

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.003

无皂乳液聚合法制备亚微米级单分散聚苯乙烯微球

李玉¹, 孟秀红^{1,2}, 马骏¹, 王海彦¹

[1. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油大学(华东), 山东青岛 266580]

摘要: 采用无皂乳液聚合法制备了亚微米级聚苯乙烯(PS)微球, 考察了苯乙烯(St)单体浓度、引发剂过硫酸钾($K_2S_2O_8$)浓度、离子强度(氯化钠浓度)与PS微球粒径及其分布的关系。然后通过加入微量乳化剂或 β -环糊精对无皂乳液聚合法进行改进, 研究了改进效果。结果表明, PS微球的粒径随St单体浓度和氯化钠浓度的增加而增加、随 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加而减小, 通过调节这3种原料的浓度, 可制得粒径在450~1 000 nm且单分散系数小于0.08的PS微球, 但产品收率较低, 仅为30%左右。在相同的合成条件下, 加入微量乳化剂可制得粒径在100~350 nm且单分散系数小于0.05的PS微球, 产品收率提高到75%左右; 加入微量 β -环糊精可制得粒径在300 nm左右且单分散系数小于0.08的PS微球, 产品收率可达80%且反应时间大幅缩短, 由原来的12 h缩减到5 h。

关键词: 无皂乳液聚合; 亚微米级聚苯乙烯微球; 乳化剂; β -环糊精

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0016-05

Preparation of Sub-micron Monodisperse Polystyrene Microspheres by Soap-Free Emulsion Polymerization

Li Yu¹, Meng Xiuhong^{1,2}, Ma Jun¹, Wang Haiyan¹

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Sub-micron polystyrene (PS) microspheres were synthesized by soap-free emulsion polymerization. Effects of styrene(St) monomer's concentration, potassium persulfate($K_2S_2O_8$) initiator's concentration and ionic strength (concentration of sodium chloride) on particle diameter and distribution of the PS microspheres were studied. Then soap-free emulsion polymerization was improved through adding a small amount of emulsifying agent or β -cyclodextrin and the improving effects were studied also. The results show that the particle diameter of PS increases with concentrations of St monomer and sodium chloride increasing, decreases with concentration of $K_2S_2O_8$ decreasing. The PS microspheres with particle diameter being within 450~1 000 nm and monodisperse coefficient being less than 0.08 can be obtained by adjusting the concentrations of three raw materials mentioned above, but the product yield is low and the value is only about 30%. Under the same synthesis conditions, the PS microspheres with particle diameter being within 100~350 nm and monodisperse coefficient being less than 0.05 can be obtained by adding emulsifying agent, the product yield is improved to about 75%. The PS microspheres with particle diameter being about 300 nm and monodisperse coefficient being less than 0.08 can be obtained by adding β -cyclodextrin, the product yield can achieve about 80%, moreover, the reaction time is decreased from 12 h to 5 h.

Keywords: soap-free emulsion polymerization; sub-micron polystyrene microspheres; emulsifying agent; β -cyclodextrin

近年来, 聚苯乙烯(PS)微球由于其比表面积大、吸附性强、凝聚作用大及表面反应能力强等特性而受到广泛的关注^[1-2], 在标准校正、高效液相色谱填充、催化剂载体和离子交换等领域得到了广泛的应用^[3]。常用的制备PS微球的方法有乳液聚合法, 无皂乳液聚合法, 分散聚合法, 悬浮聚合和种子聚合等方法。无皂乳液聚合法^[4-5]由于具有生产成本较低、合成过程简单、后处理简洁等优点而受到了高度重视^[6]。

无皂乳液聚合是指在反应过程中完全不加乳化剂(更确切地说不加常规小分子乳化剂), 或

仅加入微量乳化剂[其浓度小于其临界胶束浓度(CMC)]的乳液聚合过程。目前, 大量的研究者^[7-9]都致力于完全不加乳化剂的聚合反应研究, 制得的PS微球粒径在300~1 200 nm之间, 但在制备粒径更小的微球方面较为困难, 且产品收率低、反应时间长。

环糊精是 α -1,4-糖苷键连接形成的环状低聚糖, 近几年来在分子化学领域的应用引起了广泛

联系人: 王海彦, 教授, 博士生导师, 主要从事清洁能源生产新工艺研究

收稿日期: 2012-12-13

的重视,它使水溶性差的单体能够直接在水相中聚合。S.Rimmer^[10]和P.Glockner^[11]等报道了在环糊精存在下,甲基丙烯酸酯的乳液聚合反应。发现环糊精的存在可以大大提高丙烯酸酯类单体的聚合反应速度和单体的最终转化率。但目前环糊精介导苯乙烯(St)类单体聚合的研究还相对较少。

笔者采用无皂乳液聚合法研究了单体浓度、引发剂浓度和离子强度与PS微球粒径和单分散性之间的关系,以探讨不同原料浓度下无皂乳液聚合法在制备亚微米单分散PS微球方面的可行性。并针对无皂乳液聚合法的缺点,在聚合过程中加入了微量乳化剂和少量 β -环糊精,研究了其对无皂乳液聚合法的改进效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

St:化学纯,减压蒸馏除去阻聚剂,国药集团化学试剂有限公司;

过硫酸钾($K_2S_2O_8$):分析纯,使用前重结晶,国药集团化学试剂有限公司;

β -环糊精、十二烷基苯磺酸钠、氯化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

恒温水浴锅:EMS-10型,常州市人和仪器厂;

恒温加热磁力搅拌器:79HW-1型,江苏金坛市江南仪器厂;

激光粒度分析仪:Zeta PALS/90Plus型,美国Brookhaven公司;

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM):S4800型,日本日立公司。

1.3 PS微球的制备

PS微球的合成在装有回流冷凝管、搅拌器和氮气导管的500 mL三颈烧瓶中进行,先将适量的去离子水、氯化钠或十二烷基苯磺酸钠或 β -环糊精加入三颈烧瓶中,通氮气搅拌15 min后,加入St单体,加热升温至70℃并保持一段时间后,加入引发剂 $K_2S_2O_8$ 。在氮气保护下连续反应一段时间,得到PS微球悬浮液。乳液用玻砂漏斗真空抽滤得到白色PS粉末,于50℃下恒温烘干称重。

1.4 性能测试与表征

采用激光粒度分析仪分析PS微球的粒径及其分布,将少量试样用水稀释后,超声5 min后将PS微球放入石英比色皿进行测试。采用单分散系数(U , $U=D_z/D_n$, D_z 为乳胶粒子的z均粒径, D_n 为数

均粒径)结合粒径分布图对粒径分布进行表征;

用SEM观察PS微球的粒径和表面形貌并拍照;

产品收率按称量法测定,收率= W_2/W_1 ,其中 W_1 和 W_2 分别为反应初始St单体和所得PS的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 无皂乳液聚合法制备PS微球

在搅拌速度350 r/min、反应温度70℃、总反应体积440 mL、完全不加乳化剂的情况下,考察了St单体浓度、引发剂浓度和离子强度与PS微球粒径及其分布之间的关系变化。

(1) St单体浓度。

当氯化钠浓度为 11.0×10^{-3} mol/L, $K_2S_2O_8$ 浓度为 2.96×10^{-3} mol/L, St单体浓度分别为0.33, 0.62, 0.91, 1.3和1.8 mol/L时,聚合12 h的PS微球粒径及其分布与St单体浓度的关系如图1所示。

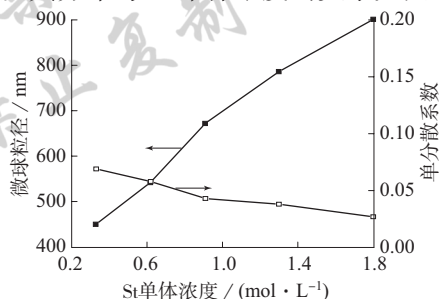


图1 St单体浓度与PS微球粒径及其分布的关系曲线

由图1可以看出,PS微球的粒径随着St单体浓度的增加而逐渐增大,这与楚会娟^[7]等的实验结果一致。这是由于在无乳化剂的情况下,乳液体系主要依靠结合在大分子链末端且分布于粒子表面的引发剂残基 $-SO_4^{2-}$ 电荷而稳定,当St单体浓度增加时,体系中的聚合物含量增加,而引发剂浓度不变,使单位质量乳胶粒所能结合的电荷量降低,为了维持乳液体系的稳定,粒子只有通过增大粒径来减小其比表面积,从而增大其表面电荷量,使体系趋于稳定^[12]。由图1还可以看出,在一定的St单体浓度范围内,PS微球的单分散系数随着St单体浓度增加而逐渐变小。当St单体浓度为0.33 mol/L时,单分散系数最大,为0.069。故笔者制备的PS微球单分散系数均小于0.07,达到单分散的要求。

(2) 引发剂浓度。

当氯化钠浓度为 3.0×10^{-3} mol/L, St单体浓度为0.91 mol/L,引发剂 $K_2S_2O_8$ 浓度分别为 0.39×10^{-3} , 0.67×10^{-3} , 1.92×10^{-3} , 2.96×10^{-3} 和

$3.56 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,聚合 12 h 的 PS 微球粒径及其分布与引发剂浓度的关系如图 2 所示。

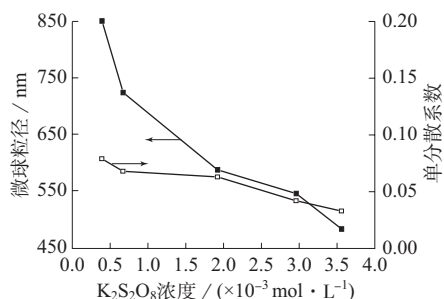


图 2 引发剂浓度与 PS 微球粒径及其分布的关系曲线

由图 2 可以看出,引发剂 $K_2S_2O_8$ 浓度从 $0.39 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 增加到 $3.56 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,PS 微球粒径从 847 nm 减小至 480 nm,其单分散系数也逐渐变小,且均小于 0.08。其原因是当引发剂浓度相对较低时,在无皂乳液聚合体系中,随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加,自由基生成速率加快,与 St 单体碰撞的几率加大,聚合反应速率加快,成核与核聚结速率也加快,最终导致微球粒径降低和单分散性提高。另一方面,由于粒子是依靠引发剂 $K_2S_2O_8$ 分解的硫酸根离子分布于微球表面产生的乳胶粒子之间的静电斥力稳定的,因此随着引发剂浓度增大,微球表面电荷增加,静电斥力增强,稳定性提高,粒径分布趋窄^[13]。

(3) 离子强度。

离子强度是衡量溶液中离子所产生的电场强度的量度。溶液中离子的浓度越大,离子所带的电荷数目越多,粒子与离子氛之间的作用越强,离子强度就越大,可通过调节氯化钠浓度来改变离子强度。当 St 单体浓度为 0.91 mol/L ,引发剂 $K_2S_2O_8$ 浓度为 $2.96 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,氯化钠浓度分别为 $0, 3.0 \times 10^{-3}, 7.0 \times 10^{-3}, 11.0 \times 10^{-3}, 14.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,聚合 12 h 的 PS 微球粒径及其分布与氯化钠浓度的关系如图 3 所示。

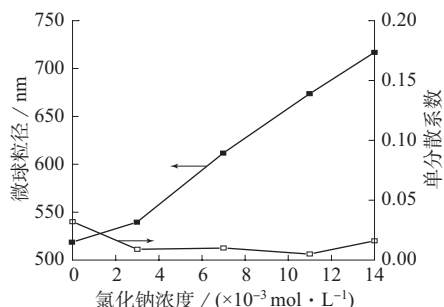


图 3 氯化钠浓度与 PS 微球粒径及其分布的关系曲线

由图 3 可以看出,PS 微球粒径随着氯化钠浓

度即离子强度的增大而增加。当氯化钠浓度从 0 增加到 $14.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,PS 微球粒径从 520 nm 增加至 718 nm,单分散系数变化不大,均小于 0.05。其原因是当加入氯化钠电解质时,随着离子强度增大,乳胶粒双电层变薄,静电排斥力逐渐下降,体系变得越来越不稳定,使得初始离子失去稳定性而彼此凝结,因而乳胶粒子粒径变大,形成粒径较大的聚合物微球。但也可以看出,PS 微球的粒径始终小于 800 nm。

因此,由以上分析可以看出,在不同的单体浓度、引发剂浓度和离子强度下,均能得到粒径在亚微米级且单分散性好的 PS 微球,说明无皂乳液聚合有效可行,可以通过调节 St,过硫酸钾和氯化钠的浓度,来获得粒径在 450~1000 nm 且单分散系数低于 0.08 的 PS 微球。但无皂乳液聚合法也存在一些缺点,如 PS 微球收率较低(30%左右),反应时间较长,并且很难得到粒径在 100~450 nm 之间的 PS 微球。因此笔者对无皂乳液聚合法进行了改进,通过加入微量乳化剂和少量 β -环糊精来降低 PS 微球粒径、提高产品收率和加快反应速率。

2.2 少皂乳液聚合法制备 PS 微球

少皂乳液聚合法是指在反应过程中加入微量乳化剂的乳液聚合过程,其中乳化剂的浓度未达到临界胶束浓度($< 0.5\%$)。在与无皂乳液聚合条件相同的情况下,即单体浓度为 0.91 mol/L 、引发剂 $K_2S_2O_8$ 浓度为 $2.96 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,采用不同用量的乳化剂十二烷基苯磺酸钠(0.075, 0.100, 0.125, 0.150, 0.175 g),聚合 12 h 得到 PS 微球粒径及其分布与乳化剂用量的关系曲线,如图 4 所示(实验总反应体积为 380 mL)。

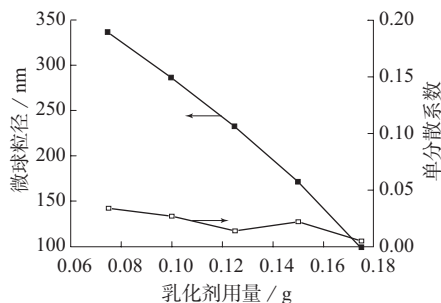


图 4 乳化剂用量与 PS 微球粒径及其分布的关系曲线

由图 4 可以看出,当乳化剂用量从 0.075 g 增加到 0.175 g 时,PS 微球粒径从 338 nm 减小至 100 nm,单分散系数变化不大,均小于 0.05。其原因是在乳液聚合过程中乳化剂含量增加时,粒子周

围的分散稳定剂的浓度增高,对 PS 微球的稳定作用增强,从而对 PS 微球的凝聚产生阻碍作用;另一方面,增加乳化剂用量就增大了介质的黏度,也就增大了 PS 微球间相互碰撞的阻力,使得成核数目增多,这样每个成核微球得到的单体量就会减少,最终导致粒径变小。

因此,在相同的单体浓度、引发剂浓度和温度等条件下,少量增加乳化剂可明显减小 PS 微球粒径,获得粒径为 100~350 nm 的 PS 微球。并且微球收率也有显著的提高,通过计算可得产品收率为 75% 左右。

2.3 β -环糊精介导 St 无皂乳液聚合法制备 PS 微球

在 St 单体浓度为 0.91 mol/L、引发剂 $K_2S_2O_8$ 浓度为 2.96×10^{-3} mol/L, β -环糊精用量分别为 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 g 时,聚合 5 h 的 PS 微球粒径及其分布与 β -环糊精用量的关系如图 5 所示(实验总反应体积为 150 mL)。

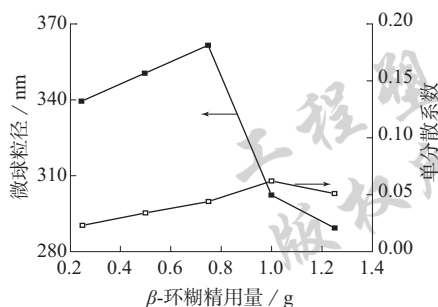


图 5 β -环糊精用量与 PS 微球粒径及其分布的关系曲线

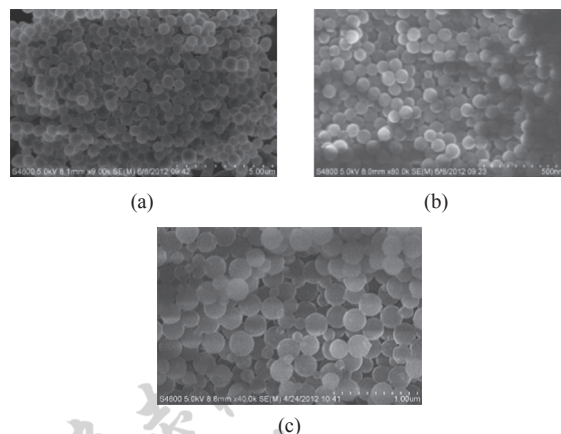
由图 5 可以看出,添加少量的 β -环糊精, PS 微球的粒径和单分散系数随着 β -环糊精用量的增加而增加,而当 β -环糊精用量增加到 0.75 g 时, PS 微球的粒径开始变小,增加到 1.00 g 时,单分散系数也开始变小。但总体而言, PS 微球粒径的变化不明显,在 300 nm 左右,这明显小于常规无皂乳液聚合法制备的微球粒径,并且单分散系数均小于 0.08。在实验过程中发现,在反应体系中加入 β -环糊精后,很快就会有白色浑浊出现,而且 β -环糊精的用量越多,体系呈现白色乳状浑浊的现象越快,由此可以说明加入 β -环糊精后,聚合反应的速度加快,当反应时间达到 5 h 时,聚合反应基本完成。

此外,笔者还发现加入 β -环糊精后制备的乳液存放一个月后,仍然具有良好的稳定性,而常规无皂乳液聚合法制备的乳液存放 2 周后就有少量沉淀析出,这说明环糊精可提高乳液的稳定性,同时, PS 微

球收率也得到了明显的提高,可达 80% 左右。

2.4 PS 微球的表面形貌

PS 微球表面形貌是衡量其质量好坏的关键指标之一,图 6 为无皂乳液聚合法、少皂乳液聚合法和环糊精介导法制备的 520, 100 和 290 nm PS 微球的 FE-SEM 照片。



a—无皂乳液聚合法; b—少皂乳液聚合法; c—环糊精介导法

图 6 PS 微球的 FE-SEM 照片

由图 6 可以看出,3 种方法所制得的 PS 微球均呈非常规则的球形,尺寸都在亚微米级。图 6a 和图 6b 中的粒子大小非常均匀,图 6c 为反应时间 5 h 的 PS 微球,虽有少许粒径较小的微球分布其中,但并不影响下一步的使用,并且该方法大大缩短了反应时间。

2.5 应用前景

笔者制备的 PS 微球具有表面清洁光滑、大小均匀和粒径可调控的优点,可用作标准计量的基准物,电子显微镜、光学显微镜及 Coulter 粒径测定仪等仪器的标准粒子,可作为有序介孔及大孔材料的生长模板来制备各类介孔及大孔材料,应用于制备光学传感器、催化剂载体、过滤及分离材料、电池材料及热阻材料等领域。

3 结论

(1) 采用无皂乳液聚合法,通过调节 St 单体浓度、引发剂浓度和离子强度可以得到粒径在 450~1 000 nm 且单分散系数低于 0.08 的 PS 微球,但产品收率较低(30% 左右)。

(2) 采用少皂乳液聚合法可以制备粒径在 100~350 nm 且单分散系数小于 0.05 的 PS 微球,产品收率可达 75% 左右。

(3) β -环糊精介导 St 无皂乳液聚合法制备的 PS 微球粒径稳定在 300 nm 附近,其单分散系数小

于0.08,产品收率在80%左右,且该法能大幅缩短反应时间,使反应在5 h内完成,并提高了所制得乳液的稳定性。

(4) 无皂乳液聚合法及其改进方法是生产亚微米级单分散PS微球的有效方法,可根据不同的粒径需要,通过调节St单体浓度、引发剂浓度、离子强度、乳化剂或 β -环糊精用量来得到所需粒径的单分散PS微球。

参考文献

- [1] Shen R H, Akiyama C, Senyo T, et al. Emulsion and dispersion polymerization of styrene in the presence of PEO macromonomers with p-vinylphenylalkylend groups[J]. C R Chimie, 2003, 6(11):1329-1335.
- [2] 范婷,陈建定,黄广建.分散聚合法制备单分散聚苯乙烯微球[J].功能高分子学报,2007(2):172-177.
Fan Ting, Chen Jianding, Huang Guangjian. Preparation of monodispersed polystyrene microspheres by dispersion polymerization[J]. Journal of Functional Polymers, 2007(2):172-177.
- [3] Kim J W, Joe Y G, Suh K D. Poly (methyl methacrylate) hollow particles by water-in-oil-water emulsion polymerization[J]. Colloid Polym Sci, 1999, 277(2):252-256.
- [4] Hirasa T, Takimoto M. Water thinned inks for giving light and water resistant images:Japan:0987560[P].1997-05-31.
- [5] 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.
- [6] Goodwin J W, Hearn J, Ho C C, et al. The preparation and characterization of surface active agents[J]. Brit Polym, 1973, 5(5):347-362.
- [7] 楚慧娟,戴金辉,赖林.单分散聚苯乙烯微球的制备及二维晶体的自组装[J].材料导报,2010,24(6):37-39.
Chu Huijuan, Dai Jinhui, Lai Lin. Preparation of monodisperse polystyrene microspheres and self-assembly of two-dimensional ordered colloidal crystal[J]. Materials Review, 2010, 24(6):37-39.
- [8] Goodwin J W, Hearn J, Ho C C, et al. Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene latices, III. Preparation without added surface active agents[J]. Colloid Polym Sci, 1974, 252(6):464-471.
- [9] 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.
- [10] Rimmer S, Tattersall P. Emulsion polymerizations in the presence of β -cyclodextrin[J]. Polymer, 1999, 40(24):6673-6677.
- [11] Glockner P, Metz N, Ritte H. Cyclodextrins in polymer synthesis: Free radical copolymerization of methylated β -cyclodextrin complexes of hydrophobic monomers with N-isopropylacrylamide in aqueous medium[J]. Macromolecules, 2000, 33(12):4361-4364.
- [12] 曹同玉.聚合物乳液合成原理、性能及应用[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [13] 严亚,陈启明.聚苯乙烯均匀分散颗粒的制备及其表面电性研究[D].上海:华东师范大学,2005.
Yan Ya, Chen Qiming. Preparation of polystyrene couoidal particles and research on interface electrical properties[D]. Shanghai:East China Normal University, 2005.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高工、中国塑协专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过ISO9001:2000国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

●改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC等系列改性塑料。

●适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市旧堡 邮编:114041 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com