

团聚纳米 SiO_2 在苯乙烯乳液聚合过程中的 再分散过程及机理*

申屠宝卿 高其标 翁志学

(浙江大学高分子工程研究所 杭州 310027)

摘 要 用二氧化硅(SiO_2)存在下的乳液聚合法制备了聚苯乙烯(PS)/纳米 SiO_2 复合材料,研究了苯乙烯(St)乳液聚合过程中团聚纳米 SiO_2 的解离与再分散过程及分散的机理.发现商品纳米 SiO_2 粒子以团聚体形式存在,团聚体大小远超出纳米级范围.随聚合时间的延长,St 的转化率逐渐增加,而 PS/ SiO_2 复合微胶囊的粒径逐渐减小,反应 120 min 后,转化率和复合微胶囊粒子的粒径趋于稳定.透射电镜(TEM)也显示 PS/ SiO_2 复合微胶囊粒子具有海岛结构,而 SiO_2 粒子的粒径在纳米范围内,表明在乳液聚合过程中 SiO_2 团聚体被逐渐解离,并重新分散到纳米尺度.红外光谱研究发现,在乳液聚合过程中,除生成 PS 均聚物外,还在纳米 SiO_2 表面生成了 PS 接枝共聚物,改善了无机纳米粒子与聚合物之间的界面相容性.聚合过程中的反应热和剪切搅拌是团聚体被解离和重新分散的主要原因,而生成的聚合物起到隔离作用.

关键词 纳米 SiO_2 , 聚集, 乳液聚合, 聚苯乙烯, 解离和分散

有机聚合物/无机纳米复合材料不仅具有纳米粒子的表面效应、尺寸效应等,而且具有无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性,以及聚合物的韧性、易加工性和介电性能等,在电子学、光学、力学、磁学、生物学等领域具有广泛的应用前景.因此,将无机纳米粒子添加到聚合物材料中,制备新型高分子复合材料的研究,已经越来越受到重视^[1-5].

但无机纳米粒子表面能高,易团聚,且与高分子材料极性差异大,难以达到纳米级复合,影响复合材料的性能.通过一定方法将有机高分子包覆在无机纳米粒子表面,可改善无机纳米粒子表面与聚合物材料的相容性和分散稳定性,从而提高聚合物纳米复合材料的性能.

无机粒子存在下的乳液聚合是近 20 年发展起来的复合技术^[6,7].通过乳液聚合,将聚合物包覆在无机粒子表面,生成的接枝物可改善聚合物与无机物间的相容性,从而有利于制备具有良好分散和界面相容的聚合物/无机纳米复合材料.但以往的研究多数停留在微米或亚微米级尺度上,对纳米级复合胶乳粒径和颗粒形态的研究甚少,特别是对团聚纳米 SiO_2 在乳液聚合过程中的解离与再分散过程及分散的机理缺乏研究.

本文在经表面活性剂预处理的团聚纳米 SiO_2 上,用乳液聚合法,使 PS 包覆在纳米 SiO_2 粒子表面,得到 PS/ SiO_2 复合微胶囊粒子,并讨论了复合微胶囊粒子的形成过程和团聚纳米 SiO_2 解离与再分散过程及分散的机理.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St),化学纯,上海试剂一厂生产,聚合前经减压蒸馏精制.纳米级 SiO_2 商品,浙江明日纳米材料公司提供,非晶白色粉末,初级粒子的平均粒径 15 nm,比表面积 $(160 \pm 5) \text{ m}^2/\text{g}$,表面羟基含量 36%,使用前以乙醇为溶剂,在索氏抽提器中抽提 10 h,去除表面杂质,然后在 100℃ 下真空干燥 24 h.过硫酸钾(KPS),分析纯,北京化工厂生产.表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS),广东西陇化工厂生产.

1.2 PS/ SiO_2 复合微胶囊粒子的制备

商品纳米 SiO_2 在 0.5 g/L 的 SDS 水溶液中使用上海声波超声公司 SCQ50 型超声器处理 20 min,使之达到吸附平衡后,加入装有搅拌器、温度计、氮气导入管、回流冷凝管的聚合反应釜中,然后用滴液漏斗把 St 加入聚合釜中.通氮排氧 3~5 次,

* 2003-06-23 收稿,2003-12-11 修稿;浙江省科技重大项目“无机纳米微粒在聚合物材料中应用关键技术研究”(KJCB001)资助

升至反应温度(80℃),引发剂浓度 5 mmol/LH₂O, 搅拌速度 500~1000 r/min,在 500 mL 聚合反应釜中反应 4 h.

1.3 St 转化率和 PSi/SiO₂ 复合微胶囊粒子的表征

经一定聚合时间后,从反应釜中取样,终止反应,称取样品重量;然后破乳、真空干燥,再称取干样重.用 JEOL JEM-1200EX 型透射电镜和 PHILIPS XL30E 型扫描电镜研究商品纳米 SiO₂ 和 PSi/SiO₂ 复合微胶囊的颗粒形态.PSi/SiO₂ 复合微胶囊的粒径及分布用 Coulter Ls-230 激光粒径分布仪测量.用抽提法除去 PSi/SiO₂ 复合微胶囊中的 PSi 均聚物后,经 KBr 压片,用 SHIMADZU-450 型红外光谱

仪表征 SiO₂ 粒子表面的接枝情况.

2 结果与讨论

2.1 团聚纳米 SiO₂ 的颗粒形态及结构模型

由于纳米 SiO₂ 粒子表面能高,且粒子间存在范德华力、氢键等分子间作用力,易发生团聚.采用透射电镜和扫描电镜研究了商品纳米 SiO₂ 粒子的颗粒形态,结果如图 1 所示.从图中可以看出,商品纳米 SiO₂ 粒子以团聚体形式存在,团聚体的粒径超出了纳米级范围.进一步观察发现,团聚体颗粒由纳米级 SiO₂ 初级粒子聚集而成,初级纳米粒子之间存在一定的空隙.

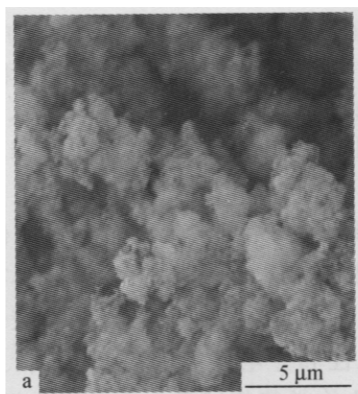
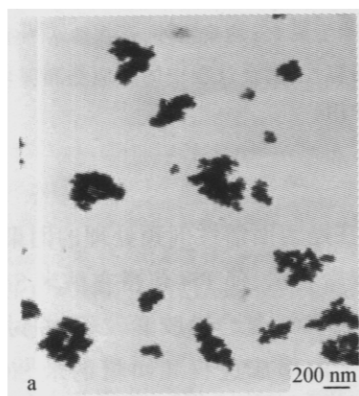


Fig. 1 Micrographs of the commercial nano-SiO₂

根据以上结果,提出了图 2 所示的商品纳米 SiO₂ 团聚体结构模型,即团聚纳米颗粒由纳米 SiO₂ 初级粒子聚集而成,而初级粒子之间存在空隙.此模型体现了商品纳米 SiO₂ 颗粒的疏松多孔的团聚结构特性.

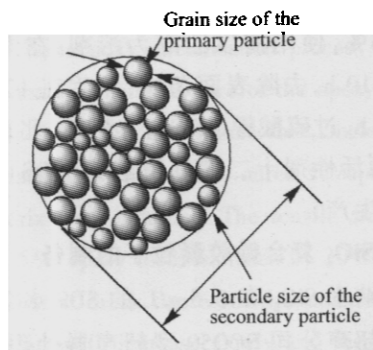


Fig. 2 Model of the aggregated commercial nano-SiO₂

2.2 SiO₂ 存在下 St 乳液聚合的转化率与复合微胶囊的粒径

商品纳米 SiO₂ 粒子以团聚体形式存在,一般的熔融共混难以使其以纳米尺寸分散在高分子材

料中,且两者相容性差,从而影响复合材料性能.由于团聚体中初级纳米粒子之间存在空隙,利用 SiO₂ 存在下 St 的乳液聚合,可望使团聚状态的纳米 SiO₂ 粒子崩裂解离、重新分散到纳米尺度.图 3 表示乳液聚合过程中,St 转化率和 PSi/SiO₂ 复合微胶囊粒径随反应时间的变化情况.从图中可以看出,St 转化率随反应时间的延长而增加,而微胶囊粒径则随反应时间的延长而逐渐减小,反应时间为 4 h 时,PSi/SiO₂ 复合微胶囊的体均粒径为 92 nm.说明聚合过程中,以团聚体形式存在的纳米 SiO₂ 粒子被解离,使粒径回复到纳米尺寸范围.认为其原因是,在乳液聚合过程中,St 插入团聚体中的空隙部分,随聚合反应的进行,聚合过程放出的聚合热使团聚状态的 SiO₂ 粒子崩解、解离,同时在搅拌剪切力作用下导致 PSi/SiO₂ 复合微胶囊粒子破裂,使微胶囊的粒径随聚合时间的延长而减小.

此外研究发现,聚合反应 2 h 后,St 的转化率变化甚小,接近最终转化率;与此对应,PSi/SiO₂

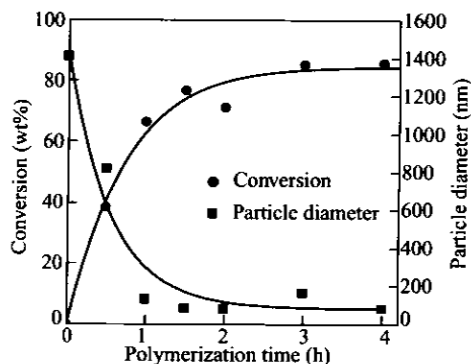


Fig. 3 Change of the St conversion and the diameter of the PSi/SiO₂ latex with the polymerization time in the presence of nano-SiO₂

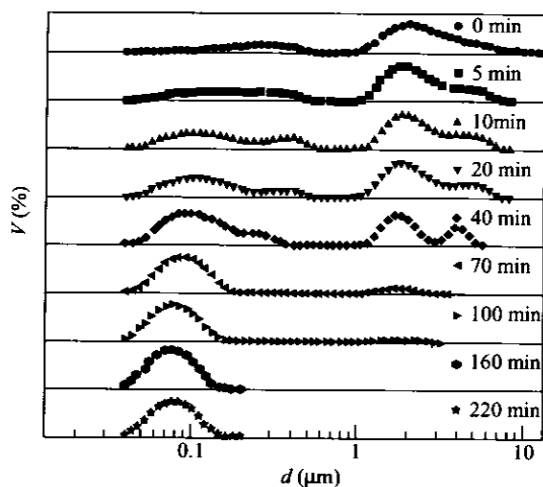


Fig. 4 Change of the particle diameter distribution of the PSi/SiO₂ latex with the polymerization time

复合微胶囊的粒径也趋于恒定.图4表示 PSi/SiO₂ 复合微胶囊的粒径及分布随反应时间的演化过程.从图中可以看出,反应初始,粒径呈双峰分布,且粒径大于 1 μm 的粒子所占的比例较大;随聚合时间延长,大粒径峰逐渐消失,并转变为单峰分布;当单体转化率达到恒定值时,复合微胶囊的粒径及分布也不再发生变化,表明聚合反应结束后,单凭机械的搅拌剪切作用是不能使复合微胶囊进一步破裂.另外根据转化率与微胶囊粒径的变化规律,可通过调节引发剂、反应温度、单体配比、加料方式等工艺条件,控制微胶囊的粒径大小.

2.3 PSi/SiO₂ 复合微胶囊的颗粒结构和形态

图5为乳液聚合反应结束后得到的 PSi/SiO₂ 微胶囊乳液的 TEM 照片,图中深色部分是经过染色处理的 PSi. TEM 照片显示,PSi/SiO₂ 复合微胶囊粒子具有海岛结构,微胶囊的粒径小于 100

nm,其中 SiO₂ 粒子的粒径为 15 ~ 20 nm,表明在乳液聚合过程中 SiO₂ 团聚体被逐渐解离,并重新分散到纳米尺度.由于在纳米 SiO₂ 粒子表面形成了致密的 PSi 壳层,降低了表面能,有效地阻止了无机粒子间的团聚.另外乳液聚合还可改善纳米 SiO₂ 与高分子材料间的相容性,因此乳液聚合是使团聚纳米 SiO₂ 解离和分散的理想方法.

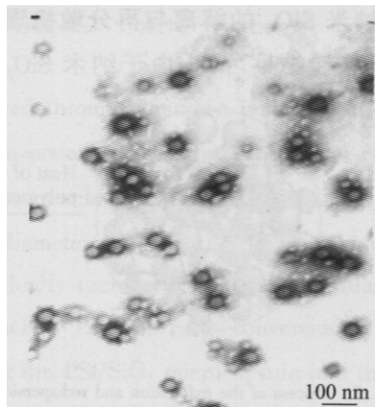


Fig. 5 TEM micrograph of the PSi/SiO₂ microcapsule

2.4 PSi/SiO₂ 复合微胶囊的红外光谱结果

乳液聚合得到的 PSi/SiO₂ 微胶囊乳液经破乳、真空干燥得到 PSi/SiO₂ 复合材料,然后用溶剂苯抽提除去 PSi/SiO₂ 复合微胶囊中的 PSi 均聚物,再经 KBr 压片制样,测定得到试样的红外光谱图,结果如图6所示.

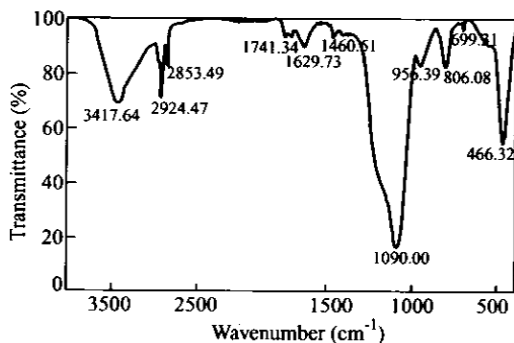


Fig. 6 Infrared spectrum of the PSi/SiO₂ microcapsule extracted by benzene

经苯抽提的 PSi/SiO₂ 复合微胶囊的红外谱图有许多特征吸收峰,其中波数为 1090.00 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—C^[8] 键的特征峰;波数为 806.08 cm⁻¹ 处的峰为 SiO₂ 的特征峰;波数为 699.31 cm⁻¹ 和 730 cm⁻¹ 处的两个峰为单取代苯的 C—H 弯曲振动吸收峰;波数为 1629.73 和 1460.51 cm⁻¹ 处的两个强吸收峰为苯环骨架上 C=C 的伸缩振动吸

收峰;波数为 2924.47 cm^{-1} 处的峰为与 C=C 相连的 C—H 伸缩振动吸收峰. 以上结果表明, 纳米 SiO_2 表面已经接枝了 PSt.

乳液聚合反应不但使团聚的纳米 SiO_2 重新分散到纳米尺寸范围, 且在粒子表面生成接枝聚合物, 降低了无机纳米粒子的表面能, 改善了其与聚合物的相容性.

2.5 团聚纳米 SiO_2 的解离与再分散机理

由以上实验结果可知, 由于纳米 SiO_2 粒子间

存在范德华力、氢键等分子间作用力, 商品纳米 SiO_2 以软团聚体形式存在. SiO_2 存在下, St 的乳液聚合反应中存在两个竞争反应, 即 SiO_2 表面的接枝和均聚合反应, 分别生成接枝聚合物和均聚物. 因为聚合反应在团聚的初级粒子的间隙中进行, 均聚合和接枝聚合放出的热量都可克服纳米粒子间存在的范德华力、氢键等作用力, 使软团聚的 SiO_2 纳米初级粒子被解离, 粒子间的距离增大, 团聚的 SiO_2 粒子重新分散到纳米尺寸范围.

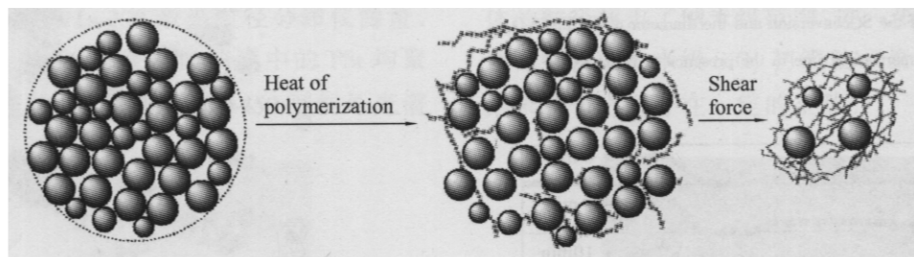


Fig. 7 Process of the exfoliation and redispersion of the aggregated nano- SiO_2 particles during emulsion polymerization of styrene

SiO_2 以纳米尺寸分散以后, 粒子间内聚力减少, 在搅拌剪切力作用下, 乳胶粒破碎, 使 PSt/ SiO_2 复合微胶囊的粒径减小. 因此提出了如图 7

所示的团聚纳米 SiO_2 的解离与再分散过程模型图.

REFERENCES

- 1 Barthet C, Hickey A J, Cairns D B, Armes S P. *Adv Mater*, 1999, 11: 408 ~ 410
- 2 Hsiue G, Chen J, Liu Y. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76: 1609 ~ 1618
- 3 Gangopadhyay R, Amitabha D. *Eur Polym J*, 1999, 35: 1985 ~ 1992
- 4 Li Huaming(黎华明), Shen Zhigang(沈志刚), Wang Jin(王进), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polym Sini(高分子学报)*, 2003, (1): 78 ~ 82
- 5 Percy M J, Barthet C, Lobb J C, Khan M A, Lascelles S F, Armes S P. *Langmuir*, 2000, 16: 6913 ~ 6902
- 6 Hasegawa H, Arai K, Satio S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed*, 1987, 25: 3117 ~ 3125
- 7 Arai M, Arai K, Satio S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem Ed*, 1982, 20: 1020 ~ 1029
- 8 Daimay L V, Norman B C, William G F, Jeanette G G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Boston: Academic, 1995. 251 ~ 306

MECHANISM AND PROCESS OF THE REDISPERSION OF THE AGGREGATED NANO- SiO_2 PARTICLES DURING EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

SHENTU Baoqing, GAO Qibiao, WENG Zhixue

(*Polymer Engineering Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract A polystyrene (PSt)/nano- SiO_2 nanocomposite was prepared through emulsion polymerization of styrene in the presence of SiO_2 , and the mechanism and process of the redispersion of the aggregated nano- SiO_2 particles during emulsion polymerization were studied. It was found that the commercial nano- SiO_2 particles were usually in the state of aggregation according to TEM and SEM results, and their diameter was over the range of nanometer. With the increase of the polymerization time, the conversion of styrene gradually increased and the latex diameter of the PSt/ SiO_2 microcapsule decreased. When the polymerization time reached 120 min, the conversion and the latex diameter tended to be constant. The TEM photograph also showed that the PSt/ SiO_2 microcapsule had the sea-island structure and the size of SiO_2 particles was in the range of nanometer, which suggested that the aggregated nano- SiO_2 particles were gradually redispersed during emulsion polymerization. FTIR studies approved that in addition to the formation of homopolymer the grafted polystyrene had also been produced on the SiO_2 surface, which improved the interfacial compatibility between polystyrene and nano- SiO_2 . The released heat during the polymerization and the shear force were the main reasons causing the redispersion of the aggregated nano- SiO_2 .

Key words Nano- SiO_2 , Aggregation, Emulsion polymerization, Polystyrene, Redispersion