

氨基聚苯乙烯微球的制备与表征

黄炜东, 秦 学, 周雷激*, 陈 路

(厦门大学 化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用分散聚合法以苯乙烯 (St) 为单体、偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为分散剂、乙醇和水的混合液为分散介质合成了聚苯乙烯微球, 再通过硝化反应与还原反应制成了粒径均匀, 稳定性好的氨基聚苯乙烯微球. 通过扫描电子显微镜、激光粒径分析仪对微球的外观形貌、单分散性分别进行表征, 并用电导滴定法测定了微球表面氨基含量. 结果表明, 所合成的氨基聚苯乙烯微球粒径在 $2\mu\text{m}$ 左右, 具有良好的单分散性且氨基含量较高.

关键词: 聚苯乙烯微球; 氨基; 分散聚合; 硝化

中图分类号: O 632.13

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)S2-0204-04

表面功能化的聚合物微球已受到越来越多的关注, 因为此类微球可以广泛应用于许多领域, 如生物化学和生物学、药理学、色谱柱填料及临床检验等. 至今, 已经制备了带有各种不同功能基团的聚合物微球, 这些基团包括羧基、羟基、氨基、乙烯基、偶氮基等. 这些表面功能化的聚合物微球可以用于固定和检测生物大分子, 比如抗体和酶等蛋白质^[1].

本文报道一种氨基聚苯乙烯微球的制备方法, 以构造适合微珠阵列芯片的敏感元件. 采用分散聚合法^[2-4]以苯乙烯 (St) 为单体、偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为分散剂、乙醇和水的混合液为分散介质合成了聚苯乙烯微球, 再通过硝化反应与还原反应^[5-7]制成了粒径均匀, 稳定性好的氨基聚苯乙烯微球. 采用扫描电子显微镜、傅立叶红外光谱仪、激光粒径分析仪对微球的外观形貌、表面官能团、单分散性分别进行表征, 并用电导滴定法^[8]测定了微球表面氨基含量. 结果表明, 所合成的微球具有良好的单分散性且氨基含量较高, 适合作为微珠阵列芯片的敏感元件.

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

苯乙烯 (St, 广东汕头市西陇化工厂), 使用前经减

压蒸馏; 偶氮二异丁腈 (AIBN, 天津市光复精细化工研究所), 使用前用无水乙醇重结晶; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 广东汕头市西陇化工厂); 连二亚硫酸钠 (化学纯, 北京百灵威化学技术有限公司). 其余试剂均为分析纯.

AVATAR 360N 型智能傅立叶近红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); LEO 1530 型场发射高分辨扫描电子显微镜 (日本 HITACHI 公司); CILAS-1064 型激光粒度仪 (法国 CILAS 公司); DDS-307 型电导率仪 (上海精密科学仪器有限公司).

1.2 方 法

1.2.1 聚苯乙烯 (PS) 微球的合成

首先将一定量的稳定剂聚乙烯吡咯烷酮溶解在一定比例的乙醇/水混合物中, 加入 250 mL 四口烧瓶中, 搅拌溶解, 将溶有引发剂偶氮二异丁腈的单体苯乙烯缓缓加入该烧瓶中. 将烧瓶置于 70°C 恒温油浴中, 通氮气及搅拌 (搅拌速度为 100 r/min) 条件下反应 12 h 将产物离心沉淀, 用乙醇和水各洗涤 3 次, 最后用旋转蒸发仪将溶剂蒸干, 得到白色粉末.

1.2.2 硝基聚苯乙烯 (PNS) 微球的制备

烧瓶中加入 1.0 g 聚苯乙烯微球, 取 10 mL 去离子水加入, 配制成 10% 聚苯乙烯乳液. 在 $45\sim 50^{\circ}\text{C}$ 水浴中高速搅拌下, 加入硫酸与硝酸比例为 3:2 的混合酸, 反应 1.5~2 h 将反应混合物注入去离子水中, 过滤, 并用水洗涤至 pH 值呈中性, 最后将产物晾干, 得到淡黄色粉末, 保存于冰箱.

1.2.3 氨基聚苯乙烯 (PAS) 微球的制备

取 0.5 g 硝基聚苯乙烯微球于烧瓶中, 在 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ 油浴中高速搅拌下, 加入 2 mol/L NaOH 溶液 30 mL, 加入 2 g 还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 反应 3.5~4 h 将反应

收稿日期: 2008-10-18

基金项目: 国家自然科学基金 (20775065, 20835005), 教育部高校博士点基金 (20070384023), 化学生物传感与计量学国家重点实验室 (湖南大学) 开放课题 (2006021), 国家自然科学基金人才培养基金 (J0630429) 资助

* 通讯作者: lizhou@xmu.edu.cn

混合物过滤,并用去离子水洗至 pH 值为中性,最后将产物晾干,得到黄色粉末,保存于冰箱.

1.2.4 聚合物微球的结构和性质测定

用场发射高分辨扫描电子显微镜观察微球形态,红外光谱仪测定微球表面官能团性质,激光粒径分析仪测定微球粒径分布.

1.2.5 氨基聚苯乙烯微球表面氨基含量的测定

利用电导滴定法测定微球表面的氨基含量. 首先称取 0.01 g 左右 PAS 微球于烧杯中,加入 50 mL 0.001 mol/L 盐酸搅拌混匀,随后用 0.01 mol/L NaOH 溶液滴定,记录 NaOH 溶液的消耗体积及电导率仪读数. 作电导率~NaOH 消耗体积图,计算 PAS 微球表面氨基含量.

2 结果与讨论

2.1 3种微球的扫描电子显微镜图

分别将表面无官能团的聚苯乙烯微球、硝基聚苯乙烯微球和氨基聚苯乙烯微球用场发射高分辨扫描电子显微镜进行观察. 图 1a 所示的是 PS 微球的 SEM 图片,可以看出,PS 微球具有良好的球形度并且单分散性好,这为 PS 微球的进一步硝基化和氨基化奠定了可靠的基础. 图 1b 和图 1c 分别是 PNS 和 PAS 微球的 SEM 图片,PS 微球在经过氧化性和腐蚀性极强的混合酸硝化之后,仍然保持了较好的球形度,结构和形态没有遭到破坏,且分散性很好. 此外强还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 也没有对微球的结构和形态产生影响,PAS 微球的球形度和分散性依然很好.

2.2 3种微球的红外光谱图

分别测定表面无官能团的聚苯乙烯微球、硝基聚苯乙烯微球和氨基聚苯乙烯微球的红外光谱. 通过比较后发现,PNS 微球的红外谱图上,比 PS 微球的明显增加了 $1\,520\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,345\text{ cm}^{-1}$ 的两处明显的特征吸收峰,分别对应的是苯环上 $-\text{NO}_2$ 的反对称和对称伸缩振动吸收峰,证明 PS 微球经过硝化反应后表面连接

上了硝基基团. 而对比 PNS 微球和 PAS 微球的红外谱图,可以看到 PAS 微球的谱图上 $1\,520\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,345\text{ cm}^{-1}$ 的两处 $-\text{NO}_2$ 特征吸收峰强度明显减小,而且 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右的 $\text{X}-\text{H}$ 伸缩振动区域的吸收峰强度明显增大,说明 PNS 微球表面的 $-\text{NO}_2$ 被还原为 $-\text{NH}_2$.

2.3 3种微球的粒径分布

运用激光粒径分析仪,分别测定表面无官能团的聚苯乙烯微球、硝基聚苯乙烯微球和氨基聚苯乙烯微球的粒径分布,结果如表 1 所示. 其中,合成的聚苯乙烯微球的平均粒径为 $1.93\text{ }\mu\text{m}$,微球的单分散性较好. 经过硝化后得到的硝基聚苯乙烯微球的平均粒径为 $1.97\text{ }\mu\text{m}$,较聚苯乙烯微球的稍大. 氨基聚苯乙烯微球的平均粒径为 $1.96\text{ }\mu\text{m}$,与硝基微球的基本相同,表明硝基还原为氨基不影响微球的粒径.

表 1 3种微球的粒径测定结果

Tab 1 Diameter measurement of three types of microspheres (μm)

样品名称	10% 粒径	50% 粒径	90% 粒径	平均粒径
PS 微球	1.36	1.84	2.65	1.93
PNS 微球	1.31	1.88	2.81	1.97
PAS 微球	1.30	1.87	2.79	1.96

2.4 氨基聚苯乙烯微球表面氨基含量的测定

用电导滴定法测定氨基聚苯乙烯微球表面氨基含量. 加入过量的盐酸与 PAS 微球表面的氨基反应形成盐酸盐,随后用 NaOH 溶液对混合液进行滴定. NaOH 首先与溶液中的过量盐酸发生中和反应,电导率由于 H^+ 的中和而迅速减小,当过量的 HCl 被 NaOH 完全中和时,电导率降至最小. 然后 NaOH 溶液再中和微球表面的盐酸盐 $\text{R}-\text{NH}_3\text{Cl}$ 这一滴定过程的电导率基本保持不变,因此出现第一个转折点. 当 NaOH 溶

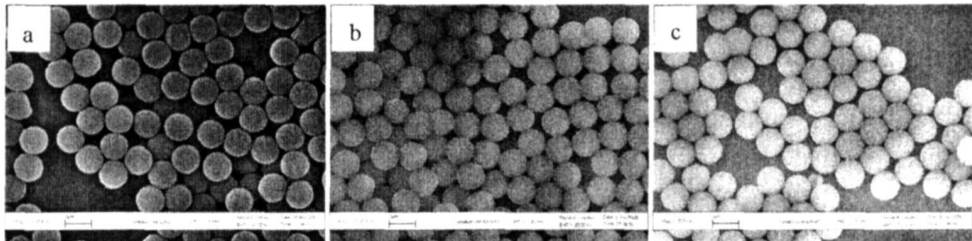


图 1 聚苯乙烯微球的 SEM 图
a 表面无官能团的聚苯乙烯微球; b 硝基聚苯乙烯微球; c 氨基聚苯乙烯微球

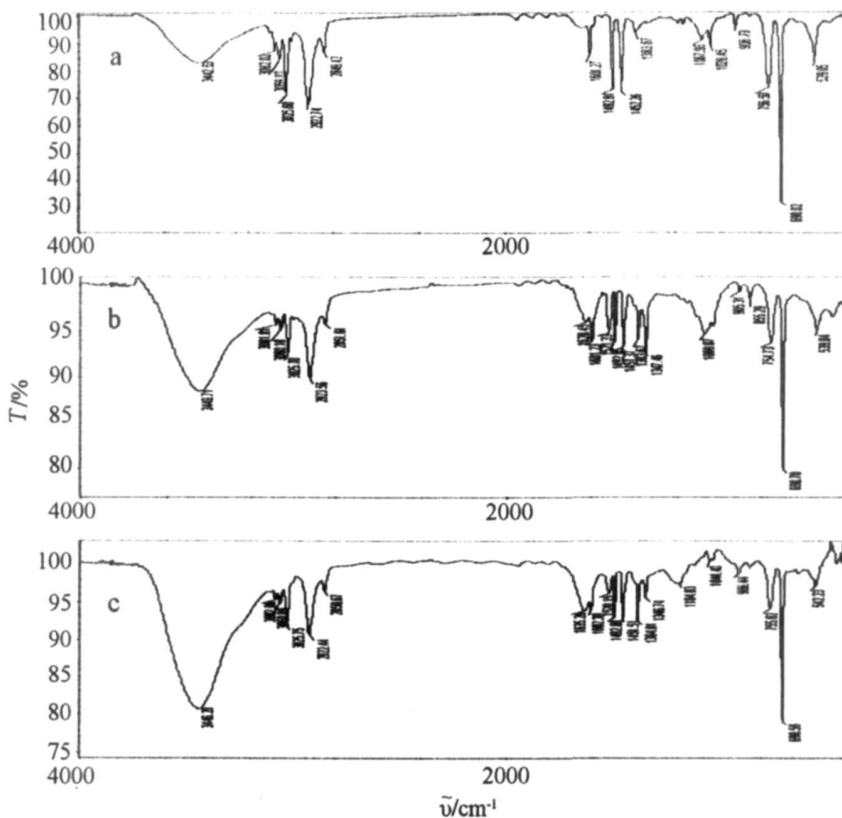


图 2 聚苯乙烯微球的红外谱图

a 表面无官能团的聚苯乙烯微球; b 硝基聚苯乙烯微球; c 氨基聚苯乙烯微球

Fig 2 FT-IR spectrum s of polystyrene microspheres

液与微球表面的盐酸盐 $R-NH_3Cl$ 反应完成时, 电导率又由于过量的 $NaOH$ 加入而迅速增大, 出现第二个转折点. 电导滴定曲线如图 3 所示. 两个转折点间的 $NaOH$ 用量相当于 PAS 微球表面氨基的含量. 由此测得氨基聚苯乙烯微球表面的氨基含量为 0.414 mmol/g

聚苯乙烯微球, 再通过硝化反应和还原反应对聚苯乙烯微球表面进行官能团修饰, 制得了氨基聚苯乙烯微球. 该方法试剂易得, 操作简便. 通过各种手段表征后证明得到的氨基聚苯乙烯微球单分散性好, 球形度高, 氨基含量高并且性质稳定.

致谢: 实验工作得到了厦门大学化学系姜艳霞老师、郑明森老师的仪器支持, 特此致谢!

参考文献:

- [1] 周其风, 胡汉杰. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] Guo W L, Wang J, Liang T X. Preparation of microsized crosslinked microspheres by dispersion copolymerization of polystyrene/polyethylene glycol 200-dimethacrylate [J]. Journal of University of Science and Technology, 2006, 13(4): 380-384.
- [3] Hong J, Hong C K, Shin S E. Synthesis of polystyrene microspheres by dispersion polymerization using poly(vinyl alcohol) as a steric stabilizer in aqueous alcohol media [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemistry, 2007, 302-225.

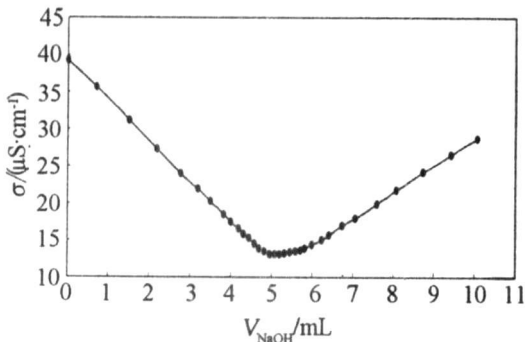


图 3 电导滴定曲线图

Fig 3 Conductometric titration curve

2.5 结 论

本文采用分散聚合合成了粒径在 $2 \mu\text{m}$ 左右的

- [4] 曹同玉, 戴兵, 戴俊燕, 等. 单分散、大粒径聚苯乙烯微球的制备 [J]. 高分子学报, 1997(2): 158–165
- [5] 刘有初, 董光皎, 赵允琪. 免疫载体-重氮化聚苯乙烯乳剂的制备 [J]. 中国生物医学工程学报, 1986, 5(1): 67–70
- [6] Liu Y C, Dong G J, Zhao Y C. Preparation of diazotized polystyrene latex and its use in agglutination assays [J]. Journal of Immunological Methods, 1989, 124: 159–163
- [7] Covolan V L, Mei L H J, Rossi C L. Chemical modifications on polystyrene latex: preparation and characterization for use in immunological applications [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1996, 8: 44–50
- [8] 贾之慎, 李秀玲. 酸碱电导滴定法测定壳聚糖脱乙酰度 [J]. 分析化学, 2002, 30(7): 846–848

Preparation and Characterization of Amino Microbeads

HUANG Weidong, QIN Xue, ZHOU Leiji*, CHEN Lu

(Department of Chemistry, Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In this paper, preparation and characterization of monodisperse polystyrene microspheres are presented. The beads were synthesized by the dispersion copolymerization. The characterization of bead monodispersity, particulate size distribution and the amount of amino groups were achieved by using the approaches such as TEM, granularity analyzer and FTIR, et al. The results showed that the prepared microspheres had good qualities in monodispersity and high amino contents on their surface.

Key words polystyrene microbead; amino; dispersion polymerization; nitration