

聚二乙烯苯基炭微球的制备

李立朝 宋怀河* 陈晓红

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用分散聚合的方法合成了粒径 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的聚二乙烯苯 (PDVB) 微球。惰性气氛下对其进行炭化研究, 结果表明: 纯 PDVB 微球在 700°C 下会软化熔融, 炭化收率为 31.2%; 空气中 $250 \sim 320^\circ\text{C}$ 的氧化处理有效提高了 PDVB 微球的热稳定性, 经后续炭化处理得到了炭化收率大于 40% 的 PDVB 基炭微球, 石墨化后得到了晶化程度提高的炭微球。用扫描电镜、透射电镜、红外光谱和 X-射线衍射对样品的形貌和结构变化进行了表征, 可能的交联反应机理为: 在热空气中, 氧气与 PDVB 中的悬垂双键发生反应, 分子链中有羟基和羧基基团出现, 羟基和羧基的酯化反应增加了 PDVB 的交联程度, 使其能在 700°C 下保持球形。

关键词: 聚二乙烯苯微球; 热氧化处理; 交联反应; 炭微球

中图分类号: TM912.9

引言

作为一种重要的炭材料, 炭微球由于具有优异的耐热性、耐腐蚀性、可以调控的表面积、较低的真密度、较高的堆积密度和耐压性等, 在许多高新技术领域如锂离子二次电池电极材料和高性能吸附材料等方面得到广泛应用^[1-6]。炭微球可由多种前驱体如沥青^[6-8]、蔗糖^[9]和聚合物^[3]制得。随着高分子设计理论的发展和乳液聚合技术的成熟, 很多聚合物被设计并合成出来, 通过聚合物改性、炭化制得炭微球^[10-11], 如丙烯腈和苯乙烯共聚得到的核壳型聚合物微球经热解处理得到中空炭微球^[9], 由聚苯乙烯微球改性处理炭化制备中空型炭微球^[12]。与其它方法相比, 由聚合物出发途径具有工艺简单、制备过程可控、产物形态结构规则和纯度高特点。与酚醛类树脂相比, 聚二乙烯苯不含氧, 利于炭的规则排列而易得到石墨化程度高的炭微球。具有活泼的化学反应性及多个反应官能团的二乙烯苯经常被作为交联剂引入聚合反应以提高热塑性聚合物的耐热性能, 然而到目前为止, 尚没有制备纯聚二乙烯苯基

炭微球的报道。

本文通过分散聚合制得了球形度良好的聚二乙烯苯微球, 采用氧化-炭化手段制备出聚二乙烯苯基炭微球, 研究了氧化和炭化条件对 PDVB 微球形态结构的影响, 阐明了氧化处理对微球不熔化的重要作用。

1 实验部分

1.1 主要试剂

二乙烯基苯 (DVB), 分析纯, 美国 Fluka 公司; 聚乙烯基吡咯烷酮 K-30 (PVP), 北京益利精细化学制品有限公司; 偶氮二异丁腈 (AIBN), 化学纯, 北京化学试剂公司, 使用前用乙醇重结晶。

1.2 DVB 的分散聚合

称取适量的 PVP 和乙醇, 放入三口烧瓶中搅拌, 然后将三口烧瓶置入 70°C 水浴中, 通入氮气 30 min 后倒入一定配比的 DVB 和引发剂 (AIBN) 溶液, 以 250 r/min 的速度连续搅拌。24 h 后反应结束, 抽滤, 并用适量的乙醇清洗, 再抽滤。滤出物在 70°C 鼓风烘箱中干燥 2 h。

1.3 氧化处理

将适量样品置入鼓风烘箱中, 一定温度下氧化数小时。待烘箱温度冷至室温后取出样品。

1.4 炭化与石墨化

称取适量样品放入卧式炭化炉中, 在氮气保护下炭化。炭化升温速率为 1°C/min , 升至 700°C 后保温 1 h, 冷至室温后取出称重, 计算炭化收率。

收稿日期: 2006-09-18

基金项目: 北京市科技新星计划 (954811400/B200309); 高等学校新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0122)

第一作者: 男, 1977 年生, 博士生

*通讯联系人

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

将炭化样品放入石墨化炉中,升温至 2800 并保持 1 h,自然冷却至室温。

1.5 性能测试

扫描电子显微镜,英国剑桥, S250-MK3 型;透射电子显微镜,Hitachi H-800,日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪,210 型,尼高力公司;X-射线衍射仪,日本理学公司, Rigaku D/max-2400 型,铜靶辐射的波长为 0.154 nm,管压为 40 kV,管流为 140 mA,扫描范围为 $5^{\circ} \sim 95^{\circ}$,步进宽度是 0.02° ,步进速度是 $10(^{\circ})/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PDVB 微球的直接炭化

将制得的白色粉状 PDVB 样品直接炭化,得到炭化收率为 31.2% 的黑色粉末。用扫描电镜对炭化前后样品的外观形态进行比较,结果如图 1 所示。

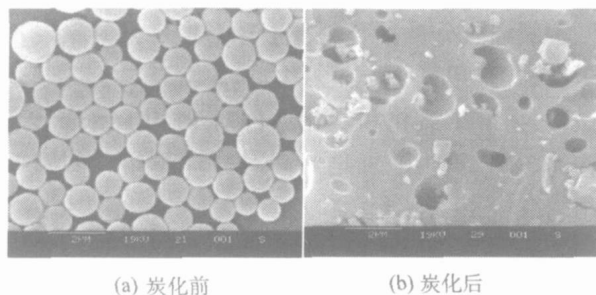


图 1 炭化前后 PDVB 微球的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PDVB samples before and after carbonization

从图 1 可见,炭化前样品为直径 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、球型度良好的微球,炭化后所得样品呈现无规的块状,这说明直接炭化将破坏 PDVB 微球的外观形貌,其内部的交联结构无法承受 700 的高温。

2.2 PDVB 微球的氧化处理

考虑到预氧化处理在增强碳纤维耐热性方面的作用^[13],本文对 PDVB 微球在 250 下进行了 10 h 的氧化处理,得到了棕褐色的粉状样品,这表明纯 PDVB 微球能耐受 250 的温度,在此温度下不会熔融并会发生氧化反应。将氧化处理得到的样品进行炭化,得到了黑色粉状样品,炭化收率为 54.9%。氧化后及炭化后样品的扫描电镜照片如图 2 所示。

从图 2 可见,氧化后和炭化后的样品均呈现良好的球形,样品的直径在氧化后和炭化后变化不大。与图 1 中 PDVB 微球的 SEM 照片相比,图 2 中各个球之间的粘连减弱了。这表明氧化过程形成了耐高

温的交联结构,氧化和炭化过程去除了微球之间残存的表面活性剂,从而得到了分散更好的样品。

图 3 是炭化后样品的 TEM 照片及石墨化样品的照片,从中可见,炭化后得到的样品为球形度良好的实心炭球。图 3 中的 SEM 照片说明石墨化后大部分样品保持了球形,与原始的 PDVB 微球相比,其直径(约为 $0.4 \mu\text{m}$)减小了,这是石墨化过程中脱氢和体积收缩效应引起的。

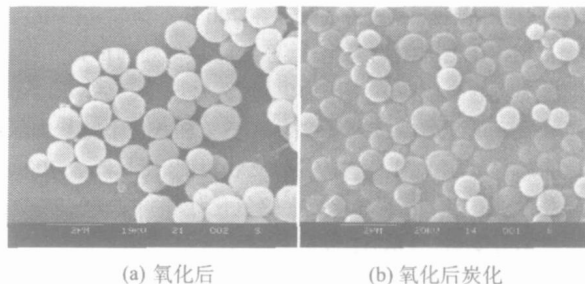


图 2 氧化和炭化处理后样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of oxidized precursor and carbonized sample

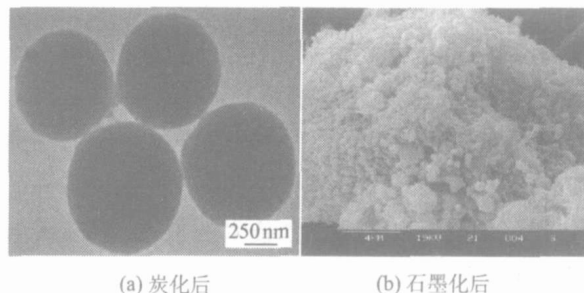


图 3 250 氧化 10 h 并炭化后样品的 TEM 照片和石墨化后样品的 SEM 照片

Fig. 3 TEM image of carbonized sample (pre-oxidized at 250 for 10 h) and SEM image of graphitized sample

2.3 氧化处理条件的变化对样品的影响

考虑到在 250 处理 10 h 用时较长,作者改变了氧化的条件,分别在 250 和 280 氧化处理样品 2 h,将所得两个样品炭化后用扫描电镜观察,结果如图 4 所示。从图 4 中可见,250 氧化处理 2 h 后炭化的样品存在明显融并;280 氧化处理 2 h 后炭化的样品分散得较好,2 个样品的炭化收率分别为 41.76% 和 43.61%。

本文在 300 和 320 分别氧化处理样品 5 h 后将其炭化,相应样品的扫描电镜照片如图 5 所示。从中可见,2 种样品均保持了良好的球形,不同的是 320 下得到的样品炭化后分散得更好。

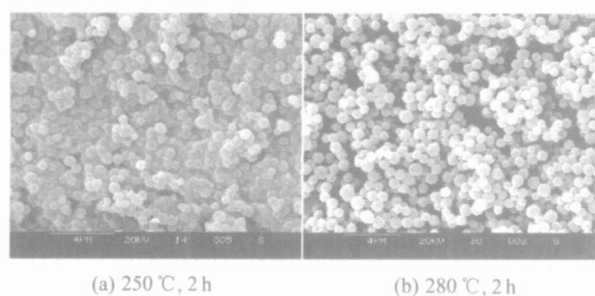


图 4 不同温度氧化处理并炭化的 PDVB 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of carbonized PDVB samples pre-oxidized at different temperatures

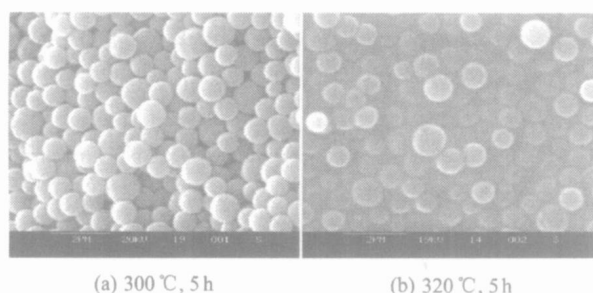


图 5 氧化处理后炭化 PDVB 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of carbonized PDVB samples, pre-oxidized at different temperatures

本文研究了相同温度(250 °C)下不同氧化时间对样品炭化收率的影响,氧化处理 0、1、2、4、8、10 h 所得样品的炭化收率分别为:31.2%、40.03%、41.76%、42.14%、48.73%、45.69%。这表明,在 250 °C 下样品的炭化收率随着氧化时间的增加而提高,在 8 h 左右达到最大值,这也说明在 250 °C 氧化条件下,PDVB 内部发生了交联反应,这种交联反应随着氧化时间的增加而不断进行,到 8 h 的时候基本完成,超过 8 h 的氧化处理对 PDVB 有烧蚀作用,从而降低了氧化样品的交联程度,并使其炭化收率降低。

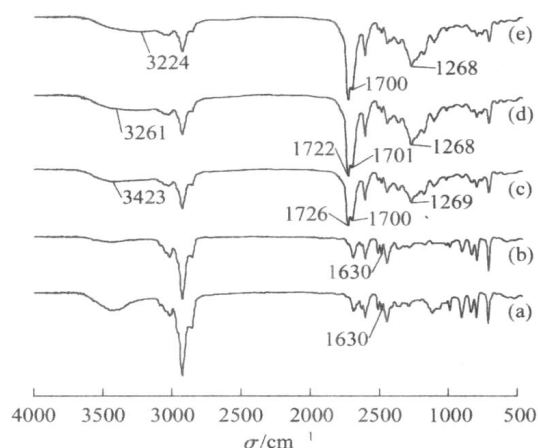
2.4 IR 光谱分析

为考察 250 °C 下氧气在交联反应中的作用和不同处理时间对样品结构变化的影响,作者将适量样品在氮气保护和 250 °C 下加热 10 h。图 6 显示了原始 PDVB 样品、氮气下处理的样品和空气下 250 °C 加热 1~10 h 的样品的红外谱图。

从图 6 可见,曲线(a)和曲线(b)基本相同,只是曲线(b)在 1630 cm⁻¹附近 C=C 双键的吸收峰略微减小,这说明在氮气下加热 10 h 后,PDVB 上的部分悬挂双键发生了耦合反应。曲线(c)到曲线(e)则显示氧化处理 1 h 后 1630 cm⁻¹附近 C=C 双键的特

征吸收峰消失了,这说明加热情况下氧气与 PDVB 上的悬挂双键发生了氧化反应,氧气的存在利于 PDVB 中交联反应的发生及更致密交联结构的形成。从曲线(c)到曲线(e),在 1726 cm⁻¹和 1700 cm⁻¹出现了羰基吸收峰,在 1268 cm⁻¹附近出现了醚键的特征吸收峰,这表明在 250 °C 下氧化处理后有酯基生成;在 3423、3261 或 3224 cm⁻¹附近出现了弥散的氢氧伸缩振动吸收峰(羧酸上的羧基形成二聚体的氢键作用力非常强,使氢氧伸缩振动变成弥散的宽谱带),这表明了羧酸基团的存在。与曲线(a)和曲线(b)相比,其他 3 条曲线在 670 到 860 cm⁻¹范围内芳香烃炭氢面外弯曲振动吸收的减弱了,这表明芳环上炭氢键的减少,说明芳环上发生了取代反应;各曲线对应的羰基和醚键吸收峰有逐渐增强的趋势,而 1700 cm⁻¹附近的羧酸羰基吸收逐渐减弱,说明随着氧化时间的增加,酯化交联反应不断加深。

由以上分析推导可能的反应机理为:在加热氧化过程中氧气和 PDVB 上的悬挂双键发生反应,先生成羰基和羟基,然后发生酯化反应,从而得到交联程度更高的、以酯键交联的样品。



(a) 原始 PDVB; (b) 氮气, 250 °C, 10 h; (c) 空气, 250 °C, 1 h; (d) 空气, 250 °C, 4 h; (e) 空气, 250 °C, 10 h

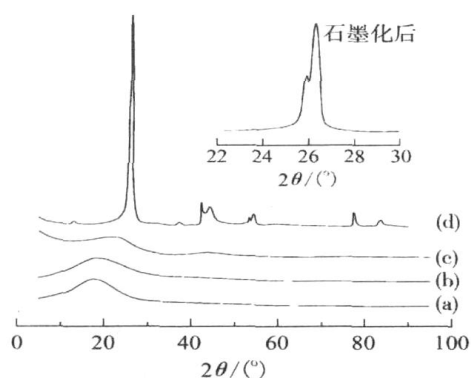
图 6 不同条件下 PDVB 的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of PDVB samples after treatment under different conditions

2.5 不同阶段样品的 X-射线衍射

将原始 PDVB 微球、250 °C 下氧化处理 10 h 的样品及其炭化后得到的样品、石墨化后的样品做了 X-射线衍射测试,比较了不同阶段下样品的结构变化,结果见图 7。

从图 7 中可见,曲线(a)(原始 PDVB 微球)在



(a) 原始 PDVB; (b) 氧化处理后的 PDVB; (c) 炭化后的 PDVB 样品; (d) 石墨化的 PDVB 样品

图 7 不同阶段 PDVB 的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of PDVB samples at different stages of the treatment process

16.78 和 17.57 有 2 个明显的吸收峰, 曲线 (b) (氧化处理后的样品) 仅在 18.89 位置出现吸收峰且峰形较宽, 这说明氧化后 PDVB 晶型结构的减少及无规交联结构的增加。曲线 (c) (炭化后的样品) 在 21.99 和 43.25 有 2 个宽且弥散的衍射峰, 表明炭化后得到的是一种无定形炭。曲线 (d) (石墨化样品) 呈现典型的石墨晶体衍射峰, 在 26° 、 42.32° 和 86.32° 左右出现很强的衍射峰, 说明石墨化处理后 PDVB 已转化为晶体石墨结构, 在 26° 附近的 25.88° 和 26.28° 位置有 2 个明显的衍射峰 (见图 7 中右上角的小图), 说明石墨化样品的晶化程度有所差异, 26.28° 处较强的衍射峰和 25.88° 处较弱的衍射峰说明大部分石墨化后的样品呈现石墨晶体结构, 少部分样品为石墨化程度低的无定形炭。在 26.28° 的衍射峰表明样品的 (002) 面层间距 d_{002} 值为 0.339 nm、石墨微晶大小 L_a 为 57.98 nm、石墨微晶堆积高度 L_c 为 20.39 nm, 这些均表明样品在石墨化后结晶程度提高、石墨化程度增加。

3 结论

(1) 通过氧化处理法制备了聚二乙烯苯基炭微球, 结果表明 280 氧化处理 2 h 即能获得球形保持较好、分散好的样品。对 250 氧化的样品炭化并石墨化后得到了晶化程度提高的炭微球。

(2) 炭化样品球形的保持归因于氧化处理中发生的交联反应, 反应机理可能是: 在加热条件下, 氧气和 PDVB 链上的悬挂双键发生反应, 其中有羧基和羟基的产生, 羧基和羟基之间的酯化反应在

PDVB 分子链内形成了新的交联结构, 提高了样品的交联程度并增强了样品的热稳定性。

参考文献:

- [1] LIU Yicheng, QIU Xiping, HUANG Yuqing, et al. Ethanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts[J]. Carbon, 2002, 40(13): 2375 - 2380.
- [2] 夏三字, 陈晓红, 宋怀河. 炭气凝胶微球的制备及在锂离子电池中的应用[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(2): 46 - 49.
- [3] KOCIN K M, BRYCH J, HRADIL J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes[J]. Carbon, 2001, 39(12): 1919 - 1928.
- [4] YANG Ruizhi, QIU Xiping, ZHANG Huairuo. Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol[J]. Carbon, 2005, 43(1): 11 - 16.
- [5] 崔小浩, 李生华, 宋怀河, 等. 中间相碳微球摩擦性能研究[J]. 摩擦学报, 2002, 22(4): 258 - 262.
- [6] YOON S H, PARK Y D, MOCHIDA I. Preparation of carbonaceous spheres from suspensions of pitch material[J]. Carbon, 1992, 30(5): 781 - 786.
- [7] 宋怀河, 陈晓红, 章颂云, 等. 中间相沥青基炭微球及其在锂离子电池中的应用[J]. 炭素技术, 2002(1): 28 - 33.
- [8] YANG Shubin, SONG Huaihe, CHEN Xiaohong. Expansion of mesocarbon microbeads[J]. Carbon, 2006, 44(4): 730 - 733.
- [9] WANG Qing, LI Hong, CHEN Liquan, et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores[J]. Carbon, 2001, 39(14): 2211 - 2214.
- [10] HISASHI T, TAKHIRO S, HAJIME Y. Preparation and characteristics of fine hollow carbon particles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 177(2): 325 - 328.
- [11] 宋怀河, 王景坤, 陈晓红. 一种聚合物基炭球的制备方法: 中国, CN1644563A [P]. 2005 - 07 - 27.
- [12] LI Lichao, SONG Huaihe, CHEN Xiaohong. Hollow carbon micropsheres prepared from polystyrene microbeads[J]. Carbon, 2006, 44(3): 596 - 599.
- [13] 张利珍, 吕春祥, 吕永根. 聚丙烯腈纤维在预氧化过程中的结构和热性能转变[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 144 - 150.

(下转第 286 页)

- 影像技术, 2001(2): 54 - 55.
- [2] 燕文, 周学琴, 张邦彦. 喷墨打印墨水的技术现状与进展[J]. 影像技术, 2005(5 - 6): 41 - 45.
- [3] SREEKUMAR J, SAIN M, FARNOOD R, et al. Styrene maleic anhydride imide resin (SMAI): A novel cationic additive in paper coating for ink-jet printing[J]. Pulp and Paper Canada, 2005, 106(3): 38 - 41.
- [4] RICHY R, GILBERT R D, KHAN SAAD A. Influence of cationic additives on the rheological, optical and printing properties of ink-jet coatings[J]. TAPPI Journal, 1999, 82(11): 128 - 134.
- [5] 刘艳新, 赵传山. 提高喷墨打印纸涂层抗水性的方法[J]. 上海造纸, 2004, 35(1): 32 - 35.
- [6] JONCKNERREE E, MABIRE F. Improving the water fastness of high quality matt and glossy ink-jet printing papers[J]. Paper Technology, 2003(6): 38 - 44.

Effect of cationic polymers on performance of ink-jet memorial material

CHEN ZhiJing ZHANG YuChuan ZENG Yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of adding the cationic polymers poly-diallyl dimethyl ammonium chloride (PDMDAAC) and poly-diallyl dimethyl ammonium chloride-propylene acyl amine (PDMDAAC-AM) on the rate of ink absorption, the definition and water fastness of ink-jet recording materials have been studied. The results showed that the ink-jet recording performance was optimized when the amount of PDMDAAC and PDMDAAC-AM was 0.4 mL per 10 mL coating material. The ink-jet recording performance with added PDMDAAC-AM was found to be superior to that with added PDMDAAC, the rate of the ink absorption being 13 times faster, the definition being enhanced by 0.76 % and the water fastness significantly improved. This can be explained by comparing SEM micrographs of the different coatings.

Key words: cationic polymer; poly-diallyl dimethyl ammonium chloride; poly-diallyl dimethyl ammonium chloride-propylene acyl amine; ink-jet memorial material; water fastness

(上接第 282 页)

Preparation of a novel type of carbon bead from polydivinylbenzene (PDVB) microspheres

LI LiChao SONG HuaiHe CHEN XiaoHong

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: PDVB microspheres with an average size in the range 0.5 ~ 1.5 μm have been synthesized by dispersion polymerization. A novel type of carbon bead was subsequently prepared from the PDVB microspheres by oxidation in hot air and subsequent carbonization. Whereas untreated PDVB microspheres melt below 700 °C with a carbon yield of 31.2 %, it was found that their thermal stability was enhanced by oxidation treatment in the temperature range 250 °C to 320 °C and their spherical shape was preserved up to 700 °C. The carbon yield of the pre-treated beads was over 40 % and the crystal structure of the resulting carbon beads was improved by a graphitization process. The influence of oxidation parameters such as temperature and oxidation time on the morphologies and structures of the carbon beads was investigated by SEM, TEM, IR and XRD measurements. Finally, a possible cross-linking mechanism for PDVB under hot air is proposed, involving generation of carboxyl and hydroxyl groups by reaction between O_2 and pendant ethylene groups on PDVB. It is proposed that preservation of the spherical shape is due to the ester cross-linking structure formed by reaction between carboxyl and hydroxyl groups.

Key words: polydivinylbenzene microspheres; oxidation treatment; cross-linking reaction; carbon beads