

由氨解 PDVB-*alt*-MAH 纳米粒子作稳定剂的 超声乳化-Pickering 乳液聚合反应研究*

何 剑 陈 冬 黄小夏 韩 凯 王立伟 邓建元 杨万泰**

(北京化工大学材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 采用以氨解的聚(二乙烯基苯-马来酸酐)交联共聚物纳米粒子(PDVB-*alt*-MAH nanoparticles, PDMNPs)为稳定剂、偶氮二异丁腈为引发剂、去离子水为分散介质、苯乙烯(St)为单体构成的体系,制备出聚苯乙烯(PSt)微球.利用扫描电子显微镜、激光粒度仪等仪器考察了PSt微球的形貌和粒径,分别探讨了单体乳液的稳定性、机械搅拌速率、稳定剂用量对聚合反应的影响,结果指出超声乳化和机械搅拌是必要的工艺条件,同时,发现在0.58 wt% ~ 11.76 wt% (g/g St)的范围内增大稳定剂用量,PSt微球产物的尺寸由200 nm减小至90 nm;利用凝胶渗透色谱对聚合过程动力学进行了追踪分析;利用红外吸收光谱、X射线光电子能谱对PSt微球的化学结构进行了表征.研究表明,由氨解PDMNPs稳定的超声乳化-Pickering乳液聚合体系具有如下特点:(1)PDMNPs稳定效率高;(2)超声辅助的乳化设备简单;(3)所制备的球形PSt粒子表面无皂洁净,粒径分布较窄.该聚合方法用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和 α -甲基苯乙烯(AMS)等其他常见单体的聚合,结果表明,该方法对制备油溶性单体的聚合物微球具有普适性和通用性.

关键词 二乙烯基苯-马来酸酐共聚物, 聚合物纳米粒子, Pickering乳液聚合, 超声乳化, 聚合物微球

基于 Pickering 乳液概念^[1,2]发展起来的 Pickering 乳液聚合,以固体颗粒作为稳定剂,可制备具有不同微观形貌、化学结构乃至不同宏观性能的聚合物微粒;不同的稳定剂颗粒,如无机非金属^[3,4]、金属及其氧化物^[5,6]及先进碳纳米材料等^[7,8],使这些聚合物产品其具有特殊的功能性并可应用于生物医药、光电传感等领域^[9~11]. 聚合物纳米颗粒因具有轻量化、有机相容性及化学结构可设计性等优势,已发展成为一种新型的颗粒稳定剂^[12~14]. 然而,这些聚合物基的稳定剂颗粒的化学结构大多以嵌段共聚物为主且制备工艺复杂繁琐,极大限制了它们在 Pickering 乳液聚合中的使用. 超声乳化^[15,16]是一种通过高能声波在震动过程中发生空化现象进而形成气泡和空穴,将双连续相(油水体系)转变为均匀乳液的绿色节能技术,在无皂聚合领域已有大量应用^[17~20]. 但是,其复杂的设备参数和持续的辅助工艺增加了聚合反应成本和工业生产难度.

自稳定沉淀聚合体系不仅可以制备粒径均

一、尺寸可控的亚微米级功能性聚合物微粒^[21,22],而且体系中不需要任何稳定剂,产物易于分离且较纯净. 利用该聚合体系,对二乙烯基苯和马来酸酐进行共聚反应,可制备得到粒径为30 nm的聚合物纳米颗粒(PDVB-*alt*-MAH nanoparticles, PDMNPs)^[23]. 该颗粒粒径分布窄,交联程度高,且具有大量利于改善亲水性能的酸酐基团、以及部分可用于进一步反应的悬挂双键. 因此,PDMNPs不仅具有潜在的乳化性能,其表面悬挂双键在适当条件下还为制备功能性有机-有机复合粒子提供可能性. 基于此,本文提出以氨解PDMNPs作为稳定剂,辅以超声乳化技术并配合热反应,探讨制备PSt微球的Pickering乳液聚合方法. 同时评价了该方法对不同单体的适用性. 通过聚合反应动力学研究和聚合物微球产品的化学结构分析,提出了该聚合过程可能的机理,为油溶性单体制备聚合物微球的理论研究和工业应用提供了新方法.

* 2014-03-21 收稿,2014-04-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 51033001,51221002,51273012)资助项目.

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

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14086

1 实验部分

1.1 原料与试剂

氨水(25%,分析纯,北京化工厂);苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸酯缩水甘油酯(GMA)、醋酸乙烯酯(VAc)及 α -甲基苯乙烯(AMS)等单体使用前经过蒸馏除去阻聚剂(分析纯,北京化工厂);偶氮二异丁腈(AIBN),乙醇重结晶提纯(化学纯,天津市津科精细化工研究所);PDMNPs,自制^[23].

1.2 PDMNPs 稳定 St 的超声辅助-Pickering 乳液聚合

以 PDMNPs 用量为 St 单体用量的 0.58 wt% (g PDMNPs/g St),水油比(分散介质同单体体积比)20:1 的聚合反应为例,氨解与聚合及后处理过程如下.

氨解是将 0.01 g PDMNPs 置于 100 mL 烧杯,量取 20 mL 去离子水,由超声清洗仪(BX3200lh 型,上海新苗医疗器械制造有限公司)在频率 59 kHz,功率 135 W 的工作条件下将体系超声分散 5 ~ 10 min;量取 1 mL 浓氨水(质量浓度为 25%)加入该分散体系,继续在超声清洗仪工作条件下中进行 15 min 的氨解.

聚合及后处理是将溶有 0.012 g AIBN 的 St 单体 2 mL,加入氨解 PDMNPs 分散体系,在超声清洗仪中以相同的工作条件对体系超声乳化 3 min;迅速转移至三口聚合瓶,在机械搅拌条件下通氮气除氧 5 min,于 75 °C 的恒温水浴中进行 7 h 的聚合反应.聚合后获得的乳液部分可用离心-去离子水洗涤的循环步骤提纯.产物在 60 °C 真空烘箱中烘干至恒重.

1.3 分析与表征

聚合产物的产率通过称重法计算获得.采用 Zeta Plus 激光粒度仪分析水合粒径.利用日本 S 4700 型扫描电子显微镜(SEM)观察聚合物形貌,将聚合之后的乳状液稀释后滴在玻璃片表面,自然干燥后表面喷金测试.利用红外光谱仪(FTIR),通过 KBr 压片法分析聚合产物的化学组成.利用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析聚合物表面元素.采用凝胶渗透色谱仪对分析聚合物的分子量及分子量分布(四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯为标样).

2 结果与讨论

2.1 聚合反应的主要影响因素

2.1.1 乳液的形成

图 1 为氨解过程中 PDMNPs 表面化学结构的变化示意图(包含水合粒径结果).将 2 份 0.01 g 的 PDMNPs 分别超声分散到 20 mL 纯水和 20 mL 溶有 1 mL 氨水的水溶液中,激光粒度仪分析的结果显示,PDMNPs 直接分散在水中的水合粒径为 547 nm;而氨解 PDMNPs 的水合粒径为 76 nm (SEM 结果中原始 PDMNPs 粒径为 30 nm)^[23].在氨解过程前后 PDMNPs 水合粒径的变化表明,当酸酐氨解以后,颗粒表面带有同种电荷,与其他相近的颗粒发生静电排斥,降低了团聚程度,从而更好地分散在水溶液中.

采用如 1.2 节中描述的实验配方,观察乳液的形成及其聚合流程中的宏观现象(图 2).水油分相的体系(氨解 PDMNPs 分散的水相和溶有 AIBN 的苯乙烯形成的油相),经过超声乳化后形成均匀的白色乳状液(水合粒径为 129 nm).热聚

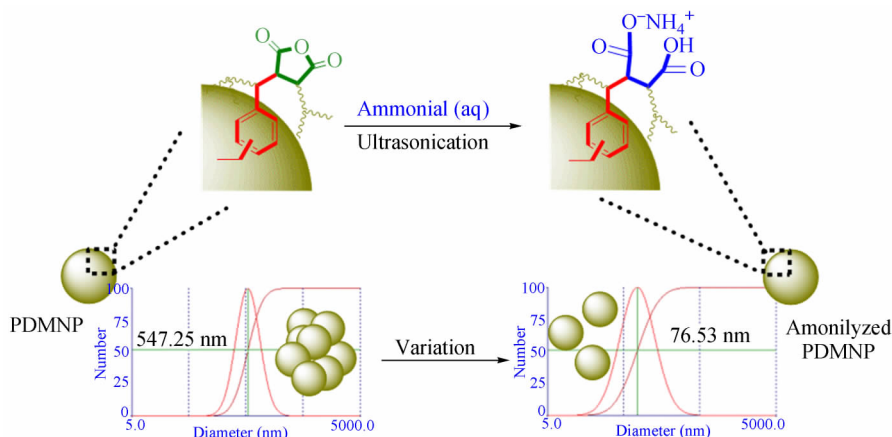


Fig. 1 Schematic hydrolyzing process and variation of hydrated size of PDMNPs with ammonia aqueous under ultrasound condition

合过程中,体系一直保持为稳定的乳液. 聚合结束后得到的乳状液,在静置一周以后仍然为稳定的乳液. 另外,聚合结束后发现部分块状聚合物粘附在机械搅拌的传动杆及叶片上.

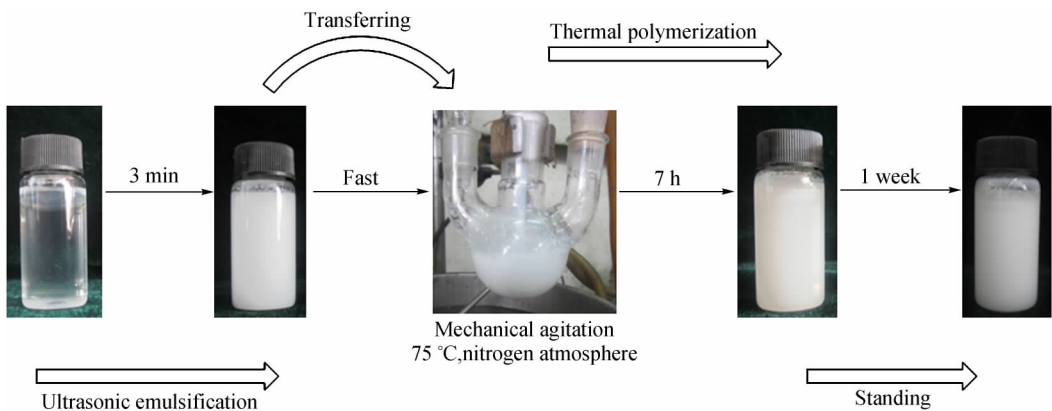


Fig. 2 Digital photos of the polymerization process of St

实验得到的宏观现象表明,在超声乳化阶段和聚合阶段,氨解 PDMNPs 可以稳定 St 细小液滴并形成 Pickering 胶乳. 具体而言,超声乳化过程凭借高能气泡和空穴的作用,形成了短时均匀分散的 St 乳状液;氨解 PDMNPs 在形成的两相界面上起到颗粒稳定作用;随后,热聚合反应在相对稳定的乳液体系中进行;聚合结束以后,氨解 PDMNPs 对于乳液的稳定效果仍然存在. 以上分析表明,由超声乳化结合氨解 PDMNPs 得到的乳液体系,同其他乳液聚合体系一样属于热力学不稳定体系. 随着时间的推进和外力作用(包括热和搅拌)的影响,单体液滴之间也存在缓慢的聚并和分相过程,但由于 AIBN 的存在,聚并分相后的油层没有能够重新扩散进入乳液胶束,反而发生反应形成块状的聚合物黏附在搅拌桨上.

由于缺少超声乳化步骤的实验体系在聚合过程中始终无法形成稳定的乳状液,因此超声辅助技术进行的预乳化处理,是该聚合方法中乳液形成阶段不可或缺的工艺操作.

2. 1. 2 机械搅拌速率

在热聚合反应阶段,对可能影响体系稳定性及粒子尺寸的机械搅拌条件进行了考察,不同搅拌速率条件下所制备 PSt 微球的形貌如图 3 所示.

在考察搅拌速率影响聚合过程的实验中,体系由 0. 20 g 稳定剂 PDMNPs, 1 mL 氨水, 20 mL 去离子水、2 mL St 和 12 mg 引发剂 AIBN 构成. 图 3(a) 为经超声乳化后直接进行无扰热聚合后产物的 SEM 照片,从图中可以看出,无搅拌条件的反应体系仍然可以制备出 PSt 微粒,但微粒的轮廓较为模

糊;图 3(b) ~ 3(f) 为不同搅拌速率条件下的所制备 PSt 粒子的 SEM 照片,所有 PSt 微球均具有较窄的粒径分布,其尺寸大都在 100 nm 左右,并没有随着搅拌速率的升高出现明显的变化.

上述结果表明,在 0 ~ 500 r/min 的搅拌速率范围内,不同搅拌速率对于聚合物微球的形成及尺寸并没有明显的影响,但为了制备形貌尺寸更加均匀的聚合物微球,机械搅拌是必需的工艺条件之一. 换言之,搅拌条件可以借助剪切外力,分散游离的氨解 PDMNPs 及已形成的 Pickering 乳液液滴,降低了聚合过程中的胶束或者聚合形成的微球相互聚并的可能性. 结合在超声辅助条件下乳液形成的讨论(成核过程),该聚合方法和成核过程与严重受到搅拌速率影响的悬浮聚合形成明显区别.

2. 1. 3 稳定剂用量

由于稳定剂用量对 Pickering 乳液所制备的粒子尺寸有较大影响,因此进一步研究了 PDMNPs 用量对 St 聚合的影响(图 4).

图 4(a) ~ 4(e) 分别对应不同 PDMNPs 用量下 PSt 微球的形貌. 结合图 4f 微球产率及统计粒径的变化来看,增加 PDMNPs 用量并没有提高 PSt 聚合物微球的产率,各组实验产率接近 50%;然而,随着稳定剂用量的增加,PSt 微球的粒径急剧下降. 在传统乳液聚合体系中,增加乳化剂用量意味着增容胶束数目的增长,也意味着最终聚合物微球数目上升及尺寸下降,本实验结果同该规律恰好一致,为氨解 PDMNPs 在 St 聚合过程中的乳化稳定作用提供了有力证据.

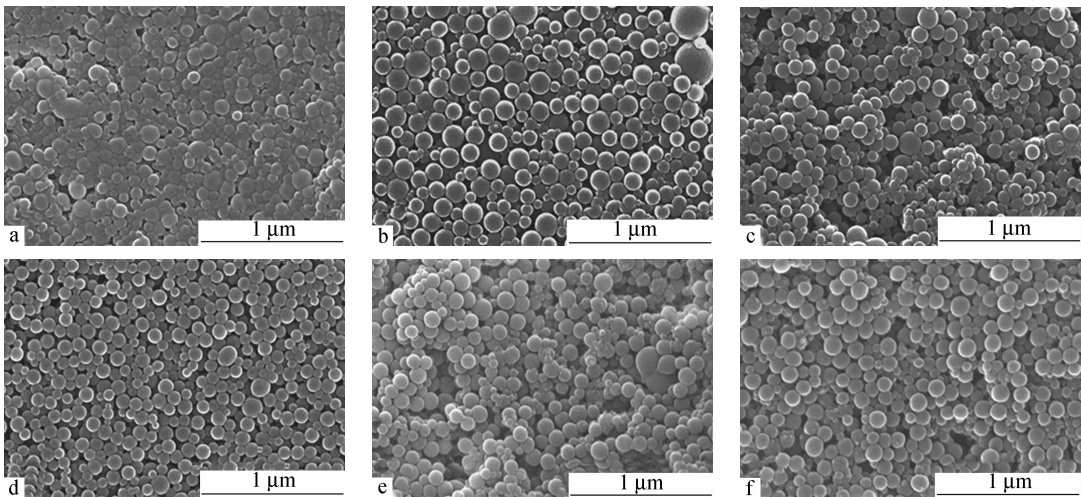


Fig. 3 SEM images of the resulted PSt microsphere^a at different agitation speeds (r/min) : (a) 0, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400 and (f) 500

The PSt microspheres were prepared in the reaction system , which was consisted of 0.20 g PDMNPs, 1 mL aqueous ammonia, 2 mL St, 20 mL deionized water (the ratio of water to oil was 10:1) and 0.012 g AIBN. The process was carried out according to Section 1.2 with different agitation rates.

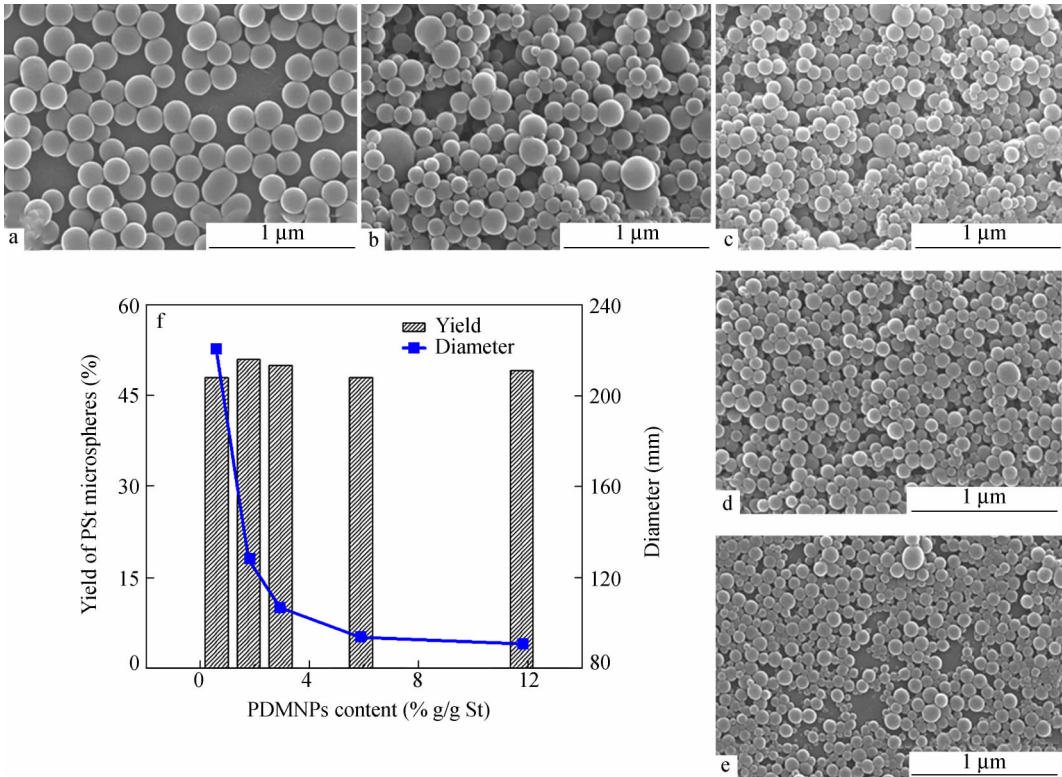


Fig. 4 SEM images of the resulted PSt microspheres with different PDMNP-concentrations (wt% g/g St) : (a) 0.58 , (b) 1.76 , (c) 2.94 , (d) 5.88 and (e) 11.76 ; (f) variation of their yields and diameters with increasing amount of PDMNPs

The reaction system was consisted of 1 mL aqueous ammonia, 2 mL St, 20 mL deionized water (the ratio of water to oil was 10:1) and 0.012 g AIBN. The process was carried out according to Section 1.2 with different amounts of PDMNPs and the polymerization was under a 200 r/min agitation.

值得一提的是,当 PDMNPs 的用量仅为单体用量的 0.58 wt% 时,依然可以形成稳定的乳液体系,较低的稳定剂用量同样不会影响 PSt 微球的产率及形貌,反而获得了更窄的粒径分布.与普通

乳液聚合中小分子乳化剂用量(一般需要单体用量的 2 wt% ~ 5 wt%)和经典 Pickering 乳液聚合中无机纳米粒子稳定剂用量(一般需要单体用量的 10 wt% ~ 30 wt%)相比,氨解 PDMNPs 是一种高效的颗粒稳定剂. 然而,当 PDMNPs 的用量从单体用量的 0.58 wt% 增加到 11.76 wt% 时,微球的产率仍然保持为 50% 上下;事实上,剩余的单体在非乳液部分聚合成为块状的 PSt 产物. 这是因为在该 Pickering 乳液聚合过程中,经超声乳化形成的单体液滴分散在聚合体系中,一部分被氨解 PDMNPs 所稳定形成增容胶束或者稳定的单体小液滴,另一部分逐渐聚并成为较大的单体液滴;由于 AIBN 溶解在单体相,聚并的单体液滴还没来得及重新剪切扩散进入增容胶束,就发生了聚合反应,生成的聚合物溶解在单体液滴中并慢慢吸附在搅拌传动杆和叶片上,形成了最终的“块”状的聚合物. 在高引发剂用量(AIBN 用量为单体用量的 2 wt%)的研究中,微球的产率可提高到 57%.

2.2 聚合反应动力学

为加深对该体系聚合机理的认识和理解,考察了 PSt 微球产率和粒径同聚合时间的关系,分析了聚合过程中 PSt 分子量及分子量分布变化规律,结果如图 5 所示.

图 5(a) 显示了 PSt 微球的产率和粒径随反应时间的变化趋势. 在热聚合过程中,PSt 微球的产率具有较为明显的增速、恒速及减速 3 个阶段:在热聚合反应的前 2.5 h,PSt 微球的产率从 0 增长到 15% 左右;在 2.5 h 到 5.5 h 内,聚合反应速率基本保持不变;随后,微球产率的增长速度明显减缓直至反应结束. 与此同时,在整个聚合过程中,粒径增长趋势的变化与微球产率的变化过程略有不同,当形成 PSt 微球的产率以较快速度增长时,粒径的增长却相对缓慢,而当微球产率增长速度减缓时,粒径的增长速度却有所提高. 对应的凝胶渗透色谱的分析结果(图 5(b))指出,在聚合反应进行到 1 h 时,构成微球的 PSt 其分子量以双峰形式分布,即存在部分较长的 PSt 链,同时存在多数较短的 PSt 链;随着反应时间的延长,可以发现短链 PSt 的分布峰位逐渐迁移,表明分子量的增量;到反应结束即反应进行到 7 h 的时候,分子量分布曲线已经完全变成单峰分布,峰位的消失变化表明 PSt 分子量在聚合过程中的确实存在明显的增长步骤.

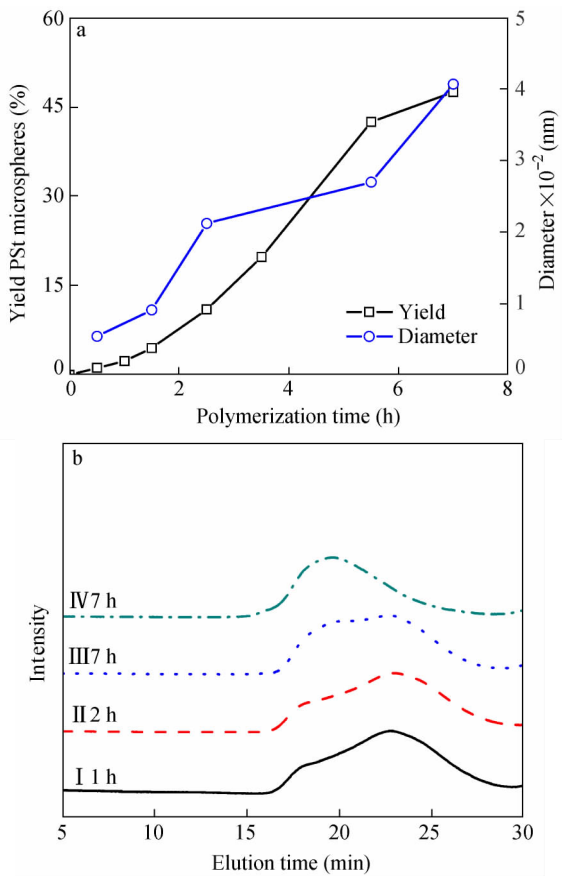


Fig. 5 Variation of (a) diameter and yield of PS microspheres with reaction time and (b) graphs of elution for GPC time at different reaction time

The reaction system was consisted of 0.58 wt% (relative to monomer) PDMNPs, 1 mL aqueous ammonia, 2 mL St, 20 mL deionized water (the ratio of water to oil was 10:1) and 0.012 g AIBN. The process was carried out according to Section 1.2 with different amounts of PDMNPs and the polymerization was under a 200 r/min agitation.

结果表明,PSt 微球增长成粒的过程并非由稳定的单体液滴直接成粒,而是与经典乳液聚合中非均相成核机理类似,即以氨解 PDMNPs 稳定的原始增容胶束为核,以胶束的生长逐步成粒.

2.3 聚合机理探讨

与经典 Pickering 聚合制备的树莓型聚合物微粒不同,本聚合方法所制备的 PSt 微球表面形貌都较为光滑圆整,为此,分析 PSt 微球的化学结构和表面性能可以更准确地认识聚合过程及其机理. 图 6 为 PSt 微球的红外吸收光谱及 X 射线光子能谱分析数据. 从红外吸收的结果来看,将 PSt 微球的红外吸收谱图同原始的 PDMNPs 和水解 PDMNPs 的化学结构进行对比(水解 PDMNPs 的制备方法如下:由 20 mL pH = 10 的 NaOH 水溶

液对 0.10 g PDMNPs 在超声条件下分散,在 75 ℃ 水浴中搅拌水解 7 h 后,除水真空烘干获得的样品),发现在 PSt 微球产物的红外吸收光谱中,并未出现明显的酸酐基团(—C=O 对应的 1854 cm^{-1} , 1774 cm^{-1} 及 —C—O— 1073 cm^{-1})、饱和脂肪

酸(—C=O 对应的 $1700\sim 1740\text{ cm}^{-1}$),及饱和脂肪酸盐(—C=O 和 —C—O— 由于离子取代 H 发生均化,对应在 $1540\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1464\sim 1360\text{ cm}^{-1}$)等属于 PDMNPs 或者是水解 PDMNPs 中存在的官能团特征吸收峰.

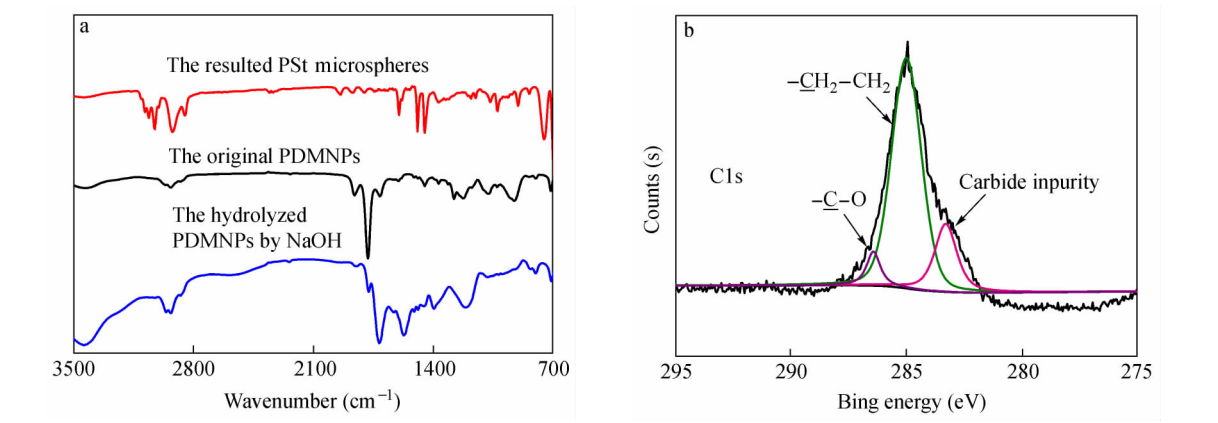


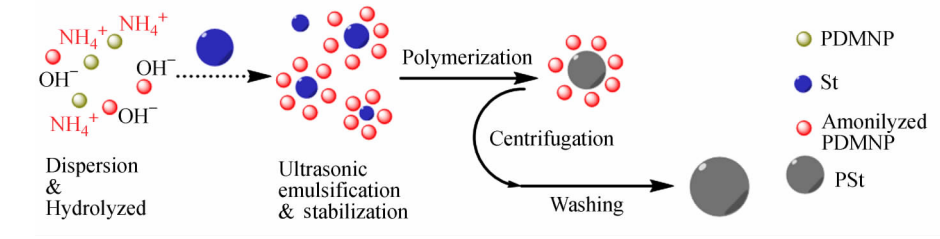
Fig. 6 (a) FTIR and (b) XPS spectra of the resulted PSt microspheres

Samples of the resulted PSt microspheres were fabricated in a system consisted of 0.58 wt% (relative to monomer) PDMNPs, 1 mL aqueous ammonia, 2 mL St, 20 mL deionized water (the ratio of water to oil was 10:1) and 0.012 g AIBN. The process was carried out according to Section 1.2 with different amounts of PDMNPs and the polymerization was under a 200 r/min agitation.

XPS 的 C1s 谱指出,在 —C=O 结合能 (288.31 eV) 对应的位置没有出现可以分辨的峰位,根据 XPS 测试条件来看, —C—O— 结合能的分峰数据并不是样品自带的结合能峰位.因此,可以在红外光谱的基础上进一步断定,在 PSt 微球表面并没有吸附稳定剂(氨解 PDMNPs)的结构.换

句话说,在该方法制备的 PSt 微球中,颗粒稳定剂氨解 PDMNPs 在聚合结束后通过简单的后处理可以完全除尽,为该聚合方法制备表面纯净的聚合物微球提供了良好的应用前景.

综合以上研究结果,我们提出一种可以用来描述该聚合反应方法的机理,如示意图 1 所示.



Scheme 1 Possible mechanism of the polymerization process

进一步来说,就是 St 单体在水介质中,由超声辅助条件完成预乳化步骤,初步形成细小的单体液滴;氨解 PDMNPs 吸附在液滴界面形成稳定的胶束(成核);随着单体的扩散和聚合,氨解 PDMNPs“疏松”地稳定在增容胶束和粒子的表面;聚合后期,由于引发方式的限制及该过程中乳液成核的热力学非稳定状态,这些 PDMNPs 并没有通过自身结构中的悬挂双键反应固定在产物聚合物微球表面,因此,当聚合物微球被去离子水稀

释或者离心洗涤以后,这些靠简单吸附作用稳定在微球表面的纳米颗粒便被轻易除去.

2.4 聚合方法在不同单体中的适用性

在 PDMNPs 可以稳定苯乙烯单体聚合的研究基础上,进一步对其在部分常见乙烯基单体中的应用进行了扩展探索.图 7 为不同单体(包括 MMA、GMA、AMS 和 St 等)的超声乳化 3 min、静置 3 h 后的宏观照片及通过本聚合方法制备的最终产物微观形貌.

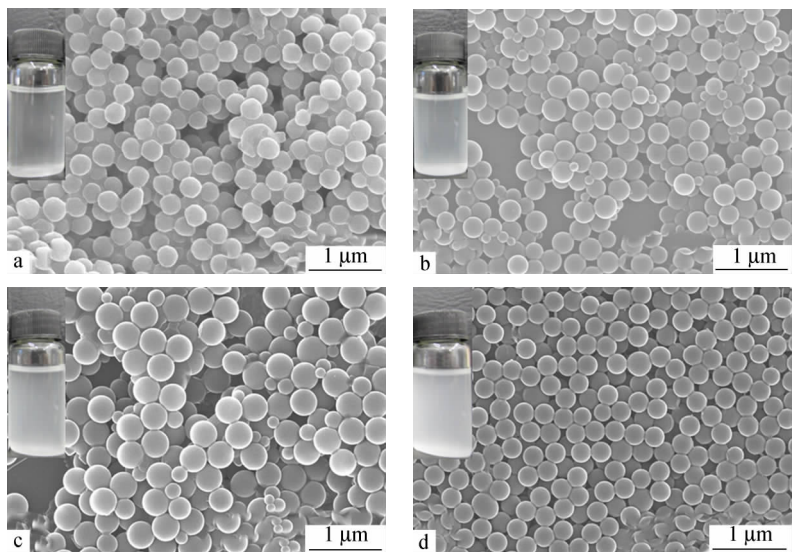


Fig. 7 Digital photos of the ultrasonic emulsification results and SEM images of the resulted polymer morphology for (a) MMA, (b) GMA, (c) AMS and (d) St

The reaction system was consisted of 0.01 g PDMNPs, 1 mL aqueous ammonia, 20 mL deionized water (the ratio of water to oil was 10:1), and 0.012 g AIBN. The process was carried out according to Section 1.2 with 2 mL different monomers and the polymerization was under a 200 r/min agitation.

根据 St 聚合的研究基础,超声乳化过程决定微球的成核步骤,因此,首先对无稳定剂条件下各种单体的超声乳化性能进行了宏观评价.研究发现,VAc 作为一种亲水性单体,在超声乳化过程中很难由空穴辅助形成均匀的白色乳状液;而类似于 St 的疏水性单体,如 MMA, GMA 以及 AMS 等,在超声乳化 3 min 后均可以形成白色的乳状液,这些乳状液在静置 3 h 后的宏观现象分别如图 7 中的数码照片所示.数据表明,这几种单体在超声乳化后所形成的乳液同样是热力学不稳定体系,无稳定剂存在的情况下有不同程度的聚并回复的分相现象.

在进一步使用氨解 PDMNPs 实施本聚合工艺时,各种单体均具有与 St 单体聚合类似的实验现象.尤其是 MMA 及 GMA,其制备的粒子形貌、尺寸及分布,连同宏观乳液的状态均与 St 体系相近;而 AMS 体系在聚合后也能制备粒径相对均一的微球,为这种特殊的单体的聚合方法提供了一条新思路,但是由于 AMS 的聚合上限温度及特殊的结构,其得到的乳状液非常稀薄,同静置 3 h 后的数据结果相似,仍需进一步深入研究.

以上实验结果表明,能否在超声乳化过程中形成相对稳定的单体液滴,是该聚合方法是否适用于不同单体制备对应聚合微粒的主要因素. St 类单体,如 St,在水相中难溶,在超声乳化过程中

较容易形成相对稳定的单体液滴,在无稳定剂存在的条件下,其聚并速度也相对较慢;类似的,丙烯酸酯类单体,如 MMA, GMA 等,在水相中同样难溶,在超声乳化过程中同样可以形成相对稳定、聚并回复速度较慢的单体液滴;但是,VAc 单体在水相中有一定的溶解性,在超声过程中,不易乳化形成单体液滴,相反却更容易加速两相溶解.需要说明的是对于 AMS 单体来说,形成的聚合物微球的转化率非常低,这与较高的反应温度和 AMS 本身自聚较难有一定关系.

3 结论

本文利用氨解 PDMNPs 作为颗粒稳定剂,借助超声乳化辅助技术和热聚合工艺,成功制备了聚合物微球.以 St 单体为例,通过该聚合方法,调节稳定剂的用量,可以制备尺寸在 90 ~ 400 nm 范围内粒径可控的微球,该微球具有粒径分布窄、表面光滑等特点.研究结果表明,这种聚合方法对超声乳化设备及反应装置要求低,普通的超声清洗仪即可实现辅助乳化过程;所使用的稳定剂氨解 PDMNPs 稳定效率高于普通乳化剂分子及传统 Pickering 颗粒,用量仅为单体质量的 0.5% 时即可得到较为稳定的均匀乳液;该方法后处理过程简便易行,经过离心洗涤后即可除去氨解 PDMNPs,为制备表面洁净的聚合物微球提供了低

成本的新思路. 本文还提出了基于 Pickering 乳液聚合的机理用于认识该聚合反应过程,并研究了该聚合方法于常见疏水型单体中的普适性,为拓

展 Pickering 聚合方法和超声聚合相关研究提供了思路,为发展疏水性单体聚合物微球的设计制备与应用前景提供了途径.

REFERENCES

1 Ramsden W. Proc R Soc Lond,1903,72:156 ~ 164

2 Pickering S U. J Chem Soc,1907,91:2001 ~ 2021

3 Van ~ Wijk J,Salari J W O,Zaquen N,Meuldijk J,Klumperman B. J Mater Chem B,2013,1:2394 ~ 2406

4 Teixeira R F A,McKenzie H S,Boyd A A,Bon S A F. Macromolecules,2011,44(18):7415 ~ 7422

5 Che Man S H,Thickett S C,Whittaker M R,Zetterlund P B. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,2013,51(1):47 ~ 58

6 Kim Y J,Liu Y D,Seo Y,Choi H J. Langmuir,2013,29(16):4959 ~ 4965

7 Xie P F,Ge X P,Fang B,Li Z,Liang Y,Yang C Z. Colloid Polym Sci,2013,291(7):1631 ~ 1639

8 Song X H,Yang Y F,Liu J H,Zhao H Y. Langmuir,2011,27(3):1186 ~ 1191

9 Kim S H,Heo C J,Lee S Y,Yi G R,Yang S M. Chem Mater,2007,19(19):4751 ~ 4760

10 Colard C A L,Teixeira R F A,Bon S A F. Langmuir,2010,26(11):7915 ~ 7921

11 Lu Hhanming(卢汉民),Wu Zhongkui(吴仲崧),Liu Yuanpeng(刘远鹏),Chen Xi(陈曦),Zhu Yanzhao(朱龔昭),Wang Yifeng(王艺峰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2013,(4):504 ~ 510

12 Wu C H,Chiu W Y,Don T M. Polymer,2012,53(5):1086 ~ 1092

13 Sihem B H,Ayman B M,Wim T,Sami B. Soft Matter,2013,9:1975 ~ 1984

14 Yang S L,Song C F,Qiu T,Guo L H,Li X Y. Langmuir,2013,29(1):92 ~ 101

15 Gaikwad S G,Pandit A B. Ultrason Sonochem,2008,15:554 ~ 563

16 Abismaïl B,Canselier J P,Wilhelm A M,Delmas H,Gourdon C. Ultrason Sonochem,1999,6:75 ~ 83

17 Yan L F,Wu H,Zhu Q S. Green Chem,2004,6:99 ~ 103

18 Gaikwad S G,Pandit A B. Ultrason Sonochem,2008,15:554 ~ 563

19 Yin Nanwei(殷年伟),Chen Keqiang(陈克强),Kang Wei(康维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2):253 ~ 257

20 Stoffer J O,Sitton O C. US patent,C08f,5466722. 1995-11-14

21 Xing C M,Yang W T. Macromol Rapid Commun,2004,25(17):1568 ~ 1574

22 Luo W,Liu J X,Ma Y H,Zhang B,Yang W T. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,2012,50(17):3606 ~ 3617

23 He J,Chen D,Fan X M,Wang L W,Deng J Y,Yang W T. Chinese Chem Lett,2013,24(11):970 ~ 974

Studies on Ultrasound Emulsification-Pickering Emulsion Polymerization with Aminolyzed PDVB-*alt*-MAH Nanoparticles as Stabilizer

Jian He, Dong Chen, Xiao-xia Huang, Kai Han, Li-wei Wang, Jian-yuan Deng, Wan-tai Yang*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Material Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The present work reports on a method of ultrasound emulsification-Pickering emulsion polymerization, which was developed to fabricate polystyrene (PSt) microspheres through the assistant technique of ultrasonic emulsification in a reaction system consisting of the immobilizer aminolyzed poly-(divinylbenzene-*alt*-maleic anhydride) nanoparticles (PDVB-*alt*-MAH nanoparticles, PDMNPs), the initiator 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN), the medium deionized water and monomer styrene (St). The morphology and diameter were characterized through scanning electronic microscope (SEM) and laser particle sizer. The influences of emulsion stability, mechanical agitation speed and stabilizer usage on polymerization were investigated, respectively. It can be found that ultrasonic emulsification and mechanical agitation were necessary for the formation and stabilization of emulsion; meanwhile, the diameter of PSt microspheres could be controlled in the range of 200 nm to 90 nm with increasing amount of aminolyzed PDMNPs. Moreover, studies on the polymerization kinetics and the chemical structure of PSt microspheres were then conducted through gel permeation chromatography (GPC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectra (XPS). Based on the results, the highlights of this polymerization method are as follows: (1) high efficiency of stabilization of aminolyzed PDMNPs; (2) simple device of ultrasonic emulsification; (3) the surfactant-free polymer microspheres with narrow-distributed diameter. Furthermore, this polymerization method was then successfully used in polymerizations of other oil-soluble monomers, such as methyl methacrylate (MMA), glycidyl methacrylate (GMA) and α -methyl styrene (AMS). It therefore indicated that the present work not only developed a novel strategy for Pickering emulsion polymerization, but also broadened the field of industrial preparation of polymer microspheres.

Keywords Poly(divinylbenzene-*alt*-maleic anhydride), Polymeric nanoparticles, Pickering emulsion polymerization, Ultrasonic emulsification, Polymer microsphere

* Corresponding author: Wan-tai Yang, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn