

分散共聚法制备窄分布 P(St-co-nBA) 微球*

张 星 郑玉婴** 玄泽亮 程 雷

(福州大学高分子科学与技术研究所 福州大学化学化工学院 福州 350108)

摘 要 用分散共聚法制得窄分布苯乙烯(St)和丙烯酸正丁酯(nBA)的共聚物微球. 采用¹H-NMR、DSC、FTIR、SEM、LS 等对共聚物的结构、形态、性能进行表征,考察了初始单体配比、温度、稳定剂浓度、分散介质极性、引发剂对微球粒径、粒径分布及转化率的影响. 实验结果表明,初始单体比 nBA/St 增大,微球粒径增大,分布变宽,转化率先是小幅减小,当 nBA 增大到 20% 以上时则明显下降;当温度由 60℃ 升高到 75℃,转化率增大,微球粒径增大但分布变宽,当温度达到 80℃ 时聚合物粒子有相互聚并的趋势,转化率由高变低;增加稳定剂用量,微球粒径减小,分布变窄,转化率变化不大;随着介质极性减小,微球粒径先是变小,分布变窄,但随后粒径增大分布变宽,当乙醇占介质质量 80% ~ 90% 时,粒径分布较窄;引发剂用量增大,转化率增大,微球粒径增大,分布变宽. 控制合适条件可得到表面光滑、平均粒径 0.7 ~ 2 μm 的窄分布 P(St-co-nBA) 微球.

关键词 苯乙烯, 丙烯酸正丁酯, 分散共聚, 微球, 制备

微米级单分散聚合物微球有广泛的用途,目前,其应用已经深入到日常生活的方方面面,如油墨、涂料、填料等^[1],并已扩展到高尖端技术领域,如信息储存、药物等^[2,3],成为重要的基础材料. 与其它制备微米级微球的方法如种子溶胀聚合、悬浮聚合以及尚未能推广到所有体系的微孔膜乳化法等相比^[4],分散聚合通过一步聚合可方便地制得 0.1 ~ 15 μm 的窄分布聚合物微球,是目前最重要的一种制备微米级单分散聚合物微球的方法^[5].

苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)是分散聚合研究经常采用的单体,如 Tseng^[6]、Fen^[7]、曹同玉^[8]、胡杰^[9]等对 St 或 MMA 单体的分散聚合进行了报道,期望从中找到一致的规律和普遍适用的模型. 当加入其它合适的共聚单体时,则可以赋予微球多样的功能性. Kiatkamjornwong 等^[10]用分散共聚法制备了苯乙烯和丙烯酸共聚物微球,Xing 等^[11]在无稳定剂存在下,以烷基酯作为反应介质采用分散聚合制备了单分散的马来酸酐和醋酸乙烯酯的共聚物微球,Hou 等^[12]用分散共聚法制备了 St 与甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物荧光微球. 张坤等^[13]对苯乙烯单封端的聚乙二醇(St-PEG)大分子单体与甲基丙烯酸丁酯(BMA)进行分散共聚,得到 PBMA-g-PEG 高分子微球.

分散共聚过程复杂,对反应条件高度敏感,不同的共聚单体,甚至两种单体的不同比率,就会形成不同的聚合体系,导致不同的聚合反应行为^[10]. 苯乙烯-丙烯酸类树脂既有优良的绝缘、抗水、光学性能和加工性能,又具有较好的韧性和较高的伸长率,还具有比表面积大,吸附性强,凝集作用大等特性,目前多用乳液聚合法制备,所得产物粒径较小,用分散共聚法制备微米级聚(苯乙烯-co-丙烯酸正丁酯)(P(St-co-nBA))微球在国内尚鲜见报道. 本工作对其分散共聚条件进行了较为系统地研究,得到了表面光滑的窄分散微米级(P(St-co-nBA))共聚物微球. 改变 St/nBA 初始单体比和其它条件,可以聚合得到不同粒径和组成的单分散微米级 P(St-co-nBA) 共聚物微球,对进一步研发高性能水性环保的油墨树脂粘结剂、涂料、胶黏剂、以及塑料的抗冲增韧改性剂等具有重要的研究价值.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苯乙烯(St),分析纯,上海国药化学试剂厂,减压蒸馏后使用;丙烯酸正丁酯(nBA),分析纯,上海国药化学试剂厂,减压蒸馏后使用,丙烯酸(AA),分析纯,上海国药化学试剂厂;2,2'-偶氮

* 2010-01-27 收稿,2010-03-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 20772016)和福建省科技计划重大专项专题项目(项目号 2007HZ0001-2)资助;** 通讯联系人, E-mail: yzhang@fzu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09476

二异丁腈(AIBN),分析纯,上海国药化学试剂厂,重结晶后使用;聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, K30),分析纯,浙江省兰溪市化学试剂厂;无水乙醇(EtOH),分析纯,上海国药化学试剂厂;去离子水:自制.

1.2 微球制备

向 250 mL 三口瓶中按配方投入乙醇-水混合介质、PVP 及大部分单体,搅拌并通氮气 30 min 以上,将反应瓶置于已升温至规定温度的油浴中,待内外温度平衡一致后,将完全溶解了 AIBN 的剩余单体加入,并开始记时,每隔一定时间取样.搅拌和氮气保护下恒温反应 24 h 后结束.将乳液样品离心分离,除去上层清液,加入甲醇离心洗涤,反复数次,40℃ 下真空干燥,得到聚合物微球粉末.

典型配方为 nBA/St 20/80 (mol/mol), AIBN 0.1 g, PVP 1.6 g, EtOH /H₂O 90/10 (g/g), $T = 70^\circ C$. 其中,混合单体总重 10 g,混合介质总重 70 g.

1.3 共聚产物表征

转化率通过重量法分析测定. 共聚物微球粒径及粒度分布采用激光粒度仪(Winner2000ZX, 济南微纳仪器有限公司)测量,聚合物粒子的平均粒径($\bar{D}$)和多分散指数(PDI)计算公式分别为 $\bar{D} = \sum_{i=1}^N n_i D_i / \sum_{i=1}^N n_i \bar{D}_w = \sum_{i=1}^N n_i D_i^4 / \sum_{i=1}^N n_i D_i^3$, $PDI = \bar{D}_w / \bar{D}$, 式中, D_i 是单个粒子的直径, μm ; n_i 是粒径 D_i 的粒子数目; N 为粒级个数; $\bar{D}$ 为数均粒径, μm ; $\bar{D}_w$ 为重均粒径, μm ; PDI 是多分散指数.

采用核磁共振波谱仪(400 MHz, 瑞士布鲁克公司)分析共聚物组成. 测试条件是以 $CDCl_3$ 作溶剂, TMS 为内标物. 采用 TGA/DSC 同步热析仪(STA449C, 德国 NETZSCH 公司)分析共聚物的玻璃化转变温度(T_g). 测试条件为 N_2 气氛下,从室温升温到 500℃, 升温速度为 10 K/min. 将少量微球粉末溴化钾压片后,用红外光谱仪(Nicolet360, 美国 Nicolet 公司)分析其共聚情况. 取少量微球粉末用适量乙醇稀释后,滴在干净的玻片上,自然晾干,喷金,采用环境扫描电镜(XL30 ESEM, 荷兰飞利浦公司)观察微球形貌.

2 结果讨论

2.1 共聚物微球的¹H-NMR 图谱

用典型配方聚合得到的共聚物微球 P(St-co-

nBA) 的¹H-NMR 图谱如图 1 所示. 图 1 中 $\delta = 6.2 \sim 7.2$ 处是苯环上质子的化学位移峰; $\delta = 2.2$ 处为 nBA 上—CH—的质子峰; $\delta = 3.5 \sim 3.95$ 处是 nBA 上与酯基相邻的—CH₂—的质子峰; $\delta = 1 \sim 2$ 系列峰为 nBA 上其他—CH₂—质子化学位移峰; $\delta = 0.853$ 是 nBA 上—CH₃ 上质子的化学位移峰. 由此可以证明共聚物大分子链中含有 St 和 nBA 两种链段. 通过对相应的峰面积之比可以计算得聚合物 St 链段的含量是 0.8043, 这与投料时苯乙烯的含量 0.8 相近.

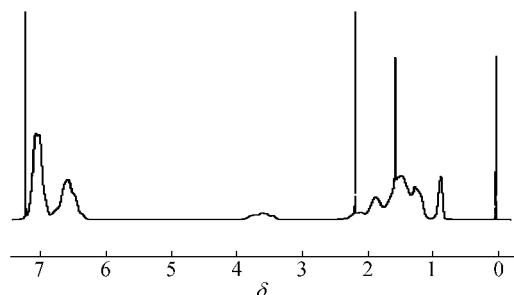


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of P(St-co-nBA) microspheres
Recipe was given in 1.2.

2.2 初始单体比的影响

其它条件不变,考察初始单体比对聚合微球的影响. 由表 1 可以看到,随着初始单体中 nBA/St 比例增加,转化率先是小幅减小,当 nBA/St 比例增加到 20% 以上时,转化率明显的降低. 这可能是因为聚合反应后期都有凝胶效应和玻璃化效应^[4], nBA 所占比例愈大,有可能使凝胶效应和玻璃化效应愈加严重,不利于单体向粒子相内扩散,最终使得转化率明显地减小. 从表 1 还可以看到,随亲水性 nBA 单体增加,微球粒径先是轻微增加后明显变大. 这是由于生成的共聚物的极性(亲水性)变化造成的. 因为 nBA 的极性较 St 的强, nBA 用量增加,使共聚产物的极性增强,在乙醇/水中的溶解性愈好,共聚物沉析的临界链长增大,粒子数目减少,导致粒子直径增大. 当共聚物沉析的临界链长增大,成核期长,容易导致二次成核,造成粒度分布变宽. 此外粒径增大,粒子数目减少,粒子的比表面积减少,对连续相中低聚物自由基或死聚合物链的捕捉效率降低,也会造成粒径分布变宽.

4 种不同单体比微球的 DSC 测试结果如图 2 所示(因条件有限只能从室温起测). 从图 2 可以看到,随着软单体 nBA 的比例增大,微球的 T_g 越低. 因为 nBA 所占比例越大,共聚物链中 $PnBA$

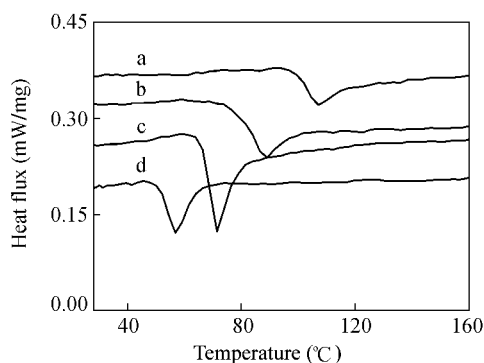


Fig. 2 DSC of P(St-co-nBA) microspheres with different St/nBA (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30

Recipe was given in Table 1.

链段占的比例越大,导致共聚物的 T_g 降低. 从图 2 可得微球 T_g , 列于表 1, 所制得的共聚物 T_g 介于 56.7 ~ 107.1°C, 当 nBA 占总单体的含量达到 20% 以上时, 微球的 T_g 接近或低于聚合时的温度 70°C, 这就导致了反应体系凝胶效应和玻璃化效应加剧, 所以转化率出现了明显的降低.

图 3 是初始单体比 St/nBA 分别为 95/5 (a)、

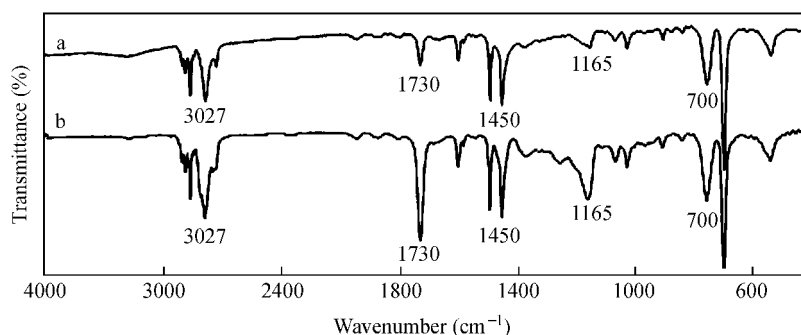


Fig. 3 FTIR spectra of P(St-co-nBA) microspheres with (a) St/nBA:95/5, (b) St/nBA:80/20

Recipe was given in Table 1.

2.3 温度的影响

改变典型配方中的聚合反应温度, 转化率随时间变化的曲线如图 4 所示. 由图 4 可见, 在 60 ~ 75°C 范围内, 聚合温度升高, 聚合速率增大, 最终转化率也呈增大的趋势. 这是由于温度升高, 引发剂分解速度增大, 同时连续相黏度降低, 有利于单体和自由基的扩散, 所以聚合速率增大. 当聚合温度增大到 80°C 时, 聚合速率不再增大, 反应一段时间后开始下降, 而且很快就达到反应终点. 这是因为反应温度升高, 引发剂分解速度加快, 自由基产生的速度增加, 使得聚合速度增大; 同时链终

Table 1 Effect of nBA/St molar ratio on polymerization

nBA/St (mol/mol)	Conversion (%)	$\bar{D}$ (μm)	PDI	T_g (°C)
30/70	73.3	1.46	1.627	56.7
20/80	78.0	0.92	1.318	71.4
15/85	88.7	0.78	1.234	—
10/90	92.4	0.75	1.218	89.0
5/95	93.9	0.71	1.202	—
0/100	94.4	0.70	1.170	107.1

AIBN: 0.1 g, PVP: 1.6 g, EtOH / H₂O: 90/10, T: 70°C, nBA/St: varied

80/20 (b) 时得到的不同微球的红外谱图. 其中, 3027 cm^{-1} 处的 5 个峰是苯环的特征谱带, 700、760 cm^{-1} 为单取代苯的特征峰; 1730 cm^{-1} 的峰是 nBA 上羰基 C=O 的特征峰, 1450 cm^{-1} 附近的峰为 nBA 上的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的特征峰, 1165 cm^{-1} 处为 nBA 上 C—O 的特征峰. 比较 (a)、(b) 两条谱线可以看到, 以上这些特征峰的强度均随着初始单体比的变化而变化, 1730、1165 cm^{-1} 两处 nBA 的特征峰与 3027、760、700 cm^{-1} 处苯环特征峰的强度比随着初始单体组成 nBA 的增加而明显增大, 这也进一步验证了微球是由 St 和 BA 两种组分构成.

止速度也加快, 当温度继续上升达到 80°C 时, 初始聚合速率没有继续再增大, 此时由于引发剂分解速度太快, 过快分解完毕, 使反应很快达到终点, 致使最终转化率很低.

图 5 是 3 个不同温度下所得共聚物微球的扫描电镜照片. 由图 5 可见, 聚合温度越高, 所制得的聚合物微球的粒径越大, 粒径分布也越宽. 在分散聚合反应过程中, 随着反应体系温度的升高, 必然会导致下列变化, 反应介质的溶解能力提高, 使临界成核链长增大; 引发剂分解速度提高, 链增长的速度加快, 成核的粒子数目增加; 溶液相黏度降

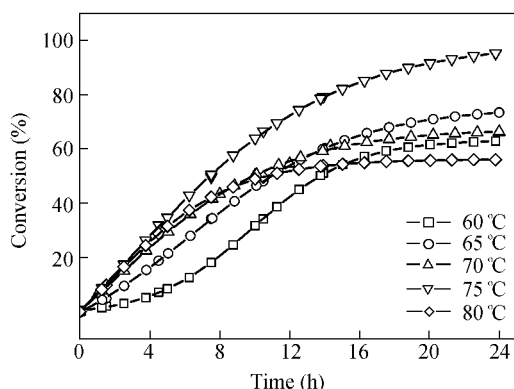


Fig. 4 Effect of temperature on conversion

nBA/St:20/80, PVP:1.6 g, EtOH/H₂O:90/10, AIBN:0.1 g, T: varied

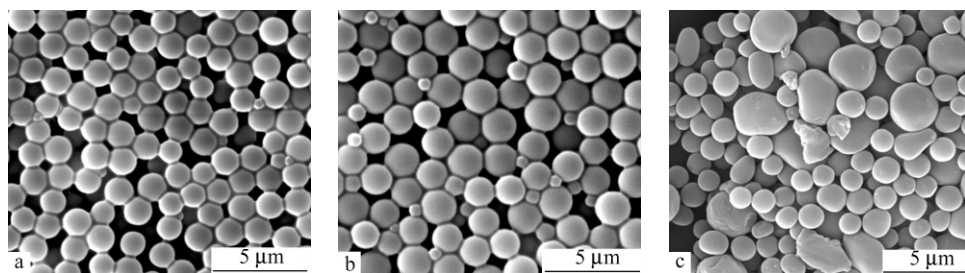


Fig. 5 SEM photograph of P(St-co-nBA) microspheres with (a) 60 °C, (b) 70 °C, (c) 80 °C (×5000)

Recipe was given in Fig. 3.

图6是不同PVP用量时,转化率与时间的关系曲线.由图6可见,随着PVP用量的增大,转化率变化不大.图7是采用激光粒度仪测定的不同PVP用量时,P(St-co-nBA)微球的粒径分布曲线.由图7可见,随着PVP用量的增大,共聚物粒径减小,粒度分布曲线变窄.这是因为PVP用量增大,一方面使连续相黏度增大,粒子间碰撞聚合的阻力增加;另一方面稳定剂的用量增大也提高了聚合物粒子对稳定剂的物理吸附速率,成核粒子能够在足够多的稳定剂的保护下逐渐长大,相互间发生聚并的几率减少,使最终粒子数目增多,总单体量不变的情况下,粒径变小;同时由于粒子的总表面积增大,捕捉自由基和死聚合物链的效率提高,使得粒子能在相近的时间内以相近的速度生长,因此使粒径分布变得更加均匀.当PVP用量减少时,分散体系得不到充分的保护,粒子间相互碰撞、聚并的几率增大,使得微球粒径增大,分布变宽.

2.5 分散介质的影响

分散聚合要求在反应初始时介质能够溶解单体、引发剂、稳定剂而形成均相体系,而不能溶解

低,粒子间相互碰撞的几率增大.所有这些变化都使聚合物微球的粒径变大,同时由于粒径增大,体系中粒子的数目减少,比表面积减少,对连续相中低聚物自由基、或死聚合物链的捕捉效率降低,二次成核的几率增大,使得粒径分布变宽^[5].从图5(c)还可以看到,80 °C时粒子粒径较大但大小很不均匀,这主要是由于PVP不能在粒子外层形成一层有效的保护层,导致粒子间相互聚并加剧并产生了异形粒子.

2.4 稳定剂浓度的影响

分散聚合体系中,稳定剂可吸附或被接枝在聚合物微球表面,在微球之间产生很大的空间位阻效应,对反应体系和微球的稳定性起关键作用.

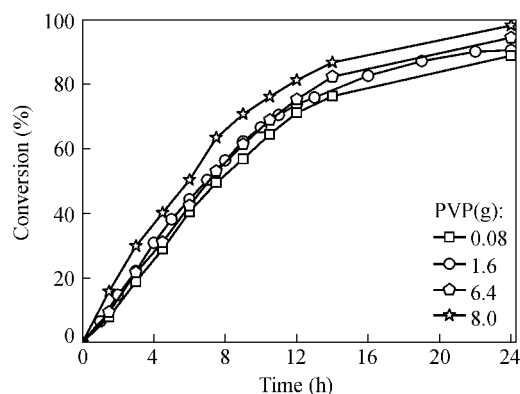


Fig. 6 Conversion-time curves with different PVP amount

nBA/St:20/80, AIBN:0.1 g, EtOH/H₂O:90/10, T:70 °C, PVP: varied

聚合产物,所以当反应一段时间聚合物达到临界链长后就从介质中沉析出来.分散介质的极性对所生成的聚合物粒径有很大的影响.介质中乙醇/水的质量比不同介质的极性发生变化.图8、9是介质极性对微球粒径及其分布的影响曲线.由图中可以看到,当醇/水比为小于70/30时,介质的极性太大,导致介质对单体及稳定剂等的溶解度

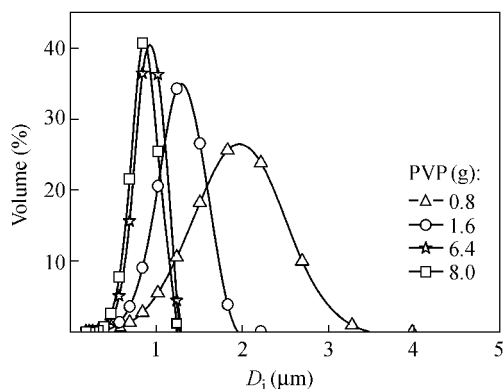


Fig. 7 Effect of PVP amount on diameter distribution
Recipe was given in Fig. 5.

及聚合物链的溶解度太小,一方面成核粒子的临界链长变短,成核数目多;另一方面,介质的极性使得分散剂聚合物链趋向于卷曲缠绕的结构,不能给正在生长的大量粒子有效的隔离空间,致使成核粒子间相互聚并的几率增大,最终使生成的粒子粒径增大,大小不均;随着介质极性增加,粒径减小,分布变窄;但当乙醇质量比逐渐增大到 1 时,最终产物的粒径又会增大,分散性变差,这是因为此时低聚物链在介质中的溶解性增大使其临界链长增加,析出的时间变长,成核粒子粒径变大,数目少,体系中粒子的总表面积下降,捕捉低聚物自由基和死聚合物链效率下降,那些未能被及时捕捉的低聚物自由基或死聚合物链从连续相中沉析出来后,就可能有足够的时间结合分散剂而稳定存在,生成新的次级粒子从而导致 P (St-co-nBA) 微球的单分散性变差. 因此,介质的极性只有在一定范围内,才能得到单分散性良好的聚合物微球. 图 8、9 显示较适于制备窄分布的 P (St-

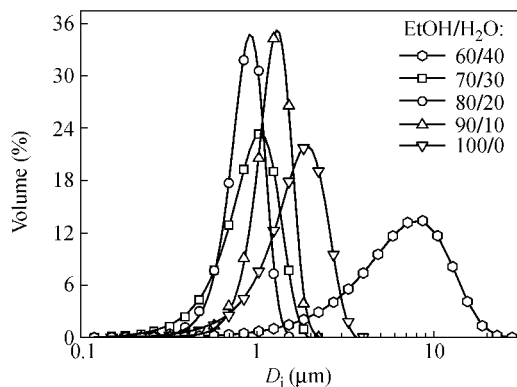


Fig. 8 Effect of EtOH content on diameter distribution
nBA/St:20/80, AIBN 0.1 g, T :70 °C, PVP:1.6 g, EtOH/
H₂O:varied

co-nBA) 微球醇/水比为 80/20 ~ 90/10.

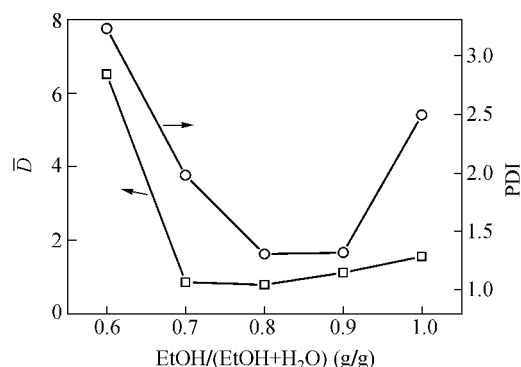


Fig. 9 Effect of EtOH content on $\bar{D}$ and PDI
Recipe was given in Fig. 7.

2.6 引发剂浓度的影响

当其它条件不变,改变引发剂的用量,转化率及聚合产物的平均粒径及分散指数变化趋势如表 2 所示. 随着引发剂浓度增大,转化率增大. 由分散聚合机理可知,在聚合反应初期,体系是均相,自由基聚合反应在溶液中进行,引发剂浓度越高,反应速度越快,相同反应时间下转化率就高;在反应中期,由于液相中自由基浓度高,形成的活性链也多,成核粒子捕捉活性链长大的效率也提高,反应速度提高,因此使最终转化率提高.

Table 2 Effect of AIBN amount on copolymerization

AIBN (g)	Conversion (%)	$\bar{D}$ (μm)	PDI
0.04	53.2	0.88	1.239
0.1	78.0	0.92	1.318
0.2	98.1	1.36	3.228
0.4	97.5	1.99	6.104

nBA/St: 20/80, PVP: 1.6 g, EtOH/H₂O: 90/10, T : 70 °C, AIBN: varied

图 10 是仅改变配方中引发剂用量,分散聚合得到的不同微球的扫描电镜图. 从图 9 及表 2 可以看到,随着引发剂用量的增加,微球平均粒径增大,但粒子多分散性增加. 这是因为在反应初期引发形成的活性链越多,有利于相互缠结形成较大的生长核,从而生成粒径较大的微球;同时由于自由基数量产生过多,容易产生次级粒子,导致共聚物微球的粒径分布变宽.

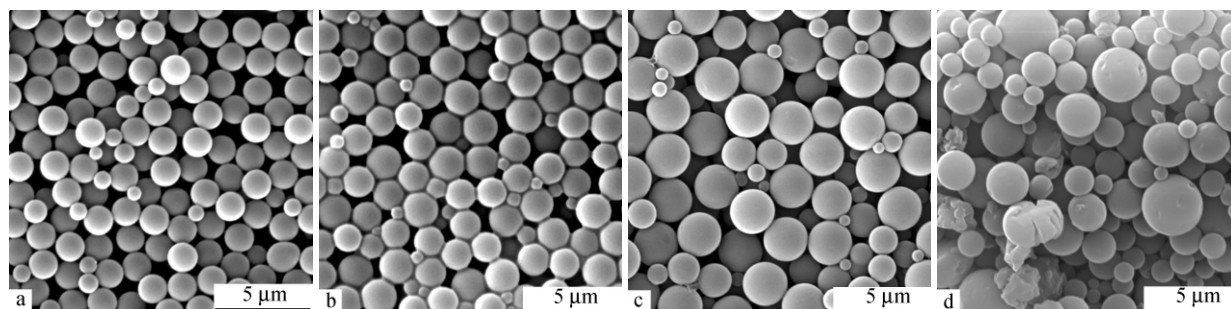


Fig. 10 SEM photograph of P(St-co-nBA) microspheres with AIBN amount (a) 0.04 g, (b) 0.1 g, (c) 0.2 g, (d) 0.4 g. Recipe was given in Table 2.

3 结论

当初始单体组成中软单体 n BA 比例增加,分散共聚法得到 P(St-co- n BA) 微球粒径,分布变宽,转化率先是小幅减小,当 n BA 增大到 20% 以上时则明显下降;当温度由 60℃ 提高到 75℃,转化率增大,微球粒径增大但分布变宽,当温度达到 80℃ 时聚合物粒子有相互聚并的趋势,出现异形粒子,转化率由高变低;增加稳定剂用量,微球粒径减小,分布变窄,转化率变化不大;随着介质极

性减小,微球粒径先是变小,分布变窄,但随后粒径增大分布变宽,当乙醇占介质总质量 80% ~ 90% 时,微球有较好的分散性;引发剂用量增大,转化率增大,微球粒径增大,分布变宽. 控制适当的条件,可以制得平均粒径 0.7 ~ 2 μm 之间的窄分布 P(St-co- n BA) 微球,由 SEM 照片可见粒径均匀、表面光滑; $^1\text{H-NMR}$ 及 FTIR 谱图分析表明微球为 St、 n BA 的共聚物. DSC 测试结果表明微球 T_g 介于 56.7 ~ 107.1℃,改变单体比可以得到不同组成及 T_g 的共聚物微球.

REFERENCES

- Ugelstad J, Berge A, Ellingsen T, Schmid R, Nilsen T N, Mork P C, Stenstad P, Hornes E, Olsvik O. Prog Polym Sci, 1992, 17: 87 ~ 161
- Fudouz H, Xia Y. Adv Mater, 2003, 15: 892 ~ 896
- Covolani V L, Mei L H I, Rossi C L. Polym Adv Technol, 1997, 8: 44 ~ 50
- Ma Guanghui (马光辉). Microcapsules (微胶囊). In: Li Jinghai (李静海), Hu Ying (胡英), Yuan Quan (袁权), eds. Prospects of the 21st Chemical Engineering (展望 21 世纪的化学工程). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2004. 104 ~ 118
- Sheng J, Sudol E D, Victorial D, El-Aasser M S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45: 2105 ~ 2112
- Tseng C M, Lu Y Y, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1986, 24: 2995 ~ 3007
- Fen Z, Yaowen B, Yuhong M, Wantai Y. J Colloid Interface Sci, 2009, (334): 13 ~ 21
- Cao Tongyu (曹同玉), Dai Bing (戴兵), Dai Junyan (戴俊燕). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1997, (2): 158 ~ 165
- Hu Jie (胡杰), Liu Bailing (刘百玲), Wang Diqiang (汪地强). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (4): 540 ~ 543
- Kiatkamjornwong S, Kongsupapiriri C. Polym Int, 2000, 49: 1395 ~ 1408
- Xing C M, Yang W T. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1568 ~ 1574
- Hou X H, Liu B, Deng X B. Anal Biochem, 2007, 12: 23 ~ 31
- Zhang Kun (张坤), Ni Zhongbing (倪忠斌), Chen Mingqing (陈明清), Cai Jie (蔡杰), Liu Xiaoya (刘晓亚), Yang Cheng (杨成). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (3): 333 ~ 338
- Cao Tongyu (曹同玉), Dai Bing (戴兵), Dai Junyan (戴俊燕), Yuan Caideng (袁才登). Polym Mater Sci Eng (高分子材料科学与工程), 1998, 14(1): 31 ~ 35
- Wang D N, Dimonie V L, Sudol E D, El-Aasser M S. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 2692 ~ 2702

PREPARATION OF NARROW-DISPERSE POLY(STYRENE-*co*-*n*-BUTYL ACRYLATE) MICROSPHERES BY DISPERSION COPOLYMERIZATION

ZHANG Xing, ZHENG Yuying, XUAN Zeliang, CHENG Lei

(Institute of Polymer Science and Technology, Fuzhou University College of Chemistry and Chemical Engineering,
Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract Narrow-disperse poly(styrene-*co*-*n*-butyl acrylate) (P(St-*co*-*n*BA)) microspheres were prepared by dispersion copolymerization in a mixture medium of ethanol with water initiated by 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) using poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP) as a steric stabilizer. Products were characterized by ^1H nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transfer infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size analysis (LS). The influences of comonomer ratio of *n*BA to St (*n*BA/St), polymerization temperature, stabilizer content, media polarity and initiator concentration on particle size, size distribution and monomer conversion were examined. Results showed that with increasing molar ratio *n*BA/St, the particle size increased, but the size distribution broadened, and the monomer conversion decreased slightly, when the ratio *n*BA/St exceeded 20/80 it decreased rapidly. As the polymerization temperature increased from 60°C to 75°C, the monomer conversion and the particle size all increased, but the size distribution broadened. When the temperature rised to 80°C the particles had a tendency of merging with each other, at the same time the monomer conversion rate decreased. The content of stabilizer had no obvious effect on the monomer conversion rate, but the average size of particles decreased and the size distribution of particles narrowed with increasing the stabilizer content. The particle size and polydispersity initially decreased with the increase of EtOH/H₂O ratio, passed through a minimum, and then increased. When EtOH/H₂O mass ratio was 80/20 ~ 90/10, the size distribution of particles was narrow. With the increasing of initiator concentration, the monomer conversion rate and the particle size increased, while the size distribution broadened. At a well-controlled condition, the narrow-disperse particles in the size range of 0.7 ~ 2 μm were achieved. The SEM images indicated the copolymer particles were smooth on their spherical surface. The $^1\text{H-NMR}$ and FTIR spectra confirmed the polymerization between St and *n*BA. DSC experiments showed the glass transition temperature (T_g) of the copolymers in the range of 56.7 ~ 107.1°C. The copolymer's composition and its T_g could be controlled by the ratio of the comonomers.

Keywords Styrene, *n*-Butyl acrylate, Dispersion copolymerization, Microsphere, Preparation