

## 含树枝状大分子 PAMAM 的苯乙烯乳液聚合\*

易昌凤 沈艳华 邓宇巍 徐祖顺\*\*

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

Ford W.T.

(Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, OK 74078, USA)

**摘要** 将树枝状大分子 PAMAM (4.5 代) 作为种子, 以苯乙烯为代表性单体进行乳液聚合. 研究结果表明, 加入树枝状大分子 PAMAM 时, 所制备的聚合物乳液粒子平均粒径在 30 ~ 50 nm 之间, 小于 100 nm, 且大小分布均匀; 所制备的聚合物在  $1670\text{ cm}^{-1}$  左右处出现酰胺的特征吸收峰, 在  $3300\text{ cm}^{-1}$  左右处出现 N—H 伸缩振动特征峰; 说明树枝状大分子 PAMAM 起到种子的作用, 所制备的聚合物含树枝状大分子 PAMAM.

**关键词** 树枝状大分子, 聚合物乳液, 纳米粒子, 乳液聚合

聚合物乳液广泛应用于涂料、纺织、橡胶、制药等工业领域<sup>[1-3]</sup>. 聚合物乳液的许多重要性质不仅取决于其化学组成, 而且也依赖于乳胶粒的粒径大小及其分布<sup>[4]</sup>. 在乳液聚合研究领域中, 乳液粒子形态、大小及其分布的控制得到了深入的研究; 包括种子乳液聚合<sup>[5]</sup>、无皂乳液聚合<sup>[6]</sup>在内的多种乳液聚合技术可用来制备粒径分散均一的球状乳胶粒<sup>[7]</sup>. 但是, 所有这些方法制得的乳胶粒粒径一般大于 100 nm. 虽然微乳液聚合可以得到粒径小于 100 nm 的乳胶粒, 但其粒径大小一般呈多分散性<sup>[8-11]</sup>; 另外大量乳化剂的使用不但不利于乳液的最终应用性能, 而且污染环境. 因此粒径小于 100 nm、分散均一乳液粒子的制备较为困难.

对生物体中自组织现象的理解和小尺寸纳米材料的可控制备, 已成为人们十分关注的科学技术领域. 粒径在 10 ~ 100 nm 单分散乳液粒子可以应用于纳米科学与技术; 在原子力显微、电子显微技术中可作为大小标准; 可用作水相反应中持久高效的催化剂载体等. 另外可通过形成胶体晶格用于光滤器、光开关、光栅及传感器等光电产品之中<sup>[12,13]</sup>. 纳米乳胶微球自聚集研究也可帮助理解生物体系中的自组织现象、机理、过程<sup>[14]</sup>. 除此之外, 许多领域的研究、应用需要粒径小于 100 nm、大小分布均一的聚合物乳液纳米微球. 因而合成粒径小于 100 nm、单分散的聚合物乳液具有重要的意义.

树枝状大分子是具有三维构型、十分规则、高度枝化的大分子. 具有较准确的分子量和结构. 高

代数树枝状大分子具有纳米级大小和球型形状, 其粒径大小呈单分散性. 树枝状大分子内核具有容留小分子的特性, 而外围周边包含多个功能基团可提供键合场所<sup>[15]</sup>. 树枝状大分子的结构特点和性质使其成为理想的模板, 广泛应用于纳米科学、生物技术、催化等研究领域. 我们曾研究了以树枝状大分子 DAB- $\text{Am}_{64}$  作为种子的苯乙烯乳液聚合<sup>[16]</sup>. 本工作以树枝状大分子 PAMAM 作为种子, 以苯乙烯为代表性单体, 通过乳液聚合的方式合成粒径小于 100 nm, 大小分布较为均一的含 PAMAM 的聚苯乙烯乳液.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

苯乙烯为化学纯, 用 5% NaOH 水溶液和水洗后经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 再真空减压蒸馏除去阻聚剂并在冰箱中存放备用. 树枝状大分子 PAMAM (Polyamideamine, 4.5 代) 进口 Aldrich 公司产品 (5% 的甲醇溶液), 直接使用. 十二烷基硫酸钠 (SDS)、过硫酸钾 (KPS)、碳酸氢钠均为分析纯, 未经进一步纯化而直接使用, 水为去离子水并二次蒸馏.

### 1.2 乳液聚合

将装有温度计、回流冷凝管、磁力搅拌子、氮气导入管的四口反应烧瓶置于磁力搅拌器上, 加入水、SDS, 开动搅拌; 通入  $\text{N}_2$  保护, 匀速搅拌一定时间之后, 加入树枝状大分子 PAMAM 的甲醇

溶液.0.5 h 后再加入苯乙烯,继续搅拌 2 h,再加入 KPS.15 min 后用 80℃ 油浴加热使其反应.0.5 h 后补加 SDS 水溶液,并继续保温 1 h;然后停止加热.搅拌冷却至室温,即得聚合物乳液.乳液聚合组分组成如表 1 所示.

Table 1 Compositions of emulsion polymerization

Sample	Water (mL)	PAMAM (5%, mL)	SDS <sup>a</sup> (mg)	SDS <sup>b</sup> (mg)	Styrene (mL)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (g)
X-2	30.00	0.30	40.0	80.0	0.50	0.015
X-3 <sup>c</sup>	30.00	0	40.0	80.0	0.50	0.015
X-5	30.00	0.30	60.0	80.0	0.50	0.015
X-7	30.00	0.50	60.0	80.0	1.00	0.015

<sup>a</sup> The amount of SDS used at the primary stage of emulsion polymerization;

<sup>b</sup> The total amount of SDS used in emulsion polymerization;

<sup>c</sup> 0.30 mL methanol was used.

### 1.3 透射电子显微镜 (TEM) 测试表征

将乳液用水稀释 15 倍以后取一滴置于铜网上,保持 2 min;用滤纸吸取过量乳液,自然干燥.在 80 keV 的 Jeol JEM 100 C 仪器(日本)上观察并拍照.获取多张不同位置、不同放大倍数的电镜照片.照片经光学显微镜放大并测量 100 个以上粒子;根据放大倍数计算粒子大小,再按下列公式计算粒子的数均直径 ( $D_n$ )、重均 ( $D_w$ )、Z 均直径 ( $D_z$ ) 和偏差 ( $CV$ ).

$$D_n = \sum N_i D_i / \sum N_i \quad (1)$$

$$D_w = \sum N_i D_i^3 / \sum N_i D_i^2 \quad (2)$$

$$D_z = \sum N_i D_i^4 / \sum N_i D_i^3 \quad (3)$$

$$CV = [ \sum (D_i - D_n)^2 / \sum N_i ]^{1/2} / D_n \quad (4)$$

式中  $D_i$  是粒子的直径,  $N_i$  是直径为  $D_i$  粒子的数目.

### 1.4 动态激光光散射 (DLS) 测试表征

稀释乳液一定倍数,在 25℃、散射角为 90° 的条件测定粒子扩散系数  $D$ . 仪器为 Brookhaven 公司 BI-9000 型动态激光光散射仪.氩离子激光光源,波长为 514.5 nm.粒子半径  $R_h$  通过下式计算:

$$R_h = k_B T / (6\pi\eta D) \quad (5)$$

式中  $k_B$ 、 $\eta$  和  $T$  分别为 Boltzmann 常数、溶剂粘度和绝对温度.

### 1.5 聚合物的 FT-IR 表征

将甲醇加入聚合物乳液中使聚合物沉淀析出,之后长时间用甲醇、水淋洗聚合物以除去游离树枝状大分子 PAMAM、乳化剂、电解质等物;再将聚合物溶于三氯甲烷中,涂附 KBr 片上后,在 ALPHACENTRI FT-IR 红外光谱仪上室温测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳液粒子的制备及其形态

树枝状大分子 PAMAM 具有较好的大小均一性,具备作为种子的有利条件.将树枝状大分子 PAMAM 通过表面活性剂 SDS 的作用均匀分散于水溶液中,形成树枝状大分子 PAMAM 在内,SDS 在外的增溶胶束,作为乳液聚合的种子.先期加入 SDS 的浓度低于 CMC 值(表 1),以此避免 SDS 胶束的产生.加入单体苯乙烯之后,部分苯乙烯分子将进入上述增溶胶束之中,甚至进入树枝状大分子 PAMAM 内部,从而使树枝状大分子 PAMAM 起到种子的作用.乳液聚合时,单体将主要在树枝状大分子内和增溶胶束中聚合增长,产生低分散度的乳液纳米微粒(图 1).

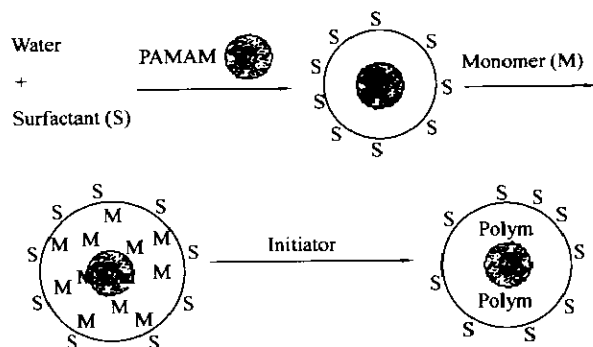


Fig. 1 Synthesis of nano-sized particle emulsion containing dendrimer PAMAM

以树枝状大分子作为种子,按照表 1 的配比和种子乳液聚合,我们制得了稳定的聚合物乳液.图 2 是在不同条件下制得乳液的电镜照片,其中(a)为未加树枝状大分子 PAMAM 聚合物乳液的 TEM 照片,(b)、(c)、(d)则是加入树枝状大分子 PAMAM 作为种子的聚合物乳液的 TEM 照片.

从图 2 可以看出,体系未加树枝状大分子 PAMAM 时,所制备的聚苯乙烯乳液粒子大小分布不均,有部分粒子粒径较大(大于 100 nm);而加入树枝状大分子 PAMAM 时,所制得的聚合物乳液粒子大小分布较均,且粒子形态好于前者. TEM 结果说明树枝状大分子 PAMAM 起到种子的作用.

### 2.2 乳液粒子大小及其分布

表 2 是通过 TEM 和 DLS 测得乳液粒子大小及其分布的结果.

从图 2 和表 2 中的 TEM 测试结果可以看到,

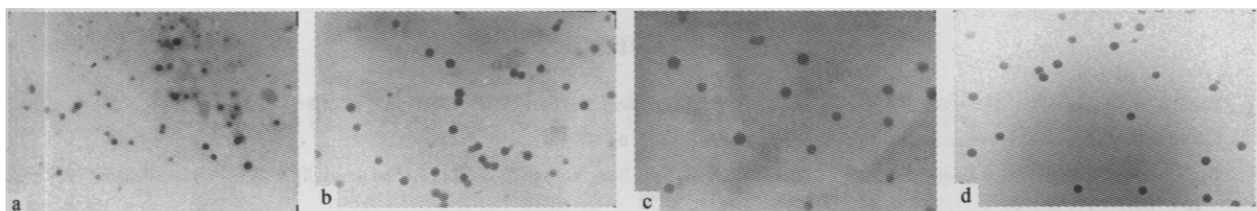


Fig. 2 TEM images of emulsion particles

a) Sample X3, PAMAM was not used (magnify  $2.9 \times 10^4$ ); b) Sample X2, PAMAM was used (magnify  $7.2 \times 10^4$ ); c) Sample X5, PAMAM was used (magnify  $10 \times 10^4$ ); d) Sample X7, PAMAM was used (magnify  $5.8 \times 10^4$ ).

Table 2 The properties of polystyrene emulsion containing dendrimer PAMAM

Sample <sup>a</sup>	TEM				DLS $R_h$ (nm)	Stability <sup>b</sup>
	$D_n$ (nm)	$D_w$ (nm)	$D_z$ (nm)	CV(nm)		
X-2	39.5	40.6	40.9	9.4	23.5	Good
X-3	58.3	65.9	68.0	21.7	40.7	Good
X-5	33.3	33.8	34.0	7.7	23.3	Good
X-7	44.5	45.5	45.8	8.7	25.4	Good

<sup>a</sup> See Table 1; <sup>b</sup> Good means no precipitate was seen after 3 month.

以树枝状大分子 PAMAM 作为种子,所制备的乳液粒子平均粒径在 30 ~ 50 nm 之间,小于 100 nm;而且粒径分布较窄, CV 值较低.未加树枝状大分子 PAMAM 所制备的乳液粒子平均粒径大于加入树枝状大分子 PAMAM 所制备的乳液粒子平均粒径,且粒径分布较宽, CV 值较大.进一步说明树枝状大分子 PAMAM 确实起到了种子的作用.

表 2 中的 DLS 测试结果也表明未加树枝状大分子 PAMAM 所制备的乳液粒子大于加入树枝状大分子 PAMAM 所制备的乳液粒子;乳液粒子的平均粒径在 40 ~ 60 nm 范围内,大于 TEM 测试的结果.这是由于 DLS 测试的  $R_h$  代表粒子水合半径,而从 TEM 得到的粒径则代表粒子干燥状态时的粒径;除此之外,图 2 TEM 照片所示的粒子对,粒子团聚体在 DLS 测定时被检测并被统计.

### 2.3 聚合物的 FT-IR 表征分析

样品 X-2 和 X-3 分别沉淀,洗涤后用 FT-IR 测试表征.其结果分别如图 3 和图 4 所示.图 3 中  $3080 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3065 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3026 \text{ cm}^{-1}$  等是芳环上碳氢键的伸缩振动峰,  $1497 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1606 \text{ cm}^{-1}$  等是芳环上碳碳双键的伸缩振动峰,这是聚苯乙烯中芳环的特征谱带;另外,在  $1670 \text{ cm}^{-1}$  左右处出现酰胺的特征吸收峰,在  $3300 \text{ cm}^{-1}$  左右处出现 N—H 伸缩振动峰,而  $1870 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1807 \text{ cm}^{-1}$  处则是羰基的伸缩振动峰,这是树枝状大分子 PAMAM 的特征吸收峰.图 4 中  $3090 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3055 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3031 \text{ cm}^{-1}$  等是芳环上碳氢键的伸缩振动峰,  $1492 \text{ cm}^{-1}$ 、

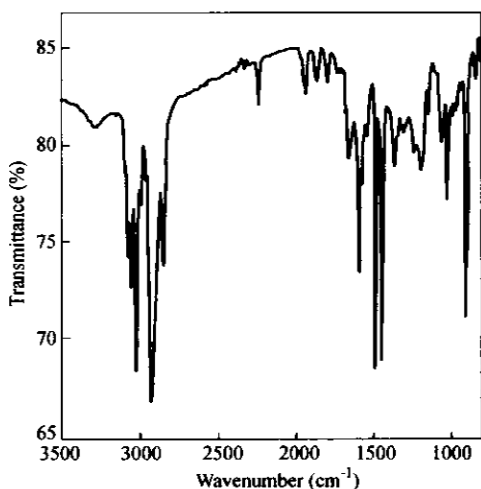


Fig. 3 FT-IR spectrum of sample X-2

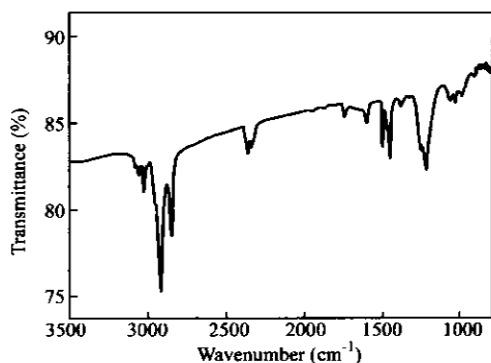


Fig. 4 FT-IR spectrum of sample X-3

$1607 \text{ cm}^{-1}$  是芳环上碳碳双键的伸缩振动峰,  $1745 \text{ cm}^{-1}$  则是芳环上碳氢弯曲振动的倍频和合频,这是聚苯乙烯的特征谱带.对比图 3 和图 4 可以发现,加入树枝状大分子 PAMAM 所制备的聚合物在  $1670 \text{ cm}^{-1}$  左右处出现酰胺的特征吸收峰;在  $3300 \text{ cm}^{-1}$  左右处出现 N—H 伸缩振动特征峰.而未加树枝状大分子 PAMAM 的所制备的聚苯乙烯在此处无特征峰出现,说明加入树枝状大分子 PAMAM 作为种子所制备的聚合物含树枝状大分子 PAMAM.

## REFERENCES

- 1 Lovell P A, El-Aasser M S. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. England: Wiley, Chichester, 1997. 18 ~ 123
- 2 Gilbert R G. *Emulsion Polymerization*. San Diego: Academic Press, 1995. 6 ~ 37
- 3 Zha Liusheng(查刘生), Gao Haifeng(高海峰), Yang Wuli(杨武利), Jiang Xinguo(蒋新国), Fu Shoukuan(府寿宽). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2002, (3): 24 ~ 32
- 4 Fitch R M. *Polymer Colloids*. San Diego: Academic Press, 1997. 182 ~ 256
- 5 Kan Chengyou(阚成友), Li Huihui(李惠慧), Sun Jin(孙瑾), Yuan Qing(袁青), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 199 ~ 204
- 6 Zhang Maogen(张茂根), Weng Zhixue(翁志学), Huang Zhiming(黄志明). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1999, (11): 1795 ~ 1799
- 7 Tao Zhenghong(陶征洪), Yang Wuli(杨武利), Wang Changchun(汪长春), Peng Chunjie(彭春杰), Fu Shoukuan(府寿宽). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5): 584 ~ 589
- 8 Pilcher S C, Ford W T. *Macromolecules*, 1998, 31: 3454 ~ 3460
- 9 Co C C, Cotts P, Burauer S. *Macromolecules*, 2001, 34: 3245 ~ 3254
- 10 Zhao Yiqiang(赵艺强), Ming Weihua(明伟华), Hu Jianhua(胡建华), Fu Shoukuan(府寿宽). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1999, (6): 984 ~ 986
- 11 Ming W, Jones FN, Fu S. *Macrom Chem Phys*, 1998, 199: 1075 ~ 1081
- 12 Lee K, Asher S A. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9534 ~ 9537
- 13 Holtz J H, Asher S A. *Nature*, 1997, 389: 829 ~ 830
- 14 Shenton W, Davis S A, Mann S. *Adv Mater*, 1999, 11: 449 ~ 452
- 15 Newkome G R, Moorefield C N, Vogtle F. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*. Weinheim: VCH, 1996. 10 ~ 315
- 16 Xu Z, Ford W T. *Macromolecules*, 2002, 35: 7662 ~ 7668

## EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE CONTAINING DENDRIMER PAMAM

YI Changfeng, SHEN Yanhua, DENG Ziwei, XU Zushun

(College of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Ford W. T.

(Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, OK 74078, USA)

**Abstract** Dendrimers and dendritic polymers have applications in a diverse range of many fields including medical, electronics, nanotechnology, biology and catalysis. Dendrimers are known for their well-defined, highly branched architectures that are built in a stepwise manner. Using dendrimer PAMAM (generation 4.5) as seed, the monodisperse and nano-sized polystyrene emulsions containing dendrimer PAMAM have been obtained by seed emulsion polymerization. The size and size distribution of particles were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Dynamic Light Scattering (DLS). It has been found that when PAMAM is used, the diameters of emulsion particles are much smaller than 100 nm, and the particles are nearly monodisperse, which are not easily obtained from other emulsion polymerization systems. The FT-IR spectrums showed obviously that, when PAMAM is used, there are absorption peak at  $ca. 1670\text{ cm}^{-1}$  and stretching peak at  $ca. 3300\text{ cm}^{-1}$  which mean that the dendrimer is included in the obtained polymer.

**Key words** Dendrimer, Polymer emulsion, Nano-particles, Emulsion polymerization