

# 分散共聚合制备 PSt-AA-EGDMA 功能性单分散微米级交联微球的研究

张洪涛, 吕 睿, 陈 敏

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

**摘要** 以苯乙烯(St)为主单体, 丙烯酸(AA)为功能单体, 乙二醇二甲基双丙烯酸酯(EGDMA)为交联单体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 乙醇/水混合溶剂为分散介质, 用分散聚合法一步合成了功能性单分散大粒径(10~ 20  $\mu\text{m}$ )交联聚苯乙烯微球。研究了 PSt-AA-EGDMA 三元分散共聚合体系的动力学, 由转化率-时间关联得到动力学方程:  $R_p = k[I]^{0.13}([St]^{1.87} + [AA]^{0.13} + [EGDMA]^{0.2}) \cdot (1 + [PVP]^{0.02}) \exp(-E/RT)$ 。详细讨论了 AA, EGDMA, PVP 的浓度和溶剂极性对羧基分布的影响, 阐述了 AA 和 EGDMA 对粒子形态、粒径及粒径分布的影响。

**关键词** 分散聚合; 羧基; 聚合物微球; 交联

中图分类号 O 631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)02-0366-06

与大颗粒的离子交换树脂相比, 微米级高交联度聚苯乙烯微球不仅具有较高的力学性能, 优良的耐溶剂性, 方便回收重复利用等优点, 而且具有较高的外比表面积, 可以增加结合功能基的容量, 特别是刚性手性大分子<sup>[1]</sup>。制备聚合物粒子的方法有传统乳液聚合<sup>[2]</sup>、细乳液聚合<sup>[3]</sup>、超浓乳液聚合<sup>[4]</sup>和悬浮聚合<sup>[5]</sup>等, 但乳液聚合制备的聚合物粒子尺寸仅为数百纳米, 而悬浮聚合得到的是 1~ 1 000  $\mu\text{m}$  的多分散性微球。另外种子乳液聚合法<sup>[6]</sup>和种子溶胀法<sup>[7]</sup>的制备工艺繁琐冗长, 控制条件严格。分散聚合方法以其操作简单, 控制容易, 成本较低且能有效地制备出单分散微米级聚合物微球而备受关注<sup>[8~ 12]</sup>。此前, 我们曾对非功能性微米级交联微球的制备方法和影响因素进行过较详细的研究<sup>[13~ 15]</sup>。含功能基单分散微米级交联微球作为生物、医药、化学物质分离和有机固相合成的支载材料有着广泛的应用前景, 是近年来合成聚合物粒子的一个新热点。Tunnel 等<sup>[7]</sup>对其合成方法作过一些探讨。本文用分散共聚合方法, 一步直接合成了 10~ 20  $\mu\text{m}$  交联聚苯乙烯含羧基的功能微球, 表征并讨论了聚合物颗粒中羧基的分布, 对该三元共聚合体系的聚合动力学、粒子形态、粒径、粒径分布的影响及机理进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

苯乙烯(St, 天津东大化工厂), 工业品, 经减压蒸馏后于低温保存备用; 丙烯酸(AA, 天津市博迪化工有限公司), 分析纯; 乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA, 天津市化学试剂研究所), 分析纯; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 武汉中兴化工原料供应站), 进口工业品; 偶氮二异丁腈(AIBN, 上海试剂四厂), 化学纯, 经重结晶处理; 无水乙醇(EtOH, 湖北大学化工厂), 分析纯; 对苯二酚(上海化学试剂一厂), 分析纯; 氢氧化钠(NaOH, 无锡医疗器械化学试剂采购供应站), 分析纯; 碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 上海虹光化工厂), 分析纯; 盐酸(HCl, 质量分数为 36%~ 38%), 分析纯。

### 1.2 样品的制备

将一定量的稳定剂 PVP、乙醇和水加入 250 mL 四口烧瓶中, 搅拌溶解, 将溶有 AIBN 的 St, AA

收稿日期: 2002-11-29

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20374019)资助

联系人简介: 张洪涛(1942 年出生), 男, 研究员, 主要从事高分子合成和乳液聚合的研究。E-mail: zhanghongtao2000@sina.com

和 EGDMA 的混合溶液缓缓加入该烧瓶中, 同时快速搅拌, 至液体充分混溶至均相, 通  $N_2$  气 15 min, 减慢搅拌速度至 1 000 r/min, 将烧瓶置于 70 °C 恒温水浴中, 反应 12 h, 冷却, 过滤装瓶。配方:  $w(\text{St} + \text{AA} + \text{EGDMA}) = 20\%$ ,  $n(\text{St})/n(\text{AA})/n(\text{EGDMA}) = 76.5/2.77/1$ ,  $w(\text{AIBN}) = 0.8\%$ ,  $w(\text{PVP}) = 1.6\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 6\%$ ,  $w(\text{EtOH}) = 70\%$ , 将聚合物分散体经沉淀离心除去上层清液, 加入乙醇再分散, 然后再沉降, 除去上层清液, 用乙醇和水重复洗涤 2 次, 一部分加入蒸馏水分散后装瓶; 另一部分加入乙醇后再分散, 沉降 1 次后, 将所得浆状物真空干燥至恒重, 于低温保存。

### 1.3 测试与表征

1.3.1 转化率的测定 每隔一段时间从反应釜中取出一定量的样品, 加入少量的质量分数为 5% 的 1,4-对苯二酚水溶液阻聚, 在真空烘箱中烘干至恒重, 用重量法计算转化率。

1.3.2 聚合速率的计算 根据文献[16]方法, 对转化率-时间曲线的恒速阶段(转化率大约为 20%~70%)进行线性回归, 分别求出各转化率-时间曲线的斜率( $dc/dt$ )及相关系数  $r$ , 根据下式求恒速阶段的聚合速率:

$$R_p = (dc/dt) \times [M_0]$$

式中  $[M_0]$  为单体摩尔浓度。

1.3.3 粒径和粒径分布的测定 用 SA-CP3 型离心沉降粒度分布仪(CPS)测定粒径和粒径分布, 平均粒径用  $D_n$  表示, 粒度分布用分散系数(PDI)表示, PDI 值越接近于 1, 粒子的单分散性越小, PDI 值越大, 粒径分布越宽。计算公式如下:

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^n d_i / n}{\sum_{i=1}^n d_i^3 / \sum_{i=1}^n d_i^4}, \quad \text{PDI} = D_w / D_n$$

式中,  $n$  是粒子的数目,  $d_i$  为测得的第  $i$  个粒子的直径。

1.3.4 粒子形态的观察 将聚合物分散体用乙醇反复清洗, 用水稀释, 用日本株式会社的 JEM-100SX 型透射电子显微镜观察。

1.3.5 羧基分布的测定 准确称取样品溶液 12 g, 用 NaOH 水溶液调节 pH 值到 10 左右, 用去离子水稀释至体积为 125 mL。用天津第二分析仪器厂生产的 DDS-11 型电导仪, 在磁力搅拌下, 用标准盐酸进行滴定, 滴入速度 0.5 mL/min, 记录电导值, 直到样品的 pH 值为 3 左右。由电导-时间滴定曲线计算羧基分布。

在含羧基的微球中, 羧基主要存在方式: (1) 由聚合反应而结合在颗粒表面上的羧基, 称为“表面结合酸”(Surface bound acid), 其浓度用  $c_{sb}$  表示; (2) 由聚合反应而被“埋没”在颗粒内部的, 称为“包埋酸”(Buried acid), 其浓度用  $c_b$  表示; (3) 吸附在颗粒表面上酸的低聚物、游离在介质中酸的均聚物和共聚物及未反应的羧酸单体, 统称为“自由酸”(Free acid), 其浓度用  $c_f$  表示。

根据文献[17], 滴定示意曲线如图 1 所示。图 1 中 AB 段是对过量碱滴定的电导率变化; DE 段是过量滴定酸 HCl 引起的电导率变化; BC 段是对“表面结合酸”羧基滴定的电导率变化; CD 段是对“自由酸”羧基滴定的电导率变化。“表面结合酸”之所以优于“自由酸”和滴定酸的  $H^+$  反应是因为结合酸的电离常数比“自由酸”的小得多。通过下列公式算出  $c_{sb}$  和  $c_f$ :

$$c_{sb} = (V_{sb} c_{HCl}) / mw, \quad c_f = V_f c_{HCl} / mw$$

式中,  $V_{sb}$  是滴定“表面结合酸”所需的标准酸 HCl 的体积 (mL),  $V_f$  是滴定“自由酸”所需的标准酸 HCl 的体积 (mL),  $c$  是标准酸 HCl 的摩尔浓度 (mol/L),  $m$  是被滴定样品的质量 (g),  $w$  为被滴定样品的质量分数 (%)。根据加入羧酸的总量减去  $c_{sb}$  和  $c_f$ , 得到  $c_b$ 。

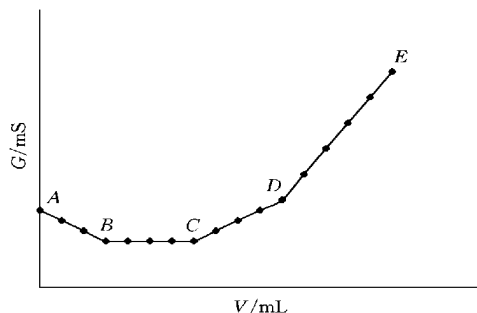


Fig. 1 Schematic curve of conductometric titration

2 结果与讨论

2.1 聚合动力学

对多组分,尤其是同时含官能单体和交联单体的体系,准确研究分散聚合动力学非常困难.本文仅从各组分对宏观动力学的影响进行探索.图2为不同[AA]时,聚合反应的转化率-时间曲线.由图2可见,随着[AA]的增加,聚合速率增加.这是因为AA的反应活性比St的大,[AA]越大,聚合体系的活性越高,聚合速率也越大.但[AA]对最终转化率的影响不大.对图2曲线的最接近恒速阶段进行线性回归,所得结果列于表1,以 $\ln R_p$ 对 $\ln [AA]$ 作图,并将其线性回归,求得该直线的斜率为0.163 6,相关系数为0.944 3.由此可以得到 $R_p \propto [AA]^{0.16}$ .

Table 1 Effect of AA concentration on  $R_p$

$10[AA]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$dc/dt$	$r$	$R_p/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln[R_p/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})]$	$\ln\{[AA]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\}$
0	0.207 5	0.992 3	0.476 2	-0.742 0	
0.828 7	0.230 1	0.995 7	0.528 0	-0.638 6	-2.490 5
1.657 4	0.245 3	0.997 5	0.562 9	-0.574 6	-1.797 3
2.486 1	0.278 1	0.994 2	0.638 2	-0.449 1	-1.391 9

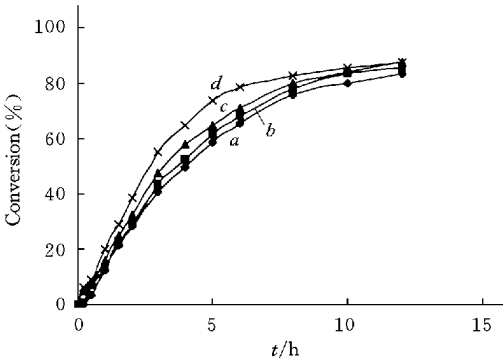


Fig 2 Conversion-time curves at various [AA]

[AA]/(mol·L<sup>-1</sup>): a 0; b 0.083; c 0.166; d 0.249  
w(St+AA+EGDMA)=20%; n(St)/n(EGDMA)=76.5/1; w(A BN)=0.8%; w(PVP)=1.6%; w(H<sub>2</sub>O)=6%; w(EtOH)=70%; t=70.

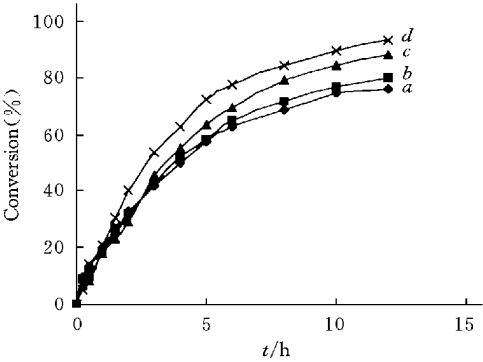


Fig 3 Conversion-time curves at various [EGDMA]

[EGDMA]/(mol·L<sup>-1</sup>): a 0; b 0.012; c 0.030; d 0.048  
w(St+AA+EGDMA)=20%; n(St)/n(AA)=27.65/1; w(A BN)=0.8%; w(PVP)=1.6%; w(H<sub>2</sub>O)=6%; w(EtOH)=70%; t=70.

不同EGDMA浓度时转化率-时间曲线如图3所示.由图3可见,随着EGDMA用量的增加,聚合速率增加.这也是因为EGDMA的活性比St的大,EGDMA的加入使聚合反应活化能降低,聚合速率变快,最终转化率也有所提高.同样,对图3中曲线的最接近恒速阶段进行线性回归,所得结果列于表2,以 $\ln R_p$ 对 $\ln [EGDMA]$ 作图,并将其线性回归,求得直线斜率为0.200 8,相关系数为0.952 2,所以得到 $R_p \propto [EGDMA]^{0.2}$ .

Table 2 Effect of EGDMA concentration on  $R_p$

$10[EGDMA]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$dc/dt$	$r$	$R_p/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$\ln[R_p/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})]$	$\ln\{[EGDMA]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\}$
0	0.179 7	0.984 4	0.412 4	-0.885 8	
0.120 5	0.191 1	0.996 1	0.438 5	-0.824 3	-4.418 4
0.301 3	0.214 4	0.994 6	0.492 0	-0.709 3	-3.502 1
0.482 1	0.241 0	0.985 4	0.553 0	-0.529 3	-3.032 1

用同样方法分别得到了St浓度、PVP浓度、A BN浓度及温度(*t*)与 $R_p$ 的关系,由此得到 $R_p$ 与各组分的关系方程:

$$R_p = k[I]^{0.13}([St]^{1.87} + [AA]^{0.13} + [EGDMA]^{0.2})(1 + [PVP]^{0.02})\exp(-E/RT)$$

式中,*k*为表观聚合速率常数,*E*是表观活化能,其值为54.6 kJ/mol,比文献[18]中报道的St的聚合活化能(59 kJ/mol)小,进一步说明AA和EGDMA的存在对聚合反应有加速作用.

[AA] 的指数很小是因为 AA 在体系和粒子相中的分配与苯乙烯有很大的区别。苯乙烯的极性很小, 主要趋向于扩散到粒子相中, 这必然导致苯乙烯在粒子中产生一定的凝胶效应, 所以苯乙烯项的指数很大; 而 AA 是一种水溶性单体, 极性较大, 而分散介质又为醇/水混合体系, AA 富集于粒子相中较少, 所以对聚合速率的影响较小。EGDMA 的存在与 AA 相同, 但是 EGDMA 的极性较小, 所以其指数稍大于 AA。另外, 引发剂对聚合速率的影响也不大, 远小于传统值, 这与在均相中引发聚合有关。反应开始时, 初级核没有生成, 体系为均相, 单体溶于分散介质中, 引发剂在介质中分解成自由基, 并引发单体聚合, 但因为单体的总含量较小(只有 20%), 自由基对溶剂的链转移反应比较严重, 所以比传统的引发剂指数小得多。

溶剂极性是分散聚合中一个非常重要的参数, 它决定了反应的性质, 对聚合的影响非常大。本文通过改变醇水的质量比来改变溶剂的极性。由图 4 可知, 随着介质中水的质量分数增大, 溶剂极性增大, 聚合速率逐渐增大。这是因为介质的极性越大, 对聚合物的溶解性越差, 聚合物链较早沉淀出来形成初级核, 单体扩散进入粒子相的趋势变强, 使粒子相中的单体浓度变大, 聚合速率加快。

2.2 聚合物粒子羧基的分布

在聚合物颗粒中, 虽然 AA 作为功能单体所占的比例很小, 但由于引入活性基团羧基, 增加了聚合物结构中化学反应活性点, 从而增加了颗粒的表面和物理分散性。有关微米级颗粒中羧基分布的研究尚未见报道。本文采用文献[17]提供的电导滴定法对其进行了研究, 得到令人满意的结果。

AA 含量对羧基分布的影响列于表 3, 随着 AA 用量的增加, 聚合物颗粒表面结合羧基、自由酸和包埋酸的量都有所增加。这是因为 AA 的用量增加, 相应地分配在粒子相和分散相中酸的量都会增加。从表 3 中还可发现, 表面羧酸的量随 AA 含量的增加不如自由酸和包埋酸增加的显著, 这是因为 AA 是一种水溶性的单体, PAA 的水溶性也比 PS 好。当 AA 的用量增加时, PS-AA 共聚物链中 PAA 的链段比例增加, 整个共聚物链水溶性增加, 使得从介质中沉淀出来的共聚物临界链变长, 成核期变长, AA 浓度越大, 成核期越长, 由于 AA 的高活性, 在此期间反应的量快速增加, 相应的初级核中包含了更多 AA, 所以包埋酸的量增加很快; 同时, 因为最终粒子粒径急剧变大, 粒子的总表面积减小, 捕获低聚物的能力下降, 自由酸增多。

表 3 还列出了不同 EGDMA 浓度的羧基分布情况。由表 3 可以看出, 随着 EGDMA 用量的增加,

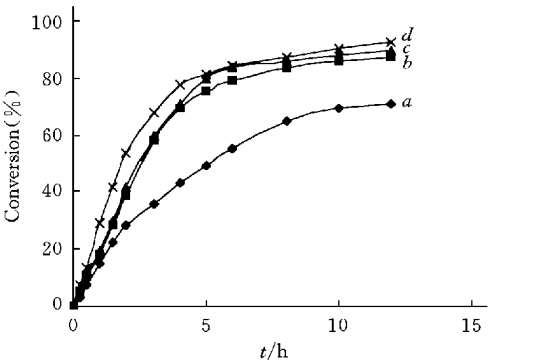


Fig 4 Effect of the mass ratio of alcohol to water solvents on  $R_p$   
 $w(\text{EtOH})/w(\text{H}_2\text{O})$ : a 76/0; b 70/6; c 66/10; d 61/15.  $w(\text{St} + \text{AA} + \text{EGDMA}) = 20\%$ ,  $n(\text{St})/n(\text{AA})/n(\text{EGDMA}) = 76.5/2.77/1$ ,  $w(\text{A BN}) = 0.8\%$ ,  $w(\text{PVP}) = 1.6\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 6\%$ ,  $w(\text{EtOH}) = 70\%$ .

Table 3 Carboxyl distribution in AA, EGDMA, PVP and EtOH/H<sub>2</sub>O with different mass fractions

Species	$w(\%)$ or mass ratio	$c_{\text{fb}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$c_{\text{f}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$c_{\text{b}}/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
AA	2.5	0.096 1	0.119 2	0.115 1
	5.0	0.125 3	0.184 2	0.329 7
	7.5	0.185 7	0.352 8	0.407 7
EGDMA	0	0.171 8	0.150 3	0.338 8
	1.0	0.125 3	0.184 2	0.329 7
	4.0	0.117 4	0.276 3	0.242 9
PVP	5.0	0.142 4	0.183 0	0.025 4
	6.0	0.115 2	0.172 8	0.042 3
	8.0	0.096 1	0.119 2	0.115 1
EtOH/ H <sub>2</sub> O	76/0	0.060 9	0.092 4	0.139 6
	70/6	0.096 1	0.119 2	0.115 1
	61/15	0.101 4	0.142 0	0.049 0

表面酸和包埋酸的量都减少,而自由酸的量增加 当EGDMA 的量增加时,初级核的交联程度变大,St 和AA 难以扩散进入粒子相进行聚合反应,粒子增长更多的是吸附其沉淀出的低聚物和(或)小颗粒<sup>[19]</sup>,在这种情况下,因为PAA 本身是分散聚合中的稳定剂,而且能较好地存在于分散介质中,所以具有较多AA 嵌段的低聚物比较稳定,较难被核吸收 交联剂的量越大,这种情况越严重,自由酸的量急剧增加 同时,由于AA 很难进入粒子相中,包埋酸和表面结合酸的量减小

PVP 浓度对羧基分布的影响也列于表3 随着PVP 浓度的增加,表面结合酸和自由酸的量都减少,而包埋酸的量却增加较多 这是因为稳定剂对聚合的作用主要在成核阶段,因为在成核初期,AA 也能与PVP 反应,生成PVP-AA 接枝共聚物,特别是该体系中含有交联剂EGDMA,这些共聚物增长到临界长度并缠结在一起后沉淀,形成交联的初级粒子 交联的初级粒子形成得越早,苯乙烯单体向粒子扩散的时间就越早,粒子增长期越长,而且苯乙烯趋向于在粒子外层聚合增长,因而接枝和交联的AA 被包埋在粒子内,并且很难向外迁移 PVP 的浓度越大,AA 与其反应生成PVP-AA 接枝共聚物的几率就越大,从而包埋酸的量越大,同时导致表面结合酸和自由酸的量都减小

溶剂极性也对羧基的分布有影响(表3),随着醇水质量比的增加,表面羧基和自由酸的量增加,包埋酸的量减小 因为溶剂的极性越大,低聚物链的临界长度越短,初级核变小,包埋酸的量减小;而颗粒的较早形成有利于更多AA 的扩散进入,所以表面结合酸的量增加;同时,因为AA 的水溶性,水的质量分数越大,在溶剂中越容易稳定存在,自由酸的量就增加

2 3 聚合物粒子形态、粒径及粒径分布

表4 列出了AA 和EGDMA 含量对粒径和粒径分布的影响 从表4 可以看出,当AA 的质量分数从0 增加到2.5% 时,微球的粒径增加了几乎1 倍,单分散性急剧降低 这是因为AA 是一种水溶性的单体,它的参与使低聚物链的水溶性增加,成核期变长,初级核变大,最终粒径也变大 AA 的含量越大,沉淀出来的低聚物链越长,初级核越大,最终粒径也越大 同时,因为粒径变大,颗粒总表面积下降,吸附齐聚物自由基和共聚物链的能力下降,这些低聚物链就有可能从连续相中沉淀出来,并借助稳定剂形成新的次级粒子,二次成核的几率增加,从而导致最终粒径分布变宽 图5 是不同AA 含量的聚合物粒子的TEM 照片 从图5 可以清楚地看到,没有功能单体AA 时,粒子的单分散性极好,加入AA 后,粒子粒径急剧变大,单分散性变差,AA 含量越大,粒径越大,单分散性也越差

Table 4  $D_n$  and PD I and carboxyl distribution at different mass fractions of AA and EGDMA

$w(\text{AA}) (\%)$	$D_n/\mu\text{m}$	PD I	$w(\text{EGDMA}) (\%)$	$D_n/\mu\text{m}$	PD I
0	4.61	1.013	0	4.27	1.010
2.5	8.9	1.128	1.0	5.47	1.110
5.0	14.16	1.228	2.5	8.90	1.128
7.5	33.72	1.248	4.0	12.45	1.198

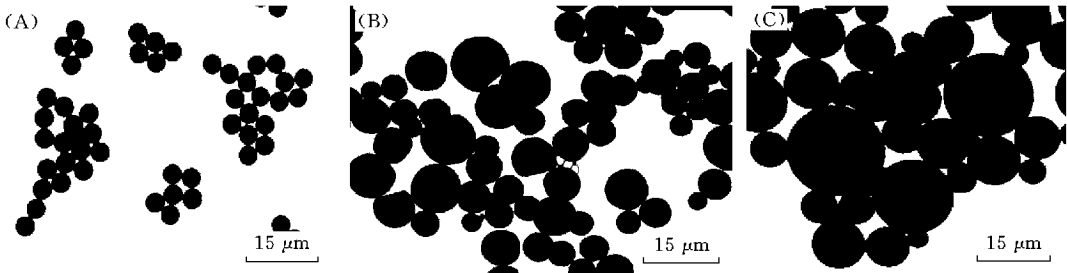


Fig 5 TEM images of polymer particles at different mass fractions of AA

$w(\text{AA}) (\%)$ : (A) 0; (B) 2.5; (C) 7.5

从表4 可以看出,随着EGDMA 用量的增加,粒子粒径变大,粒径分布变宽 一般来说,分散聚合中交联剂的加入会使粒径变大、粒径分布变宽<sup>[10,19]</sup> 这是因为交联剂的加入使形成的低聚物链相互缠结,形成的初级核变大,最终粒径也变大 同时,相对于非交联的初级核而言,单体难以有效地扩散进入交联的初级核中 初级核的交联程度越大,单体越难进入其中,从而粒子的增长主要是由于吸附沉

淀出的低聚物和(或)小颗粒所致, 类似沉淀聚合机理, 由于沉淀吸附很难均匀, 所以粒径分布变宽

## 参 考 文 献

- [1] MA Jian-Biao (马建标), LI Chen-Xi (李晨曦). Function Polymer Material (功能聚合物材料) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 136—141
- [2] XU Xiang-Ling (徐相凌), YN Ya-Dong (殷亚东), GE Xue-Wu (葛学武) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1999, **3**(20): 478—484
- [3] ZHANG Hong-Tao (张洪涛), TAN Bi-En (谭必恩), HU Fang (胡芳). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(1): 156—159
- [4] ZHANG Hong-Tao (张洪涛), CAO Jian-Hua (操建华), WANG An-Lin (王岸林). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(4): 739—744
- [5] LIU Zhi-Qiang (刘志强), LIU Feng-Qi (刘凤歧), YANG Feng (杨锋) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1999, **12**(16): 1968—1971
- [6] Wang Danni, Victoria L., Dinon E. *et al.*. J. Appl. Polym. Sci [J], 2002, **84**: 2710—2720
- [7] Tuncel A., Tuncel M., Ergun B. *et al.*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects [J], 2002, **197**: 79—94
- [8] Barrett K. E. J. Br. Polym. J. [J], 1973, **5**: 259—271
- [9] Ober C. K. Makromol. Chem., Macromol. Symp. [J], 1990, **35/36**: 87—104
- [10] Thomson B., Rudin A., Lajoie G. J. Appl. Polym. Sci [J], 1996, **11**: 2009—2028
- [11] Oneil M. I., Yates M. Z., Johnston K. P. Macromolecules [J], 1998, **31**: 2848—2856
- [12] Desmaies P. L., Guillet J. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys [J], 1998, **36**(2): 325—335
- [13] Zhang Hong-Tao, Huang Jin-Xia, Jiang Bing-Bing. J. Applied Polymer Science [J], 2002, **85**(10): 2230—2238
- [14] ZHANG Hong-Tao (张洪涛), JIANG Bing-Bing (江兵兵), HUANG Jin-Xia (黄锦霞). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程) [J], 2002, **18**(4): 54—61
- [15] HUANG Jin-Xia, ZHANG Hong-Tao, HOU Jun-Li *et al.*. Reactive & Functional Polymers [J], 2002, **53**: 1—9
- [16] LIU Jin-Hui (刘金辉), LI Xiao-Yu (李效玉), JIAO Shu-Ke (焦书科). Acta Polymerica Sinica (高分子学报) [J], 1995, **4**: 472—476
- [17] Hen J. J. Colloid Interface Sci [J], 1974, **49**: 425—431
- [18] Bartholme E., Grens H., Herbeck R. *et al.* Z. Electrochem. [J], 1956, **60**: 334
- [19] Kim Jin-Woong, Lee Chung-Hyuk, Jun Jung-Bae *et al.*. Colloids and Surfaces [J], 2001, **194**: 57—64

## Studies on Dispersion Copolymerization of St-AA-EGDMA for Preparing Monodisperse Micron-size Functional Microspheres

ZHANG Hong-Tao<sup>\*</sup>, LÜ Rui, CHEN Min

(Faculty of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract** Dispersion copolymerization of styrene (St), acrylic acid (AA) as functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as the crosslinking monomer was carried out in ethanol/water mixture as the media by using poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP), 2, 2'-azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN) as the stabilizer and initiator, respectively. Monodisperse micron-size crosslinked polystyrene microspheres containing carboxyl were directly prepared by one-step method of dispersion copolymerization. Polymerization kinetics was researched and kinetics formula,  $R_p = k [I]^{0.13} ([St]^{1.87} + [AA]^{0.13} + [EGDMA]^{0.2}) \cdot (1 + [PVP]^{0.02}) \exp(-E/RT)$ , was rendered. The effects of concentration of AA, EGDMA, PVP and solvent polarity on the carboxyl distribution were discussed in detail. The effects of concentration of AA and EGDMA on particle morphology, particle size and size distribution and carboxyl distribution were also researched.

**Keywords** Dispersion polymerization; Carboxyl; Polymer microsphere; Crosslinking

(Ed: W, Z)