

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.013

微波辐射无皂乳液聚合法制备 PS 微球

贾慧灵^{1,2,3}, 梁梦颢^{1,2,3}, 吴锦绣^{2,3,4}, 谭心¹, 胡金豹¹

(1. 内蒙古科技大学机械工程学院, 内蒙古包头 014010; 2. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古包头 014010; 3. 内蒙古自治区稀土湿法冶金与轻稀土重点实验室, 内蒙古包头 014010; 4. 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古包头 014010)

摘要: 采用无皂乳液聚合法制备聚苯乙烯 (PS) 微球, 以微波辐射加热方式代替传统油浴或水浴加热方式, 研究了聚合体系中引发剂过硫酸钾的浓度、交联剂二乙烯苯与稳定剂 α -甲基丙烯酸的体积比、微波功率大小对 PS 微球形貌、粒径及其分布的影响。结果表明, 较传统加热方式, 微波辐射加热方式极大地改善了 PS 微球的球形度和表面形貌。PS 微球粒径随着引发剂浓度的增加呈现减小的趋势, 随着交联剂与稳定剂体积比及微波功率的增加均呈现先减小后增大的趋势。当引发剂浓度为 6.06×10^{-3} mol/L、交联剂与稳定剂体积比为 2:1、微波辐射功率为 300 W 时所制备的 PS 微球表面光滑、球形度高、粒径分布均匀, 平均粒径约为 240 nm。PS 微球表面带负电荷且分散性良好, 并通过 Hertz 接触理论计算得到 PS 微球的压缩弹性模量约为 2.75 GPa。

关键词: 聚苯乙烯; 微波辐射; 无皂乳液聚合; 粒径分布; 压缩弹性模量

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0073-07

Process of PS Microspheres by Soap-Free Emulsion Polymerization under Microwave Irradiation

Jia Huiling^{1,2,3}, Liang Menghao^{1,2,3}, Wu Jinxiu^{2,3,4}, Tan Xin¹, Hu Jinbao¹

(1. College of Mechanical Engineering, Inner Mongolia University of Sciences and Technology, Baotou 014010, China; 2. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, China; 3. Inner Mongolia Key Laboratory of Rare Earth Hydrometallurgy and Light Rare Earth Application, Baotou 014010, China; 4. College of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Polystyrene (PS) microsphere was prepared by soap-free emulsion polymerization. Microwave radiation heating method was used to replace the traditional oil bath or water bath heating method. The effects of concentration of initiator potassium persulfate, the volume ratio of crosslinking agent divinylbenzene to stabilizer α -methacrylic acid, and microwave power on the morphology, particle size and distribution of PS microsphere were studied in polymerization system. The results show that compared with the traditional heating method, the sphericity and surface morphology of PS microsphere are significantly improved by microwave heating. The particle size of PS microsphere decreases with the increase of initiator concentration, and decreases first and then increases with the increase of volume ratio of crosslinking agent to stabilizer, and microwave power. When the initiator concentration is 6.06×10^{-3} mol/L, the volume ratio of crosslinking agent to stabilizer is 2:1 and the microwave radiation power is 300 W, the PS microsphere has smooth surface, high sphericity and uniform particle size distribution. The average particle size is about 240 nm. The surface of PS microsphere is negatively charged and has good dispersion. The compressive modulus of elasticity of PS microsphere is about 2.75 GPa, which is calculated by Hertz contact theory.

Keywords: polystyrene; microwave radiation; soap-free emulsion polymerization; particle size distribution; compressive modulus of elasticity

聚苯乙烯 (PS) 微球具有吸附性强、凝集作用大、比表面积大及表面反应能力强等优点^[1], 在生物工 程、光学材料、化工等领域已有广泛的应用^[2-4]。PS 微球常用的制备方法包括乳液聚合法、分散聚合法、

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51965053, 61765012), 内蒙古自然科学基金项目 (2018MS02016)

通信作者: 贾慧灵, 教授, 主要从事高分子材料制备及性能研究

收稿日期: 2022-01-12

引用格式: 贾慧灵, 梁梦颢, 吴锦绣, 等. 微波辐射无皂乳液聚合法制备 PS 微球 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):73-79, 95.

Jia Huiling, Liang Menghao, Wu Jinxiu, et al. Process of PS microspheres by soap-free emulsion polymerization under microwave irradiation[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):73-79, 95.

无皂乳液聚合法、种子聚合和悬浮聚合等方法^[5-6]。其中,无皂乳液聚合法在制备单分散性良好的聚合物微球方面具有独特的优势^[7-8]。无皂乳液聚合是指在聚合反应过程中不加入乳化剂或加入浓度低于临界胶束浓度的微量乳化剂的乳液聚合过程,该工艺具有生产成本低、合成过程简单、后处理简洁等优点,所制备的微球表面洁净、粒径均匀^[9-10]。

洪秀秀^[11]采用无皂乳液聚合法,以水浴加热的方式制备出分散性良好的PS微球,并指出微球粒径随着单体用量及反应体系离子强度的增大而增大,随着引发剂浓度的增加而减小,且随聚合温度升高而先增大后减小。李玉等^[12]通过加入微量乳化剂或 β -环糊精对无皂乳液聚合法进行了改进,制备出粒径在300 nm左右的单分散PS微球,并指出 β -环糊精的加入可大幅缩短反应时间。袁媛^[13]将可逆加成-断裂链转移自由基和无皂乳液聚合法相结合,采用油浴加热方式制备出表面带有“活性”位点的PS微球,研究了反应时间、温度及过硫酸钾(KPS)与二乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BDC)投料比等因素对PS微球的影响。然而,无论是水浴或是油浴加热均是通过热传导的方式使得反应溶液升温,这会导致反应溶液存在受热不均的情况,且传统加热方式下沸腾法无皂乳液制备的PS微球表面凹凸不平、球形度极差^[14]。微波辐射反应具有加热速率快、转化率高、能耗低等优点^[15]。近年来,采用微波辐射加热的方式已开始应用于聚合研究领域中,如微波辐射乳液聚合、微波辐射分散聚合^[15-16],易昌凤等^[17]、邓字巍等^[18]采用分散聚合法以微波辐射加热的方式制备了粒径在200~500 nm的单分散PS微球,并指出微波辐射加热得到的微球粒径及单分散性要优于常规加热制备的微球。

笔者采用无皂乳液聚合法,旨在改善采用沸腾无皂乳液聚合法制备PS微球时,微球表面形貌不光滑且球形度极差的情况。以微波加热方式代替传统油浴或水浴加热方式,研究了引发剂浓度、交联剂与稳定剂用量及微波功率大小对PS微球粒径及形貌的影响,分析了不同工艺条件下PS微球表面Zeta电位,确定了最优工艺条件下制得的PS微球的力学性能。为制备出表面形貌良好、单分散性分布的PS微球提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

苯乙烯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,天津市化学试剂三厂;

二乙烯苯($C_{10}H_{10}$)、 α -甲基丙烯酸($C_4H_6O_2$)、

KPS:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

去离子水(H_2O):自制。

1.2 仪器及设备

微波仪:MEBT-III型,北京纽比特科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50型,美国赛默飞世尔科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):SIGMA500型,德国卡尔蔡司公司;

激光粒度仪:LS230型,美国贝克曼库尔特有限公司;

Zeta电位分析仪:Zetasizer Nano ZS ZEN3600型,英国马尔文仪器有限公司;

原子力显微镜:Cyper ES型,美国牛津仪器公司。

1.3 PS微球的制备

量取90 mL去离子水、20 mL苯乙烯、2 mL二乙烯苯、1 mL α -甲基丙烯酸依次加入到500 mL带有冷凝管及磁力搅拌装置的三口烧瓶中,超声分散15 min后置于微波仪中,在温度100℃、磁力搅拌转速为970 r/min的情况下加热至沸腾,15 min后加入0.2 g引发剂KPS(需先溶于10 mL去离子水中),反应2 h后得到PS微球乳液。

1.4 样品表征

FTIR分析:分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$;

SEM表征:将样品涂在导电胶上做喷金处理,对样品表面形貌、粒径尺寸及分散性进行观察;

粒径测试:将样品超声分散在无水乙醇中,采用激光粒度仪按照GOST R 8.777-2011测定样品粒径,计算粒径分布宽度(R)= $[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$, D_{50} 表示样品的累计粒度分布达到50%时所对应的粒径,被称为中心粒径,用来表示粉体的平均粒度, D_{90} 则表示样品的累计粒度分布达到90%时所对应的粒径,用来表示粉体粗端的粒度, D_{10} 表示样品的累计粒度分布达到10%时所对应的粒径;

微球表面电势用电位分析仪测定;

力-位移曲线测定:采用原子力显微镜,用NanoScope Analysis软件分析力-位移曲线的数据;

压缩弹性模量按照 GB/T 1041-2008 测试,根据 Hertz 接触模型计算。

2 结果与讨论

2.1 PS 微球的 FTIR 分析

PS 微球的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 1603.1 , 1493.8 cm^{-1} 和 1451.5 cm^{-1} 为苯环上 C=C 的伸缩振动峰, 3084.2 , 3062.7 cm^{-1} 和 3025.3 cm^{-1} 为苯环上不饱和 C—H 的伸缩振动峰, 2927.1 , 2855.2 cm^{-1} 分别为烷烃类 C—H 的反称与对称伸缩振动峰, 757.2 cm^{-1} 和 698.9 cm^{-1} 为单取代苯环 C—H 面外弯曲振动峰, 而 1068.4 cm^{-1} 和 1026.1 cm^{-1} 为单取代苯环 C—H 的面内弯曲振动峰, 542.4 cm^{-1} 为乙烯化合物的 C=C 的扭曲振动峰, 这些特征峰的出现说明苯乙烯发生聚合反应, 所得样品为 PS。由图 1 还可以看出, 3442.7 cm^{-1} 为 O—H 键的伸缩振动峰, 说明聚合物表面存在羟基, 1701.3 cm^{-1} 处的小峰为 C=O 的伸缩振动峰, 说明所制备的样品中含有羧基, 这些羟基与羧基的产生是由于 KPS 为水溶性无机过氧化类引发剂, 受热分解产物为 —SO_4^- , 既是离子又是自由基, 在水中这些初级自由基可与水分子反应形成 —OH , 而羟基进一步被氧化为弱酸性的羧基; 羧基也有可能来自稳定剂 α -甲基丙烯酸中的羧基官能团。

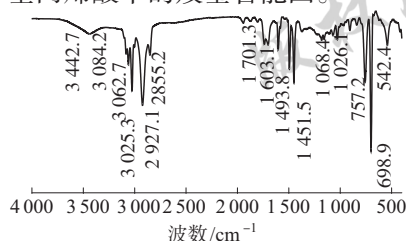


图 1 PS 微球的 FTIR 谱图

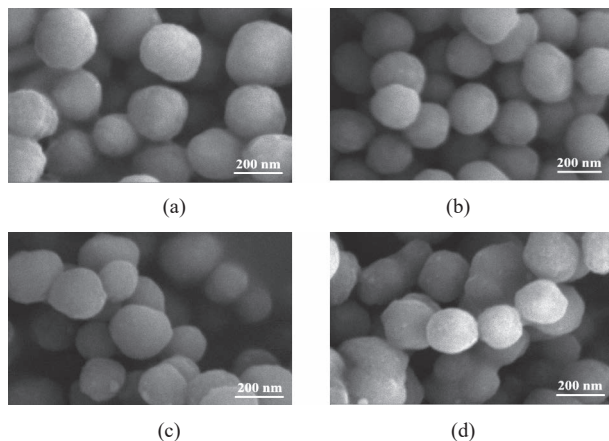
2.2 不同工艺对 PS 微球粒径及形貌的影响

(1) 引发剂浓度。

当交联剂二乙烯苯与稳定剂 α -甲基丙烯酸体积比为 1 : 1, 微波功率为 300 W 时, 分别研究引发剂 KPS 浓度为 3.03×10^{-3} , 6.06×10^{-3} , 12.13×10^{-3} , 18.19×10^{-3} mol/L 时的 PS 微球形貌和粒径。

图 2 为不同引发剂浓度下所制备的 PS 微球的 SEM 照片。由图 2a 和图 2b 可看出, 当 KPS 浓度 (3.03×10^{-3} mol/L) 较低时, PS 微球的球形度较差且粒径不均匀, 随着 KPS 浓度的增加, PS 微球的团聚现象有明显的改善且球形度变好、表面光滑且粒径均匀。由图 2c 可看出, 进一步增加 KPS 浓度, PS 微球粒径变得不均匀, 且球形度变得较差, 表面也变

得不光滑。KPS 浓度增加到 18.19×10^{-3} mol/L 时, 发现大量的 PS 微球显著地团聚在一起 (图 2d)。

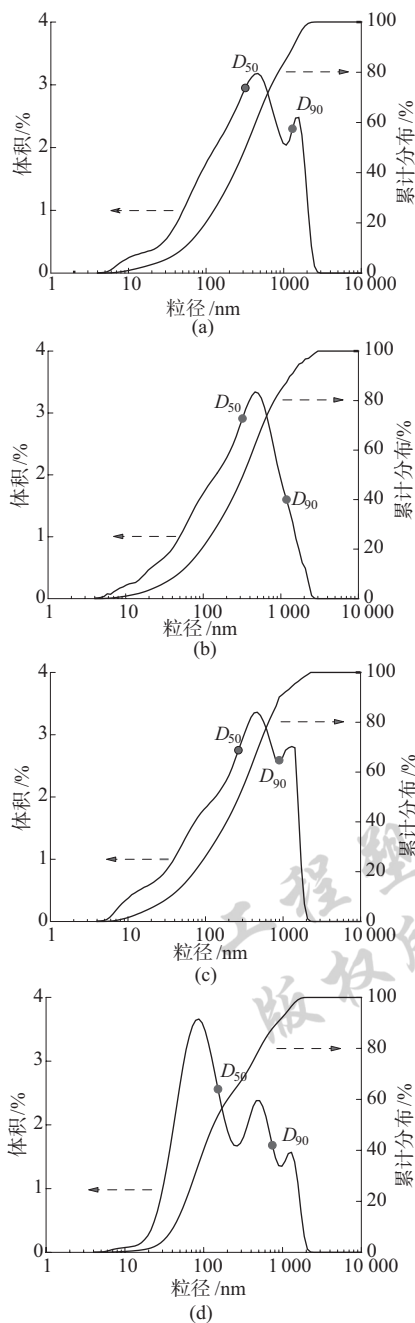


KPS 浓度: a— 3.03×10^{-3} mol/L ; b— 6.06×10^{-3} mol/L ;
c— 12.13×10^{-3} mol/L ; d— 18.19×10^{-3} mol/L

图 2 不同 KPS 浓度下 PS 微球的 SEM 照片

图 3 为不同 KPS 浓度下所制备的 PS 微球的粒径分布图。由图 3a 可看出, 当 KPS 浓度为 3.03×10^{-3} mol/L 时, PS 微球的粒径分布图出现了双峰, 出现双峰是因为 KPS 浓度较低, 自由基 —SO_4^- 产生的速率较慢, 与苯乙烯单体结合的几率较低, 成核速度较慢, 生成一些粒径较大且形状不规则的颗粒, 则导致制备的 PS 微球粒径不均匀 (图 2a)。当 KPS 浓度为 6.06×10^{-3} mol/L 时, PS 微球的粒径分布图呈现单峰, 说明 KPS 在该浓度下所制备的 PS 微球粒径单分散性较好 (图 2b)。当 KPS 浓度增加到 12.13×10^{-3} mol/L 时, 其粒径分布图又出现双峰 (图 3c), 是因为随着 KPS 浓度的增加, 自由基 —SO_4^- 的产生速率加快, 与苯乙烯单体的结合几率增大, 聚合反应速度加快, 而苯乙烯单体总含量不变, 这就使得成核粒子中所包含的单体量减少, 生成一些粒径较小的颗粒 (图 2c)。当 KPS 浓度继续增加到 18.19×10^{-3} mol/L 时, 样品粒径分布更不均匀, 一方面是由于小粒径的生成, 另一方面 PS 微球还出现了明显的团聚现象 (图 2d), 这导致其粒径分布曲线中产生多个杂峰。

表 1 为不同 KPS 浓度下所制备的 PS 微球的中心粒径 D_{50} 和 R 数据。由表 1 可以看出, PS 微球的中心粒径随着 KPS 浓度的增加呈现减小的趋势。这是由于 KPS 浓度增加, 成核粒子数增多, 且 PS 表面 —SO_4^- 增多, 小粒径的 PS 微球能够稳定存在。而 PS 微球的粒径分布宽度则随着 KPS 浓度的增加呈现先减小后增大的趋势, 在 6.06×10^{-3} mol/L



KPS 浓度: a— 3.03×10^{-3} mol/L; b— 6.06×10^{-3} mol/L;
c— 12.13×10^{-3} mol/L; d— 18.19×10^{-3} mol/L

图3 不同 KPS 浓度下 PS 微球的粒径分布图

处粒径分布宽度取得最小值。相应的 PS 微球的中心粒径为 280 nm, 这比 SEM 检测的 PS 平均粒径 240 nm(图 2b) 偏大。

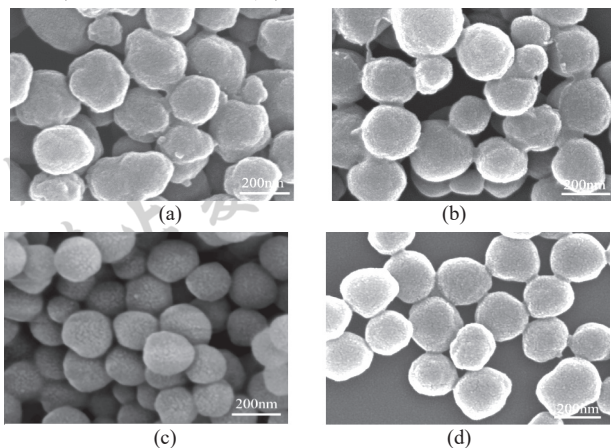
表 1 不同 KPS 浓度下 PS 微球的中心粒径及粒径分布宽度

项目	KPS 浓度 / $\times 10^{-3}$ (mol · L ⁻¹)			
	3.03	6.06	12.13	18.19
D_{50}/nm	300	280	230	150
R	4.3	3.8	4.4	6.1

(2) 交联剂与稳定剂用量。

当 KPS 浓度为 6.06×10^{-3} mol/L, 微波功率为 300 W, 分别研究交联剂二乙烯苯与稳定剂 α -甲基丙烯酸体积比为 0.7 : 1, 1.5 : 1, 2 : 1, 3 : 1 时的 PS 微球形貌和粒径。

不同交联剂与稳定剂用量下所制备的 PS 微球的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4a 和图 4b 可看出, 随着交联剂与稳定剂体积比从 0.7 : 1 增加到 1.5 : 1, PS 微球团聚现象有了明显的改善, 微球表面也变得相对光滑, 微球的粒径也有明显减小的趋势。当交联剂与稳定剂体积比变为 2 : 1 时, PS 微球的粒径变得均匀, 且球形度较高, 微球表面变得更光滑, 微球间的团聚现象得到改善(图 4c)。交联剂用量继续增加, 由图 4d 可以看出, 微球的形貌开始变差, 出现了团聚现象, 且微球表面也不再光滑。

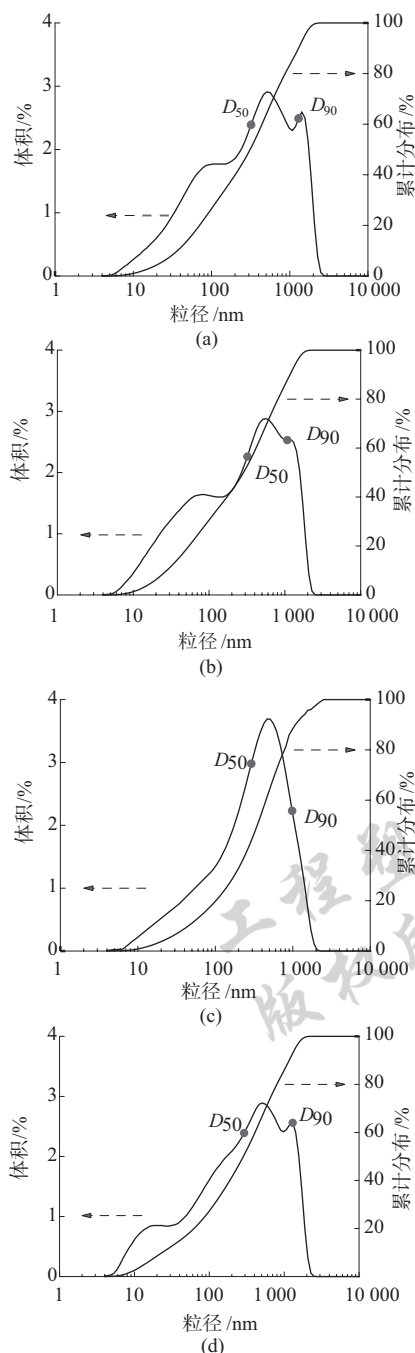


交联剂与稳定剂的体积比: a—0.7 : 1; b—1.5 : 1; c—2 : 1; d—3 : 1

图 4 不同交联剂与稳定剂用量下 PS 微球的 SEM 照片

不同交联剂与稳定剂用量下 PS 微球的粒径分布如图 5 所示。当交联剂与稳定剂体积比为 2 : 1 时, PS 微球的粒径分布出现一个单峰, 而在其余交联剂与稳定剂体积比下粒径分布均出现了多峰。出现该情况的原因是, 当交联剂与稳定剂体积比为 0.7 : 1 时, 聚合物交联度较低, 捕获单体或自由基的效率较高, PS 微球生长形貌较差、粒径分布不均匀(图 4a)。随着交联剂用量的增加, 聚合物增长减慢, PS 微球粒径变小且粒径分布变得均匀(图 4c)。当交联剂与稳定剂体积比增加到 3 : 1 时, 聚合物的交联度过高, 会阻碍与自由基和聚合物链的结合效率, 导致二次成核, 使得粒径分布图出现杂峰(图 5d)。

表 2 为不同交联剂与稳定剂体积比下 PS 微球的中心粒径和 R 数据。由表 2 可看出, PS 微球的中心粒径和粒径分布宽度均呈现先减小后增大的趋势。当交联剂与稳定剂体积比为 2 : 1 时, 中心粒



交联剂与稳定剂的体积比: a—0.7:1; b—1.5:1; c—2:1; d—3:1

图5 不同交联剂与稳定剂用量下 PS 微球的粒径分布图

径达到最低为 240 nm。粒径分布宽度值也达到最低,这与粒径分布图 5c 的单峰分布相一致。

表2 不同交联剂与稳定剂用量下 PS 微球的中心粒径及 R

项目	交联剂:稳定剂体积比			
	0.7:1	1.5:1	2:1	3:1
D_{50}/nm	340	310	240	320
R	4.1	4	3.2	4.1

(3) 微波功率。

当引发剂浓度为 $6.06 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 交联剂与稳定剂体积比为 2:1 时, 分别研究微波功率为 250,

300, 350 W 时的 PS 微球形貌和粒径。

图 6 为不同微波功率下所制备的 PS 微球的 SEM 图。由图 6a 可以看出, 在功率为 250 W 下所制备的 PS 微球表面不光滑、球形度较差且粒径分布不均匀。由图 4c 可以看出, 微波功率达到 300 W 时, PS 微球表面变得光滑、球形度较高且粒径均匀性良好。微波功率增大到 350 W 时, 虽然 PS 微球表面依旧光滑, 但其球形度变差且粒径变得不均匀。综上所述, 采用合适的微波辐射加热方式所制备的 PS 微球的表面形貌及球形度均优于文献 [14] 中采用油浴加热方式所制备的 PS 微球。

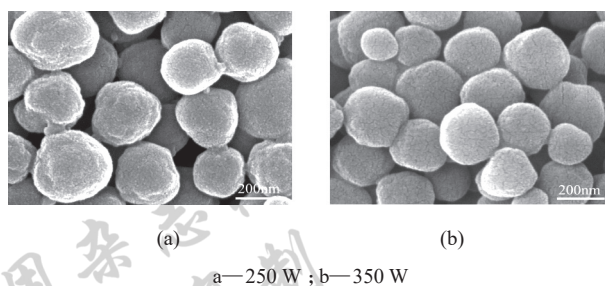


图6 不同微波功率下 PS 微球的 SEM 图

图 7 为不同功率下所制备的 PS 微球的粒径分布图。从图 7 可以看出, 当功率为 250 W 和 350 W 时, PS 微球的粒径分布度均出现了杂峰, 表示在这两种情况下所制备的 PS 微球的粒径存在分布不均匀的情况。这是由于功率较低 (250 W) 时, 反应体系升温较缓慢, 使得聚合过程缓慢进行, 导致 PS 微球粒

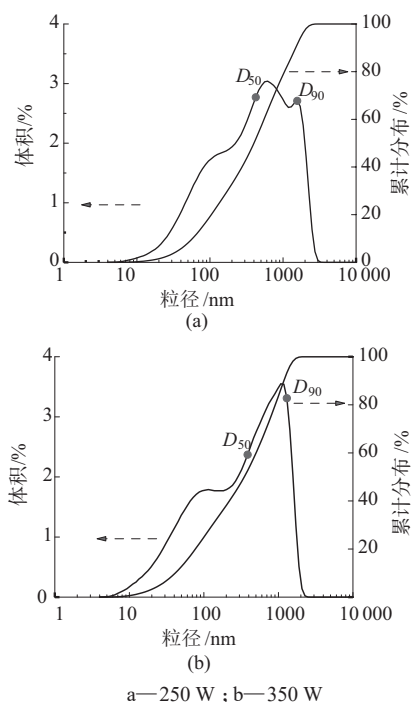


图7 不同功率下 PS 微球的粒径分布图

径生长不均匀且形貌较差(图 6a)。而当功率较高(350 W)时,反应体系快速达到聚合反应温度,聚合过程变得剧烈,会产生一些较小的颗粒且导致颗粒球形度变差(图 6b)。当功率为 300 W 时,其粒径分布曲线只有一个单峰(图 5c),说明该功率下所制备的 PS 微球粒径分布较均匀。

不同微波功率下 PS 微球的中心粒径和粒径分布宽度的数据列于表 3。由表 3 可知,当微波功率为 300 W 时,中心粒径达到最小值为 240 nm。粒径分布宽度达到最小。综合上述分析可得出,微波功率为 300 W 时所制备的 PS 微球表面形貌最好、粒径分布最均匀。

表 3 不同微波功率下 PS 微球的中心粒径及 R

项目	微波功率 /W		
	250	300	350
D_{50}/nm	330	240	280
R	3.6	3.2	3.4

2.3 PS 微球电位分析

表 4 为不同工艺下制备的 PS 微球的 Zeta 电位数据。由表 4 数据表明,PS 微球表面均是显电负性,这是由于引发剂 KPS 热分解产生了自由基 $\text{—SO}_4\cdot$ 聚合反应过程中 PS 微球表面引入了 $\text{—SO}_4\cdot$ 基团。当引发剂浓度为 $6.06 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,PS 微球表面 Zeta 电位的绝对值达到最大,表明该聚合物的稳定性较好,从图 2b 也可看出,PS 微球具有良好的分散性。同样,当交联剂与稳定剂的体积比为 2 : 1、微波功率为 300 W 时,PS 微球表面 Zeta 电位值为 -37.4 mV ,其绝对值也保持最大,这从另一方面解释了图 5c 中 PS 微球粒径分布呈现单分散性的原因。

表 4 不同工艺下所制备的 PS 微球的电位

项目	KPS 浓度 / $\times 10^{-3}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)				交联剂 : 稳定剂				微波功率 /W		
	3.03	6.06	12.13	18.19	0.7 : 1	1.5 : 1	2 : 1	3 : 1	250	300	350
负电 位 / mV	27.2	42.3	22.2	28.9	33.4	14.4	37.4	24.9	17.3	37.4	24.7

2.4 PS 微球的压缩弹性模量分析

对 PS 微球样品进行力 - 位移曲线测定时,微悬臂的探针接近、压入和离开样品表面,微悬臂和样品之间会在载荷力作用下产生相对位移,可依据 Hooke 定律由公式 (1) 计算出探针与被测样品之间的作用力 (F),从而得到力曲线。图 8 为所测得的最优工艺条件下制备的 PS 微球的力 - 位移曲线。

$$F = K_c(d - d_0) \quad (1)$$

式中: K_c ——探针的弹性系数;

d ——微悬臂的偏移量;

d_0 ——微悬臂的初始偏移量。

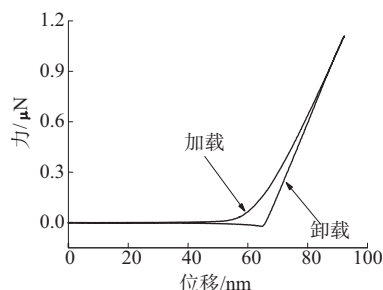


图 8 PS 微球的力 - 位移曲线图

测试选用圆锥形针尖,根据 Hertz 接触理论,载荷 F 与压痕深度 δ 之间的关系如式 (2) 所示。

$$F = 2/\pi \tan(\alpha) E^* \delta^2 \quad (2)$$

式中: α ——针尖的圆锥半角,测试选用 ACTG 型探针针尖的圆锥半角为 17° ;

E^* ——等效弹性模量,其值可通过公式 (3) 计算。

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (3)$$

式中: E_1 和 E_2 ——探针和被测样品的压缩弹性模量;

ν_1 和 ν_2 ——探针和被测样品的泊松比。

针尖压入样品表面的压痕深度 δ 由公式 (4) 计算。

$$\delta = (Z - Z_0) - (d - d_0) \quad (4)$$

式中: Z ——样品的高度;

Z_0 ——样品的初始高度偏移量。

利用 AFM 软件对力曲线进行数据处理,得到不同位置的 $d - d_0$ 及 $Z - Z_0$ 的值,带入公式 (4) 中,计算出不同位置的压痕 δ 值,作出 PS 微球的载荷 - 压痕曲线,如图 9 所示。借助公式 (2),由载荷及压痕得出 PS 微球的等效弹性模量 E^* ,再通过公式 (3) 得到最优工艺条件下制备的 PS 微球的压缩弹性模量 E 为 2.75 GPa,这与陈杨等^[19]对亚微米级 PS 微球

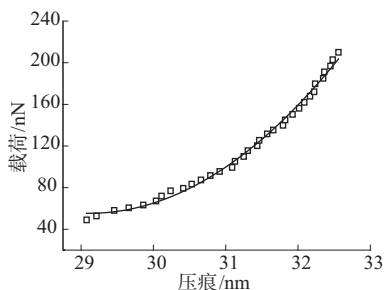


图 9 PS 微球的载荷 - 压痕曲线

的压缩弹性模量分析结果 (2.01 ~ 2.90 GPa) 基本一致。

3 结论

采用无皂乳液聚合法,通过调节引发剂浓度为 6.06×10^{-3} mol/L、交联剂与稳定剂体积比为 2 : 1 及微波功率为 300 W 制备出球形度较高、表面光滑、粒径分布均匀且单分散性高、表面带负电荷的 PS 微球,微球的平均粒径约为 240 nm。研究结果如下:

(1) 随着引发剂 KPS 浓度的增加, PS 微球粒径呈现减小的趋势。当引发剂 KPS 浓度过高时,小粒径的 PS 微球出现团聚现象,使得微球粒径分布变宽。

(2) 随着交联剂与稳定剂体积比的增加, PS 微球粒径呈现先减小后增大的趋势,在体积比为 2 : 1 时所制备的 PS 微球表面形貌及分散性良好,当交联剂用量继续增加,交联度过大会导致聚合过程中二次成核,微球的粒径分布宽度增大,表面形貌变差。

(3) 较高或较低的微波功率都会导致 PS 微球的粒径分布不均匀,过低的微波功率还会导致微球表面不光滑。

(4) PS 微球的 Zeta 电位值均为负值,表明所制备的微球表面带有负电荷。最优工艺下制备的 PS 微球的 Zeta 电位值为 -37.4 mV,该分散体系具有良好的稳定性,未出现团聚现象。

(5) 采用 AFM 测定 PS 微球力曲线,根据 Hertz 接触理论计算得到最优工艺下制备的 PS 微球的压缩弹性模量为 2.75 GPa。

参考文献

- [1] Yao K D, Zhang Z G, Gao B, et al. Monodisperse micron-sized polyacrylamide particles synthesized by dispersion polymerization [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2007, 25(3):277-283.
- [2] Yang S C, Ge H X, Hu Y, et al. Doxorubicin-loaded poly (butylcyanoacrylate) nanoparticles produced by emulsifier-free emulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(3):517-526.
- [3] Mio C, Marr D. Tailored surfaces using optically manipulated colloidal particles[J]. Langmuir, 1999, 15(25):8 565-8 568.
- [4] Liu Z, Xiao H, Wiseman N. Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene with quaternary ammonium cationic monomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(7):1 129-1 140.
- [5] 江杨,张学军,焦彩彬,等.单分散聚苯乙烯微球的研究进展 [J]. 胶体与聚合物, 2015(3):127-130.

Jiang Yang, Zhang Xuejun, Jiao Caibin, et al. Research progress

on monodisperse polystyrene microspheres[J]. Journal of Colloid & Polymer, 2015(3):127-130.

- [6] 程增会,张代晖,王基夫,等.单分散聚合物微球的制备及功能化研究进展 [J]. 应用化工, 2021, 50(10):2 822-2 828.
- Cheng Zenghui, Zhang Daihui, Wang Jifu, et al. Research progress in preparation and functionalization of monodisperse polymer microspheres[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(10):2 822-2 828.
- [7] 郭林晖,马承银,陈红梅.无皂乳液聚合的理论研究、制备方法及应用 [J]. 化学世界, 2003(1):49-52.
- Guo Linhui, Ma Chengyin, Chen Hongmei. Emulsifier-free emulsion polymerization theoretical research, preparation methods and application[J]. Chemical World, 2003(1):49-52.
- [8] 朱雯,黄芳婷,董观秀,等.无皂乳液聚合法制备单分散苯乙烯微球 [J]. 功能材料, 2012, 43(6):775-778.
- Zhu Wen, Huang Fangting, Dong Guanxiu, et al. Preparation of monodispersed polystyrene microspheres by emulsifier-free emulsion polymerization[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(6):775-778.
- [9] Deubel M, Von Freymann G, Wegener M, et al. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications[J]. Nature Materials, 2004, 3(7):444-447.
- [10] Miklyaev Y V, Meisel D C, Blanco A, et al. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: Fabrication, optical characterization, and band-structure calculations[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(8):1 284-1 286.
- [11] 洪秀秀. 苯乙烯无皂乳液聚合的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2008.
- Hong Xiuxiu. Study on emulsifier-free emulsion polymerization of styrene[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2008.
- [12] 李玉,孟秀红,马骏,等.无皂乳液聚合法制备亚微米级单分散聚苯乙烯微球 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(3):16-20.
- Li Yu, Meng Xiuhong, Ma Jun, et al. Preparation of sub-micron monodisperse polystyrene microspheres by soap-free emulsion polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):16-20.
- [13] 袁媛. 单分散“活性”聚苯乙烯微球制备方法的研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- Yuan Yuan. Study on preparation of monodisperse “living” polystyrene microspheres[D]. Wuhan : Hubei University of Technology, 2020.
- [14] 陈杨,隆仁伟,陈志刚,等.核-壳结构 PS/CeO₂ 复合磨料的制备及其氧化物化学机械抛光性能 [J]. 摩擦学报, 2010, 30(1):9-14.
- Chen Yang, Long Renwei, Chen Zhigang, et al. Synthesis of PS-core ceria-shell composite abrasive and its application in oxide CMP[J]. Tribology, 2010, 30(1):9-14.

(下转第 95 页)

件拉断力逐渐下降,最佳焊接速度为 9 mm/s。

(2) 当焊接速度为 9 mm/s 时,在激光功率 15 ~ 20 W 时,试件焊缝较为均匀,试件拉断力逐渐提高。当焊接功率达到 25 W 时,试件焊缝出现气泡,焊接效果不理想。

(3) 在激光功率 20 W,焊接速度 9 mm/s 时,离焦量为 -2 mm 时焊接效果最佳,拉断力达到 594 N。

参考文献

- [1] Wu J, Lu S, Wang H J, et al. A review on laser transmission welding of thermoplastics[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 116(7):2 093–2 109.
- [2] Wang X, Liu B G, Liu W, et al. Investigation on the mechanism and failure mode of laser transmission spot welding using PMMA material for the automotive industry[J]. Materials, 2017, 10(1). DOI:10.3390/ma10010022.
- [3] Haferkamp H, Von Busse A, Barcikowski S, et al. Laser transmission welding of polymer and wood composites:Material and joint mechanism related studies[J]. Journal of Laser Applications, 2004, 16(4):198–205.
- [4] Chen Z, Huang Y, Han F L, et al. Numerical and experimental investigation on laser transmission welding of fiberglass-doped PP and ABS[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018, 31:1–8.
- [5] Tsujino J, Ueoka T, Hasegawa K, et al. New methods of ultrasonic welding of metal and plastic materials[J]. Ultrasonics, 1996, 34(2–5):177–185.
- [6] Tolunay M N, Dawson P R, Wang K K. Heating and bonding mechanisms in ultrasonic welding of thermoplastics[J]. Polymer Engineering & Science, 1983, 23(13):726–733.
- [7] 上官同英,刘冬敏,陈志. 激光透射焊接掺杂玻璃纤维 ABS 和 PP 塑料工艺研究 [J]. 应用激光, 2019, 39(1):93–97.
Shangguan Tongying, Liu Dongmin, Chen Zhi. Laser transmission welding of fiberglass-doped ABS and PP[J]. Applied Laser, 2019, 39(1):93–97.
- [8] 方涛,于捷. 透明 FEP 塑料激光焊接工艺研究 [J]. 塑料科技, 2019, 47(11):79–81.
- [9] Potente H, Korte J, Becker F. Laser transmission welding of thermoplastics:analysis of the heating phase[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1999, 18(10):914–920.
- [10] Acherjee B, Kuar A S, Mitra S, et al. Experimental investigation on laser transmission welding of PMMA to ABS via response surface modeling[J]. Optics & Laser Technology, 2012, 44(5):1 372–1 383.
- [11] Acherjee B, Kuar A S, Mitra S, et al. Application of grey-based Taguchi method for simultaneous optimization of multiple quality characteristics in laser transmission welding process of thermoplastics[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2011, 56(9):995–1 006.
- [12] 王传洋,沈璇璇. 聚丙烯激光透射焊接工艺及性能研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(2):177–182.
Wang Chuanyang, Shen Xuanxuan. Techniques and performance research on laser transmission welding of polypropylene plastics[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(2):177–182.
- [13] 刘敏秋,欧阳德钦,李春波,等. 两微米激光无吸收剂焊接透明 PET/ 纯白 PP 实验研究 [J]. 应用激光, 2018, 38(4):610–617.
Liu Minqiu, Ouyang Deqin, Li Chunbo, et al. Experimental research on 2 μ m laser non-absorbent welding of transparent PET/ white PP[J]. Applied Laser, 2018, 38(4):610–617.
- [14] Jones I. Laser welding for plastic components[J]. Assembly Automation, 2002, 22(2):129–135.
- [15] Kurosaki Y. Radiative heat transfer in plastic welding process[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 93(1-3):25–41.
- [16] Olowinsky A, Boglea A. Extending the process limits of laser polymer welding with high-brilliance beam sources (recent status and prospects of polybright)[J]. Proceedings of SPIE-the International Society for Optical Engineering, 2019, 14(3):255–261.
- [17] Mamuschkin V, Roesner A, Aden M. Laser transmission welding of white thermoplastics with adapted wavelengths[J]. Physics Procedia, 2013, 41:172–179.
- [18] 邓宇巍,徐祖顺,易昌凤. 微波辐射分散聚合制备单分散聚苯乙烯-g-聚氧乙烯微球 [J]. 高分子学报, 2006(1):185–188.
Deng Ziwei, Xu Zushun, Yi Changfeng. Preparation of monodisperse polystyrene-g-poly(ethylene oxide) microspheres by microwave dispersion polymerization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(1):185–188.
- [19] 陈杨,钱程,宋志棠,等. 用 AFM 力曲线技术测定聚合物微球的压缩杨氏模量 [J]. 材料研究学报, 2014, 28(7):509–514.
Chen Yang, Qian Cheng, Song Zhitang, et al. Measurement of compressive young's modulus of polymer particles using atomic force microscopy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(7):509–514.

(上接第 79 页)

- [15] Covolán V L, Volpe P, Castro S, et al. Surface and morphological characterization of poly [styrene-co-(Boc-p-aminostyrene)] microspheres[J]. Phys, 2002, 203(10-11): 1 454–1 459.
- [16] Correa R, Gonzalez G, Dougar V. Emulsion polymerization in a microwave reactor[J]. Polymer, 1998, 39(6-7):1 471–1 474.
- [17] 易昌凤,邓宇巍,徐祖顺. 微波辐射分散聚合制备单分散聚苯乙烯微球 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005(5):39–43.
Yi Changfeng, Deng Ziwei, Xu Zushun. Preparation of monodisperse polystyrene microspheres by microwave dispersion polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005(5):39–43.