

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.007

# 改进的无皂乳液聚合法制备单分散的聚苯乙烯微球<sup>\*</sup>

孟秀红<sup>1,2</sup>, 王三<sup>2</sup>, 李响<sup>2</sup>, 王海彦<sup>1,2</sup>

[1. 中国石油大学(华东), 山东青岛 266555; 2. 辽宁石油化工大学石化学院, 辽宁抚顺 113001]

**摘要:**采用加入微量乳化剂(其浓度低于临界胶束浓度)的无皂乳液聚合法成功制备了单分散的聚苯乙烯(PS)微球。考察了聚合反应过程中的乳化剂浓度、单体浓度、引发剂浓度和离子强度等因素对PS微球粒径、单分散性和单体转化率的影响。用激光粒度仪和扫描电子显微镜对微球粒径、单分散性指数和表面形貌进行了表征。结果表明,改进的无皂乳液聚合法制备的PS微球具有粒径较小(100~350 nm)、单分散性好、转化率高等优点。

**关键词:**无皂乳液聚合; 乳化剂; 单分散微球; 转化率

**中图分类号:** TQ325.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0027-04

## Preparation of Monodisperse Polystyrene Microspheres by Improved Soap-Free Emulsion Polymerization

Meng Xiuhong<sup>1,2</sup>, Wang San<sup>2</sup>, Li Xiang<sup>2</sup>, Wang Haiyan<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Monodisperse polystyrene (PS) microspheres were synthesized by soap-free emulsion polymerization with adding a small amount of emulsifier, whose concentration was lower than the critical micelle concentration. Effects of the concentrations of emulsifier, styrene monomer, potassium persulfate initiator and sodium bicarbonate (ionic strength) on particle diameter and distribution of the PS microspheres were studied. The diameter, monodisperse index and surface morphology of the PS microspheres were characterized by nanoparticle size analyzer and scanning electron microscopy. The soap-free emulsion polymerization is improved through adding a small amount of emulsifier, and the prepared polystyrene microspheres have characteristics of smaller pore diameter (100–350 nm), better monodispersion and higher conversion.

**Keywords:** soap-free emulsion polymerization; emulsifier; monodispersed microsphere; conversion

无皂乳液聚合方法具有理论和实用价值,尤其可以得到单分散性高的纯净聚合物微球,减少了后续处理的麻烦,因而受到人们的重视<sup>[1-2]</sup>。目前,该方法在制备具有三维有序大孔(3DOM)结构的新型材料和催化剂载体等领域得到了广泛的应用<sup>[3-8]</sup>。乳化剂是一种表面活性剂,在乳液聚合过程中能降低单体和水的表面张力,并增加单体在水中的溶解度,形成胶束和乳化的单体液滴,是传统的乳液聚合不可缺少的原料。乳化剂作为乳液聚合体系中关键组分之一,其组成、结构与性能直接影响最终乳液体系的稳定性、粒径大小及分布。无皂乳液聚合是指在聚合反应过程中不加任何乳化剂或加入微量乳化剂[其浓度低于临界胶束浓度(CMC)(指表面活性剂分子在溶剂中缔合形成胶束的最低浓度)]的乳液聚合过程,因此无皂乳液聚合法<sup>[9-11]</sup>具有生产成本较低、合成过程简单、后处理简洁等优点,但由于其是依据自由基的齐聚物成核机理进行聚合反应,而不同于传统的乳液聚合,所以也存在产率低和生

产成本高等问题。对于不加乳化剂的无皂乳液聚合反应的研究很多,最容易制得的聚苯乙烯(PS)微球粒径在0.5~0.6 μm之间,而对于加入微量乳化剂的无皂乳液聚合研究很少。笔者采用加入微量乳化剂的无皂乳液聚合法制备了单分散性好的PS微球,研究了乳化剂的加入量对PS微球粒径、分散性和转化率的影响。与不加乳化剂的无皂乳液聚合制备的PS微球进行了比较,对所采用的方法在PS微球粒径和转化率方面的改进情况也进行了研究。同时也考察了单体浓度、引发剂浓度和离子强度等因素对乳液聚合制备的PS微球性质的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

苯乙烯(St)、过硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、NaHCO<sub>3</sub>、十二

<sup>\*</sup> 辽宁省自然科学基金项目(2013020122)

联系人:王海彦,教授,博士生导师,主要从事石油加工催化剂与新催化材料的研究

收稿日期:2014-01-14

烷基苯磺酸钠 (LAS): 分析纯, 国药集团试剂有限公司。

## 1.2 仪器

激光粒度仪: ZetaPALS / 90Plus 型, 美国布鲁克海文公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本电子株式会社。

## 1.3 PS 微球的制备

首先对 St 进行减压蒸馏除去阻聚剂, 对  $K_2S_2O_8$  进行重结晶, 然后采用无皂乳液聚合法制备 PS 微球, 在装有搅拌器、回流冷凝管和  $N_2$  导管的三颈圆底烧瓶中加入 300 mL 的二次蒸馏水, 加入一定量的  $NaHCO_3$  和乳化剂 LAS, 以 350 r/min 的速率保持机械搅拌, 通氮气 15 min 后, 再加入一定体积的 St 单体, 升温至 70℃, 加入一定量的引发剂  $K_2S_2O_8$ , 在氮气保护下, 于 70℃ 聚合 12 h, 得到白色的 PS 乳液。

## 1.4 表征

单体转化率按称量法测定;

PS 微球的粒径: 用激光粒度仪, 将少量试样用水稀释后静置, 取下层乳液进行测试;

粒径分布用单分散性指数  $U$  值表示,  $U = D_w / D_n$ ,  $D_w$  为粒子重均直径,  $D_n$  为数均直径;

用 SEM 观察样品形貌并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂浓度对 PS 微球性质的影响

当 St 单体的浓度为 10.6%, 引发剂  $K_2S_2O_8$  浓度为 0.047%,  $NaHCO_3$  浓度为 0.047%, 调变乳化剂 LAS 的浓度时, 聚合 12 h 得到的 PS 微球粒径及其分布与乳化剂浓度的关系如表 1 和图 1 所示。

表 1 乳化剂 LAS 浓度对 PS 微球性质的影响

| 样品编号 | LAS 浓度 / % | 平均粒径 / nm | $U$   | 单体转化率 / % |
|------|------------|-----------|-------|-----------|
| 1    | 0          | 557       | 1.121 | 33.4      |
| 2    | 0.015      | 338       | 1.085 | 78.3      |
| 3    | 0.022      | 321       | 1.034 | 80.2      |
| 4    | 0.030      | 288       | 1.046 | 81.2      |
| 5    | 0.037      | 231       | 1.053 | 80.8      |
| 6    | 0.044      | 168       | 1.039 | 81.1      |
| 7    | 0.060      | 99        | 1.164 | 81.0      |

从表 1 和图 1 可以看出, 乳化剂用量越大, 采用无皂乳液聚合法制备的 PS 微球粒径就越小, 当乳化剂浓度从 0 增大到 0.015% 时, PS 微球粒径从 557 nm 锐减至 338 nm, 且当乳化剂浓度继续增加时, 微球粒径缓慢减小, 而  $U$  值随着乳化剂浓度的

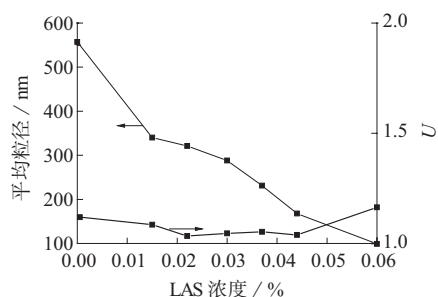


图 1 乳化剂 LAS 浓度对 PS 微球性质的影响

增加而减小并趋于稳定, 但当乳化剂浓度大于 CMC 时, 如 7# 样品, PS 微球的  $U$  值显著增加。主要因为无皂乳液聚合是按照齐聚物成核机理聚合的, 当乳化剂浓度很小时, 主要起反应单体的作用, 共聚到粒子上起到稳定的作用, 使粒子不容易聚并, 即不易产生二次粒子, 聚合反应加快, 聚合物粒子大量增加, 成核越多, 则粒径越小; 随乳化剂浓度的增加, 乳液更加稳定, 则单分散性也越好。但当乳化剂浓度继续增加, 达到 CMC 以上时, 则等同于常规的乳液聚合, 反应机理发生改变, 更多的反应性乳化剂充当活性单体和乳化剂的双重功效, 粒径很小, 粒径分布也变宽<sup>[4]</sup>。同时由表 1 可以看到, 加入少量的乳化剂后, 产品转化率显著增加并趋于稳定, 这是由于加入乳化剂后, 成核速率加快, 反应速率快, 使得转化率提高。

加入少量乳化剂并小于乳化剂的 CMC 时, 不仅聚合后 PS 微球的粒径显著减小 (在 100 ~ 350 nm 之间), 而且  $U$  值也在较小的稳定范围内, 单体转化率也显著增加至 80% 左右, 节约了成本。文献<sup>[2,3,6-8]</sup>还表明, 这个粒径范围的微球更适合采用溶剂挥发自组装方法制备 PS 胶体晶体, 并用作制备大孔材料的模板。

### 2.2 单体浓度对 PS 微球性质的影响

当引发剂  $K_2S_2O_8$  浓度为 0.047%, 乳化剂 LAS 的浓度为 0.022%,  $NaHCO_3$  浓度为 0.047%, 调变 St 单体浓度时, 聚合 12 h 得到的 PS 微球粒径及其分布与 St 单体浓度的关系如表 2 和图 2 所示。

表 2 St 浓度对 PS 微球性质的影响

| 样品编号 | St 浓度 / % | 平均粒径 / nm | $U$   |
|------|-----------|-----------|-------|
| 8    | 7.4       | 134       | 1.085 |
| 9    | 8.8       | 177       | 1.076 |
| 10   | 9.7       | 230       | 1.069 |
| 11   | 10.6      | 321       | 1.034 |
| 12   | 11.8      | 465       | 1.042 |

由表 2 及图 2 可知, 在其它聚合条件不变的情况下, St 单体浓度增加, PS 微球粒径增大, 这与不

加乳化剂的无皂乳液聚合中单体浓度对微球性质的影响一致<sup>[12]</sup>。这是因为当 St 单体浓度增加时,即体系中的聚合物含量增加,而引发剂浓度不变,这使单位质量乳胶粒所能结合的电荷量降低,则为了维持乳液体系的稳定,粒子通过增大粒径来减小其比表面积,从而增大表面电荷量,使体系稳定<sup>[13-14]</sup>。单分散性指数略有降低并稳定在较小值,说明微球的单分散性提高。

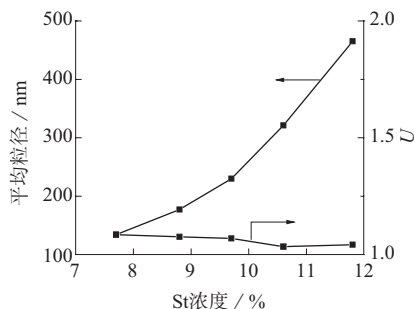


图2 St浓度对PS微球性质的影响

### 2.3 引发剂浓度对PS微球性质的影响

当 St 单体的浓度为 10.6%，乳化剂 LAS 的浓度为 0.022%， $\text{NaHCO}_3$  浓度为 0.047%，调变引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度时，聚合 12 h 得到的 PS 微球粒径及其分布与引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度关系如表 3 和图 3 所示。

表3 引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度对PS微球性质的影响

| 样品编号 | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 / % | 平均粒径 / nm | $U$   |
|------|-----------------------------------------|-----------|-------|
| 13   | 0.030                                   | 438       | 1.067 |
| 14   | 0.045                                   | 347       | 1.049 |
| 15   | 0.060                                   | 312       | 1.046 |
| 16   | 0.075                                   | 296       | 1.033 |

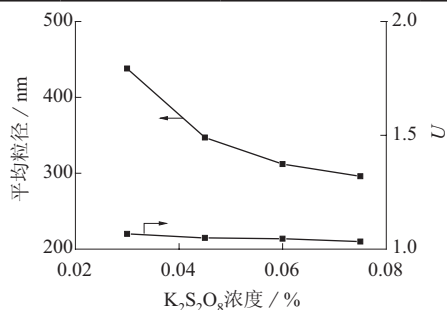


图3 引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度对PS微球性质的影响

由表 3 及图 3 可以看出,在其它聚合条件不变的情况下,引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度增加,PS 微球粒径减小,与不加乳化剂的无皂乳液聚合中引发剂浓度对 PS 微球性质的影响一致。这是因为随着引发剂浓度增加,自由基的生成速率也随之增大,使单体的聚合反应速率加快,成核与核聚结速率也就加快<sup>[15]</sup>。即随着引发剂浓度的增大,PS 粒子数增加,而单体量一定,就使每个成核粒子得到的单体量会减少,最终导致微球粒径减小,且单分散性指数都较小,并略

有降低,说明微球的单分散性提高。

### 2.4 离子强度对PS微球性质的影响

电解质可以改变乳液聚合体系的离子环境,选用不同浓度的  $\text{NaHCO}_3$  来调节乳液聚合时的离子强度。当 St 单体的浓度为 10.6%，乳化剂 LAS 的浓度为 0.022%，引发剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的浓度为 0.047%，调变  $\text{NaHCO}_3$  浓度时，聚合 12 h 得到的 PS 微球粒径及其分布与  $\text{NaHCO}_3$  浓度的关系表 4 和图 4 所示。

表4  $\text{NaHCO}_3$  浓度对PS微球性质的影响

| 样品编号 | $\text{NaHCO}_3$ 浓度 / % | 平均粒径 / nm | $U$   |
|------|-------------------------|-----------|-------|
| 17   | 0.030                   | 290       | 1.029 |
| 18   | 0.045                   | 336       | 1.047 |
| 19   | 0.060                   | 396       | 1.065 |
| 20   | 0.075                   | 444       | 1.089 |

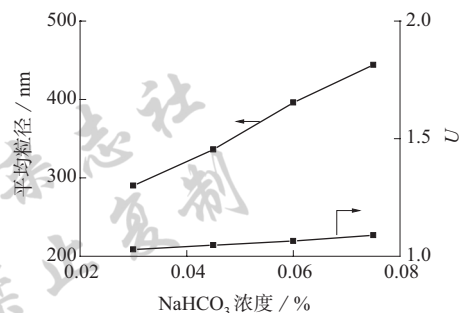
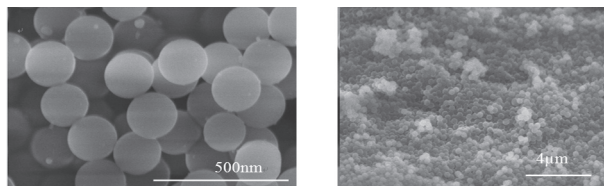


图4  $\text{NaHCO}_3$  浓度对PS微球性质的影响

由表 4 及图 4 可以看出,随着离子强度的增大,微球粒径逐渐增大,与不加乳化剂的无皂乳液聚合中离子强度对 PS 微球性质的影响一致。当加入  $\text{NaHCO}_3$  电解质时,离子强度增大,使乳胶粒双电层变薄,静电斥力下降,体系不稳定性增加。微球粒径的单分散性指数都较小,但略有增加,说明微球的单分散性略有降低。

### 2.5 PS微球的SEM表征

图 5 给出了表 2 中 9<sup>#</sup> 样品的 SEM 照片。从图 5 看出,微球粒径约为 180 nm,与激光粒度仪的检测结果 (177 nm) 基本吻合。PS 微球呈规则的球形,粒径较均匀,单分散性好,表面光滑洁净。



(a) 高倍放大; (b) 低倍放大

图5 PS微球的SEM照片

## 3 结论

(1) 加入微量的乳化剂,有利于生成较小粒径的

单分散的 PS 微球,粒径大约在 100~350 nm 之间,单分散性好,且能够使 PS 微球转化率显著提高至 80% 左右,是制备 PS 微球的高效方法。

(2) 随着乳化剂浓度 (低于 CMC) 的增加, PS 微球的粒径减小。单体浓度、引发剂浓度和离子强度对 PS 微球粒径、单分散性的影响与不加乳化剂的无皂乳液聚合法的影响规律一致,即可通过调节各反应参数,控制 PS 微球的粒径大小。

(3) 制备的 PS 微球保持了无皂乳液聚合法制备微球的优点,表面光滑洁净,球形度好。

(4) 制备的较小粒径的亚微米级的 PS 微球更适宜做制备各种大孔材料的模板,有更好的应用前景。

#### 参考文献

- [1] 杨明涛. 聚苯乙烯微球表面不同结构高分子刷的调控 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005.  
Yang Mingtao. Regulating and controlling of macromolecular brushes with different structures on the surface of polystyrene particles[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [2] 陈鑫. 聚合物胶体晶体的构筑及其模板诱导组装 [D]. 长春: 吉林大学, 2004.  
Chen Xin. Fabrication of polymer colloidal crystals and their template-induced assembly[D]. Changchun: Jilin University, 2004.
- [3] 王晓东, 董鹏, 陈胜利. 颗粒模板法制备大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料 [J]. 物理化学学报, 2006, 22(7): 831-835.  
Wang Xiaodong, Dong Peng, Chen Shengli. Preparation of macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by template method[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2006, 22(7): 831-835.
- [4] Abdul L A, Choe P L, Syamsul R A, et al. Vanadium oxide supported  $\gamma$ -alumina with bimodal porous structure for intra-particle diffusion enhancement in styrene oxidation reaction[J]. J Porous Mater, 2009, 16(1): 33-40.
- [5] Liu Jianli, Miao Xigeng. Porous alumina ceramics prepared by slurry infiltration of expanded polystyrene beads[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(23): 6145-6150.
- [6] Gu Chunlei, Miao Jie, Liu Yuan, et al. Meso-macroporous monolithic  $\text{CuO-CeO}_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts and their catalytic performance for preferential oxidation of CO[J]. J Mater Sci, 2010, 45(20): 5660-5668.
- [7] Li Xiang, Liu Xinmei, Zhang Zhanquan, et al. A facile one step synthesis of alumina monolith with bimodal pore structure from emulsion template[J]. Materials Letters, 2012, 68(1): 234-236.
- [8] Li Yu, Yang Xiaoyu, Tian Ge, et al. Chemistry of trimethyl aluminum: A spontaneous route to thermally stable 3D crystalline macroporous alumina foams with a hierarchy of pore sizes[J]. Chem Mater, 2010, 22(10): 3251-3258.
- [9] Lee J, Hong C K, Choe S, et al. Synthesis of polystyrene / silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310(1): 112-120.
- [10] Wi Y, Lee K, Lee B H, et al. Soap-free emulsion polymerization of styrene using poly(methacrylic acid) macro-RAFT agent[J]. Polymer, 2008, 49(26): 5626-5635.
- [11] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
Cao Tongyu, Liu Qingpu, Hu Jinsheng. Synthesis principles, properties and applications of polymer emulsions[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [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] Masayoshi O. Polymer Particles[D]. Netherlands: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH & Co K, 2005: 32-96.
- [14] 朱雯, 黄芳婷, 董观秀, 等. 无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯微球 [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.
- [15] 刘丽. 单分散聚苯乙烯微球的表面电性及自组装的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2007.  
Liu Li. The study of monodisperse polystyrene microsphere's interface electrical properties and its self-assembly[D]. Shanghai: East China Normal University, 2007.

#### 新版塑料门窗及型材标准内容基本确定

近日,《塑料门窗及型材功能结构尺寸》JG/T 176 标准第三次工作会议在佛山召开。该标准于 2005 年正式发布, 2013 年 5 月 9 日启动修订。

《塑料门窗及型材功能结构尺寸》JG/T 176 标准经过了 3 次工作会议的讨论,基本确定了其主要内容和要求指标,修改原来存在的问题,并增加了中间密封结构、提升推拉扇、新式外开传动锁闭器等功能结构,更加符合目前高性能节能

塑料窗的发展趋势,为行业的开发、设计提供更为合理的指标。

据悉,《塑料门窗及型材功能结构尺寸》JG/T 176 标准由中国建筑金属结构协会塑料门窗委员会承担修订任务,协会及型材、门窗、五金、模具行业的 19 家单位组成了编制组,依据“符合产业政策发展方向、鼓励发展高性能产品”的原则,推动了标准向格式规范化、内容合理化、技术先进化发展。(CPRJ)