

苯乙烯在阴离子型聚氨酯纳米水分散液中聚合过程的研究*

朱岩**¹ 魏铭¹ 孙多先²

(¹武汉理工大学化工学院 武汉 430070) (²天津大学化工学院 天津 300072)

摘要 采用自乳化法制备出阴离子型聚氨酯纳米水分散液,以其作为乳化剂使苯乙烯单体在其中进行聚合,制备出不同聚苯乙烯与聚氨酯质量比的阴离子型 PS/PU 纳米复合物水分散液;对苯乙烯单体的聚合过程进行了研究;采用光子相关谱仪和透射电镜对其微观结构、粒径及其分布进行了测试,结果表明,该方法能够制备出稳定的具有核壳结构的 PS/PU 纳米复合物水分散液,但当苯乙烯单体浓度增大到一定程度(PS/PU 质量比为 50:100)时,粒子不稳定而发生聚集。

关键词 水性聚氨酯, 纳米复合物, 聚苯乙烯, 聚合反应

许多科学家认为三大材料(金属、陶瓷、聚合物)都可自身或相互形成一系列性能各异的纳米材料,得到多种功能性复合材料,这是 21 世纪最有前途的材料之一^[1~4]。对金属及陶瓷纳米复合材料的研制与开发已有了近 20 年的历史,并取得了长足的发展。相比之下,对聚合物纳米复合材料的研究起步较晚,但近几年的发展已迅速引起了高分子领域的广泛关注。聚合物基纳米复合材料的出现亦拓展了复合材料的功能和应用,定将广泛渗透于电子、信息、石油、化工、生物、医药、环保等诸多领域^[5~7]。

聚合物基纳米复合材料是指由各种纳米单元与高分子材料以各种方式在分子水平上复合形成的一种新型复合材料。一般来说,聚合物基纳米复合材料中,聚合物为体系提供柔韧性,大幅度改善了加工性,无机纳米粒子为系统提供某些加工性(如尺寸稳定性或机械强度)以及其独特功能,如光、电、磁、催化性质、表面化学反应性及阻燃性等。这些,几乎都是普通聚合物基复合材料无法相比的;而不同聚合物之间形成的纳米复合材料如果没有化学变化可形成共混体系和互穿网络体系,同时聚合物之间也可形成化学键,发生模板聚合和共聚合(接枝和嵌段共聚),这种两种不同类型的聚合物所形成的纳米复合材料克服各自的缺点,发挥各自的优势,通过两者有机的结合使材料的综合性能得到显著提高^[8,9]。

作为一种重要的有机聚合物,聚氨酯具有许多优良的性质,如耐磨、耐化学药品、耐低温、柔韧

性好等,而聚苯乙烯具有很强的刚性,二者在纳米尺寸范围内复合而成,在保持各个组分材料某些特点的基础上,也会具有组分间协同作用所产生综合性能,起到既增强又增韧的作用,这对改造传统高分子材料的结构、提升高分子材料的应用性能、挖掘高分子材料的潜在性质有着十分重要的应用^[10,11]。

本文采用自乳化法制备出阴离子型聚氨酯纳米水分散液,以其作为乳化剂使苯乙烯单体在其中进行聚合生成聚苯乙烯(PS),形成阴离子型 PS/PU 纳米复合物水分散液,对苯乙烯单体的聚合反应过程进行了研究,并利用透射电镜和光子相关谱仪对纳米复合物的微观结构、粒子粒径及其分布进行了测试。

1 实验部分

1.1 试剂

聚己内酯二醇(CP-210), Unica Inc 公司生产,相对分子量 1000;二羟甲基丙酸(DMPA), TRIMET Technical Products Inc 公司生产;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), Nuodex Inc 公司生产,苯乙烯,天津大港一中化工厂。

1.2 阴离子型聚氨酯纳米水分散液的制备

在一个装有搅拌装置、冷凝管和温度计的四口瓶中,采用水浴加热,加入 75 g CP-210,升温至完全熔化,再加入 100 g DMPA、20 mL 1-甲基-2-吡咯烷酮、100 mL 乙酸乙酯,继续升温至 80℃,加入 192 g IPDI,反应 2.5 h 后,降温至 40℃,加入 80 g

三乙胺进行中和反应,再加入 1300 mL 去离子水乳化,然后控制温度在 50℃ 下进行减压蒸馏,脱除溶剂,即可得到阴离子型聚氨酯纳米水分散体。

1.3 阴离子型 PS/PU 纳米复合物水分散液的制备

每次取 150 g 1.2 节制备的阴离子型聚氨酯纳米水分散体置于四口烧瓶中,在一定时间内滴加苯乙烯单体,苯乙烯单体的加入量分别按 PS/PU 质量比为 30:100、40:100、45:100、50:100 的比例加入,并持续搅拌升温,在 90℃ 时控制温度不变,加入引发剂 H_2O_2 ,搅拌稍快,反应 4 h。

1.4 固含量的测定

先将干燥洁净的培养皿在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱内完全烘干,取出,称重。以减量法称取 2.0 g 左右的样品,置于已称重的培养皿中,使样品均匀的流布于容器的底部,然后放入烘箱中彻底烘干,取出,称重。固含量 $X(\%)$ 的计算公式如下:

$$X(\%) = \frac{W_1 - W}{W_2 - W} \times 100\%$$

式中, W 为培养皿质量, g; W_1 为烘干后样品和培养皿的总重, g; W_2 为烘干前样品和培养皿的总重, g。

1.5 动力学曲线的测定

在 1.3 节的合成过程中,以滴加苯乙烯完毕并加入引发剂 H_2O_2 后的瞬间开始计时,在 t 时间时进行取样,测出该时刻样品的固含量 $X(\%)$,并按下式计算出该时刻苯乙烯单体的转化率,以该转化率对聚合反应时间 t 作图,就得出某一 PS/PU 质量比下苯乙烯单体的聚合动力学曲线。

$$\frac{X - X_0}{X_0 \times C/S} \times 100\%$$

式中, X 为 t 时间时样品的固含量, %; X_0 为开始计时时样品的固含量, %; C/S 为 PS/PU 质量比。

1.6 透射电镜的测定

将稀释的水分散液充分摇匀后,用滴管将一滴该水分散液滴于制成的 Formvar 膜的铜网上,待网上液滴将干未干时,滴加一滴 1% 磷钨酸溶液进行负染色,过一段时间后用镊子挟起铜网,用滤纸吸去多余染液,室温下自然干燥后,在荷兰 Phillips EM400ST 型透射电子显微镜下进行观测,加速电压 80 kV。

1.7 水分散液粒径与分布的测定

采用美国 Brookhaven 公司生产的 BI9000AL 光子相关谱仪进行水分散液粒径及其分布的测

定。Innova304 型 Ar 离子激光器(美国 Coherent 公司);相关器为 BI-PMF; BI200SM 光度计。 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$,带功率跟踪,单线功率 1 W,测定角度 90° ,温度 25°C 。测试瓶经超声波和丙酮浴清洗,测试所用的去离子水用过滤膜过滤,确定无灰尘后即可测定水分散体粒径。采用 CONTIN 程序对数据进行处理,即得到分散液粒子尺寸及其分布。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯自组装体系的表征

图 1 为阴离子聚氨酯纳米水分散液中粒子粒径分布图。从图 1 可以看出,阴离子聚氨酯的粒子粒径为纳米级,粒径分布较窄,属于单分散体系,因此可以初步断定其能够自组装成纳米胶束,起到类似乳化剂的作用,使苯乙烯单体在其中聚合成聚苯乙烯。

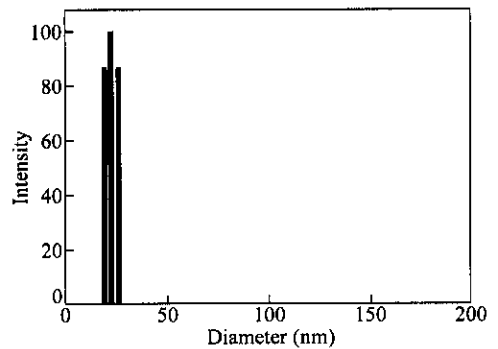


Fig. 1 The particle size and distribution of anionic polyurethane

2.2 苯乙烯聚合特点

将苯乙烯单体滴加到阴离子聚氨酯水分散液中后,可能会有两种情况发生,一种是苯乙烯单体的无皂乳液聚合,溶解于水中的微量单体首先在水相中发生均相聚合,分子链逐步增长,到临界链长时,分子链发生卷曲而沉析,形成初级粒子,最后成核。这一过程是一个慢速反应过程,初级粒子从水中沉析出来之后,会进一步发生聚集及粒子增长,并最终形成稳定的乳胶粒。同时反应中心从均相的水相向非均相的粒子相转移。当反应中心转移到粒子相中时,反应速率会明显加快;另一种可能性是聚氨酯起乳化剂的作用,苯乙烯单体增溶在聚氨酯胶束内并直接发生非均相聚合,这种过程不存在无皂乳液聚合中的均相慢反应过程。

图 2 是不同质量比的 PS/PU 纳米复合物水分散液中苯乙烯单体的聚合动力学曲线。从图中可以看出,所有质量比的体系初期反应速率都很高,

没有无皂乳液聚合中的初期均相慢速反应阶段,这说明聚氨酯水分散液确实起到乳化剂的作用,因此聚合反应是在聚氨酯增溶了苯乙烯单体的纳米胶束内进行的,相当于传统乳液聚合中的增溶胶束.这是由于阴离子聚氨酯分子链上同时具有亲水和疏水链段,疏水的链段卷曲在颗粒的内部,带有阴离子的亲水基团则位于颗粒的表面,朝向水中,如图 3 所示.由于颗粒不停地做布朗运动,并与分散液中的三乙胺所形成的季铵阳离子在颗粒表面形成一个双电层,产生了 ζ 电位,可阻止由于颗粒之间的相互接近而引起的凝聚,起到类似乳化剂的作用.

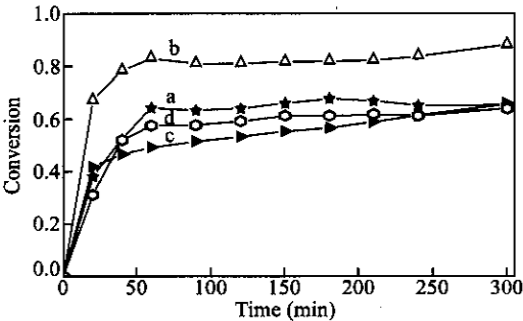


Fig. 2 The kinetic curves of styrene in nanocomposites with different PS/PU ratios (W/W)
a) 30:100; b) 40:100; c) 45:100; d) 50:100

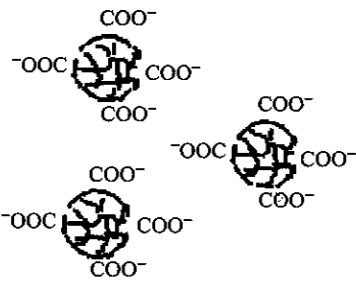


Fig. 3 Micelles of anionic polyurethane
The cations: $\text{NH}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

PS/PU 纳米复合物水分散液(PS/PU 质量比为 30:100)的透射电镜照片见图 4.由图 4 可以看出,纳米复合物粒子形态可辨,具有球形结构,粒径为纳米级,并且粒子大小比较均匀,由于壳层聚氨酯的着色度比核层聚苯乙烯的着色度高,在照片上呈深色,而核层因着色差而呈浅色,因此可以明显看出纳米复合物粒子具有核壳结构.

2.3 乳胶粒形成机理

图 2 中的几条曲线都是在相同阴离子聚氨酯水分散液用量(150 g)条件下完成的,因此从理论

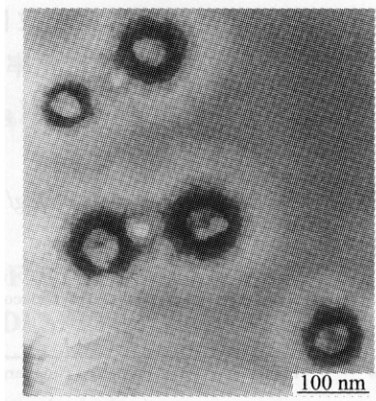


Fig. 4 TEM image of PS/PU nanocomposite with PS/PU ratio of 30:100

上讲,在苯乙烯聚合过程中,应该形成相同数量的增溶胶束及相同数目的反应活性点——乳胶粒.将图 2 中对应于反应初期(20 min)的单体消耗量列于表 1.

Table 1 The conversions and amounts of convers monomer in PS/PU nanocomposites with different PS/PU ratios (W/W) in 20 min

PS/PU ratios (W/W)	Conversions in 20 min	Amounts of convers monomer in 20 min(g)
30:100	0.382	11.46
40:100	0.670	26.80
45:100	0.418	18.81
50:100	0.311	15.55

从表 1 中可以看出,随着体系中苯乙烯量的增加,20 min 时单体消耗量出现先增加后下降的趋势.根据乳液聚合理论,以上现象表明体系中反应活性点数目即乳胶粒数目呈先增加后下降的趋势,这是由于在 PS/PU 质量比较低(30:100)时,少量的苯乙烯不足以使聚氨酯胶束全部形成增溶胶束,一部分聚氨酯胶束处于“饥饿”状态,因此,随着单体浓度的提高(40:100),形成的聚氨酯增溶胶束数目增加,聚合过程形成的乳胶粒数目也增加,在相同时间内单体消耗量也相应提高.但是对于 PS/PU 质量比较高的体系(45:100),会出现苯乙烯单体的“过饱和”并形成单体珠滴的情况,单体珠滴数目的增加会夺取胶束表面的聚氨酯分子,使聚氨酯胶束数目下降,从而形成的乳胶粒数目下降,相同时间内的单体消耗量也下降.

表 2 是不同 PS/PU 质量比的纳米复合物的最终平均粒径及根据粒径、转化率算出来的单位质量单体所形成的乳胶粒数目.计算公式如下:

$$N_p = \frac{W_M \cdot X/\rho_p + W_M \cdot (1 - X)/\rho_m}{\frac{4}{3} \pi R_p^3} \cdot \frac{1}{W_M}$$

式中 N_p 为每克苯乙烯单体的乳胶粒数目; W_M 为初始单体的投入量(g); X 为最终转化率; ρ_p 为聚合物的密度(g/mL); ρ_M 为单体的密度(g/mL); R_p 为乳胶粒的半径(cm).

对于苯乙烯体系来说, $\rho_p = 1.052 \text{ g/mL}$, $\rho_M = 0.897 \text{ g/mL}$.

Table 2 The final particle sizes and numbers in nanocomposites with different PS/PU ratios (W/W)

PS/PU ratios (W/W)	Final conversions	Final particle sizes(nm)	Numbers of particles per gram monomer
30:100	0.652	59.50	9.14×10^{15}
40:100	0.880	55.21	1.10×10^{16}
45:100	0.658	53.15	1.28×10^{16}
50:100	0.640	65.94	6.73×10^{15}

表 2 数据也出现了最终乳胶粒数目随着 PS/PU 质量比的增加先上升后下降的趋势,与表 1 的讨论结果相吻合,即随着单体浓度的增加,聚合过程所形成的乳胶粒数目首先呈增加的趋势,但是当初始苯乙烯量增加到一定程度时,不断增多的单体珠滴需要吸附越来越多的乳化剂即聚氨酯分子,因此乳胶粒数目又下降.但是表 2 中 PS/PU 质量比为 45:100 的体系,其乳胶粒数目仍呈上升趋势,这可能是由于随着转化率的进一步提高,在聚合后期,乳胶粒的平均粒径减小,表面积下降,会有一小部分多余的乳化剂重新形成胶束,使乳胶粒数目有所增加.这一点可以从图 5 的不同 PS/PU 质量比体系的乳胶粒粒径分布图看到,在质量比为 45:100 时,出现了粒径小于 25 nm 的粒子.

从图 5 中还可看出,随着 PS/PU 质量比的增加,最终乳胶粒粒径分布明显加宽,这是由于随着单体用量的增加,聚氨酯相对浓度下降,在聚合初期,聚合物乳胶粒稳定性下降,粒子之间产生一部分聚集,所以粒径分布加宽.

图 6 为质量比为 50:100 的 PS/PU 纳米复合水分散液的透射电镜照片,从图中可以看到,纳米

复合物的粒子发生大量的聚集,粒子呈不规则形状,粒径分布也比较宽.这与图 5 所得出的结论是相符的.

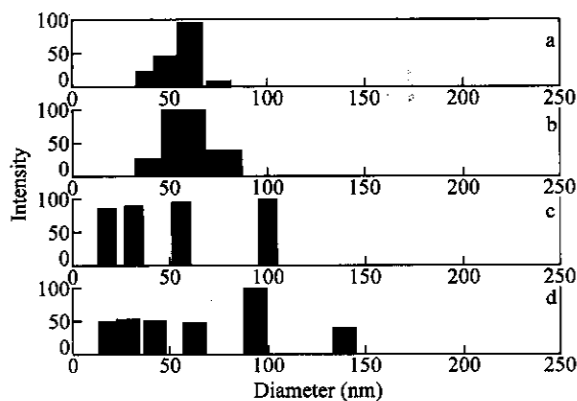


Fig. 5 The particle distributions of PS/PU nanocomposites with different PS/PU ratios (W/W)

a) 30:100; b) 40:100; c) 45:100; d) 50:100

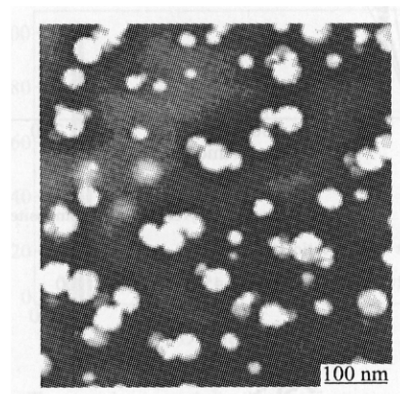


Fig. 6 TEM images of PS/PU nanocomposites with PS/PU ratio of 50:100

综上所述,采用自乳化法制备出阴离子型聚氨酯纳米水分散液,以其作为乳化剂使苯乙烯单体在其中进行聚合,能够制备出稳定的具有核壳结构的 PS/PU 纳米复合物水分散液,但当苯乙烯单体浓度增大到一定程度(PS/PU 质量比为 50:100)时,粒子不稳定而发生聚集.

REFERENCES

- 1 Qiao Fang(乔放), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能). Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (3): 135 ~ 143
- 2 Wang Jun(王军), Zong Yongcai(宗永才), Feng Chunxiang(冯春祥). Applied Chemistry(应用化学), 1997, 14(2): 90 ~ 92
- 3 Chen Lei(陈雷), Yang Wenjun(杨文军), Huang Cheng(黄程). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1998, 14(4): 53 ~ 55
- 4 Jing Xinke(井新科), Zheng Maosheng(郑茂盛), Jin Zhijie(金志洁). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1998, 14(4): 62 ~ 64
- 5 He Peng(贺鹏), Zhao Anchi(赵安赤). Polymer Bulletin(高分子通报), 2001, (1): 74 ~ 81
- 6 Xia Hesheng(夏和生), Wang Qi(王琪). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2001, 12(6): 7 ~ 14

- 7 Tang Jianguo(唐建国). Polymer Bulletin(高分子通报), 1999, (4): 40 ~ 45
- 8 Cavicchi R E, Silabec R H. Phys Rev Lett, 1984, 52: 1453 ~ 1460
- 9 Ball P, Garw L. Nature, 1992, 355: 761 ~ 766
- 10 Zhang Lide(张立德), Mu Jimei(牟季美). Nano-Materials(纳米材料). Shenyang(沈阳): Liao Ning Science and Technology Press(辽宁科学技术出版社), 1994. 10 ~ 15
- 11 Gletier H. Europhysics News, 1989, 20(4): 223 ~ 315

STUDY ON POLYMERIZATION PROCESS OF STYRENE IN ANIONIC POLYURETHANE IONOMER AQUEOUS DESPERSION SYSTEM

ZHU Yan¹, WEI Ming¹, SUN Duoxian²

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(² School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Anionic polyurethane ionomers including amphipathic nanoparticles were prepared by self-emulsifying method. When they were used as emulsifying agents to make styrene polymerize in them, anionic PS/PU nanocomposites dispersions with different PS/PU ratios (W/W) were prepared *in situ*. The polymerization process of styrene in polyurethane ionomers was studied. The sizes and distributions of the particles were measured by dynamic light scattering, and the structure and morphology of the nanocomposites were observed by transmission electron microscope. The results indicated that PS/PU nanocomposite emulsion with core-shell structure, based on anionic polyurethane as shell, polystyrene as core, was prepared, and when PS/PU ratios were higher than 50:100, some degree of particle aggregations happened.

Key words Water-borne polyurethane, Nanocomposites, Polystyrene, Polymerization