

戊烷对可发性聚苯乙烯性质的影响

张庆雷 罗玲玲 刘亚康* 李齐方
(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用悬浮聚合法合成了可发性聚苯乙烯(EPS),研究了戊烷用量对 EPS 粒径、产品细粉率、玻璃化转变温度、分子量和戊烷在 EPS 产品中分散情况的影响,并通过 DSC、GPC 和电子显微镜分析手段对产品进行了测试。结果表明,戊烷用量的增加使产品的平均粒径增加,玻璃化转变温度和分子量减小;当戊烷用量为 2.14% (质量分数)时,戊烷在产品中分散较好,当用量为 2.67% 时,细粉率达到最小值 0.42%。

关键词: 发性聚苯乙烯; 戊烷; 粒径; 细粉率

中图分类号: TQ328.4

引言

可发性聚苯乙烯(EPS)具有热传导率低、吸水性小、电绝缘性能好、隔音、防潮、防震及成型工艺简单等优良特性,在建筑、船舶、汽车、火车、冷藏等行业广泛作为隔热防烟材料和抗震材料,同时也被广泛用作包装材料。

目前 EPS 产品的生产方法主要为悬浮聚合法^[1]。在生产中影响产品性质的主要因素包括:分散剂、水质、发泡剂、搅拌体系、水油比、反应温度、pH 值等,通过改变这些影响因素可以有效的调整和控制产品的各种性质^[2],如产品的粒径、玻璃化转变温度、分子量和戊烷在产品中的分散情况等。目前文献报道主要集中在对分散剂的选择及用量的研究、生产工艺的调整以及提高产品耐火性和环境友好度等方面,并未涉及产品生产中戊烷的用量对产品性能的影响。

本文首先采用较小的悬浮聚合反应釜进行 EPS 的模拟生产,并在模拟生产中进行配方的优化和影响因素的调整,找到影响因素对 EPS 产品性质的影响规律,最后将影响规律应用于工业实践中,指导中石油大连分公司在 75 m³ 反应釜技术进行 EPS 工业化生产。

本文对产品的发泡剂戊烷用量这一重要影响因素进行了研究,对产品的粒径、产品的细粉率、玻璃

化转变温度、分子量和戊烷在 EPS 产品中分散情况进行系统的分析和研究,得到了不同戊烷用量对 EPS 产品的各项性质的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

苯乙烯、硫酸镁,分析纯,北京市百灵威化学品公司购买;聚乙烯醇 1799 (平均聚合度在 1700 左右,醇解度为 99%)、过苯甲酸叔丁酯,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;过氧化苯甲酰,化学纯,上海五联化工厂;聚合蜡,中石油大连石化分公司提供;正戊烷、异戊烷,分析纯,北京化学试剂厂。

2 L 悬浮聚合反应釜,烟台科立化工设备有限公司。

1.2 聚合工艺和配方

1.2.1 聚合工艺

在反应釜中注入去离子水,启动搅拌,并加入分散剂、悬浮稳定剂。分散 20 min 后加苯乙烯单体、引发剂、成核剂、戊烷等各种助剂。在反应温度达到 86 °C 时进行计时,该时间为反应起始时间,反应 1 h,升温到 100 °C 反应 1 h,升温到 110 °C 反应 1 h,再升温到 120 °C 反应 1.5 h,升温到 140 °C 反应硬化 1.5 h,体系中小颗粒变硬,停止加热,继续搅拌,自然降温到 40 °C 时可停止搅拌,出料,用温水洗净并过滤得到产品。总反应 9 h 左右。

1.2.2 实验配方

可发性聚苯乙烯实验配方见表 1。实验中戊烷质量分数分别为 0、1.60%、2.14%、2.67%、3.21%、3.75%。

收稿日期: 2010-03-08

第一作者: 男,1985 年生,硕士生

* 通讯联系人

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

表 1 实验配方

Table 1 Composition of the experimental mixture

组份	m/g
苯乙烯	31.94
过苯甲酸叔丁酯	0.2066
过氧化苯甲酰	0.0895
聚乙烯醇溶液 10.0%	0.4941
硫酸镁溶液 33.3%	0.3834
PROTEX 溶液 1.0%	0.4984
去离子水	63.89

1.3 EPS 产品的表征

1.3.1 粒径分析

用数码相机对实验得到的 EPS 产品进行拍照,对照片进行测量和数据统计,得到产品的平均粒径。

用孔径为 0.6 mm 的筛进行筛分,筛出粒径小于 0.6 mm 的产品为细粉,计算细粉与总 EPS 质量比,得到细粉率。

1.3.2 示差扫描量热法(DSC)

筛选 0.6 ~ 1.4 mm 珠粒进行 DSC 分析。仪器为德国 Netzsch 公司 DSC-200PC 型示差扫描量热仪,测定条件:氮气保护,升温速率 10 °C/min,测试范围 30 ~ 160 °C。

1.3.3 凝胶渗透色谱法(GPC)

采用美国 Waters 公司生产 Waters Breeze HPLC 凝胶渗透色谱仪。流动相为 THF,流速 1 mL/min,测试溶液质量浓度 11.5 mg/mL。测量聚苯乙烯产品的数均分子量(M_n)。

1.3.4 光学显微镜

对 EPS 产品进行切片处理,用三丰 Sefon 公司生产的型号 MF-U2010B 光学显微镜对截面进行观察和拍照,所用放大倍率为 100 倍。

2 结果与讨论

2.1 戊烷用量对 EPS 产品粒径的影响

产品粒径是 EPS 工业生产中的一个重要指标,是产品质量的一个重要因素,EPS 粒子粒径的影响因素有很多^[3],戊烷的用量对粒径有较大影响,在其他影响因素不变的前提下,用不同的戊烷用量进行了 EPS 的制备,通过对 EPS 粒子的粒径进行分析,得到戊烷用量对 EPS 产品粒径的影响规律,这有助于在工业生产中对 EPS 产品的质量进行控制。

不同戊烷用量下产品的粒径变化情况如图 1 所示。

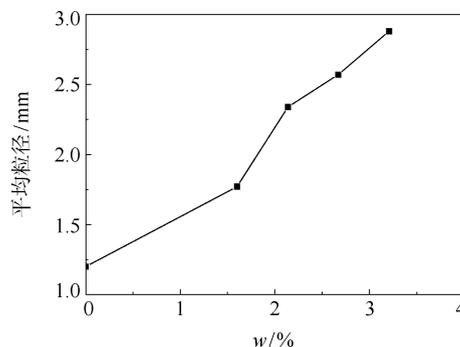


图 1 戊烷用量和产品的粒径的关系图

Fig. 1 Effect of the amount of pentane on the average particle diameter of the product

从图 1 可知,不同戊烷用量条件下各个产品的平均粒径呈现一个明显的规律变化。戊烷质量分数分别为 0、1.60%、2.14%、2.67%、3.21% 时产品的平均粒径分别为 1.20、1.77、2.34、2.57、2.88 mm。随着戊烷用量的增加,产品的平均粒径逐渐变大。

在 EPS 悬浮聚合反应中,水为分散介质,单体液滴和聚合物颗粒为分散相,通过搅拌,单体在水中形成悬浮油珠,加入的引发剂在反应温度下引发苯乙烯单体的聚合。开始产生的聚苯乙烯溶解在苯乙烯单体液滴中,使得液滴的黏度增大,当溶解了聚合物的黏度增大了的小液滴相互碰撞时很容易粘并成大液滴。这样就形成了一个液滴和小液滴的平衡态,而戊烷用量的增加使得这个平衡态向大液滴方向变化。另一方面,由于戊烷是分散在悬浮的小液滴中,戊烷的增加也使得液滴的直径增加。因此,产品粒径随着戊烷用量的增加而变大。

2.2 戊烷用量对 EPS 产品细粉率的影响

在工业生产中,会出现较多粒径小于 0.6 mm 的细粉,细粉不能用于 EPS 产品下一步的加工,只能丢弃或者回投入反应釜进行再次生产,这不但造成极大的生产资源的浪费,并会增加加工过程的能耗,对产品细粉率与戊烷加入量关系的研究可以对生产进行指导和优化,减小产品的细粉率,这样不但能极大提高工厂产品的合格率和产量,降低了生产成本,而且减少了资源的浪费。

用孔径为 0.6 mm 的筛进行筛分,筛出粒径小于 0.6 mm 的产品为细粉,对细粉率与戊烷加入量进行研究,并得到了产品细粉率与戊烷加入量的关系见图 2。

从图 2 可知,戊烷用量对产品细粉率有较大影响,随着戊烷用量的增加产品细粉率呈现先减小后

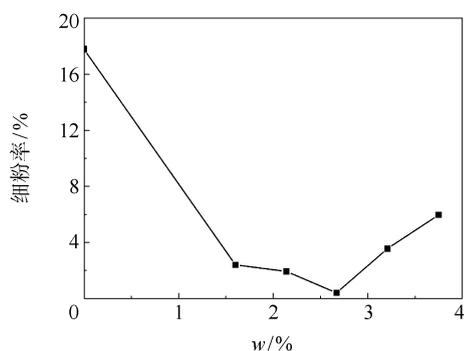


图2 戊烷用量和产品细粉率的关系图

Fig. 2 Effect of the amount of pentane on the proportion of small particles in the product

增大的趋势,并在戊烷质量分数为 2.67% 时达到最小值 0.42%。

在悬浮聚合过程中,苯乙烯分散在水中形成密集的液滴,小液滴之间相互碰撞合并,形成大液滴,而大液滴又在分散剂和搅拌的作用下分散成小液滴,形成了一个动态的平衡,在这种平衡关系里,由于反应釜搅拌桨在搅拌过程中对反应釜不同位置的液体搅拌作用不同,从而使得有一部分苯乙烯液滴由于搅拌过于剧烈从而分散成极细小的细粉,而戊烷分散在苯乙烯液滴中,当戊烷用量较小时,戊烷量的增加使得液滴的稳定性增加,因此液滴不易被分散,从而减少了细粉的产生,但当戊烷的量增加到某一特定值时,部分戊烷分散到水中,形成戊烷的小液滴,这些小液滴跟苯乙烯液滴相互碰撞,使得反应体系分散性增加,细粉量增加。所以细粉量会随着戊烷的增加而呈现一个先增加后减小的趋势。

2.3 戊烷用量对 EPS 产品玻璃化转变温度的影响

在高聚物发生玻璃化转变时,许多物理性能发生了急剧的变化,特别是力学性能。玻璃化转变温度是高聚物的一个重要的性质,对玻璃化转变温度的研究具有重要的理论和实际意义。找到玻璃化转变温度的变化规律对实际生产具有重要的指导意义。戊烷用量下产品玻璃化转变温度的变化情况如表 2 所示。

表 2 戊烷用量与玻璃化转变温度的关系表

Table 2 Effect of the amount of pentane on T_g

w/%	$T_g/^\circ\text{C}$	w/%	$T_g/^\circ\text{C}$
0	104.3	2.67	100.9
1.60	103.0	3.21	100.6
2.14	101.9	3.75	100.5

表 2 为不同戊烷用量条件下各个产品的玻璃化转变温度。戊烷用量分别为 0、1.60%、2.14%、2.67%、3.21%、3.75% 时产品的玻璃化转变温度,分别为 104.3、103.0、101.9、100.9、100.6、100.5 $^\circ\text{C}$ 。可以看出,随着戊烷用量的增加,产品的玻璃化转变温度变小。

玻璃化转变温度是高分子的链段从冻结到运动(或反之)的一个转变温度,而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的,因此,凡是能影响高分子链柔性的因素,都对玻璃化转变温度有影响。戊烷的加入使得自由基聚合的链转移和链终止反应速率增大,因此其动力学链长减小,降低了分子量,从而降低了产品的玻璃化转变温度。

2.4 戊烷用量对 EPS 产品分子量的影响

高分子材料的许多优良性能如机械强度、韧性、弹性是由于其分子量大而得来的,而且,这些性能还随着分子量的增加而提高,不过,当分子量增大到一定数值后,上述性能提高的速度减慢,最后趋向于某一极限值。又因为高聚物的熔体黏度也随着分子量的增加而增加,分子量大至某种程度时,其熔融状态的流动性很差,给加工成型造成困难,因此,兼顾使用性能和加工性能两方面的要求,需对聚合物的分子量加以控制。找到分子量变化的规律可以帮助调控 EPS 产品的物理性能和加工性能^[4]。戊烷质量分数对产品数均分子量影响情况如图 3 所示。

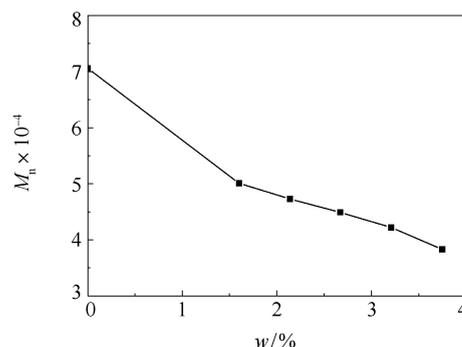


图3 戊烷用量与 EPS 产品的分子量关系

Fig. 3 Effect of the amount of pentane on the molecular weight of the product

从图 3 可以看出,戊烷用量对产品的分子量有影响,随着戊烷用量的增加,EPS 产品的数均分子量不断减小。

对每个活性种从引发阶段到终止阶段所消耗的单体分子数定义为动力学链长,动力学链长的大小直接影响到分子量的大小,苯乙烯的悬浮聚合为自

由基聚合,在自由基聚合反应中,动力学链长可以由增长速率和引发速率之比求得,代入引发剂引发时引发速率公式得到动力学链长的公式^[5]:

$$v = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

其中 v 为动力学链长, $[M]$ 、 $[I]$ 分别为单体和引发剂的摩尔浓度, k_p 、 k_d 、 k_t 分别代表自由基增长、分解、终止的反应速率常数。

由动力学链长公式可以得出动力学链长与引发剂浓度平方根成反比,与反应单体浓度成正比。在反应中,链分解和链终止会影响动力学链长,发泡剂

戊烷的加入使得自由基聚合的链转移和链终止反应速率增大,从而使得动力学链长变短,分子量变小。因此,戊烷加入量的增加使得分子量变小。

2.5 戊烷在 EPS 产品中的分散性能

不同的戊烷分散情况对产品的发泡性能影响较大,戊烷在产品中分散均匀度和含量的增大会提高产品的发泡倍率,戊烷在产品中的分散均匀度的增大还会增大产品发泡后的物理性能。因此,对戊烷的分散情况的研究将对 EPS 的性能控制提供重要的指导作用。不同戊烷用量下在 EPS 中戊烷分散情况如图 4 所示。

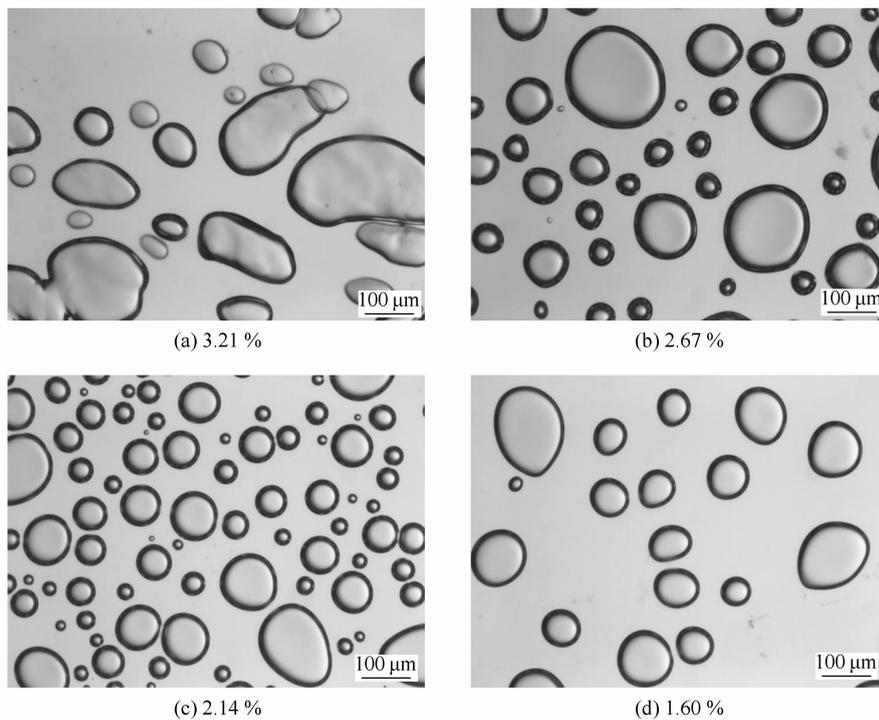


图 4 不同戊烷质量分数 EPS 显微镜照片

Fig. 4 Micrographs of EPS with different amount of pentane

从图 4 可以看出,反应过程中戊烷用量增加提高了产品中的戊烷实际含量,当戊烷量较小时,戊烷分散较均匀,在戊烷含量较大时,分散较差,且出现不规则的较大泡孔。在戊烷用量为 2.14% 时达到较好的分散效果。

这是由于在实验过程中,戊烷分散在苯乙烯悬浮液滴中形成一个个相互分离的戊烷小液滴,随着戊烷的增加,小液滴增多,小液滴的密度增大,从而使得戊烷分散的密集而均匀,但当戊烷加入量增加到某一数值时,小的液滴相互接触就会合并成为大的液滴,从而使得戊烷变得大小不均,分散性变差。

3 结论

(1) 戊烷用量的增加使得产品的平均粒径变大,细粉率呈现先减小后增加的趋势,并在戊烷质量分数为 2.67% 时达到最小值 0.42%。

(2) EPS 的玻璃化转变温度和分子量随着戊烷用量的增加而变小。

(3) 当戊烷量较小时,戊烷分散性较好,在戊烷用量较大时,分散较差,且出现不规则的较大泡孔,在戊烷质量分数为 2.14% 时达到较好的分散效果。

参考文献:

- [1] 张迎新, 王方铭. EPS 生产技术及应用[J]. 河南化工, 1999(10): 6-7.
Zhang Y X, Wang F M. Production Technology and Application of EPS[J]. Henan Chemical Technology, 1999(10): 6-7. (in Chinese)
- [2] 李志康. 可发性聚苯乙烯的一步法生产技术: 中国, 94113014[P]. 1995-10-18.
Li Z K. Expandable Polystyrene One Step Production Technology: CN, 94113014[P]. 1995-10-18. (in Chinese)
- [3] 王志英. 悬浮共聚粒径大小及分布的研究[J]. 天津化工, 2002(2): 12-13.
Wang Z Y. Study on Suspension Copolymerization of Particle Size and Distribution[J]. Tianjin Chemical Technology. 2002(2): 12-13. (in Chinese)
- [4] 谢尔斯, 谱里迪. 现代苯乙烯系聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 110
Scheirs J, Priddy D B. Modern Styrene Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 110. (in Chinese)
- [5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 43
Pan Z R. Polymer Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 43. (in Chinese)

Effect of the amount of pentane on the properties of expanded polystyrene

ZHANG QingLei LUO LingLing LIU YaKang LI QiFang

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

Abstract: Expanded polystyrene (EPS) has been prepared in a reactor by suspension polymerization. The effect of varying the amount of pentane present on the average partical diameter of the EPS, the proportion of small particles, the glass transition temperature, the molecular weight and the dispersion of pentane within the EPS were investigated. Differential scanning calorimetry, gel permeation chromatography and electron microscopy showed that with increasing amounts of pentane the average diameter of the EPS increased, while the glass transition temperature and molecular weight decreased. The choice of appropriate amounts of pentane leads to an increase in the pentane dispersion within the products, and the best dispersion of pentane was achieved with a pentane amount of 2.14%. The minimum proportion of small particles (0.42%) was obtained with a pentane amount of 2.67%.

Key words: expanded polystyrene; pentane; particle diameter; proportion of small particles