

聚苯乙烯接枝包覆硫黄微胶囊的制备与表征

陶磊, 宗成中*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:以合成硫黄为芯材、聚苯乙烯(PS)为壳材,采用原位接枝改性聚合方法制备PS接枝包覆硫黄微胶囊,通过扫描电镜分析不同苯乙烯/硫黄颗粒比对硫黄微胶囊形貌的影响。结果表明,当硫黄用量不变,苯乙烯用量为1.5 mL时,硫黄微胶囊的表面形貌规整,分散性较好,热稳定性提高。

关键词:硫黄微胶囊;聚苯乙烯;核壳结构;热稳定性

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ334.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

硫黄作为一种重要的橡胶助剂,广泛应用于各种通用橡胶以及某些特种橡胶制品的生产中,在一定的工艺条件下硫黄生成自由基与橡胶大分子链发生反应,形成三维空间网状结构,显著提高了橡胶的硬度、强度、弹性及耐磨等性能^[1]。但是单独使用硫黄时,如果硫黄用量过大,由于其在胶料中的溶解度缺陷,在混炼胶或硫化胶停放阶段,部分已分散的硫黄会重新析出到胶料表面,造成“喷霜”,严重影响轮胎以及制品的使用性能^[2-4]。虽然研究人员提出制备不溶性硫黄,但是由于制备的复杂性以及高危险、高成本等问题,促使市场推出一种新产品来解决以上问题^[5-6]。

硫黄微胶囊是指在硫黄粒子表面包覆一种无机或有机壳材的复合材料,其在橡胶混炼阶段能有效地包覆硫黄并使其良好的分散于混炼胶中,达到硫黄温度以上时释放硫黄参与胶料的硫化进程。该产品能够解决普通硫黄的喷霜问题,还可避免不溶性硫黄制备过程的高成本、高危险、高能耗等问题,具有很好的发展前景。国内外也做了一些前期工作,如K. H. Menting^[7]和J. Monika等^[8]分别用喷雾干燥等方法制备了聚乙烯醇等材料包覆的硫黄微胶囊,但是包覆效率及热稳定性都很低;岳敏等^[9]于2008年提出硫黄微胶囊的概念并成功利用溶胶凝胶法制备了硫黄微胶囊;李杰等^[10-11]分别用原位聚合法制备了聚脲壳材硫黄微胶囊和

蜜胺树脂。国内起步较晚,前期工作还处于实验室研发阶段。

本工作以合成硫黄为芯材、聚苯乙烯(PS)为壳材,采用原位接枝改性聚合方法,制备PS接枝包覆硫黄微胶囊,并通过各种分析手段验证该方法的可行性。

1 实验

1.1 主要原材料

五水硫代硫酸钠和偶氮二异丁腈(AIBN),天津博迪化工股份有限公司产品;聚乙烯醇(PVA),东京化成工业株式会社产品;浓盐酸(质量分数为0.37),市售品;苯乙烯,天津市大茂化学试剂厂产品;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器和DZF-6020型真空干燥箱,郑州英峪予华仪器有限公司产品;JJ-1型数显电动搅拌机,金坛市白塔新宝仪器厂产品;TG20K型高速离心机,长沙东旺仪器有限公司产品;JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司产品;VERTEX70型傅里叶转换红外光谱仪(FTIR),德国布鲁克公司产品;TG209F1型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.3 试样制备

室温下将4.96 g五水硫代硫酸钠加入到质量分数为0.02的PVA溶液中,待溶解完全后,逐渐滴加浓盐酸,室温反应3 h;反应结束后在3 000

作者简介:陶磊(1987—),男,山东烟台人,青岛科技大学博士研究生,主要从事功能性橡胶助剂与复合材料的合成和性能研究。

*通信联系人

$r \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心10 min,并将硫黄沉淀超声分散到无水乙醇中;在此分散液中加入0.4 mL的偶联剂KH570,室温下搅拌反应4 h,即得到表面接枝碳碳双键的硫黄粒子。将改性硫黄的乙醇分散液转移到三口烧瓶中,向其中滴加含有0.5~4 mL苯乙烯和质量分数为0.01的AIBN的乙醇溶液;之后在氮气环境下70 °C恒温反应6 h;在冰浴下持续搅拌10 min,产物经布氏漏斗过滤醇洗3次后,50 °C真空干燥12 h。

1.4 测试分析

采用SEM观察微胶囊的表面形貌。

TG分析:测试条件为温度范围 室温~600 °C,升温速率 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气保护。

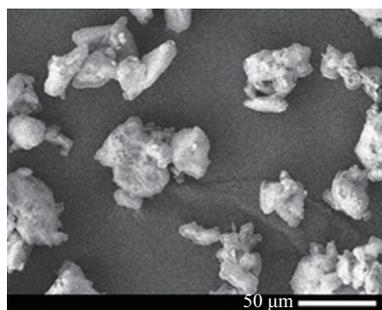
2 结果与讨论

本课题组曾尝试在水溶液中进行PS的改性接枝,但硫黄全部聚结成团,这可能是由于PS和硫黄粉末的亲合力太差。本工作制备的硫黄微胶囊是通过在胶束溶液中得到硫黄微米颗粒后,利用偶联剂KH570为改性剂,苯乙烯为原材料,在硫黄表面进行接枝聚合反应得到的均一微胶囊结构。成功制备微胶囊的关键在于能够在硫黄表面提供反应活性位点,即要保证苯乙烯单体加入后在催化剂的作用下能够优先在硫黄表面聚合,从而达到包覆的目的,而不是自身聚合成球。另外,通过试验认为微胶囊的形貌设计非常灵活,要得到不同形貌的硫黄微胶囊,只需改变最初的苯乙烯和硫黄的比例。

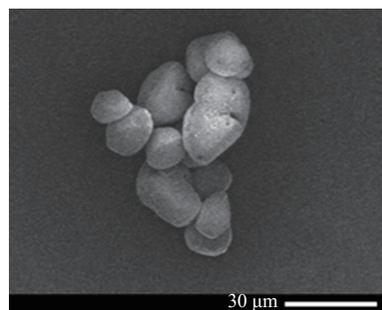
2.1 SEM分析

普通硫黄和PS接枝包覆硫黄微胶囊的SEM照片如图1所示。

从图1可以看出:普通升华硫的表面非常粗糙,且团聚严重,粒径大小不均一,有明显的粘连;经PS接枝包覆的硫黄微胶囊的分散性得到较大的改善,粒子之间不发生团聚,且粒径均一。分析认为,这主要是由于壳材PS彼此之间的静电斥力所造成的,同时有机PS聚合物膜材的存在可以使硫黄微胶囊与某些橡胶基材形成良好的结合力。另外,在粉末状态下硫黄微胶囊显示出比升华硫更好的分散性。一般来说,PS属于非极性高分子聚合物,在非极性橡胶或其他基体中也会表现出



(a) 升华硫



(b) 硫黄微胶囊

图1 升华硫和硫黄微胶囊的SEM照片

良好的分散性,弥补了填料在基体中分散性差的缺陷。

不同苯乙烯用量制备的硫黄微胶囊的SEM照片如图2所示。

加入少量苯乙烯(0.5 mL),硫黄微胶囊的表面显示出不规整性,表面出现了突起,说明硫黄表面部分形成了包覆,且仍有部分大量光滑表面,说明还有部分硫黄晶体的表面裸露在外,由于PS之间的架桥,粒子之间形成了部分粘连,间接说明了苯乙烯的用量不足[见图2(a)];当加入1 mL苯乙烯时,硫黄微胶囊的表面会逐渐形成一层连续的膜,成功地将硫黄包覆在膜材内部,表面光滑[见图2(b)],可以认为当硫黄经过这种紧密的包覆后,能够很容易分散混合在橡胶中;当苯乙烯用量进一步增大到1.5 mL时,硫黄微胶囊的表面变得更加致密[见图2(c)];当苯乙烯用量加入到2 mL后,硫黄微胶囊的表面变得非常粗糙,出现大量团聚体,完全破坏了硫黄的表面形貌[见图2(d)],这可能是由于体系内苯乙烯浓度太大时,苯乙烯自聚产生的粒子太多,随着尺寸的增大,逐渐聚结成团并且粘连在硫黄微胶囊壳材表面。

为了验证PS接枝改性硫黄微胶囊的结构和组成,对材料进行了能量色散图谱(EDS)分析,化学成像结果如图3所示。

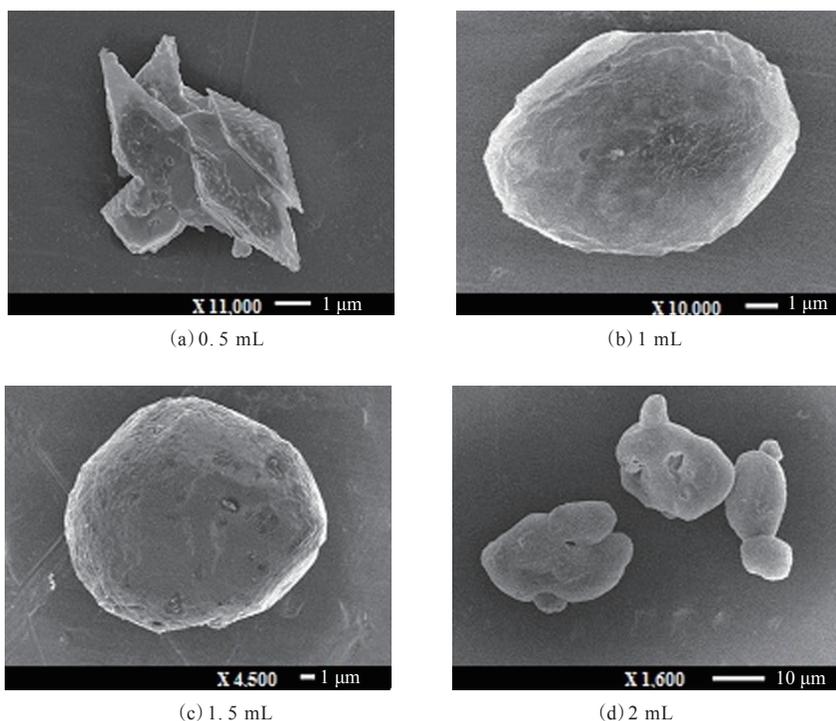


图2 不同苯乙烯用量制备的硫黄微胶囊的SEM照片

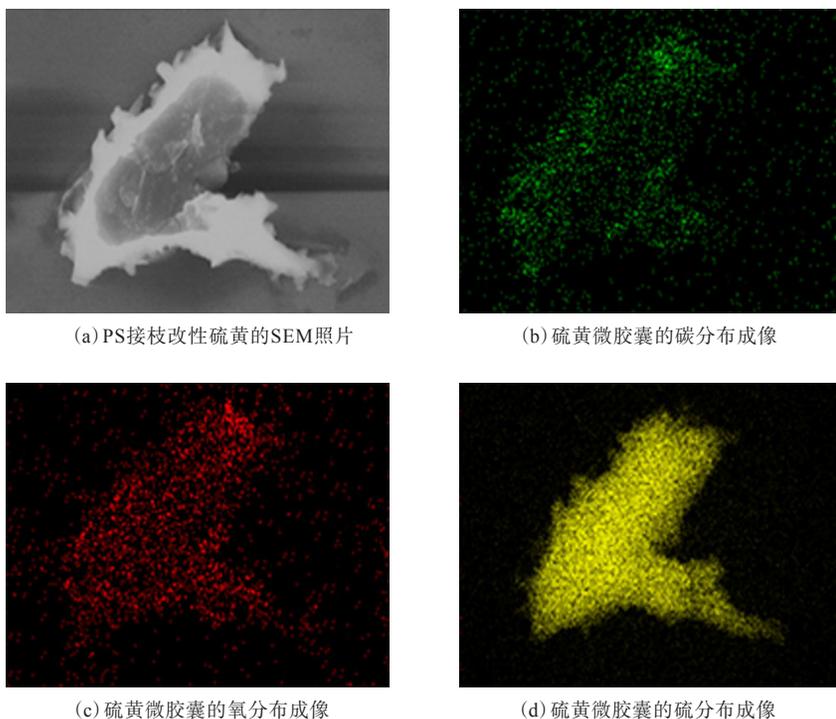


图3 PS接枝改性硫黄微胶囊的EDS谱

图3中暗色部分是硫黄,周边包覆的一层发亮的部分是包覆接枝的PS层,可以发现PS对硫黄进行了均匀的包覆。在其表面的氧分布主要来自稳定剂及KH570改性剂,表面碳的分布则主要来自

PS包覆层。

2.2 FTIR分析

红外光谱一般用来表征材料的化学官能团,也用来分析物质的构型等。这里通过测试材料的

红外光谱来表征改性及包覆硫黄的官能团变化,以确定包覆是否成功。图4所示为PS包覆硫黄微胶囊的FTIR谱。

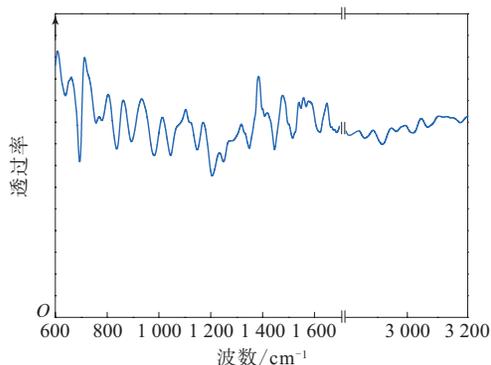


图4 硫黄微胶囊的FTIR谱

纯的升华硫为无机晶体,其红外光谱中基本看不出有官能团的存在^[12]。从图4可以看出:经PS包覆后,在3 026和1 452 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰,这应该是苯环上C—H的伸缩振动以及苯环的骨架伸缩振动峰;1 601, 1 490, 758以及698 cm^{-1} 处出现的新峰也代表了PS取代芳环的伸缩振动峰,但是由于壳材的含量太小,相对应的峰强度也很低。结合图中特征吸收峰变化,可以认为偶联剂KH570已经成功接枝到硫黄表面,而且通过苯乙烯单体的自由基聚合,使其在硫黄表面形成一层很薄的膜材,即得到一种PS壳材包覆硫黄的核壳结构。

2.3 TG分析

图5和6所示分别为普通硫黄和PS改性硫黄微胶囊的TG和DTG曲线,用来表征硫黄的包覆效率以及包覆材料对其热稳定性的影响。

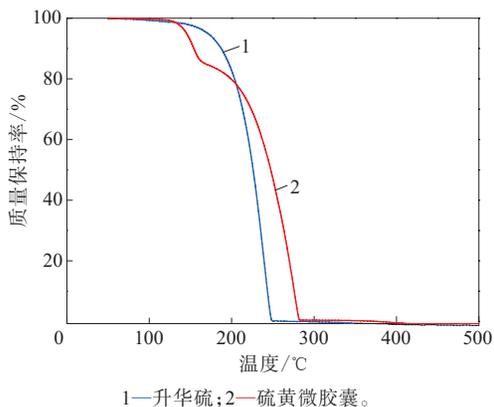


图5 升华硫和硫黄微胶囊的TG曲线

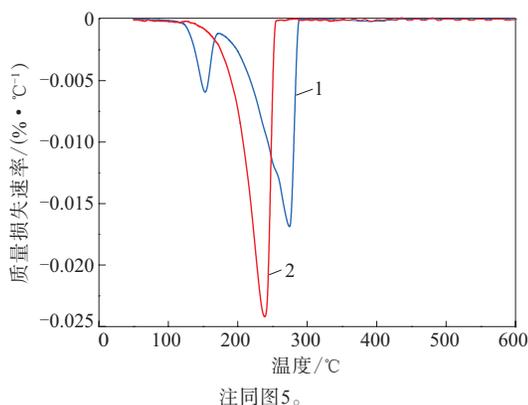


图6 升华硫和硫黄微胶囊的DTG曲线

从图5可以看出,氮气环境下升华硫在240 $^{\circ}\text{C}$ 左右基本分解完全,而PS包覆硫黄微胶囊的质量损失则主要分为两个阶段,第1阶段主要在150 $^{\circ}\text{C}$ 左右,这一阶段可能是苯乙烯低聚物或者小分子的分解或蒸发,而第2阶段则从160 $^{\circ}\text{C}$ 到280 $^{\circ}\text{C}$ 左右,从图6也可以看到,升华硫的主要质量损失温度在230 $^{\circ}\text{C}$ ^[13],而硫黄微胶囊的主要质量损失峰在150和280 $^{\circ}\text{C}$,由于PS本身也在400 $^{\circ}\text{C}$ 以下分解完全,所以最终在产物中发现不到任何残留,无法具体计算硫黄的质量分数,但是硫黄热稳定性的提高对胶料的加工安全性有利。

3 结论

通过一种全新的方法制备了PS接枝包覆硫黄微胶囊,通过调节芯材硫黄与壳材单体的比例可以有效控制硫黄微胶囊的表面形貌,在硫黄用量不变的基础上,加入1.5 mL苯乙烯单体得到的微胶囊表面形貌非常规整,而且粉末分散性较升华硫优异,无团聚现象。经包覆之后,硫黄晶体被均匀地包覆在PS壳材内部,提高了复合材料的热稳定性。

参考文献:

- [1] Klüppel M, Heinrich G. Network Structure and Mechanical Properties of Sulfur-cured Rubbers[J]. *Macromolecules*, 1994, 27 (13): 3596-3603.
- [2] 孙靖先,黄婉利,吴立报,等.不溶性硫黄在橡胶中的应用研究[J]. *橡胶工业*, 2017, 64(2): 104-108.
- [3] 孙靖先,周静,王虹,等.硬质橡胶载体硫黄的制备及其在橡胶中的应用[J]. *橡胶工业*, 2016, 63(10): 604-608.
- [4] 黄格省.硫黄深加工产品开发浅议[J]. *兰化科技*, 1997, 15(1): 44-

- 47.
- [5] Ernst J M. Method of Making Insoluble Sulphur[P]. USA: USP 2 947 614, 1960-08-02.
- [6] Young R A. Method for Oil-treating Insoluble Sulfur[P]. USA: USP 4 238 470. 1980-12-09.
- [7] Menting K H, Ston C. Microencapsulated Rubber Additive[P]. USA: USP 6984450, 2007-06-20.
- [8] Monika J, Gerald R, Jozef S, et al. Microcapsules Used for Producing Rubber and Method for Their Production[P]. USA: USP 7947370, 2001-08-16.
- [9] 岳敏, 李和平. 表面包覆微胶囊硫黄的制备及其应用研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(11): 669-675.
- [10] 李杰, 刘红研, 汪树军, 等. 聚脲硫黄微胶囊的制备与表征[J]. 橡胶工业, 2011, 58: 681-686.
- [11] 李杰, 刘红研, 汪树军, 等. 蜜胺树脂硫黄微胶囊的制备及应用[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1716-1722.
- [12] Guang He, Hart C J, Xiao Liang, et al. Stable Cycling of a Scalable Graphene-Encapsulated Nanocomposite for Lithium-Sulfur Batteries[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces. , 2014, 6(14): 10917-10923.
- [13] Liwen Ji, Mumin Rao, Haimei Zheng, et al. Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells[J]. J. Am. Chem. Soc. , 2011, 133(46): 18522-18525.

收稿日期: 2017-04-26

Preparation and Characterization of Polystyrene Coated Sulfur Microcapsule

TAO Lei, ZONG Chengzhong

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The Polystyrene coated sulfur microcapsule was prepared by in-situ grafting modification and polymerization method with sulfur as core material and polystyrene as shell, and the effects of different ratio of styrene/sulfur granules on the surface morphology of sulfur microcapsule were analyzed by SEM. The results showed that, when the content of sulfur was unchanged and the content of styrene was 1.5 mL, surface morphology of sulfur microcapsule was well-formed, the dispersity was better and the thermal stability was improved.

Key Words: sulfur microcapsule; polystyrene; core-shell structure; thermal stability