

交联核壳结构 PBA/PS 和 PBA/PMMA 纳米微球的制备与应用*

曾重于建** 郭朝霞 徐翰 李莹

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘要 考察了聚丙烯酸丁酯/聚苯乙烯(PBA/PS)以及聚丙烯酸丁酯/聚甲基丙烯酸甲酯(PBA/PMMA)交联核壳结构纳米高分子微球的制备方法,并对其在尼龙复合材料中的应用进行了初步研究.结果表明,通过交联剂的引入使粒子核层和壳层内部均形成了高度交联的结构,可以限制亲水性较小的聚苯乙烯(PS)壳层向粒子内部迁移的趋势;制备出的微球平均粒径为40~50 nm,粒径分布很窄.采用饥饿态加料方式加入第二单体不仅可以使微球具有较高的产率和凝胶率,而且可以使其具有更理想的核壳结构和更窄的粒径分布.此外,将合成出的PBA/PMMA核壳粒子对尼龙6基体进行复合的结果表明,由于该微球表面与尼龙6基体之间具有较强的界面相互作用且微球具有较大的形变能力,可以在基体中形成良好的分散,在保持材料强度的同时有效地提高了其刚性和韧性.

关键词 种子乳液聚合, 交联, 核壳, 饥饿态

核壳结构聚合物微球是指由两种或者两种以上单体聚合而成的一类聚合物复合粒子,其核层和壳层分别富集不同组分,显示出特殊的双层或多层结构并可通过核壳的不同组合获得不同的功能,因而近年来受到了越来越多的研究者的关注.由于核壳高分子微球的核、壳之间可能存在接枝、互穿或者离子键合,因而可以显著提高聚合物的耐磨、耐水、耐候、抗污、防辐射性能以及抗张强度、抗冲强度和粘接强度,改善其透明性,并可显著降低最低成膜温度,改善加工性能^[1-5].

有关核壳结构聚合物微球的制备已有大量的报道,这些方法主要可以分为包埋法和种子聚合的方法.前者通常采用玻璃化温度较高的粒子作核,使玻璃化温度较低的粒子在软化状态下对核进行包埋从而形成壳层^[6-8].这样得到的粒子核与壳之间仅存在范德华力,界面作用很弱,一定条件下核壳还可能脱离,同时核与壳的组成及结构难以控制,具有一定局限性.种子聚合法由于可以通过控制聚合反应条件来制备形态和性能各异的核壳高分子微球,因而逐渐成为制备核壳高分子微球中应用最广泛、研究最多的方法^[9,10].在核壳高分子微球的制备中,通常要求选择亲水性较低的单体作为核层单体、亲水性较大的单体作为壳层单体从而形成正常核壳结构的核壳粒子,反之则将由于亲水性较大的单体或其聚合物向水相迁移造成反常结构的乳胶粒,如草莓型、夹心型、雪

人型、翻转型等结构的粒子.例如 Min 等^[11]的研究表明,如果选择丙烯酸丁酯为核层单体,苯乙烯为壳层单体,则由于前者的亲水性大于后者,导致合成出的核壳粒子在放置1年以后发生了反转,聚丙烯酸(PBA)逐渐向表层迁移,同时PS逐渐向粒子内部迁移.这种对核层和壳层亲水性选择的要求从一定程度上限制了核壳粒子制备中的设计自由度.此外在前人的相关制备工作中,核壳间的界面上仅存在着物理包覆作用而没有化学键接,因而界面作用很弱;并且合成出的核壳高分子微球一般均为微米级或者亚微米级,粒径较大,因而不具备所期待的纳米粒子的诸多特殊性能.

基于以上背景我们设想,如果通过交联剂的添加使核和壳内部均形成高度交联结构,那么即使壳层聚合物亲水性较小,但由于交联网状结构的形成,将束缚其自由迁移的能力,使其能始终保持原有的核壳形态.同时,我们设计在核与壳之间形成化学键接比如接枝,则可以极大地提高二者间的界面作用;此外,可以通过赋予粒子纳米尺度期望产物具有更好的应用前景.本文即采用这一思想得到了稳定的具有交联核壳结构的纳米高分子微球,且该微球内部核与壳间的界面上形成了化学键接.文章对反应过程的动力学进行了研究,并讨论了第二单体加入方式以及乳化剂量对粒子形态与结构的影响.此外对合成出的核壳粒子在基体中的分散性及其对基体力学性能的改性也做了讨论.

1 实验部分

1.1 试剂

单体丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)使用前均经过减压蒸馏;过硫酸铵(APS)经重结晶提纯后使用;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、十二烷基磺酸钠(SDS)、壬基聚氧乙烯醚(OP-10)、 AlCl_3 、氯仿、PA6等均为市售商品直接使用,BN904型蒙脱土由华特化工提供。

1.2 交联核壳微球的合成

典型反应步骤是,在带有温度计、回流冷凝管、机械搅拌和氮气保护的三口瓶中依次加入去离子水、SDS和OP-10等乳化剂,然后于50℃下加入BA和TMPTMA的均匀混合物,并加入部分引发剂APS,反应于80℃下进行2h(这一过程以下简称第一阶段),然后加入剩余的APS,再以5 mL/h的速度向体系中滴加由第二单体(St或MMA)和TMPTMA配制成的混合溶液(这一过程以下简称第二阶段),滴加完后反应1.5h结束(这一过程以下简称第三阶段)。出料后向乳液中加入20 wt% AlCl_3 溶液破乳,并用热水反复洗涤、抽滤,干燥后即得产物。

1.3 仪器与表征

反应过程中单体转化率由重量法测定。产物以氯仿为溶剂进行索氏抽提12h,然后计算凝胶率。产率和凝胶率按照如下公式进行计算:

产率(%) =

$$\frac{\text{由均匀乳液破乳后得到的产物质量(g)}}{\text{单体及交联剂的总质量(g)}} \times 100$$

$$\text{凝胶率(\%)} = \frac{\text{抽提后产物质量(g)}}{\text{抽提前产物质量(g)}} \times 100$$

平均粒径和粒径分布(PDI)由ZETASIZER 3000HS型激光粒度仪测得。将乳液直接在铜网上

并用 RuO_4 染色,再通过Jeol 200CX型电子显微镜得到产物的TEM照片。

1.4 力学性能测试

将合成产物与PA6粒料共混挤出并注射成标准样条(部分样条由合成产物、PA6粒料和蒙脱土混合后注射而成),样条在真空状态、90℃条件下干燥72h后,于21℃进行干态的拉伸、弯曲和Izod缺口冲击强度测试,最终结果均取5个样条的平均值。其中所采用的电子拉伸机型号为台湾高铁TS-2000,拉伸速度50 mm/min,标距50 mm;弯曲测试速度20 mm/min,定挠度3.2 mm,跨距40 mm;冲击实验采用承德试验机厂UJ-40型悬臂梁冲击实验机。

2 结果与讨论

2.1 稳定的PBA/PS核壳高分子微球

通常制备核壳结构高分子微球时,单体的选择一般遵循壳层单体亲水性大于核层的原则以形成结构稳定的核壳粒子。而本实验中,选择亲水性相对较强的BA作为核层单体,亲水性相对较差的St作为壳层单体,并在二者中均加入了交联剂TMPTMA,所得产物的产率、凝胶率、平均粒径以及粒径分布分别为91.2%、94.4%、45.1 nm和0.0032。反应后的乳液直接制样并染色后的电镜照片如图1(a)所示,可以看到该体系可以得到预期的以PBA为核、以PS为壳的核壳结构。将反应结束后的体系不经破乳而是以乳液状态保存18个月后再染色并用透射电镜观察,得到的电镜照片为图1(b)。可见该粒子仍然保持着原有的核壳结构,亲水性较差的PS并未向内部迁移。这证明了交联网状结构的形成的确对粒子各层分子链间的相对迁移有较好的束缚作用,从而为核壳结构的高分子微球的设计选择提供了更为自由的空间。

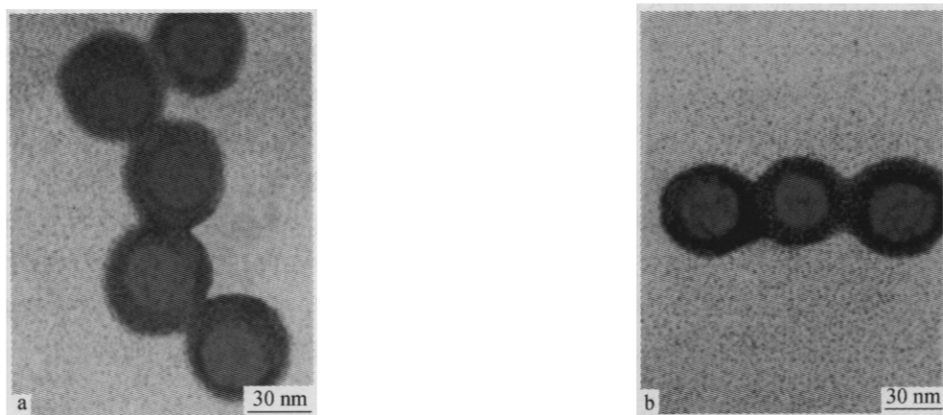


Fig. 1 The TEM photographs of new-made PBA/PS core-shell particles (a) and observed after 18 months (b)

2.2 反应动力学研究

以 BA/St 体系为例,由重量法得到的反应过程中单体的时间-转化率曲线如图 2 所示,反应的 3 个阶段用虚线标示.可以看到,在核层的制备过程中,第一单体的转化率在第一阶段接近结束时刚好基本达到最大值,随即进入反应的第二阶段,即第二单体(壳层单体)的滴加过程.在壳层单体的滴加过程中,单体转化率始终基本保持在最大值,这表明整个滴加过程中,壳层单体的确处于饥饿状态,体系中无暂未反应的过剩单体存在.第三阶段则在单体转化率上已经基本没有变化,这一过程相当于反应后期的熟化和粒子的成型过程.选取 BA/MMA 体系时,得到的动力学曲线与此相似.

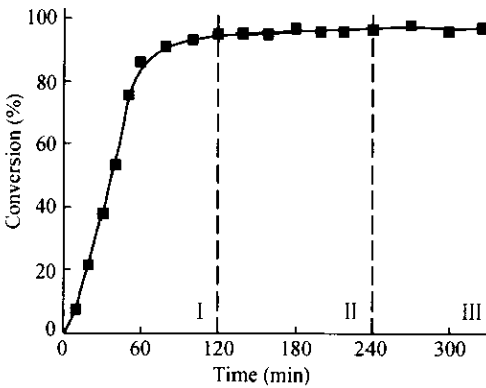


Fig. 2 The time-conversion curve of the monomers in BA/St system

2.3 第二单体加料方式的影响

为了形成预期的核壳结构,采用种子聚合的方法,研究对比了第二单体(这里以 MMA 作为第

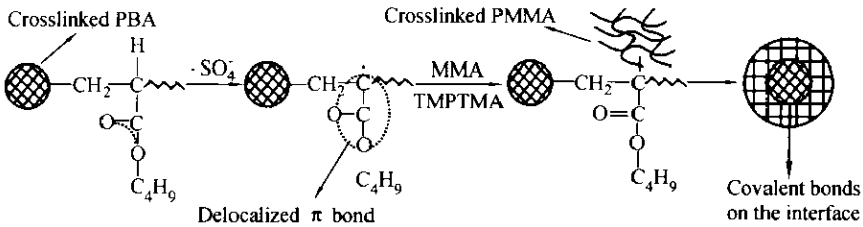
二单体为例)的不同加入方式.一种是如实验部分的典型反应所描述的,对第二单体采用饥饿态加料,即控制单体的加料速率小于其聚合速率;另一种则为非饥饿态,在反应第一阶段结束后即一次性加入第二单体.二者的结果列于表 1.

Table 1 The influences of the way of monomer II^a feeding

Sample	The condition of monomer II	TMPTMA in monomer II (g)	Yield (%)	Gel efficiency (%)	Average particle size (nm)	PDI
A	Starved	0.92	93.4	97.5	43.2	0.0019
B	Non-starved	0.92	91.7	93.8	39.8	0.078
C	Non-starved	0	92.0	62.8	40.7	0.094
D ^b	Starved	0.92	94.8	92.8	40.1	0.074
E ^c	Starved	0.92	94.1	95.2	37.6	0.112

^a MMA was taken as monomer II;
^{b, c} The amounts of SDS (wt% to whole monomers) in sample D and E are 4.6% and 5.5%, respectively.

当第二单体采用饥饿态加料方式时(Sample A),产物的凝胶率很高,推测其原因为壳层单体加入后,一方面由于交联剂的加入使壳层中也形成了交联结构,从而使产物凝胶率很高;另一方面,由于第二单体采用饥饿态加料方式,且加入之前加入了新的引发剂,新的引发剂将使种子乳胶粒中 PBA 链上的叔碳形成叔碳自由基,而侧基的共轭结构起到了稳定自由基的作用^[12],最终在第二单体形成壳的过程中,自身交联的同时还伴随着在种子乳胶粒表面发生接枝,这一结果亦导致了凝胶率很高,机理如示意图 1 所示.



Scheme 1 The reaction mechanism of monomer II

此外,产物多分散指数很低,说明粒径分布均匀,其平均粒径约为 40~50 nm.而当第二单体采用非饥饿态加料方式时(Sample B),虽然凝胶率仍然较高,且平均粒径变化不大(略微降低),但是粒径分布明显变宽(多分散指数增大近 2 个数量级).从两种加料方式下得到的电镜照片来看,饥饿态加料得到的产物呈大小均一的球状,且染色后可以看到较好的核壳结构(图 3a);而非饥饿态

加料得到的产物则大小不均,并且染色后,部分粒子难以看到界线分明的核壳结构(图 3b).Rois 等^[13]的研究表明,种子乳胶粒对后进入体系的第二单体有一定的吸附和捕捉能力,因此我们推测,仅当第二单体加入速度较慢时才能保证种子乳胶粒对其有足够的捕捉时间,从而使第二单体充分进入已经存在的种子乳胶粒以生长成为核壳结构的微球.而如果第二单体采用非饥饿态加料,则一

部分单体进入第一阶段生成的种子乳胶粒中,进而聚合生长在种子表面;而另一部分单体还未来得及被种子乳胶粒捕捉即在水相中吸附乳化剂形成增溶胶束,这些仅含第二单体的增溶胶束最终生长成为均聚物.正是这些均聚物的形成导致了产物平均粒径分布变宽,同时也在 TEM 照片中看不到明显的核壳结构.而由于第二单体是与交联剂(TMPTMA)混合加入的,因此所形成的均聚物亦为交联结构,故而对凝胶率的影响并不明显.事实上,如果保持第二单体适宜的加料速度,即使不添加交联剂,也可以逐渐进入种子乳胶粒从而聚

合并接枝在种子表面^[12],因此也将不会导致凝胶率的降低.为验证 Sample B 中第二单体在非饥饿态时是否主要进入种子乳胶粒,我们在 Sample C 实验中,第二单体加入时未添加交联剂,同时仍然使其处于非饥饿态.最终得到的产物的 TEM 照片(图 3c)与 Sample B 的类似,而凝胶率则显著降低.这表明,Sample B 中第二单体绝大部分并未接枝在种子表面,而是通过夺取乳化剂形成新的增溶胶束进而聚合生成交联的均聚物;当不添加交联剂时,这些均聚物将由于不具有交联结构从而导致凝胶率的显著降低.

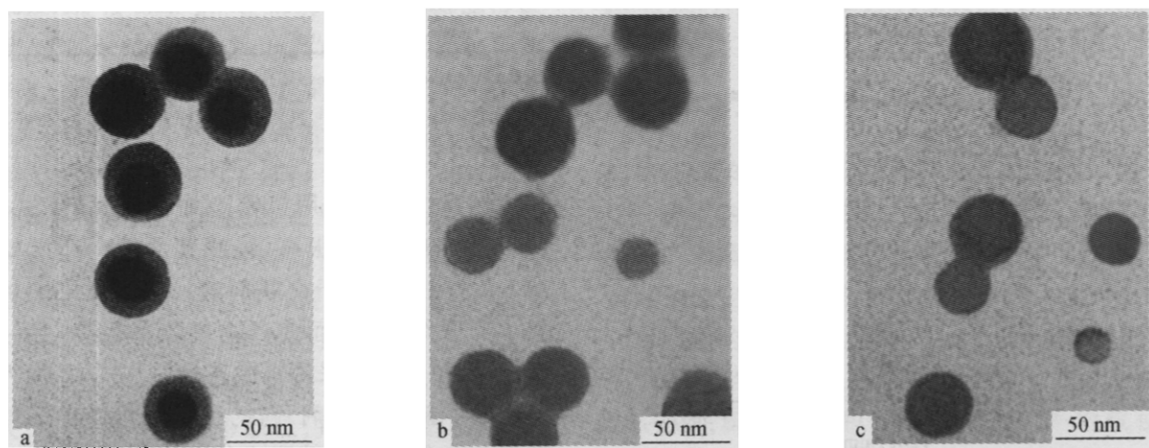


Fig. 3 The TEM photographs of PBA/PMMA particles obtained under starved condition (a), non-starved condition in the presence of TMPTMA (b) and non-starved condition in the absence of TMPTMA (c), respectively

此外,加大乳化剂用量时(Sample D and E),从产率和凝胶率方面几乎看不到差别,但是粒径分布却明显变宽.将 Sample D、E 与典型配方 Sample A 比较,根据粒径、乳化剂用量以及每个乳化剂分子的覆盖面积等参数可以计算出,在 sample D、E 中由于 SDS 用量很大,反应第一阶段结束后,体系中除了含有种子(PBA 核)乳胶粒以外,还分别有约 31% 和 40% 的乳化剂形成了空的胶束,而 Sample A 中仅 5% 左右的乳化剂处于空胶束状态.这样,在第二单体的滴加过程中,尽管种子对第二单体有一定捕捉能力,但相对于 Sample A 而言,Sample D、E 中含有的大量空胶束使得第二单体进入这些场所的几率大大提高,从而最终使得相当数量的第二单体并未被种子捕捉形成核壳粒子,而是进入这些空胶束进而形成了较多粒径不一的均聚物,导致了整个体系中粒径分布的变宽.由于第二单体是与交联剂混合加入的,故均聚物亦呈交联结构,并不会在凝胶率上带来明显变化.

2.4 对 PA6 基体的填充改性

在前人的研究中,研究者一般采用无机刚性粒子或者高分子橡胶弹性粒子对聚合物基体填充改性.但是这些方法中,前者在提高聚合物基体刚性的同时常导致其韧性下降,而后者对基体韧性的提高则多以牺牲其刚性为代价.本研究将所合成的交联核壳型 PBA/PMMA 纳米高分子微球采用实验部分所述的方法与 PA6 粒料共混挤出并注射成标准样条.由表 2 结果可知,采用所合成的纳米 PBA/PMMA 高分子微球填充 PA6 基体时,复合材料在基本保持原有拉伸强度和弯曲模量的基础上,拉伸模量和冲击强度均有大幅度提高,分别提高了 38% 和 31%,其结果明显好于一般用无机刚性粒子或者高分子橡胶弹性体填充改性 PA6 的情况.这表明本实验合成出的 PBA/PMMA 纳米微球既具有很高的增韧效率,又可使 PA 基体的强度和刚性得到较好的保持.在研究中还发现,如果采用少量蒙脱土与 PBA/PMMA 纳米粒子共同填充 PA6 基体,则性能提高将更加显著,采用这

种复合填充后不仅使拉伸模量进一步提高到了 57%,而且冲击强度也可以保持在原有 PBA/PMMA 单独填充时的水平.这种“杂化优势”的产生是由于在该三元体系中各组分相互作用使得填料与聚合物的界面作用得到了进一步加强.

Table 2 The mechanical properties of PA6 filled with various inorganic particles

Sample	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus ($\times 10^3$) (MPa)	Flexural modulus ($\times 10^3$) (MPa)	Impact strength (J/m)
A	83.9	3.08	2.62	26.0
B	80.9	4.26	2.73	34.1
C	81.9	4.84	2.86	34.5

A: PA6; B: PA6 with 5 wt% PBA/PMMA; C: PA6 with 5 wt% PBA/PMMA and 2 wt% montmorillonite

图 4 为填充了 PBA/PMMA 纳米微球的 PA6 基体的 TEM 照片.由图可见,大部分微球在基体中呈单分散状态,但和图 1 及图 3 相比,分散在 PA6 基体中的 PBA/PMMA 微球有一定形变.我们认为这种形变虽然是由于 PA6 基体在流动过程中的剪切作用所致,但也和该微球与 PA6 基体之间具有较强的界面相互作用密切相关.由于微球表面 PMMA 分子链上的酯基可以与 PA6 基体产生较强的氢键作用,加之微球自身的高交联结构使之具有较大的形变能力,使得体系在剪切流动后的冷却定型过程中,微球被保持在形变状态冻结在 PA6 基体中.同时,微球与基体间较强的界面作用以及微球自身的形变能力不仅促使了微球在 PA6 基体中具有良好的分散效果,而且可以使

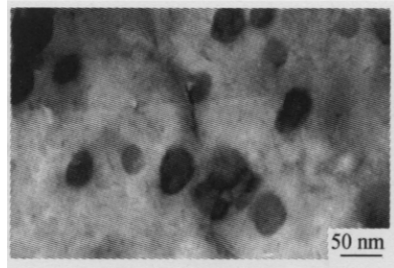


Fig. 4 PBA/PMMA particles dispersed in PA6 matrix

材料在具有较好强度和刚性的同时具有吸收较大冲击能量的能力,从而具有较高的韧性.

综上所述,本研究采用种子乳液聚合法制备出了聚丙烯酸丁酯/聚苯乙烯(PBA/PS)以及聚丙烯酸丁酯/聚甲基丙烯酸甲酯(PBA/PMMA)交联核壳纳米高分子微球,两种微球内部核与壳之间均存在共价键,平均粒径 40~50 nm 且粒径分布均一.微球的核层和壳层内部均形成了高度交联的结构,这使得 PBA/PS 粒子中亲水性较小的聚苯乙烯(PS)壳层向粒子内部迁移的趋势被阻止,从而保持了稳定核壳结构.反应过程的动力学研究表明了,在典型反应下第二单体始终处于饥饿态,同时对第二单体加入方式的研究表明第二单体采用饥饿态加料方式可以得到较好的核壳结构和均一的粒径分布.所合成出的 PBA/PMMA 核壳粒子对尼龙-6 基体进行了填充改性显示,粒子在基体中分散很好,并对基体的拉伸模量和冲击强度分别提高了 38% 和 31%.

REFERENCES

1 Devon M, Gardon J, Robert C, Rudin A. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 2119 ~ 2128
2 Eliseea V I. Prog Org Coating, 1985, 13: 195 ~ 199
3 Silverstein M, Talmon Y, Narkis M. Polymer, 1989, 30: 416 ~ 428
4 Brown R A, Budd P M, Colin P. Eur Polym J, 1993, 29(2-3): 337 ~ 344
5 Brady A J, Keskuta H, Paul D R. Polymer, 1995, 35(17): 3665 ~ 3681
6 Yanagihara T. Prog Org Coating, 1983, 11: 205 ~ 219
7 He W, Tong J, Wang M. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 667 ~ 675
8 Saito R, Kotsubo H, Ishizu K. Eur Polym J, 1991, 27(10): 1153 ~ 1161
9 Cho I, Lee K W. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 1903 ~ 1915
10 Dimonie V, El-Aasser M S, Klein A, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1984, 22: 2197 ~ 2210
11 Min T I, Klein A, El-Aasser M S, Klein A, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1983, 21: 2845 ~ 2857
12 Zeng Z, Yu J, Guo Z X. J Polym Sci: Polym Chem, 2004, 42(9): 2253 ~ 2262
13 Rois L, Hidalgo M, Gavaille J Y. Coll Polym Sci, 1991, 269: 812 ~ 825

PREPARATION AND APPLICATION OF CROSSLINKED CORE-SHELL PBA/PS AND PBA/PMMA NANOPARTICLES

ZENG Zhong, YU Jian, GUO Zhaoxia, XU Han, LI Ying

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Crosslinked core-shell poly(butyl acrylate)/polystyrene (PBA/PS) and poly(butyl acrylate)/poly(methyl methacrylate) (PBA/PMMA) nanoparticles were prepared via seeded emulsion polymerization. High crosslinked structure formed in both the core and the shell due to using crosslinking agent, which prevented the migration of hydrophobic PS shell to the inside of particles. There were covalent bonds on the interfaces between the cores and the shells in both particles. The average particle sizes were 40 ~ 50 nm, and the size distributions were narrow. The kinetics was investigated. Well-defined core-shell structure and narrow particle size distribution could be achieved under starved conditions of monomer II feeding. Furthermore, PBA/PMMA particles were filled in nylon 6 matrix and increased the tensile modulus and impact strength by 38% and 31%, respectively.

Key words Seeded emulsion polymerization, Crosslink, Core-shell, Starved