

研究简报

PMMA/P(AN-MMA)纳米复合粒子的制备与形貌表征

宋 松, 陈文萍, 朱美芳^{*}, 陈彦模, 张 瑜

(东华大学材料学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要: 采用种子乳液聚合的方法制备 PMMA/P(AN-MMA)纳米复合粒子, 在第二阶段聚合过程中分别采用水溶性引发剂、油溶性引发剂以及氧化还原引发体系, 通过透射电子显微镜(TEM)来观察复合乳胶粒子的形态结构, 得到的 PMMA/P(AN-MMA)纳米复合粒子为半球形结构, 与热力学理论预测结果一致。

关键词: 纳米乳胶粒子; 纳米复合粒子; 种子乳液聚合; 形态结构

前言

纳米材料被人们誉为是“21 世纪最有前途的材料”, 目前对纳米材料的研究多集中于无机纳米材料和聚合物基无机纳米复合材料, 然而, 由于有机纳米高分子材料具有分子可设计性和结构可控性, 可以根据需要, 通过控制一定的工艺路线, 设计出不同种类、不同形态结构的有机纳米高分子材料, 势必为纳米材料的应用开拓新领域。因此, 近几年来对有机纳米高分子材料和聚合物/聚合物纳米复合材料的研究也愈来愈受到重视^[1~4]。随着乳液聚合技术的完善与发展, 通过控制一定聚合反应条件, 制备有机纳米复合粒子已成为近年来有机纳米复合材料可控制备研究领域的热点。本研究采用种子乳液聚合法制备 PMMA/P(AN-MMA)纳米复合粒子, 得到具有半球形结构的纳米复合粒子, 同时研究结果表明聚合物与水及聚合物与聚合物之间的界面张力是影响复合粒子形态结构的决定因素。这为有机纳米复合粒子的可控制备提供了一定的依据。

1 结果与讨论

1.1 PMMA 纳米乳胶粒子

单体浓度和乳化剂浓度均对种子乳胶粒子的粒径及其粒径分布有着重要的影响。单体浓度越高, 乳胶粒子的粒径越大。另一方面, 乳化剂浓度越大, 粒径变小, 但粒径分布会变宽。如果乳化剂浓度过低, 乳液体系就会很不稳定, 乳胶粒子容易发生凝结。实验表明, 单体浓度为 5%, 以过硫酸钾(KPS)为引发剂, 乳化剂浓度为 0.05%(wt%)时, 可以得到数均粒径为 65nm 左右且粒径分布较窄(Polydispersity: 0.09)的乳胶粒子。且聚合反应 2h 左右达到动力学平衡, 转化率在 95%以上。

基金项目: 国家自然科学基金项目(20174003), 上海市纳米专项(0219nm039)资金资助

作者简介: 宋松(1978—), 女, 2004 年 3 月毕业于东华大学材料加工专业, 获得工学硕士学位。

^{*} 通讯联系人

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.2 利用磷钨酸对 TEM 样品染色

在复合粒子结构表征中,最常用的方法就是通过 TEM 对复合粒子进行观察。通常要求用选择性染色剂对复合粒子进行染色,以增加两种聚合物的对比度。在 TEM 制样的染色中,最常用的两种染色剂为四氧化锇和四氧化钨,但 PMMA、PAN、P(AN-MMA)均不能被四氧化锇和四氧化钨染色。李小琴等^[13]的研究证实适当 pH 值的磷钨酸(PTA)可用于 PS/PBA 以及 PBA/PMMA 核壳体系的染色。通过试验作者发现 pH 值为 6.4,浓度为 1%的磷钨酸,可以作为 PMMA/P(AN-MMA)的选择性染色剂。通过控制 PTA 与乳液的比例和染色时间,可以得到较好的染色效果。从图 1 中可以看到 PMMA 均聚物由于不能被 PTA 染色而显示亮色,而图 2 中的 P(AN-MMA)共聚物则被染色而为暗色。

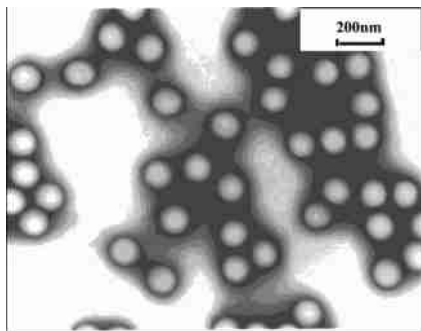


图 1 用磷钨酸染色的 PMMA 乳胶粒子的 TEM 照片($\times 40,000$)

Figure 1 TEM photograph of PMMA latex particles with PTA($\times 40,000$)

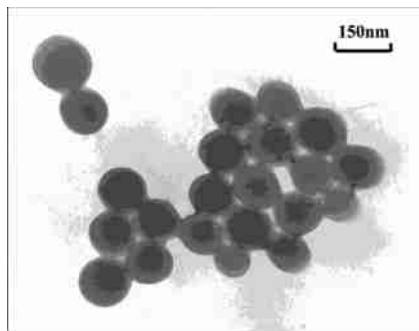


图 2 用磷钨酸染色的 P(MMA-AN)乳胶粒子的 TEM 照片($\times 67,000$)

Figure 2 TEM photograph of P(MMA-AN) latex particles with PTA($\times 67,000$)

1.3 水溶性引发剂

实验表明在第二阶段聚合时采用水溶性引发剂过硫酸钾(KPS)引发,除形成如图 3 所示的“半球”结构外,同时形成了大量次级粒子(见图 4)。这是由于二阶单体 AN 在水中的溶解度大,而体系又采用水溶性引发剂,体系水相中存在一定数量的自由基,会引发溶解于水中的单体,通过低聚物成核形成新的粒子(即次级粒子)。

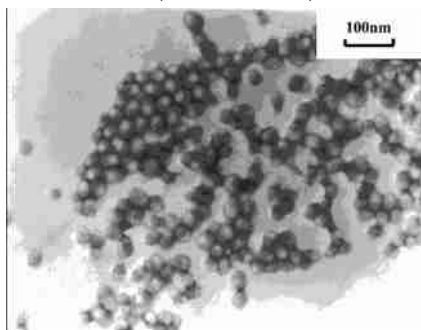


图 3 以 KPS 为二阶引发剂得到的复合粒子的 TEM 照片($\times 100,000$)

Figure 3 TEM photograph($\times 100,000$) of composite particles with KPS as initiator

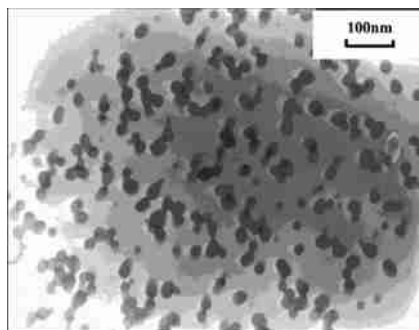


图 4 以 KPS 为二阶引发剂体系中生成的次级粒子($\times 100,000$)

Figure 4 TEM photograph($\times 100,000$) of secondary particles when KPS as initiator

1.4 油溶性引发剂

从图 5 和图 6 中可以看出油溶性引发生成的复合乳胶粒子也多为半球形结构,并且由于在第二阶段反应中又加入了少量水溶性的阻聚剂,因此在 TEM 下观察未发现次级粒子的存在。由此可以看出分别采用水溶性、油溶性两种不同的引发体系,所形成的复合乳胶粒子的形态结构相似,但在水溶性引发体系中次级粒子的产生是不可避免的。

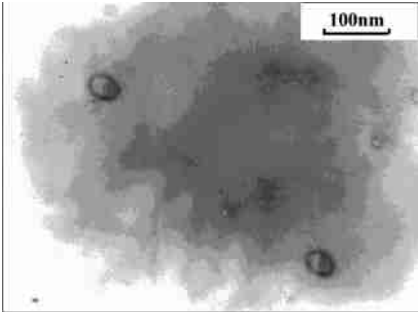


图 5 以 AIBN 为二阶引发剂得到的复合粒子的 TEM 照片(×140,000)

Figure 5 TEM photograph(×140,000) of composite particles with AIBN as initiator

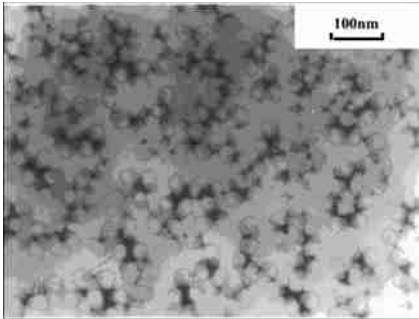


图 6 以 AIBN 为二阶引发剂得到的复合粒子的 TEM 照片(×100,000)

Figure 6 TEM photograph(×100,000) of composite particles with AIBN as initiator

1.5 氧化还原引发体系

从图 7 中可以看出用氧化还原体系引发所形成的复合粒子是半球状的,但染色剂对该体系的染色效果明显不如前两种体系。

1.6 复合粒子形态结构的热力学预测

Sundberg 及 Chen 等^[5~9]通过对种子乳液聚合中复合粒子的形态结构的研究,提出了以界面自由能变化最小为判据,对复合粒子最终的热力学稳定的形态结构进行预测的理论,并已经得到了公认。根据该理论,聚合物与水及聚合物与聚合物之间的界面张力是影响复合粒子形态结构的决定因素。通过采用孙培勤等^[10]提出的简便计算法和 Gonzalez^[12]的综合参数法,作者对 PMMA/PAN-PMMA 复合粒子的结构进行理论预测。

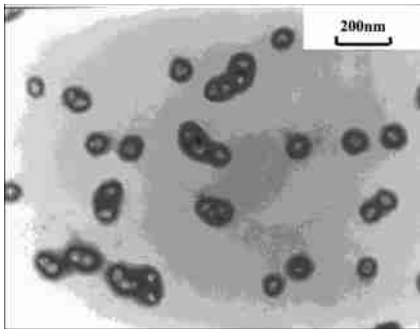


图 7 以氧化还原引发体系为二阶引发剂得到的复合粒子的 TEM 照片(×50,000)

Figure 7 TEM photograph(×50,000) of composite particles with redox system as initiator

从文献^[10,11]中查出的 PMMA、PAN 和 H₂O 相关基础热力学数据结果见表 1。

表 1 热力学数据

Table 1 Thermodynamics Data

物质	PMMA (Polymer 1)	H ₂ O(SDS)	PAN (Polymer 2)
表面张力 $\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}(20^{\circ}\text{C})$	41.4	39.5	50
极性分数 X^p	0.281	0.696	0.35
$-d\gamma/dt/\text{m}\cdot\text{Nm}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.076	0.2275	0.07
$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}(80^{\circ}\text{C})$	36.84	25.85	45.8
$\gamma^p = \gamma\cdot X^p$	10.35	17.99	16.03
$\gamma^d = \gamma\cdot(1 - X^p)$	26.49	7.86	29.77

三种界面张力用调和平均和几何平均的方法分别进行计算,下式中的 γ_i 和 γ_j 分别是水、聚合物 1 或聚合物 2 的表面张力, γ^d 、 γ^p 分别是表面张力的极性部分和非极性部分; γ_{ij} 是 i 和 j 之间的界面张力; X^p 是极性分数。

调和平均方程:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \frac{4 \gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} - \frac{4 \gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \tag{1}$$

几何平均方程:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \left(\gamma_i^d \gamma_j^d \right)^{1/2} - 2 \left(\gamma_i^p \gamma_j^p \right)^{1/2} \tag{2}$$

$$\gamma_i^p = \gamma_i \cdot X_i^p \qquad \gamma_i^d = \gamma_i \cdot \left(1 - X_i^p \right) \tag{3}$$

根据 Gonzalez 定义的两个综合参数 T , U 对复合胶粒的形态结构进行预测。

式中 $T = | \gamma_{2w} - \gamma_{12} | / \gamma_{1w}$ $U = \gamma_{12} / \gamma_{2w}$

当 $T < | 1 - U | / (1 + U)$ 时平衡形态为正向核壳; $T > 1$, $U < 1$ 时,平衡形态为反相核壳; $T > 1$, $U > 1$ 时,平衡形态为孤立粒子;其他情况平衡形态为半球型。

由表 2 可以看出根据简化计算方法(无论是调和平均还是几何平均)得到的热力学数据,用综合参数 T , U 预测 PMMA/PAN 体系的平衡形态,预测结果都为复合粒子为半球形。

表 2 综合参数预测纳米复合粒子平衡态

	调和平均	几何平均
T	0.9424	0.9748
U	0.1096	0.1008
$ 1-U /(1+U)$	0.8025	0.8169
形态预测	半球形	半球形
TEM	半球形	半球形

实验发现,对于该体系在第二阶段的聚合过程中通过采用不同的引发体系最终所得到的复合粒子的形态结构均为半球形。这与作者理论预测的结果是一致的。

2 实验

2.1 PMMA 纳米乳胶粒子的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管、分液漏斗的三口烧瓶中,将乳化剂 SDS、单体 MMA、去离子水和交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯 EGDMA 按一定比例加入,通氮气保护,恒速搅拌,逐渐升温至 80℃ 左右,加入引发剂溶液,恒温 80℃ 反应 2h,即得种子乳液。

2.2 复合乳胶粒子的制备

2.2.1 水溶性引发体系 将第二阶段单体 AN 和 MMA、乳化剂 SDS、去离子水混合进行预乳化,待种子乳液合成结束后,然后开始滴加预乳化液,滴加结束后继续反应一段时间,反应中水浴保持 80℃,且恒速搅拌。

2.2.2 油溶性引发剂 先将第二阶段引发剂 AIBN 加入到种子乳液中去,24h 后再进行第二阶段聚合。水浴温度升至设定温度后,将第二阶段单体 AN 和 MMA、乳化剂 SDS、水溶性阻聚剂对苯二酚 C₆H₆O₂ 和去离子水混合的预乳化液滴加到种子乳液中去,滴加结束后继续反应一段时间。

2.2.3 氧化还原引发体系 先将二阶单体 AN 和 MMA 以及二阶引发体系中氧化剂部分 C₄H₁₀O₂ 加入种子乳液中,室温溶胀 24h,将水浴温度升至 80℃ 再将还原剂部分 FeSO₄ 加入到种子乳液中,恒速搅拌并通氮气保护。

参考文献:

- [1] 黎学东,陈鸣才,黄玉慧. 高分子通报, 1998, (3): 26.
[2] 黎学东,陈鸣才,黄玉慧. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 120.
[3] 李强,林薇薇,宋春芳. 材料科学与工程, 2002, 20(1): .
[4] Ruckenstein E, Yuan Y M. Polymer, 1997, 38: 3855.
[5] Wirz C L, Sundberg D C. Polymer, 1992, 33(18): 3797.
[6] Chen Y C, Dimonie V L, El-Aasser M S. J Appl Polym Sci, 1991, (42): 1049.
[7] Chen Y C, Dimonie V L, El-Aasser M S. Macromolecules, 1991, (24): 3779.
[8] Chen Y C, Dimonie V L, Shaffer O L, El-Aasser M S. Polymer International, 1993, (30): 185.
[9] Chen Y C, Dimonie V L, El-Aasser M S. J Appl Polym Sci, 1992, (45): 487.
[10] 孙培勤,赵科,刘大壮. 粘接, 2001, 22(4): .
[11] 张开. 高分子界面科学, 中国石化出版社, 1997.
[12] Gonzalez Ortiz L J, Asua J M. Macromolecules, 1995, (28): 3135.
[13] 李小琴,陈沛智,秦昌华. 高分子材料科学与工程, 1999, 115, (1): 129.

Synthesis and Morphology Characterization of PMMA/PAN-PMMA Nano Composite Particles

SONG Song, CHEN Wen-ping, ZHU Mei-fang*, CHEN Yan-mo, ZHANG Yu

(State Key Lab of Polymer Materials & Chemical Fibers, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Study on the effect of different initiators on the structure of PMMA/P (AN-MMA) nano composite particles. Three types of initiators, potassium persulfate (KPS), azobisisobutyronitrile (AIBN) and tert-butyl hydroperoxide ($C_4H_{10}O_2$)/ $FeSO_4$ were used in the second-stage polymerization, the results showed that the morphology structure of PMMA/P (AN-MMA) nano composite particles by seeded emulsion polymerization, at the thermodynamics equilibrium condition, was hemisphere structure in line with the thermodynamics analysis.

Key words: Nano latex; Nano composite particles; Seeded emulsion polymerization; Morphology structure

(上接 108 页)

A Novel Interactive Way to Lecture and Learn the Course of “Polymer Physics”

XIAO Cong-ming

(College of Material Science & Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: A novel and effective way to lecture and learn the course of “polymer physics” is presented. Interactive questions and answers are designed interdependently. Thus, the course is organized as a network and the details can be easily associated with set questions. With the interactive way, students can understand thoroughly and do not need to memorize mechanically.

Key words: Polymer physics; Interactive lecturing and learning way; Understand thoroughly