

影響次微米高分子微球製備因素之探討

鄭義忠* 王唯帆* 李偉雄** 孫長春*** 胡文華*

*國防大學中正理工學院應用化學研究所

**馬偕醫護管理專科學校

***黎明技術學院電子工程系

摘要

本文係利用分散聚合法製備次微米粒徑級高分子微球，以做為披覆鍍金屬層之基材。在微球製備方面，首先將聚乙基烷酮(PVP)溶於乙醇或純水中形成穩定介質，再將苯乙烯單體加入介質中，於適當溫度、攪拌速率與起始劑(AIBN 或 BPO)作用下，進行分散聚合反應。探討最初單體濃度、起始劑濃度、穩定劑濃度、聚合溫度及攪拌速率對微球粒徑的影響。實驗發現苯乙烯微球之平均粒徑隨最初單體濃度、起始劑濃度及聚合溫度增加而增大，隨著穩定劑濃度增加而減小。於 200rpm 攪拌速率下可製得單分散性佳之微球聚合配方，改用 1000rpm 攪拌速率時，其單分散性變差。然於 200rpm 攪拌速率下，單分散性不佳的聚合配方，改用 400rpm 攪拌速率時其單分散性反而變佳。

關鍵詞：分散聚合法，高分子微球，穩定劑，單分散性。

The Effects of Factors on the Preparation of Sub-micro Polymeric Spheres

I-Chung Cheng*, Wei-Fan Wang*, Woei-Shyong Lee**,
Chang Chuen Sun***, and Wen-Hwa Hwu*

*Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

**Mackay Medicine, Nursing and Management College

***Department of Electronic Engineering, Lee-Ming Institute of Technology

ABSTRACT

The objective of this study is to make polymeric spheres in the monodisperse sub-micro range by the dispersion polymerization. Styrene monomer was polymerized with 2,2'-azobis isobutyronitrile (AIBN) or benzoyl peroxide (BPO) as an initiator and poly(vinyl pyrrolidone)(PVP) as a stabilizer dispersed in alcohol or in water. The effects of the initial monomer concentration, the initiator concentration, the stabilizer concentration, the polymerization temperature, and the stirring speed, on the particle size have been investigated. The experimental results show that the mean diameter of polystyrene microspheres increases with increasing the initial monomer concentration, the initiator concentration, and the polymerization temperature, whereas decreases with increasing the stabilizer concentration. The monodispersity of particles decreases as the stirring speed was increased from 200rpm to 1000rpm and same ingredients for making particles with a uniform diameter were chosen under both speeds. But, the monodispersity of particles improved as the stirring speed was increased from 200rpm to 400rpm and the other ingredients for making particles with a non-uniform diameter were used under both speeds.

Keywords: dispersion polymerization, polymeric spheres, stabilizer, monodispersity

文稿收件日期 94.2.15.; 文稿修正後接受日期 94.6.24.

Manuscript received Feb. 15, 2005; revised June 24, 2005.

一、前言

微球早已廣泛存在於自然界中，例如花粉、火山灰等，而本文主要討論的是人工微球材料。前者是適應了自然界環境而形成的，後者則是融入了人類的設計思想，因此更具有實用價值。隨著材料製備技術的不斷發展，微球的尺寸範圍也不斷地被擴展。微球研究的初期，人們把主要重心集中於提高材料的巨觀力學性能上，但隨著材料複合技術的發展，已逐漸把注意力朝向開發高性能和高功能的材料上。由於微球的次微觀領域已是目前人們能夠觸及並可以在一定程度上進行控制的領域，加上微球具有比表面積大的特點，其組成、結構、形態、特性在一定條件下均可藉製備技術進行控制，而且在微球的範圍內實現不同組成材料的複合，此為實現微球功能化提供了絕佳的條件[1]。微奈米粒徑級高分子微球在分析化學、標準劑量、生物工程、化學工業及微電子等領域有極廣闊的應用前景。

近年來人們利用許多的方法合成出了不同種類、不同粒徑的高分子微球，並探討影響其應用因素之微球尺寸、分散性及型態。一直以來，單分散性的微球都是科學應用上所需求，隨著高科技發展至短、小、輕、薄的趨向漸成熟，人們希望能依靠低成本但附加價值高的高分子產品，在此趨勢潮流中能有所貢獻[2]。

製備高分子微球的合成方法可概略分成粒子成長型(Particle Growth)與液滴(Bead)聚合型二類。粒子成長型乃系統在聚合初期先形成粒子核，然後吸收單體或其它核而使粒子成長的合成法。乳化聚合法(Emulsion Polymerization)[3]、無乳化聚合法(Emulsifier-Free Polymerization)及分散聚合法(Dispersion Polymerization)[4]均屬之。液滴聚合型乃先將單體分散成液滴而使其聚合。例如直接液滴化的懸浮聚合法(Suspension Polymerization)、噴霧振動(Spray Vibration)法與膜乳法(Film Emulsion)。

一般而言，乳化聚合法合成出來的微球粒徑最小，但粒徑分佈寬(0.05~0.2 μm 之間)且乳化劑不易去除；而分散聚合法，不僅製程簡單，而且很容易製出單一分散性微球，因此本文選用此法。

不同的聚合反應條件對於分散聚合作用，尤其是對最終微球的粒徑大小及粒徑分佈有著極大的影響。一般而言，影響微球粒徑大小及粒徑分佈的影響因素有：介質系統、單體、起始劑、穩定劑、共單體、共穩定劑等的種類及濃度及聚合溫度、攪拌速率等。

1985年 Lok 與 Ober [5]以分散聚合法(Dispersion Polymerization)分別採用乙醚、乙醇、甲醇及水等介質之混合系統製得聚苯乙烯微球，獲得粒徑介於 8~10 μm 。1986年 Tseng 等人[6]使用 2,2'-偶氮雙異丁腈(2,2'-Azobisisobutyronitrile; AIBN)為起始劑，聚乙烯基吡咯酮(Polyvinylpyrrolidone; PVP)為穩定劑，在乙醇當介質的環境下，得到單分散性佳的微球，粒徑的範圍在 1~10 μm 。1990年 Paine 等人[7]以乙醇當介質，成功的製備出粒徑 1~18 μm 的單分散聚苯乙烯微球。1997年 Ho 等人[8]研究發現在乙醇介質中，苯乙烯的聚合速率隨著起始劑濃度、反應溫度和介質極性增加而增加。2002年 Hsu 等人[9]使用 PVP 為穩定劑，AIBN 為起始劑，苯乙烯單體於甲醇介質中，進行分散聚合反應，探討最初單體濃度、最初起始劑濃度、最初穩定劑濃度和穩定劑分子量，對於微球粒徑的影響。

本文僅探討介質系統的選用、單體初始濃度、起始劑濃度、穩定劑濃度、聚合溫度及攪拌速率等參數對分散聚合的影響，以期能夠篩選出製備單分散微球的最佳反應條件。

二、實驗方法

2.1 藥品

實驗所用的材料：苯乙烯單體(styrene monomer)為 ACROS 試藥級；起始劑 2,2'-偶氮雙異丁腈(2,2'-Azobis-Isobutyronitrile; AIBN)為 SHOWA 試藥級以及過氧二苯甲醯(Benzoyl Peroxide; BPO)為 OSAKA 試藥級；穩定劑聚乙烯基吡咯酮(Polyvinylpyrrolidone K16 M.W.8000; PVP)為 ACROS 試藥級；乙醇(Ethanol)為台灣菸酒公司(藥用酒精 95 度)製造；純水(Water)為去離子水。除苯乙烯單體使用前需經純化外，其它藥品均直接使用。

2.2 分散聚合步驟

首先將聚苯乙烯單體和穩定劑均勻分散在介質中，加入起始劑，以超音波振盪使溶液成均一相。在適當溫度、攪拌速率和起始劑作用下反應 24 小時。聚合完成的微球由乙醇和水清洗數次，經過濾自然乾燥。

2.3 高分子微球之觀察及量測

乾燥後的高分子微球經使用粒徑分析儀 (Brookhaven, BI-MAS)、掃瞄式電子顯微鏡 (SEM, HITACHI, S-3500N) 或穿透式電子顯微鏡 (TEM, JEOL, 2000FX) 觀察其粒徑大小及表面形態。以膠體滲透層析儀 (GPC, JASCO PU-986+RI-930) 量測高分子微球的平均分子量及分散性 (Polydispersity)。

三、結果與討論

本文使用苯乙烯單體，2,2'-偶氮雙異丁腈 (AIBN) 和過氧二苯甲醯 (BPO) 為起始劑，聚乙基烷酮 (PVP) 為穩定劑，純水或純乙醇為介質。當反應未開始時，溶液呈透明狀，一旦聚合反應開始，溶液的顏色會逐漸由透明轉變為乳白色。

3.1 分散介質的影響

不同於懸浮聚合，使用分散聚合法，反應開始時必須呈均一相，因此，需選用能夠同時溶解單體、起始劑、穩定劑，但不溶解所生成

聚合物的介質系統。常用的系統有水/乙醇、醚/乙醇、醇-乙醚/乙醇三種[5]。本文僅討論純水及純乙醇兩種介質系統。

實驗中固定的參數為：單體濃度 (18.1g)、起始劑濃度 (1wt%)、穩定劑濃度 (10wt%)，改變的參數為：分散介質和起始劑，配方如表 1 所列。由圖 1 的結果得知，以乙醇當分散介質所聚合出來的產物呈現球形；以純水當分散介質所聚合出來的產物呈現不規則的形狀。造成以上現象的原因，吾人推想可能是兩種介質的極性和表面張力不同所致。水的介電常數為 78.5，乙醇為 25，水的表面張力為 72.5 mN/m，乙醇為 28.5 mN/m，單體為 29.3 mN/m。在均相中進行的高分子聚合，寡分子會隨鏈的成長而極性變弱，基於極性易溶於極性，非極性易溶於非極性的原理，可推測水相中的寡分子會比乙醇相中的寡分子較易析出，因此水相中的寡分子鏈較短。太短的寡分子除本身不容易收縮成球型，也難與別的短鏈寡分

表 1. 分散介質影響因素配方

組別 [#]	單體 (SM) (g)	起始劑* (wt%)	穩定劑* (PVP) (wt%)	分散介質 (乙醇) (ml)	形態
1	18.1	BPO 1	10	純水(60)	不規則形
2		AIBN 1		乙醇(60)	球形

*：起始劑、穩定劑百分比是相對於單體重量。

#：聚合溫度、時間均為 60°C 24 小時，攪拌速率 200rpm。

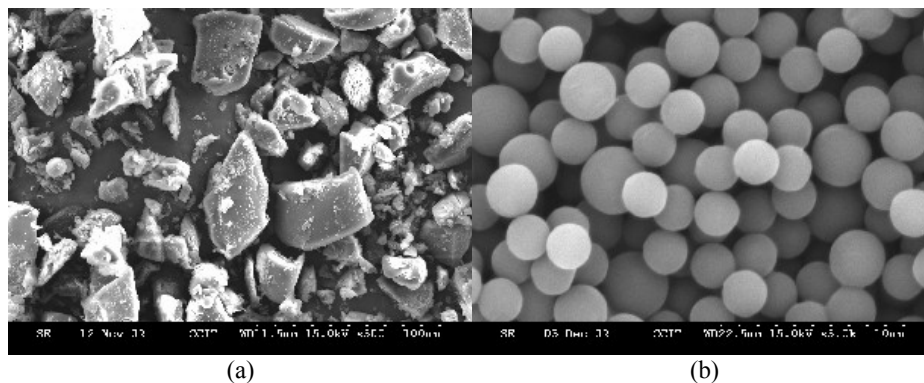


圖 1. 以不同分散介質所聚合聚苯乙烯之 SEM 圖；分散介質為 (a) 純水 (x500)，(b) 純乙醇 (x5,000)。

子因碰撞產生物理性糾結。因此我們推測，水相的寡分子可能真的太短，造成其團聚偏向於線段側邊的凝集，以至於形成的顆粒好像結晶塊狀；而乙醇相中的寡分子鏈長度則足夠，使其彼此可以因碰撞產生物理性糾結，又能在液相中的自由旋轉與成長，因而形成球狀顆粒。其詳細的機制有待進一步的研究。

表 2. 單體初始濃度影響因素配方表

組別 [#]	介質 (乙醇) (ml)	起始劑 (AIBN) (g)	穩定劑 (PVP) (g)	單體 [*] (SM) (wt%)	粒徑 (μm)
1	60	0.1	1.6	15	2.0
2				25	2.4
3				35	3.0
4				45	3.1~5.8
5				55	1.7~7.1

*：單體的百分比是相對於整體重量。

#：聚合溫度、時間均為 60°C 24 小時，攪拌速率 200rpm。

經由此實驗，吾人選擇可以製備出較佳單分散性和穩定性微球的乙醇當作介質。

3.2 單體初始濃度的影響

單體初始濃度是分散聚合的一個重要參數，為了研究它的影響，吾人在不同單體初始濃度下進行分散聚合反應，配方如表 2 所示。圖 2 分別為單體初始濃度從 15~55wt%之 SEM 圖，圖中可觀察到濃度由 15wt%增加到 35wt%時還可以維持粒徑的均一性，但將濃度增加到 45wt%以上，此時粒徑的單分散性會變差。然而，就整體的平均微球粒徑而言，隨著單體初始濃度增大，微球平均粒徑會隨之增大，結果如圖 3 所示，為了方便看出粒徑的均一性，圖中有“|”符號者，表該組實驗粒徑的均一性差，上下二橫分別表顆粒的最大和最小粒徑。

隨著單體初始濃度的增加，連續相(乙醇+單體)對寡聚物鏈的溶解性會增加，因此寡聚物的臨界鏈長較長，致使在成核階段所形

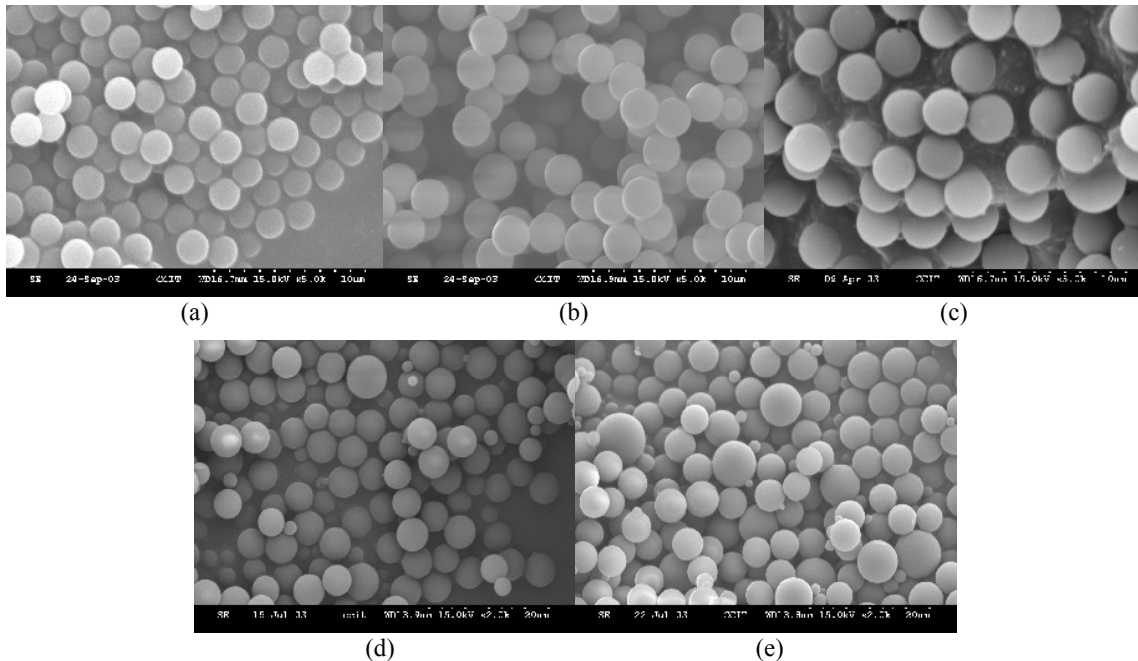


圖 2. 以不同單體初始濃度聚合聚苯乙烯微球之 SEM 圖；單體初始濃度與平均粒徑為(a)15wt%，2 μm ($\times 5,000$)，(b)25wt%，2.4 μm ($\times 5,000$)，(c)35wt%，3.0 μm ($\times 5,000$)，(d)45wt%，3.1~5.8 μm ($\times 2,000$)，(e)55wt%，1.7~7.1 μm ($\times 2,000$)。

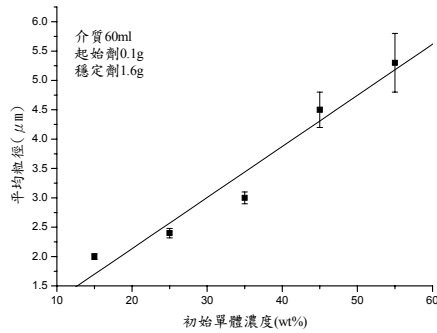


圖 3. 單體初始濃度對微球粒徑影響趨勢。

成的初始粒子以及因初始粒子碰撞凝聚而形成之次級粒子的數目減少。就因為單體數量多，成長粒子(初始粒子和次級粒子)數目少，導致最終微球平均粒徑增大。簡單來說，增加單體初始濃度，會使介質中可生成的粒子數目減少，終使聚合所得之微球粒徑增大。

由結果觀察得知，隨著單體初始濃度的增高，微球粒徑之單分散性變差，係因單體濃度增加時，溶液中聚合反應速率加快，寡聚物自由基與不再成長的聚合物鏈生成速率也加快，其被成長粒子捕捉的效率相對地下降，系統中成長粒子未能有效的捕捉連續相中的寡聚物自由基與不再成長的聚合物鏈，導致未能被及時捕捉的寡聚物自由基與不再成長的聚合物鏈於連續相中析出，且可能有足夠時間結合足夠的分散劑而穩定存在，形成新的能夠繼續成長的成長粒子，這就是所謂的二次成核(Secondary Nucleation)。二次成核相當於延長了分散聚合的成核期，使得最終微球單分散性變差[6,10,11]。

3.3 起始劑濃度的影響

本節是探討在不同起始劑(AIBN)濃度下進行分散聚合反應，觀察其對微球粒徑及其單分散性的影響。固定的參數為 60ml 乙醇、18.1g 苯乙烯單體與 1.81g 穩定劑 PVP，聚合溫度定為 60°C，聚合時間維持 24 小時，其配方如表 3 所列。圖 4 為起始劑濃度從 1~9wt% 的 SEM 圖，圖中可以觀察到當起始劑含量在 1~3wt% 時，粒徑分佈還維持均一性，當起始劑含量增加到 5wt% 時，均一性開

始出現不佳的現象。然而，就整體平均微粒粒徑而言，起始劑濃度增加會使得微粒粒徑呈現遞增的現象，結果如圖 5 所示。

假若每個新生的粒子皆可穩定成長，則其最終微球大小應該一致才對，而且在穩定劑的量充足下應隨起始劑的濃度增加，微球最終粒徑應該較小。但是，從結果圖中觀察到起始劑濃度過高會使最終微球大小分佈不均一，可見每一顆初始粒子的成長差異性很大。因而吾人認為，可能是初始粒子數目過多，但穩定劑不足所導致。因為初始粒子的形成來源至少有二種：(1) 自由基先接上穩定劑再與單體聚合成長析出；(2) 自由基直接與介質中的單體反應成長析出。對於第(2)種所形成之粒子，除非其吸附足夠量之穩定劑成立體空間障礙，不然很可能會因碰撞而發生凝聚現象。起始劑量增大，就是增加第(2)種粒子形成的機會。故在穩定劑數量固定下，起始劑過多，將會形成大量不穩定初始粒子，這些初始粒子有些會因碰撞而凝聚，有些則不會，因此在系統中一開始就形成單分散性較差的次級粒子，導致最終微粒的單分散性也較差。另一種解釋為，當起始劑濃度過高，次級粒子的粒徑過大，數目過少，因此成長粒子對連續相中寡聚物自由基和不會在成長的聚合物鏈的捕捉速率將會下降，甚至出現二次成核，如圖 4(c)和(d)所示，致使微球單分散性變差。因此，起始劑濃度過高不利於製備單分散性微球[8,12]。

3.4 穩定劑濃度的影響

本節是探討在不同穩定劑濃度下進行分散聚合反應，觀察其對微球粒徑及其單分散

表 3. 起始劑濃度影響因素配方表

組別 [#]	介質 (乙醇) (ml)	單體 (SM) (g)	穩定劑 (PVP) (g)	起始劑* (AIBN) (wt%)	粒徑 (μm)
1	60	18.1	1.81	1	2.5
2				3	3.7~4.0
3				5	2.5~5.0
4				7	3.0~5.3
5				9	1.0~5.5

*：起始劑的百分比是相對於單體重量。

#：聚合溫度、時間均為 60°C 24 小時，攪拌速率 200rpm。

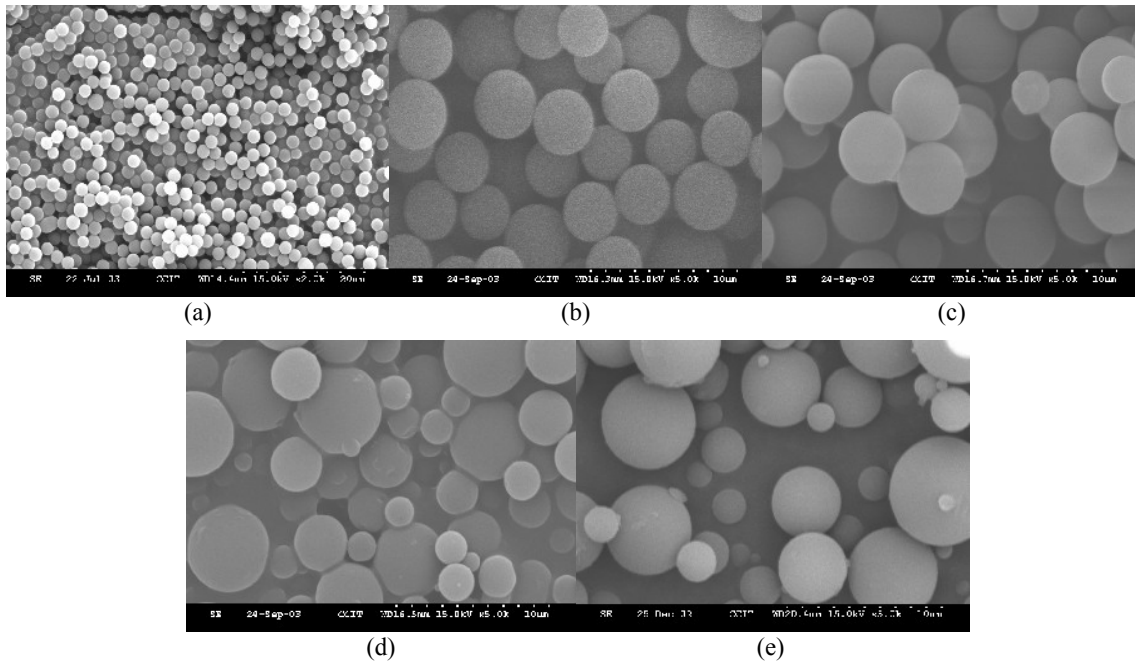


圖 4. 以不同起始劑濃度聚合聚苯乙烯微球之 SEM 圖；起始劑濃度與平均粒徑為(a)1wt%，2.5 μm ($\times 2,000$)，(b)3wt%，3.7~4.0 μm ($\times 5,000$)，(c)5wt%，2.5~5.0 μm ($\times 5,000$)，(d)7wt%，3.0~5.3 μm ($\times 2,000$)，(e)9wt%，1.0~5.5 μm ($\times 2,000$)。

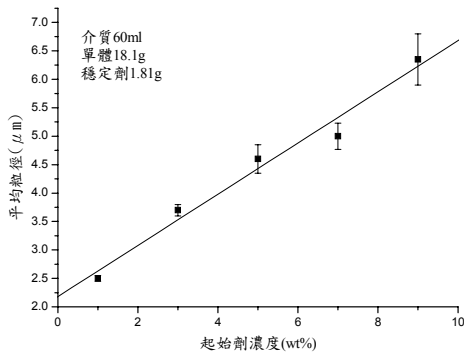


圖 5. 起始劑濃度對微球粒徑影響趨勢。

性的影響，配方如表 4 所列。圖 6 為穩定劑濃度從 10~200wt% 之 SEM 圖，圖中可以觀察到穩定劑從 10wt% 增加到 150wt% 時，SEM 還可以明顯的看出其微球的形態，但把穩定劑濃度提升到 200wt% 後，SEM 已經無法明顯的看到微球的形態，於是，吾人改用 TEM 和粒徑分析儀來觀察微球粒徑，如圖 7 所示，由分佈圖可知粒徑大都小於 500nm。

表 4. 穩定劑濃度影響因素配方表

組別 [#]	介質 (乙醇) (ml)	單體 (SM) (g)	起始劑 (AIBN) (g)	穩定劑* (PVP) (wt%)	粒徑 (μm)
1	60	18.1	0.181	10	2.5
2				50	1.8
3				100	1.0
4				150	0.6
5				200	0.3

*：穩定劑的百分比是相對於單體之重量百分比。
 #：聚合溫度、時間均為 60 $^{\circ}\text{C}$ 24 小時，攪拌速率 200rpm。

整體來說，隨穩定劑濃度增加微球粒徑會變小，如圖 8 所示。穩定劑對微球的穩定作用源自於它的立體效應(Steric Effect)，即穩定劑可以阻止顆粒和顆粒間的碰撞凝聚。增加穩定劑的用量，一方面可以提高微球結合穩定劑的速度，使成長粒子達到穩定的時間變短，顆粒相互碰撞凝聚的機率減小，導

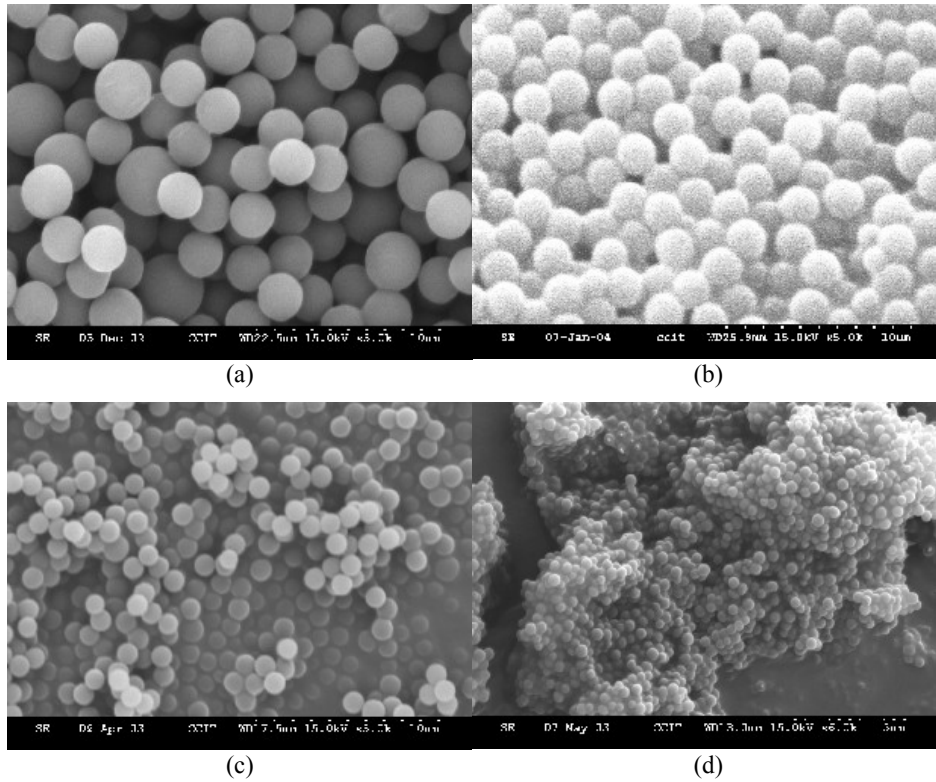


圖 6. 以不同穩定劑濃度聚合聚苯乙烯微球之 SEM 圖；起始劑濃度與平均粒徑為 (a)10wt%，2.5 μm ($\times 5,000$)，(b)50wt%，1.8 μm ($\times 5,000$)，(c)100wt%，1.0 μm ($\times 5,000$)，(d)150wt%，0.6 μm ($\times 6,000$)。

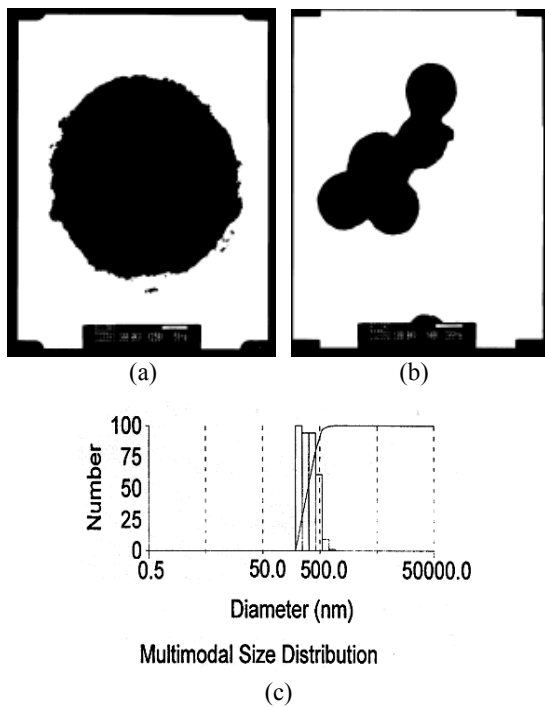


圖 7. 穩定劑濃度為 200wt%時聚合聚苯乙烯微球之 TEM 圖及粒徑分析圖；(a)放大 $\times 100,000$ ，(b)放大 $\times 40,000$ ，(c)粒徑分佈圖。

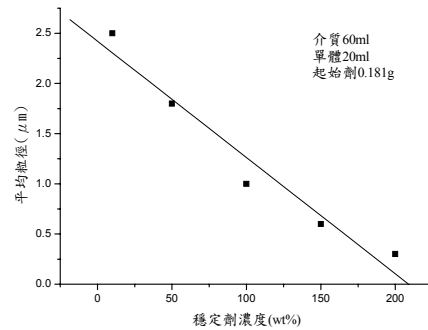


圖 8. 穩定劑濃度對微粒粒徑大小影響趨勢。

致穩定的成長粒子數目增多，進而使最終粒徑下降；另一方面，增加穩定劑的用量就增大了介質的黏度，也就是增大了顆粒間相互碰撞的阻力。由以上兩個原因造就了穩定劑用量增加粒徑減小的結果[9,10]。

3.5 聚合溫度的影響

本節是想瞭解聚合溫度的改變是否對生成之微球大小及其單分散性造成影響，配方列在表 5。圖 9 為聚合溫度從 50 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$ 之

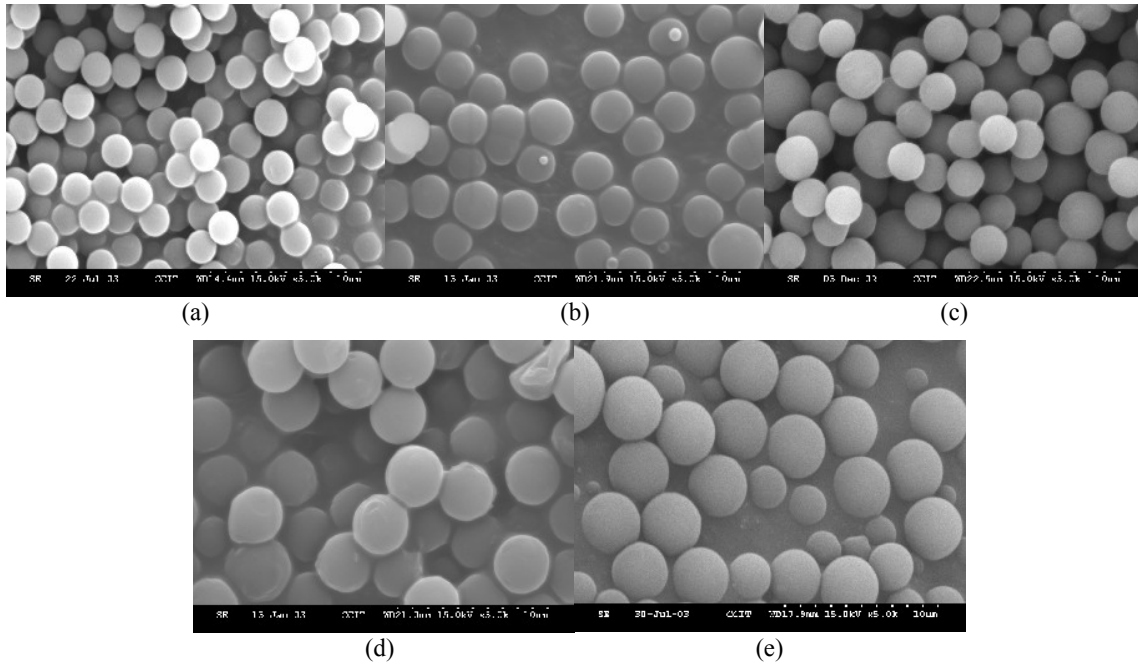


圖 9. 以不同溫度聚合聚苯乙烯微球之 SEM 圖($\times 5,000$)；聚合溫度與平均粒徑為(a)50°C，2.0 μm ，(b)55°C，2.3 μm ，(c)60°C，2.5 μm ，(d)65°C，3.0~5.3 μm ，(e)70°C，1.5~3.8 μm 。

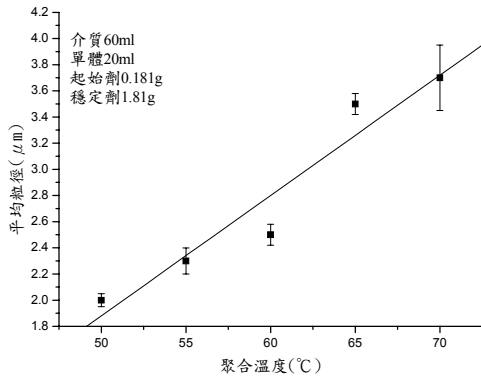


圖 10. 聚合溫度對微球粒徑大小影響趨勢。

SEM 圖，圖中可觀察到聚合溫度 70°C 時會出現單分散性變差的現象。就整體而言，微球的平均粒徑大小會隨溫度增加而增大，如圖 10 所示。可能形成之原因如下：(1)溫度增加會導致寡聚物在連續相中溶解度增加，因而造成寡聚物的臨界鏈長增加，致使在成核階段所形成的初始粒子和因碰撞所產生的次級粒子數目少，因而造成最終微球粒徑大；(2)溫度增加會使得起始劑分解速率與寡聚物自由基的成長速率增加，導致析出的寡聚物濃

表 5. 聚合溫度影響因素配方表

組別 [#]	材料配方	聚合溫度 (°C)	粒徑 (μm)
1	乙醇介質：60ml 苯乙烯單體：18.1g 起始劑(AIBN)：0.181g 穩定劑(PVP)：1.81g。	50	2.0
2		55	2.3
3		60	2.5
4		65	3.5
5		70	1.5~3.8

[#]：聚合時間均為 24 小時，攪拌速率 200rpm。

度增加，造成成長粒子數目多，最終微球粒徑小；(3)溫度增加會導致在乙醇中穩定劑的溶解度增加，使得穩定劑吸附在成長粒子上的速率減慢；(4)溫度增加會導致乙醇介質粘度降低，使得顆粒之間碰撞而凝聚的可能性增加[13]。在這些變化中原因(1)、(3)與(4)會導致成長粒子數目少，最終微球粒徑大；第(2)項原因則會導致成長粒子數目多，最終微球粒徑小。就本實驗之結果，原因(1)、(3)與(4)會比原因(2)佔優勢，至於溫度高最終微球粒徑單分散性差的原因可能是，微球總表面

表 6. 攪拌速率影響因素配方

組別 [#]	介質 (乙醇) (ml)	單體 (SM) (g)	起始劑* (AIBN) (wt%)	穩定劑* (PVP) (wt%)
1 (單分散性佳)	60	18.1	1	10
2 (單分散性差)			2	8

*：起始劑、穩定劑的百分比是相對於單體重量。

#：第 1 組為在 200rpm 下單分散性佳之配方；第 2 組為在 200rpm 下單分散性差之配方。

積下降，對連續相中寡聚物自由基和不會成長的聚合物鏈的捕捉效率下降，使出現二次成核的可能性增加，造成單分散性變差 [10]。

3.6 攪拌速率對分散性的影響

本節是探討不同的攪拌速率對微球分散性的影響。實驗主要分為兩組：第 1 組是使用微球粒徑單分散性較佳的配方，第 2 組則是選用單分散性較差的配方，如表 6 所示。

本實驗設計為兩組其主要的目的是想探討微球粒徑單分散性較佳的一組，由不同的轉速攪拌下，對其單分散性是否會造成很大的影響；而微球粒徑單分散性較差的一組，由不同的轉速攪拌下，單分散性是否會因此而變佳。

圖 11 為在單分散性較佳的配方中，攪拌速率從 200~1000rpm 之 SEM 圖，圖中可觀察到攪拌速率在 200、400、700rpm 時，微球粒徑不會有明顯改變；但在 1000rpm 時，微球單分散性會呈現不佳的現象。圖 12 為在單分散性較差的配方中，攪拌速率從 200~1000rpm 之 SEM 圖，圖中可觀察到 200、700、1000rpm 時，單分散性不佳依然存在，但是在 400rpm 時，單分散性則有變佳的趨勢。

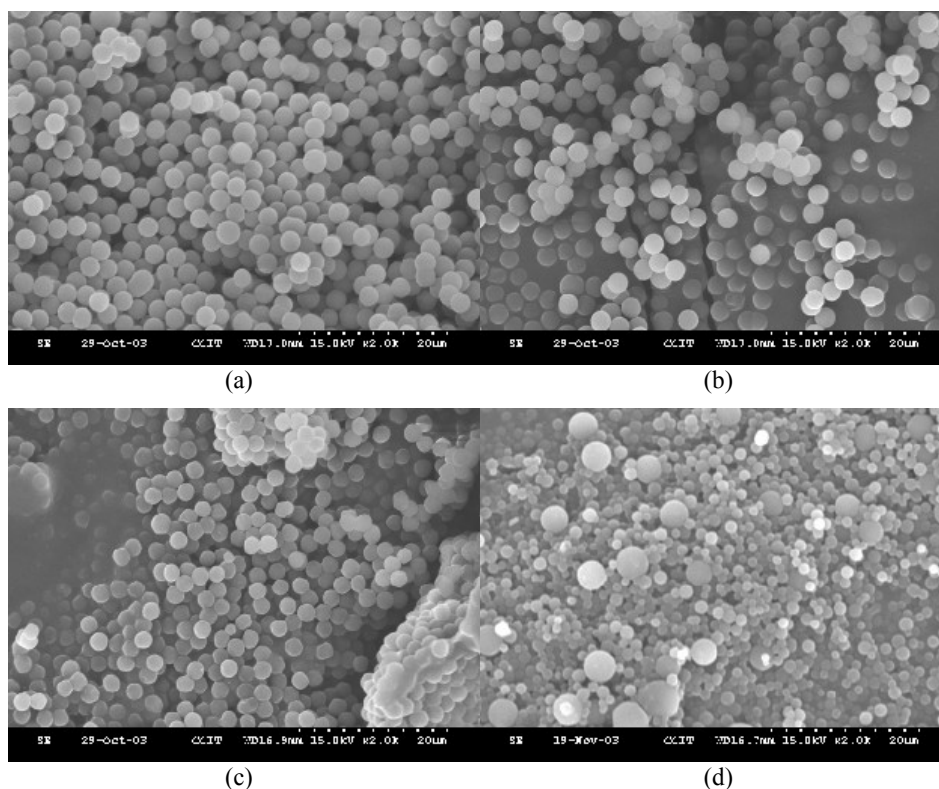


圖 11. 在 200rpm 操作下單分散性較佳的配方，在不同攪拌速率下之 SEM 圖(x2,000)；攪拌速率為(a)200rpm，(b)400rpm，(c)700rpm，(d)1000rpm。

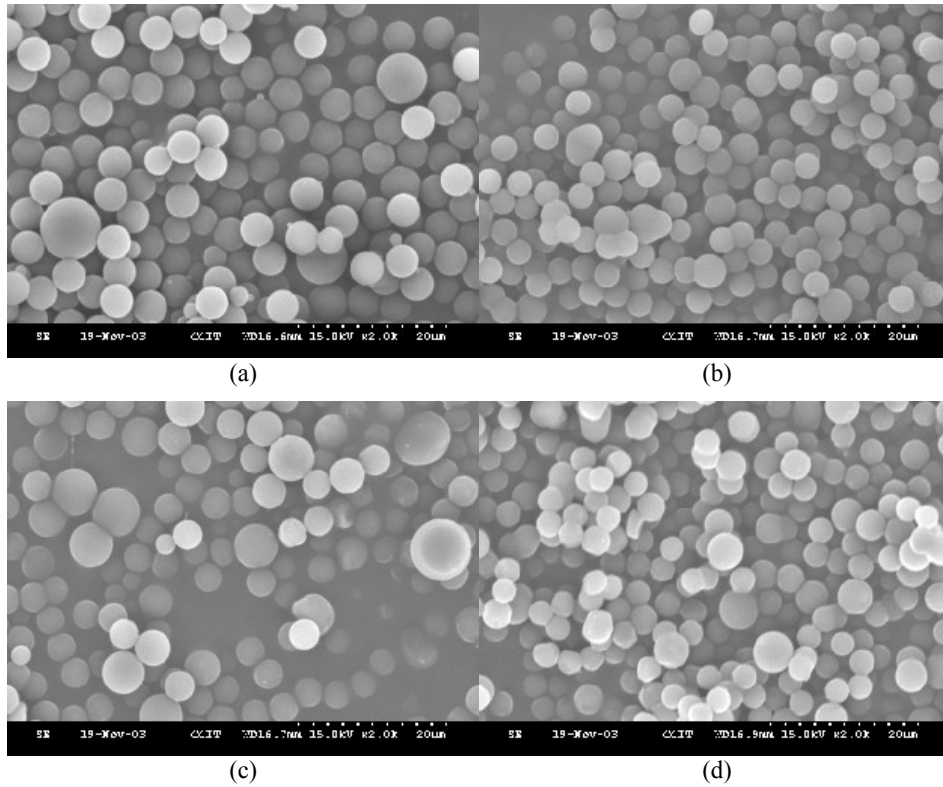


圖 12. 在 200rpm 操作下單分散性較差的配方，在不同攪拌速率下之 SEM 圖(x2,000)；攪拌速率為(a)200rpm，(b)400rpm，(c)700rpm，(d)1000rpm。

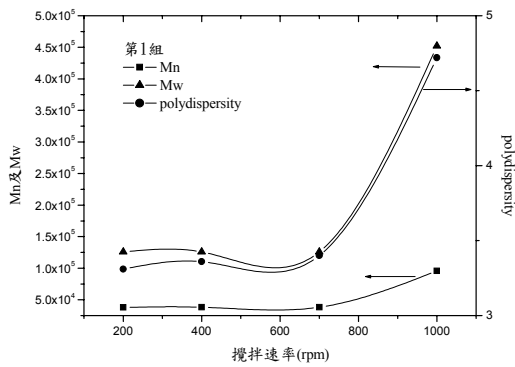


圖 13. 單分散性較佳的配方，不同攪拌速率對分子量及分散性的影響趨勢圖；Polydispersity =Mw/Mn，Mn 表數量平均分子量，Mw 表重量平均分子量。

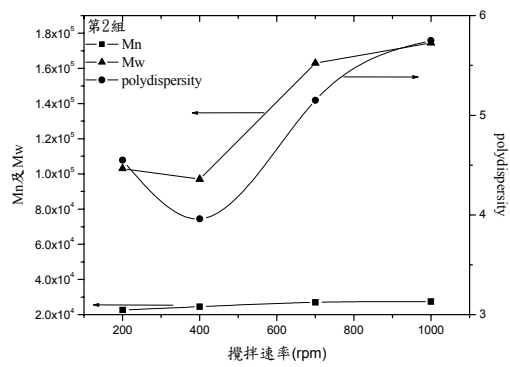


圖 14. 單分散性較差的配方，不同攪拌速率對分子量及分散性的影響趨勢圖；Polydispersity =Mw/Mn，Mn 表數量平均分子量，Mw 表重量平均分子量。

為了瞭解不同攪拌速率對以上兩組實驗所造成的結果，吾人以 GPC 來探究其原因。圖 13 為單分散性較佳的配方，在不同攪拌速率下對分子量及單分散性整體影響趨勢圖。

在圖中可以觀察到攪拌速率在 200、400、700rpm 時，GPC 所量得的數據，數量平均分子量 Mn 約為 3.8×10^4 ，重量平均分子量 Mw 約為 1.25×10^5 ，單分散性約為 3.31。當攪拌

速率提升到 1000rpm 時，GPC 所量測的數據：數量平均分子量 M_n 為 9.58×10^4 ，重量平均分子量 M_w 為 4.52×10^5 ，單分散性為 4.72。由此可知，攪拌速率 200、400、700rpm 的 M_n 和 M_w 值比攪拌速率 1000rpm 時為小；單分散性也較佳。圖 14 為單分散性較差的配方，在不同攪拌速率下對分子量及單分散性整體影響趨勢圖。在圖中可以觀察到攪拌速率 200rpm 時，GPC 所量測的數據：數量平均分子量 M_n 為 2.26×10^4 ，重量平均分子量 M_w 為 1.03×10^5 ，單分散性為 4.55。當攪拌速率為 400rpm 時，GPC 所量測的數據：數量平均分子量 M_n 為 2.45×10^4 ，重量平均分子量 M_w 為 9.70×10^4 ，單分散性為 3.96。當攪拌速率再提升到 700、1000rpm 時， M_n 及 M_w 值會比 200、400rpm 時為高，單分散性為差。由此可知，隨著攪拌速率提升無論是 M_n 或 M_w 均會增加，但是，僅在 400rpm 時會呈現單分散性較佳的結果。

由 SEM 圖觀察及 GPC 的量測結果可知，對單分散性較佳配方而言，攪拌速率在 700rpm 以下，並不會影響最終微球大小及分佈，但是當攪拌速率達到 1000rpm 時就會影響微粒大小及分佈。因為，整個聚合反應系統的初期都是呈現均一相，攪拌僅是在使系統作充分的混合，使聚合反應及後來初始粒子的碰撞凝聚都能均勻地在系統內各處發生，因此，最終微球大小是由單體、起始劑、穩定劑的濃度所主宰。然而，在 1000rpm 時，實驗觀察到最終微球大小呈現明顯單分散性較差的現象，造成此現象的原因至少有二種：(1)形成的粒子會因離心力之故，大都時間都滯留在反應器壁附近，這明顯地破壞了初始粒子碰撞凝聚均勻發生在系統各處的現象，致使反應器壁附近碰撞機率高，因而長成較大的微粒；(2)攪拌速率太快會造成本來已經將初始粒子保護好的穩定劑打落，造成系統中有些初始粒子會缺少穩定劑保護，如此會造成因碰撞而凝聚的機率。

對於單分散性較差的配方而言，攪拌速率在 200、700、1000rpm 時，均會呈現出單分散性較差的現象，僅攪拌速率在 400rpm 時，會呈現單分散性較佳的現象。推測其原因，當轉速提升到 400rpm 時，可能可以增加初始核的碰撞機率，而使其先完成初步的聚集，

之後穩定劑再介入保護，如此，對原大量不穩定初始核顯然不足的穩定劑，在初始核先完成聚集後則大致夠用，因此，接下來的核種皆可以穩定成長，致使顆粒的單分散性變佳，當轉速再增加到 700rpm 時，此時轉速過大會造成不穩定初始核因離心力的作用，大都滯留於反應器壁附近，使整個反應系統初始核的碰撞機率不同，靠近反應器壁的碰撞機率會較大，近內部的碰撞機率較小。至於 M_n 和 M_w 隨攪拌速率增加而增加的原因為，攪拌速率增加時，介質中的寡分子較容易因剪切力作用被拉伸而不易糾結，因而可能使生成的寡分子較難彼此碰撞產生糾結，反而較有機會接觸單體持續成長。

四、結論

本文首先以分散聚合法製備聚苯乙烯微球，作為微球披覆鍍金屬層之基材。在影響微球的單分散性方面，主要探討起始單體、起始劑、穩定劑的濃度以及聚合溫度、攪拌速率對微球粒徑及其粒徑分佈的影響。起始單體濃度愈大，平均微球粒徑愈大；但是，單體濃度增加到 45wt%，單分散性則會開始變差。起始劑濃度增加會使得平均微球粒徑呈現遞增的現象，但是當起始劑含量增加到 5wt% 時，單分散性開始變差。穩定劑濃度增加，微球粒徑會隨之變小，且含量在 10wt%~200 wt% 間單分散性皆佳。聚合溫度增加，微球的平均粒徑大小會隨之增加，在 70°C 時，微球會出現明顯單分散性不佳的現象。在攪拌速率對微球大小及其粒徑分佈方面：於 200rpm 攪拌速率下可製得單分散性佳之微球聚合配方，改用 1000rpm 攪拌速率時，其單分散性變差。然於 200rpm 攪拌速率下，單分散性不佳的聚合配方，改用 400rpm 攪拌速率時其單分散性反而變佳。

參考文獻

- [1] 姚康德、成國祥、張勁燕，智慧材料，五南出版社，台北，第 157-212 頁，2003。
- [2] 劉貞郎，無電鍍鍍高分子微粒之製備，國防大學中正理工學院碩士論

- 文，第 10 頁，2000。
- [3] Odian, G., Principles of Polymerization, Wiley, New York, pp. 335-353, 1991.
- [4] Barrett, K. E. J., Dispersion Polymerization in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, Chichester, UK, 1975.
- [5] Lok, K. P. and Ober, C. K., "Particle Size Control in Dispersion Polymerization of Polystyrene," *Can. J. Chem.*, Vol. 63, No.1, pp. 209-216, 1985.
- [6] Tseng, C. M., Lu, Y. Y., EL-Aasser, M. S., and Vanderhoff, J. W., "Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol," *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, Vol. 24, No. 11, pp. 2955-3007, 1986.
- [7] Paine, A. J., Luymes, W., and McNulty, J., "Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvent. 6. Influence of Reaction Parameters on Particle Size and Molecular Weight in Poly(N-Vinylpyrrolidone) - Stabilized Reactions," *J. Macromolecules*, Vol. 23, No. 12, pp. 3104-3109, 1990.
- [8] Ho, C. H., Chen, S. A., Amiridis, M., D., and Van Zee, J. W., "Dispersion Polymerization of Styrene in Alcohol Media : Effect of Initiator Concentration, Solvent Polarity and Temperature on the Rate of Polymerization," *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, Vol. 35, No. 14, pp. 2907-2915, 1997.
- [9] Hsu, K. Y., Hung, S. P., Chang, T. C., and Huang, H. T., "Preparation of Polystyrene by Dispersion Polymerization," *Chung Yuan Journal*, Vol. 30, No. 1, pp.5-11, 2002.
- [10] 曹同玉、戴兵、戴俊燕、王艷君，"單分散、大粒徑聚苯乙烯微球之製備"，*高分子學報*，第 2 期，第 158-165 頁，1997。
- [11] Tseng, C. M., Lu, Y. Y., EL-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W., A Comment on the Paper "Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol," *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, Vol. 28, No. 9, pp. 2569-2574, 1990.
- [12] Cao, K., Yu, J., Li, B. G., Li, B. F., and Pan, Z. R., "Micron-Size Uniform Poly(Methyl Methacrylate) Particles by Dispersion Polar Media I. Particle Size and Particle Size Distribution," *Chem. Engineer. J.*, Vol. 78, No. 2, pp. 211-215, 2000.
- [13] Shen, S., Sudol, E. D., and EL-Aasser, M. S., "Control of Particle Size in Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate," *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, Vol. 31, No. 6, pp. 1393-1402, 1993.