

# 高交联度聚苯乙烯微球聚合工艺的研究

刘凯<sup>1</sup>, 张化哲<sup>1</sup>, 谢贵堂<sup>1</sup>, 姜志国<sup>1</sup>, 蒋国昌<sup>2</sup>, 姚明<sup>1\*</sup>  
(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;  
2. 惠州北化工产学研基地有限公司, 广东 惠州 516000)

**摘要:**以二乙烯基苯(DVB)为交联剂,通过悬浮聚合合成了主要粒径范围为0.425~0.850 mm的高交联度聚苯乙烯(PS)微球。考察了反应温度、反应时间、搅拌速率、分散剂种类及用量和水油质量比对微球粒径的影响,确定了最佳聚合工艺;采用分段升温且增加低温段反应时间,搅拌速率为110~130 r/min,主分散剂聚乙烯醇(PVA)质量分数为0.076%,助分散剂磷酸三钙(TCP)质量分数为0.053%,水油质量比为(2~2.6):1。

**关键词:**聚苯乙烯;微球;聚合工艺;交联;粒径

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)05-0179-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.036

## Study on polymerization process of polystyrene microspheres with high crosslinking degree

LIU Kai<sup>1</sup>, ZHANG Hua-zhe<sup>1</sup>, XIE Gui-tang<sup>1</sup>, JIANG Zhi-guo<sup>1</sup>, JIANG Guo-chang<sup>2</sup>, YAO Ming<sup>1\*</sup>  
(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Huizhou BUCT Production, Learning and Research Base Co., Ltd., Huizhou 516000, China)

**Abstract:** Using divinylbenzene (DVB) as crosslinking agent, high crosslinking polystyrene (PS) microspheres with a main particle size ranging from 0.425 mm to 0.850 mm are synthesized via suspension polymerization process. Impacts of reaction temperature and time, stirring speed, the type and amount of dispersant, water-oil ratio on the particle size of the microspheres are studied. The optimal polymerization process is determined as follows: the temperature increases stepwise and stays at low temperature range for longer time, stirring speed is in the range of 110~130 r·min<sup>-1</sup>, mass fraction of polyvinyl alcohol (main dispersant) is 0.076%, the mass fraction of tricalcium phosphate (auxiliary dispersant) is 0.053%, and water-oil ratio is (2~2.6):1.

**Key words:** polystyrene; microsphere; polymerization process; crosslinking; particle size

聚苯乙烯(PS)微球具有粒径小、比表面积大、流动性好、疏水性强、化学稳定性和热稳定性好等特点<sup>[1]</sup>,可以通过共聚改性等方法赋予其特殊的功能,因此,广泛应用于医学<sup>[2]</sup>、离子交换树脂<sup>[3]</sup>、载体<sup>[4]</sup>、色谱填料<sup>[5]</sup>等。通过苯乙烯与二乙烯基苯共聚制备高交联度PS微球,其抗压强度和耐热性能显著提高,可作为压裂支撑剂用于油气田开采,支撑岩层裂隙不因应力释放而闭合,形成一条具有高导流能力的流动通道<sup>[6]</sup>,增加油气产量,并延长深井使用年限。与石英砂、陶瓷颗粒等传统压裂支撑剂相比,PS微球具有密度低、球度好、碎屑少等优点,能够减少支撑剂和助剂用量,降低对施工设备的损伤,提高有效支撑面积和裂隙导流能力。综合考虑导流能力和施工条件等因素,PS微球的最佳粒径范围为0.425~0.850 mm。

悬浮聚合法制备的高交联度PS微球具有成本

低等优点,但在聚合过程中,高交联度导致散热困难,控制不当会引起微球粘连、结块,甚至导致反应失败。笔者通过考察反应温度、搅拌速率、分散剂种类及用量和水油质量比对微球粒径的影响,确定了最佳聚合工艺,制备了主要粒径范围为0.425~0.850 mm的高交联度PS微球。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

GR-5 玻璃反应釜,郑州长城科工贸有限公司生产;SY-20 高温循环浴,郑州长城科工贸有限公司生产;TopSizer 激光粒度分析仪,珠海欧美克仪器有限公司生产。

苯乙烯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;二乙烯基苯(DVB),质量分数为55%,上海晶纯生化科技股份有限公司生产;聚乙烯醇1788(PVA)、

收稿日期:2020-06-01;修回日期:2021-03-08

作者简介:刘凯(1996-),男,硕士研究生,研究方向为聚合物合成及应用,kevin-liukai@126.com;姚明(1966-),女,博士,副教授,研究方向为聚合物的合成及化学改性,通讯联系人,yaoming@mail.buct.edu.cn。

过氧化二苯甲酰 (BPO), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 磷酸三钙 (TCP), 质量分数为 99%, 无锡兴达泡塑新材料股份有限公司生产; 亚甲基蓝, 质量分数为 98.5%, 天津市福晨化学试剂厂生产。

## 1.2 实验方法

向 5 L 反应釜中加入 2 500 mL 去离子水、3.3 g TCP、1.5 g PVA、0.01 g 亚甲基蓝, 在搅拌下加热至 60℃, 待聚乙烯醇溶解后, 将 500 g 苯乙烯、80 g DVB、1.18 g BPO 的混合液加入反应釜中, 调整搅拌速率为 125 r/min, 分段升温。反应结束后取出物料, 用去离子水冲洗 3 次, 真空抽滤得到白色微球, 最后烘干水备备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度及反应时间对聚合的影响

反应温度及反应时间对聚合的影响如表 1 所示。

表 1 反应温度及反应时间对聚合的影响

| 实验<br>编号 | 反应时间/h |     |     |     |     | 实验<br>结果 |
|----------|--------|-----|-----|-----|-----|----------|
|          | 72℃    | 75℃ | 80℃ | 85℃ | 95℃ |          |
| 1        | 0      | 2   | 0   | 0.5 | 1   | 爆聚       |
| 2        | 0.5    | 1   | 0.5 | 1   | 1   | 大量粘连     |
| 3        | 0.5    | 1.5 | 0.5 | 1   | 1   | 大量粘连     |
| 4        | 0.5    | 2   | 1.5 | 1   | 1   | 无粘连      |

从表 1 中可以看出, 反应温度及反应时间控制不合理会导致粘连甚至爆聚。以 BPO 为引发剂时, 80~85℃ 为苯乙烯自由基聚合快速反应阶段, 在短时间内放出大量热量, 液滴黏度迅速升高, 液滴之间容易发生粘连; 而且交联剂二乙烯基苯与苯乙烯共聚生成高交联度微球, 不溶于苯乙烯单体, 反应热难以释放, 导致反应速率进一步增加, 极易发生粘连甚至爆聚。因此降低快速反应阶段的聚合反应速率是解决微球粘连问题的关键, 因此, 可以通过降低该阶段液滴中单体浓度来有效降低自由基聚合反应速率。在 70~80℃ 时 BPO 分解速率和单体聚合速率较低, 液滴之间几乎不会粘连, 因此增加 70~80℃ 阶段反应时间, 可提高单体转化率, 降低快速反应阶段的单体浓度, 有效地解决了微球粘连问题。

### 2.2 搅拌速率对聚合的影响

在苯乙烯悬浮聚合中, 搅拌速率对维持体系稳定和控制粒径非常重要。一方面, 搅拌桨通过黏性剪切力将位于不同流速线上的液滴分散成小液滴, 同时搅拌桨向流体提供动能, 使之呈湍流状态, 涡流分散力可以克服液滴间的界面张力和黏性力而使液

滴分散; 另一方面, 搅拌具有循环混合作用, 搅拌桨附近的液滴易分散, 远离搅拌桨的液滴易聚并, 当循环频率高于聚并频率时, 液滴可以维持稳定<sup>[7]</sup>。搅拌速率对微球粒径的影响如表 2 所示。

表 2 搅拌速率对微球粒径的影响

| 搅拌速率/(r·min <sup>-1</sup> ) | 实验结果          |
|-----------------------------|---------------|
| 85                          | 实验失败, 蓝色黏稠物   |
| 105                         | 粒径较大, 大量粘连    |
| 110                         | 粒径较大, 少量粘连    |
| 125                         | 粒径适中, 无粘连     |
| 130                         | 粒径较小, 少量粘连、变形 |

从表 2 中可以看出, 搅拌速率越大, 搅拌提供的黏性剪切力和涡流分散力越大, 循环频率越高, 微球粒径越小。当搅拌速率大于 130 r/min 时, 液滴粒径较小, 体系中的分散剂不足以维持液滴稳定, 液滴易聚并, 同时液滴在较大的离心力作用下被甩向釜壁, 易碰撞聚并或变形; 搅拌速率过大时, 反应釜中心位置形成漩涡, 漩涡达到一定深度后, 流体表面易吸收空气产生气泡, 该气泡黏附在液滴表面或进入液滴内部, 使微球的抗压强度等性能降低。当搅拌速率小于 110 r/min 时, 悬浮体系不稳定, 在快速反应阶段极易发生聚并或粘连, 甚至实验失败。因此适宜的搅拌速率范围为 110~130 r/min, 其中搅拌速率为 125 r/min 时, 微球粒径适中、无粘连。

### 2.3 分散剂种类及用量对聚合的影响

PVA 为水溶性高聚物分散剂, 吸附在液滴表面能够降低水与液滴间的界面张力, 促进液滴分散; 同时发挥一定的空间位阻作用, 当 2 个液滴靠近时, PVA 层发生重叠和压缩, 导致重叠区分散剂浓度升高、渗透压升高, 因此水将扩散进入重叠区, 迫使两液滴分散, 直到分散剂保护层不再接触为止。TCP 为难溶性无机物分散剂, 其分散在液滴间, 对搅拌过程中液滴间的碰撞、聚并起到机械隔离作用。

表 3 为分散剂种类及质量分数对微球粒径的影响。从表 3 中可以看出, 分散剂质量分数增加会使微球粒径减小, 改善粘连情况。以 TCP 为主分散剂、PVA 为助分散剂时, 分散效果差, 微球易粘连; 以 PVA 为主分散剂、TCP 为助分散剂时, 分散效果较好, 粒径适中且无粘连。这是因为在快速反应阶段, 液滴黏度急剧增大, 液滴聚并加快, TCP 仅通过机械隔离作用无法有效维持液滴稳定; 加入 PVA, 二者协同使用能有效提高分散剂对液滴的保护作用。进一步优化分散剂质量分数, 当 PVA 质量分数为 0.076%、TCP 质量分数为 0.053% 时, 分散效果

最好。

表3 分散剂种类及质量分数对微球粒径的影响

| w(PVA)/% | w(TCP)/% | 实验结果      |
|----------|----------|-----------|
| 0.13     | 0.13     | 粒径较小、无粘连  |
| 0.06     | 0.13     | 粒径较小、无粘连  |
| 0        | 0.13     | 粒径较大、大量粘连 |
| 0.1      | 0        | 粒径较小、少量粘连 |
| 0.076    | 0        | 粒径适中、少量粘连 |
| 0.076    | 0.053    | 粒径适中、无粘连  |

## 2.4 水油质量比对聚合的影响

水油质量比对微球粒径的影响如表4所示。

表4 水油比对微球粒径的影响

| 水油质量比 | 实验结果       |
|-------|------------|
| 4.3   | 粒径较小,分布均匀  |
| 3.9   | 粒径较小,分布均匀  |
| 2.6   | 粒径适中,分布均匀  |
| 2.0   | 粒径适中,分布均匀  |
| 1.6   | 粒径较大,分布不均匀 |

由表4中可以看出,随着水油质量比的增大,微球粒径逐渐减小,最佳水油质量比为(2~2.6):1,在此范围内,微球粒径适中且分布均匀。当水油质量比小于2.0时,液滴内反应放出的热量无法及时散出,反应加速,液滴黏度快速增加,液滴碰撞聚并速率增大,因此微球易粘连,粒径分布不均匀。

## 2.5 粒径分布

最优分散效果时的粒径分布如表5所示。

表5 最优分散效果时的粒径分布

|        |       |       |       |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粒径/mm  | 0.320 | 0.361 | 0.408 | 0.460 | 0.519 | 0.586 |
| 体积分数/% | 0.1   | 0.82  | 0.46  | 0.87  | 8.83  | 17.52 |
| 粒径/mm  | 0.662 | 0.747 | 0.843 | 0.951 | 1.073 |       |
| 体积分数/% | 25.23 | 24.69 | 17.18 | 4.29  | 0     |       |

由表5中可以看出,当增加70~80℃阶段反应时间、PVA质量分数为0.076%、TCP质量分数为

0.053%、搅拌速率为125 r/min、水油质量比为2.6:1时,微球粒径合格率高,粒径范围在0.425~0.850 mm内的微球占全部微球的94.3%。

## 3 结论

(1)分段升温且增加70~80℃的反应时间可有效解决反应后期粘连问题;分散剂质量分数、搅拌速率、水油质量比增大均会使微球粒径减小。

(2)合成主要粒径范围为0.425~0.850 mm的PS微球的最佳聚合工艺为:采用分段升温且增加低温段反应时间、PVA质量分数为0.076%、TCP质量分数为0.053%、搅拌速率为110~130 r/min,水油质量比为(2~2.6):1。

## 参考文献

- [1] 门金凤,贾铭椿,王晓伟.耐高温聚苯乙烯强碱阴离子交换树脂的研究进展[J].材料导报,2013,27(11):93-97.
- [2] Ogawara K I, Yoshida M, Higaki K, *et al.* Hepatic uptake of polystyrene microspheres in rats; Effect of particle size on intrahepatic distribution[J]. Journal of Controlled Release, 1999, 59(1): 15-22.
- [3] Simister C, Caron F, Gedye R. Determination of the thermal degradation rate of polystyrene-divinyl benzene ion exchange resins in ultra-pure water at ambient and service temperature[J]. Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry, 2004, 261(3): 523-531.
- [4] Saravanan M, Dhanaraju M D, Sridhar S K, *et al.* Preparation, characterization and in vitro release kinetics of ibuprofen loaded polystyrene microspheres[J]. Indian Journal of Pharmaceutical sciences, 2004, 66(3): 287-292.
- [5] Qu J B, Zhou W Q, Wei W, *et al.* An effective way to hydrophilize gigaporous polystyrene microspheres as rapid chromatographic separation media for proteins[J]. Langmuir, 2008, 24(23): 13646-13652.
- [6] Chen T, Wang Y X, Yan C J, *et al.* Preparation of heat resisting poly(methyl methacrylate)/graphite composite microspheres used as ultra-lightweight proppants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(18): 41924-41924.
- [7] 潘祖仁,翁志学,黄志明.悬浮聚合[M].北京:化学工业出版社,1997:193-195. ■
- [8] Science and Technology, 2012, 13(1): 159-166.
- [9] Jiang T M, Tan F P, Du J L, *et al.* Preparation and in vitro release of glipizide loaded controlled release microspheres[J]. Journal of Tsinghua University, 2004; 44(6): 732-745.
- [10] Paz L, Dvorkin M. (2019) Durvalumab plus platinum-etoposide versus platinum-etoposide in first-line treatment of extensive-stage small-cell lung cancer (CASPIAN): A randomised, controlled, open-label, phase 3 trial [J]. The Lancet, 2019, 394(10212): 1929-1939.
- [11] William L, Seth S. Lymphoma: Diagnosis and treatment [J]. American family physician, 2020, 101(1): 34-41.
- [12] Scitiny A, Huwyler J, Puchlon M. Mechanisms of increased bioavailability through amorphous solid dispersions: A review [J]. Drug Delivery, 2020, 27(1), 110-127. ■

(上接第178页)

- [13] Li H, Guo W, Ma X J. In Vitro and in vivo anticancer activity of sopherolipids to human cervical cancer[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2017, 474(1): 1372-1387.
- [14] Shao L J, Song X, Ma X J. Bioactivities of sopherolipid with different structures against human esophageal cancer cells [J]. Journal of Surgical Research, 2012, 173(2): 286-291.
- [15] Morya V K, Ahn C. Medicinal and cosmetic potentials of sopherolipids [J]. Mini-reviews In Medicinal Chemistry, 2013, 13(12): 1761-1768.
- [16] 于泽权. 槐糖脂-依托泊苷亚微乳的制备及其体内外评价[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [17] Wan S X, Sun Y Q. Improved bioavailability of poorly water-soluble drug curcumin in cellulose acetate solid dispersion [J]. Pharmacy