

研究简报

(聚苯乙烯/有机蒙脱土)/聚丙烯酸正丁酯核壳纳米复合材料的制备

王秀丽,谢丽思,李焕光,何思乐,刘 玲*

(肇庆学院化学化工学院,肇庆 526061)

摘要:采用半连续种子乳液聚合方法,制备了以聚苯乙烯(PSt)/有机蒙脱土(OMMT)为核,聚丙烯酸正丁酯(PBA)为壳的核壳纳米复合材料(CSN)。借助傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)考察了 CSN 的粒子结构及形貌,显示 CSN 呈球形,核壳结构明显。通过种子用量、核壳质量配比、引发剂用量及单体总量对乳液性能的研究,结果表明,当种子用量为 20%,核壳质量配比 2:1,引发剂用量 0.6%(wt),单体总量 45%(wt)时,乳液的固含量、转化率较高,耐水性、化学稳定性及机械稳定性较好。热重分析(TGA)表明 CSN 复合材料热稳定性有所提高。

关键词:苯乙烯;有机蒙脱土;种子乳液;丙烯酸正丁酯;核壳复合材料

核壳结构复合材料是通过两步或多步复合乳液聚合方法制备的一种具有特殊结构的新型材料,具有一般无规共聚物、机械共混物难以达到的优异性能^[1~5]。聚苯乙烯(PSt)作为一种典型的硬塑料,拉伸强度和抗弯强度较好,但易脆性限制了其应用^[6]。聚丙烯酸酯乳液是主要的成膜物质,拥有粘附力强、延展性大、光泽度好等优点;但耐溶剂性差,高温时抗回粘性及力学强度不高^[7]。随着近年来聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料(PLSN)的迅猛发展,利用很少量的黏土就能显著提高材料的热稳定性和力学性能^[8]。基于此,设想通过原位复合技术合理设计与合成以(PSt/OMMT)为核,PBA 为壳的纳米复合材料,利用核壳可控的复合粒子的增强效应^[9]以及聚合物/黏土的热稳定性特点,增强 PSt/PBA 聚合物综合物性性能,如耐溶剂性能、夏季抗回粘性、乳液稳定性和机械性能等,同时改善和提高材料热性能、加工性能^[10~12]。为进一步研究和拓宽新型核壳型聚合物/黏土开发体系提供新的思路和方法。

本文针对核(PSt/OMMT)-壳(PBA)结构纳米复合粒子(CSN)的制备,重点探究了种子用量、核壳质量配比、引发剂用量及单体总量对乳液粒径、固含量、转化率、吸水率、化学稳定性及机械稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 原料

OMMT:牌号 i. 44P,有机插层剂为氯化双十八烷基二甲基铵,美国 Nanocor 公司;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;聚氧乙烯辛基苯基醚(OP-10):化学纯,天津市富宇精细化工有限公司;正戊醇,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;苯乙烯(St),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙烯酸(AA),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;过硫酸钾(KPS),分析纯,广州化学试剂厂;丙烯酸丁酯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;其它试剂均为市售产品。

1.2 CSN 的制备

1.2.1 种子乳液的制备 加入复合乳化剂 SDS 1.9g 和 OP-10 0.9g,30mL 蒸馏水,水浴加热至 50~

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.08.009

收稿:2015-10-02;修回:2016-04-14;

基金项目:广东省教育厅科技创新项目(2013KJCX0194)资助;广东省大学生创新项目(201410580042);肇庆学院大学生创新项目(DC201445);

作者简介:王秀丽(1992-),女,肇庆学院在读本科生;

* 通讯联系人,E-mail:lingliu0813@163.com.

60℃,当乳化剂完全溶解后加入核单体 St 和 3%核单体质量的 AA,使单体预乳化 30~40min,得到预乳化的核单体。若将核单体 St 换成壳单体 BA,SDS 为 0.7g、OP-10 0.3g、AA 0.6g,制备过程同上,可得到预乳化的壳单体。

将 1.2g OMMT 和蒸馏水 80mL 加入到三口烧瓶中,高速搅拌 0.5h,搅拌升温至 60℃,依次加入 20%核单体预乳液和 30%引发剂 KPS 水溶液(质量浓度 0.5%),当没有单体冷凝回流时,用两个滴液漏斗缓慢滴入剩余核单体预乳液和 KPS 溶液,控制搅拌速度 220~250r/min,大约 2h 滴加完毕。保持水浴温度 75℃,继续反应 1h,制得(PSt/OMMT)种子乳液。

1.2.2 CSN 复合粒子的制备 在含有种子乳液的三口烧瓶中加入 0.5% KPS 水溶液,10% NaHCO₃,控制 pH 在 7~8,用恒压滴液漏斗缓慢滴加壳单体预乳液,严格控制滴加速度,进行饥饿态加料,使其在 2h 内滴完,投料完毕后,保温恒速反应 0.5h,缓慢升温至 80℃,反应 1h 后,降温至室温,出料。将所得产物用 65℃热水洗涤,经氯化钾破乳,抽滤、干燥、粉碎,可得 CSN 复合粒子。在不加 OMMT 情况下可制得 PSt/PBA 乳液。

1.3 乳液性能测试

1.3.1 乳液固含量的测定 反应结束后取出乳液,滴加 2 滴 1%对苯二酚,称量总质量。取约 1g 乳液至于干燥的培养皿中称量,然后在 80℃的恒温干燥箱中干燥至恒重(质量差小于 2mg),按下式计算固含量,平行测定三次取平均值。

$$\text{固含量} = \frac{\text{干燥后总质量} - \text{培养皿质量}}{\text{干燥前总质量} - \text{培养皿质量}} \times 100\%$$

1.3.2 单体转化率的测定 取 2g 左右乳液,放置在 120℃烘箱中烘 1h 后称重,并按下式计算共聚转化率。

$$\text{转化率} = \frac{\text{固含量} \times \text{总投料质量} - \text{不挥发组分质量}}{\text{单体总质量}} \times 100\%$$

1.3.3 吸水率的测定 准确称取 0.5g 左右的聚合物乳液均匀涂抹在已知质量的载玻片,放入 80℃的真空干燥箱干燥至恒重,取出,冷却,称重,放入洁净水槽,浸水 24h,取出,用滤纸迅速擦干薄膜表面的水,称重。按照下式计算乳液的吸水率。

$$\text{吸水率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1 - W_0} \times 100\%$$

式中 W_0 为载玻片的质量; W_1 为载玻片和干燥后样品的总质量; W_2 为载玻片和吸水后样品的总质量。

1.3.4 乳液化学稳定性的测定 用量筒量取 2mL 聚合物乳液,用去离子水稀释至 10mL,倒入已知质量的小烧杯称重,滴加饱和 KCl 溶液直至完全破乳(以所需 KCl 的体积来表示乳液的化学稳定性),KCl 所需的体积越少,则表示乳液的化学稳定性越差。

1.3.5 乳液机械稳定性的测定 取一定量乳液于离心管中,放入高速离心机中进行强力旋转,以 4000r/min 的速度,搅拌 30min,观察是否分层或破乳,并且用 100 目的筛网过滤,若不出现凝胶,则乳液的机械稳定性好;若有凝胶,将滤出的凝胶块在 100℃的烘箱中干燥至恒重,冷却至室温,称重,计算沉淀物的质量分数。干态凝聚物越多,则机械稳定性越差^[13]。

1.4 粒径及红外表征

取少量乳液加入到比色皿中,稀释到合适的浓度范围,液面高度位于比色皿 1/3 处,采用英国马尔文公司 MS2000 激光粒度分析仪测定 CSN 乳胶粒子的粒径大小;采用日本岛津公司 FTIR-8400S 红外光谱仪,在室温下采用 KBr 研磨压片制样,扫描范围 500cm⁻¹~4500cm⁻¹。

1.5 核壳结构形貌

将制备的 CSN 乳液稀释约 300 倍,经超声后,取 1 至 2 滴直接滴加到处理后的硅片上,自然干燥后用场发射扫描电子显微镜(SEM,SUPRA 55 SAPPHIRE,德国卡尔蔡司公司)观察乳胶粒子的表面形貌,样品采用喷金处理。将核壳型(PSt/OMMT)/PBA 乳液稀释染色后滴于碳膜上,自然干燥后用场发射透射电子显微镜(TEM,Tecna G2 F30,美国 FEI 公司)观察结构。

1.6 热重分析

采用日本岛津公司 DTG-60H 热重分析仪研究样品的热性能, N₂ 气氛, 升温速率 20℃/min, 升温范围为 30℃~700℃。

2 结果与讨论

2.1 核壳形成机理

核(PSt/OMMT)-壳(PBA)结构纳米复合乳液的形成机理示意图见图 1 所示^[14]。St 单体在复合乳化剂存在下分散在溶液中, 形成胶束和增溶胶束, 并有一部分胶束和增溶胶束分散在 OMMT 片层之间, 随着温度的升高和引发剂的加入, 一部分 St 在 OMMT 片层间聚合, 由于引发聚合所放出的热和外界搅拌作用, 使得 OMMT 层间距进一步扩大^[15,16], 在高含水量(土水比为 1:20)条件下, OMMT 片层可完全被剥离的现象已被 Fukushima 的研究结果所证实^[17], 由此形成剥离型复合材料。而后加入的 BA 单体通过丙烯酸(AA)富集在种子乳胶粒(PSt/OMMT)的周围, (PSt/OMMT)乳胶粒成为 BA 单体聚合的主要场所。这主要归因于 AA 上的亲水基游离在水中, 而亲油基包裹在形成核单体和壳单体乳胶粒的乳化剂中, 当将 BA 单体加入到 St 中时, AA 上亲水基作为一个识别基团, 使核壳单体融合, 然后趋近稳定, 由此得到以 (PSt/OMMT) 为核, PBA 为壳的核/壳结构纳米复合微球^[18]。

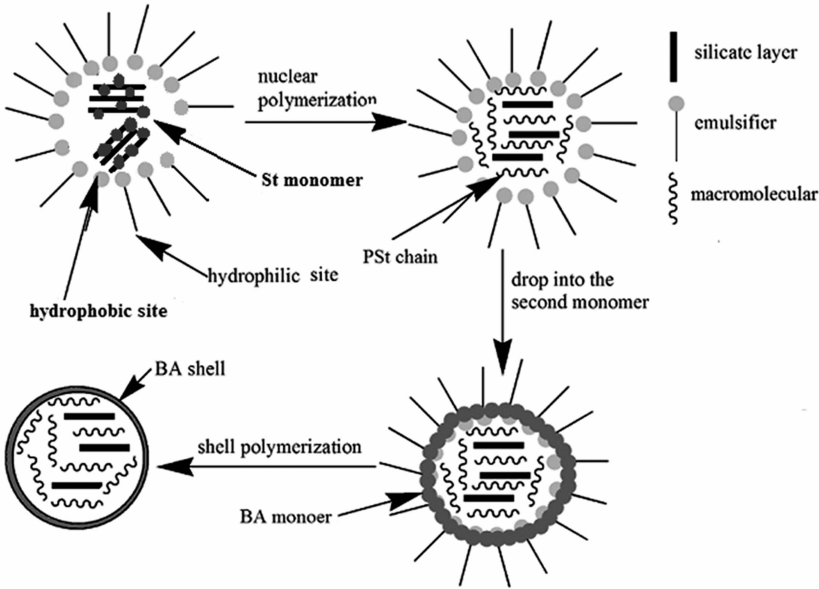


图 1 CSN 核壳形成机理示意图

Figure 1 The process of CSN core-shell formation

2.2 CSN 复合材料的形貌

图 2 给出了所制备 CSN 的 SEM 和 TEM 照片。从图 2(a)SEM 所示 CSN 呈现规整球形, 粒径可达到 70nm~90nm。(b)和(c)为其中二个粒子和多个粒子的 TEM, 更为清楚地看到 CSN 的核壳形貌特征。粒子内边界清晰, 黑色部分是 (PSt/OMMT) 核, 而与其现成反差的浅色部分是 PBA 壳层, 核壳结构已经很好地形成。

2.3 红外光谱

图 3 为 OMMT、PSt/PBA 和 CSN 的红外光谱图。OMMT 的特征吸收峰 2852cm⁻¹~2930cm⁻¹ 和 1464cm⁻¹ 处是有机插层剂氯化双十八烷基二甲基铵的脂肪族链 C—H 振动峰, 3633cm⁻¹ 为一OH 的伸缩振动峰, 而 467cm⁻¹、516cm⁻¹ 和 1044cm⁻¹ 分别为 Si—O 弯曲振动吸收峰、Al—O 伸缩振动峰和 Si—O

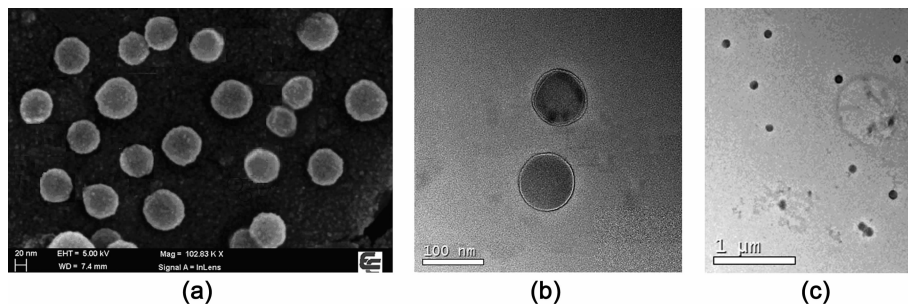


图2 CSN 的 SEM (a)、TEM (b、c) 照片

Figure 2 The photos of CSN SEM (a) and TEM (b, c)

伸缩振动峰。PSt/PBA 的红外谱图中显示了苯环的特征峰($3100\text{cm}^{-1} \sim 2950\text{cm}^{-1}$ 之间的一组峰、 $1601\text{cm}^{-1} \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 之间的 4 个吸收峰,以及 776cm^{-1} 、 691cm^{-1} 的双峰)外,还出现了 1737cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和 1161cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰,说明产物中有酯基的存在^[19]。通过对比可以发现 CSN 同时具有 OMMT 和 PSt/PBA 的特征吸收峰,证实 CSN 由 OMMT、PSt 和 PBA 构成。

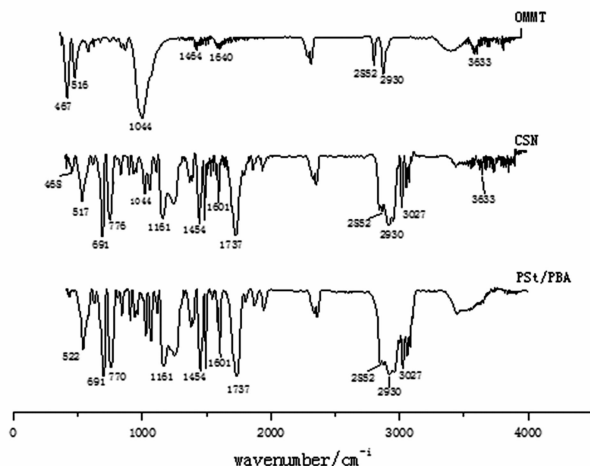


图3 OMMT、PSt/PBA 和 CSN 的 FTIR 图

Figure 3 FTIR spectra of OMMT, PSt/PBA and CSN

2.4 种子用量对聚合反应的影响

当核壳比 1:1、引发剂用量 0.6%(wt)、单体总量 45%(wt)的情况下,不同种子用量对 CSN 粒子的粒径、固含量、转化率、吸水率、化学稳定性及机械稳定性的影响见表 1 所示。由表 1 可知,保持单体配比、单体总量、引发剂用量及反应温度、滴加速度不变,当种子用量由 5%增加到 25%时,种子用量对聚合物乳液的一些基本性能影响不大。转化率较高,聚合稳定性较好,且 CSN 粒子的粒径呈现出随种子用量增加不断降低的趋势,这是因为当单体总量一定时,乳液粒子越多,粒径越小。当种子用量为 20%时,综合乳液的各项性能均较好,所以选择种子用量为 20%。

2.5 核壳比对乳液成膜性、耐水性、化学稳定性的影响

保持乳化剂用量 5%(wt),引发剂用量 0.6%(wt),单体总量 45%(wt)时,不同核壳比对乳液涂膜、耐水性和化学稳定性的影响见表 2 所示。从表 2 可知,当 St:BA 质量比为 1:3 和 1:2 时,涂膜不透明且表面发粘,说明 BA 用量过多;增加 St 用量,即质量比为 1:1 和 2:1 时,涂膜性能变好,涂膜外观呈蓝色透明,且耐水性、化学稳定性能增加;继续提高 St 与 BA 配比至 3:1 时,化学稳定性降低,涂膜表面发脆,但吸水率降低。这是由于 St 的 T_g 较高,链段较僵硬,用量大时会对聚合物吸水膨胀能力有一定抑制作

用^[20],因此吸水率随 St 含量增加而降低。综上所述,选择 St 与 BA 配比为 2:1,此时乳液的耐水性、化学稳定性、成膜性均较好。

表 1 不同种子用量对乳液基本性能的影响

Table 1 Effect of different seed dosage on the emulsion basic properties

种子用量	固含量/%	转化率/%	吸水率/%	化学稳定性/mL	机械稳定性/%	粒径/ μm
5%	44.50	85.51	27.49	5.00	0.19	0.459
10%	44.61	86.58	27.51	5.00	0.23	0.380
15%	45.00	87.90	25.78	6.00	0.20	0.327
20%	45.50	88.40	26.50	6.00	0.17	0.286
25%	45.52	88.52	28.38	5.00	0.23	0.230

表 2 不同核壳比对乳液成膜、耐水性、化学稳定性的影响

Table 2 Effect of different core-shell ratio on emulsion film, water resistance and chemical stability

St:BA(质量比)	吸水率/%	化学稳定性/mL	涂膜外观
1:3	34.00	4.00	蓝色不透明、表面发粘
1:2	26.00	4.00	蓝色不透明、表面发粘
1:1	24.82	4.00	蓝色透明
2:1	20.23	6.00	蓝色透明
3:1	18.17	5.00	蓝色透明、表面发脆

2.6 引发剂用量对转化率、化学稳定性的影响

引发剂用量对单体转化率、化学稳定性的影响从图 4 可见。随着引发剂用量的增加,转化率逐渐增加,而化学稳定性出现先增加后减小的趋势。当引发剂用量达到 0.6%(wt)时,转化率为 86.4%,化学稳定性最好;之后化学稳定性开始下降。这是由于引发剂用量较少时,体系乳胶粒获得自由基的概率较低,这样参加反应的胶粒数目不多,因而转化率较低。随着引发剂用量的增加,自由基数目提高,反应速率加快,单体转化率随之提高。继续增加引发剂用量,由于体系中 K^+ 浓度的增加将影响聚合过程的稳定性,使得体系的稳定性变差,出现微量的凝聚物^[21]。因此,综合化学稳定性,引发剂最佳用量选择 0.6%(wt)。

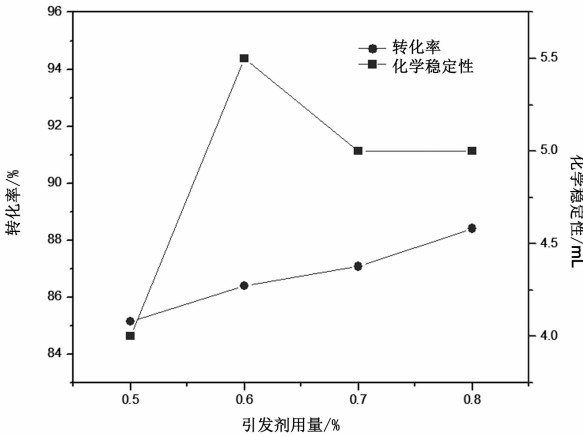


图 4 引发剂用量对转化率、化学稳定性的影响

Figure 4 Effect of initiator amount on conversion rate and chemical stability

2.7 单体总量对乳液性能的影响

当种子用量 20%(wt)、核壳比 2:1、引发剂 0.6%(wt)时,单体总量对于转化率、吸水率、化学稳定性、机械稳定性的影响见图 5。从(b)、(c)直观可以看出,当单体总量为 45%(wt)时,乳液的耐水性和化学稳定性最好;而机械稳定性为单体总量 40%(wt)时达到最佳(见图(5d)),与单体总量 45%(wt)仅相差 0.04%。从(a)可以得出,单体总量对于聚合转化率在 45%(wt)、50%(wt)时比较大,50%(wt)为最佳,可达 91.3%,但耐水性、机械稳定性、化学稳定性较差。综合以上性能,单体总量取 45%(wt)为宜。

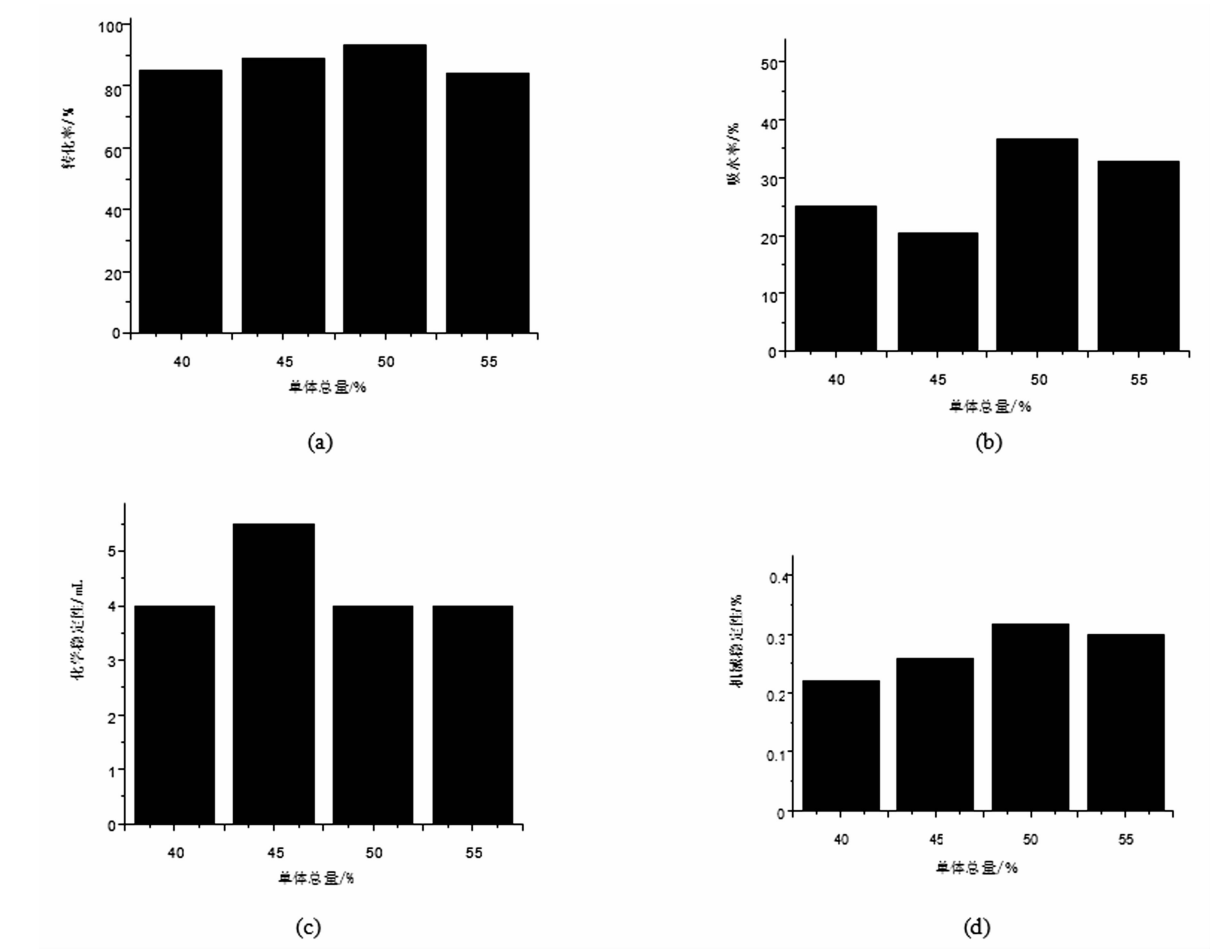


图 5 单体总量对转化率(a)、吸水率(b)、化学稳定性(c)、机械稳定性(d)的影响
Figure 5 Effect of total monomers on conversion rate(a),water absorption(b),chemical stability(c) and mechanical stability(d)

图 6 为种子用量 20%(wt)、核壳比 2:1、引发剂 0.6%(wt)、单体总量为 45%(wt)的复合乳液的粒径分布。从图 6 可知,乳液粒子的粒径在 0.07 μm 到 0.9 μm 之间,呈正态分布,颗粒大小主要集中在 0.3 μm 附近,平均粒径为 0.343 μm 。

2.8 热分析

图 7 为 PSt/PBA、OMMT 和 CSN 的热失重(TGA)曲线,从图 7 可以看出,3 种材料都只有一个明显的失重台阶,在分别达到起始失重温度(质量损失 2%对应温度, T_d)之后均开始迅速失重。PSt/PBA 的 T_d 为 292.89 $^{\circ}\text{C}$,最大热失重速率温度(T_p)为 426.14 $^{\circ}\text{C}$,在 442.34 $^{\circ}\text{C}$ 失重结束;而 CSN 的 T_d 为 274.25 $^{\circ}\text{C}$,较早开始出现少许失重,这主要是蒙脱土的有机改性剂分解所造成^[22],其最大热失重温度为 452.24 $^{\circ}\text{C}$,失重在 471.17 $^{\circ}\text{C}$ 结束。说明 OMMT 的加入对 PSt/PBA 热稳定性有一定改善,这主要归因两

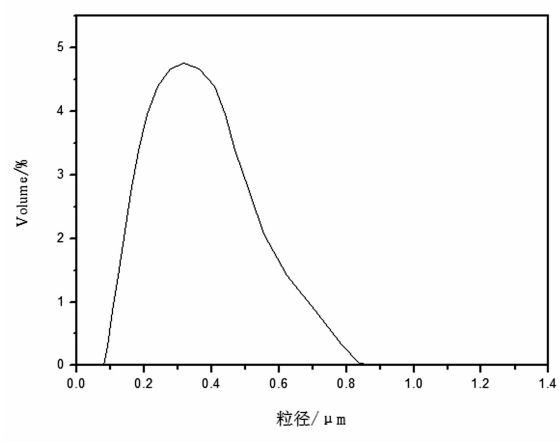


图 6 CSN 的粒径分布

Figure 6 Particle size distribution of CSN

个原因:其一,OMMT 分散在聚苯乙烯基体中,限制了聚苯乙烯的热运动,阻止了热分解小分子产物的溢出,起到热量传递的作用,从而降低了复合材料的热分解速率;其二,进入层间的分子链与有机物及蒙脱土产生了相互作用,这种相互作用对聚苯乙烯分子链的活动有束缚作用,使其链段运动的阻力增大^[23]。

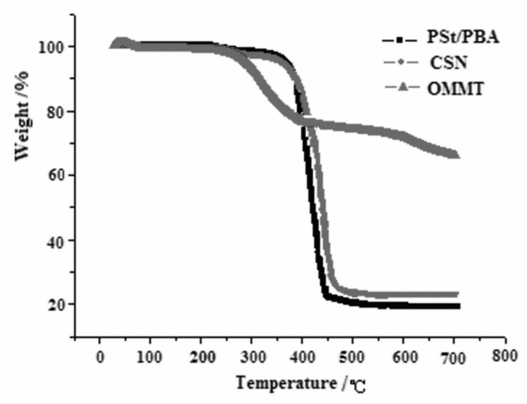


图 7 OMMT、PSSt/PBA 和 CSN 的 TGA 图

Figure 7 TGA curves of OMMT、PSSt/PBA and CSN

3 结论

- (1)确定了 CSN 复合粒子的最佳聚合工艺条件,即种子用量 20%(wt),核壳配比 2:1,引发剂 0.6%(wt),单体总量 45%(wt),在此条件下,单体转化率可达 89.6%,乳液的耐水性、化学稳定性、机械稳定性较好;
- (2)FTIR 显示 CSN 包含 OMMT、PSSt 和 PBA,TEM 和 SEM 证实 CSN 复合粒子呈球形,粒径为 70nm~90nm,具有明显核壳结构;
- (3)OMMT 的插入改善了 PSSt/PBA 的热稳定性,通过 TGA 可得 CSN 复合材料的 T_p 、失重结束温度比 PSSt/PBA 分别提高了 26.10℃ 和 28.83℃。

参考文献:

[1] 段涛,杨玉山,彭同江,唐永健. 材料导报,2009,23(2):19~23.

[2] Fleming S, Mandal T K, Walt D R. Chem Mater, 2001, 13: 2210~2216.

- [3] Zeng J H, Yang J, Lee J Y, et al. J Phys Chem B, 2006, 110(48):24606~24611.
- [4] Hu J W, Li J F, Ren B, et al. J Phys Chem C, 2007, 111(3): 1105~1112.
- [5] Chai S L, Jin M M, Tan H M. Eur Polym J, 2008, 44(10): 3306~3313.
- [6] 姚海军, 杨永青, 常新林, 钱辉, 杨兵. 化学工程与装备, 2009, (7):142~145.
- [7] 谭文丽, 王树根, 田秀枝, 谭巍. 印染, 2008, (12):5~8.
- [8] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, Kamigaiti O. Polym Prepr, 1987, 28(2):447~448.
- [9] J. Kim, K. Lee, K. Lee, J. Bae, J. Yang and S. Hong. Polym Degrad Stab, 2003, 79(2): 201~207.
- [10] 王莲英, 李玲, 董风云, 肖忠良. 化学与黏合, 2005, 27(1):34~38.
- [11] 张玉霞, 刘学, 刘本刚, 王向东. 中国塑料, 2012, 26(10):1~15.
- [12] Han C D. Advances in Polymer Science, 2010, 231:1~3.
- [13] 孟勇, 翁志学, 单国荣, 黄志明, 潘祖仁. 化工学报, 2005, 56(9):1794~1799.
- [14] Wang T, Wang M Z, Zhang Z C, Ge X W, Fang Y E. Mater Lett, 2006, 60(20):2544~2548.
- [15] 李同年, 周持兴. 中国塑料, 2001, 15(6):35~37.
- [16] 刘军辉, 张辉, 李枫. 合成橡胶工业, 2005, 28(2):90~93.
- [17] Fukushima Y. X Clay and Clay Minerals, 1984, 32(4):320~326.
- [18] 梁晖, 卢江. 高分子化学实验. 北京:化学工业出版社, 2004, 56~58.
- [19] 谢桃华, 蓝鼎, 王育人, 姚灿, 马文杰. 化学通报, 2008, (5):368~372.
- [20] 黄杰, 曾幸荣, 李红强, 胡平, 陈丽. 精细石油化工, 2010, 27(1):31~35.
- [21] 高楠, 张琢, 王霞. 上海应用技术学院学报, 2007, 7(1):10~13.
- [22] Xie Wei, Gao Zongming, Liu Kunlei et al. Thermochimica Acta, 2001, 367/368:339~350.
- [23] Zhao C X, Peng G, Liu B L, Jiang Z W. Polym Res, 2011, 18(6): 1971~1981.

Preparation of (PSt/OMMT)/PBA Core-shell Composite

WANG Xiu-li, XIE Li-si, LI Huan-guang, HE Si-le, LIU Ling*

(College of Chemistry Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China)

Abstract: A core-shell structured nanocomposite (CSN) with polystyrene (PSt)/organophilic montmorillonite (OMMT) as core and poly(butyl acrylate) (PBA) as shell were prepared through seed emulsion polymerization. The structure and morphology of CSN particle were examined through infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM). CSN was spherical, with an evident core-shell structure. Through studying of seed dosage, core-shell quality ratio, amount of initiator and total monomers on the properties of emulsion, results showed that when seed dosage, core-shell quality ratio, amount of initiator and total monomers were 20% (wt), 2:1, 0.6% (wt) and 45% (wt) respectively, the solid content and conversion rate of emulsion were higher, and water resistance, chemical stability and mechanical stability were better. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that thermal stability of CSN was improved.

Key words: Styrene; Organic montmorillonite; Seed emulsion; *n*-Butyl acrylate; Core-shell composite