

高分散性 SiO_2 /PMMA 复合材料的制备与表征 ——稀释分散性*

戚栋明^{1,2**} 张 睿² 徐 杰¹ 申兴丛¹ 吴明华¹

(¹浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心 杭州 310018)

(²浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018)

摘 要 以高无机含量 SiO_2 /聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)接枝复合材料为预分散母料,与 PMMA 树脂进行熔融共混,制得低无机含量的 SiO_2 /PMMA 复合材料.通过切片透射电镜(TEM)观察熔融共混过程中预分散母料内堆积 SiO_2 粒子分散状态的演化.发现预分散母料接枝状态对其影响最为显著,不经接枝修饰的 SiO_2 粒子经熔融共混后,不可避免地会在熔体中产生大量亚微米级的立体团聚体;复杂接枝预分散母料内构成以 SiO_2 粒子为交联点的立体交联结构,其中的堆积 SiO_2 粒子不能在剪切场中得到有效解离和释放;只有在使用简单接枝预分散母料时,基体高分子链才能不断地渗透扩散进入预分散母料内,而预分散母料可被不断地溶胀和撕裂,因而其中的堆积 SiO_2 才可不断地向基体相迁移和扩散,并最终在整个复合材料内实现初级粒子形式的高度均匀稳定分散.

关键词 纳米 SiO_2 , 接枝状态, 熔融共混, 可分散性

传统熔融共混很难实现无机纳米粒子在有机聚合物基体中高度的均匀稳定分散,这已严重制约了高分子材料高性能化、多功能化的实施^[1-3].通过原位聚合,在纳米粒子表面接枝上一层高分子链,被认为是解决上述问题的关键^[4,5].但大量研究^[6-9]表明当无机粒子尺寸小于 20 nm 后,通过乳液、悬浮、分散、细乳液等原位聚合方法制得的接枝复合胶粒内,往往同时堆积着大量无机粒子.如果这些处于堆积状态的无机小粒子在与目标树脂的熔融共混过程中,不能被有效地解离、释放出来,必将极大地影响这些粒子功效的发挥,甚至还可能因为其堆积体较大的尺寸而带来复合材料各项宏观性能的显著劣化^[10].

在课题组前期工作基础上^[11,12],本文以自制的高无机含量 SiO_2 /PMMA 接枝复合材料为预分散母料,与 PMMA 树脂进行熔融共混.考察预分散母料内堆积 SiO_2 粒子在共混过程中的分散状态演化,分析接枝状态、无机含量等因素对其最终分散状态的影响,以探求决定熔融共混剪切场中

SiO_2 粒子堆积体稀释分散性的关键因素及其作用机理.

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),减压蒸馏; SiO_2 /MMA 单体分散液,实验室自制^[11];偶联剂 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS),美国 Acros Organics 公司;引发剂过氧化二苯甲酰(BPO,分析纯),天津市博迪化工有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯树脂(PMMA,注塑级),韩国 ATOFINA 公司.

1.2 实验方法

以 SiO_2 表面经 MPS 偶联修饰的自制 SiO_2 /MMA 单体分散液为原料、BPO 为引发剂,通过原位本体聚合制得一系列接枝状态不同的高无机含量 SiO_2 /PMMA 接枝复合材料(SiO_2 含量约 20 wt%).以此为预分散母料,与 PMMA 树脂混合后加入转矩流变仪(德国 Brabender 公司 PLASTIC-

* 2011-08-08 收稿,2011-09-13 修稿;国家自然科学基金项目(基金号 50803058,51073142)、浙江省自然科学基金项目(基金号 Y4100221)、浙江理工大学研究生创新基金项目(YCX-S11004)和浙江省重点创新团队资助项目(2010R50038);** 通讯联系人,E-mail: dongmingqi@zstu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11253

CORDER/W50EHT 型)中,在设置温度 160℃ 和转速 60 r·min⁻¹下熔融共混 20 min,制得相应的低无机含量 SiO₂/PMMA 复合材料(SiO₂ 含量约 0.5 wt%)。

1.3 分析表征

通过透射电镜(TEM,日本 JEOL 公司 JSM-1200EX T20 型)观察共混样品切片中 SiO₂ 粒子的分散状态。

2 结果与讨论

为研究熔融剪切场中高无机含量 SiO₂/PMMA 接枝复合材料在分子基体中的稀释分散性,实验中选用了 3 种不同 SiO₂ 接枝率的 SiO₂/PMMA 为预分散母料(表 1),以分别代表 SiO₂ 表

面不接枝(接枝率为 0)、SiO₂ 表面非交联型的简单接枝(接枝率为 484.4%)和 SiO₂ 间交联型的复杂接枝(接枝率为 1540.3%)3 种不同的预分散母料接枝状态^[12]。

2.1 接枝状态对 SiO₂ 粒子分散性的影响

在优化熔融共混工艺基础上,将上述 3 种预分散母料与 PMMA 树脂进行熔融共混。观察最终的共混产物发现,含不接枝 SiO₂ 的样品表面平滑,整体不透明呈乳白色;含复杂接枝 SiO₂ 的样品表面粗糙,内部有大量气泡,整体发脆、发白、不透明;而含简单接枝 SiO₂ 的共混样品整体均一、透明,内部无明显气泡,表面平整光滑。进一步,通过透射电镜对共混产物的内部微观形貌进行观察,其典型切片 TEM 照片如图 1 所示。

Table 1 Grafting states of SiO₂/PMMA pre-dispersed masterbatches

Amount of MPS added (g·(g·SiO ₂) ⁻¹)	Apparent percentage of PMMA grafted on SiO ₂ (%)	Grafting states of SiO ₂ /PMMA pre-dispersed masterbatches
0	0	Non-grafted
0.02	484.4	Simple grafted
0.20	1540.3	Complex grafted

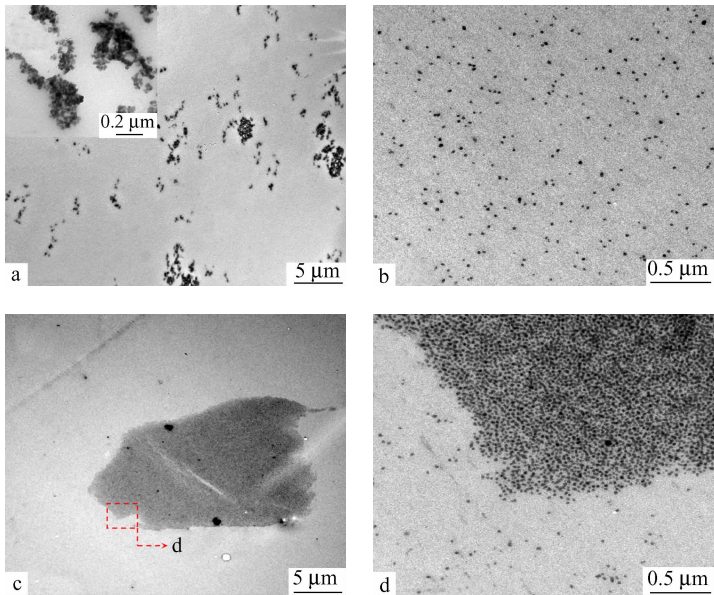


Fig. 1 Typical section-TEM images of the melt-blends using different pre-dispersed masterbatches
Silica graft state: a) Non-grafted; b) Simple grafted; c ~ d) Complex grafted

从上可见,预分散母料接枝状态对共混产物中 SiO₂ 粒子最终分散状态具有非常明显的影响。在 SiO₂ 表面无接枝修饰情况下(图 1(a)),在其熔融共混片材中可观察到大量亚微米级的团聚体,这些团聚体内的无机粒子主要以紧密连续的三维堆积形式存在,且粒子间界面模糊、粘连明显。此外,切片中还可观察到大量的完全空白区

域。以此说明未接枝改性 SiO₂ 粒子与基体聚合物相容性差,即使经长时间的强力剪切,也不能使其在整个共混体系中达到充分均匀的分散。

而对于由复杂接枝预分散母料制得的共混产物(图 1(c)),在其切片中可观察到一些微米级的黑色大区域,这些黑色区域不会随着剪切时间和剪切强度的增大而消失。放大黑色区域边缘

(图 1(d)), 可发现其内部由大量 SiO_2 的初级粒子按阵列形式排列堆积而成; 而且在这些初级粒子间, 可明显地观察到连续的浅色间隔。

只有在由简单接枝预分散母料制得的共混产物切片中, 没有发现上述亚微米级团聚体和微米级黑色区域。从图 1(b) 可见, 在其整个切片中, 充斥着大量以初级粒子形式均匀稳定分散着的 SiO_2 粒子。由此推断, 在此接枝状态下, 预分散母料内大量堆积着的 SiO_2 粒子已被完全释放出来, 并能以初级粒子形式高度均匀稳定地分散在目标基体内。

以上共混样品的微观形态与样品的表观形态特征相吻合。即在 SiO_2 颗粒缺乏接枝改性情况下, 共混产生的亚微米级团聚体会导致其平滑共混产物整体不透明呈乳白色; 复杂接枝情况下, 包含大量 SiO_2 的微米级黑色大区域会影响共混产物的平整性; 只有在简单接枝情况下, 达到高度分散的 SiO_2 才不会明显影响其共混产物的平整性和透明性。

2.2 SiO_2 含量对 SiO_2 粒子分散性的影响

将上述简单接枝预分散母料与不同重量倍数的 PMMA 树脂共混, 以制得不同无机含量的新复材。通过切片 TEM 考察共混体系中 SiO_2 含量对 SiO_2 粒子分散性的影响。其典型 TEM 照片如图 2 所示。

由上述两图可见, 不论是在极低无机含量 (0.2 wt%), 还是在较高无机含量 (5 wt%) 下, SiO_2 粒子在 PMMA 基体中都能达到初级粒子形式的高度均匀稳定分散。此外, 对共混复材表观形

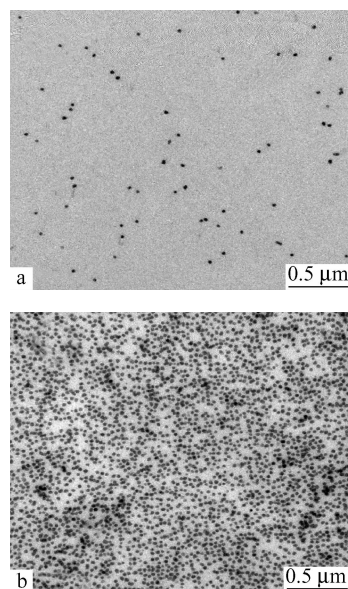


Fig. 2 Typical section-TEM images of the melt-blends with different silica contents: (a) 0.2 wt% and (b) 5.0 wt%

The simple grafted pre-dispersed masterbatches were used.

Silica content: a) 0.2 wt%; b) 5.0 wt%

貌的观察也同样发现, SiO_2 含量对其透明性没有明显影响, 即使无机含量高达 10 wt% 时, 共混产物仍然保持无色的透明状态。由此可见预分散母料与目标基体比重的改变并不影响堆积 SiO_2 粒子的可分散性。

2.3 熔融共混过程中堆积 SiO_2 粒子的分散行为

在熔融共混过程中间隔一定时间取样, 进行表观形态观察。发现随着共混时间的延长, 只有简单接枝样品的均一性和透明性可得到明显改善。对该组样品进行切片 TEM 观察, 其典型 TEM 照片如图 3 所示。

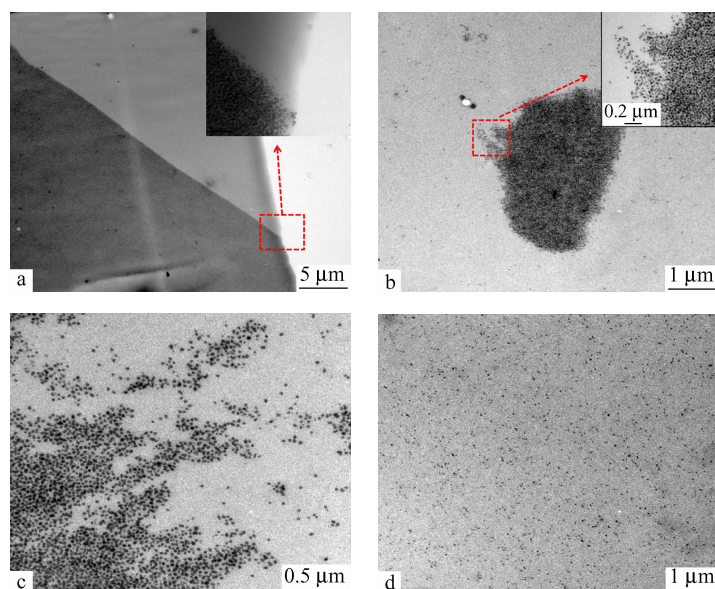


Fig. 3 Typical section-TEM images of the melt-blends during melt-mixing process: (a) 1.0 min, (b) 2.5 min, (c) 5.0 min and (d) 20.0 min. The simple grafted pre-dispersed masterbatches were used.

在熔融共混 1.0 min 后的切片样品中(图 3(a)),可明显地观察到预分散母料相(黑色)、PMMA 基体相(灰色)和铜网碳支撑膜(白色)3 个大面积区域,且三相间的界线清晰、规整、连贯.放大三相交汇区,可清楚地观察到预分散母料内堆积着的大量 SiO_2 初级粒子,而 PMMA 相基本没有发现 SiO_2 粒子.说明在熔融共混初始阶段,预分散母料与 PMMA 树脂均得到了较好的熔融,因而两者间的界线连续贯通.但预分散母料相还没有发生大规模的破裂,两相间也没有发生明显的相互渗透,因而黑色区域尺寸大,界线清晰规整.

而到共混 2.5 min 时,切片中已可观察到大量微米级的碎化预分散母料相.其边沿曲折,甚至部分区域已可观察到堆积 SiO_2 粒子因受剪切场作用而被撕拉、剥离的现象(图 3(b)).

继续延长共混时间,发现被撕拉剥离的现象越来越普遍(图 3(b)).不但碎化区域数量增多、

尺寸变小、界面变模糊,而且其相衬度明显降低,由此说明预分散母料内 SiO_2 的堆积密度在降低,无机粒子间的间隙在增大.因而推断在预分散母料不断被破碎撕裂的同时,还有大量 PMMA 基体高分子链在不断地向预分散母料相渗透和扩散.

最终,在强剪切力的持续作用下,预分散母料内堆积 SiO_2 粒子可以被完全剥离,并随熔体流动而不断地迁移扩散至整个 PMMA 树脂中.特别发现当共混 20 min 后,在所有的所切截面上已不能观察到明显的深色区域.从其典型 TEM 照片(图 3(d))中也可见,所有 SiO_2 粒子都已呈初级粒子形式均匀稳定地分散到了整个 PMMA 基体中.

2.4 熔融共混的稀释分散机理

在以上工作基础上,并结合前期研究成果^[12],得出了熔融共混过程中堆积 SiO_2 的稀释分散机理,如图 4 所示.

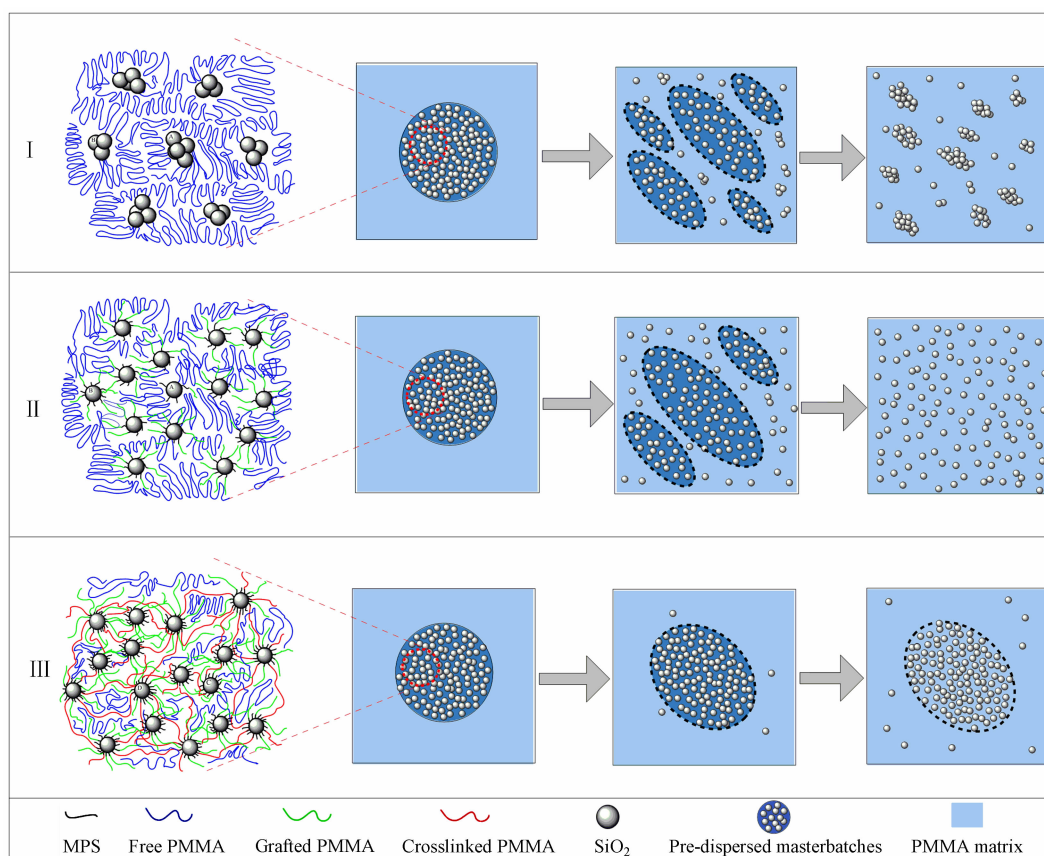


Fig. 4 Dispersion mechanism of accumulated silica particles from SiO_2 /PMMA pre-dispersed masterbatches into PMMA matrix during melt-mixing process

预分散母料与目标基体树脂的熔融共混过程,是基体高分子链不断向预分散母料内部渗透扩散、预分散母料不断被稀释溶胀和破碎撕裂、堆

积 SiO_2 不断由预分散母料相向基体相迁移扩散的一个持续演化过程.

预分散母料的接枝状态会严重影响其内部堆

积 SiO_2 粒子稀释再分散的进展和程度. 在非接枝改性情况下 (I 型), 有机/无机间相容性差, 熔融剪切场提供的分散作用不足以完全抵挡 SiO_2 粒子之间的聚集倾向, 因而其共混熔体中不可避免地会出现大量亚微米级的立体团聚体; 而在交联型的复杂接枝情况下 (III 型), 预分散母料内构成以 SiO_2 粒子为交联点的三维致密交联结构, 这种普遍的化学链合结构可提供强大的抗剪切作用, 因而经长时间的高强度共混剪切后, 绝大部分的 SiO_2 粒子仍只能以整体堆积体的形式存在于共混产物中; 只有在非交联型的简单接枝情况下 (II 型), SiO_2 粒子表面的接枝聚合物层一方面可有效提高 SiO_2 与基体的相容性以及基体中的分散均匀性, 另一方面又不足以形成大规模的立体交联结构^[13~15], 因而使其内部的堆积 SiO_2 粒子可以被不断地剥离, 并最终实现整个基体中初级粒子形式的高度均匀稳定分散.

3 结论

熔融共混中的稀释分散过程是预分散母料不断被基体高分子溶胀稀释、受剪切场作用而被不断破碎分裂, 最终导致堆积 SiO_2 粒子不断地扩散迁移到基体中的一个持续演化过程. 在此过程中, SiO_2 粒子的可分散性主要受其接枝状态的影响. 复杂接枝状态下, 预分散母料内形成以 SiO_2 粒子为交联点的立体交联结构, 因而其中的堆积 SiO_2 粒子不可被有效剥离; 简单接枝状态下, SiO_2 粒子与基体相容性好, 且没有形成立体交联结构, 因而即使是在高无机含量下, 也可实现在基体中初级粒子形式的高度均匀稳定分散. 因而通过改变 SiO_2 粒子表面的接枝程度, 可在很大程度上调控预分散母料的接枝状态, 进而决定堆积 SiO_2 粒子在目标基体中的可分散性.

REFERENCES

- 1 Wong M, Tsuji R, Nutt S, Sue H. *Soft Matter*, 2010, 6(18): 4482 ~ 4490
- 2 Mathieu B, Marianna K, Khalil E M. *Polymer*, 2010, 51(23): 5506 ~ 5515
- 3 Zou H, Wu S, Shen J. *Chem Rev*, 2008, 108(9): 3893 ~ 3957
- 4 Ruan W H, Huang X B, Wang X H, Rong M Z, Zhang M Q. *Macromol Rapid Comm*, 2006, 27(8): 581 ~ 585
- 5 Zhang M Q, Rong M Z, Zhang H B, Friedrich K. *Polym Eng Sci*, 2003, 43(2): 490 ~ 500
- 6 Bourgeat-Lami E, Lang J. *Colloid Interface Sci*, 1998, 197(2): 293 ~ 308
- 7 Zhang Yuhong (张玉红), Chen Hao (陈浩), Zou Qichao (邹其超). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (6): 661 ~ 665
- 8 Zhao X, Zhou S X, Chen M. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287(8): 969 ~ 977
- 9 Qi D M, Bao Y Z, Huang Z M. *Polymer*, 2006, 47(13): 4622 ~ 4629
- 10 Hao C W, Zhao Y, He A H. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116(3): 1384 ~ 1391
- 11 Shao Jianzhong (邵建中), Yuan Yan (袁艳), Zhang Rui (张睿), Wu Minghua (吴明华), Qi Dongming (戚栋明). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (7): 745 ~ 751
- 12 Qi Dongming (戚栋明), Yuan Yan (袁艳), Zhang Rui (张睿), Xu Jie (徐杰), Yang Lei (杨雷). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (11): 1258 ~ 1265
- 13 Fanelli M, Feke D L, Manas-Zloczower I. *Chem Eng Sci*, 2006, 61(2): 473 ~ 488
- 14 Fanelli M, Feke D L, Manas-Zloczower I. *Chem Eng Sci*, 2006, 61(15): 4944 ~ 4956
- 15 Bava L, Feke D L, Manas-Zloczower I, Rowan S J. *J Colloid Interf Sci*, 2008, 319(1): 160 ~ 168

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILICA/PMMA COMPOSITES WITH HIGHLY DISPERSED SILICA ——DISPERSIBILITY

Dong-ming Qi^{1,2}, Rui Zhang², Jie Xu¹, Xing-cong Shen¹, Ming-hua Wu¹

(¹ Engineering Research Center of Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

(² Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Silica/poly(methyl methacrylate) grafting composites (SiO₂/PMMA) with higher silica content were used as pre-dispersed masterbatches and melt-mixed with PMMA resin to prepare a series of SiO₂/PMMA composites with lower silica content. The dispersion evolution of accumulated silica particles during melt-mixing process was monitored by section-TEM. It was found that the effect of grafting states of pre-dispersed masterbatches on the dispersibility of accumulated silica particles was obvious. Non-grafted silica particles were easily agglomerated into sub-micron level aggregation in PMMA melt due to their poor compatibility. Taking silica particles as cross-linking points, three-dimensional cross-linked structure was generally formed in complex grafted pre-dispersed masterbatche, and as a result the accumulated silica particles can't be released and then diffused into the matrix phase. Only the simple grafted pre-dispersed masterbatche can be swelled by the matrix polymer and then be torn by the strong shear field force, in this case the accumulated silica particles can constantly migrated from pre-dispersed masterbatche phase into matrix phase, and finally can be uniformly dispersed in the entire matrix phase at a primary-particles size level. This high silica dispersion was of benefit to improving the composite properties.

Keywords Nanosilica particle, Grafting state, Melt-mixing, Dispersibility