

文章编号: 1000-5862(2018)02-0155-05

# 聚苯乙烯亚微米球的制备与表征

丁立稳 李 浩 王春秀 李 平 章 磊 温祖标\*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以苯乙烯为反应物、过硫酸钾为引发剂、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为表面活性剂,采用无皂乳液聚合法,制备了单分散的聚苯乙烯(PS)亚微米球。利用傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜、激光散射粒度分析仪、热重-差热分析仪和比表面积测定仪等分别对所制得的 PS 亚微米球的红外性能、形貌特征、粒径分布、热稳定性和  $N_2$  吸附-脱附等温线与比表面积等性质进行了表征。研究表明:随着 SDBS 用量的增加,单分散 PS 亚微米球的粒径逐渐减小,比表面积逐渐增大,且当表面活性剂浓度为  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,制备的 PS 亚微米球粒径小、分散效果好,并表现出良好的热稳定性。

关键词: 聚苯乙烯亚微米球; 表面活性剂; 苯乙烯; 物理表征

中图分类号: TQ 325.24 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.02.07

## 0 引言

单分散聚合物微球是一类新型的高聚物材料,因其具有粒径均一、表面可修饰、耐温抗盐性好、膨胀性适宜、比表面积大、吸附性强、凝聚作用大以及表面带有可反应基团等独特的优点,在药物载体、生物分离、光子晶体、油田深部调剖、生物医学材料、色谱填料、固相有机合成等许多领域有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。制备单分散聚合物微球的方法有多种,如乳液聚合、分散聚合与沉淀聚合等<sup>[1]</sup>。

聚苯乙烯(PS)微球是由苯乙烯(St)单体经自由基加聚反应合成的聚合物颗粒,为无毒、无臭、无色透明的热塑性塑料,因其比表面积大、表面吸附作用强、反应活性高、聚集作用大、玻璃转化温度高( $>100^\circ\text{C}$ )等突出特点,在生物医学、标准计量、情报信息、分析化学、胶体科学、超级电容电极材料及色谱分离等领域中具有十分广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。因此,制备粒径分布均一、颗粒形态和表面特征可控的 PS 微球越来越受到国内外科学工作者的关注<sup>[5]</sup>。自 1955 年 J. W. Vanderhoff 等<sup>[6]</sup>制备出粒径高度均一化的 PS 微球后,学界已经有了许多制备 PS 微球的方法;王东波等<sup>[7]</sup>通过乳液聚合方法,成功制备出粒径约为 50 nm、粒径分布均匀且具有良好球形度

的单分散 PS 纳米微球,并指出通过控制反应温度、乳化剂浓度、加料方式等条件可控制 PS 纳米微球的生长;淮路枫等<sup>[8-10]</sup>采用无皂乳液聚合工艺,成功制备出粒径接近或小于  $1 \mu\text{m}$  的单分散 PS 微球;N. U. L. Du 等<sup>[11]</sup>用悬浮聚合法合成了包含多孔环氧树脂的 PS 微球;张阳等<sup>[12]</sup>制备了 PS/PAA 核壳微球。然而,基于乳液聚合制备的聚合物微球,存在较大的环境污染,也因添加各种助剂致使生产成本大,而制约了其工业化发展。

表面活性剂是指同时具有亲水和亲油基团、在溶剂中表面能定向排列后使表面张力显著下降的物质<sup>[13]</sup>,通常是优良的阴离子乳化剂。其分子中的两亲结构可使某些不溶或微溶于水的有机物富集于表面活性剂形成的胶束内部,从而使该物质的溶解性能显著增大<sup>[14-15]</sup>,在日用洗化<sup>[16]</sup>、医药卫生<sup>[17]</sup>、石油化工<sup>[18]</sup>等诸多领域均有广泛的应用。翟小杰等<sup>[19]</sup>研究了阴离子表面活性剂对 CdS 纳米颗粒合成的影响;Yang Kun 等<sup>[20]</sup>研究了单壁碳纳米管在十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液中的分散悬浮和团聚沉降性能;何淑婷等<sup>[21]</sup>利用表面活性剂对纳米  $\text{SiO}_2$  的表面进行改性,优化了  $\text{SiO}_2$  纳米微球的分散性和稳定性。但是,表面活性剂 SDBS 对 PS 微球粒径大小影响的研究却鲜有报道。

本文以苯乙烯为单体、过硫酸钾为引发剂、SD-

收稿日期: 2017-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(21463013),江西省自然科学基金(20171BAB203013)和江西省教育厅科学技术研究(GJJ160290)资助项目。

通信作者: 温祖标(1976-),男,江西石城人,副教授,博士,主要从事纳米材料电化学研究。E-mail: wenzubiao@163.com

BS 为表面活性剂,研究了在无皂乳液聚合过程中聚苯乙烯亚微米球的制备,并对其物理性质进行了表征。

## 1 实验

### 1.1 实验药品

所用试剂均由国药集团化学试剂有限公司提供。苯乙烯、十二烷基苯磺酸钠等为化学纯试剂;过硫酸钾、氢氧化钠、无水乙醇等均为分析纯试剂。

### 1.2 聚苯乙烯亚微米球的制备

苯乙烯(St)聚合前用质量分数为 5% 的氢氧化钠溶液洗涤 3 次以除去阻聚剂,再用蒸馏水洗涤至中性,冷藏备用。在  $N_2$  保护下,将去除阻聚剂后的 10 g St 注入盛有 80 mL 蒸馏水的 250 mL 三口烧瓶中,室温下搅拌 30 min 后,再向(a)、(b)、(c)和(d) 4 组三口烧瓶中分别加入浓度为 0、0.015、0.025 与 0.050  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 SDBS 溶液 10 mL,室温下继续搅拌 30 min,得到均匀乳液。将 20 mL 溶有 0.029 g 过硫酸钾(KPS)的溶液,通过恒压滴液漏斗以每秒 1~2 滴的速度缓慢滴加到上述乳液中,均匀搅拌<sup>[3]</sup>。

将反应体系保持 45  $^{\circ}\text{C}$  反应 1 h 左右,促进自由基稳定生成,再将体系升温至 70  $^{\circ}\text{C}$  回流 3 h,得到白色悬浮液。反应结束后,在搅拌状态下减压蒸馏除去未反应的 St 单体,然后待反应体系冷却至室温后,以 11 000 rpm 速率离心分离 20 min、用蒸馏水洗涤 2 次、无水乙醇漂洗和超声分散各 3 次,再将其置于 40  $^{\circ}\text{C}$  下烘干,研磨,得到白色颗粒,分别记作 PS(a)、PS(b)、PS(c)与 PS(d)。

### 1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700 型,美国 Nicolet 公司)、扫描电子显微镜(S-3400N 型,日本日立公司)、激光散射粒度分布分析仪(LA-950 型,日本 HORIBA 公司)、高精度比表面积和孔径测定仪(BELSORP-mini II 型,日本 BEL 公司)与热重-差热同步分析仪(Diamond TG/DTA 6300,美国 PE 公司)分别对所制备的 PS 亚微米球的红外、形貌、粒径分布、热稳定性与  $N_2$  吸附/脱附等温线等进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS 亚微米球的 FT-IR 特性

苯乙烯通过加聚反应,生成聚苯乙烯(PS),图 1

是 PS(a)、PS(b)、PS(c)和 PS(d)亚微米球的 IR 图谱。从 PS(a)图可知,在 3 442.3  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是空气中  $\text{H}_2\text{O}$  分子的 O—H 键伸缩振动峰;3 081.7, 3 060.4 和 3 025.7  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为苯环上不饱和 C—H 键的伸缩振动峰;2 923.5, 2 850.2  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别是饱和—CH—和— $\text{CH}_2$ —上的 C—H 键的伸缩振动峰;1 600.6  $\text{cm}^{-1}$  左右的峰为苯环刚性振动引起的骨架振动峰;在 1 492.6  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为—CH—上 C—H 键的面内弯曲振动峰;1 452.1  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为— $\text{CH}_2$ —上 C—H 键的面外弯曲振动峰;在 1 027.8, 756.0 和 698.1  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别为单取代苯环上 C—H 键的面内弯曲振动峰、面外弯曲振动峰;538.0  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为乙烯聚合物 C=C 的扭曲振动峰。此峰的存在说明苯乙烯处于聚合状态<sup>[22]</sup>。

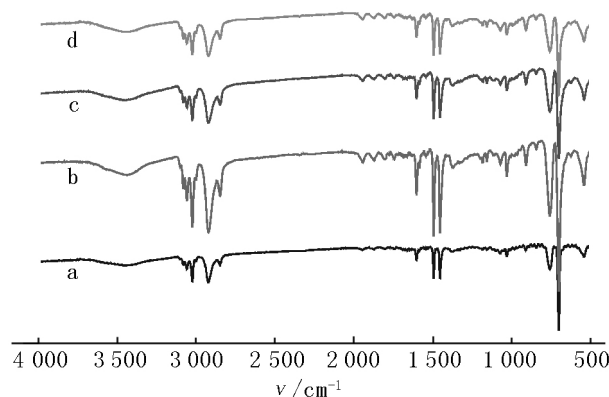


图1 PS(a)、PS(b)、PS(c)与 PS(d)亚微米球的 FT-IR 图谱

图 1 与标准 PS 的 IR 图谱相吻合,这表明在 KPS 为引发剂的实验条件下,采用无皂乳液聚合法可以成功制备 PS 亚微米球。另外,与 PS(a)的 IR 图谱比较,PS(b)、PS(c)与 PS(d)图谱的特征峰,除出现低频漂移、峰位宽度与强度变化外,指纹区峰的位置基本与 PS(a)一一吻合,表明实验中加入表面活性剂 SDBS 后,对 St 的加聚反应不会产生干扰,均可制备出 PS 亚微米球。

### 2.2 PS 亚微米球的形貌特征

图 2 是 PS(a)、PS(b)、PS(c)与 PS(d)亚微米球的 SEM 图。从图 2 可知,反应时未加 SDBS 制备的 PS(a)亚微米球的粒径最大,约为 270 nm,且单分散性好。随着加入 SDBS 的浓度增大,所得 PS(b)、PS(c)和 PS(d)微粒粒径逐渐变小,分别为 250, 200, 160 nm,且单分散性开始降低,而开始出现团聚现象。当加入的 SDBS 浓度增大到 0.05  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  甚至更大时,已不适于 PS 亚微米球的制备。原因是在机械搅拌过程中,加入的 SDBS 发生乳化,使得其疏水基团聚集在一起,形成一个胶束,这些胶束形成许多微型反应器<sup>[23]</sup>,均包含着单体 St 与引发剂

$S_2O_8^{2-}$ . 在引发剂  $S_2O_8^{2-}$  的作用下, St 双键上的碳原子失去电子, 双键打开, 形成自由基. 该自由基在上述胶束微型反应器中发生加聚反应, 形成粒径较小的 PS 亚微米球, 其形成机理见图 3. 随着 SDBS 浓度

的进一步增大, 作为微型反应容器的胶束逐渐变得更小, 进而形成粒径更小的 PS 亚微米球. 同时, PS 亚微米球粒径越小, 比表面积越大, 表面吉布斯自由能越大, 从而使得亚微米球之间发生团聚现象<sup>[3]</sup>.

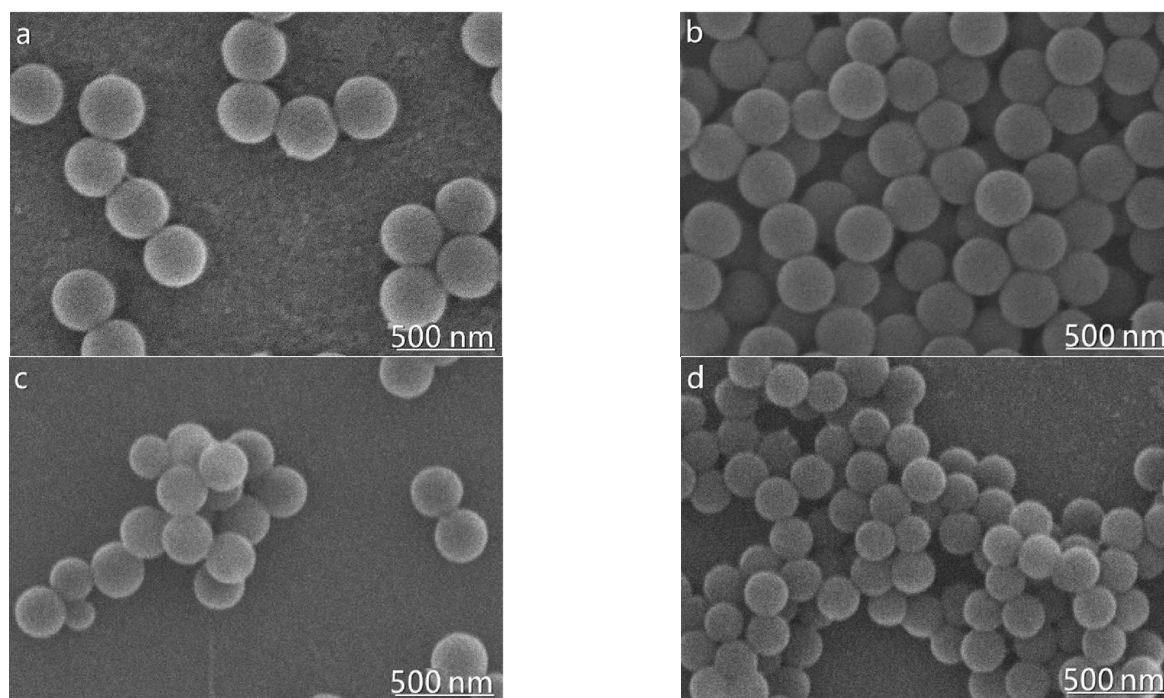


图2 PS(a)、PS(b)、PS(c)与PS(d)亚微米球的SEM图

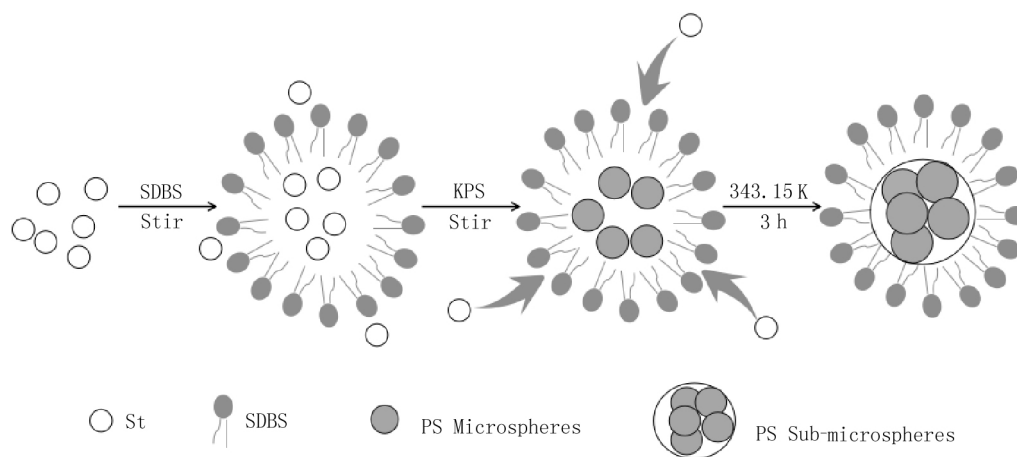


图3 PS亚微米球形成机理

### 2.3 PS亚微米球的粒径分布特征

图4为PS(a)、PS(b)、PS(c)与PS(d)亚微米球的粒径分布图. 由图4可知, PS(a)、PS(b)、PS(c)与PS(d)的峰值粒径分别为150、169、104和98 nm, 属于亚微米级别, 与SEM测试结果一致. PS(a)在20  $\mu\text{m}$ 和600  $\mu\text{m}$ 处出现峰值分布粒子, 这可能是制备样品时没有分散开的堆积所致, 不属于团聚现象范畴. 更重要的是, 随着表面活性剂SDBS的浓度增大, PS亚微米球的粒径逐渐减小, 且表现出高度统一的趋势, 主粒径的亚微米球数量占全部微球数量的比例显著增大.

### 2.4 PS亚微米球的热稳定性特征

图5为PS(a)、PS(b)、PS(c)与PS(d)亚微米球的热失重曲线图. 由图5可知, 系列PS亚微米球热稳定性能好, 均在300  $^{\circ}\text{C}$ 左右开始分解, 410  $^{\circ}\text{C}$ 左右分解完全, 这与先前研究的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的热稳定性相似<sup>[3]</sup>. 至于在300  $^{\circ}\text{C}$ 前的失重, 原因可能是PS样品中含有少量溶剂乙醇以及水, 在升温过程中挥发所致.

### 2.5 PS亚微米球的比表面积特征

从系列PS亚微米球的形貌、粒径分布特征来看, PS亚微米球大体相似, 均属于亚微米级, 因此,

仅对 PS( d) 亚微米球进行比表面积测试. 图6是 PS

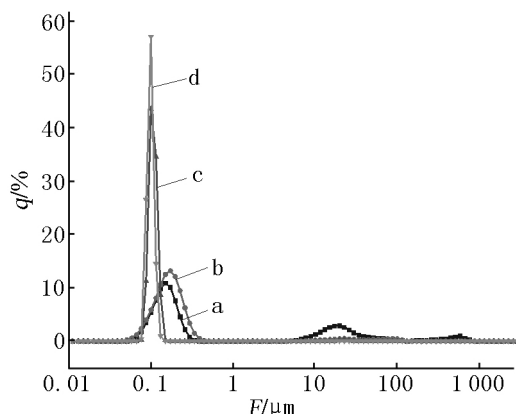


图4 PS( a)、PS( b)、PS( c) 与 PS( d) 亚微米球的粒径分布图

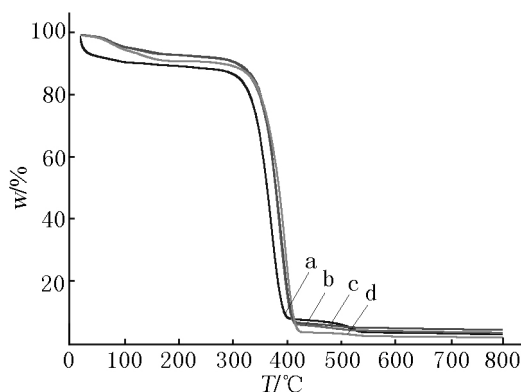


图5 PS( a)、PS( b)、PS( c) 与 PS( d) 亚微米球的热失重曲线

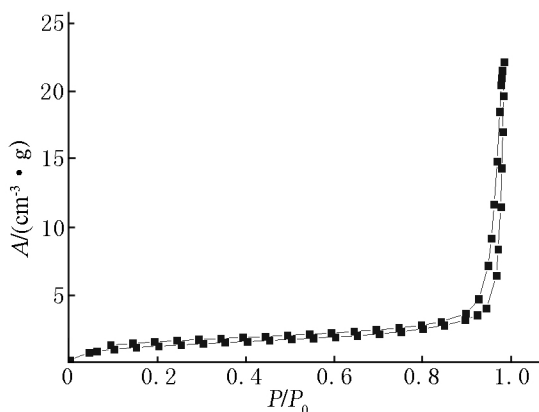


图6 PS( d) 亚微米球的  $N_2$  吸附-脱附等温线

( d) 亚微米球的  $N_2$  吸附-脱附等温线. 由图 8 可知, PS( d) 亚微米球样品的吸附-脱附等温线为 III-型吸附等温线( 根据 IUPAC 分类标准<sup>[24]</sup>), 即表示 PS( d) 亚微米球具有大孔时表现出的吸附情况, 这里的大孔主要来自于 PS( d) 亚微米球之间的堆积所形成的空隙. 曲线的下凹段是由于吸附质(  $N_2$ ) 分子与吸附剂( PS 亚微米球) 表面基团间的相互作用较弱而吸附剂间作用较强产生的. 在较低的吸附质浓度下, 只有极少量的吸附平衡, 曲线后半段急剧上升, 一直达到饱和蒸汽压也未呈现出吸附饱和现象.

吸附等温曲线与脱附等温曲线互不重合, 形成了 H3 型滞留回环, 是由毛细凝聚而发生大孔容积充填所致. 用 BET( Brunauer-Emmett-Teller) 法测得 PS( d) 的比表面积为  $4.97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 3 结论

采用无皂乳液聚合法, 以  $K_2S_2O_8$  为引发剂, 研究了阴离子表面活性剂 SDBS 下的 PS 亚微米球制备. 实验发现, 虽然增加 SDBS 用量对 PS 亚微米球的分子红外结构无明显影响, 但是, PS 亚微米球的粒径逐渐减小, 比表面积逐渐增大. 当表面活性剂浓度为  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 亚微米球粒径小、分散效果好, 同时具有较好的热稳定性, 有望作为软模板试剂在制备多孔材料<sup>[25]</sup> 方面得到应用.

### 4 参考文献

- [1] 杨瑞娟, 姜绪宝, 朱晓丽. 单分散聚合物微球的制备及应用 [J]. 山东化工, 2017, 42( 6): 21-22.
- [2] Liu Baijun, Fu Zhongyu, Han Ye, et al. Facile synthesis of large sized and monodispersed polymer particles using particle coagulation mechanism: an overview [J]. Colloid Polym Sci, 2017, 295( 5): 749-757.
- [3] 李莉, 代芳, 朱杨军, 等. PMMA 微球的制备与表征 [J]. 复旦大学学报: 自然科学版, 2015, 54( 5): 630-634.
- [4] Alva G, Lin Y, Liu L, et al. Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review [J]. Energ Buildings, 2017, 144: 276-294.
- [5] 杨飞, 赵雄燕, 王鑫, 等. 微米级单分散聚苯乙烯微球的研究进展 [J]. 塑料科技, 2013.
- [6] Vanderhoff J W, Brandford E B. Polymer colloid I ( Fitch R M Ed) [M]. New York: Plenum Press, 1971.
- [7] 王东波, 冯玉杰, 韩俐伟, 等. 乳液聚合制备聚苯乙烯纳米微球 [J]. 化工新型材料, 2007, 35( 8): 48-49.
- [8] 淮路枫, 杨明. 无皂乳液聚合制备微米级单分散聚苯乙烯微球 [J]. 武汉工业学院学报, 2008, 27( 4): 30-32.
- [9] 盛维琛, 曹顺生, 袁新华. 无皂乳液聚合制备阳离子纳米聚苯乙烯微球 [J]. 化工新型材料, 2010, 38( 10): 124-125.
- [10] Yeole N, Hundiware D, Jana T. Synthesis of core-shell polystyrene nanoparticles by surfactant free emulsion polymerization using macro-RAFT agent [J]. J Colloid Interf Sci, 2011, 380( 1/2/3): 250-256.
- [11] Du N U L, Hadano S, Abu Bakar A, et al. Preparation of poly ( methyl methacrylate) and polystyrene-composite

- filed porous epoxy microparticles via in-situ suspension polymerization [J]. *Polym Test* 2011 30: 841-847.
- [12] 张阳,宋韦汶.种子聚合法制备 PS/PAA 核壳微球的研究 [J]. *当代化工* 2017(1): 14-16.
- [13] 刘俊莉,马建中,鲍燕,等.绿色表面活性剂的研究进展 [J]. *日用化学品科学* 2009 32(10): 22-26.
- [14] 周雅文,刘静伟,赵莉,等.表面活性剂的性能与应用 (IX): 表面活性剂的增溶作用及其应用 [J]. *日用化学工业* 2014 44(9): 486-489.
- [15] 李振泉,郭新利,王红艳,等.阴离子表面活性剂在油水界面聚集的分子动力学模拟 [J]. *物理化学学报*, 2009 25(1): 6-12.
- [16] 徐彬,尹青春,程燕,等.表面活性剂与皮肤的相互作用研究 [J]. *日用化学品科学* 2017 40(2): 55-57.
- [17] 赵成英,王利民.表面活性剂在制药工业中的应用 [J]. *日用化学工业* 2007 37(6): 389-392.
- [18] 陈刚,宋莹盼,唐德尧,等.表面活性剂驱油性能评价及其在低渗透油田的应用 [J]. *油田化学* 2014 31(3): 410-413.
- [19] 翟小杰,夏英静,殷乐,等.阴离子表面活性剂 SDS 对 CdS 纳米颗粒合成的影响 [C]. 中国化学会学术年会第 12 分会场 2012.
- [20] Yang Kun, Yi Zili, Jing Qingfeng. Dispersion and aggregation of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of anionic surfactants [J]. *Journal of Zhejiang University: Science A (Applied Physics & Engineering)*, 2014 15(8): 624-633.
- [21] 何淑婷,刘宝春.纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面改性 [J]. *应用化工*, 2017 46(4): 693-697.
- [22] Xue Qi. Spectral analysis in study of polymeric structure [M]. Higher Education Press, 1995.
- [23] Chen S A, Chang H S. Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization: Styrene/surface active ionic comonomer system [J]. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 1985 23(10): 2615-2630.
- [24] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids [J]. *Pure Appl Chem*, 1994 66(8): 1739-1742.
- [25] Qu Qunting, Fu Lijun, Zhan Xiaoyun, et al. Porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode material with high power and excellent cycling for aqueous rechargeable lithium batteries [J]. *Energy Environ Sci* 2011 4: 3985-3990.

## The Preparation and Characterization of Polystyrene Sub-Microspheres

DING Liwen, LI Hao, WANG Chunxiu, Li Ping, ZHANG Lei, WEN Zubiao\*

(College of Chemistry and Chemical Engineer, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** The monodisperse polystyrene (PS) sub-microspheres are prepared by soap-free emulsion polymerization using styrene as monomers, potassium persulfate as polymerization initiators, sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as surfactants. Fourier transform infrared instrument, scanning electron microscopy, laser scattering particle size analyzer, thermogravimetric-differential thermal analyzer and nitrogen adsorption-desorption at 77 K are used to characterize the FT-IR spectrum, morphology, particle size distribution, thermal stability, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and specific surface area of the as-prepared PS sub-microspheres, respectively. The results show that the particle size of the monodisperse polystyrene sub-microspheres decreases, and the specific surface area increases gradually with the increasing amount of SDBS surfactant concentration. PS sub-microspheres present the excellent properties such as small particle size, good dispersity and thermal stability at the optimal SDBS concentration of 0.025 mol · L<sup>-1</sup> in the synthetic process.

**Key words:** polystyrene sub-microspheres; surfactants; styrene; physical characterization

(责任编辑: 刘显亮)