

聚合时间、分散介质的配比对聚苯乙烯 高分子微球表征的影响

高海涛, 马小华

(北方民族大学, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 本文采用分散聚合法制备聚苯乙烯 (PS) 高分子微球, 通过正交实验对其表征进行研究, 从而得出聚合时间、分散介质的配比对聚苯乙烯微球的粒径、分子量的影响。扫描电镜结果表明: 制得的聚苯乙烯微球的平均粒径为 $2.24\ \mu\text{m}$; 黏度法测定聚苯乙烯高分子微球的平均分子质量为 4.25×10^5 ; 实验结果表明, 聚合时间和分散介质配比对聚苯乙烯高分子微球的粒径和分子量有较大的影响。

关键词: 分散聚合; 聚苯乙烯; 聚合时间; 分散介质配比; 高分子微球

前言

聚苯乙烯微球有吸附性强、比表面积大、力学性能好、反应性强、表面活性大和可回收等优点, 微米级并且颗粒度均匀的聚合物微球, 可以作为高分子材料, 大量应用在生物化学、标准计量、分析化学、生物化学、免疫医学以及某些高新技术领域中。

乳液聚合法和悬浮聚合法是制备聚合物微球的传统方法。乳液聚合法制备的高分子微球的粒径小, 通常在 $0.1 \sim 0.7\ \mu\text{m}$, 这种方法制备步骤复杂且产物中留有乳化剂等杂质难以完全除净, 在生物医药领域的应用受到限制; 悬浮聚合适宜制备粒径较大的高分子微球, 粒径分布的较宽, 一般在 $100 \sim 1000\ \mu\text{m}$ 。用此法制备磁性高分子微球时, 磁性粒子在微球中分布不均匀, 比较容易制得不含磁性粒子的空白高分子微球; 分散聚合是一种特殊形式的沉淀聚合, 反应开始前为均相体系, 单体、引发剂和分散稳定剂都

溶解在反应介质中, 当聚合物链增长到临界链长时, 聚合物即从反应介质中沉析出来, 并借助于分散稳定剂的作用悬浮于反应介质中形成小颗粒。分散聚合反应可以一步获得微米级颗粒度均匀的聚合物微球, 并且适用于不同类型单体的聚合反应[2]。本文以苯乙烯为聚合单体, 偶氮二异丁腈为引发剂, 聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 乙醇水溶液为分散介质合成聚苯乙烯微球, 通过正交实验研究聚合时间、无水乙醇和水的配比对合成聚苯乙烯微球表征的影响规律, 寻找最佳聚合条件。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器 (略)

1.2 实验方法

1.2.1 正交实验设计

本实验采用 L16(45) 正交实验设计方案

(1) 正交实验的表头设计

表 1 正交实验表头

序号	聚合时间/h	分散介质配比	引发剂用量/g	分散剂用量/g	单体比
1	3	2.5	1.2	0.02	0.3
2	4	3	1.4	0.03	0.4
3	5.5	3.5	1.6	0.04	0.5
4	7	4	1.8	0.05	0.6

1.2.2 聚苯乙烯高分子微球的合成

(1) 在配有搅拌装置和球形冷凝管的四个三口瓶中, 分别加入 0.1883g、0.3653g、0.6247g、0.9057g 的聚乙烯吡咯烷酮, 95ml、114ml、133ml、152ml 的无水乙醇和 30ml 蒸馏水, 在 85℃ 下预分散 30min。

(2) 分别把 1.2g、1.4g、1.6g、1.8g 的偶氮二异丁腈放到 10ml、13ml、17ml、20ml 的苯乙烯中, 放到 60℃ 水浴中溶解。

(3) 把溶有偶氮二异丁腈的苯乙烯单体加入到滴液漏斗中, 缓慢滴加到三口瓶中。单体滴加完毕后, 保持一定的搅拌速度, 在 85℃ 下反应 3h, 即得聚合物乳液。

(4) 将乳液放置到试剂瓶中, 取少量放到离心试管里, 放到离心机中离心, 转速大约为 4000r/min, 离心 10min, 取出后用无水乙醇洗涤下层微球两次, 然后放置到蒸发皿中。放到 60℃ 烘箱中干燥 2h。

1.2.3 聚苯乙烯高分子微球表征方法

(1) 黏度法测定聚苯乙烯高分子微球的平均分子量 (略)

(2) 扫描电镜观察聚苯乙烯高分子微球粒径

通过扫描电镜对聚苯乙烯微球的粒径进行检测, 方法如下: 将乳白色的聚苯乙烯分散液用滴管吸出, 滴入 50ml 小烧杯一滴, 用蒸馏水稀释 20 倍, 用振荡器调至 100 转速振荡 2.5 小时, 直至澄清, 然后滴在盖玻片上, 常温干燥。用电镜扫描测量, 测量前需喷金处理, 扫描电镜工作电压 1.00kv。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜测定聚苯乙烯高分子微球的粒度分布

所得的微球在扫描电镜放大 5000 倍的情况下得到的图片, 如图所示。

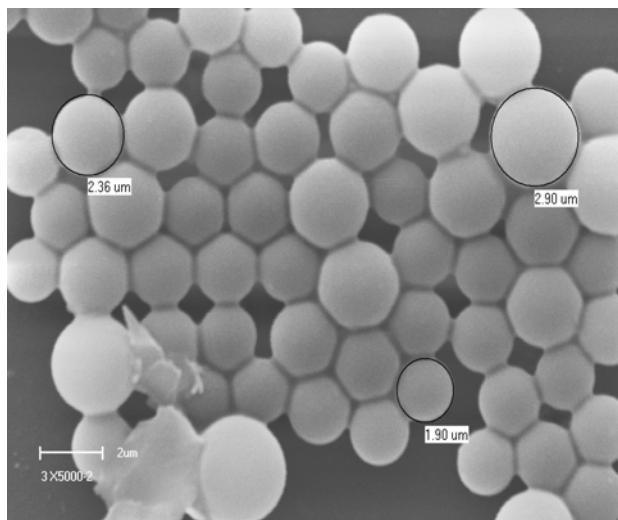


图 1 3#聚苯乙烯高分子微球

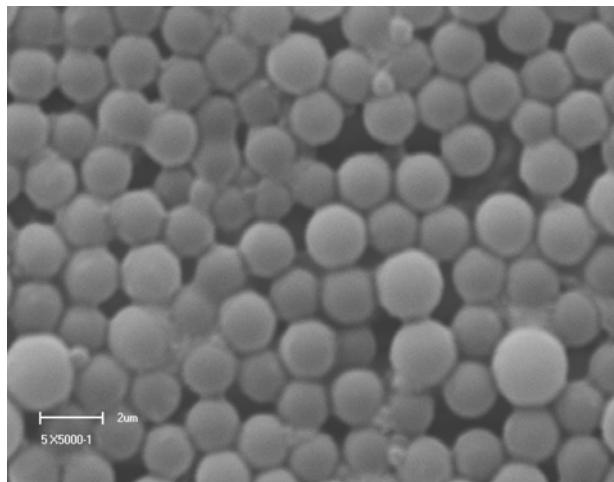


图 2 5#聚苯乙烯高分子微球

扫描电镜测得的平均粒径为 2.24 μm。

2.2 聚苯乙烯高分子微球平均分子量的测定

通过计算, 得出聚苯乙烯高分子微球的平均分子量是 4.25×10^5 , 附和粘度法测平均分子量的范围 (104~107)。

2.3 聚合时间、分散介质的配比对高分子微球表征的影响分析

2.3.1 聚合时间、分散介质配比对高分子微球粒径的影响

(1) 根据正交实验直观分析可得, 影响因素的主次关系为: 聚合时间>分散剂用量>引发剂用量>分散介质配比>单体比。

(2) 根据实验结果得出, 开始随着聚合时间的增加微球的粒径逐渐减小, 到了 4h 以后, 随着聚合时间的增加粒径逐渐增大。符合分散聚合的反应机理, 随着反应时间的增长, 单体在胶核上不断反应并不断增大, 从而导致粒径的增大。到了 5.5h 以后, 粒径有下降趋势。

(3) 实验结果可以看出, 分散介质的配比和粒径成折线关系。

2.3.2 聚合时间、分散介质配比对高分子微球平均分子量的影响

(1) 通过正交实验直观分析, 可以得出影响分子量因素的主次关系为: 分散剂用量>分散介质配比>引发剂用量>单体比>聚合时间。

(2) 通过实验结果可以得出, 随着聚合时间的增加高分子微球的分子量也在增加, 直至接近 5h 时达到最大值, 然后随着时间的增加, 分子量逐渐下降。

(3) 通过实验结果可以得出, 随着分散介质配比的增加分子量在增加, 当配比达到 3:1 时高分子微球的分子量最大, 然后随着配比的增加分子量逐渐下降。

(下转第 82 页)

$$\bar{e} = \frac{\sum e}{n} \quad \text{式中: } \bar{e} \text{——平均接箍波长,}$$

..... $\sum e$ —— n 个接箍波总长,

..... n ——接箍波个数,

$$v = \frac{200 \times \sum h}{ne}$$

· 式中: v ——音速, m/s $\sum h$ —— n 根油管的总长度

$$H = \frac{\sum h \times L}{ne}$$

式中: H ——动液面深度 L ——液面波长,

所以选择的接箍波个数越多, 计算的平均接箍长度就越精确, 从而计算出的音速、动液面也就越精确。

(2) 由于同一口井内井口处音速最大, 是因为它离声源近, 所以为提高计算精确率尽量选择曲线上接近液面波的中后部清晰、连贯的接箍波。

(3) 在用节箍法计算液面深度时, 要正确和准确选择选择“节箍波 1”的起点位置和“节箍波 2”的终点位置, 只有这样才能算准声速, 从而算准液面深度。

2.3 液面波的选取

准确选择“液面波”的起始位置, 要选择液面波下降沿。选择液面波时要区分其周围的杂波, 判断方法如下: 一是看井口波到液面波之间的距离是否与液面波到反射波之

间的距离相等, 二是如果未测到反射波时查看前后两张曲线所算出的动液面深度是否一致, 如果相差太多, 应查找原因重新计算选择液面波。

2.4 特殊资料的处理方法

一是液面在井口的井经现场证明后, 不算液面做特殊井处理。液面到井口的井除打开闸门即出油外, 均要有资料为依据。二是液面深度小于 50m 时接箍波不明显的井, 可用地区平均音速计算。

3 结论

(1) 通过对动液面资料影响因素及解决方法的研究, 解决了在低压测试操作及生产管理中影响资料准确性的各类因素, 提高了液面录取全准率。

(2) 通过实施动液面判断曲线的“三要素”, 掌握抽油井生产动态及判断井下设备的工作状况, 并为泵况分析及下步方案制定提供依据。

参考文献

- [1] 梁 晗. 抽油机井动液面资料录取方法的探索与应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012(4).
- [2] 吴长森. 套压修正声速提高动液面解释精度研究[J]. 价值工程, 2010(18).
- [3] 孙秀英, 等. 油井动液面的求解方程推导及与应用[J]. 河南石油, 2004(S1).

(上接第 6 页)

3 结论

(1) 采用分散聚合法制备出了聚苯乙烯高分子微球。

(2) 随着聚合时间的增加聚苯乙烯微球的粒径逐渐减小, 大约在 4h 时达到最小值, 然后随着时间的增加又逐渐增加; 随着聚合时间的增加, 高分子微球的分子量呈现出先增加后减小的趋势。

(3) 分散介质的配比和粒径的关系成折线关系, 在反应时间为 3h 时达到最大值, 在 3.5h 达到最小值; 随着分散介质配比的增大, 分子量逐渐增大, 直至配比为 3: 1 时达到最大, 然后逐渐减小。

参考文献

- [1] 崔亨利, 等. 单分散交联聚苯乙烯微球的合成及性能研究[D]. 鲁东大学, 2008.
- [2] 戴 军. 聚苯乙烯功能微球的制备与表征[D]. 吉林大学, 2006.
- [3] 杨 珍, 张明杰, 等. 苯乙烯聚合物的合成、表征以及引发剂活性的测试[D]. 天津大学, 2007.
- [4] 罗时忠, 胡文芳, 张文敏. 高浓乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯胶乳反应机理研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2000, 23(1): 98.
- [5] 李 艺, 李效玉. 单分散聚苯乙烯微球的制备及其影响因素的研究[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(5): 53-56.