季胺盐阳离子的交联聚苯乙烯微球; 其中 St、NST、BVA 和  $V_{50}$  的质量比是 90/0 ~ 5.0/0 ~ 5.0/0.2 ~ 1.0. 合成出的乳液固含量在 6.0wt% 左右, 比常规乳液反应得到的固含量要低. 其原因可能是无皂乳液聚合体系中没有乳化剂, 使得乳液中聚合物微球之间的聚集作用增强; 且加入交联剂 BVA 使微球间的粘结作用增加, 更容易产生聚集, 因而固含量降低. 另外, 不同引发剂, 在相同条件下产生的聚集不同, 用  $V_{50}$  作为引发剂时, 产生的聚集明显少于用过硫酸钾 (KPS) 作为引发剂. 我们认为, 这可能是聚合物微球表面电荷与体系中的电解质浓度及电离程度的不同对微球的稳定性和聚集作用不同引起的<sup>[2]</sup>.

由表 1 可见, 利用无皂乳液聚合得到的含季胺盐的交联聚苯乙烯微球的粒径在几十纳米到几百纳米左右, 同时图 1 中 TEM 和 AFM 图象表明聚合物微球呈较均匀的球形且表面光滑. 图 2 给出了一个典型的聚合物微球的尺寸分布图, 其分散指数 (PDI) 为 10.2%, 表明微球粒径较为均匀, 分布较窄. 表 1 给出了不同的引发剂, 功能性单体和交联剂的用量对聚苯乙烯微球粒径的影响. 在 St/NST/ $V_{50}$  的聚合体系中, 增加功能性单体 NST 的用量使聚苯乙烯微球的粒径下降, 当 NST 的用量从 0 增加到 0.4 g 时 (表 1 中 A 组), 微球粒径从 334.5 nm 减小到 74.1 nm, 这可能是由于 NST 用量增加, 在成核初期使乳胶核表面的季胺盐阳离子含量增加, 增强了乳胶核间的相互排斥作用, 降低聚合物分子链的聚集增长, 聚合物微球的粒径变小. 而且, 从表 1B 组数据看出随着引发剂  $V_{50}$  用量的增加, 其粒径也有相应减小的趋势. 当  $V_{50}$  的用量从 0.01 g 增加到 0.1 g 时, 微球粒径从 116.7 nm 减小到 57.9 nm. 这可能是因为成核初期增加引发剂用量, 使得乳胶核的含量增加了, 单体扩散进每个乳胶核的平均数量就相应减少, 从而使聚合物微球的粒径变小. 另外, 在相同条件下, 用  $V_{50}$  作为引发剂时, 所产生的聚合物微球的粒径 (103.2 nm) 比用 KPS (302.3 nm) 时要小, 这可能由于  $V_{50}$  产生的聚合物分子链带有和 NST 相同的正电荷, 在聚合物微球增长阶段因静电斥力作用不容易在聚合物乳胶核上聚集, 从而形成的聚合物微球的粒径较小<sup>[1]</sup>. 另外, 从表 1 C 组数据可以看出, 增大交联剂 BVA 的用量, 聚苯乙烯微球的粒径变

小, 这是由于加入 BVA, 能够形成交联的聚合物分子链, 从而提高形成乳胶核的速度, 增加聚苯乙烯乳胶核的含量, 而导致粒径减小. 综上所述, 可以得到如下规律: 增加引发剂、单体和交联剂的用量, 在一定程度上都相应减小了聚合物微球的粒径. 这与聚合体系在成核阶段的成核速度和形成乳胶核的含量的变化相关.

根据 FTIR 谱图 (图 3) 可以看出, 表面富集季胺盐的交联聚苯乙烯微球中, 双键振动吸收峰 ( $1631\text{ cm}^{-1}$ ) 几乎消失, 可以看出在无皂乳液聚合中, 双键反应程度较高; 而属于交联剂 BVA 中的羰基吸收峰 ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ) 较为明显, 可知交联剂

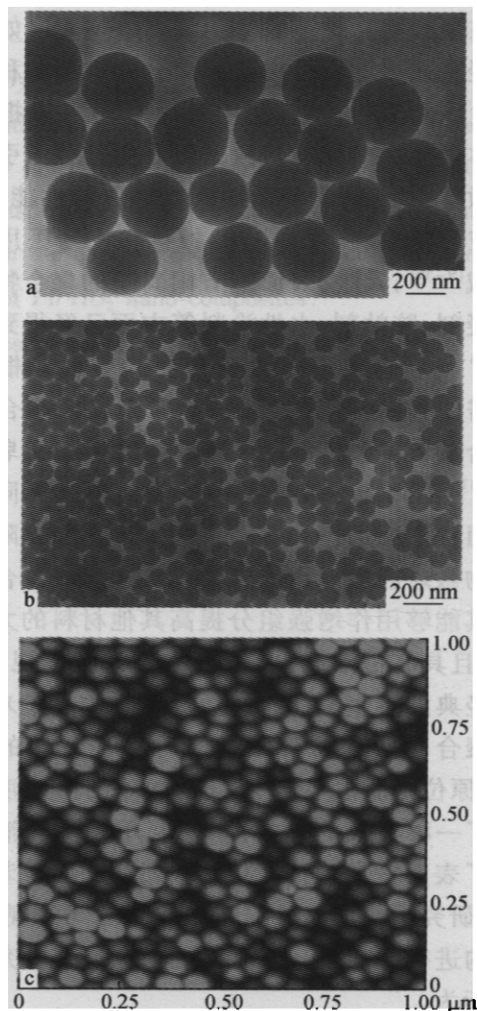


Fig. 1 TEM images of the polystyrene microspheres: without quarternary ammonium monomer (a), with quarternary ammonium monomer (b), AFM image of polystyrene microsphere in a tapping mode (c)

Samples of TEM were prepared by dropping a drop of emulsion on the copper grid and then dried at room temperature. Samples of AFM were prepared via placing emulsion on a piece of glass slide or mica and dried at room temperature.

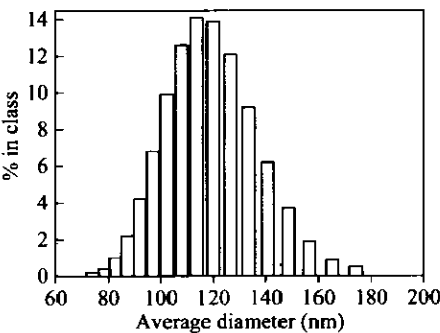


Fig. 2 A typical size distribution of cross-linked microspheres  
Here the microsphere of 125.3 nm in size is used as an example and measured by Zetasizer 3000 HS.

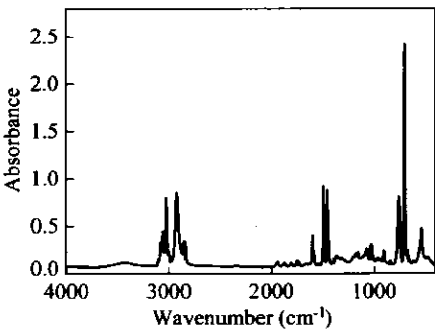


Fig. 3 FTIR spectrum of cross-linked polystyrene microspheres with quaternary ammonium

Table 1 Average diameter of polymer microspheres varying the ingredient recipes

| A          |           |       | B                      |           |       | C                |           |       |
|------------|-----------|-------|------------------------|-----------|-------|------------------|-----------|-------|
| NST<br>(g) | D<br>(nm) | PDI   | V <sub>50</sub><br>(g) | D<br>(nm) | PDI   | BVA<br>(g)       | D<br>(nm) | PDI   |
| 0          | 334.7     | 0.053 | 0.005                  | 102.0     | 0.052 | 0.2              | 97.1      | 0.093 |
| 0.1        | 125.2     | 0.102 | 0.01                   | 116.7     | 0.159 | 0.5              | 58.5      | 0.064 |
| 0.2        | 103.0     | 0.058 | 0.02                   | 103.2     | 0.075 | 0.8              | 41.6      | 0.081 |
| 0.3        | 97.7      | 0.078 | 0.10                   | 57.9      | 0.164 | 0.5 <sup>b</sup> | 95.8      | 0.074 |
| 0.4        | 74.1      | 0.128 | 0.02 <sup>a</sup>      | 302.3     | 1.000 |                  |           |       |
| 0.5        | 97.1      | 0.064 |                        |           |       |                  |           |       |

Here, all PDI and D of microspheres were measured by Zetasizer 3000 HS at room temperature. PDI is polydispersity index; D is average diameter of the microspheres. Column A: 9.0 g of styrene, 100 g of H<sub>2</sub>O, 0.2 g of BVA, 0.02 g of V<sub>50</sub>; Column B: 9.0 g of styrene, 100 g of H<sub>2</sub>O, 0.2 g of BVA, 0.2 g of NST; Column C: 9.0 g of styrene, 100 g of H<sub>2</sub>O, 0.5 g of NST, 0.02 g of V<sub>50</sub>

<sup>a</sup> Here KPS serve as initiator; <sup>b</sup> Here NST is 0.3 g.

BVA 在聚合物微球中已经起到交联的作用. FTIR 谱图中 1206 cm<sup>-1</sup> 应归属于 C—N 键的吸收, 表明功能性含季胺盐的单体也已聚合进入聚合物微球. X 光电子能谱 (XPS) 测试结果表明在聚合物微球表面的 N 和 Cl 的摩尔分数分别是 0.72% 和 0.51%, 明显高于平均分布的计算值 (N: 0.35% 和 Cl: 0.33%), 这表明亲水的季胺盐基团在微球的表面分布多于微球内部, 这与无皂乳液聚合的机理<sup>[19, 23]</sup> 相一致. 我们知道, 在聚合物微球的形成过程中, 单体的极性和亲疏水性不同, 导致亲水的季胺盐基团可以通过聚合较多地分布在聚合物微球的表面<sup>[1]</sup>. 另一方面, 有部分含季胺盐基团的单体可能在水相中形成低聚物, 通过物理吸附在聚合物微球的表面.

Table 2 Final average diameters, polydispersity indexes (PDI) and swelling ratios when microspheres swollen

| Mixture <sup>*</sup> | Microsphere 1 | PDI   | Microsphere 2 | PDI   |
|----------------------|---------------|-------|---------------|-------|
| D(nm)/water          | 74.1          | 0.128 | 95.8          | 0.074 |
| D(nm)/THF/water      | 107.0         | 0.106 | 102.4         | 0.079 |
| Swelling ratio       | 3.01          |       | 1.22          |       |

<sup>\*</sup> Mixture is consisting of 3.0 mL of swelling solvent and 0.5 mL of emulsion with solid content 1.0wt%. All diameter and PDI (polydispersity index) of microspheres were measured by Zetasizer 3000 HS at room temperature.

5 聚合物微球的溶胀行为的研究

交联的聚合物微球在实际应用中能够增强其他材料的性能, 并且可以用做一些功能材料的载体. 溶胀度是研究交联聚合物的性质和评价其交联度的重要参数. 溶胀法在测定交联聚合物的溶胀度 (或交联度) 方面已经被广泛的应用, 但是对于粒径较小的亚微米或纳米级聚合物微球, 经典的溶胀法在表征这些聚合物微球的溶胀度时就显得比较困难. 最近, 我们已经利用原位溶胀法<sup>[24]</sup> 来测定聚合物微球的溶胀度. 根据同样的方法, 还研究了表面富集季胺盐的交联聚合物微球的溶胀行为及其溶胀度. 在实验中, 用粒径 74.1 nm (0.2 g BVA) 和 95.8 nm (0.5 g BVA) 的交联聚合物微球进行溶胀实验. 聚合物微球溶胀 12 h 后进行粒径测试, 而在实验中发现聚合物微球溶胀 2 h 便达到平衡. 溶胀度的计算根据公式: 溶胀度 =  $V_1/V_0 = (D_1/D_0)^3$  得到. 从表 2 中的数据可以看出, 聚合物微球在溶胀过程中, 其直径变大, 同时交联剂 BVA 用量大时的交联聚合物微球的溶胀度明显减小, 这是由于此时的交联聚合物微球的交联程度比 BVA 用量少时的要高, 使其溶胀较为困难, 从而降低其溶胀度.

利用无皂乳液聚合制备了表面富集季胺盐的

交联聚苯乙烯微球,并研究了引发剂,功能性单体和交联剂等因素对微球粒径的影响,增加它们的用量,在一定范围内相应减小了微球的粒径.通过 TEM, FTIR 和 XPS 分析表明功能性单体和交联剂

已经聚合进入微球,亲水的季胺盐基团有在交联的聚合物微球表面富集的趋势;利用原位溶胀法得到的聚合物微球的溶胀度的结果表明随着交联剂用量的增加,聚合物微球溶胀度明显减小.

## REFERENCES

- 1 Ceska G W. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18: 2493 ~ 2499
- 2 Sakota K, Okaya T. *J Appl Polym Sci*, 1977, 21: 1025 ~ 1043
- 3 Charleux B, Pichot C. *Makromol Chem*, 1992, 193: 187 ~ 220
- 4 Okubo M, Kondo Y, Takahashi M. *Colloid Polym Sci*, 1993, 271: 109 ~ 113
- 5 Caruso F, Schtlier C. *Langmuir*, 2000, 16: 9595 ~ 9603
- 6 Ely T O, Amiens C, Chaudret B. *Chem Mater*, 1999, 11: 526 ~ 529
- 7 Hall S R, Davis S A, Mann S. *Langmuir*, 2000, 16: 1454 ~ 1456
- 8 Fuchs H. *Langmuir*, 1997, 123: 7121 ~ 7124
- 9 Jiang P, Cizeron J, Bertone J F, Colvin V L. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 7957 ~ 7958
- 10 Tessier P M, Velez O D, Kalambur A T, Rabolt J F, Lenhoff A M, Kaler E W. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9554 ~ 9555
- 11 Kondo Y, Takayanagi K. *Science*, 2000, 289: 604 ~ 606
- 12 Rogach A L, Kotov N A, Koktysh D S, Ostrander J W, Ragoisha G A. *Chem Mater*, 2000, 12: 2721 ~ 2726
- 13 Tuncel A, Kahraman R, Piskin E. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1485 ~ 1498
- 14 Braybrook J H, Hall L D. *Prog Polym Sci*, 1990, 15: 715 ~ 743
- 15 Ishizu K. *Prog Polym Sci*, 1998, 23: 1383 ~ 1408
- 16 Cheng Shiyuan (程时远), Li Jianzong (李建宗), Ji Qingxu (纪庆绪). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 1991, (3): 129 ~ 137
- 17 Brouwe W M, Vegt M V D, Haeren P V. *Eur Polym J*, 1990, 26: 35 ~ 39
- 18 Streun K H V, Belt W J, Piet P, German A L. *Eur Polym J*, 1991, 26: 931 ~ 938
- 19 Liu L, Krieger I M. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1981, 19: 3013 ~ 3016
- 20 Xu Zushun (徐祖顺), Zhang Jinzhi (张金枝), Cheng Shiyuan (程时远). *J Funct Polym (功能高分子学报)*, 1995, 8: 512 ~ 519
- 21 Cao Tongyu (曹同玉), Liu Qingpu (刘庆普), Hu Jinsheng (胡金生). *Synthesis Principle, Performance and Application of Polymer Latex (聚合物乳液合成原理, 性能及应用)*. 1st Ed. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1997. 408 ~ 414
- 22 Durant Y G, Sundberg E J, Sundberg D C. *Macromolecules*, 1997, 30: 1028 ~ 1032
- 23 Kan C C, Blackson J H. *Macromolecules*, 1996, 29: 6853 ~ 6864
- 24 Chen X, Cui Z C, Chen Z M, Zhang K, Lu G, Zhang G, Yang B. *Polymer*, 2002, 43: 4147 ~ 4152
- 25 Yang Bai (杨柏), Li Yingjun (李英俊), Shen Jiacong (沈家骥). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1989, 10: 276 ~ 279

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF CROSS-LINKED POLYSTYRENE MICROSPHERES WITH QUARTERNARY AMMONIUM ON THE SURFACE AND STUDIES ON THEIR SWELLING BEHAVIOR

CHEN Xin, CHEN Zhimin, CUI Zhanchen, ZHANG Kai, ZHANG Gang, YANG Bai

(College of Chemistry, Key Lab of Supramolecular Structure & Materials, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** Cross-linked polystyrene microspheres with quarternary ammonium have been prepared via surfactant-free emulsion polymerization. It was confirmed that the sizes of the microspheres decreased at a certain extent when the contents of the initiator, cross-linked reagent or functional monomer were increased. TEM observation indicated that the size of polymer microspheres ranged from tens of nanometer to hundreds of nanometer. The XPS results showed that the hydrophilic quarternary ammonium groups tended to be rich on the surface of the microspheres during the polymerization. In addition, their swelling ratio can be investigated by using the “*in-situ*” swelling measurement of polymer microspheres.

**Key words** Surfactant-free emulsion polymerization, Quarternary ammonium, *in-situ* Swelling