

沉淀聚合法 Poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 功能聚合物微球的制备及表征*

蒋旭红^{1**} 刘展眉¹ 涂伟萍²

(¹ 仲恺农业工程学院化学化工学院 广州 510225) (² 华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)

摘 要 采用二乙烯基苯-55(DVB-55)和乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)作为混合交联剂,乙腈为溶剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,以甲基丙烯酸为功能单体采用沉淀聚合法合成了单分散或窄分散的、表面具有羧基的交联聚合物微球,所得微球的粒径变化范围为 0.6~3.8 μm.通过调节交联剂 DVB-55 和 EGDMA 的投料比,可以对微球的粒径、粒径分布、产率、热稳定性以及表面官能团含量进行有效控制.文中对混合交联剂 DVB-55 与 EGDMA 比例的改变对微球的粒径、粒径分布以及产率的影响机理给出了理论解释;对 DVB 和 EGDMA 的兼容性研究表明,制备的三元聚合物微球的核拥有比投料比稍多的 DVB 单元,而微球的外层则以在预聚混合物中占更大比例的交联剂为主.

关键词 沉淀聚合,微球,二乙烯基苯-55,乙二醇二甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸

近年来,由于聚合物微球在信息技术、电子科学以及生物技术包括生物化学和生物医学等许多高科技领域的广泛应用^[1-4],其重要性越来越受到关注.其中对于粒子特别是微米粒子尺寸和均匀性的控制一直是人们感兴趣的主要领域之一^[5-7].高交联的微米尺度的聚合物微球由于其优良的热稳定性、抗溶剂性以及耐摩擦性而具有独特的应用.通常用于制备聚合物微球的传统方法有分散聚合、乳液聚合以及悬浮聚合,这些聚合方法都需要使用适当的稳定剂和乳化剂,因为这是使聚合物颗粒保持相稳定避免聚集的关键^[8,9],但这也会使聚合体系的组分变得更加复杂,产物纯度降低,尤其不利于微球在生物医药领域的应用.目前沉淀聚合是唯一不用加入任何稳定剂和乳化剂而能够制备具有均匀尺寸和形状 of 交联聚合物微球的方法.

迄今为止报道的采用沉淀聚合法制备交联微球绝大多数是以 DVB 为交联剂. Stover 小组首先采用 DVB 与丙烯酸酯类单体^[10]、马来酸酐^[11]、氯甲基苯乙烯^[12]等共聚制备了单分散微球. Choe 等^[13,14]以 DVB 作交联剂,甲基丙烯酸甲酯和丙烯酰胺等作共聚单体,通过沉淀聚合法合成了不同性能的单分散交联微球. 黄文强等在沉淀聚合法的基础上发展了一种蒸馏-沉淀聚合法,并以

DVB 为交联剂制备了具有不同活性官能团的单分散微球^[15-17].在沉淀聚合中采用其它交联剂的报道相对较少, Bai^[18]等采用蒸馏沉淀法制备了单分散、亚微米的 poly(EGDMA-co-MAA)微球;孔祥正等^[19]以三官能度交联剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为交联剂与苯乙烯共聚制备了单分散微球.黄波^[20]等则分别以 DVB 和 EGDMA 为交联剂,利用两步蒸馏沉淀合成了壳层具有各种官能团的中空单分散微球.

目前报道的沉淀聚合法均以单一交联剂合成微球,然而以 DVB 为交联剂时单体转化率都都比较低,以 EGDMA 或 TMPTA 为交联剂时则微球粒径相对较小.本文以强疏水的 DVB-55 和极性相对较强的 EGDMA 作为混合交联剂,在保持 2 种交联剂摩尔总数不变、与功能单体 MAA 投料比不变的前提下,研究在沉淀聚合中两种交联剂摩尔比改变对微球粒径、粒径分布、产率、羧基含量以及热稳定性的影响及其影响机理,同时还探讨了两种交联剂在共聚反应时的兼容性.在沉淀聚合中利用混合交联剂合成高交联微球少见报道.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

甲基丙烯酸(MAA), >99%,天津市博迪化

* 2011-10-13 收稿,2011-12-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20976204)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jiangxb69@163.com
doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11305

工有限公司;乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA),分析纯,天台云开化工有限责任公司;二乙烯基苯-55(DVB-55),上海盛众精细化工有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,天津福晨化学试剂厂,使用前用甲醇进行重结晶;乙腈,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;乙醇,分析纯,广州市东红化工厂。

1.2 分析仪器及表征

HEIDOLPH-LR4001 旋转蒸发器,德国 HEIDOLPH 仪器公司;XL-30ESEM 环境扫描电子显微镜,荷兰飞利浦电子光学有限公司;VECTOR-33 FTIR 红外分光光度计,德国 BRUCKER 公司;STA-449C 综合热分析仪,德国 NETZSCH 公司。

微球的表征是将干燥的微球粘在双面胶上,真空中用离子溅射器对微球喷金钼,然后用扫描电镜(SEM)观测微球的形貌并从扫描电镜照片中测量 100 个微球的粒径,按以下公式计算微球的粒径大小及分布。

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

Table 1 The reaction recipe, the dispersity, the crosslinking, the size and the yield of polymer microspheres

Polymer	MAA (mmol)	DVB-55 (mmol)	EGDMA (mmol)	Agitation	Crosslinking (wt%)	Dispersity	D_n (μm)	Yield (%)
PME1	2.0	0	10	no	83.3	1.05	1.3	96
PME2	2.0	0	10	yes	83.3	1.03	0.6	95
PMED1	2.0	1.25	8.75	yes	78.6	1.03	1.0	94
PMED2	2.0	1.67	8.33	yes	77.1	1.06	1.6	95
PMED3	2.0	2.50	7.50	yes	74.0	Secondary nucleation	3.8	90
PMED4	2.0	5.00	5.00	yes	64.6		1.01	3.4
PMED5	2.0	7.50	2.50	yes	55.2	1.01	3.2	51
PMED6	2.0	8.75	1.25	yes	50.5	1.01	2.4	40
PMD1	2.0	10	0	no	45.8	1.08	0.8~3.9	36
PMD2	2.0	10	0	yes	45.8	1.01	2.5	36

2 结果与讨论

研究中发现,在以乙腈为溶剂、MAA 为功能单体、AIBN 作为引发剂(交联剂与功能单体摩尔比为 5:1,单体总量占溶剂质量的 5.5%,引发剂质量占单体总量的 2.0%)的条件下,单纯以 DVB-55 作为交联剂,采用静态沉淀聚合只能获得粒径介于 0.8~3.9 μm 的多分散 poly(DVB-co-MAA)微球(图 1(j)),而对反应容器给予温和的搅拌,则得到了平均粒径为 2.5 μm 的单分散微球(图 1(h)). 所得微球产率都比较低,大约为

$$D_w = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i^4}{\sum_{i=1}^k n_i D_i^3}$$

$$U = D_w / D_n$$

其中 D_w 为微球的重均粒径, D_n 为微球数均粒径, n 为所测量的微球数, U 为微球粒径的分散度。

1.3 合成方法

EGDMA, DVB-55 与 MAA 的三元沉淀共聚的典型程序是将 EGDMA (0.99 g, 5.0 mmol)、DVB-55(0.65 g, 5.0 mmol)、MAA(0.17 g, 2.0 mmol)(单体总量占溶剂质量的 5.5 wt%)、AIBN(0.036 g, 占单体总量的 2.0 wt%)溶于 42.0 mL 乙腈后置于 100 mL 干燥烧瓶中,超声脱气 5 min 后,将烧瓶连接到旋转蒸发器上,通氮气 15 min 后密封,置于 65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中反应 24 h,转速为 20 r/min,反应结束后所得聚合物微球用甲醇和丙酮分别洗涤三次,离心分离后于室温下真空干燥两天。其它的沉淀共聚过程与典型程序相似,只是改变 EGDMA 与 DVB-55 的摩尔比。合成反应的组成配比见表 1。

36%。与 DVB-55 不同的是,采用 EGDMA 作为交联剂,在同样的条件下得到的 poly(EGDMA-co-MAA)微球的粒径就小得多,大约为 600 nm(图 1(a)),然而产率却高得多,大约为 95%。而且用 EGDMA 作为交联剂时,即使不用搅拌,制备的微球单分散性也相对较好(图 1(i)),可能是由于该微球粒径较小,不易沉降的缘故。如加以搅拌则 poly(EGDMA-co-MAA)微球的平均粒径由 1.3 μm 降为 0.6 μm 。

由此可以看出采用不同的交联剂可以显著影响聚合物微球粒径、粒径分布和产率。用 DVB-55

作为交联剂导致了较大的微球和相对较低的产率;然而以 EGDMA 作为交联剂得到了亚微米的微球和很高的产率. 本文以 DVB-55 和 EGDMA 作为混合交联剂,在保持 2 种交联剂摩尔总数不变、与功能单体 MAA 投料比不变的前提下,合成了表面具有羧基官能团的单分散或窄分散 poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 功能微球.

2.1 交联剂 EGDMA 和 DVB 的兼容性

对于同时采用 EGDMA 和 DVB 作为交联剂制备聚合物,判断它们的兼容性的最佳方法就是根据它们的竞聚率 (r_1 和 r_2) 来判断^[21]. 由于 EGDMA(M1) 和 DVB(M2) 共聚的竞聚率 r_1 和 r_2 值无文献值提供,所以我们参考了苯乙烯与 DVB 的自由基共聚以及甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的自由基共聚反应. 苯乙烯(M1)与 *m*-DVB(M2) 共聚的竞聚率 $r_1 = 0.58, r_2 = 0.58$; 苯乙烯(M1)与 *p*-DVB(M2) 共聚的竞聚率 $r_1 = 0.26, r_2 = 1.20$. 甲基丙烯酸甲酯(M1)和苯乙烯(M2)共聚的竞聚率 $r_1 = 0.50, r_2 = 0.50$. 所以我们认为 EGDMA(M1) 和 *m*-DVB(M2) 之间的竞聚率与甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯相似 ($r_1 \approx r_2 \approx 0.5$), 而 EGDMA(M1) 和 *p*-DVB(M2) 之间的竞聚率 $r_1 \approx 0.26, r_2 \approx 1.2$ ^[22]. 由

于 *p*-DVB 的反应活性比 EGDMA、*m*-DVB 高得多且 $r > 1$, 这预示着在聚合反应一开始倾向于 *p*-DVB 的自聚,特别是当交联剂中 DVB-55 的比例相对较高时. 然而 *p*-DVB 在 DVB-55 中的含量比较低,所以随着反应的进行, *p*-DVB 迅速消耗,其反应速率迅速下降,特别是在 DVB-55 投料比例较低时更是如此. 接着就以 EGDMA、*m*-DVB 的共聚为主,由于 EGDMA(M1) 和 *m*-DVB(M2) 之间的竞聚率 $r_1 \approx r_2 \approx 0.5$, 所以它们的共聚将导致在聚合物链上的 EGDMA 和 DVB 单元按照投料比或多或少的有规律地交替分布. 因此,我们认为三元聚合物微球的核将拥有比投料比稍多的 DVB 单元,而微球的外层则以在预聚混合物中占更大比例的交联剂为主.

2.2 Poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 微球的制备

我们采用表 1 列出的 EGDMA、DVB-55 和 MAA 沉淀聚合共聚的实验条件,合成了一系列不同 DVB-55 和 EGDMA 摩尔比的,表面具有羧基官能团的 poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 微球(图 1(a)~(h)).

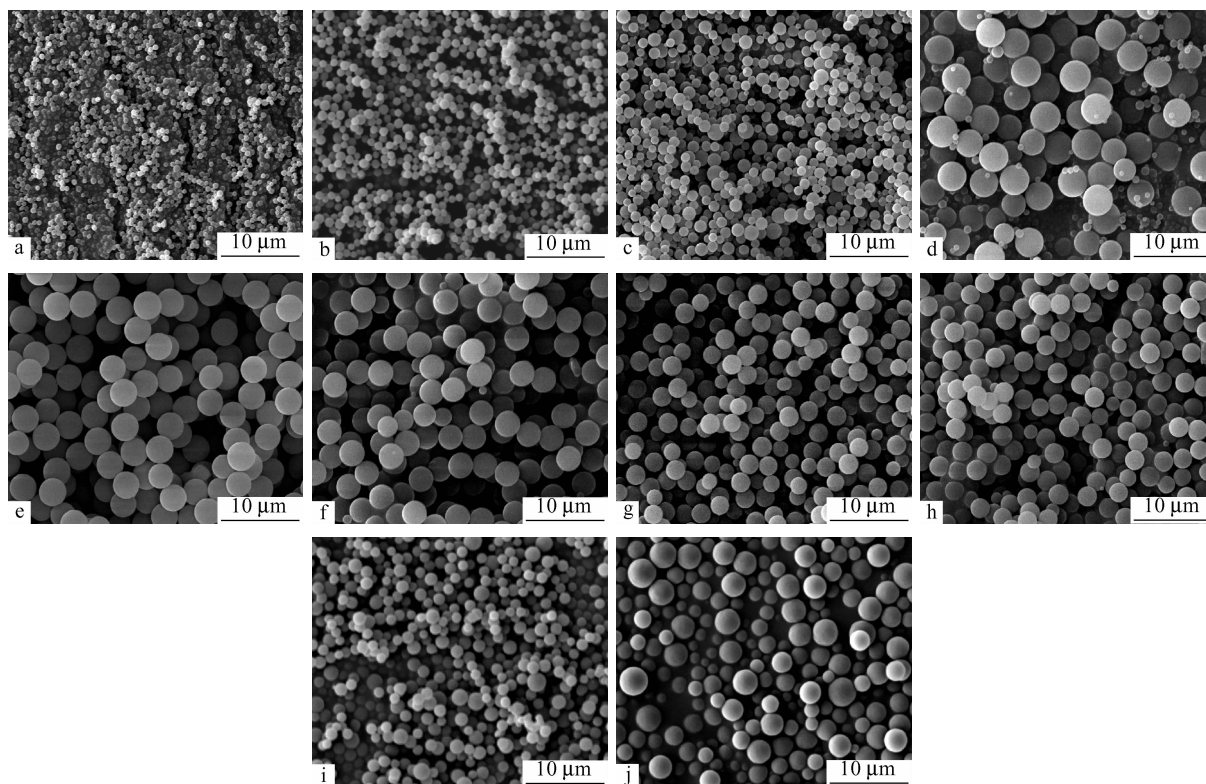


Fig. 1 Scanning electron micrographs of PME2 (a), PMED1 (b), PMED2 (c), PMED3 (d), PMED4 (e), PMED5 (f), PMED6 (g), PMD2 (h), PME1(i) and PMD1 (j)

从表 1 可以看到微球粒径先是随着交联剂中 DVB-55 比例的升高而显著增大,从 $0.6 \mu\text{m}$ 增加到 $3.8 \mu\text{m}$,当 EGDMA 与 DVB-55 的摩尔比达到 3:1 时,微球的粒径达到最大值 $3.8 \mu\text{m}$ (不考虑二次成核),然后微球的粒径随着交联剂中 DVB-55 比例的升高而减略微小,从 $3.8 \mu\text{m}$ 减小到 $2.5 \mu\text{m}$. 这一方面是因为随着交联剂中 EGDMA 比例的升高,微球的交联度由 45.8% 上升到 83.3%,而随着交联度的增加,反应溶剂对于形成的低聚物链段的溶解性能下降,容易生成大量的初期核,初期成核数目增多则会造成微球粒径减小. 实验现象也证明了这一点,EGDMA 与 DVB-55 的比例高于 3:1 时,出现白色浑浊现象的时间较短,也就说明其发生相分离早,粒径也就小. 另一方面,反应介质溶解性的改变也会影响微球的粒径. 乙腈、EGDMA 和 DVB 的溶解度参数分别为 24.3、18.2 和 $17.6(\text{MPa})^{1/2}$,当交联剂的投料比发生改变时,也会影响聚合体系的溶解度参数. 当聚合体系的溶解度参数变得更接近单体的溶解度参数时,分子量相对较高的低聚物可溶于反应介质,这样造成了成核数目减少以及成核期延长,易造成聚合所得微球粒径增大. 以上 2 种原因共同作用的结果导致了 EGDMA 与 DVB-55 的摩尔比为 3:1 时微球粒径达到最大值. 因此可以通过控制 DVB-55 和 EGDMA 的摩尔比来调控微球的粒径,同时又可保持微球具有较高交联度.

从表 1 还可以看到当交联剂中 EGDMA 与 DVB-55 的比例高于 1:1 时,随着 DVB 比例的增加微球的单分散性下降,由单分散到窄分散再到多分散. 而当交联剂中 EGDMA 与 DVB-55 的比例相等或低于 1:1 时,则可以得到单分散的微球. 微球产率则随着交联剂中 DVB-55 比例增加呈现下降的趋势. DVB-55 的比例相对较高时,微球产率相对都较低,然而都高于 DVB-55 单独作交联剂时的产率;而当 EGDMA 的比例相对较高时,微球的产率都高于 90%. 这可能是由于 EGDMA 的比例较高时,形成的低聚物的交联度相对较高,反应溶剂对它的溶解性能下降,易生成大量的初期核,而且随着交联度的增加,交联的低聚物也更容易从体系中沉降,单体的转化率也随之增加,微球的产率也就更高. 而 DVB-55 的比例较高时,形成的低聚物的交联度相对较低,在反应溶剂中的溶解性更好,不易沉淀出来成核而造成了成核数目减少,单体的转化率也随之减少,微球的产率也较

低. 另一方面,从反应介质溶解性能考虑,当 DVB-55 的比例较高时,聚合体系的溶解度参数变得更接近单体的溶解度参数,分子量相对较高的低聚物也可溶于反应介质造成微球产率下降.

从图 1(d) 可以看到,当 DVB-55 和 EGDMA 摩尔比为 1:3 时,出现了由于二次成核形成的粒子,其粒径大约为 $0.8 \mu\text{m}$. 经过多次沉降分离出二次粒子,其估计质量占总产量的百分比少于 2%. 这是由于在沉淀聚合反应的初期核形成以后,存在 2 种竞争反应:一是新形成的反应性低聚物、溶液中的 MAA 或是自由基,在已经形成的聚合物微球表面与残留的双键发生沉淀聚合反应,该反应使微球的粒径变大;二是可溶的活性自由基和可溶的低聚物之间,或者自由基与自由基之间的反应,也就是我们认为是二次引发或者二次成核. 而此时聚合物微球从溶液中捕获可溶性低聚物和自由基的量随着微球交联度的降低或表面残留双键的减少而减少. 在 EGDMA 与 DVB-55 比例较高的情况下(高于 1:1),随着 EGDMA 比例下降,微球交联度下降,表面残留双键减少,当微球表面的溶剂-溶胀凝胶层所包含的残留双键不能完全捕获可溶性低聚物或自由基时,反应就发生在活性自由基和可溶性低聚物之间,或者自由基之间,这时就导致了二次成核,形成了粒径小得多的二次粒子.

从图 1 还可以看到,随着混合交联剂中 DVB-55 比例的升高,微球的球形形貌和表面光滑度都逐渐提高.

2.3 Poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 微球的红外和热重分析

图 2 为采用不同摩尔比的混合交联剂制备的聚合物微球的 FTIR 光谱图. 如图所示,所有的聚合物微球在 3400 cm^{-1} 附近都有一个强而宽的吸收峰,这是羧基上 O—H 键的拉伸振动峰. 1730 cm^{-1} 强吸收峰对应于微球中羧基或酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,当微球中同时具有羧基和酯基时,两者出现重叠. 对于 poly(DVB-co-MAA) 微球,在 830 cm^{-1} , 796 cm^{-1} 和 709 cm^{-1} 的 3 个吸收峰对应于苯环上 C—H 键的面外摇摆振动, 1603 cm^{-1} 的吸收峰则为苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰(图 2(a)). 从 poly(EGDMA-co-MAA) 微球的谱图上可以看到对称和不对称酯中 C—O 键的伸缩振动峰出现在 1257 cm^{-1} 和 1157 cm^{-1} (图 2(e)). 而采用混合交联剂制备的 poly(DVB-co-EGDMA-co-

MAA) 微球的 IR 谱图可以同时观察到 DVB 和 EGDMA 的特征吸收峰(图 2(b)~(d)), 而且这些特征峰的相对强度与采用的两种交联剂的相对比例一致, 即随着交联剂中 DVB-55 比例的上升, 苯环在 830 cm^{-1} , 796 cm^{-1} 和 709 cm^{-1} 的特征吸收峰显著增强, 而 EGDMA 中对称和不对称酯在 1257 cm^{-1} 和 1157 cm^{-1} 的特征吸收峰则明显减弱.

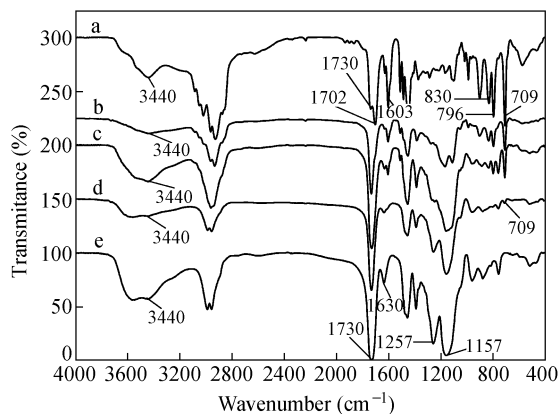


Fig. 2 FTIR spectra of the microspheres prepared with various molar ratio of EGDMA and DVB: (a) PMD2, (b) PMED2, (c) PMED4, (d) PMED5 and (e) PME2

图 3 是采用不同摩尔比的混合交联剂制备的聚合物微球的热重曲线. 微球在温度低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的失重可以认为是残余溶剂失重所致. 从图 3 可以看出所有的微球都具有良好的热稳定性, 最大失重温度都在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 热稳定性随着交联剂中 DVB-55 比例的升高而增强. 单纯以 EGDMA 作为交联剂时微球的热稳定性相对最低, 最大失重温度为 $308.1\text{ }^{\circ}\text{C}$; 而单纯以 DVB-55 作为交联剂时微球的热稳定性相对最高, 最大失重温度为 $444.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. 采用混合交联剂制备的微球热稳定性介于两者之间. 随着 DVB 摩尔比例上升, 微球失重 10% 时的温度由 $275.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $402.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大失重温度则由 $308.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $444.2\text{ }^{\circ}\text{C}$; 失重 80% 时的温度由 $428.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $512.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残留率由 5.3% 上升到 18.0%. 由此也可以进一步证明 DVB-55, EGDMA 和 MAA 三者之间发生了交联共聚反应, 我们可以通过控制 DVB-55 和 EGDMA 的摩尔比来调控微球的热稳定性.

2.4 Poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 微球表面羧基含量分析

从图 2 可以看到所有的聚合物微球在 3440 cm^{-1} 都出现了宽而强的羧基中 O—H 的特征吸收

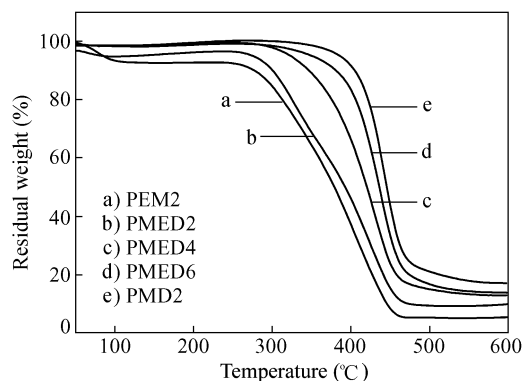


Fig. 3 TGA thermograms of the microspheres prepared with various molar ratio of EGDMA and DVB

峰, 证明通过 DVB-55, EGDMA 和 MAA 沉淀聚合成功地在微球中引入了羧基基团.

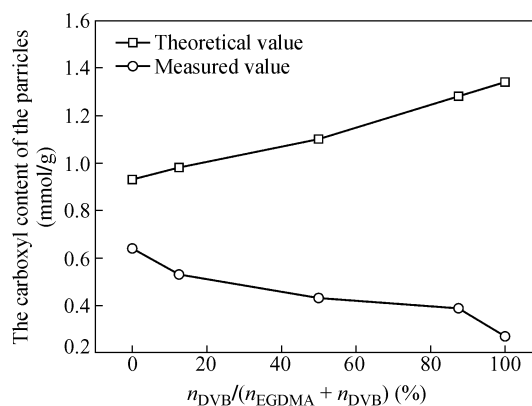


Fig. 4 The relationship between loading capacity of the accessible carboxylic acid group and MAA fraction in the comonomer feed for polymer microspheres: PME2, PMED1, PMED4, PMED6 and PMD2

图 4 的 2 条曲线分别代表了微球表面羧基负荷量的测定值, 以及按投料比, 根据公式

$$\frac{n_{\text{MAA}}}{m_{\text{MAA}} + m_{\text{DVB}} + m_{\text{EGDMA}}} \quad (\text{其中 } n_{\text{MAA}} \text{ 为 MAA 投料的摩尔数; } m_{\text{MAA}}, m_{\text{DVB}} \text{ 和 } m_{\text{EGDMA}} \text{ 分别为 MAA, DVB-55 和 EGDMA 投料的质量})$$

计算的理论含量. 从图中可以看到微球中羧基含量的理论值随交联剂中 DVB-55 的比例升高而升高, 但是测定值却降低; 微球表面羧基负荷量测定值以 poly(EGDMA-co-MAA) 微球最高, poly(DVB-co-MAA) 微球最低, 理论值却相反; poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 微球的表面羧基负荷量测定值则介于 poly(EGDMA-co-MAA) 微球和 poly(DVB-co-MAA) 微球之间, 这种变化规律与理论值一致; 所有微球表面羧基的负荷容量测定值都比理论值要低, 而且随着交

联剂中 DVB-55 的比例上升,测定值与理论值相差越大.这可能是由于以下几方面的原因:第一,因为我们是采用酸碱滴定法来测定羧基含量,所有的微球都不溶于滴定的甲醇介质中,所以只能滴定微球表面及软的凝胶层中的羧基,而在微球内层的羧基就不易滴定;第二,在滴定时由于 DVB 的强疏水性,使得 DVB 含量越高的微球,其表面的凝胶层在极性介质(甲醇)中越不易溶胀,表面的羧基就越难被滴定.而 EGDMA 的极性相对较强,使得 EGDMA 比例高的微球表面在极性溶剂中更易溶胀,微球表面的羧基也就更易被滴定;第三,由于 EGDMA、DVB 与 MAA 共聚反应时的反应活性不同.我们参照苯乙烯(M1)与丙烯酸(M2)的共聚竞聚率 $r_1 = 0.20, r_2 = 0.25$ ^[18] 推出 EGDMA 与 MAA 的竞聚率 ($r_1 \approx r_2 \approx 0.20$), *m*-DVB 与 MAA 的竞聚率 ($r_1 \approx r_2 \approx 0.20$), *p*-DVB 与 MAA 的竞聚率 ($r_1 \approx 1.20, r_2 \approx 0.25$),前面我们推出 EGDMA(M1)和 *m*-DVB(M2)之间的竞聚率 $r_1 \approx r_2 \approx 0.5$.由此可知 *P*-DVB 的反应活性比 MAA 高得多,EGDMA(M1)和 *m*-DVB 之间反应活性比它们分别与 MAA 反应的活性高,因此在微球的内层交联剂的比例高于与 MAA 的投料比,特别是当 DVB-55 的投料比例较高时.所以微球表面的羧基负电荷量测定值比按投料比计算的理论值低

得多.

3 结论

以乙腈为溶剂,DVB-55 和 EGDMA 作为混合交联剂,MAA 为功能单体,AIBN 为引发剂采用沉淀聚合法合成了高交联的、表面具有羧基的 poly-(DVB-co-EGDMA-co-MAA) 功能微球.微球粒径先是随着交联剂中 DVB-55 比例的升高而显著增大,从 0.6 μm 增加到 3.8 μm ,然后随着交联剂中 DVB-55 比例的升高而略为减小,从 3.8 μm 减小到 2.5 μm ,当 EGDMA 与 DVB-55 的摩尔比为 3:1 时,粒径达到最大值为 3.8 μm (不考虑二次成核).微球的产率随着交联剂中 DVB-55 比例增加呈现下降的趋势.当交联剂中 EGDMA 的比例高于 DVB-55 时,随着 DVB-55 比例的增加微球的单分散性下降,由单分散到窄分散再到多分散.而当交联剂中的 DVB-55 与 EGDMA 比例相等或高于 1:1 时,则可以得到单分散的微球.热重分析表明微球都具有良好的热稳定性,随着交联剂中 DVB-55 比例的升高而热稳定性增强.微球表面羧基负电荷量测定值随 DVB-55 比例升高而降低.通过控制交联剂 DVB-55 和 EGDMA 的投料比,可以对微球的粒径、粒径分布、产率、热稳定性以及表面官能团含量进行有效控制.

REFERENCES

- Li W H, Hamielec A E, Stover H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1994, 32: 2029 ~ 2038
- Zhang S H, Huang X, Yao N S, Horvath C J. *J Chromatogr A*, 2002, 948: 193 ~ 201
- Li S N, Yang X L, Huang W Q. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206: 1967 ~ 1972
- Zhang Jing(张静), Zhang Zhengpu(张政朴), He Bingkun(贺秉坤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (4): 640 ~ 644
- Nakashima T, Shimizu M, Kukizaki M. *Advanced Drug Delivery Review*, 2000, 45: 47 ~ 56
- Shim S E, Yang S, Choi H H, Choe S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 835 ~ 845
- Zhang Xing(张星), Zheng Yuying(郑玉婴), Xuan Zeliang(玄泽亮), Cheng Lei(程雷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (2): 166 ~ 172
- Ogino K J, Sato H, Tsuchiya K. *J Chromatogr A*, 1995, 699: 59 ~ 66
- Paine A J, Luymes W, McNulty J. *Macromolecules*, 1990, 23: 3104 ~ 3109
- Li W H, Stover H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2899 ~ 2907
- Frank R S, Downey J S, Stover H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 2223 ~ 2227
- Li W H, Li K, Stover H D H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 2295 ~ 2303
- Yang S, Shim S, Choe S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 1309 ~ 1314
- Jin J, Yang S, Shim S, Choe S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 5343 ~ 5346
- Bai F, Yang X L, Huang W Q. *Macromolecules*, 2004, 37: 9746 ~ 9752
- Li S F, Yang X L, Huang W Q. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23(2): 197 ~ 202
- Lu Xianyong(鹿现永), Huang Da(黄达), Yang Xinlin(杨新林), Huang Wenqia(黄文强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2): 103 ~ 107
- Bai F, Yang X L, Li R, Huang B, Huang W Q. *Polymer*, 2006, 47: 5775 ~ 5784

- 19 Gu Xiangling(顾相伶), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Kong Xiangzheng(孔祥正), Zhang Lina(张利娜), Tan Yebang(谭业邦), Lu Yi(鲁毅). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2009, 67: 2486 ~ 2494
- 20 Huang B, Bai F, Yang X L, Huang W Q. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(2): 277 ~ 285
- 21 Ramstrom O. *Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, 2003. 181
- 22 Greenley R Z. *Polymer Handbook*, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 181 ~ 182

**POLY(DIVINYLBENZENE-co-ETHYLENE GLYCOL
DIMETHACRYLATE-co-METHYLACRYLIC ACID)
MICROSPHERES PREPARED BY PRECIPITATION POLYMERIZATION**

Xu-hong Jiang¹, Zhan-mei Liu¹, Wei-ping Tu²

⁽¹⁾ College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 5102252)

⁽²⁾ School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Narrow disperse or monodisperse poly(DVB-co-EGDMA-co-MAA) microspheres with carboxyl groups were prepared by free-radical precipitation polymerization in neat acetonitrile, using 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator, methylacrylic acid as functional monomer, and highly hydrophobic divinylbenzene-55 (DVB-55) and polarity ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as mixed crosslinker. The results showed that the feed ratio of DVB-55 to EGDMA determined the particle size, size distribution, yield, thermal stability and loading capacity of the functional groups. The particle size of microspheres was in the range of 0.6 ~ 3.8 μm , and monodisperse microspheres could be obtained when the ratio of DVB-55 to EGDMA was no less than 1:1. Thermogravimetric analysis showed good thermal stability, enhancing with the percentage of DVB-55 in the mixed crosslinker. Moreover, with increasing the amount of DVB-55 in the mixed crosslinker, the measured values of the loading capacity of the accessible carboxylic acid group on the surface of the microspheres decreased, as well as the yield of microspheres. It was confirmed that the composition of the cross-linking monomers affected the particle size, size distribution and yield of microspheres. The studies on the compatibility between the two cross-linkers showed that the core of the polymer beads would contain more DVB units slightly, while the outer layer would contain preferentially the more abundant cross-linker added in the pre-polymerization mixture.

Keywords Precipitation polymerization, Microsphere, Divinylbenzene-55, Ethylene glycol dimethacrylate, Methylacrylic acid