

Preparation and Effects of Polystyrene Microspheres by Dispersion Polymerization*

Long Zhou, Jinhui Dai[#], Fei Zhan

Ocean University of China, Qingdao
Email: [#]daijh1@ouc.edu.cn

Received: Dec. 13th, 2012; revised: Dec. 29th, 2012; accepted: Jan. 4th, 2013

Abstract: Polystyrene microspheres sized in sub micron were prepared by a dispersion polymerization with PVP as dispersant, H₂O and ethanol as reaction medium, AIBN as initiator. The effects of H₂O-ethanol ratio, string speed and amount of styrene, AIBN and PVP on particle size and distribution were discussed. Results show that PS spheres size could be preliminarily control. The component of reactant is the main effect of size and distribution, meanwhile, spin rate only effects sphere size.

Keywords: Dispersion Polymerization; Polystyrene Microsphere; Particle Size Distribution

分散聚合制备聚苯乙烯微球及影响因素研究*

周 琰, 戴金辉[#], 展 飞

中国海洋大学, 青岛
Email: [#]daijh1@ouc.edu.cn

收稿日期: 2012年12月13日; 修回日期: 2012年12月29日; 录用日期: 2013年1月4日

摘 要: 以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 水及无水乙醇为反应介质, 偶氮二异丁腈引发剂, 采用分散聚合的方法, 制备出了一系列亚微米级的 PS 微球, 分析了单体、引发剂、分散剂的用量, 反应介质组成和搅拌速度对产物粒径及粒径分布的影响。结果表明, 利用分散聚合, 初步实现了 PS 粒径的可控, 反应物组成对微球粒径及分布起主要作用, 而搅拌速率只对微球粒径有影响, 对粒径分布影响不大。

关键词: 分散聚合; 聚苯乙烯微球; 粒径分布

1. 引言

聚苯乙烯微球具有比表面积大, 吸附作用强, 热处理时收缩等优点, 因此广泛应用与新型功能材料的制备中。通常聚苯乙烯微球的制备采用乳液聚合^[1,2]及悬浮聚合^[3]的方法, 前者制备的微球虽然单分散性较好, 但微球粒径很难接近微米级; 后者可合成粒径较大的微球, 但单分散性较差, 难以满足作为模板材料的要求。分散聚合^[4-6]通常是指将单体溶于分散介质中, 借助其立构稳定作用使制备的微球能稳定存于乳

液中的一种聚合方法。在反应开始前, 单体、分散剂和引发剂溶解在介质中, 形成均相体系; 当温度升至反应温度后, 引发剂分解成自由基, 并引发聚合, 生成溶于介质的齐聚物; 当达到临界链长时, 齐聚物从介质中沉析出, 并吸附分散剂或共分散剂到其表面, 形成稳定的核; 生成的核从连续相中吸收单体和自由基, 形成被单体溶胀的颗粒, 并在其内部进行聚合反应, 直到单体耗尽。

目前利用分散聚合法制备粒径可控的亚微米级 PS 微球的报道较少^[7,8], 因此, 本文以减压蒸馏过的苯乙烯(St)为单体, 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为分散

*基金项目: 山东省科技发展计划项目(2009GG10003039)。

[#]通讯作者。

剂, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 水及乙醇为反应介质, 详细探讨了单体用量、引发剂浓度、分散剂用量、反应介质组成、搅拌速率对微球球径及表面形貌的影响。

2. 实验部分

2.1. 药品

实验中所用的苯乙烯单体(St, 天津永大化学试剂有限公司)分析纯, 经蒸馏水及 0.1 M 的 NaOH 溶液反复清洗后, 减压蒸馏备用; 引发剂偶氮二异丁腈(AIBN, 天津大茂化学试剂厂)分析纯, 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, 天津大茂化学试剂厂)分析纯; 无水乙醇(EtOH, 天津广成化学试剂有限公司)分析纯; 实验中所用的蒸馏水均为二次蒸馏水。

2.2. 聚苯乙烯微球的制备

将分散剂 PVP 溶解到反应介质中, 一起加入 250 ml 的三口烧瓶中, 在 70℃ 的水浴中以 300 r/min 的速率搅拌 30 min; 将引发剂溶解到蒸馏后的 St 单体中, 滴加至反应体系中, 调节搅拌速率并密封反应体系, 持续反应 8 h。

2.3. 测试与表征

采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜对所制得的 PS 微球的粒径及粒径分布进行测定。以每组图片中的 100 个微球为基准, 测算微球的平均粒径及粒径分布, 公式如下:

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (1)$$

$$\delta = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d)^2}{(n-1)} \right]^{0.5} \quad (2)$$

$$f_s = \delta/d \quad (3)$$

式中: δ 为标准方差; d_i 为单个粒子的直径; d 为粒子的平均直径; n 为粒子数目, f_s 为分散系数。

3. 结果讨论

不同的聚合条件, 对 PS 微球的粒径及分布有着极大地影响。本文详细研究了单体、分散剂、引发剂用量, 反应介质组成及搅拌速率对分散聚合产物粒径

大小及粒径分布的影响, 并确定了制备单分散性良好的 PS 微球的工艺条件。

3.1. PS 微球的表面形貌

图 1 为不同粒径的亚微米级 PS 微球的扫描电镜照片, 放大倍数均为 10,000 倍, 其中(a)~(e)对应的微球平均粒径分别为 600 nm, 660 nm, 700 nm, 750 nm, 800 nm。从图中可以看出所制备的微球球形度良好, 表面光滑, 无破损和缺陷。

3.2. 初始单体浓度的影响

St 的初始浓度对所制备的微球球径具有极大的影响, 实验中将 AIBN 及 PVP 的用量固定, 通过改变 St 的用量, 观察球径的变化, 具体配方见表 1, 平均粒径及分布见图 2。

结果表明, 随着单体用量的增加, 微球粒径明显增大, 而粒径分布先变窄后变宽; 在一定单体用量的范围内, 能得到粒径分布均一的 PS 微球。这可能是由于当分散剂用量一定时, 体系中的成核数目是一定的, 单体用量过少, 可能会造成部分核无法获得足够的单体, 导致粒径分布变宽、平均粒径减小; 而随着单体用量的增加, PS 微球粒径不断增大, 单个球表面

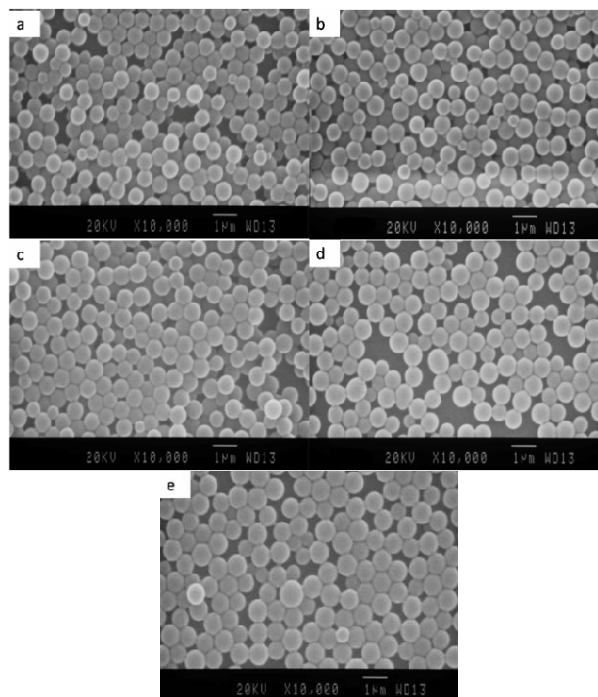


Figure 1. SEM of polystyrene microsphere
图 1. PS 微球扫描电镜照片

Table 1. Synthetic formulation (one)
表 1. 分散聚合制备聚苯乙烯微球配方(一)

配方	St /ml	AIBN /g	PVP /g	EtOH /ml	H ₂ O /ml	时间 /h	转速 /r/min	温度 /°C	d _i /nm
1	3	0.343	2.0	110	40	8	350	70	610
2	7	0.343	2.0	110	40	8	350	70	690
3	11	0.343	2.0	110	40	8	350	70	740
4	15	0.343	2.0	110	40	8	350	70	850
5	19	0.343	2.0	110	40	8	350	70	970

Table 2. Synthetic formulation (two)
表 2. 分散聚合制备聚苯乙烯微球配方(二)

配方	St /ml	AIBN /g	PVP /g	EtOH /ml	H ₂ O /ml	时间 /h	转速 /r/min	温度 /°C	d _i /nm
6	11	0.206	2.0	110	40	8	350	70	550
7	11	0.241	2.0	110	40	8	350	70	600
8	11	0.274	2.0	110	40	8	350	70	670
9	11	0.301	2.0	110	40	8	350	70	710
10	11	0.343	2.0	110	40	8	350	70	740
11	11	0.378	2.0	110	40	8	350	70	760
12	11	0.343	2.0	110	40	8	350	70	800

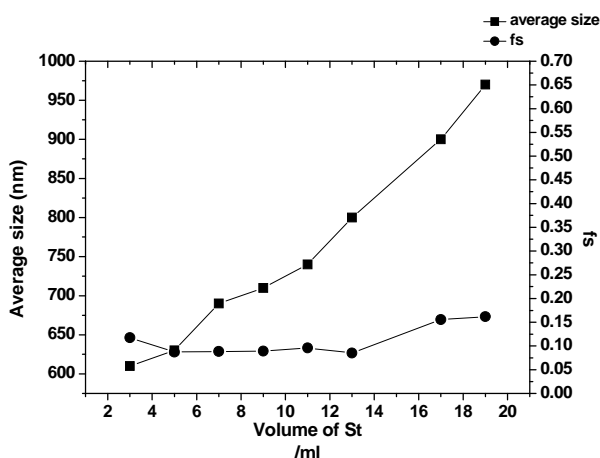


Figure 2. The effect of styrene's volume on diameter and distribution of PS sphere
图 2. St 用量对 PS 微球粒径及粒径分布的影响

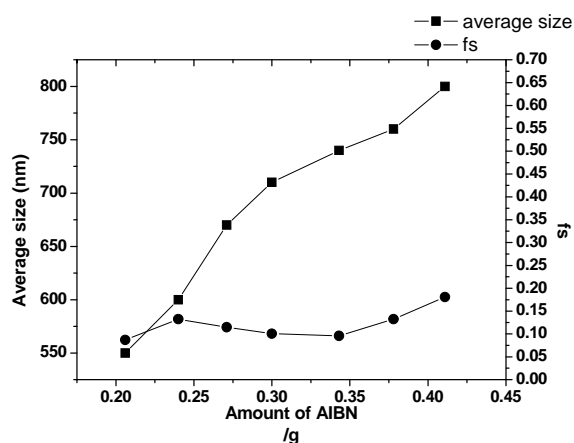


Figure 3. The effect of AIBN's quality on diameter and distribution of PS sphere
图 3. AIBN 用量对 PS 微球粒径及粒径分布的影响

吸附的分散剂的量减少,即微球处于不稳定的状态,可能会导致微球之间相互粘接,致使微球粒径增大。但过多的单体会使聚合反应的起始反应速率变大,产生大量的副产物,造成核的捕捉率相对下降,导致二次成核,引起粒径分布变宽。从图 2 中看,制备粒径均一性较好的 PS 微球的适宜 St 用量范围为 5 ml~13 ml。

3.3. 引发剂用量的影响

引发剂的用量对分散聚合的反应速率及 PS 微球粒径具有重要的影响,一般来说,引发剂用量越大,反应速率越快,得到的微球粒径分布越宽。如图 3 及表 2 所示。

从图 3 中可明显的看出随着引发剂用量的增加,微球的平均粒径增大,分布变宽。这可能是由于随着引发剂用量的增加,反应初期活性链数目增多,有利于链之间相互缠绕,致使反应速率加快,粒径增大。但反应速率过快会导致二次成核或多次成核,引起粒径分布变宽。因此从图 3 中可知,制备单分散性较好

的 PS 微球合适的 AIBN 用量在 0.3 g~0.35 g 之间。

3.4. 分散剂用量的影响

分散聚合^[9]是通过分散剂的空间位阻(立构稳定)作用而使体系达到稳定的。本实验中采用极性分散剂 PVP,配方如表 3 所示,从图 4 中可以看出随着分散剂用量的增加,所得 PS 微球的粒径减小,粒径分布先变窄后变宽。

这可能是由于当分散剂量不足时,PVP 对体系所起的稳定作用较弱,即每个微球所吸附的分散剂量不足,容易引起聚合物粒子间的相互粘结,得到球径较大的 PS 微球;而当分散剂用量增加时,提高了粒子结合分散剂的速度,使次级粒子达到分散的时间变短,次级粒子数目明显增多,致使平均粒径变小,同时保证了微球的分散性;随着分散剂用量的进一步增加,反应体系粘度过大,可能会阻碍形核与微球生长,导致分散度变宽。因此,在本文采用的体系中,分散剂的适宜用量范围在 1.5 g~2.5 g 间。

Table 3. Synthetic formulation (three)
表 3. 分散聚合制备聚苯乙烯微球配方(三)

配方	St /ml	AIBN /g	PVP /g	EtOH /ml	H ₂ O /ml	时间 /h	转速 /r/min	温度 /°C	d _i /nm
13	11	0.343	1.0	110	40	8	350	70	810
14	11	0.343	1.5	110	40	8	350	70	800
15	11	0.343	2.0	110	40	8	350	70	740
16	11	0.343	2.5	110	40	8	350	70	630
17	11	0.343	3.0	110	40	8	350	70	600
18	11	0.343	3.5	110	40	8	350	70	530
19	11	0.343	4.0	110	40	8	350	70	520

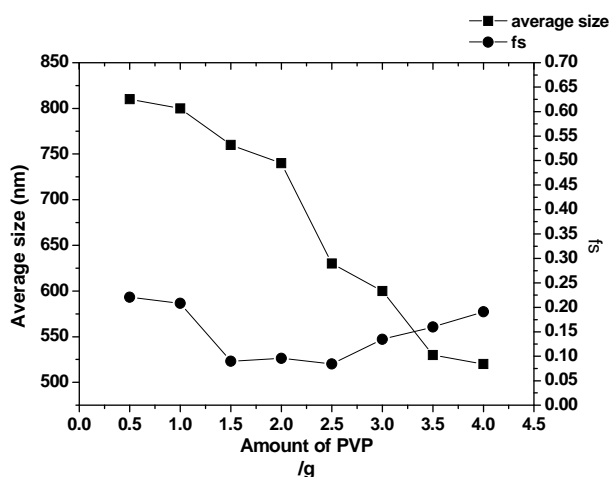


Figure 4. The effect of PVP's quality on diameter and distribution of PS sphere
图 4. PVP 用量对 PS 微球粒径及粒径分布的影响

3.5. 反应介质组成的影响

反应介质组成对分散聚合产物的影响主要表现在其对聚合物链的溶解性的影响。从文献^[10,11]中得知,反应介质溶解度参数与苯乙烯溶解度参数越相近,所得 PS 微球粒径越大。从实验中得知,单一及混合反应介质在相同的分散剂用量下,所得的微球粒径及分布有较大的差别。本文采用乙醇及二次蒸馏水以不同的比例组成反应介质,制得的微球粒径分布在 500 nm~1900 nm 间,配方及结果见表 4。

这可能是由于水含量的增加降低了体系对 PS 的溶解性,加快了聚合物链的沉降速率,导致次级粒子增多,致使微球的粒径减小;同时,由于水的存在对微球成核具有显著的影响,具体表现为反应体系由均一的无色澄清溶液变为白色乳液的时间随水量的增加明显变短。由于水的加入对 PVP 的溶解度影响不大,但对 PS 的溶解度远小于乙醇,因此整体而言相

当于降低了溶于乙醇的 PVP 的浓度,从而导致微球的粒径分布变宽。从图 5 中可以看出,制备分散性较好的 PS 微球所用介质的水醇比应小于 2/5。

3.6. 搅拌速率的影响

反应过程中的搅拌速率对产物的粒径及其分布有重要的影响,一般来说搅拌速率越大,产物粒径越小。这一结论基本与实验结果一致,图 6 中可以看出,随着搅拌速率的增加,PS 微球的粒径呈现先增后减的趋势,而分散度变化不大,配方见表 5。

Table 4. Synthetic formulation (four)
表 4. 分散聚合制备聚苯乙烯微球配方(四)

配方	St /ml	AIBN /g	PVP /g	EtOH /ml	H ₂ O /ml	时间 /h	转速 /r/min	温度 /°C	d _i /nm
20	11	0.343	2.0	150	0	8	350	70	1860
21	11	0.343	2.0	110	40	8	350	70	740
22	11	0.343	2.0	75	75	8	350	70	470
23	11	0.343	2.0	40	110	8	350	70	结块
24	11	0.343	2.0	0	150	8	350	70	结块

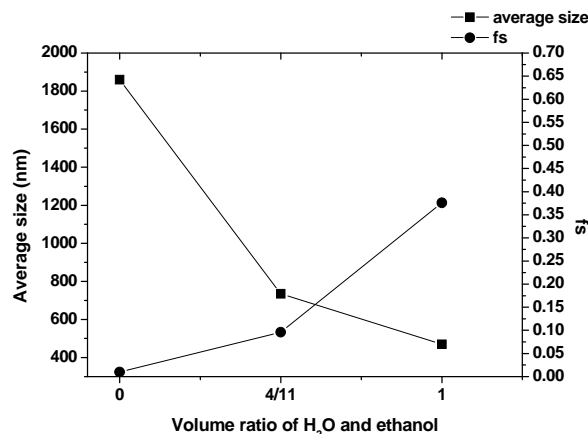


Figure 5. The effect of the components of reaction medium on PS sphere diameter and distribution
图 5. 反应介质组成对 PS 微球粒径及粒径分布的影响

Table 5. Synthetic formulation (five)
表 5. 分散聚合制备聚苯乙烯微球配方(五)

配方	St /ml	AIBN /g	PVP /g	EtOH /ml	H ₂ O /ml	时间 /h	转速 /r/min	温度 /°C	d _i /nm
25	11	0.343	2.0	110	40	8	200	70	750
26	11	0.343	2.0	110	40	8	250	70	800
27	11	0.343	2.0	110	40	8	300	70	880
28	11	0.343	2.0	110	40	8	350	70	740
29	11	0.343	2.0	110	40	8	400	70	720
30	11	0.343	2.0	110	40	8	450	70	650
31	11	0.343	2.0	110	40	8	500	70	600

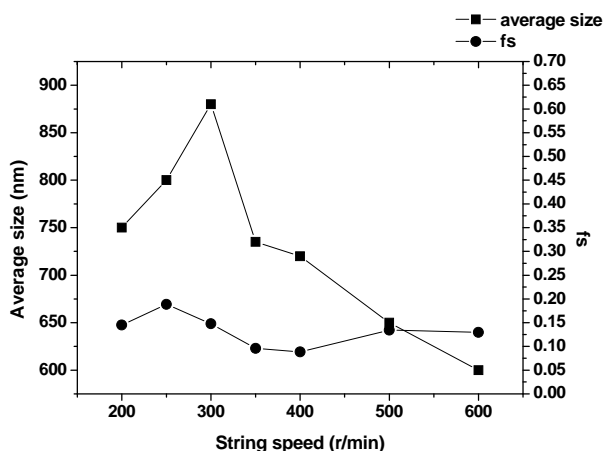


Figure 6. The effect of string speed on diameter and distribution of PS sphere

图 6. 搅拌速率对 PS 微球粒径及粒径分布的影响

这可能是由于当搅拌速率过慢时，体系初始反应速率低，即形核阶段的时间较长，8 h 停止反应时，聚合物微球的生长并不完全，表现为粒径略小；而随着搅拌速率的提升，形核速率逐步增大，在适当的速率范围内，成核后核与核之间相互捕获的过程不易受到反应介质分子相互碰撞的影响，保证了齐聚物及死聚合物链从均相体系中析出，并结合分散剂而稳定存在，表现为粒径增大；而搅拌速率过高，虽然反应初期速率高，能形成大量的聚合物核，并使其相互碰撞的几率大大增加，但过高的搅拌速率，会引起齐聚物自由基链的断裂，导致球径变小。

4. 结论

1) 采用分散聚合法制备了粒径分布在 600 nm~1000 nm 的 PS 微球，并在一定程度上实现了粒径的可控

2) 随着单体用量的增加，微球粒径增大，但粒径分布先变宽后变窄；AIBN 用量的增大会使 PS 微球的粒径增大，分布变宽；PVP 量的增加会使微球粒径明显下降，粒径分布先窄后宽；反应介质中水量的增加

会明显降低 PS 微球的粒径，并使粒径分布范围变宽；搅拌速率对 PS 微球粒径的分布影响不大。

3) 确定了制备分散性较好的亚微米级 PS 微球的工艺条件：单体用量 5 ml~13 ml，AIBN 用量 0.3 g~0.35 g，PVP 用量 1.5 g~2.5 g，反应介质水醇比小于 2/5(250 ml 烧瓶，反应介质总体积 150 ml)。

参考文献 (References)

- [1] J. L. Gu, K. Cao and Y. Huang. Preparation of monodisperse micron-size polystyrene particles by emulsifier-free emulsion polymerization. *China Synthetic Rubber Industry*, 2004, 27(4): 213-216.
- [2] Q. Cai, H. Zhong and Q. Zhang. Research on preparation of monodisperse magnetic PS microsphere by emulsion polymerization. *China Plastics Industry*, 2007, 35(4): 12-15.
- [3] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 化学工业出版社, 1999.
- [4] Y. Y. Lu. Dispersion polymerization of styrene in ethanol monomer partition behavior and locus of polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1988, 8(26): 1187-1203.
- [5] X. Hou, B. Gao and Z. G. Zhang. Monodisperse micron-sized polyacrylamide particles synthesized by dispersion polymerization. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2007, 3(25): 277-283.
- [6] H. Qi, W. Hao and H. Xu. Synthesis of large-sized monodisperse polystyrene microspheres by dispersion polymerization with dropwise monomer feeding procedure. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 2(287): 243-248.
- [7] Q. Q. Liu, L. Wang and A. G. Xiao. Controllable preparation of monodisperse polystyrene microsphere with different sizes by dispersion polymerization. *Macromolecular Symposia*, 2008, 1(261): 113-120.
- [8] N. Yu, C. J. Liu, Y. Shan, et al. Preparation of size controllable monodispersed polystyrene microspheres. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 4: 351-354.
- [9] P. Liang, Z. Meng and Z. Jiang. Investigation of stabilizer-free dispersion polymerization process of styrene and maleic anhydride copolymer microspheres. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 24(48): 5652-5658.
- [10] J. H. Hong, C. K. Hong and S. E. Shim. Synthesis of polystyrene microsphere by dispersion polymerization using poly (vinyl alcohol) as a steric stabilizer in aqueous alcohol media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 1-3(302): 225-233.
- [11] X. Zhang, S. H. Shen and L. Y. Fan. Uniform polystyrene particles by dispersion polymerization in different dispersion medium. *Polymer Bulletin*, 2008, 1(61): 19-26.