

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2012.03.006

# 环糊精介导聚苯乙烯微球的制备及表征

王 玮, 邓 燕, 何农跃

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 选用 $\beta$ -环糊精为稳定剂, 以苯乙烯为原料、过硫酸钾为引发剂, 采用无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯微球。利用扫描电镜对微球进行表征, 研究了微球合成过程中稳定剂用量、苯乙烯单体用量及引发剂用量对微球粒径分布的影响。实验结果表明: 适当地改变稳定剂用量、苯乙烯单体用量及引发剂用量可以得到不同粒径且单分散性良好的聚苯乙烯微球。

**关键词:** 苯乙烯;  $\beta$ -环糊精; 无皂乳液聚合; 聚苯乙烯

**中图分类号:** TQ317.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2012)03-0025-04

## Preparation and Characterization of Cyclodextrin-Mediated Polystyrene Microspheres

Wang Wei, Deng Yan, He Nongyue

(Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology,  
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Using styrene as raw material, potassium persulfate as an initiator and  $\beta$ -cyclodextrin as a stabilizer, polystyrene microspheres were successfully prepared by means of soap-free emulsion polymerization method. The microstructures were characterized with SEM, and the effects of the stabilizer dosage, the styrene monomer dosage and initiator dosage on the particle size distribution were studied. The results show that polystyrene microspheres with different particle sizes and good monodispersity were obtained by changing amount of stabilizer and the styrene monomer dosage and dosage of initiator appropriately.

**Keywords:** styrene;  $\beta$ -cyclodextrin; soap-free emulsion polymerization; polystyrene

## 0 引言

单分散聚苯乙烯微球<sup>[1-2]</sup>具有比表面大、机械强度高以及微球表面易被赋予多种功能基团等特点, 在离子交换<sup>[3]</sup>、色谱<sup>[4]</sup>、生物分离<sup>[5]</sup>、固定化酶<sup>[6]</sup>及免疫医学<sup>[7]</sup>等领域得到了广泛的应用。

$\beta$ -环糊精<sup>[8]</sup>因其腔内疏水、腔外亲水的特殊结构, 可以使疏水性单体溶于水体系中, 避免使用表面活性剂如十二烷基硫酸钠<sup>[9-10]</sup>或有机溶剂如甲醇、聚乙烯吡咯烷酮<sup>[11-13]</sup>, 是一种环境友好的绿色聚合稳定材料, 因此可以将其应用于聚合反应中, 它在聚合反应中能起到意想不到的作用。S. Rimmer<sup>[14]</sup>和

收稿日期: 2012-02-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60971045), 湖南省自然科学基金资助项目(09JJ3017), 湖南省教育厅重点基金资助项目(11A030), 湖南省科技计划重点基金资助项目(2010sk2003)

作者简介: 王 玮(1987-), 女, 浙江湖州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米材料与生物传感,

E-mail: hnwangwei2010@163.com

通信作者: 邓 燕(1971-), 女, 湖南武冈人, 湖南工业大学副教授, 东南大学在读博士后, 主要从事生物材料和生物传感方面的研究, E-mail: dy\_dengyan@yahoo.com.cn

P. Glockner<sup>[15]</sup>等人报道在甲基丙烯酸酯的聚合中加入环糊精可较大程度提高单体的聚合反应速度和最终转化率。这种新型的由环糊精介导的聚合方法与传统的乳液聚合方法有较大的区别。目前,对环糊精在聚合物合成中作用的研究还处于初级阶段。

本文以水为分散介质、苯乙烯为原料、过硫酸钾为引发剂、 $\beta$ -环糊精为稳定剂,不添加任何表面活性剂和有机溶剂,采用无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯微球,并对影响微球粒径及分布的因素进行研究,对微球的表面特征和粒径进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯乙烯(styrene, St),上海凌峰化学试剂有限公司;过硫酸钾(potassium peroxydisulphate, KPS),汕头市光华化学厂有限公司; $\beta$ -环糊精( $\beta$ -cyclodextrin,  $\beta$ -CD),孟州市鸿基生物有限公司;无水乙醇;去离子水。其中,苯乙烯在使用前,需要用质量分数为5%的NaOH溶液进行分离,重复3次,以除去阻聚剂;再用去离子水进行分离,使其pH为中性。

扫描电镜,Hitachi S-3000N型,日立公司;马尔文纳米粒度分析仪,Nanos ZS90型,英国Malvern仪器有限公司;电动搅拌器,D20型,上海司乐仪器有限公司;电热恒温水浴锅,DZKW型,北京市永光明医疗仪器厂;超声波清洗器,KQ-500DB型,昆山超声仪器有限公司;超速离心机,3-K30型,德国SIGMA公司;真空干燥箱,DZP型,北京市永光明医疗仪器厂。

### 1.2 聚苯乙烯微球的制备

将10 mL St、90 mL去离子水、1.25 g  $\beta$ -CD加入装有回流冷凝管和机械搅拌器的三口烧瓶中,搅拌形成均相体系;通入15~30 min氮气后,加入0.25 g过硫酸钾水溶液(将0.25 g KPS溶解于10 mL去离子水中);在氮气保护下(通氮除氧),于75 °C条件下聚合反应6 h;反应完毕后,将微球进行超速离心,弃去上清液,再分别用去离子水和无水乙醇洗涤下层液,重复多次离心、洗涤和分散操作,最后真空干燥得到聚苯乙烯(polystyrene, PS)微球。

### 1.3 测试与表征

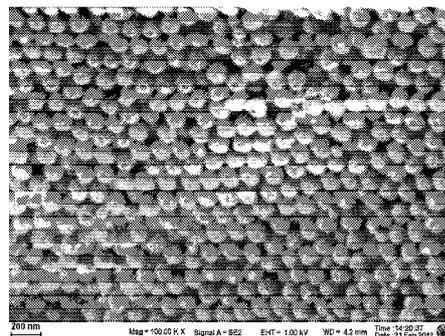
用扫描电镜观察样品的形貌特征;用粒度仪测试样品的粒径及分布。

## 2 结果与分析

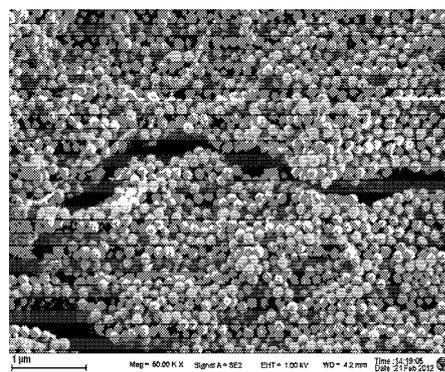
### 2.1 微球表面形态

通过实验得到PS微球,利用扫描电镜得到其在

不同放大倍数下的电子扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)图,如图1所示。



a) 粒径 200 nm



b) 粒径 1 nm

图1 聚苯乙烯微球的SEM图

Fig. 1 SEM images of polystyrene microspheres

由图1可知,该微球表面光滑,呈规则的圆球形,且粒径分布较均匀,单分散性较好。

### 2.2 稳定剂 $\beta$ -CD用量对微球粒径的影响

通过马尔文纳米粒度分析仪模拟得到PS微球动态粒径分布,图2为 $\beta$ -CD用量对粒径的影响。

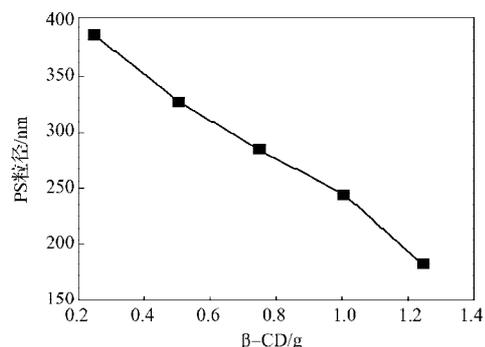


图2  $\beta$ -CD用量对PS纳米微球粒径的影响

Fig. 2 Effects of the  $\beta$ -cyclodextrin dosage on the size of PS nanospheres

由图2可知,随着 $\beta$ -CD用量的增加,PS微球的粒径不断减小。造成这个结果有2个方面的原因:

1)  $\beta$ -CD分子的特殊结构。它内含有大量的碳氢键和醚键,使其具有疏水性;外含有大量羟基,使

其具有亲水性。这种内疏水、外亲水的特殊结构,使其容易与苯乙烯单体(疏水客体)形成包合物,从而提高了苯乙烯单体在水中的溶解度。聚合初始单体浓度提高,成核速度加快,因此,缩短了成核时间,导致PS微球粒径变小。

2) 初始粒子的稳定作用。 $\beta$ -CD与苯乙烯单体形成包合物,使得初始粒子的稳定作用增大,阻碍了粒子间的凝聚,使PS微球粒径变小。

$\beta$ -CD对苯乙烯单体有增容作用,使初始单体浓度增高,对整个反应体系有明显的促进作用,故提高了初始转化率,加快了聚合反应的速度,从而降低了整个反应所需时间。

图3是 $\beta$ -CD用量为1.25 g时,PS微球的粒径分布情况。该图说明了PS微球的粒径分布较均匀,且分散性较好。

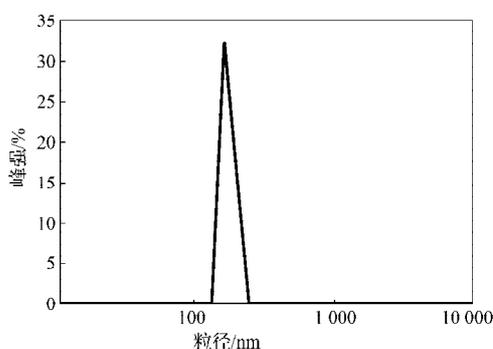


图3  $\beta$ -CD用量为1.25 g PS微球粒径分布情况

Fig. 3 PS spheres size distribution for  $\beta$ -CD dosage of 1.25 g

### 2.3 苯乙烯单体浓度对微球粒径的影响

图4为苯乙烯单体用量对粒径的影响。

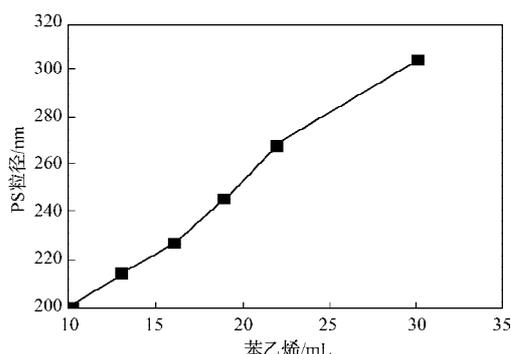


图4 苯乙烯单体用量对PS微球粒径的影响

Fig. 4 Effects of the styrene monomer dosage on the size of PS nanospheres

由图4可知,随着苯乙烯单体用量的增加,PS微球的粒径不断增大。这是因为当单体用量较小时,微球颗粒增长受到限制,因而粒径较小;随着单体用量的增加,体系中所新生成的核的溶解度增加,致使聚合活性中心减少,形成的粒子数目减少,即较

多的单体聚合在较少的活性中心上,最终导致聚合物微球直径增大。

### 2.4 引发剂KPS用量对微球粒径的影响

图5所示为KPS用量对粒径的影响。

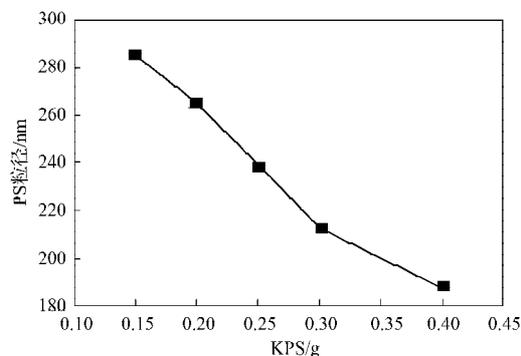


图5 KPS用量对PS微球粒径的影响

Fig. 5 Effects of the KPS dosage on the size of PS nanospheres

由图5可知,随着KPS用量的增大,PS微球的粒径不断减小。这是因为当KPS用量较低时,体系中自由基的浓度较低,反应初期所引发形成的活性中心较少,成核期较长,从而PS微球粒径较大;随着KPS用量的增加,体系中自由基的浓度提高,反应初期所引发形成的活性中心增多,这使得单体在多个活性中心进行聚合,形成多个小粒径的聚合产物。

## 3 结论

1) 苯乙烯单体、引发剂和稳定剂的用量对聚合物微球粒径及粒径分布影响较明显。当苯乙烯单体用量增加时,微球粒径会增大;当引发剂和稳定剂用量增加时,微球粒径均变小。因此,通过改变苯乙烯单体、引发剂或稳定剂的用量,用无皂乳液聚合法可以制备不同粒径的PS微球。

2)  $\beta$ -CD作为稳定剂,不仅可以改变微球的粒径,还可以加快聚合反应速度,缩短了整个聚合反应体系所需要的时间,且其成本不高,是较理想的稳定剂。

### 参考文献:

- [1] 王志英, 范丽恒, 杨 成, 等. 无皂乳液共聚制备纳米微球[J]. 化工新型材料, 2006, 34(3): 43-46.  
Wang Zhiying, Fan Liheng, Yang Cheng, et al. Nanospheres Prepared by Emulsifier-Free Copolymerization[J]. New Chemical Materials, 2006, 34(3): 43-46.
- [2] 于 娜, 刘崇举, 单 妍, 等. 尺寸可控的分散聚苯乙烯微球的制备[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版,

- 2010, 31(4): 351-354.
- Yu Na, Liu Chongju, Shan Yan, et al. Preparation of Size Controllable Monodispersed Polystyrene Microspheres[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2010, 31(4): 351-354.
- [3] 朱少敏, 李彦生, 张治宏. 反应性离子交换法合成纳米 ZnO 及其光催化性能[J]. 催化学报, 2010, 31(4): 380-382.
- Zhu Shaomin, Li Yansheng, Zhang Zhihong. Reactive Ion Exchange Synthesis of Nano-ZnO and Its Photocatalytic Properties[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(4): 380-382.
- [4] 钟莺莺, 叶俊超, 邬建敏. 壳聚糖-硅基凝胶微球作为固定化金属螯合亲和色谱基质的研究[J]. 分析化学, 2007, 11(35): 1581-1585.
- Zhong Yingying, Ye Junchao, Wu Jianmin. Chitosan-Silica Hybrid Matrix for Immobilized Metal Chelated Affinity Chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 11(35): 1581-1585.
- [5] Messaud F A, Sanderson R D, Runyon J R, et al. An Overview on Field-Flow Fractionation Techniques and Their Applications in the Separation and Characterization of Polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(4): 351-368.
- [6] Cao Shunsheng, Liu Bailing. The Preparation and Enzyme Immobilization of Hydrophobic Polysiloxane Supports[J]. Macromolecular Bioscience, 2009, 9(4): 361-368.
- [7] Chen L L, Deng L, Liu L L, et al. Immunomagnetic Separation and MS/SPR End-Detection Combined Procedure for Rapid Detection of Staphylococcus Aureus and Protein A[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2007, 22(7): 1487-1492.
- [8] Ding Youjiang, Abdiryim T, An Shuying, et al. Effect of  $\beta$ -Cyclodextrin on the Solid-State Synthesized Polyaniline Doped with Hydrochloric Acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 107(6): 3864-3870.
- [9] 弭勇, 赵彦生, 刘永梅, 等. 乳液法聚苯乙烯纳米微球的制备[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(1): 10-12.
- Mi Yong, Zhao Yansheng, Liu Yongmei, et al. Preparation of Polystyrene Nano-Scale Microspheres by Emulsion Polymerization[J]. Chemistry & Bioengineering, 2006, 23(1): 10-12.
- [10] 王明花, 李丽, 张宏忠, 等. 以芬顿试剂为引发剂制备单分散 PS 微球[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7): 41-42.
- Wang Minghua, Li Li, Zhang Hongzhong, et al. Synthesis of Monodisperse Polystyrene Microspheres Using Fenton Oxidant as Initiator[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(7): 41-42.
- [11] 高娜, 尚颖, 王涛, 等. 以甲醇为分散介质制备聚苯乙烯微球[J]. 沈阳化工大学学报, 2010, 24(4): 341-348.
- Gao Na, Shang Ying, Wang Tao, et al. Preparation of Polystyrene Microspheres with Methanol as the Dispersion Medium[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2010, 24(4): 341-348.
- [12] 张高文, 敖卫, 杨侃, 等. 单分散阳离子聚苯乙烯微球的制备及表征[J]. 石油化工, 2011, 40(10): 1057-1062.
- Zhang Gaowen, Ao Wei, Yang Kan, et al. Preparation and Characterization of Monodispersed Cationic Polystyrene Microspheres[J]. Petrochemical Technology, 2011, 40(10): 1057-1062.
- [13] 熊大伟, 姚金水, 陈淑祥, 等. 连续法制备单分散聚苯乙烯微球及粒径影响因素的研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(11): 24-27.
- Xiong Dawei, Yao Jinshui, Chen Shuxiang, et al. Mono-Disperse PS Particles Prepared by Continuity Method and Influencing Factor on the Particle Size[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11): 24-27.
- [14] Rimmer S, Tattersall P. The Inclusion of  $\beta$ -Cyclodextrin Provides a Supramolecular Solution to the Problem of Polymerization of Dodecyl and Octadecyl Methacrylates in Aqueous Emulsion[J]. Polymer, 1999, 40(20): 5729-5731.
- [15] Glockner P, Ritter H. Cyclodextrin in Polymer Chemistry: Influence of Methylated  $\beta$ -Cyclodextrin as Host on the Free Radical Copolymerization Reactivity Ratios of Isobornyl Acrylate and Butyl Acrylate as Guest Monomers in Aqueous Medium[J]. Macromolecular Rapid Communication, 1999, 20(11): 602-605.

(责任编辑: 邓彬)