

# 超声辐照分散聚合制备聚苯乙烯纳米微球

程艳玲 邱俊英 易昌凤 徐祖顺\*  
(湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

**摘要** 以聚乙烯吡咯烷酮作稳定剂,将单体苯乙烯通过超声辐照分散聚合制得聚苯乙烯纳米微球,利用透射电子显微镜观察了微球形态和大小,探讨了温度、引发剂和稳定剂浓度等对聚合反应的影响。研究结果表明,与常规加热聚合相比,超声辐照分散聚合反应速度快,制备的聚苯乙烯(PS)微球粒径小。在超声辐照分散聚合下,反应1 h的St转化率达到63%,所得PS纳米粒子的平均粒径为80 nm。随着温度升高分散聚合反应速率增大,稳定剂浓度太大或太小均不利于反应的稳定进行。

**关键词** 分散聚合,超声辐照,纳米微球,聚苯乙烯

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2008)10-1217-04

聚合物微球可以作为功能性高分子材料,在标准计量、分析化学、生物工程等领域有着广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。随着纳米科学技术的发展,制备并研究纳米级聚合物微球,有着深远的理论意义和应用前景。超声波因其强分散、搅拌、引发等作用,已被广泛应用于聚合反应中,如超声辐照乳液聚合<sup>[3,4]</sup>、微乳液聚合<sup>[5,6]</sup>、细乳液聚合<sup>[7]</sup>等,但超声波辐照分散聚合则未见报道。本文通过超声辐照分散聚合制备聚苯乙烯微球,并观察了微球形态和大小,探讨了多种因素如引发剂浓度、稳定剂浓度和温度等对聚合反应的影响。研究发现,与常规分散聚合相比,超声辐照分散聚合反应无诱导期,反应速率快,制备的微球粒径小。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

苯乙烯(St),(天津化学试剂一厂),经减压蒸馏去除阻聚剂后冰箱存放备用;过硫酸钾(KPS),(天津科密欧化学试剂开发中心),蒸馏水重结晶处理;无水乙醇(上海振兴化工一厂);聚乙烯吡咯烷酮(PVP<sub>K-30</sub>),(国药集团化学试剂有限公司);以上试剂均为分析纯。Scientz-II D型细胞粉碎机(新芝生物科技股份有限公司),频率20 kHz,最大输出功率900 W;Scientz-sc-15型超级恒温槽(新芝生物科技股份有限公司);TEM-100SX型透射电子显微镜(日本株式会社)。

### 1.2 聚苯乙烯纳米微球的制备

将2.5 g PVP、0.06 g KPS、10 g St加入到100 mL乙醇/水(体积比为3:1)介质中溶解后置于超声波反应器中,通N<sub>2</sub>气排除体系中的O<sub>2</sub>,开启超声波发生器进行聚合反应。反应过程中通循环水维持的反应温度为60℃,且保持恒定的功率300 W和恒定的N<sub>2</sub>气流速。反应一段时间后得到聚苯乙烯纳米微球分散液。

### 1.3 测试与表征

转化率按下式计算:

$$\chi = \frac{m_2/m_1 - \omega_2}{\omega_1} \times 100\%$$

式中, $\chi$ 为转化率(%), $m_1$ 为样品烘干前的质量(g), $m_2$ 为样品烘干后的质量(g), $\omega_1$ 为苯乙烯的质量分数, $\omega_2$ 为聚合物中不挥发组分的质量分数。

反应速率按下式计算:

$$R_p = (dc/dt) [M_0]$$

式中,  $R_p$  为反应速率,  $dc/dt$  由时间-转化率曲线求导得出,  $[M_0]$  为单体的初始浓度。

将得到的分散液用水稀释后置于铜网上, 干燥成膜后直接用透射电子显微镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚苯乙烯微球的形态及大小

在其它条件相同的情况下, 分别采用超声辐照和常规加热方式制备聚苯乙烯微球。图 1 为通过 TEM 观察得到的微球电子显微镜照片。

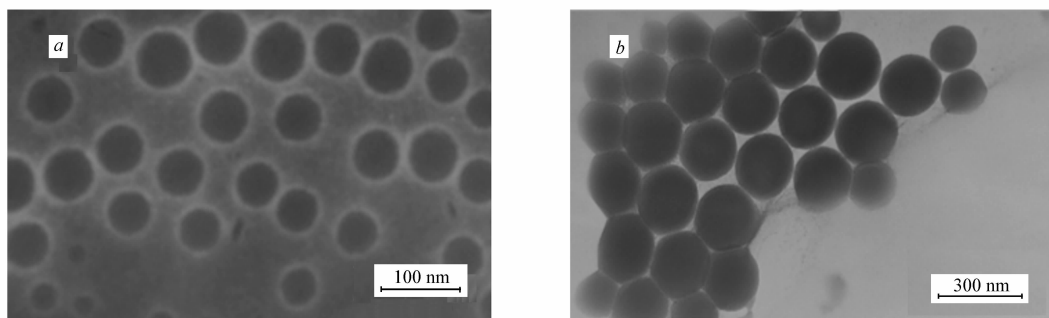


图 1 微球的 TEM 形态

Fig. 1 TEM images of polystyrene particles prepared by (a) ultrasonic irradiation; (b) conventional heating method

图 1a 为 300 W 超声辐照 2 h, 转化率达 95% 时制得聚苯乙烯纳米微球的电子显微镜照片; 图 1b 为常规加热 24 h, 转化率达 95% 时制得微球的电子显微镜照片。从图中可以看出, 超声辐照制备的微球粒径为纳米级, 小于常规加热制得的微球粒径。

超声波由于其“空化作用”, 瞬间产生 5 000 K 和 50 662.5 kPa 的局部高温高压环境<sup>[8]</sup>, 加快了引发剂的分解和液相内化合物的化学键断裂, 短时间内产生更多的自由基引发聚合, 形成更多的初级粒子; 而且 PVP 在超声波作用下更容易活化, 有利于形成接枝共聚物, 使粒子稳定性提高, 减少粒子间的聚并, 因此, 超声辐照下制备的聚苯乙烯微球粒径更小。

### 2.2 聚合动力学

在相同配方条件下, 分别采用超声辐照和常规加热方法制备聚苯乙烯分散液, 并考察反应时间与转化率的关系, 结果如图 2 所示。图中可见, 超声辐照作用下的苯乙烯在 1 h 转化率可达 63%, 而相同配方条件下, 常规加热分散聚合 1 h 的转化率只有 12%。从图中还可以看出, 超声辐照分散聚合反应无诱导期, 聚合反应速率快, 转化率高。

超声辐照可以极大促进反应进行, 这是因为超声波的空化效应, 短时间内产生更多的初级粒子, 反应活性中心多, 初级粒子粒径小, 有利于捕捉连续相中的低聚物自由基和低聚物分子链。因此, 超声辐照分散聚合具有更高的反应速率和转化率。

### 2.3 超声辐照分散聚合影响因素

2.3.1 引发剂浓度对聚合反应的影响 无外加引发剂, 超声引发 St 的转化率很低, 反应 2 h 后 St 的转化率不超过 8%, 几乎不反应, 说明水产生的自由基很少或者很快中止, 不足以引发 St 发生聚合反应, 这与 He 等<sup>[9]</sup>研究结果相同。加入引发剂后, 苯乙烯的转化率极大地提高, 且随着引发剂浓度增大, 反应速率加快, 相同时间下 St 的转化率增大。图 3

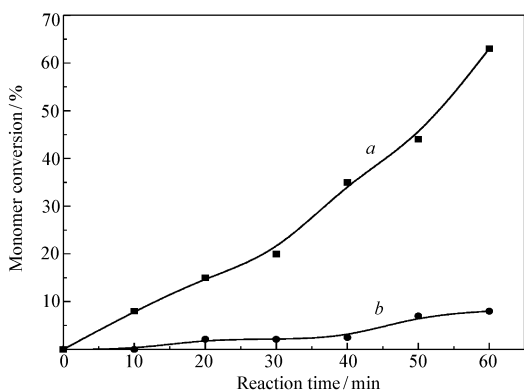


图 2 不同聚合方法对苯乙烯转化率的影响

Fig. 2 Curves of monomer conversion versus reaction time by different methods  
a. ultrasonic irradiation; b. conventional heating

为不同引发剂浓度下的反应速率-转化率曲线。从图中可以看出,在低引发剂浓度下反应只有加速期和减速期,且在转化率为 45% 左右出现反应速率的最大值;高引发剂浓度下,反应出现恒速期,至转化率为 70% 后反应速率才下降。

低引发剂浓度下,速率曲线无恒速期,这是因为自由基浓度小,形成的 PVP-PS 接枝共聚物少,导致生成的初级粒子数目少,粒径大,比表面积小,溶解苯乙烯的能力差,苯乙烯在连续相中的溶解度较大,致使连续相也是聚合场所之一,因而反应过程中无恒速期。当引发剂浓度大于一定值时,体系出现恒速期,这可能是因为引发剂分解的自由基量增多,活化的 PVP 量增多,形成的接枝共聚物也增多,得到稳定的初级粒子也增多,每个粒子得到的苯乙烯减少,初级粒子粒径小,比表面积大,苯乙烯在聚合物粒子中的溶解度较连续相大,粒子增长主要是溶胀在

粒子相中的单体聚合增长,而粒子中单体浓度相对不变,因而超声辐照分散聚合出现恒速期。这与常规加热分散聚合不同,常规加热分散聚合前期,反应场所主要在溶液中,与溶液中引发剂浓度有很大的关系,引发剂浓度增大,聚合反应速率增大,但反应后期(转化率约 45% 时),聚合场所主要在粒子相中,此时与引发剂浓度没有太大的关系,反应速率趋向一致<sup>[10]</sup>。

2.3.2 稳定剂浓度对聚合反应的影响 不加入稳定剂 PVP,苯乙烯的转化率很低,且在超声波作用下容易凝胶,说明 PVP 对聚合反应有很大影响。稳定剂浓度太小或太大均导致最终转化率稍低。PVP 浓度对聚合反应的影响如图 4 所示。由图中可以看出,随着 PVP 浓度的增大,相同时间内反应速度加快,转化率也增大,原因是 PVP 浓度的增大,一方面空化作用使 PVP 链断裂形成更多的活化中心引发聚合;另一方面自由基使  $\alpha$ -碳活化的 PVP 量也增大,增加了链转移作用,形成更多的接枝聚合物。二者同时提高了粒子的稳定性,减少了粒子间的聚并,形成更多的小粒径初级粒子,更有效的捕捉连续相中的自由基和低聚物分子链,使苯乙烯的转化率提高。但是 PVP 浓度增大到 35% 时,聚合反应速度却降低,转化率也降低,原因是连续相粘度太大,在超声波的强搅拌分散下,自由基容易中止,不能有效地引发 St 聚合;且粘度变大,超声波的空化作用减弱,相同时间内产生的自由基量减少。二者都使引发 St 聚合的自由基浓度降低,造成 St 的转化率低。

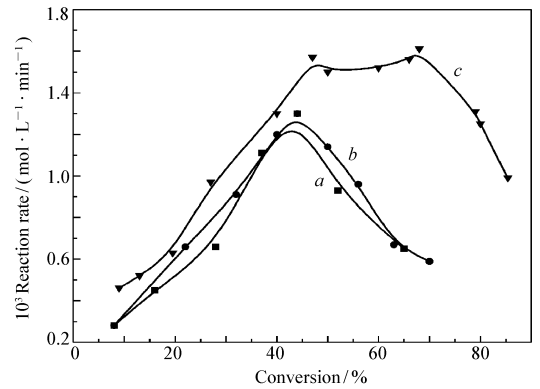


图 3 引发剂用量对反应速率的影响

Fig. 3 Reaction rates versus monomer conversions at different initiator concentrations  
 $m(\text{KPS})/m(\text{monomer})$ : a. 0.04; b. 0.06; c. 0.1

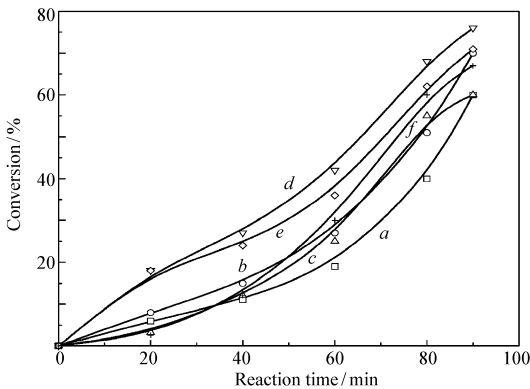


图 4 PVP 用量对单体转化率的影响

Fig. 4 Effects of PVP concentrations on the conversions of St

$m(\text{PVP})/m(\text{monomer})$ : a. 0.1; b. 0.15; c. 0.2; d. 0.25; e. 0.30; f. 0.35

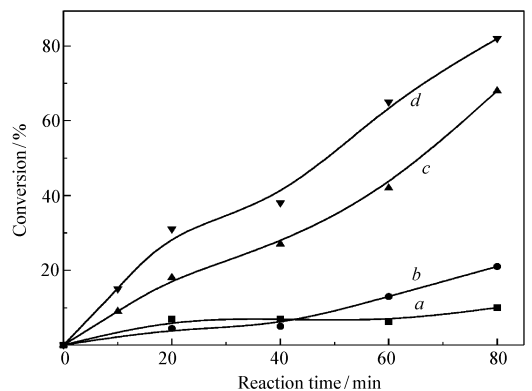


图 5 温度对单体转化率的影响

Fig. 5 Effects of temperatures on the conversions of St

$t/^\circ\text{C}$ : a. 40; b. 50; c. 60; d. 70

2.3.3 温度对聚合反应的影响 温度对转化率的影响如图 5 所示。图中可见,随着温度升高,反应速度增大,转化率提高。温度升高有利于引发剂的热分解,加快了反应速率,提高了转化率,同时空化泡的数量随着温度的升高而增加,空化泡崩溃时使泡内及周围的化学键断裂,有利于引发剂的分解。但是温度升高,增加了溶剂及单体的蒸气压,降低了  $T_{\max}$  和  $P_{\max}$ ,减弱了超声波的空化作用<sup>[11]</sup>,不利于自由基的产生,会降低反应速率和转化率。总之前面所述原因占主要影响,温度升高有利于超声分散聚合的进行。

### 参 考 文 献

- 1 Fudouz H, Xia Y. *Adv Mater*[J], 2003, **15**:892
- 2 Slomkowski S, Basinska T, Miksa B. *Polym Adv Tech*[J], 2002, **13**:905
- 3 Ooi S K, Biggs S. *Ultrason Sonochem*[J], 2000, **7**:125
- 4 Zhang J Z, Cao Y, He Y H. *J Appl Poly Sci*[J], 2004, **94**:763
- 5 Zhang C, Wang Q, Xia H S, Qiu G H. *Euro Poly J*[J], 2002, **38**:1 769
- 6 LIAO Yong-Qin(廖勇勤), WANG Qi(王琪), WANG Liang-Wen(王良文). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(11):2 192
- 7 Bradley M A, Prescott S W, Schoonbrood H A S, Landfester K, Grieser F. *Macromolecules*[J], 2005, **38**:6 346
- 8 Suslick K S. *Science*[J], 1990, **247**:1 439
- 9 He Y H, Cao Y, Liu Y. *J Poly Sci, Part B: Polym Phys*[J], 2005, **43**:2 617
- 10 Ho C H, Chen S A, Amiridis M D, Zee J W Van. *J Poly Sci: Poly Chem*[J], 1997, **35**:2 907
- 11 Xia H S, Wang Q, Liao Y Q, Xu X, Baxter S M, Slone R V, Wu S G, Swift G, Westmoreland D G. *Ultrason Sonochem*[J], 2002, **9**:151

## Polystyrene Nanoparticles Prepared by Dispersion Polymerization under Ultrasonic Irradiation

CHENG Yan-Ling, QIU Jun-Ying, YI Chang-Feng, XU Zu-Shun\*  
(College of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

**Abstract** Polystyrene nanoparticles were prepared by dispersion polymerization under ultrasonic irradiation. The morphologies and sizes of the latex particles were characterized with the transmission electron microscopy (TEM); the conversion of the monomer was determined by gravimetry. The results show that the polymerization under ultrasonic irradiation showed a faster reaction rate and higher conversion compared with conventional heating method. The conversion of St under ultrasonic irradiation was 63% within 1 h. The latex particle diameter was about 80 nm by means of dispersion polymerization under ultrasonic irradiation, which was smaller than that prepared by conventional heating method. Raising temperature was a useful way to promote the reaction.

**Keywords** ultrasonic irradiation, dispersion polymerization, nanoparticles, polystyrene