

甲基丙烯酸甲酯/纳米 SiO_2 粒子分散液的细乳化和细乳液聚合*

戚栋明 包永忠 黄志明 翁志学**

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 对包含纳米 SiO_2 粒子的甲基丙烯酸甲酯(MMA)的细乳化和细乳液聚合行为进行了研究.发现在超声细乳化过程中,90%以上的分散于 MMA 相的纳米 SiO_2 粒子将从油相逃逸到水相.采用甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(MPS)偶联剂处理 SiO_2 粒子,可以增加其表面亲油性,抑止这种逃逸,经测定几乎全部 SiO_2 粒子在超声细乳化后仍稳定停留在细乳化亚微液滴中.通过进一步细乳液聚合,得到了分散稳定、界面清晰的包裹有纳米 SiO_2 粒子的聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子乳液.

关键词 甲基丙烯酸甲酯, 纳米 SiO_2 , 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯, 细乳化, 细乳液聚合

乳液聚合是制备聚合物/无机纳米复合粒子的重要方法^[1],但直接采用无机粒子进行乳液聚合,较难实现聚合物对无机纳米粒子的有效包覆,当无机粒子比重大、粒径小的时候,易出现复合乳胶粒子的凝聚现象^[2].细乳液聚合中,无机纳米粒子稳定分散在单体的亚微液滴中进行聚合,得到的聚合物/无机纳米复合粒子包覆完全、粒子结构可控性强,因而被认为是制备聚合物/无机纳米复合粒子的最有效方法之一^[2,3].Erdem 等^[4-6]以琥珀酰亚胺为端基的聚丁烯为分散稳定剂,将亲水性 TiO_2 稳定分散在苯乙烯中,通过加入乳化剂和助乳化剂,并经超声分散得到了分散稳定、包裹有纳米 TiO_2 的亚微液滴,再进一步通过细乳液聚合得到了包裹有纳米 TiO_2 的复合粒子. Bechthold 等^[7]先用硬脂酸表面处理 CaCO_3 粒子,再分散到苯乙烯和十六烷中进行细乳液聚合,得到了 CaCO_3 包裹完全的聚合物复合粒子. Hoffmann^[8]用油酸处理磁流体,通过细乳液聚合,得到了包裹磁流体(占 20%)的聚苯乙烯复合粒子.

本文采用 SiO_2 粒子的甲基丙烯酸甲酯(MMA)分散液为原料,经过适当改性,细乳液聚合得到了包覆性好的 PMMA/纳米 SiO_2 复合粒子.

1 实验部分

1.1 实验原料

纳米 SiO_2 的 MMA 分散液由上虞宇达化工有

限公司提供,固含量 20%;硅烷偶联剂甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯(MPS),Acros Organics 公司产品;引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)由上海试剂四厂提供;阴离子型乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)和助乳化剂十六烷(HD)均为分析纯.

1.2 SiO_2 粒子的表面改性和细乳液聚合

在纳米 SiO_2 粒子的 MMA 分散液中加入定量的硅烷偶联剂 MPS,氮气气氛中,于 40℃ 下磁力搅拌 24 h,再依次加入定量的引发剂 AIBN、助乳化剂 HD、乳化剂 SDS 的水溶液.高速搅拌后,在冰水冷却下超声细乳化 3 次(JY92-II 超声波细胞粉碎机,上海新芝生物技术研究所以和宁波新芝科器研究所制造,超声 10 s,间歇 5 s,功率 400 W),得到细乳液液.

在 N_2 保护的三颈瓶中,加入细乳液液,升温到 60℃,搅拌下细乳液聚合 5 h,得到聚合产物.

1.3 表征

将超声得到的细乳液液在 12000 r/min 下高速离心 120 min,提取下层水相物质,在 600℃ 干燥 2 h 后称量得到分散在水相中的纳米 SiO_2 粒子质量,根据质量守恒,计算得到分散在亚微液滴中纳米 SiO_2 粒子的质量,定义亚微液滴中纳米 SiO_2 粒子的质量与所加 SiO_2 的质量百分比为粒子包裹率(encapsulation efficiency).

采用重量法计算 MMA 的转化率和复合物中

纳米 SiO₂/PMMA 质量比;采用马尔文电位粒径仪 (Zetasizer 3000HS) 测定纳米 SiO₂ 粒子的粒径及其分布;采用日本电子 Jeol 产 JSM-1230EX T20 透射电镜观察纳米 SiO₂ 粒子、细乳化液滴和复合粒子形貌。

采用岛津 DZ60 型红外光谱仪表征改性前后 SiO₂ 粒子的组成.采用 Perkin-Elmer 公司产 Pyris 热失重仪测定改性纳米 SiO₂、复合粒子和 PMMA 热失重特性,氮气气氛,升温速度 20 K/min,温度范围 100 ~ 700℃,根据热失重数据,计算复合粒子中纳米 SiO₂/PMMA 质量比.将最终聚合产物在 1.2×10^4 r/min 下高速离心 120 min,取定量上层分散液和下层沉降物,在 70℃干燥 5 h 后,采用上述方法,对固体物进行热失重分析,根据热失重数据,计算 SiO₂ 粒子在不同层中的重量分布。

2 结果与讨论

2.1 MMA/纳米 SiO₂ 粒子分散液的细乳化

纳米 SiO₂ 的 MMA 分散液,长时间放置不分

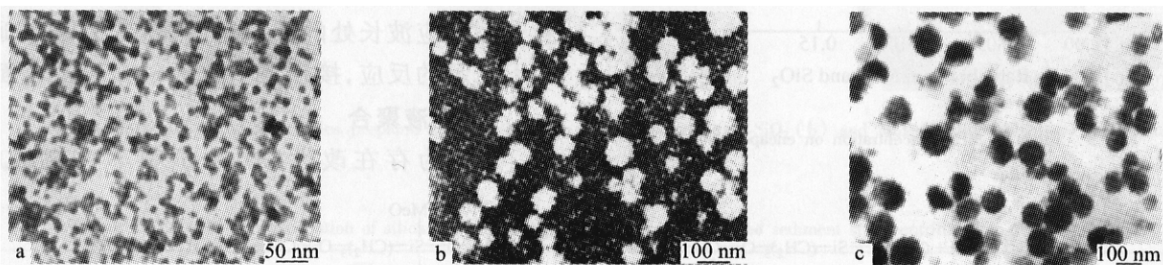


Fig. 1 TEM micrographs of nano-silica particles in MMA dispersion (a), unmodified silica particles/MMA droplets (b) and modified silica particles/MMA droplets (c)

分别将未经 MPS 处理和经 MPS 处理的纳米 SiO₂ 的 MMA 分散液的超声细乳化液,在磁力搅拌器中高速剪切 60 min,再在 1.2×10^4 r/min 速度下离心 120 min,观察发现,未经 MPS 处理过的纳米 SiO₂ 的 MMA 分散液,经离心后分 3 层,最上层为透明的油层,中间是透明水层,最下层为絮状的沉降层.分别取 3 层物质,经干燥后,在 600℃马弗炉下烘烤 60 min 以除去水和有机物测得 SiO₂ 在油相、水相和沉降层的质量与所加 SiO₂ 粒子的质量的百分比分别为 8.6%、42.9% 和 48.5%,说明 SiO₂ 粒子已经从油相逃逸到水相,并且在水相中发生了部分粒子的团聚.经 MPS 处理过的纳米 SiO₂ 的 MMA 分散液经离心后分 2 层,上层为透明水层,下层为胶状沉降层,测得全部 SiO₂ 粒子均存在于胶状沉降层中,与图 1(c)透射电镜图的结

层、无沉淀,分散稳定性好.图 1(a)为其透射电镜图.由图可见,分散液中纳米 SiO₂ 粒子基本呈球形,粒子团聚程度小,说明其在 MMA 中分散稳定.采用马尔文粒径仪,测得分散液中纳米 SiO₂ 粒子的平均粒径为 15 nm.

要制备稳定分散、包裹有无机粒子的复合粒子,除了要求亚微液滴能稳定分散在连续相外,还必须保证无机粒子在亚微液滴中的稳定分散.图 1(b)为未经 MPS 处理纳米 SiO₂/MMA 分散液的超声细乳化液的 TEM 图.从图中可见,经细乳化处理后,大量 SiO₂ 粒子(图中深色部分)从单体 MMA 相迁移密集于连续水相,说明未经处理的 SiO₂ 粒子具有较大的亲水性.白色部分反映了 MMA 细乳液粒子的情形,其中不含纳米 SiO₂ 粒子.图 1(c)为经 MPS 处理纳米 SiO₂ 的 MMA 分散液的超声细乳化液 TEM 图.由图可见,粒子界面清晰,粒子间没有纳米 SiO₂ 粒子存在,说明 SiO₂ 粒子已包含在单体亚微液滴中。

果相吻合。

在 MMA 发散液中,当 MPS 加入量为 SiO₂ 重量的 10% 时,经过不同时间的改性处理,得到油相中纳米 SiO₂ 粒子与所加 SiO₂ 的质量百分比 (SE) 随改性时间的变化如图 2 所示.在不同 MPS 浓度下,经过 24 h 改性处理,得到纳米 SiO₂ 粒子的 SE 随 MPS 浓度的变化如图 3 所示。

由图 2 可见,随着改性处理时间的增加,粒子的包覆率逐渐增大,经 24 h 处理后,基本达到平衡值.这是由于接枝到 SiO₂ 粒子表面的偶联剂量随处理时间增加而增多,表面亲油性加强,因而逃逸到水相中 SiO₂ 粒子量逐渐减小,当处理时间足够长时,反应基本趋于完成.由图 3 可见,随着 MPS 用量的增大,粒子的包覆率逐渐增加,当 MPS 用量为 SiO₂ 重量的 10% 时,接近 100% 的 SiO₂ 粒

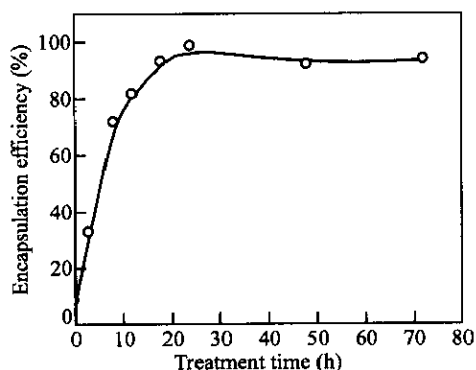


Fig. 2 Effect of treating time on encapsulation efficiency of silica

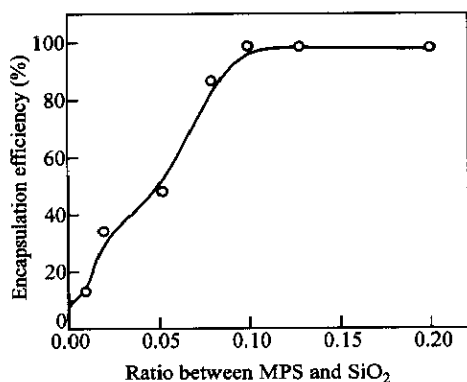
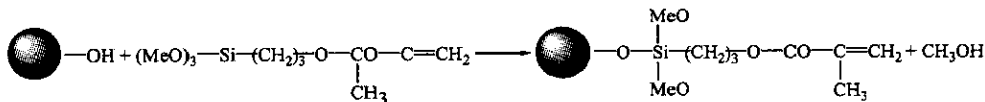


Fig. 3 Effect of MPS concentration on encapsulation efficiency of silica



子下, MMA 的细乳液聚合动力学曲线. 由图可见, 加入纳米 SiO_2 粒子, 对 MMA 细乳液聚合动力学影响不大, 聚合过程均表现出初始速率大, 转化率大于 60% 后, 聚合速率明显减小, 最终转化率为 80% 左右的特征.

将得到的改性细乳液, 经过 5h 细乳液聚合, 得到均匀分散的聚合产物. 在室温下放置 5 天, 未发现明显沉降. 纳米 SiO_2 在单体 MMA 的粒径分布如图 6 的曲线(a)、未经 MPS 改性的 SiO_2 的细乳液液粒径分布如曲线图(b)、经 MPS 改性的 SiO_2 的细乳液液粒径分布如曲线(c)以及经细乳液聚合后的粒径分布如曲线(d)所示. (b) 曲线中粒径为 30 nm 的峰, 认为是对应于分散于水相中的、有少量团聚的 SiO_2 粒子, 100 nm 左右峰对应于经细乳化后产生的单体亚微液滴. (c) 曲线无

子可以稳定保留在油相中, 且样品经超声处理后, 细乳液液分散均一、无沉降.

将未加 MPS 和加 MPS 的纳米 SiO_2 粒子的 MMA 分散液, 在 40℃ 下处理 24 h, 在 50℃ 下真空干燥 12 h 得到白色细粉末, 再用乙醇抽提 24 h、真空干燥后进行红外光谱表征, 得到图 4 结果.

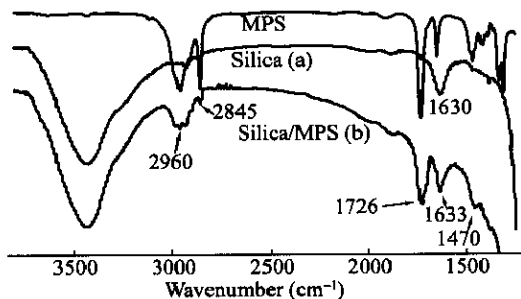


Fig. 4 Infrared spectra of MPS, extracted SiO_2 (a) and SiO_2/MPS (b)

图中经 MPS 处理后的 SiO_2 在 1726、2845 cm^{-1} 的吸收峰对应于 MPS 结构中所特有的 $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ 键结构^[9], 而未经 MPS 处理过的纳米 SiO_2 粒子在相应波长处的吸收不明显. 认为 MPS 通过如下所示的反应, 接枝到了纳米 SiO_2 粒子表面.

2.2 细乳液聚合

图 5 为存在改性 SiO_2 粒子和不存在 SiO_2 粒

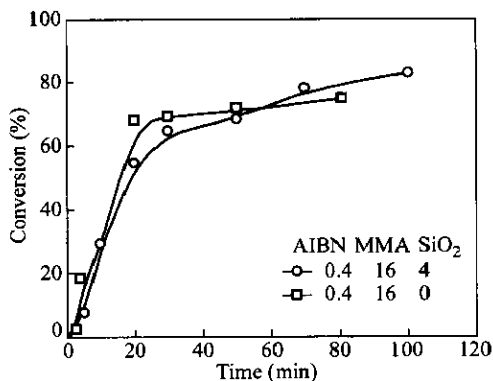


Fig. 5 Polymerization conversion versus time curves for MMA and MMA/nano- SiO_2 by mini-emulsion polymerization at 60℃

30 nm 峰, 同样佐证连续相中无 SiO_2 粒子存在, 在 100 nm 左右出现分布略宽的分布, 是由于 SiO_2

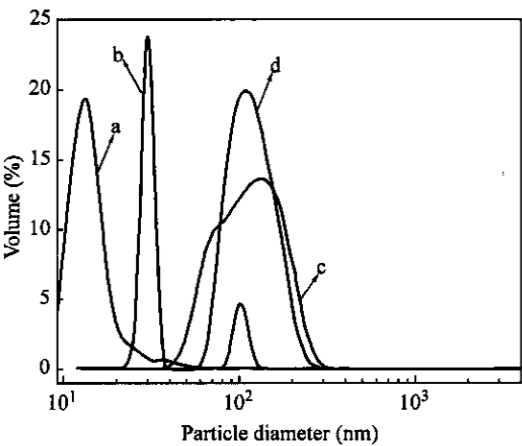


Fig. 6 Volume particle size distribution of the nano-SiO₂ dispersing in MMA (a), unmodified silica particles/MMA (b), modified silica particles/MMA (c), miniemulsion polymeric production (d)

粒子存在影响亚微液滴形成机理所致.经细乳液聚合,得到了平均体积粒径为 122 nm、分散稳定性良好的复合粒子.

图 7 分别为纯 MMA、含未改性纳米 SiO₂ 和含改性纳米 SiO₂ 的 MMA 细乳液聚合乳胶粒子的 TEM 照片.由图可见,纯 MMA 细乳液聚合得到的粒子表面光滑,球形度好;含未处理纳米 SiO₂ 的 MMA 细乳液聚合产物中只有少量的 SiO₂ 粒子附着在 PMMA 表面,且未能对聚合粒子形成完全包裹;由含经 MPS 处理纳米 SiO₂ 的 MMA 细乳液聚合产物的连续相清洁,无 SiO₂ 粒子存在,并且与 SiO₂ 粒子包裹在聚合物表面时的 TEM 照片(存在粗糙界面、核淡色壳深色的特点)形成了明显的区别^[10,11],因此可以认为大部分 SiO₂ 粒子已经被包裹在聚合产物中.

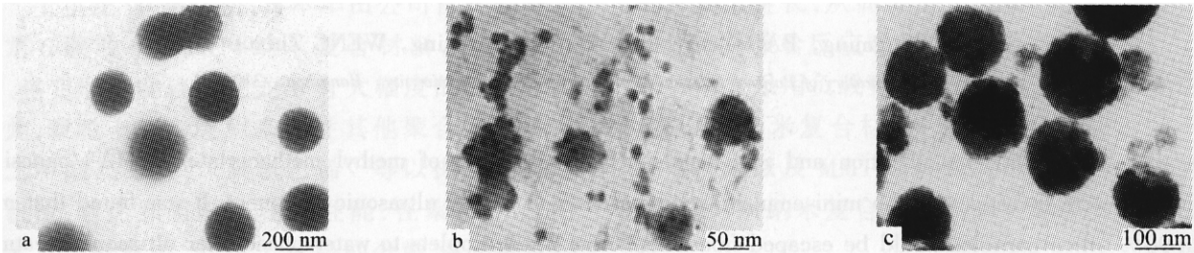


Fig. 7 TEM micrographs of latex particles prepared by pure MMA (a), MMA/unmodified-SiO₂ (b) and MMA/modified-SiO₂ (c) mini-emulsion polymerizations

Table 1 Distribution of silica particles and polymer in supernatant and sediment after centrifugation

Composite particles	Supernatant		Sediment		Gross weight rate of supernatant to sediment(g/g)
	Polymer	Silica	Polymer	Silica	
Without treatment	74.3 %	98.4 %	25.7 %	1.6 %	3.4
Treated	49.4 %	16.1 %	50.6 %	83.9 %	0.77

由含未改性和改性 SiO₂ 粒子的 MMA 细乳液聚合得到的胶乳,在 1.2×10^4 r/min 转速下离心 120 min 后分别得到上层清液和下层沉降物,干燥后再分别进行热失重分析,计算得到 SiO₂ 粒子和聚合物在清液和沉降部分中的重量百分比如表 1 所示.

由表可见,在未改性条件下,产物不易被离心

分离,而且有 98.4% 的 SiO₂ 粒子仍然分散于清液中,认为这部分 SiO₂ 粒子由于其本身所带电荷的静电作用,能稳定分散在水相中.而经 MPS 处理的聚合产物经高速离心后,有超过 83.9% 的 SiO₂ 粒子和超过一半的聚合物被离心沉降出来,认为这部分是包裹了较多 SiO₂ 粒子、密度相对较大的复合乳胶粒子.

REFERENCES

- 1 Shentu Baoqing(申屠宝卿), Gao Qibiao(高其标), Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2004, (4): 495 ~ 499
- 2 Asua J M. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1283 ~ 1346
- 3 Landfester K. *Top Curr Chem*, 2003, 227: 75 ~ 123
- 4 Erdem B, Sudol E D, Dimonie V, El-Aasser M S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 4419 ~ 4430
- 5 Erdem B, Sudol E D, Dimonie V, El-Aasser M S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 4431 ~ 4440
- 6 Erdem B, Sudol E D, Dimonie V, El-Aasser M S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 4441 ~ 4450
- 7 Bechthold N, Tiarks F, Willert M, Landfester K, Antonietti M. *Macromol Symp*, 2000, 151: 549 ~ 555
- 8 Hoffmann D, Landfester K, Antonietti M. *Magnetohydrodynamics*, 2001, 37: 217 ~ 221
- 9 Nakanishi K(中西香尔), Solomon P H(索罗曼). *Infrared Absorption Spectroscopy*(红外光谱分析 100 例). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1977. 32 ~ 35
- 10 Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. *Langmuir*, 2001, 17: 5775 ~ 5780
- 11 Bourgeat-Lami E, Lang J. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 197: 293 ~ 308

MINI-EMULSIFICATION AND MINI-EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE/NANOSILICA DISPERSION

QI Dongming, BAO Yongzhong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The mini-emulsification and mini-emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA)/nanosilica dispersion were investigated. The mini-emulsification was carried out by ultrasonic treatment. It was found that more than 90% silica particles would be escaped from submicron MMA droplets to water phase after ultrasonic treatment when MMA/unmodified silica dispersion was used. Almost all silica particles stably stayed in MMA droplets when silica particles were treated by 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS) coupling agent at 40°C for 24 h before being dispersed in aqueous phase. This was caused by the effective grafting of MPS onto silica particles, and the decrease of hydrophilicity of silica particles. Poly(methyl methacrylate)/nanosilica composite latex particles were prepared by mini-emulsion polymerization of silica-containing MMA using sodium lauryl sulfate (SDS) as the surfactant and hexadecane (HD) as the costabilizer. The composite latex particles were dispersed stably, the surfaces of composite latex were sleek and the silica particles could hardly be found in the water phase. It was considered that the silica particles had been encapsulated in the composite particles.

Key words Methyl methacrylate, Nanosized SiO₂, 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate, Mini-emulsification, Mini-emulsion polymerization