

# 钛白力化学法固相接枝聚苯乙烯改性研究

毋 伟<sup>1)</sup> 卢寿慈<sup>2)</sup>

(1) 北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029;

2) 北京科技大学资源工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 提出并详细研究了在搅拌磨中钛白力化学固相接枝聚苯乙烯改性的工艺及影响因素, 得出了较好的工艺条件和工艺指标, 证明此工艺有较好的应用前景; 定性分析了其改性机理, 认为主要是自由基聚合反应。

**关键词:** 钛白; 力化学; 聚苯乙烯; 固相接枝改性; 自由基聚合反应

**中图分类号:** TQ 042

## 引 言

钛白是重要的白色颜料, 广泛用于涂料、塑料、化学纤维和化妆品中。目前我国生产的产品一般为未经处理的锐钛型钛白粉, 而高档的金红石型钛白粉主要依靠进口。钛白的制法有氯化法和硫酸法两种, 但不论硫酸法还是氯化法, 均需粉碎。钛白粉在应用时为了提高其遮盖力、耐候性和抗褪色性, 常经过铝、硅、和锌等氧化物的包敷处理; 为了提高其与有机体的相容性, 常进行有机处理。国外的高档钛白大都是同时经过无机和有机处理, 而我国目前在工业上基本都没有进行改性处理, 且现正在进行的钛白改性研究中改性效果不理想。

利用粉磨过程中产生的力化学效应进行改性是一种最有价值的高效改性法。它可以充分利用粉磨过程中产生的力化学效应来强化或实施颜料的表面改性, 而表面改性剂又能兼起助磨剂的作用, 有利于物料的粉碎, 使超细粉碎与表面改性相得益彰, 有较好的协同效应。使二者合二为一, 简化生产工艺, 降低生产成本。目前进行的力化学改性研究大多都集中在利用颜料制备过程中产生的力化学效应强化其表面化学改性, 而直接利用力化学效应来实施颜料的表面改性研究的较少。

颜料与高聚物的相容性是十分重要的问题, 若在制备过程中直接加入部分高聚物, 利用研磨过程产生的力化学效应可使高聚物接枝或包敷在颜料表

面, 直接生产出预分散颜料, 或增加在应用过程中与高聚物的相容性。同时高聚物又能起助磨剂的作用, 增加颜料的研磨效果, 可谓一举两得。基于以上分析, 本文提出并研究了力化学法钛白固相接枝聚苯乙烯改性的工艺, 并对其机理进行了定性分析。国内外目前尚未见有类似研究的报道。

## 1 实验试样、药品及研究方法

### 1.1 实验样品的性质及所用药品

钛白, 分子式  $\text{TiO}_2$ , BA01-01, 衡阳化工厂, 纯度为 97% (质量分数), 密度为  $3.840 \text{ kg/m}^3$ , 晶型为锐钛型, 中位径粒度为  $0.4 \mu\text{m}$ , 改性前分散率和活化率为零; 苯 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 分析纯, 9066 厂出品, 作抽提溶剂用; 过氧化苯甲酰 (BPO), 化学纯, 北京科华特种试剂联合开发中心出品, 作引发剂用; 聚苯乙烯 (PS), 平均数均分子量  $M_n = 111\ 860$ , 自制, 作改性剂用; 煤油, 航空级, 市售, 作分散剂用。

### 1.2 工艺研究流程和效果的评价方法

#### 1.2.1 工艺研究流程 工艺研究流程见图 1。

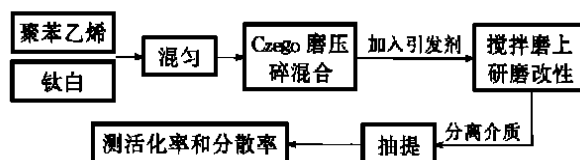


图 1 钛白聚苯乙烯改性的工艺流程图

Fig. 1 The technology flowsheet of titanium dioxide

modified by PS

工艺试验都是在自行研制的同一台搅拌磨中完成的。

#### 1.2.2 工艺研究效果的评价方法 将研磨介质与

收稿日期: 2000-10-09

基金项目: 教育部博士点基金资助项目 (97000805)

第一作者: 男, 1966 年生, 讲师, 工学博士

试样用筛子分开后取出 10 g 试样在索氏抽提器中苯溶剂抽提 4 h 以上, 80℃ 以下将抽提后样烘干, 取出 1 g 试样, 使其全部通过 325 目筛 (孔径为 0.045 mm), 加到 200 mL 水中, 以 600 r/min 的速度搅拌 5 min, 静置, 待下面水变清后刮掉漂浮部分, 将沉淀部分在 80℃ 以下烘干, 称得质量为  $m$ , 活化率 =  $(1 - m) \times 100\%$ 。

取出抽提后试样 2 g, 使其全部通过 325 目筛 (孔径为 0.045 mm), 加到 200 mL 煤油中, 以 600 r/min 的速度搅拌 5 min, 静置, 测定 1 min 后变清液面高度  $H_0$ , 其总高度为  $H$ , 分散率 =  $((H - H_0)/H) \times 100\%$ 。

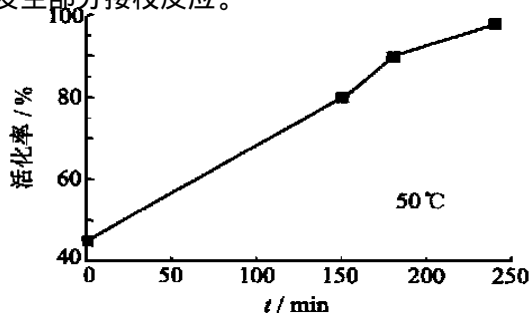
活化率表征的是改性试样在极性溶剂中的分散程度或者不溶程度。而分散率表征的是改性试样在非极性溶剂中的分散程度或者溶解程度, 通过活化率和分散率的大小可间接反映改性试样应用性能的好坏。分散率和活化率越高, 表明改性效果越好。

## 2 改性工艺研究

在整个工艺试验过程中搅拌磨转速均为 700 r/min, 研磨介质为氧化锆微珠, 由 0.8 ~ 1.25, 1.6 ~ 2.0, 2.0 ~ 2.5 3 种粒级按 4 : 3 : 3 比例混合而成。工艺试验采用单因素试验法。

### 2.1 改性时间对改性效果的影响

试验结果见图 2。从图可以看出随着改性时间的延长, 活化率逐渐升高, 改性 180 min 和改性 240 min 活化率差别已不很大, 综合考虑其它因素, 取  $t = 180$  min 作为较好的钛白聚苯乙烯改性时间条件。此外, 当改性时间为零时, 仍有 40% 的活化率, 这是因为钛白与聚苯乙烯在 Czego 磨机上共磨过程中, 已发生部分接枝反应。



PS  $\text{TiO}_2$   $\text{ZrO}_2 = 1 : 2 : 12$  ( $m/m$ )

有效充填率 30%,  $w$  (引发剂) 8.6%

图 2 不同改性时间对改性效果的影响

Fig. 2 The effects of modification time

### 2.2 改性剂用量对改性效果的影响

试验结果见表 1。从表 1 可以看出随着改性剂用量的增加, 活化率和分散率都达到一定数值后变化趋缓。这可能是因为其它条件不变的情况下改性剂用量达到一定程度后, 再增加其用量, 并不能增加其活性链段数; 改性剂用量过小, 活性有机链段少。这些都影响最终改性效果。取改性剂的用量为 0.4 作为较好条件。

表 1 改性剂的用量对改性效果的影响

Table 1 The effects of modifying agent dosage

$m$ (PS)	$m$ ( $\text{TiO}_2$ )	改性效果 / %	
		活化率	分散率
0.2		60	60
0.25		68	75
0.4		90	79
0.5		91	78

### 2.3 改性温度对改性效果的影响

图 3 为改性温度试验结果。随着改性温度的升高, 改性效果越来越好, 当改性温度达到 80℃ 时, 活化率接近 100%, 这可能与随着温度的升高, 颜料表面的活性增强, 引发剂活性增大有关。取 80℃ 作为较好的改性温度。

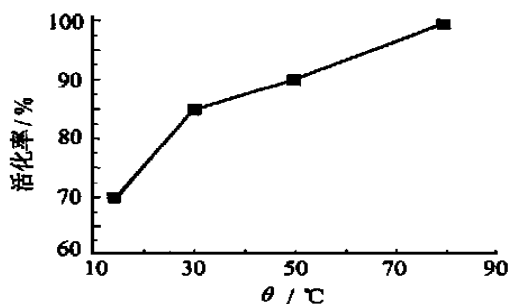


图 3 温度对改性效果的影响

Fig. 3 The effects of temperature

### 2.4 引发剂用量对改性效果的影响

试验结果见表 2。 $X$  轴表示所用引发剂的质量分数  $w$ , 从图可以看出钛白聚苯乙烯改性效果受引发剂用量影响不明显。但随着引发剂用量增加, 活化率和分散率在引发剂的质量分数为 4.3% ~ 8.6% 范围内增大, 大于 8.6% 活化率几乎不变, 而分散率则减小。这是因为引发剂分解产生的自由基能部分接受因力化学作用产生的聚苯乙烯大分子自由基, 而促进聚苯乙烯的力降解; 同时由于引发剂部分降低了聚苯乙烯大分子自由基的活性, 这矛盾的

两个方面的共同影响使引发剂对提高活化率和分散率表现都不明显。又由于聚苯乙烯与煤油的相容性不是很好,随着引发剂用量的增大,钛白表面接枝的聚苯乙烯量增大,从而影响了改性钛白在煤油中的分散性,使改性钛白的分散率在引发剂质量分数大于 8.6 % 后呈下降趋势。引发剂的质量分数为 8.6 % 为较好的试验条件。

表 2 引发剂用量对改性效果的影响  
Table 2 The effects of initiating agent dosage %

w (引发剂)	改性效果	
	活化率	分散率
0	90	75
4.3	90	70
8.6	98	80
12.6	98	75

2.5 不同介颜比对改性效果的影响

图 4 为不同介颜比试验结果,所谓介颜比是指改性过程中所用研磨介质的质量与颜料质量的比值。由图可见,随着介颜比的增加,活化率先增加然后减小,这是因为研磨介质的质量的增加,聚苯乙烯链的断裂程度增大,钛白的活性增强。但是随着介颜比的增加,有效充填率增大,当有效充填率到一定程度时,受设备本身的限制,研磨效果会变坏。综合考虑,可以认为介颜比为 6 是较好的试验条件。

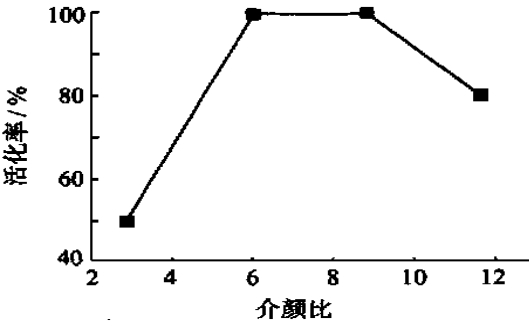


图 4 介颜比对改性效果的影响

Fig. 4 The effects of the ratio of pigment and milling medium

3 改性机理定性分析

表 3 为颗粒研磨及改性过程中的粒度变化。其中钛白原样及研磨样的粒度是在水介质中用离心沉降法测得的,钛白聚苯乙烯改性样的粒度是在煤油介质中用离心沉降法测得的。表 4 为用凝胶渗透法测得的在钛白聚苯乙烯改性过程中各阶段聚苯乙烯

分子量变化情况。在钛白聚苯乙烯力化学固相接枝改性的整个过程中,主要有以下作用:

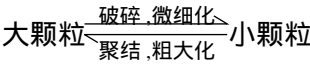
表 3 钛白研磨及改性过程中的粒度变化  
Table 3 The granularities changes in the course of milling and modification

钛白试样品种	粒度中位径/ $\mu\text{m}$
原样	0.40
2 h 磨样	0.31
3 h 磨样	0.32
PS 改性样	3.98

表 4 改性过程中改性剂 PS 分子量变化情况  
Table 4 The changes of PS molecular weight in the course of modification

改性剂		改性前 $\overline{M}_n$	分子量 分布系数	改性后 $\overline{M}_n$	
				10 %	90 %
PS 母粒	主峰	111 860	2.35	575 783	55 284
	次峰	无	无	无	无
进入搅拌磨时 聚苯乙烯碎片	主峰	94 499	2.23	486 081	46 560
	次峰	无	无	无	无
钛白 PS 改性样	主峰	64 179	2.45	359 333	31 978
	次峰	171	1.1	284	130

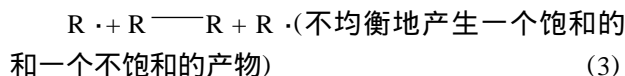
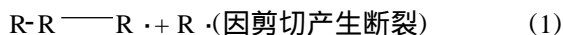
(1)由表 3 可见,与直接研磨样相比,钛白粉体在改性过程中产生了明显的聚团现象,表现为颗粒变粗。这是因为颗粒的粉碎意味着物质化学键的断裂和重组。随着粉碎的进行和断裂面的生成,颗粒细化的同时表面上出现不饱和的价键和带有电荷的结构单元,使颗粒处于亚稳的高能状态,对于钛白来说在破碎过程中更重要的表现是颗粒表面 O-O 键断裂,生成 Ti-O 自由基,形成许多富含电子的缺陷及产生外激电子发射等,颗粒为了能降低其表面能,除与表面改性剂作用外易相互结合形成团聚体。因此粉碎也是一个可逆过程,即:



在颗粒较粗时或刚开始研磨时,细化速度大于团聚速度,颗粒粒度不断减小,到一定程度时,颗粒粒度不再变化,两者达到平衡。具体到钛白聚苯乙烯改性工艺过程,除了改性剂的助磨作用使颗粒的机械力化学效应增强加剧颗粒团聚,使粒度变粗外,聚合物在颗粒表面的接枝,以及已接枝的高聚物再接枝到其它颗粒上,也使颗粒团聚,粒度变粗。

(2)由表 4 可见,随着接枝改性的进行,聚苯乙

烯的分子量在不断地减小,同时有小碎片生成。若没有钛白的存在,聚苯乙烯在机械力作用下主要发生如下反应(其中 R-R 表示聚苯乙烯)<sup>[1,2]</sup>:



此外大分子自由基还可能发生内缩合形成双键;引发剂在机械力及热能作用下生成的自由基与大分子自由基结合等。

(3) 由于在整个改性过程中始终是钛白和聚苯乙烯一起研磨,钛白表面生成的钛氧自由基及电子都可以作为大分子自由基的接受体,使聚苯乙烯在钛白表面接枝而使钛白有机化。此外,钛白表面缺陷中的电子和钛氧自由基也可作为引发剂引发含双键的大分子生成自由基和负离子,从而在其表面聚合,不过这种可能性是很小的。总之,钛白聚苯乙烯力化学固相接枝改性过程主要是自由基聚合反应,钛白在力化学作用下生成的钛氧自由基和电子为聚苯乙烯在机械力作用下生成的大分子自由基的接受

体。

## 4 结 论

(1) 研究得出的钛白聚苯乙烯力化学固相接枝改性较好的工艺条件为搅拌磨转速:700 r/min,改性时间:180 min,引发剂含量:8.6% (质量分数),改性剂与颜料质量比:0.4,改性温度:80℃,介颜比:6,所得指标为活化率 99.5%,分散率 80%。其中温度和改性剂的质量分数影响最大,引发剂用量影响最小,各种因素是相互影响相互制约的。该工艺简单、易实现,指标稳定可靠,具有较好的应用前景。

(2) 钛白聚苯乙烯力化学固相接枝改性过程主要是自由基聚合反应,钛白在力化学作用下生成的钛氧自由基和电子作为聚苯乙烯在机械力作用下生成的大分子自由基的接受体。

## 参 考 文 献

- [1] 赵季若,徐玉军. CPVC 的力化学改性. 高分子材料与工程, 1996, 12(2): 110 ~ 114
- [2] 毋伟,邵磊,卢寿慈. 机械力化学在分子合成中的应用. 化工新型材料, 2000(2): 1

# Study on titanium dioxide solid phase grafting modification with polystyrene by mechano-chemistry

WU Wei<sup>1)</sup> LU Shou-ci<sup>2)</sup>

(1) Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2) Resource Engineering School, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A new process was proposed and studied by mechano-chemistry in stirred mill to graft titanium dioxide with polystyrene in solid phase. The better technology factors and results were obtained, and the better applying foreground was proved. The modification mechanisms were analyzed qualitatively, and radical polymerization reaction was thought primarily in the course of modification.

**Key words:** titanium dioxide; mechano-chemistry; polystyrene; solid phase grafting modification; radical polymerization reaction