

## 大粒径聚苯乙烯微球的悬浮聚合反应历程研究\*

## Study on Reaction Progress of Suspension Polymerization of Large-Sized PS Microsphere

南昌航空大学航空制造工程学院 周学礼 李鑫 鲁世强  
北京航空材料研究院钢与稀贵金属研究所 祁洪飞 刘大博

**[摘要]** 采用悬浮聚合方法制备了粒径约为100~120  $\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯(PS)微球。通过在聚合过程中逐步取样,并结合扫描电子显微镜(SEM)及光学显微镜(OM)等手段研究了样品在不同聚合时期中的微观形貌、粒径及其分布的情况,讨论了悬浮聚合制备大粒径PS微球的反应历程。结果表明:大粒径PS微球的悬浮聚合过程主要经历3阶段:液-液分散期、粒子增长期和粒子恒定期,在特定的聚合时期,微球的生长方式和微观形貌有显著不同。在不同生长时期内通过对聚合反应条件的选择性调节,可实现对最终PS微球的形貌、粒径及其分布的有效控制。

**关键词:** 聚苯乙烯微球 悬浮聚合 微观形貌 反应历程

**[ABSTRACT]** Polystyrene (PS) microspheres with diameter about 100~120  $\mu\text{m}$  is synthesized by suspension polymerization method. In order to research the reaction progress, micromorphology, diameter and size distribution of PS microspheres obtained by stepwise sampling in growth process are characterized by means of scanning electron microscope (SEM) and optical microscope (OM). The results indicate that the growth of PS microspheres mainly experiences three stages, including the period of liquid-liquid dispersion, the period of growth and the period of stability. The growth mode and micromorphology of PS microspheres are significantly different in specific period. In times of regulating the reaction conditions selectivity, the morphology, diameter and size distribution can be controlled under various process of suspension polymerization effectively.

**Keywords:** Polystyrene spheres Suspension polymerization Micromorphology Reaction progress

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.09.087

聚苯乙烯(PS)微球具有比表面积大、吸附能力强、

表面活性大及球形度高等特性<sup>[1-2]</sup>,在生物医药、标准粒子、光子晶体、胶体晶体模板等领域有着广泛的应用前景<sup>[3-6]</sup>。尤其是大粒径( $d=100\sim 120\ \mu\text{m}$ )PS微球作为构筑3D蜂窝结构必需的功能性模板材料,在航空、航天及催化领域有着重要应用。由于PS微球的单分散性能是其在诸多领域获得应用的必要前提,因此对于其粒径及形貌的精确控制成为研究重点<sup>[7-8]</sup>。但是,该领域的研究主要集中在小粒径尺度(即 $d < 10\ \mu\text{m}$ )<sup>[9-10]</sup>,对于100~120  $\mu\text{m}$ 微球制备及形貌控制的研究少有报道,这在很大程度上限制了其应用。

悬浮聚合具有聚合热易散发、体系黏度变化小及温度易控制等优点,是制备大粒径微球的理想方法<sup>[11]</sup>。但存在如下问题,如所微球的粒径不易控制,分散性能差且常伴有粗粉料产生。迄今为止,制备粒径分布均匀,大小可控的大粒径PS微球仍然是该领域的瓶颈技术<sup>[12-14]</sup>。

本文追踪考察了悬浮聚合过程中相应微球的形貌变化。根据其微观结构特征,对100~120  $\mu\text{m}$ PS微球的生长过程进行了分期,并研究了其反应历程,探究了大粒径PS微球粒径及其分布的关键影响期及影响因素。以为航空用3D蜂窝结构的构筑提供有力的技术支撑。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试剂

苯乙烯(St,国药集团化学试剂有限公司)、过氧化苯甲酰(BPO,国药集团化学试剂有限公司)、聚乙烯醇-124(PVA-124,国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钠(NaOH,国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯级化学试剂;实验用水均为去离子水,自制。除苯乙烯外,所有试剂均直接使用,无需进一步纯化处理。

### 1.2 大粒径PS微球的制备

将一定量的苯乙烯倒入分液漏斗,依次用0.1 mol/L NaOH溶液和去离子水洗涤以除去阻聚剂,再用无水硫酸钠干燥除水,最后减压蒸馏得到纯化的苯乙烯,4℃下保存待用。在悬浮聚合反应装置中,PS微球的合成步骤如下:将0.2 g PVA与100 mL去离子水的混合溶液( $S_1$ )倒入250 mL的三口烧瓶内。通 $\text{N}_2$ ,采用EMS-2型磁

\* 北京航空材料研究院新产品研发基金(KJSC140307)支持。

力搅拌器油浴加热,在 20 min 内使体系温度升至 90℃。待分散剂 PVA 完全溶解后,将体系温度降至 65℃。至水面泡沫消失后,通过恒压漏斗将 0.2 g BPO 与 10 mL St 的混合溶液(S<sub>2</sub>)注入三口烧瓶中,调整搅拌速度为 600 r/min,85℃下聚合反应 3.5h。最后在磁力搅拌作用下冰浴冷却至室温,得到大粒径 PS 微球。反应过程中,从注入溶液 S2 开始计时,每隔一段时间进行一次随机取样,如表 1 所示。

表1 PS微球生长过程中的随机抽样编号

样品编号	时间 /min	温度 / (℃)
1#	0	83
2#	30	85
3#	60	88
4#	90	86
5#	120	83
6#	150	86
7#	180	85
8#	210	85

### 1.3 表征

PS 微球的微观形貌用 Quanta600 型环境扫描电镜 (SEM) 和光学显微镜 (OM) 观测。用显微镜照像法拍摄微球样品的照片,随机抽取 100 个微球,测其直径并进行统计处理。PS 微球的直径通过 SEM 进行测量和标定。微球的平均直径、标准偏差和分散系数按下列公式计算:

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d)^2}{n - 1}} \quad (2)$$

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

式中,  $d_i$  为单个微球的直径,  $d$  为微球的平均粒径,  $n$  为样本容量,  $\delta$  为标准偏差,  $\varepsilon$  为分散系数。

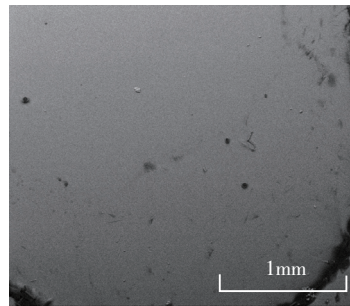
## 2 结果与分析

### 2.1 反应历程

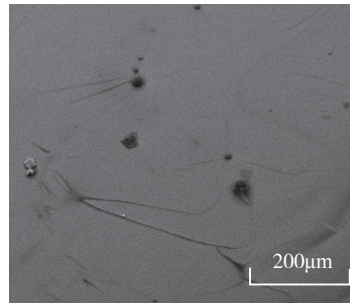
依据大粒径 PS 微球生长过程中的特征,本文将其反应历程分为液-液分散期、粒子增长期和粒子恒定期 3 个聚合时期。

#### 2.1.1 液-液分散期

图 1 给出了液-液分散期典型样品的 SEM 结果。由图 1 (a) 可见,在反应初始时刻,出现了若干呈离散状分布的小液滴。表明聚合反应开始后,在分散剂和湍



(a) 反应起始时刻

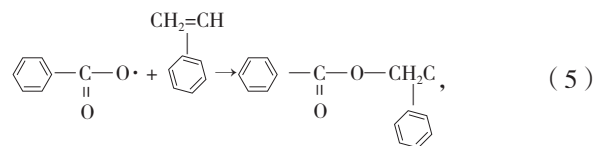
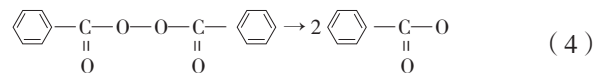


(b) 反应 30 min

图1 液-液分散期微球的SEM照片

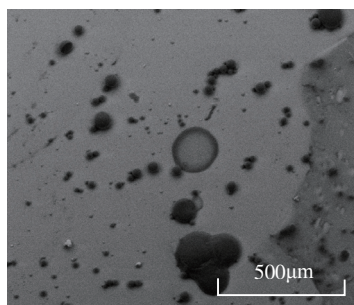
Fig.1 SEM images of microspheres in period of liquid-liquid dispersion

流搅拌的双重作用下,发生液-液分散,将溶有 BPO 的 St 大液滴剪切成小液滴,依托于小液滴开始随后的成核及生长过程。由图 1 (b) 可见,反应 30 min 后,小液滴显著长大,其形貌类似于球形状的细小颗粒。表明在小液滴内部, BPO 在 St 相中引发活性中心,促使单体分子活化产生游离基,从而引发连锁聚合反应,生成初级粒子。即在单体相活性中心成核后尚未充分聚合长大的小颗粒,聚合反应公式如式(4)、式(5)所示。可见,在液-液分散期,分散相内聚力与搅拌作用力是反应体系的主要驱动力, BPO 浓度和搅拌速率是微球形状、粒径及其分布的主要影响参数。

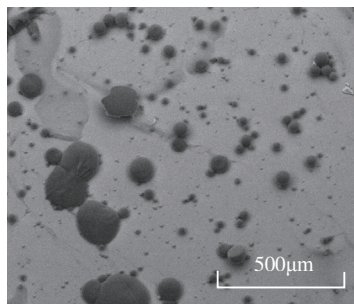


#### 2.1.2 粒子增长期

图 2 给出了粒子增长期典型样品的 SEM 结果。图 2 (a) 为反应 1h 样品的形貌,可见,初级粒子显著长大,且伴有一定程度的相互融合。表明此阶段存在 2 个相互竞争的反应过程,一是初级粒子的独立生长过程,如式(6)所示,有助于微球单分散性的提高;二是初级粒子的合并过程,如式(7)所示,是导致其粒径分布变差的主要原因。该现象在图 2 (b) 中可更明显的看出。



(a) 反应 60 min

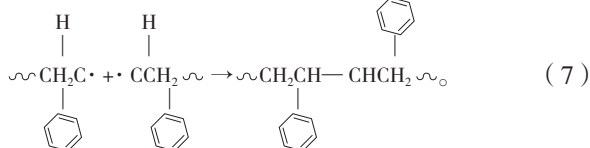
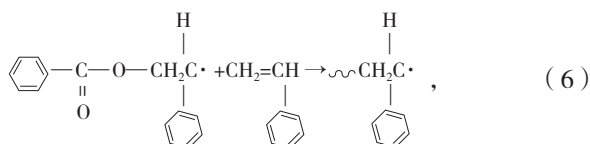


(b) 反应 90 min

图2 粒子增长期微球的SEM照片

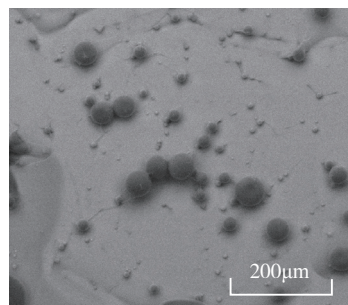
Fig.2 SEM images of microspheres in growth period of polymerization

在粒子增长期,随着初级粒子与苯乙烯单体的聚合长大,体系中分散相粘度也随之增大。分散在单体与水界面上的分散剂,通过空间位阻作用对液滴的聚并起抑制作用,从而促使粒子正常增长。此阶段,分散剂的浓度对合并反应有重要影响。浓度过低时,初级粒子得不到充分保护,会发生大量的合并反应;浓度过高时,单体表面分散着过量的PVA,分散相之间会引发“界面粘度效应”<sup>[15]</sup>,同样会出现合并反应的现象。因此,在粒子增长期,微球粒径及其分布受PVA浓度的影响最为显著。

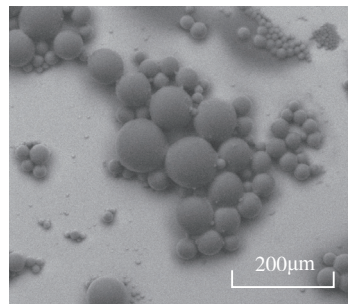


### 2.1.3 粒子恒定期

图3给出了粒子恒定期典型样品的SEM结果。此阶段以粒子内部进行的固-液悬浮分散过程为主<sup>[15]</sup>,微球进一步长大并从分散介质中悬浮分散出来。由图3(a)可见,反应进行150 min时,微球持续独立、稳定的长大,体系中已无明显的颗粒合并反应发生。图3(b)给出了反应终止时PS微球的微观形貌,此时微球进一步长大,颗粒饱满,球形度较高。结果表明,该阶段以



(a) 反应 150 min

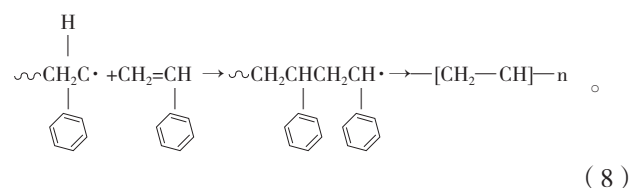


(b) 反应 210 min

图3 粒子恒定期微球的SEM照片

Fig.3 SEM images of microspheres in stability period of polymerization

微球的独立生长为主要特征,合并现象不再出现,因而微球颗粒饱满度不断提高,最终形成高球形度的大粒径PS微球。在粒子恒定期,分散相体系中的单体链引发趋于终止,体系粘度也逐渐趋于稳定。此阶段主要以聚合物链与苯乙烯单体聚合生成珠状微球为主,如式(8)所示。因此,反应参数对此阶段微球粒径分布的影响最为微弱。



## 2.2 表面形态

### 2.2.1 粒径及其分布

图4为悬浮聚合中微球粒径的变化趋势。可见,随着聚合反应进行,微球的粒径不断增加,且存在3个显著的突变,分别对应于液-液分散期、粒子增长期及粒子恒定期。即30 min内是初级粒子的形成阶段,此后随着反应加剧,开始出现初级粒子的独立生长及合并过程,因此,微球的粒径出现迅速增加。最后进入粒子恒定期,因此微球的粒径增加趋势变缓并逐渐趋于稳定。该结果进一步证明了本文对反应历程的论述。

图5为悬浮聚合中微球粒径分布的变化趋势。可见,随着反应进行,粒径分布出现先增加后降低的趋势,与聚合反应3个时期相对应。液-液分散期是初级粒

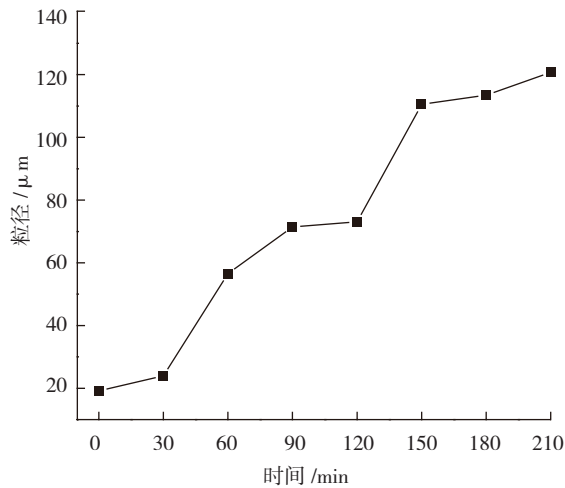


图4 悬浮聚合中微球粒径的变化趋势

Fig.4 Change trend of diameter of microspheres in suspension polymerization

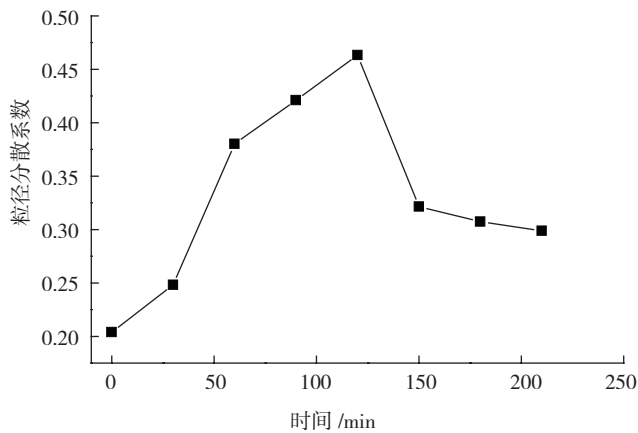


图5 悬浮聚合中微球粒径分布的变化趋势

Fig.5 Trends of size distribution of microspheres in suspension polymerization

子的形成时期,尚未出现明显增长,因此粒径分布较窄;粒子增长期存在大量的合并反应,导致微球粒径分布迅速增大;粒子恒定期以颗粒的独立生长为主,因此粒径分布降低并趋于稳定。

### 2.2.2 缺陷分析

在悬浮聚合制备 100~120 μm PS 微球的过程中,主要存在 3 种缺陷,即粘连、嵌入和凹陷,如图 6 所示。液-液分散期,过量的 BPO 使得大量单体被活化,生成大量的初级粒子,加速式(4)所示的反应进程,引发苯乙烯单体生成大量的游离基。从而加剧聚合体系中粒子的粘性,初级粒子易吸附在粘性大的液滴上,甚至被大液滴融合吞并,如图 6 (a);引发剂用量匮乏时,反应生成的自由基数量相对较少。微球在生长过程中会因自由基匮乏而出现不饱满、发软甚至凹陷等现象如图 6 (b)。而在粒子增长期,当 PVA 剂量匮乏时,不足以对初级粒子给予充分保护,从而导致嵌入等缺陷的出现图

6(c)。可见,在悬浮聚合制备大粒径 PS 微球的过程中,反应参数对微球形状、粒径及分布有显著影响。通过控制 BPO 用量及 PVA 浓度,可制备出粒径可控、分布窄且球形度高的大粒径 PS 微球图 6 (d)。

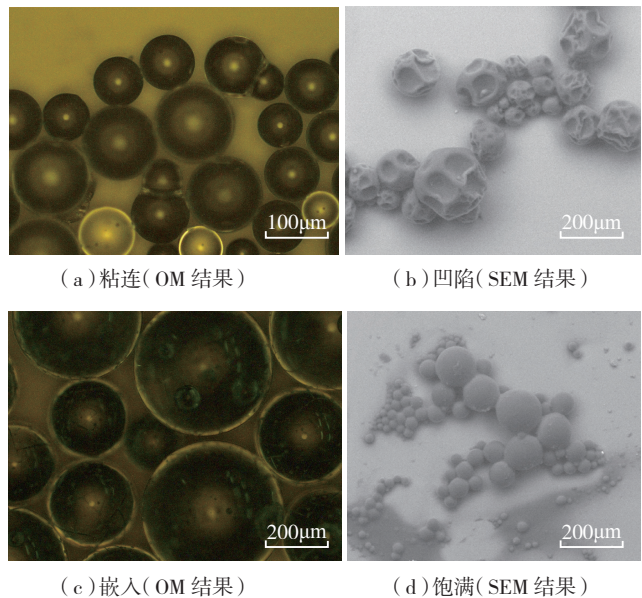


图6 聚合过程中PS微球的缺陷及形态

Fig.6 Morphology and defects images of PS microspheres in Polymerization

## 3 结论

(1) 100~120 μm 聚苯乙烯 (PS) 微球的反应历程可分为液-液分散期、粒子增长期和粒子恒定期 3 个阶段,其中以液-液分散期和粒子增长期对大粒径 PS 微球的粒径及其分布影响最为显著。

(2) 大粒径 PS 微球的制备过程中,在特定的聚合时期合理控制 PVA 及 BPO 用量,可有效抑制粘连、嵌入和凹陷等缺陷的出现,有助于 3D 蜂窝结构用大粒径 PS 微球均匀性的提高。

## 参考文献

- [1] Tomoaki T, Akira T, Masataka I, et al. Development of REBCO superconducting transformers with current limiting function. *Physics Procedia*, 2012, 36(6): 1115-1120.
- [2] Hekmati A, Vakilian M, Fardmanesh. Proposed flux-based optimization method for determination of minimum superconductor material in shield-type superconducting fault current limiters. *Scientia Iranica*, 2012, 19(6): 1843-1849.
- [3] 刘大博, 祁洪飞, 成波. PS@Au 核壳结构纳米催化剂的制备及性能研究. *材料工程*, 2012(7): 1-4.
- [4] Venkatathri N, Nanjundan S. Synthesis and characterization of amesoporous silica microsphere from polystyrene. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2/3): 933-936.

(下转第 96 页)

化串行端口,再与超级终端连接;目标测试机通过超级终端向串行口输入命令,修改目标测试机的网络配置,而后目标测试机通过网口下载 Vxworks 映像文件,然后进行自启动,接收从传感器主机传来的数据。

在 Vxworks 应用程序中,任务状态包括 Delayed、Pended、Ready、Suspended、Executing 5 种,分别代表延迟、阻塞、就绪、挂起、运行<sup>[7]</sup>。其中 Pended (阻塞)的任务可以参加整个系统调度,而 Suspended (挂起)的任务不参加系统调度。任务被创建后进入挂起状态,需要特定的指令才能使被创建的任务进入就绪状态,就绪后进入任务等待序列,通过系统调度转入运行状态。任务执行发生阻塞时挂起,移出任务等待序列,等待系统实时事件发生被唤醒,转入就绪状态或者运行状态。系统中只能有一个任务在运行状态,其他任务按照优先级通过时间片获得对 CPU 的访问权<sup>[8]</sup>。

经过软件仿真模拟, Vxworks 操作系统内核控制的各个任务均能正常按预期结果执行,采集数据功能一切正常。

#### 4 结束语

嵌入式实时操作系统 Vxworks 因其多任务并发的内核设计、灵活的输入输出系统、强大的网络支持和多种文件系统并存的特性,非常适合作为航空记载传感器数据采集和处理的载体。本文提出了一种基于 Vxworks 系统的航空传感器数据采集系统,并对系统的硬件结构和软件结构进行了详细介绍,进行了软件仿真模拟。经过实验表明: Vxworks 系统在同类嵌入式系统中有明显的优势,能较好的满足任务需求,具有较好的应用价值和广阔的发展前景。

#### 参考文献

[1] 王学龙. 嵌入式 Vxworks 系统开发与应用. 北京: 人民邮电出版社, 2002.  
 [2] 罗国庆. Vxworks 与嵌入式软件开发. 北京: 机械工业出版社, 2003.  
 [3] 袁赣南, 董景均, 卢志忠. 雷达信号采集系统设计. 应用科技, 2010, 37(4): 52-55.  
 [4] 高守勇, 周江涛, 马力. 基于 Vxworks 的数据采集系统装置设计. 电子质量, 2011(4): 28-29.  
 [5] 李标. Vxworks 在数据采集系统中的应用. IT 时代周刊, 2013(7): 231-233.  
 [6] 蔡宇, 张国栋, 穆祥贞. 基于 ARM/Vxworks 的新型机载数据采集系统设计. 机械工程师, 2012(7): 27-28.  
 [7] 李勇. 基于 ARM9 的 VxworksBSP 的设计与实现 [D]. 长沙: 湖南大学, 2009.  
 [8] J LIU. Timed multitasking for real-time embedded software. IEEE Control Systems Magazine, 2003, 23(1): 65-67.

(责编 一帆)

(上接第 90 页)

[5] Kaewtatip K, Tantrattanakul V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(4): 647-655.  
 [6] Yasnaya M A, Yurkov G Y, Sinel'nikov B M, et al. Preparation of silver nanoparticles stabilized on the surface of polystyrene microspheres. Inorganic Materials, 2009, 45(1): 19-22.  
 [7] 祁洪飞, 郝维昌, 张俊英, 等. 提拉速率对聚苯乙烯二维胶体晶体微观结构的影响. 功能材料, 2008, 39(11): 1912-1914.  
 [8] Slobodian P, Pavlinek V, Lenglova A, et al. Polystyrene/multi-wall carbon nanotube composites prepared by suspension polymerization and their electrorheological behavior. Current Applied Physics, 2009, 9(1): 184-188.  
 [9] 李志伟, 周静芳, 张治军, 等. 表面功能化聚苯乙烯纳米微球的制备及自组装. 物理化学学报, 2002, 18(6): 550-553.  
 [10] Qi H F, Hao W C, Xu H Z, et al. Synthesis of large-sized monodisperse polystyrene microspheres by dispersion polymerization with dropwise monomer feeding procedure. Colloid & Polymer Science, 2009, 287(2): 243-247.

本刊共有参考文献 15 篇,因篇幅所限未能一一列出,如有需要请向本刊编辑部索取。(责编 亿霖)

(上接第 93 页)

$$\delta = 1.0 / \cos 10^\circ - 1.0 - 0.05 \times \text{tg} 10^\circ = 6.6 \mu\text{m} \quad (5)$$

估计为矩形分布,  $a = \delta = 6.6 \mu\text{m}$ ,  $b = 0.6$ , 则

$$u_4 = a \cdot b = 4.0 \mu\text{m} \quad (6)$$

#### 4.2.5 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 4.0 \mu\text{m} \quad (7)$$

#### 4.2.6 扩展不确定度

取置信概率  $p=95\%$ ,  $k=2$ , 则扩展不确定度:

$$U = k \cdot u_c = 2 \times 4.0 = 8.0 \mu\text{m} \quad (8)$$

经过计算其扩展不确定度能够满足现阶段涡轮导向叶片排气面积测量公差的检测技术要求。

#### 5 结论

涡轮导向叶片排气面积测量,在原有测具测量的基础上,采用三坐标测量机结合精密气动转台进行排气面积检测。利用迭代法建立坐标系,采用触测法或扫描型线法进行测量,应用三坐标测量分析软件的各项功能,计算出排气面积,是国内测量涡轮导向叶片排气面积比较先进有效的方法。

#### 参考文献

[1] 倪育才. 几何量测量不确定度评定. 北京: 中国计量出版社, 2006.  
 [2] 宣安东. 实用测量不确定度评定及案例. 北京: 中国计量出版社, 2007.

(责编 一帆)