

光引发常规乳液聚合制备氨基聚苯乙烯纳米粒子^{*}

张婕妤 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 采用一种简单易行的方法制备了氨基功能化的聚苯乙烯纳米粒子. 首先, 采用 4-乙烯基苄氯与 1,3-丙二胺置换反应制备了含有氨基功能基团的可聚合单体 *N*-(3-氨基丙基) 对乙烯基苄基亚胺 (CVPD). 然后, 采用乳液聚合, 以苯乙烯 (St) 和 CVPD 为共聚单体, 水溶性的 4-(2-羟乙氧基) 苯基-(2-羟基-2-丙基) 酮 (Irgacure 2959) 为光引发剂, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为乳化剂, 经紫外光辐照引发, 合成了 P(St-co-CVPD) 二元共聚物的纳米胶乳. 体系的乳化剂用量仅为体系总质量的 0.1 wt% ~ 0.8 wt%, 远小于常用来制备纳米粒子的微乳液体系的乳化剂用量. 用透射电子显微镜 (TEM) 和激光粒度分析仪 (DLS) 表征了 P(St-co-CVPD) 纳米粒子的粒径和粒径分布. 用红外光谱 (FTIR) 和核磁共振 (NMR) 证明了 P(St-co-CVPD) 纳米粒子上氨基的存在, 并通过茚三酮显色反应定量检测了氨基含量. 分别研究了单体配比, 引发剂浓度, 乳化剂用量以及紫外光强度对反应体系的影响. 实验结果表明, 产物粒子尺寸为 30 ~ 600 nm, 氨基通过共价键连接在粒子上, 其含量为 $1.2 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-4}$ mol/g. 该乳液体系聚合反应速率较快, 单体转化率在 60 min 内即可达到 80%. 所得粒子的氨基含量可以通过单体配比进行调节. 粒子尺寸可通过单体配比, 引发剂浓度, 乳化剂用量以及紫外光强度进行调节.

关键词 乳液聚合, 氨基, 纳米粒子, 光聚合

目前, 各种功能纳米粒子因为具有巨大的潜在应用价值, 已成为研究的热点^[1,2]. 在纳米粒子表面引入氨基是一种重要的功能化方式, 具有广泛的应用前景. 由于在金属或者半导体纳米粒子表面引入氨基较为容易, 因此这些研究大部分仅限于金属或者半导体纳米粒子^[3,4], 而对聚合物纳米粒子表面氨基化的研究相对较少.

Jiang 等利用分子间交联反应制备了尺寸为 10 ~ 30 nm 的聚苯乙烯氨基纳米粒子. 而且通过控制反应条件可以调节粒子尺寸和表面氨基数量^[5]. 但是, 体系超稀释的反应条件 (单体浓度仅为 0.04%), 使其实际应用受到极大限制. Hou 等采用苯乙烯和丙烯酰胺分散共聚, 合成了粒径为 4.9 μm 的单分散氨基聚合物粒子^[6]. 这种方法虽然操作简单, 制备的产物粒径分布窄, 但是产物粒径较大, 不能用于制备纳米粒子. Musyanovych 等采用三元共聚物 HAS 作为引发乳化剂, 通过乳液聚合制备了稳定的单分散聚苯乙烯纳米粒子, 粒

径为 90 ~ 150 nm^[7]. 之后, 将带有氨基的单体加入上述体系共聚, 得到粒径为 100 nm 的氨基聚苯乙烯粒子^[8]. 这种方法简单易行, 产率高, 但是所得产物的粒径仍然较大.

微乳液聚合是一种直接制备纳米级聚合物粒子的有效方法^[9], 通过与功能单体共聚可获得各种功能聚合物纳米粒子. 然而, 微乳液聚合过程中需要使用大量乳化剂, 且单体浓度较低 (一般为 1% ~ 5%), 不仅生产成本较高, 而且乳化剂大量残留对产物性能和环境都易造成不利影响, 对其应用受到极大限制, 尤其是在生物、医药领域的应用.

因此, 若能以常规乳液聚合代替微乳液聚合来制备聚合物纳米粒子, 则有望克服上述不足, 因为乳液聚合的乳化剂用量远小于微乳液聚合. Pusch^[10,11] 等采用脉冲电子束 (pulsed electron beam) 引发乳液聚合, 制备了 20 ~ 60 nm 的聚合物粒子, 所用乳化剂含量仅为 0.15 wt% ~

^{*} 2009-12-25 收稿, 2010-04-13 修稿; 高等学校学科创新引智计划 (项目号 B08003)、国家自然科学基金 (基金号 20774007) 和北京市教委学科建设重点项目 (项目号 XK100100640) 资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09484

1.2 wt%. Bhawal 和 Pokhriyal^[12-15] 等研究了丙烯酸酯类单体的乳液聚合, 合成了粒径为 30 ~ 50 nm 的聚合物粒子. Monteiro 等^[16] 在乳液体系中加入低链转移常数 RAFT 试剂, 制得了 30 ~ 80 nm 的聚苯乙烯粒子. 本组利用紫外光引发乳液聚合, 借助水溶性光引发剂 4-(2-羟乙氧基) 苯基-(2-羟基-2-丙基) 酮 (Irgacure 2959), 以较低的乳化剂用量 (0.3 wt% ~ 0.6 wt%), 制备了粒径约为 20 nm 的聚苯乙烯粒子^[17].

本文利用之前的紫外光引发乳液体系, 通过氨基功能化单体与苯乙烯共聚, 制备了表面氨基化的聚苯乙烯纳米粒子, 并探讨了单体配比、引发剂浓度、乳化剂用量及辐射光强等参数对聚合物纳米粒子粒径及粒径分布的影响. 与超稀释条件下含氨基共聚物交联^[5] 或两步乳液聚合^[7] 制备氨基功能化聚合物纳米粒子的方法不同, 本文所用紫外光引发乳液聚合的方法简单易行, 适用性强, 所用单体浓度可达 10 wt%, 乳化剂用量低, 一步聚合即可制备表面氨基功能化聚合物纳米粒子.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯 (St), 分析纯, 北京化学试剂公司, 减压蒸馏除去阻聚剂后冷藏备用; 4-乙烯基苄氯, 90%, 百灵威化学技术有限公司, 层析除去阻聚剂备用; 1,3-丙二胺, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 直接使用; 4-(2-羟乙氧基) 苯基-(2-羟基-2-丙基) 酮 (Irgacure 2959), 分析纯, 清华紫光英力公司, 直接使用 (图 1 为 Irgacure 2959 的分子式); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 分析纯, 北京化学试剂公司, 直接使用; 茚三酮, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 直接使用. 高压汞灯, 220 V, 375 W, 北京电光源研究所. 透析袋 MD34, Cat. No. T8300 Solarbio.

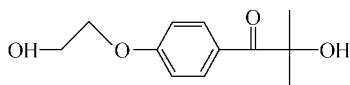


Fig. 1 Chemical structure of Irgacure 2959

1.2 *N*-(3-氨基丙基) 对乙烯基苄基亚胺的合成
N-(3-氨基丙基) 对乙烯基苄基亚胺 (CVPD) 的合成如文献^[18] 所述, 将 13.4 mL 1,3-丙二胺

和 700 mL 二氯甲烷加入 1000 mL 的单口圆底烧瓶中, 常温下搅拌, 缓慢滴加 5.7 mL 4-乙烯基苄氯和 100 mL 二氯甲烷的混合溶液, 反应 72 h, 旋转蒸发除去二氯甲烷, 之后, 加入正己烷, 旋转蒸发后, 除去析出的 1,3-丙二胺. 如此反复, 直至无 1,3-丙二胺析出, 产物为棕黄色液体.

1.3 聚合物纳米粒子制备

将配方量的引发剂 Irgacure 2959 和乳化剂 CTAB 溶于 9 g 水中, 再与总质量为 1 g 的单体 St 和 CVPD (m_{St}/m_{CVPD} 可调) 一起加入自制光反应瓶中, 通入氮气搅拌预乳化 20 min, 置于紫外光下照射 150 min (反应装置示意图见图 2). 反应过程中, 按一定时间间隔取样, 在取出的样品中加入一滴浓度为 40×10^{-6} 的对苯二酚阻聚, 再用丙酮沉淀, 分离, 干燥后称重, 按下式计算单体转化率.

$$C = \frac{m_1}{m_0 \times 10\%} \times 100\%$$

C 为单体转化率; m_0 为样品湿质量; m_1 为样品干质量; 10% 为体系中单体浓度.

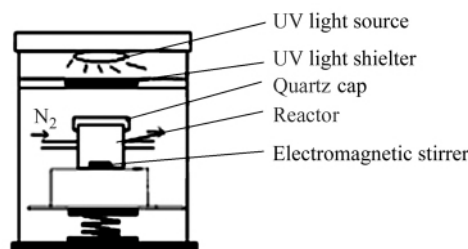


Fig. 2 A schematic representation of the UV initiated polymerization reacting set-up

1.4 表征

1.4.1 氨基的表征 取 2 mL 反应后乳液于水中透析 72 h, 除去残余 CTAB, 再用甲醇透析 48 h, 除去未反应的 St 和 CVPD, 于 60 °C 烘箱内干燥 24 h, 得到聚合物样品. 用红外光谱仪 FTIR (Nicolet250, 美国, 溴化钾压片法) 与核磁共振谱仪 ¹H-NMR (Bruker AV 600 MHz, 德国, 溶剂为 CDCl₃) 分析表征所得样品化学组成与结构.

用茚三酮显色反应表征聚合物中的氨基含量. 在试管中将一定量的 P (St-co-CVPD) 共聚物溶于 2 mL 醋酸/四氢呋喃混合溶液 (体积比为 100:1, pH = 5), 之后加入 2 mL 15 g/L 茚三酮的醋酸/四氢呋喃混合溶液 (体积比为 100:1), 封闭试管. 95 °C 水浴 15 min, 冷水冷却 2 min, 用紫外可见分光光度计 (CINTRA 20, 澳大利亚) 测定其在 570 nm 处的吸收强度. 标准曲线由不同浓度的

1,3-丙二胺的溶液测定.

1.4.2 大小和形貌 取一滴乳液用 1 mL 水稀释后,超声分散 5 min,滴于铜网上,滴加 10 wt% 磷钨酸水溶液染色后于室温下自然干燥.用透射电子显微镜 TEM (HITACHI H-800,日本)观察粒子形貌.从 TEM 照片中取 100 个微球,按下式计算粒子平均粒径.

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}$$

D_i 为单个粒子直径; D 为粒子平均直径; n 为统计粒子数目.

取一滴乳液用 4 mL 水稀释后,采用激光粒度分析仪 DLS (Malvern Zetasizer Nano ZS,英国)测定粒子粒径及其分布,激光光源波长 633.0 nm,测定温度 25℃,溶剂为水(折光指数为 1.33).

2 结果与讨论

2.1 表面氨基化聚合物纳米粒子制备

体系采用 St 与氨基功能化的单体 CVPD 共聚,制备氨基化的聚苯乙烯纳米粒子.如图 3 所示,CVPD 由 1,3-丙二胺和 4-乙烯基苄氯常温下反应得到,之后作为共聚单体与苯乙烯共聚,最终形成氨基聚苯乙烯纳米粒子.图 4 为 St 和 CVPD 乳液共聚反应前后的样品形态照片,聚合前体系为乳白色浑浊不透明状,说明聚合前体系为常规乳液体系,液滴尺寸为微米级,光线在表面漫反射形成乳白色外观.聚合反应完成后,体系变为淡黄色半透明状,说明通过此乳液聚合得到了纳米尺寸的聚合物粒子.

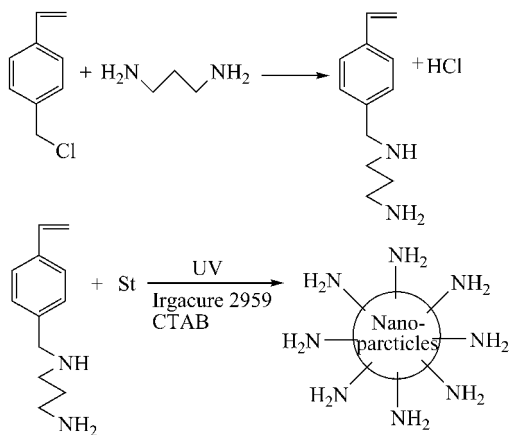


Fig. 3 The mechanism of polymerization of P(St-co-CVPD) nanoparticles



Fig. 4 Photos of the St-CVPD emulsion before polymerization (left) and the P(St-co-CVPD) latex (right)

$m_{St}/m_{CVPD} = 4/1$; $m_{CTAB} = 0.04$ g; $c_{Irgacure\ 2959} = 0.02$ mol/L; $I = 5000$ $\mu W/cm^2$

TEM 图片表明聚合物粒子的平均粒径为 30 nm(图 10 中照片 b),之所以能得到如此小粒径的纳米粒子,是因为^[7], (1) 高效水溶性光引发剂 Irgacure 2959 在紫外光辐照下可短时间内产生大量自由基引发聚合,形成大量活化胶束(可达 $10^{16} \sim 10^{17}$ 个/mL,而普通热引发产生活化胶束(含有聚合活性中心的胶束)数约为 $10^{14} \sim 10^{15}$ 个/mL),从而降低乳胶粒子尺寸;(2) Irgacure 2959 分解会产生含羟基的自由基,该自由基引发聚合后形成的含羟基聚合物链能起到原位助乳化的作用,有利于小粒子的稳定.

FTIR 分析表明(图 5),与 PSt 相比,共聚产物 P(St-co-CVPD)在 $1180 \sim 1360$ cm^{-1} 处出现了 C—N 特征吸收峰,在 $3300 \sim 3500$ cm^{-1} 处出现了 N—H 特征吸收峰,表明氨基以共价键连接在了聚合物链上.同时共聚产物并未在 $1610 \sim 1680$ cm^{-1} 处出现 C=C 的伸缩振动特征峰,说明透析后样品中基本不含未反应单体.

^1H -NMR 分析表明(图 6),所得共聚物 P(St-co-CVPD)在 $\delta = 6.8 \sim 7.4$ 处为 1,2,3,5 位置苯环氢的特征峰, $\delta = 6.2 \sim 6.8$ 处为位置 4 苯环氢的特征峰.St 与 CVPD 共聚后,位置 4 处氢原子数目减少,故 $\delta = 6.2 \sim 6.8$ 处峰强明显降低. $\delta = 3.5$ 处为与氨基相连亚甲基氢特征峰,此亚甲基氢与苯环氢的峰面积比为 1:5,由此可得氨基与苯环的摩尔比为 0.15:1. $\delta = 1.8$ 处为 7 位氢特征峰, $\delta = 1.5$ 处为 6 位亚甲基氢特征峰.氨基氢很活泼,极易被氘取代而很难观测到.

含氨基的物质能与茚三酮在弱酸条件下共热产生蓝紫色的缩合物,因此利用茚三酮显色法可以定量检测聚合物中氨基的含量.图 7 为不同单

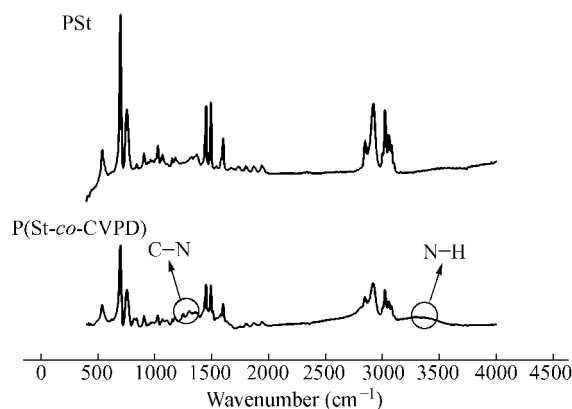


Fig. 5 FTIR spectra of PSt and P(St-co-CVPD) nanoparticles
 $m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}} = 12.3/1$; $m_{\text{CTAB}} = 0.04 \text{ g}$; $c_{\text{Irgacure 2959}} = 0.02 \text{ mol/L}$;
 $I = 5000 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$

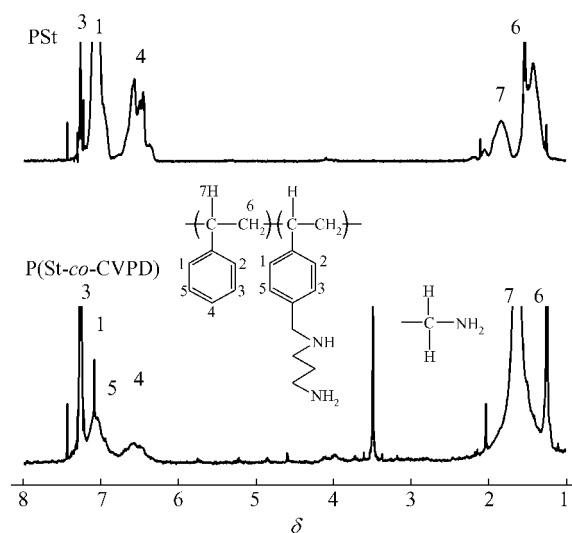


Fig. 6 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PSt and P(St-co-CVPD) nanoparticles
 $m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}} = 12.3/1$; $m_{\text{CTAB}} = 0.04 \text{ g}$; $c_{\text{Irgacure 2959}} = 0.02 \text{ mol/L}$;
 $I = 5000 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$

体配比 ($m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}}$) 时所得 P(St-co-CVPD) 纳米粒子中氨基的含量。当 St/CVPD 由 12.3/1 减小到 1/1 时, 所得聚合物纳米粒子上氨基含量从 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 增加到 $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 。当 St/CVPD = 12.3/1 的时候, 只有 29% 的 CVPD 参与共聚; 随着 CVPD 含量的增加, 当 St/CVPD = 7/1 时, 有 96% 的 CVPD 参与共聚。然而, 当 St/CVPD 的值进一步减小时, 参与共聚的 CVPD 的百分比随之下降, 产生此种变化的原因需要进一步研究。

聚合反应过程中, 随光照反应时间延长, 单体转化率增加。在前 45 min 内, 转化率迅速增加到 68%, 之后的 105 min, 转化率缓慢增加至 82%

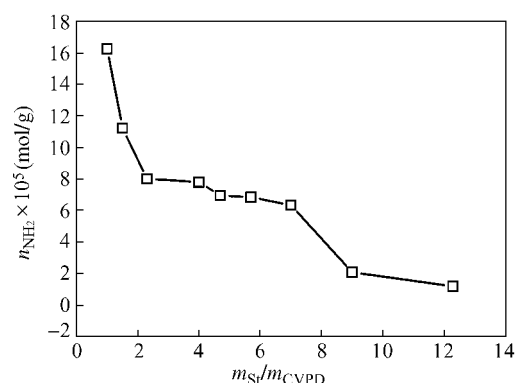


Fig. 7 Correlation of amino amount (n_{NH_2}) with St/CVPD ratio
 $m_{\text{CTAB}} = 0.04 \text{ g}$; $c_{\text{Irgacure 2959}} = 0.01 \text{ mol/L}$; $I = 5000 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$

(图 8). DLS 分析所得粒子粒径也随光照时间变化, 前 60 min 粒径变化较大, 从 15 min 的 598.8 nm 变为 60 min 的 43.6 nm, 而 60 min 后粒径则变化不大。上述结果说明, 随着反应的进行, 体系的平均粒径减小。DLS 测出的粒径为体系平均粒径。在反应初期, 由于存在较大的单液滴 (10 ~ 20 μm), 尽管形成的活化胶束较小 (5 ~ 10 nm) [9], 体系平均粒径仍然较大。随着反应的进行, 单液滴消失, DLS 测出的粒径为乳胶粒子平均粒径, 因此粒径降至 40 nm 后, 变化不大。

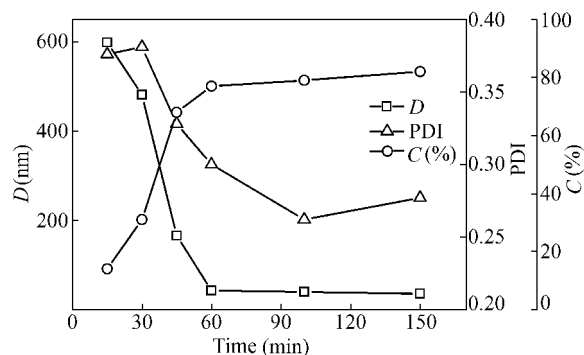


Fig. 8 The variation of particle diameter (D), PDI and monomers conversion ($C\%$) with polymerization time
 $m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}} = 4.7/1$; $m_{\text{CTAB}} = 0.04 \text{ g}$; $c_{\text{Irgacure 2959}} = 0.02 \text{ mol/L}$;
 $I = 5000 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$

2.2 单体比对粒子粒径影响

图 9 反映了单体总浓度一定的情况下, 单体配比 ($m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}}$) 不同时所得产物的粒径及其分布。当 St/CVPD 由 12.3/1 减小到 5.7/1 时, 所得粒子粒径从 52.6 nm 减小到 28.4 nm, PDI 值从 0.316 减小到 0.204。St/CVPD 继续减小到 1/1

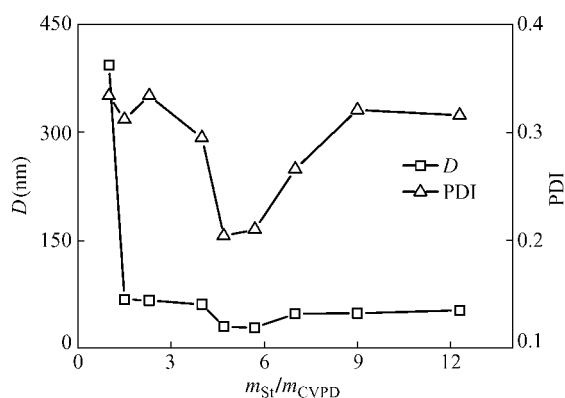


Fig. 9 Effect of St/CVPD ratio on the size and PDI of P(St-co-CVPD) nanoparticles

$m_{CTAB} = 0.04 \text{ g}$; $c_{Irgacure\ 2959} = 0.01 \text{ mol/L}$; $I = 5000 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$

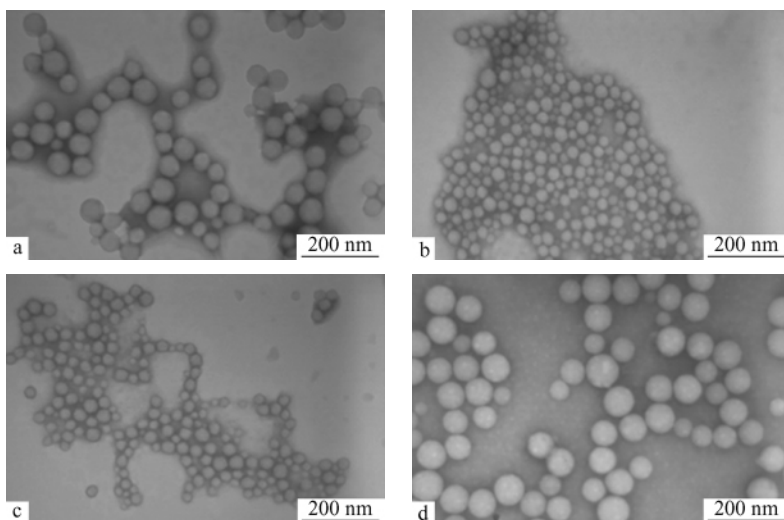


Fig. 10 TEM images of P(St-co-CVPD) nanoparticles with different St/CVPD ratio: a) 7/1; b) 5.7/1; c) 4.7/1; d) 4/1;

$m_{CTAB} = 0.04 \text{ g}$; $c_{Irgacure\ 2959} = 0.01 \text{ mol/L}$; $I = 5000 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$

易发生淬灭,造成成核数目减少,这也会造成粒子粒径增大.

2.3 引发剂浓度对粒子粒径影响

图 11 反映了光引发剂 Irgacure 2959 浓度对所得聚合物纳米粒子粒径的影响,将体系中 Irgacure 2959 的浓度由 0.01 mol/L 提高到 0.02 mol/L 时,聚合物微球的粒径减小.这是因为体系中引发剂浓度增加,反应初期能够产生更多自由基,形成更多活化胶束.此外,引发剂分解,引发聚合形成的含羟基聚合物链,可起到原位助乳化的作用.引发剂浓度增加使得这种原位助乳化作用增强,更容易稳定体系所形成的小粒子.

当体系中 Irgacure 2959 的浓度大于 0.02

时,粒子粒径又增大到 393.7 nm ,PDI 值也随之增加到 0.334 .图 10 给出 St/CVPD 为 $7/1$ 、 $5.7/1$ 、 $4.7/1$ 和 $4/1$ 时的 TEM 图片,说明 St/CVPD 从 $7/1$ 减小到 $4/1$ 时,粒子粒径先减小,后增大,结果与 DLS 数据相符合.

产生上述变化的原因可能是当 St/CVPD 从 $12.3/1$ 减小到 $5.7/1$ 时,CVPD 的相对含量增加,与 St 共聚后形成的两亲聚合物可起到原位乳化的作用,提高了纳米粒子的稳定性,使粒径分布变窄;St/CVPD 继续降低,CVPD 的相对含量进一步增加,溶解在水相中的含量也相对增加,一方面会导致聚合成核期所形成的齐聚物的临界链长变长,形成的初级粒子尺寸增大;另一方面,水相中聚合物活性链数目增多,相互间碰撞几率增大,容

mol/L 时,聚合物粒子粒径随引发剂浓度增大而略微增大.这是因为当体系中引发剂浓度进一步增加时,引发剂在紫外光照射下产生更多的自由基,形成更多的活化胶束,但体系中的乳化剂无法同时稳定如此多的活化胶束,导致活化胶束之间聚并的几率增大,产物粒子粒径增大.

2.4 乳化剂用量对粒子粒径影响

图 12 反映了乳化剂 CTAB 的用量对 P(St-co-CVPD)纳米粒子粒径的影响.当体系中 CTAB 含量由 0.01 g 增至 0.06 g 时,聚合物粒子的粒径随之减小.这是因为,体系中乳化剂用量增加,对所形成粒子的稳定作用增强.当 CTAB 用量大于 0.06 g 时,聚合物粒子粒径并不随乳化剂用量增

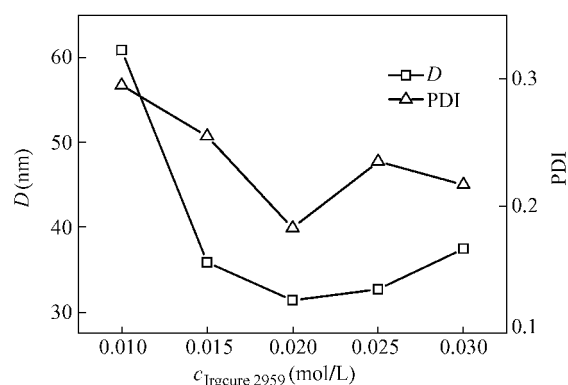


Fig. 11 Effect of Irgacure 2959 concentration on the size of P(St-co-CVPD) nanoparticles

$m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}} = 4/1$; $m_{\text{CTAB}} = 0.04 \text{ g}$; $I = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

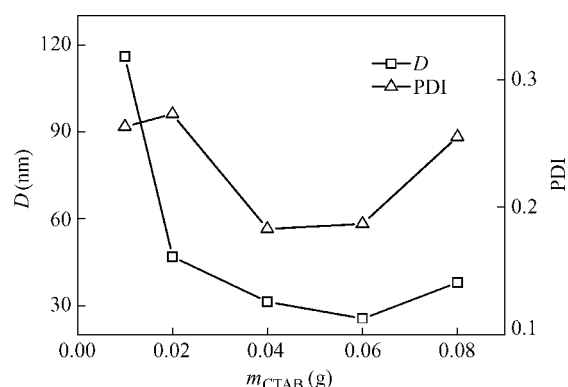


Fig. 12 Effect of CTAB amount on the size of P(St-co-CVPD) nanoparticles

$m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}} = 4/1$; $c_{\text{Irgacure 2959}} = 0.02 \text{ mol/L}$; $I = 5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

加而继续减小,而是略有增大.

2.5 光强 (I) 影响

图 13 表明提高聚合反应时入射光的强度,所得产物粒子的粒径减小. 当光强为 $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时,粒子粒径为 369.2 nm ,当光强增至 $5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时,粒子粒径减小为 31.4 nm . 因为高入射光

强度下可产生数量更多的初级自由基^[20],形成更多活化胶束,同时由于光引发剂分解产生的自由基含有羟基,形成的含羟基聚合物链可起到原位助乳化作用,提高了小粒子的稳定性,这些都有利于最终形成纳米级的聚合物粒子. 另外,当光强为 $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时,体系单体转化率仅 10%,当光强高于 $2000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 时,体系聚合完成后,转化率可达到 80% 以上.

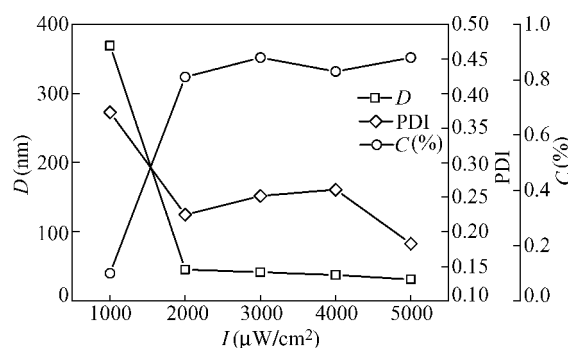


Fig. 13 Effect of light intensity on the size of P(St-co-CVPD) nanoparticles

$m_{\text{St}}/m_{\text{CVPD}} = 4/1$; $m_{\text{CTAB}} = 0.04 \text{ g}$; $c_{\text{Irgacure 2959}} = 0.02 \text{ mol/L}$

3 结论

采用水溶性的 Irgacure 2959 为光引发剂,在紫外光辐照下进行 St 与 CVPD 的乳液共聚合,制备了氨基聚苯乙烯纳米粒子. 乳化剂用量仅为体系总质量的 0.1 wt% ~ 0.8 wt%,单体浓度达 10 wt%,所得产物粒径为 30 ~ 600 nm. FTIR 和 NMR 分析证实了纳米粒子中氨基的存在,茚三酮显色反应测定了纳米粒子的氨基含量为 $1.2 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$. 粒子尺寸可通过单体配比,引发剂浓度,乳化剂用量以及紫外光强度进行调节,其中单体比对产物粒径有较大影响. 粒子的氨基含量可以通过单体配比进行调节.

REFERENCES

- 1 Aldaye F A, Palmer A L, Sleiman H F. Science, 2008, 321 (5897): 1795 ~ 1799
- 2 Shevchenko E V, Talapin D V, Kotov N A, O'Brien S, Murray C B. Nature, 2006, 439 (7072): 55 ~ 59
- 3 Dhar S, Daniel W L, Giljohann D A, Mirkin C A, Lippard S J. J Am Ceram Soc, 2009, 131 (41): 14652 ~ 14653
- 4 Ivanov M R, Bednar H R, Haes A J. Acs Nano, 2009, 3 (2): 386 ~ 394
- 5 Jiang J, Thayumanavan S. Macromolecules, 2005, 38 (14): 5886 ~ 5891
- 6 Hou X, Liu B, Deng X, Zhang B, Yan J. J Biomed Mater Res Part A, 2007, 83A (2): 280 ~ 289
- 7 Musyanovych A, Adler H-J P. Langmuir, 2003, 19 (23): 9619 ~ 9624
- 8 Musyanovych A, Adler H-J P. Langmuir, 2005, 21 (6): 2209 ~ 2217
- 9 Allen T M, Cullis P R. Science, 2004, 303 (5665): 1818 ~ 1822

- 10 Pusch J, van Herk A M. *Macromolecules*, 2005, 38 (21): 8694 ~ 8700
- 11 Pusch J, van Herk A M. *Macromolecules*, 2005, 38 (16): 6939 ~ 6945
- 12 Pokhriyal N K, Sanghvi P G, Shah D O, Devi S. *Langmuir*, 2000, 16 (14): 5864 ~ 5870
- 13 Pokhriyal N K, Sanghvi P G, Hassan P A, Devi S. *Eur Polym J*, 2001, 37 (8): 1695 ~ 1704
- 14 Bhawal S, Kumar Pokhriyal N, Devi S. *Eur Polym J*, 2002, 38 (4): 735 ~ 744
- 15 Torre L, Frulloni E, Kenny J M, Manfredi C, Camino G. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90 (9): 2532 ~ 2539
- 16 Monteiro M J, de Barbeyrac J. *Macromolecules*, 2001, 34 (13): 4416 ~ 4423
- 17 Hu X, Zhang J, Yang W. *Polymer*, 2009, 50 (1): 141 ~ 147
- 18 Lu Q, Singh A, Deschamps J R, Chang E L. *Inorg Chim Acta*, 2000, 309 (1-2): 82 ~ 90
- 19 Harkins W D. *J Chem Phys*, 1945, 13 (9): 381 ~ 382
- 20 Meng H, Liu L, Yang W. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27 (6): 903 ~ 908
- 21 Lu Qing (卢青), Ma Yuhong (马育红), Yang Wantai (杨万泰). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (11): 1166 ~ 1169

PREPARATION OF AMINO-FUNCTIONALIZED POLYSTYRENE NANOPARTICLES BY PHOTOINITIATED EMULSION POLYMERIZATION

ZHANG Jieyu, LIU Lianying, YANG Wantai

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Department of Polymer Science,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Amino-functionalized polystyrene nanoparticles were prepared by a facile approach. First, an amino functionalized monomer *N*-(3-aminopropyl)-*p*-vinylbenzylamine (CVPD) was synthesized by the displacement reaction of 4-vinylbenzyl chloride and 1,3-propane diamine between dichloromethane. Then the nano-latex of styrene and *N*-(3-aminopropyl)-*p*-vinylbenzylamine copolymer were synthesized by UV-induced emulsion polymerization with water-soluble 4-(2-hydroxyethoxy) phenyl-(2-hydroxy-2-propyl) ketone (Irgacure 2959) as the photo-initiator and cetyltrimethylammonium bromides (CTAB) as the surfactant. The surfactant amount is only 0.1 wt% ~ 0.8 wt% of the total system, much lower than that of microemulsion polymerization system which is generally used to synthesize nanoparticles. The diameter and diameter distribution of the P(St-co-CVPD) nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). The amino groups of the copolymer were evident from Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and the quantity of the amino groups was calculated by ninhydrin reaction. The effects of St/CVPD ratios, initiator concentrations, surfactant concentrations and UV light intensity on the polymerization system were investigated, respectively. The results show that amino-functionalized polystyrene particles with diameters of 30 ~ 600 nm, and amino group contents of $1.2 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-4}$ mol/g could be conveniently prepared by this method. The polymerization rate of this emulsion polymerization system is fast, and the monomer conversion can reach 80% within 60 min. The amino group content can be controlled by varying St/CVPD ratios. The particle size can be tuned by changing St/CVPD ratios, initiator concentrations, surfactant concentrations and UV light intensity.

Keywords Emulsion, Amino, Nanoparticles, UV-induced polymerization