

光敏性单分散核-壳树莓状 PSt/PAM 微球制备*

曹 乐 刘莲英** 杨万泰

(北京化工大学材料科学与工程学院 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京 100029)

摘 要 采用分散聚合两步加料法,在成核期后向反应体系加入光引发转移终止剂(photo-iniferter)单体 2-*N*,*N*-二乙基二硫代氨基甲酸酯氧基乙酸 β -甲基丙烯酰氧基乙酯(MAEDCA)制备了核-壳单分散光敏性聚苯乙烯(PSt)微球;进一步,在甲醇介质中,利用光敏性微球在紫外光辐照下引发单体丙烯酰胺(AM)进行表面沉淀接枝聚合,制得了表面亲水、树莓状(raspberry-like)PSt/PAM 微球.采用 SEM 及 TEM 观察了所得微球的结构和形貌,FTIR、UV-Vis、¹H-NMR 及 XPS 分析表明微球的 photo-iniferter 基团含量随 MAEDCA 加入量增大而提高,同时补加一定量的 MAEDCA、St、AIBN、甲醇及水时所得光敏性 PS 微球单分散性最好;微球表面接枝 PAM 后变得亲水并可大量吸附 Ag 纳米粒子.

关键词 分散聚合,单分散性,核-壳结构,光敏性,树莓状微球

微球表面性能对其最终应用至关重要,表面含不同功能基团的聚合物微球在油墨、涂料、色谱分析、蛋白质吸附及生物医药和诊断等方面具有广阔用途^[1].一般可通过主单体与另一含功能侧基如含羧基或氨基^[2]等单体、表面活性单体^[3]、离子单体^[4,5]或其他含特定基团单体共聚而制得表面功能聚合物微球.共聚可采用悬浮聚合^[6]、(种子)分散^[7,8]或乳液聚合^[9-11]等方法实现,如 Tsuji 等^[12]采用无皂乳液聚合将苯乙烯(St)和乙烯基苄基氯(VBC)共聚制备功能微球,然后利用官能团间的反应将 iniferter 基团引入到微球表面. Mittal 等^[9]利用种子无皂乳液聚合将 St 与含有原子转移自由基聚合(ATRP)引发剂基团的丙烯酸单体共聚,将 ATRP 引发剂基团结合到微球表面.利用上述共聚方法还可制得壳层含功能基团的核-壳聚合物微球^[13-15],如 Guo 等^[14,15]在种子乳液聚合中将 St 与可聚合断裂型光引发剂共聚,制备了表面含光引发剂基团的聚合物微球,进一步通过光聚合制备了表面接枝聚电解质刷的功能微球. Wen 等^[11]则采用 St 和 4-乙烯基吡啶(4-VP)、甲基丙烯酸(MAA)等单体一步无皂乳液聚合制备了核-壳结构功能粒子.此外,还可采用接到/接出(“graft to / graft from”)^[16-18]等技术将功能基团引入到聚合物微球表面,并通过功能基团

的进一步反应调控微球表面性能及制备特殊结构复合粒子.

与其他聚合方法相比,分散聚合是一种制备微米级(粒径约为 1~几微米)单分散聚合物微球的有效方法,通过分散共聚所得功能微球非常适合生物医药方面的应用.但是,鉴于分散聚合自身的特点,体系中加入交联剂、水溶性单体或可聚合染料等进行共聚^[9]时,粒子成核过程受到极大扰动,粒径及其分布发生很大变化,粒子单分散性易于丧失.为此, Song 等^[1,20]提出了两步加料分散聚合法,即在敏感成核期后加入共聚功能单体,在获得表面功能微球的同时保证了粒子的单分散性.利用上述两步分散聚合法,可很容易制得各种单分散功能粒子^[2,21].但是,已报道两步分散聚合研究中所用功能单体含量一般较低^[19],这将影响功能基团的结合量及微球的后续应用;此外,已有研究也很少涉及所得微球的结构及特殊表面形貌.

本文利用分散聚合两步加料法将一种光引发转移终止剂(photo-iniferter)单体 2-*N*,*N*-二乙基二硫代氨基甲酸酯氧基乙酸 β -甲基丙烯酰氧基乙酯(MAEDCA)在成核期后与 St 共聚,制备出表面带有光引发 iniferter 基团的单分散 PSt 微球(图 1, I),探讨了加料量及加料方式对微球形貌、大小及

* 2011-04-08 收稿,2011-05-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974008)和中央高校基本科研业务费(项目号 ZD0902)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: lyliu@mail.buct.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11098

iniferter 基团结合量的影响;进一步,在紫外光辐照下引发单体丙烯酸胺(AM)在微球表面进行沉淀接枝聚合,得到表面亲水、树莓状(raspberry-like)功能 PSt/PAM 微球(图 1, II)。

与光滑表面粒子相比,表面树莓状粒子具有较高表面粗糙度、比表面积和较高光散射性,且表

面性质易于设计,这些对粒子自组装、构建超疏水或超亲水薄膜或涂层非常有利^[22]。目前有关树莓状粒子的报道大多涉及有机/无机或无机/无机复合粒子,很少关注有机/有机树莓状粒子^[23,24]。在此,本文提供一种新颖的、可大量生产树莓状功能粒子的方法。

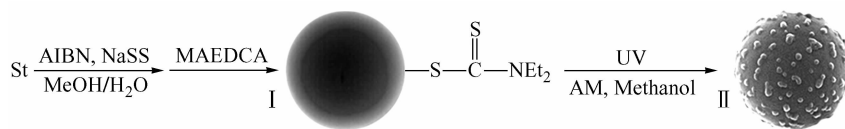


Fig. 1 Preparation of monodisperse PSt particles-containing photoiniferter groups of MAEDCA by two-step dispersion polymerization (I) and further achievement of raspberry-like PSt/PAM microspheres by a surface grafting polymerization under UV irradiation (II)

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

氯乙酰氯(chloroacetyl chloride, 北京化学试剂公司)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA, Alfa Aesar 公司)、氯化亚铜(CuCl, 分析纯, 北京化学试剂公司)、2-*N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂, Et₂NCSSNa · 3H₂O, 北京化学试剂公司)、浓硫酸(H₂SO₄, 98%)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、无水硫酸镁(MgSO₄, 北京化学试剂公司)、苯乙烯(St, 天津福晨化学试剂公司)、2,2'-

偶氮二异丁腈(AIBN, 北京化学试剂公司)、苯烯磺酸钠(NaSS, TCI 公司);丙烯酸胺(AM, 北京化学试剂公司);甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、甲苯(PhMe)、三乙胺(TEA)、四氢呋喃(THF)、乙醚(ether)均为北京现代东方化学试剂公司产品;实验用去离子水为本实验室艾科普超纯水系统自造。

1.2 光引发单体 iniferter-MAEDCA 合成

参照文献方法合成单体 iniferter-MAEDCA^[25](图 2)。

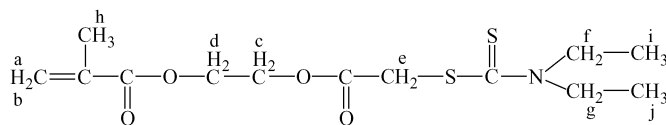


Fig. 2 Chemical structure of MAEDCA

MAEDCA 分析结果. FTIR: 1731 cm⁻¹ (—O—C=O), 1633 cm⁻¹ (—C=C—), 1277 cm⁻¹ (—C=S), 1151 cm⁻¹ (—C—O—C—). UV-Vis: λ_{max} = 211 nm (—C=C—), λ_{max} = 246 nm (O—C=O), λ_{max} = 278 nm (Et₂NC(S)S). ¹H-NMR: δ = 6.11 (1H, a), 5.55 (1H, b), 4.37 (2H, c), 4.33 (2H, d), 4.13 (2H, e), 3.97 (2H, f), 3.74 (2H, g), 1.90 (3H, h), 1.28 (3H, i), 1.21 (3H, j)

1.3 表面光敏性 PSt 微球制备

1.3.1 MAEDCA 加入量的影响

将 St (2.5 mL)、AIBN (2 wt%, 相对 St) 及 NaSS (2 wt%) 与甲醇 (22.5 mL) 和水 (2.5 mL) 的混合液加入装有搅拌器、温度计、冷凝器的三口烧瓶中, 于 75℃ 反应 3 h; 补加 St (1.25 mL)、

MAEDCA (6 wt% ~ 20 wt%, 相对 St)、AIBN (2 wt%)、NaSS (2 wt%)、甲醇 (4.5 mL) 与水 (0.5 mL) 的混合液继续反应 5 h, 所得产物经离心分离、甲醇洗涤、干燥后得到白色的 PSt 微球粉末样品, 收率 > 98%。

1.3.2 MAEDCA 加入方式的影响

初始配方与 1.3.1 节中前 3 h 相同; 反应 3 h 时补加 St (1.25 mL)、MAEDCA (12 wt%, 相对 St)、AIBN (2 wt%)、NaSS (2 wt%)、甲醇 (4.5 mL) 与水 (0.5 mL) 的不同复配组合继续反应 5 h, 所得产物经离心分离、甲醇洗涤、干燥后得到白色的 PSt 微球粉末样品, 收率 > 98%。

1.4 光敏性微球引发表面沉淀接枝聚合

将所得光敏性 PSt 微球 (0.05 g) 超声分散于

AM(0.6 g)的甲醇(20 mL)溶液中,在氩气保护下,于自制直管石英光反应瓶中,室温,光照反应 1 h (375 W 高压汞灯,光强 12.5 W/m^2 ($\lambda = 254 \text{ nm}$));用水和甲醇充分洗涤至少 3 次以除去未反应单体或自聚均聚物,离心、干燥得到产物,收率 $>95\%$ 。

1.5 微球表面吸附 Ag 粒子

将聚合物微球(0.025 g)超声分散在水(20 mL)中,滴加 3~4 滴 AgNO_3 水溶液(0.04 mol/L),然后 UV 光照 10 min,光强 25 W/m^2 (375 W 高压汞灯, $\lambda = 254 \text{ nm}$)。

1.6 测试与表征

采用 KBr 压片法测定样品的 FTIR 光谱(Nicolet Nexus 670 型,美国,分辨率为 4 cm^{-1});将 0.025 g PSt 微球溶于 50 mL THF 中测试样品 UV-Vis 光谱(Cintra 20,澳大利亚);以 CDCl_3 为溶剂分析样品的 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker 400M,德国),通过 MAEDCA 结构单元上 c,d,e,f,g 处亚甲基 10H (4.1,3.9,3.7) 峰面积 A_1 与苯环上间、对位 3H 在 7.1 处峰面积 A_2 计算微球中 S 元素含量 $n(\text{S})$ (mol%):

$$n(\text{S})(\text{mol}\%) = \frac{2n(\text{MAEDCA})}{41n(\text{MAEDCA}) + 16n(\text{St})},$$

$$\frac{n(\text{MAEDCA})}{n(\text{St})} = \frac{3A_1}{10A_2}$$

将干燥的 PSt 微球样品粘在导电胶带上并压片,采用 XPS (ESCALAB250, Thermo Fisher Scientific, USA) 测定微球表面 S 元素含量;将干燥的 PSt 微球样品超声分散于甲醇中,滴在玻璃片上或铜网上自然晾干,采用 SEM (HITACHI S4700, 日本) 和 TEM (HITACHI H-800, 日本) 观察微球形貌。根据 SEM 照片,利用图像分析软件统计 100 个微球的平均粒径 $\bar{D}_n$ 和表征粒径分布的变异系数 CV (计算方法见下式);根据 TEM 照片,利用图像分析软件统计 30 个微球的平均核半径 $\bar{r}_c$ 和壳层厚度 $\bar{r}_s$ [26]。

$$\bar{D}_n = \left(\sum_{i=1}^n d_i \right) / n$$

$$CV = \frac{\left[\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{D}_n)^2}{n-1} \right]^{1/2}}{\bar{D}_n} \times 100\%$$

其中 d_i 指单个微球的粒径, n 是指统计的微球个数。

2 结果与讨论

2.1 光敏性单分散微球制备

2.1.1 MAEDCA 加入量对微球形貌、尺寸及表面组成的影响

甲醇/水混合介质中, St 分散聚合 3 h 后, 成核期已结束, 单体转化率可达 80% 以上, 粒子比较稳定, 此时将 MAEDCA 溶于部分反应液(不含 NaSS)中加入体系, 继续聚合得到单分散聚合物微球(图 3)。分散聚合成核期后补加功能单体可避免对成核造成扰动[27], 保持微球的单分散性; 补加时间不宜过晚, 以保证较大的单体共聚量[21,28]。

反应体系中未加 MAEDCA 时, 未经染色, TEM 观察到核-壳结构的出现(图 3(a))。甲醇/水混合介质中分散聚合时, 电荷稳定分散剂 NaSS 与 St 在粒子相与连续相界面处的共聚以及共聚物在粒子表面的组装或沉积可能是形成壳层的主因。而在一步无皂乳液聚合[11]中, 要求所用亲水性单体在介质中的溶解性适中, 亲水单体与疏水单体共聚物可向疏水核表面沉淀聚集, 形成核-壳结构, 若亲水性单体如 NaSS 在介质中的溶解性太强, 其在介质中的聚合趋势大, 所形成共聚物更易溶于介质, 而非向粒子表面沉积, 因而不能观察到核-壳结构; 另一方面, 若亲水单体在介质中溶解性太差(如 4VP, 介质 $\text{pH} > 8$), 共聚物则会沉淀聚集太快而影响体系稳定性。

本文反应体系中补加 MAEDCA 后, 所得微球粒径较未补加时有所增大, 核及壳的尺寸也稍有变化(图 3(g))。MAEDCA 在介质中溶解性介于 St 与 NaSS 之间, 在 NaSS 量恒定情况下, 三者形成共聚物在介质中溶解性较 NaSS 与 St 共聚物的下降, 使得界面处共聚及三者共聚物在粒子表面的沉积加强, 粒子尺寸增大, 且这种效果随 MAEDCA 加入量提高而增强。同时, St 更易扩散进入粒子相反应也有利于微球尺寸增大。

此外, SEM 观察到 MAEDCA 加入量较小时 ($\leq 12 \text{ wt}\%$), 微球表面较为光滑。这是因为少量 MAEDCA 和 St 的共聚物向 PSt 种子表面聚集沉积程度较小, 且共聚物中由于 St 单元所占比例较大, 其与 PSt 种子的相溶性也较好, 不足以造成明显的、可观察到的粗糙表面。当 MAEDCA 加入量增加至 16% 时, 分散介质中聚合的低聚物可较大量沉积在之前形成的微球种子上, 此时共聚物中

MAEDCA 单元比例较大使得共聚物与 PSt 种子相容性变差,因此形成表面凸起或者小颗粒,使得微球表面变得粗糙不光滑.当 MAEDCA 加入量继续增大至 20% 时,一方面粒子界面共聚物所含 MAEDCA 结构单元增多,其在介质中具有一定溶解性使粒子表面发生粘连(图 3(e));另一方面,

分散介质中形成的共聚物由于溶解性增大而不能被种子捕捉,导致二次成核形成较小粒径微球(图 3(f)),粒子的单分散性遭到了破坏,变异系数 CV 明显变大.这些都导致不再出现明显共聚物向表面的聚集沉积,粒子表面又变得光滑.

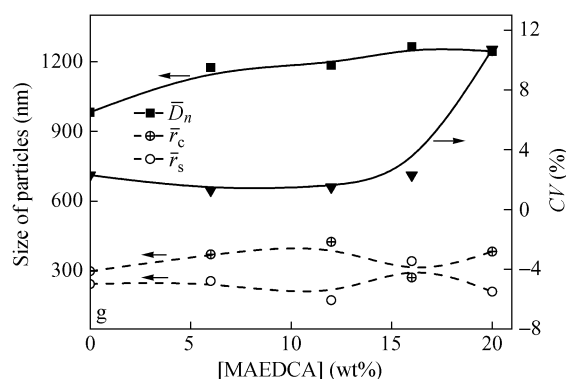
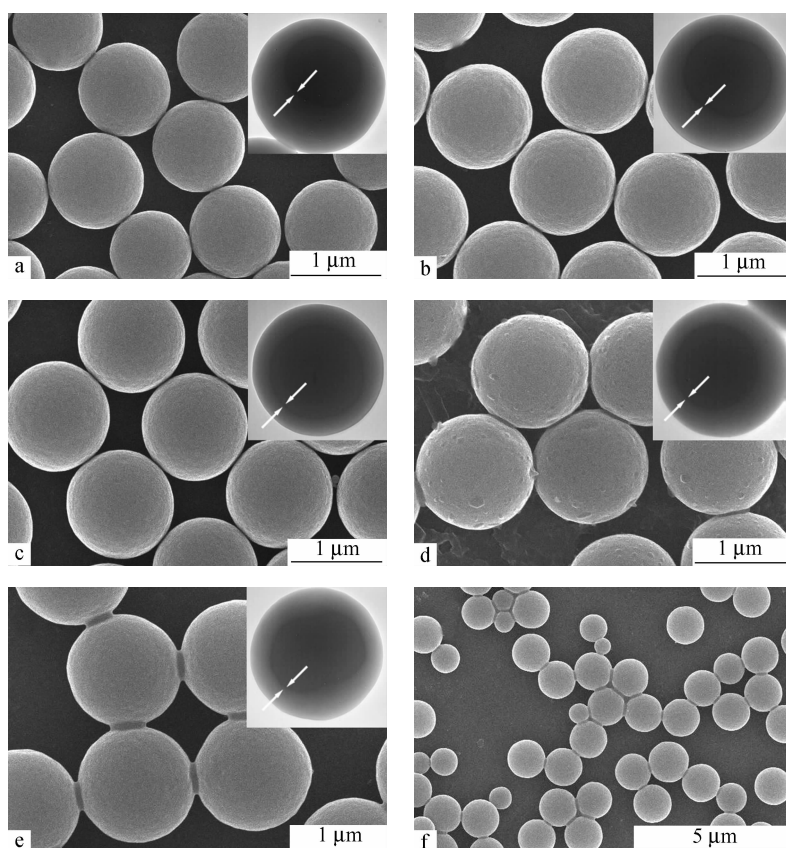


Fig. 3 SEM, TEM (inserted) images of particles produced by a supplement of MAEDCA after polymerization had been performed for 3 h, and the corresponding particle sizes (g)

Supplementation: MAEDCA content related to weight of St: (a) 0 wt%, (b) 6 wt%, (c) 12 wt%, (d) 16 wt%, (e) & (f) 20 wt%
St: 1.25 mL; AIBN: 2 wt%; $V(\text{MeOH})/V(\text{H}_2\text{O}) = 9/1$

体系中补加 MAEDCA 后所得微球 FTIR 光谱(图 4(a))上 1731 cm^{-1} 处出现了酯基($-\text{O}-\text{C}$

$=\text{O}$) 的伸缩振动峰,说明通过共聚可将 MAEDCA 结构单元成功结合在 PSt 微球上.以 PSt

苯环上不饱和碳氢基团面外弯曲振动(=C-H , 545 cm^{-1})吸收峰为基准,酯基峰与之相比的峰面积比(S_1/S_2)随 MAEDCA 用量增加而提高,说明微球上 MAEDCA 单元的结合量在逐渐上升.

UV-Vis 光谱(图 4(b))分析同样可以看到,补加 MAEDCA 后所得微球未出现 —C=C— 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰(211 nm),而($\text{Et}_2\text{NC(=S)—}$

S)的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰(280 nm 附近)则随 MAEDCA 用量的增加逐渐增强,且稍有红移,表明微球上结合的 MAEDCA 单元含量逐渐增大. $^1\text{H-NMR}$ 分析(图 4(c))表明,补加 MAEDCA 后所得微球在 $\delta = 4.12$ ($\text{—CH}_2\text{—}$, e)、 4.01 和 3.75 ($\text{—CH}_2\text{CH}_3$, f, g)处出现 MAEDCA 结构单元的特征吸收峰.

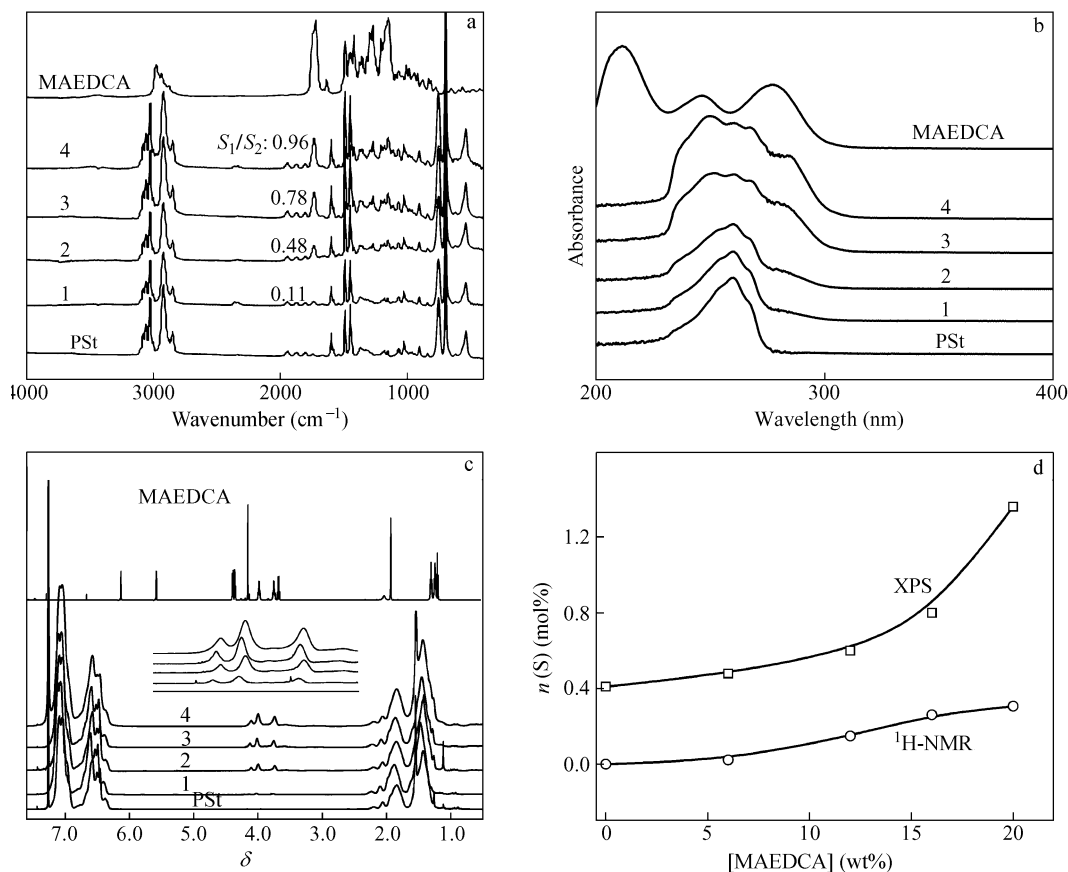


Fig. 4 FTIR (a), UV-Vis (b) and $^1\text{H-NMR}$ (c) spectra of particles obtained with various content of MAEDCA supplemented in system: (1) 6 wt%, (2) 12 wt%, (3) 16 wt% and (4) 20 wt%; Related to weight of St; the corresponding sulfur content evaluated by $^1\text{H-NMR}$ and XPS analyses (d)

利用 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上 MAEDCA 结构单元上亚甲基 10H 峰面积与苯环上间、对位 3H 峰面积计算微球内 S 元素含量,并与 XPS 测试结果比较(图 4(d)),可以看到微球内及表面的 S 元素含量都随 MAEDCA 加入量提高而增加.未补加 MAEDCA 时,XPS 分析微球表面 S 元素含量为 $0.41\text{ mol\%}$,而 $^1\text{H-NMR}$ 分析不明显,这部分 S 来自 NaSS,说明 NaSS 及其聚合物主要分布在微球表面,起到了很好的分散稳定作用. $^1\text{H-NMR}$ 分析 S 元素含量低于 XPS 分析结果,说明 S 元素主要

富集于微球表面,证明 MAEDCA 的聚合主要发生在相界面处,使 MAEDCA 结构单元主要分布在微球表面.

2.1.2 MAEDCA 加入方式对微球形貌、尺寸及表面组成的影响

分散聚合第二步加料时,将 MAEDCA 溶解于不同组成反应液中加入,所得微球的 SEM 照片见图 5,粒径及其分布、微球中或表面 S 元素含量分析结果见表 1.

将 MAEDCA 溶于 St 中(图 5(a))或溶于甲

醇/水混合溶剂中(图 5(b))加入反应体系,SEM 观察到微球之间出现现轻微粘连现象. 也会生成尺寸较小和“花生型”粒子,粒子的变异系数 CV 显著增大(图 5(a)),说明这种加料方式对微球的稳定分散有一定影响.

将 MAEDCA 溶于初始配方组成反应液中加入体系(图 5(c)),微球的 CV 变大,可能补加的分散剂 NaSS 可为小粒子提供稳定作用,使单分

散性变差.

Table 1 Particle size and S content

No.	D_n (nm)	CV (%)	$n(S)$ (mol%)	
			^1H-NMR	XPS
a	1290	14.3	0.20	0.91
b	1100	6.9	0.14	0.99
c	1190	9.6	0.17	1.07
d	1320	5.4	0.15	0.91

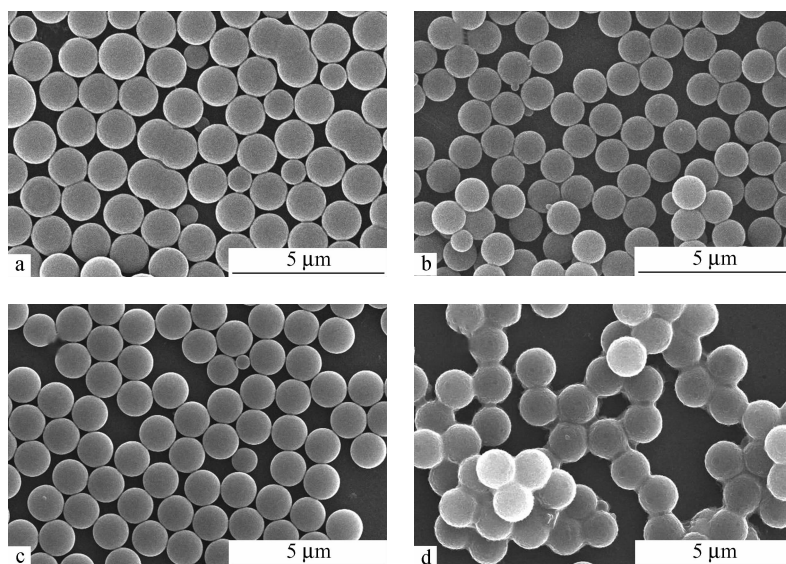


Fig. 5 SEM images of particles produced by changing the supplemented reagents: (a) MAEDCA + St, (b) MAEDCA + (MeOH/ H_2O), (c) MAEDCA + St + AIBN + NaSS + (MeOH/ H_2O), (d) MAEDCA + AIBN + (MeOH/ H_2O)
MAEDCA: 12 wt%, St: 1.25 mL, $V(MeOH)/V(H_2O)$: 9/1, AIBN (2 wt%), NaSS (2 wt%)

将 MAEDCA 溶于甲醇/水混合溶剂中,同时补加 AIBN, SEM 显示微球之间粘连严重(图 5(d)),可能补加的引发剂增加了界面处和连续相的反应活性点,使形成的共聚物中亲水结构单元含量增加,外表聚合物溶胀使微球粘连.

综合考虑,如 2.1.1 节所述,将 MAEDCA 溶于不含 NaSS 的初始组成反应液中,易得到表面形貌良好,粒径单分散的聚合物微球.

2.2 光敏性 PSt 微球引发表面沉淀接枝聚合

将表面含 photo-iniferter 基团-MAEDCA 结构单元的 PSt 微球分散于含单体 AM 的甲醇溶液中,在 UV 光辐照下引发 AM 进行表面沉淀接枝聚合. FTIR 分析表明所得微球样品在 3421, 3175 cm^{-1} 处出现酰胺基团的 N—H 伸缩振动峰,在 1660 cm^{-1} 处出现了酰胺基团上羰基伸缩振动峰(图 6),证实了 PAM 已接枝在微球表面上.

TEM 观察接枝 PAM 后微球表面可吸附大量 Ag 纳米粒子(图 7(b)),而相同条件下表面未接

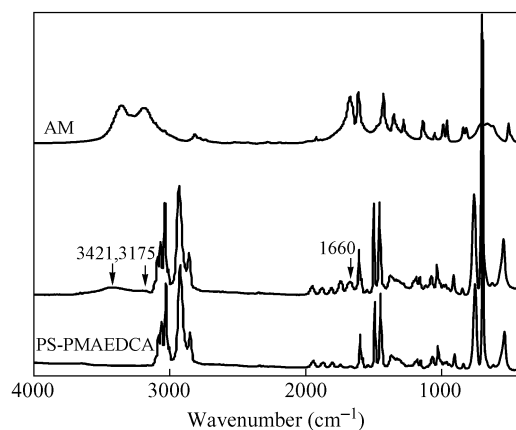


Fig. 6 FTIR spectra of particles grafted with PAM on surface

枝 PAM 微球因少量 NaSS 结构单元的存在仅可吸附少量 Ag 纳米粒子(图 7(a)). UV 光辐照下,表面接枝 PAM 的氨基 N 可与 Ag^+ 配位并将 Ag^+ 原位还原成 Ag 纳米粒子^[29]而富集于表面,这也说明了表面接枝 PAM 的存在.

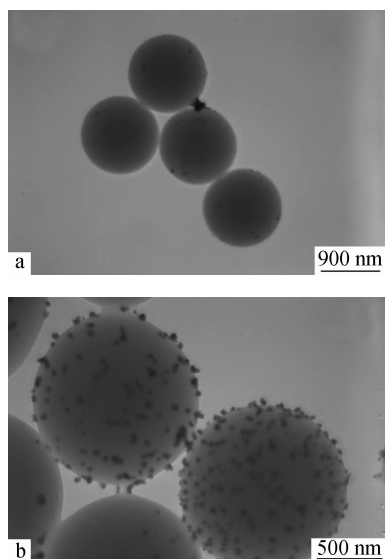


Fig. 7 TEM images of PSt particles without (a) or with (b) grafted PAM chains, Ag nanoparticles (NPs) adsorbed

SEM 观察接枝 PAM 微球的表面形貌发生了明显变化,表面接枝 PAM 分子链在其不良溶剂甲醇中不易呈毛发状伸展而卷曲收缩、沉积形成了表面凸起小颗粒(图 8(a)). 将表面接枝和未接枝 PAM 微球超声分散于乙醚与水的混合溶剂中,可以看到未接枝 PAM 微球分散于上层乙醚相(图 8(b)-L),而表面接枝 PAM 微球则均匀分散于下层水相(图 8(b)-R). 说明表面接枝 PAM 链后,微球表面性能发生了很大变化,由疏水性转变为亲水性.

3 结论

在分散聚合成核期后加入功能共聚单体保证了所得微球的单分散性,也为表面功能微球的制

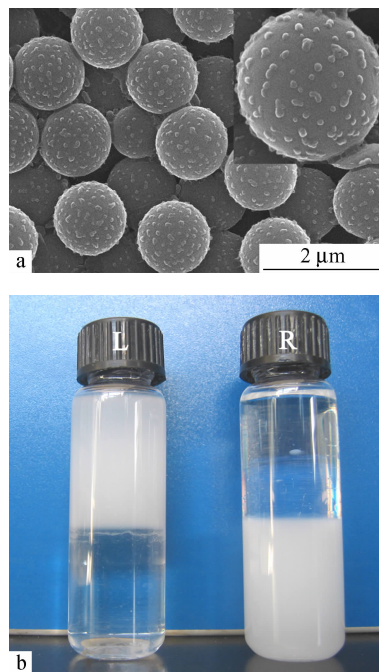


Fig. 8 SEM image of particle grafted with PAM on surface (a), and (b) dispersion of PSt particles (L) or PSt/PAM particles (R) in a mixture of water and ethyl ether

备提供了一条简便途径. 但是,所加功能单体在反应介质中的亲疏水性及其聚合活性将影响功能基团在微球的分布及微球的形貌,也影响功能基团在微球表面的结合量. 本文利用分散聚合两步加料法制备了表面富含二乙基二硫代氨基结构(DC)的单分散微球,即一种微球形式的 photo-iniferter. 利用这种微球 photo-iniferter 引发 AM 在其不良溶剂中进行微球表面沉淀接枝聚合,对微球表面进行了亲水改性,同时获得了一种特殊形貌(raspberry-like)的聚合物/聚合物复合微球.

REFERENCES

- 1 Song J S, Chagal L, Winnik M A. *Macromolecules*, 2006, 39: 5729 ~ 5737
- 2 Hou X H, Liu B L, Deng X B, Zhang B T, Yan J F. *J Biomed Mater Res*, 2007, 83A: 280 ~ 289
- 3 Herold M, Brunner H, Tovar G E M. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 770 ~ 778
- 4 Zhang F, Cao L, Yang W T. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211: 744 ~ 751
- 5 Zhang F, Bai Y W, Yang W T. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 334: 13 ~ 21
- 6 Sun Y Y, Sun G. *Macromolecules*, 2002, 35(23): 8909 ~ 8912
- 7 Okubo M, Izumi J. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspects*, 1999, 153: 297 ~ 304
- 8 Wang D, Dimonie V L, Sudol E D, El-aasser M S. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84: 2710 ~ 2720
- 9 Mittal V, Matsko N B, Butte A. *Polymer*, 2007, 48: 2806 ~ 2817
- 10 Dziomkina N V, Hempenius M A, Vancso G J. *Eur Polym J*, 2006, 42: 81 ~ 91
- 11 Wen F, Zhang W Q, Zheng P W, Zhang X, Yang X L, Wang Y, Jiang X W, Wei G W, Shi L Q. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 1192 ~ 1202
- 12 Tsuji S, Kawaguchi H. *Macromolecules*, 2006, 39: 4338 ~ 4344

- 13 Herold M, Brunner H, Tovar G E M. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 770 ~ 778
- 14 Guo X, Weiss A, Ballauff M. *Macromolecules*, 1999, 32: 6043 ~ 6046
- 15 Guo X, Ballauff M. *Langmuir*, 2000, 16: 8719 ~ 8726
- 16 Liu L Y, Ren M W, Yang W T. *Langmuir*, 2009, 25 (18) : 11048 ~ 11053
- 17 Wang Q, Liu L Y, Yang W T. *Polymer*, 2007, 48 (22) : 6581 ~ 6588
- 18 Lv S J, Liu L Y, Yang W T. *Langmuir*, 2010, 26 (3) : 2076 ~ 2082
- 19 Song J S, Winnik M A. *Macromolecules*, 2005, 38: 8300 ~ 8307
- 20 Song J S, Tronc F, Winnik M A. *Polymer*, 2006, 47: 817 ~ 825
- 21 Sun Zaiwu(孙再武), Zeng Fangyi(曾钊一), Wang Chaoyang(王朝阳), Xie Xiaoli(谢小莉), Tong Zhen(童真). *J Func Polym(功能高分子学报)*, 2001, (14) : 381 ~ 386
- 22 Du X, Liu X M, Chen H M, He J H. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9063 ~ 9070
- 23 Huang H F, Liu H R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 5198 ~ 5205
- 24 Zhang Libin(张立彬), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Zou Dong(邹栋), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (5) : 601 ~ 608
- 25 Qin Shuhui(钦曙辉), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (4) : 509 ~ 512
- 26 Horak D. *Acta Polymer*, 1996, 47: 20 ~ 28
- 27 Song J S, Tronc F, Winnik M A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (21) : 6562 ~ 6563
- 28 Zhang Fen(张芬), Ma Yuhong(马育红), Liu Lianying(刘莲英), Cao Le(曹乐), Yang Wantai(杨万泰). *Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报)*, 2011, 38 (1) : 77 ~ 82
- 29 Frattini A, Pellegrini N, Nicastro D, Sanctis O D. *Mater Chem Phys*, 2005, 94: 148 ~ 152

PREPARATION OF PHOTSENSITIVE MONODISPERSE CORE-SHELL RASPBERRY-LIKE PSt/PAM MICROSPHERES

CAO Le, LIU Lianying, YANG Wantai

(*Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education; College of Materials
Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Monodisperse core-shell microspheres of polystyrene (PSt) contained photo-iniferter moieties were prepared first by a two-stage dispersion polymerization in which β -methacryloxyethyl 2-*N,N*-diethyldithiocarbamylacetate (MAEDCA) was charged into a reaction system after nucleation. Subsequently, raspberry-like PSt/poly acrylamide (PAM) particles were achieved by an ultraviolet light-induced surface grafting polymerization of acrylamide (AM) using the as-prepared photosensitive PSt particle as an initiator, and in a medium of methanol which is not a good solvent for the grafted chain of PAM. The morphology and core-shell structure of as-produced particles were revealed by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) observation. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet and visible absorption spectroscopy (UV-Vis), nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses demonstrated that the degree of incorporated photo-iniferter moieties on particle surface improved with the increase of MAEDCA added in system. In addition, it is advantageous to achieve narrowly distributed microspheres when a mixture of MAEDCA, styrene (St), 2,2'-azodiisobutyronitrile (AIBN), methanol (MeOH) and H_2O were introduced into the system in the second stage of dispersion polymerization. The surface of PSt particles grafted with PAM became hydrophilic, and on which Ag nano-particles were attached readily.

Keywords Dispersion polymerization, Monodispersity, Core-shell structure, Photosensitive, Raspberry-like microspheres