

原位悬浮聚合制备聚苯乙烯/炭黑复合微球

宁天明 姚明*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要:以磷酸三钙(TCP)和聚乙烯醇(PVA)为分散剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,二乙烯基苯(DVB)为交联剂,对炭黑与苯乙烯进行原位悬浮聚合,制备了聚苯乙烯/炭黑复合粒子。探讨了分散速度和分散时间对炭黑在苯乙烯中均匀分散的影响,研究了反应过程中温度的控制、分散剂的用量对聚合的影响。实验结果表明:利用高速分散机分散,分散速度越大,所需分散时间越短;当选用有机-无机复合分散剂磷酸三钙(TCP)和聚乙烯醇(PVA),质量比为2:1,分段反应升温,先在75℃下反应1.5h,然后缓慢升温至85℃反应4h,最后在95℃下反应0.5h,可以得到成球率100%、粒径较为理想的黑色有光泽的聚苯乙烯/炭黑复合微球。DSC测试结果表明,在加入炭黑后聚合物的玻璃化转变温度(T_g)提高10℃左右,但炭黑用量(质量分数)从0.1%增加到0.5%时,聚合物 T_g 并不随炭黑用量的增加而增加。

关键词:炭黑;聚苯乙烯;复合微球;原位聚合;悬浮聚合;耐热性能

中图分类号: TQ316.32 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2016.05.006

引言

聚苯乙烯(PS)作为通用树脂中的一种,在生活中与生产中具有广泛的应用,如制作包装材料、隔热保温材料、绝缘材料、生物抗菌材料等^[1]。近些年来制备聚苯乙烯和无机纳米复合材料用于提高聚苯乙烯的强度、韧性、耐热性和导电性能的研究越来越引起人们的兴趣^[2-3]。改性聚苯乙烯的无机纳米粒子主要有炭黑、TiO₂、蒙脱土、SiO₂等。无机纳米粒子改性聚苯乙烯的制备方法主要有熔融共混法、溶液共混法、插层法、溶胶凝胶法和原位聚合法等。

炭黑具有良好的导电性能、热稳定性和耐磨性能,已经被广泛应用于涂料、导电材料、橡胶等领域^[4-5]。但是由于纳米炭黑具有很高的比表面能,很难在聚合物中均匀分散,这成为制备有机-无机纳米复合材料难点之一。

炭黑改性后的PS复合微球,其耐热性能提高,应用领域进一步扩大。例如在钻井和油气田开采中,粒径合适的PS微球可以作为固体润滑剂和压裂支撑剂使用。作为新型的聚合物基压裂支撑剂,与传统支撑剂相比,PS复合微球密度低、有效支撑面

积高、用量少、裂缝导流能力高,尤其在低渗透、低压油气储层中使用可明显提高采油量。Zheng等^[6]首先对炭黑进行表面改性,将改性后的炭黑加入苯乙烯中,通过原位悬浮聚合制备了聚苯乙烯/炭黑复合粒子,研究发现加入这种炭黑的苯乙烯自由基聚合速率低,反应时间长。Kim等^[7]利用超声手段打开多壁碳纳米管(MWNTs)中的 π 键,通过原位本体聚合合成了聚苯乙烯/多壁碳纳米管复合材料,结果表明,随着MWNTs量的增加,材料的热性能和导电性能也随之增加。

本文直接使用工业化炭黑,利用高速分散机的强力分散作用,促进炭黑(CB)在苯乙烯中均匀分散,通过原位悬浮聚合方法,制备了热固型黑色PS/CB复合微球,DSC测试结果表明加入了炭黑的PS复合微球的玻璃化转变温度明显提高。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;二乙烯基苯(DVB),55%,上海晶纯生化科技股份有限公司;磷酸三钙(TCP),99%,无锡兴达泡塑新材料股份有限公司;聚乙烯醇1788(PVA),分析纯,过氧化二苯甲酰(BPO),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;炭黑,HB-1405,山东汇百川新材料有限公司。

XHF-DY型高速分散机,宁波新芝生物科技股

收稿日期:2016-01-24

第一作者:男,1994年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail:1996500066@mail.buct.edu.cn

份有限公司;EUROSTAR20 型悬臂式搅拌器,德国 IKA;SXKW-500 型数显控温电热套,北京中兴伟业仪器有限公司;Pyris 1 差示扫描量热仪,美国 Perkin-Elmer 公司;B1-223A 生物显微镜,厦门麦克奥迪实业集团。

1.2 聚苯乙烯/炭黑复合微球的制备

首先向三口瓶中加入 100 g 去离子水,然后加入 0.2 g 磷酸三钙(TCP)和 0.1 g 聚乙烯醇(PVA),在搅拌下加热至 60 °C 左右使聚乙烯醇溶解。另取一烧杯按比例分别加入 9.0 g 苯乙烯单体、一定量的炭黑和少量分散助剂,并在一定速度下用强力分散机分散,待炭黑分散均匀后再向其中加入 2.0 g 二乙烯基苯和 0.23 g BPO,搅拌溶解。将上述制备的油相液体加入三口瓶中,将搅拌转速调至 200 r/min,分段升温聚合。反应结束后在搅拌下使体系降至室温,倒出三口瓶中液体,并用稀盐酸洗涤产物 2~3 次,最后用清水洗涤并用布氏漏斗抽滤干燥,得到黑色 PS/CB 复合微球。

1.3 测试与表征

采用生物显微镜对苯乙烯炭黑油相液体进行观察,观察聚苯乙烯微球形貌及炭黑在苯乙烯单体中的分散情况。

取聚苯乙烯复合微球 8~10 mg 测试其玻璃化转变温度(T_g),在氮气保护下,升温速率为 20 °C/

min,测试温度范围为 20~180 °C。

2 结果与讨论

2.1 炭黑在苯乙烯中的分散

炭黑/苯乙烯原位悬浮聚合制备 PS/CB 复合微球的关键是炭黑在苯乙烯中的均匀分散。纳米炭黑粒径小、比表面积大,易于团聚,如果其在有机相苯乙烯中分散不均匀,聚合后就无法得到圆形光滑的 PS/CB 复合微球。选择合适的炭黑是实验关键之一,加强搅拌也必不可少。本文利用强力分散机对苯乙烯和炭黑进行混合分散。图 1 是显微镜下观察的不同分散时间炭黑在苯乙烯中的分散情况照片,其中炭黑添加量为苯乙烯质量的 0.18%,分散速率为 4000 r/min。

由图 1 可以看到,当分散时间为 1 min 时炭黑并没有分散开,仍然有很多的炭黑粒子团聚在一起;当分散时间增加到 5 min 时炭黑粒子开始逐渐分散,小的炭黑粒子增多,但仍然有团聚的炭黑没有分散开;当分散时间为 10 min 时炭黑完全变成粒子均匀分散在苯乙烯中;继续增加分散时间,当达到 15 min 时,分散效果不但没有明显改进反而有些炭黑粒子重新团聚。所以,当分散速率为 4000 r/min 时,分散时间为 10 min 时为较佳。

本文进一步研究了不同分散速率下炭黑在苯乙

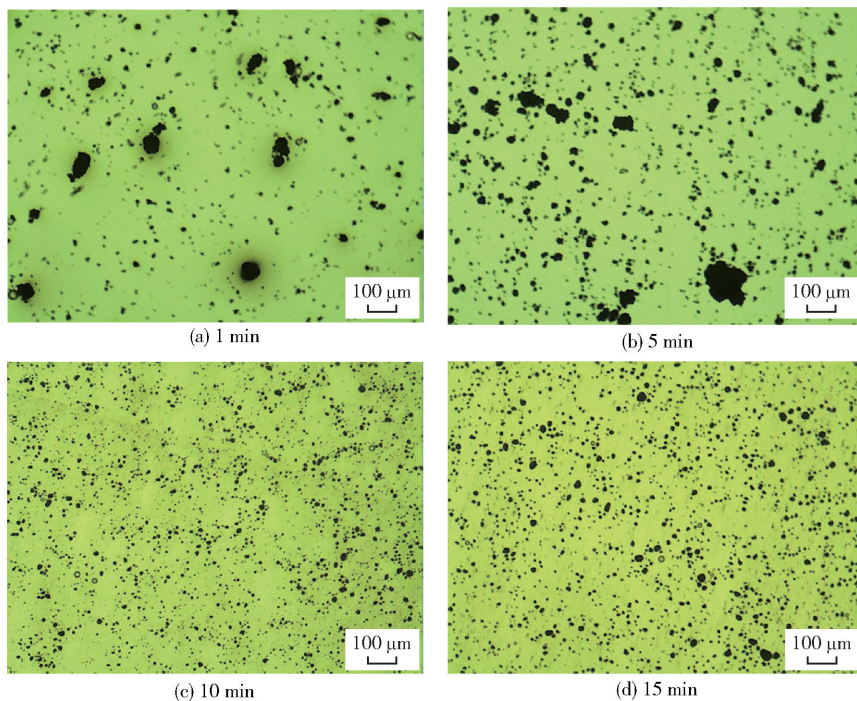


图 1 显微镜下不同分散时间炭黑在苯乙烯中的分散照片

Fig. 1. Photographs of carbon black in styrene with different dispersion times

烯中均匀分散所需要的时间,结果如图 2 所示。由图 2 可知,强力分散对无机纳米炭黑在苯乙烯中的分散作用影响非常大,随着分散速率的增加,达到均匀分散所需要的时间越来越短。当分散速率为 1000 r/min,达到理想分散状态需要分散时间 27 min,当分散速率为 5000 r/min,分散时间仅需 3 min。强力分散过程中体系温度会升高,因此分散时间不能太长,最好小于 20 min。

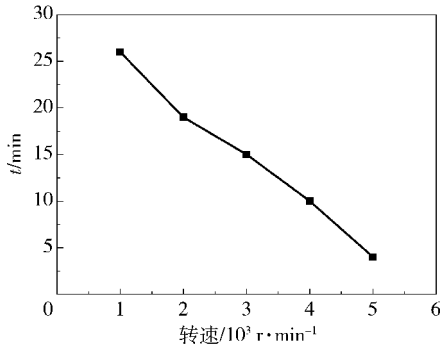


图 2 分散速率与时间的关系

Fig. 2 Relationship between the dispersion rate and the dispersion time

2.2 聚合工艺对聚合的影响

2.2.1 分散体系

悬浮聚合中分散剂是基本组分之一,起保护粘性粒子的作用。PVA 和 TCP 是两种常用的分散剂。工业化生产中聚苯乙烯低温聚合使用较多的分散剂是 TCP,它具有聚合过程不易粘釜、产物粒径分布窄的优点。本文考察了 TCP 和 PVA 这两种分散剂的用量对苯乙烯聚合的影响,实验结果如表 1 所示。

表 1 分散剂对悬浮聚合的影响

Table 1 Effect of a dispersing agent on the suspension polymerization

m_{TCP}/g	m_{PVA}/g	聚合结果
0.4	0	粘浆,失败
0.4	0.3	微球粒径偏小
0.4	0.1	微球粒径偏小
0.2	0.1	微球粒径合适

聚合条件为 85 °C/4 h + 95 °C/0.5 h; 炭黑用量为油相质量的 0.18%。

从表 1 可以看出,加入炭黑的苯乙烯悬浮聚合体系单独使用分散剂 TCP 时,在聚合过程中聚合物粘到搅拌桨上,没有得到聚合物微球。研究发现,体系中加入炭黑后,在聚合初期,即体系通过快速升温达到一段聚合温度 85 °C 后,体系集中放热非常明

显,热量无法有效导出,导致聚合体系温度快速升高,油相黏度快速增大,所以物料粘浆失败。单独使用无机分散剂 TCP 无法有效地阻止聚合过程中粘性粒子的凝并,加入有机分散剂 PVA,有机-无机分散剂配合使用,有效地提高了分散剂的保护作用。进一步优化分散剂用量,当 TCP 用量 0.2 g、PVA 用量 0.1 g 时,得到了粒径合适的黑色 PS 复合微球。

2.2.2 聚合温度与时间

通过调整分散剂种类和用量,得到了粒径合适、粒径分布比较均匀的光滑 PS 微球。但是发现产物中仍然有少量聚合物团聚,产品的成球率不是 100%。因此,本文研究了聚合温度和时间对聚合的影响。

表 2 列出了聚合过程中不同聚合温度和时间时的反应条件,图 3 是表 2 中实验 1[#]和 3[#]条件下得到的聚合产物照片(炭黑用量为油相质量的 0.2%)。

表 2 不同的聚合反应过程

Table 2 The different polymerization conditions employed

实验编号	反应时间/h		
	75 °C	85 °C	95 °C
1 [#]	0.0	4.0	0.5
2 [#]	0.5	4.0	2.0
3 [#]	1.5	4.0	2.0

表 2 中实验 1[#]产物的照片如图 3(a)所示,产物中有些不成球的产物,这些粘连成小块的聚合物表面还粘接一些成球的产物。这是因为聚合初期体系集中放热,导致了反应速率过快,油相黏度快速增高,部分粒子粘连。分析认为,造成这种结果的主要原因是炭黑催化了引发剂的分解。炭黑在制备过程中接触到空气中的氧发生部分氧化,在炭黑表面形成了酸性基团,本实验使用的炭黑 pH 值为 2.5。酸性物质对引发剂过氧化二苯甲酰的分解具有促进作用,BPO 的分解反应活化能降低,苯乙烯的起始聚合反应的温度也降低。为了减少这种自动加速现象的过快过早发生,改进了聚合升温过程,增加低温段反应时间,使反应先在 75 °C 反应 0.5 h,然后再升温 85 °C 反应,如表 2 中实验 2[#],产物成球率提高,结块减少。继续进一步延长低温反应时间,如表 2 中实验 3[#]所示,反应在 75 °C 先反应 1.5 h,然后再慢慢升温至 85 °C。这样有效地避免了反应速率过快、集中放热的问题,得到了成球率 100% 的具有光泽的黑色 PS 复合微球,如图 3(b)所示。

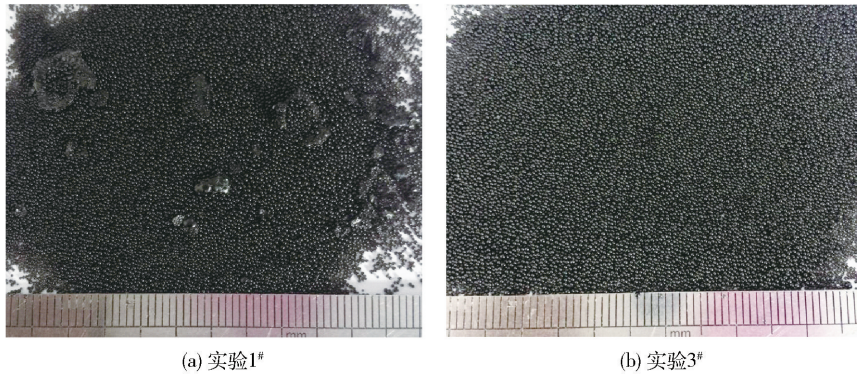


图 3 不同反应条件下产物聚苯乙烯微球的照片

Fig. 3 Photographs of polystyrene microspheres obtained using two different reaction conditions

2.3 炭黑用量对 PS/CB 复合微球耐热性能的影响

本文通过 DSC 测试,考察了不同炭黑添加量(质量分数)对热固型 PS/CB 复合微球的玻璃化转变温度(T_g)的影响,结果如图 4 所示。

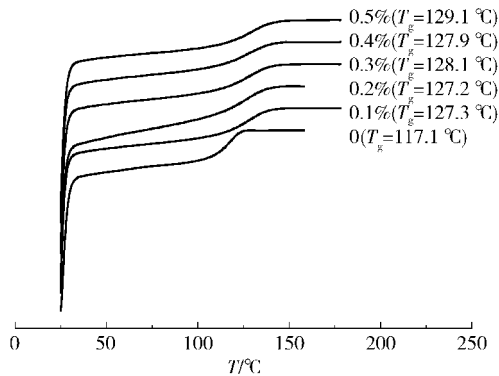


图 4 不同炭黑含量的聚苯乙烯/炭黑复合微球的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of polystyrene/CB composite microspheres with different contents of carbon black

由图 4 可知,加入 0.1% 的炭黑后 PS 复合微球的 T_g 由原来 117.1 °C 升高到了 127.3 °C,提高了大约 10 °C。这是因为均匀分散在 PS 交联网络中的炭黑限制了 PS 链段的移动,同时炭黑也具有非常好的耐热性能,因此 T_g 随之提高。但是增加炭黑用量,从 0.1% 提高到 0.5%,PS 复合微球的 T_g 基本保持不变。

3 结论

(1)以炭黑和苯乙烯为原料,TCP 和 PVA 为分散剂,采用悬浮聚合法成功地制备了 PS/CB 复合微球。采用控制前期反应温度的方法可有效降低炭黑对引发剂 BPO 的分解催化作用,从而使微球粘连的现象不再发生。

(2)通过控制乳化分散机的分散速率和分散时

间,实现了炭黑在苯乙烯中的高度均匀分散。适宜的分散条件为:分散速率 4000 r/min,分散时间 10 min。

(3)炭黑的加入可有效地提高苯乙烯微球的耐热性能,当体系中含质量分数为 0.1% 的炭黑时,复合微球玻璃化转变温度可提高 10 °C,这为拓宽其应用领域奠定了基础。

参考文献:

- [1] Shen L, Lou Z D, Qian Y J. Effects of thermal volume expansion on positive temperature coefficient effect for carbon black filled polymer composites [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2007, 45 (22): 3078-3083.
- [2] 陈立新,焦剑,蓝立文. 功能塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2004:115-119/153-158.
Chen L X, Jiao J, Lan L W. Functional plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 115-119/153-158. (in Chinese)
- [3] 于守武,桑晓明,肖淑娟,等. 无机纳米粒子改性聚苯乙烯研究进展[J]. 河北理工大学学报:自然科学版,2009,31(2):88-92.
Yu S W, Sang X M, Xiao S J, et al. Research progress of PS being modified by nanoparticles[J]. Journal of Hebei Polytechnic University: Natural Science, 2009, 31 (2): 88-92. (in Chinese)
- [4] Wang J, Musameh M, Lin Y H. Solubilization of carbon nanotubes by nafion toward the preparation of amperometric biosensors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(9): 2408-2409.
- [5] King J A, Barton R L, Hauser R A, et al. Synergistic effects of carbon fillers in electrically and thermally conductive liquid crystal polymer based resins [J]. Polymer Composites, 2008, 29(4): 421-428.

[6] Zheng Z H, Li W J, Sun H M, et al. Preparation and characterization of polystyrene/modified carbon black composite beads via in situ suspension polymerization [J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(7): 1110–1118.

[7] Kim S T, Choi H J, Hong S M. Bulk polymerized polystyrene in the presence of multiwalled carbon nanotubes [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2007, 285(5): 593–598.

Preparation of polystyrene/carbon black composite microspheres via in situ suspension polymerization

NING TianMing YAO Ming*

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polystyrene/carbon black composite beads have been prepared by situ suspension polymerization in the presence of carbon black, using benzoyl peroxide (BPO) as initiator, tricalcium phosphate (TCP) and polyvinyl alcohol (PVA) as a composite dispersant, and divinylbenzene as crosslinking agent. The influence of the dispersion ratio and dispersion time on the carbon black dispersion in styrene has been discussed in detail. The effects of varying the reaction temperature and the dosage of dispersant have been studied. The results showed that the higher the dispersion ratio, the shorter the time required for dispersion. The optimum reaction conditions were found to be: TCP–PVA with a mass ratio of 2:1 as organic-inorganic composite dispersant with a three-stage temperature ramping (75 °C for 1.5 h, 85 °C for 4 h and 95 °C for 0.5 h). Black shiny polystyrene microspheres were obtained with a ball formation ratio of 100% and ideal diameter. Differential scanning calorimetry analysis (DSC) indicated that the glass transition temperature (T_g) of the polystyrene/carbon black composite beads was increased by about 10 °C after addition of 0.1% carbon black, but T_g did not rise any further after increasing the carbon black content from 0.1% to 0.5%.

Key words: carbon black; polystyrene; composite microspheres; in situ polymerization; suspension polymerization; heat resistance

(责任编辑:吴万玲)