

·研究简报·

PMMA/PS 纳米复合材料的制备及分散相稳定性研究*

陈文萍 朱美芳** 朱俊峰 陈彦模

(纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料科学与工程学院 上海 200051)

关键词 纳米复合粒子, 纳米复合材料, 纳米相, 分散性, 团聚

纳米复合材料具有许多优异的性能,但是由于纳米粒子常常难以纳米尺寸均匀地分散在基体中,有时即使实现了纳米级分散,在后加工或应用过程中又会发生二次团聚,使得纳米材料的特性不能充分发挥.因此,要获得性能优异的纳米复合材料首先必须解决纳米材料在基体中的均匀、稳定分散问题.

研究人员通过溶胶-凝胶法^[1]、插层法^[2~4](包括原位插层聚合、溶液插层和熔融插层)、或将纳米粒子表面改性后与聚合物直接混合等方法,实现了无机纳米粒子在聚合物中的均匀稳定分散.而有机纳米高分子材料具有分子可设计性和结构可控性,在制备功能性纳米复合材料方面更具潜力.1999年,Kalinina^[5~9]等提出核壳复合粒子制备纳米复合材料的方法,并通过共聚在核聚合物中加入荧光性物质,制备出具有三维光学记忆存储功能的聚合物纳米复合材料.

从理论上讲,几乎所有能进行自由基聚合的单体都能用来制备聚合物复合粒子,而且通过不同的核、壳聚合物组合,或在核、壳聚合物中加入不同的官能团,可以制得各种性能的纳米复合材料.所以,通过核壳复合粒子制备纳米复合材料适用性广、且简单易行.但Kalinina等的研究只局限于将纳米复合粒子在高于壳聚合物玻璃化转变温度的条件下简单热压法成形.而实际上,无论是在制备还是在后加工过程中,大多数复合材料都要经受更为复杂的外场作用,如螺杆挤出、密炼机共混等,各种工艺参数(温度、压力、流动方式、流动速度、时间等)都可能影响纳米粒子在基体中的分散状态.除了加工条件,材料本身的特性(如纳米粒子与聚合物基体的相互作用、纳米粒子间的相

互作用,纳米粒子含量等),也直接影响纳米粒子在基体中的均匀稳定分散,进而影响复合材料的性能.因此,在复杂加工条件下,纳米相还能否均匀稳定地分散在聚合物基体中,是制备更具实用性的纳米复合材料的关键,而对此鲜见研究报道.

本课题首先通过种子乳液聚合制备出3种具有不同界面结构的高交联聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯(PMMA(HC)/PS)纳米复合粒子,他们均具有纳米尺寸的高交联度PMMA核,和足够厚的可以形成连续相的线性PS壳层.进而通过熔融加工制备出相应的块体纳米复合材料,并研究了纳米分散相的稳定性与复合粒子界面结构、加工条件的关系.

1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)和丙烯酸丁酯(BA),均为化学纯,使用前减压蒸馏提纯;引发剂为过硫酸钾(KPS),分析纯,直接使用;乳化剂为十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,直接使用;交联剂为二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA),分析纯;分散介质为去离子水.

2 纳米复合粒子制备

本研究所使用的纳米复合粒子采用二阶或三阶种子乳液聚合制备.所有的聚合反应均在装有搅拌器、冷凝器和氮气及单体加入装置的三颈瓶中进行.聚合前要用氮气吹扫,反应过程中通氮气保护.

首先制备高交联的PMMA纳米种子粒子(以EGDMA为交联剂,加入量为单体重量的23%).聚合温度80℃,搅拌速度250 r/min,反应2 h转化率即达98%.配方见表1.

* 2005-09-30 收稿,2006-02-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 20174003)资助项目; **通讯联系人, E-mail: zhunf@dhu.edu.cn

Table 1 Recipe and conditions for PMMA(HC) nano seed particles

Ingredients	Weight (g)
MMA	4.6
EGDMA	1.4
KPS	0.04
SDS	0.05
H ₂ O	100

取一定量种子乳液,加入去离子水稀释,并补加引发剂,制备复合粒子,聚合温度 70℃,搅拌速度 250 r/min.制备 PMMA(HC)/PS 复合粒子时,用微型计量泵以 8 mL/h 的速度恒速滴加 St 单体,单体滴加完后继续反应 4 h,即完成聚合;PMMA(HC)/PBA(LC)/PS 复合粒子时,则先加入少量 BA 和 EGDMA(重量比 8.5:1)混合物进行 PBA(LC)界面层的制备,反应 1 h 后再进行第三阶段聚合,以与第一种复合粒子相同的方法制备 PS 壳层;PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS 复合粒子时,则先依次加入 1 g 不同比例的 MMA/St 混合物,制备 P(MMA-St)梯度共聚物界面层,最后再以与第一种复合粒子相同的方法制备 PS 壳层,配方见表 2.

Table 2 Recipes for the second and third stage synthesis of the nano composite particles

Ingredients	PMMA (HC)/PS	PMMA (HC)/ PBA (LC)/PS	PMMA (HC)/ P(MMA- St)/PS
	PMMA (HC)/PS	PMMA (HC)/ PBA (LC)/PS	PMMA (HC)/ P(MMA- St)/PS
Stage 2			
Seed latex from stage 1(g)	78	78	78
H ₂ O(g)	242	242	242
KPS(g)	0.2	0.2	0.2
St(g)	40	-	-
MMA/St (4:1, weight ratio)(g)	-	-	1
MMA/St (3:2, weight ratio)(g)	-	-	1
MMA/St (2:3, weight ratio)(g)	-	-	1
MMA/St (1:4, weight ratio)(g)	-	-	1
BA/EGDM (8.5:1, weight ratio)(g)	-	4	-
Stage 3			
St(g)	-	36	36

3 纳米复合粒子的尺寸及形态结构

纳米复合粒子的尺寸及其分布采用动态光散射法(DLS, Malven zetasizer nano-zs)表征.形态结构采用透射电镜(TEM, Hitachi-800)表征,PMMA(HC)种子粒子采用磷钨酸负染,纳米复合粒子经四氧化钌(RuO₄)选择性染色.

图 1 表明,在二阶聚合和三阶聚合过程中乳胶粒子的尺寸始终随时间增长,这说明二阶聚合和三阶聚合反应生成的是复合粒子,二阶或三阶单体没有单独生成小的次级粒子.图 2 的电镜照片也说明了这点.

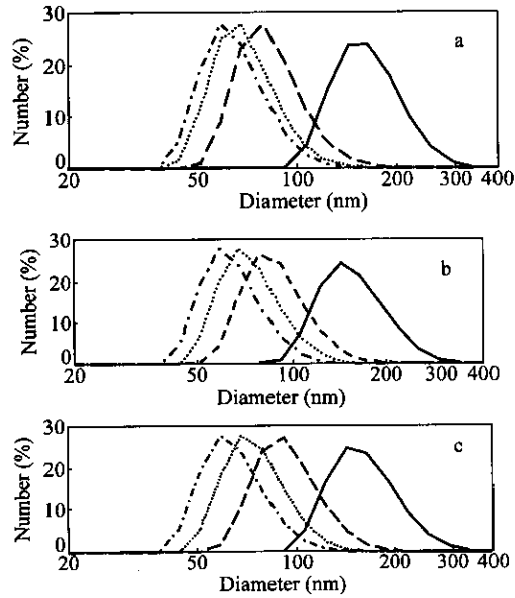


Fig. 1 Size development of the particles during their synthesis process
a) PMMA(HC)/PS; b) PMMA(HC)/PBA(LC)/PS; c) PMMA(HC)/P(MMA-co-St)/PS
..... PMMA(HC)seed particles; Composite particles(1 h);
----- Composite particles(3 h); —— Composite particles(13 h)

虽然孙培勤^[10]等曾预测 PMMA/PS 复合粒子的热力学稳定结构为反相核壳结构.但正如 Sundberg^[11~13]和 Chen^[14,15]等指出的热力学因素决定复合粒子的稳定结构,动力学因素决定实现稳定结构的难易程度,即各种聚合条件(二阶单体加入方式、二阶单体转化率、种子粒子的交联度等)影响复合粒子的实际结构.图 2 的电镜照片表明,本实验中 PMMA(HC)/PS 纳米复合粒子的形态结构由三明治或半球状结构,最终发展为雪人状,这是界面张力和交联的种子粒子弹性能共同作用的结果.当纳米复合粒子中存在低交联度 PBA(LC)界面层时,其形态由最初的半球状和三明治混合结构,最后发展为正向核壳结构,这可能是由于低交联界面层的存在有利于更多 St 接枝在种子粒子表面,从而降低了 PMMA 和 PS 之间的界面张力.当 PMMA 和 PS 之间存在梯度共聚物 P(MMA-St)时,进一步降低了 PMMA 和 PS 之间的界面张力,因而 PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS 纳米复合粒子始终具有完美的核壳结构.

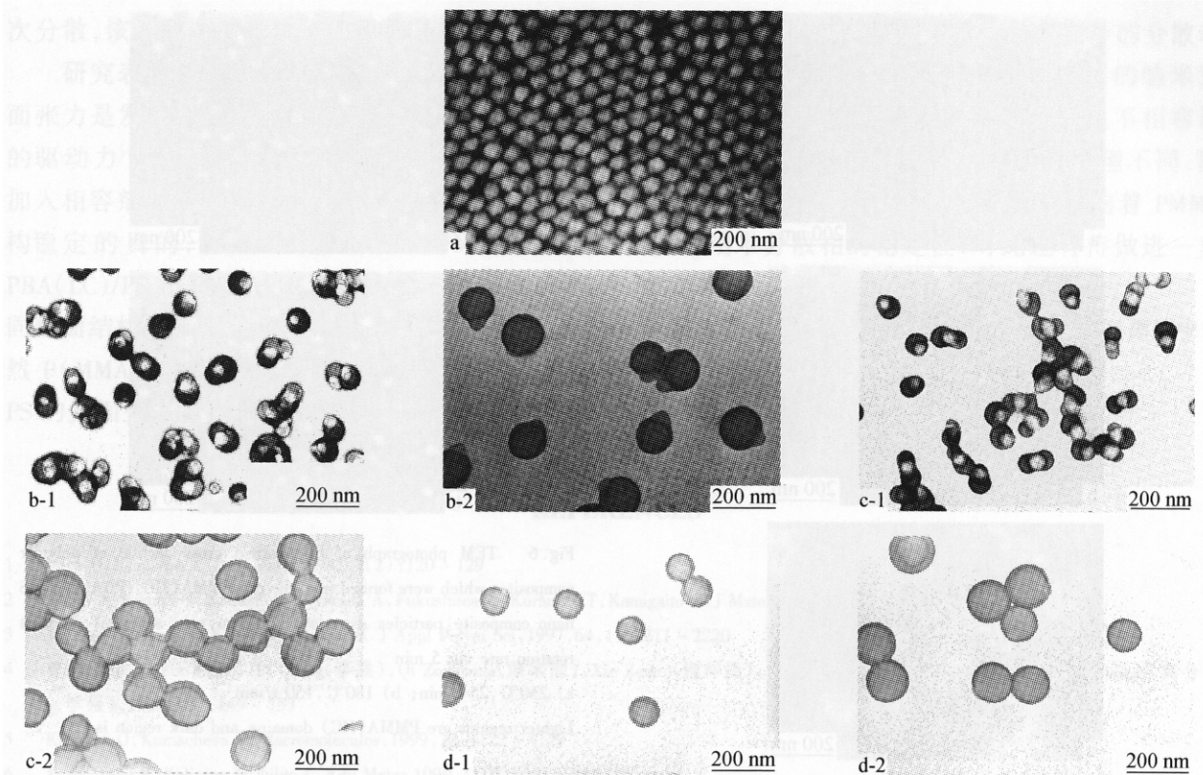


Fig.2 TEM photographs of latex particles
a) PMMA(HC) seed particles; b-1) and b-2) are respectively the interim and final morphology of PMMA(HC)/PS composite particles; c-1) and c-2) are respectively the interim and final morphology of PMMA(HC)/PBA(LC)/PS composite particles; d-1) and d-2) are respectively the interim and final morphology of PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS composite particles

4 纳米复合材料中分散相的稳定性

为了研究不同加工条件下,纳米复合材料中分散相的稳定性,采用两种方法制样.一是先将干燥后的纳米复合粒子在 210℃,5 min,100 KPa 的压力下模压成块体纳米复合材料,然后放入真空烘箱,经 210℃热处理 2 h,再迅速冷却至室温.二是将干燥后的纳米复合粒子经微型双螺杆在不同剪切条件下熔融挤出(实验中通过改变螺杆转速改变剪切强度,同时为减小高剪切速率下熔体切力变稀、粘度明显下降的影响,在螺杆转速至 150 r/min 时将熔体温度降到 180℃),并迅速冷却至室温.

将上述方法制备的纳米复合材料样品制成超薄切片(约 70 nm),经四氧化钌(RuO₄)做选择性染色后,在透射电镜下观察纳米粒子在基体中的分散情况.

图 3 表明,尽管 3 种复合粒子的形态和界面结构不同,经简单模压后,纳米粒子均能均匀地分布在壳层聚合物形成的连续相中.但将这些纳米复合材料于真空条件下,保持静态熔融 2 h 后,发现 PMMA(HC)纳米粒子在 PMMA(HC)/PS 和 PMMA(HC)/PBA(LC)/PS 复合材料中仍能保持均匀分散,在 PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS 纳米复合材料中却发生了明显团聚(见图 4).

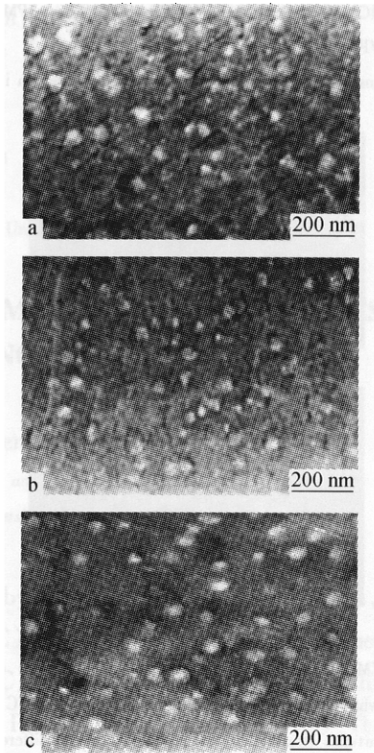


Fig.3 TEM photographs of the stained cross section of bulk polymer composites which were moulded from the dry compact of latex composite particles
a) PMMA(HC)/PS; b) PMMA(HC)/PBA(LC)/PS; c) PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS
Lighter regions are PMMA(HC) domains, and dark region is PS.

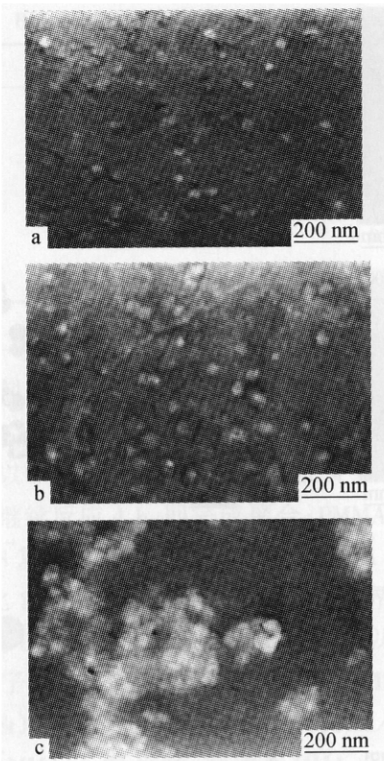


Fig.4 TEM photographs of the stained cross section of the same polymer composites as Fig. 3 which were annealed under vacuum at 210℃ for 2 h
a) PMMA(HC)/PS; b) PMMA(HC)/PBA(LC)/PS; c) PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS
Lighter regions are PMMA(HC) domains, and dark region is PS.

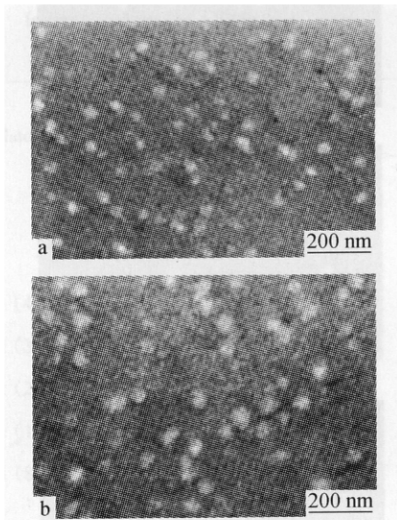


Fig.5 TEM photograph of the stained cross section of polymer composites which were formed from the dry PMMA(HC)/PS latex composite particles extruded by micro twin screw at different rotation rate *via* 5 min
a) 210℃, 25 r/min; b) 180℃, 150 r/min
Lighter regions are PMMA(HC) domains, and dark region is PS.

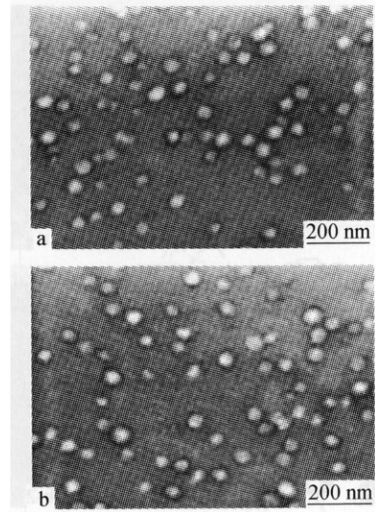


Fig.6 TEM photograph of the stained cross section of polymer composites which were formed from the dry PMMA(HC)/PBA(LC)/PS nano composite particles extruded by micro twin screw at different rotation rate *via* 5 min
a) 210℃, 25 r/min; b) 180℃, 150 r/min
Lighter regions are PMMA(HC) domains, and dark region is PS.

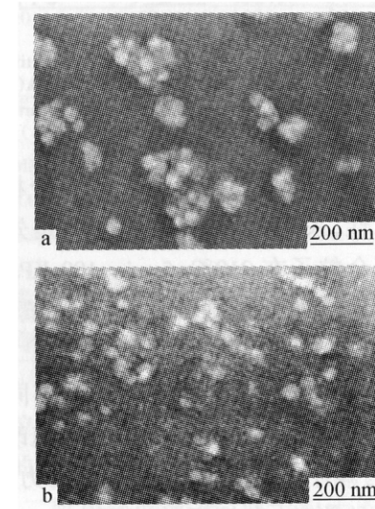


Fig.7 TEM photograph of the stained cross section of polymer composites which were formed from the dry PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS nano composite particles extruded by micro twin screw at different rotation rate *via* 5 min
a) 210℃, 25 r/min; b) 180℃, 150 r/min
Lighter regions are PMMA(HC) domains, and dark region is PS.

图 5、图 6 表明,不论在低剪切作用还是在高剪切作用下,在 PMMA(HC)/PS 和 PMMA(HC)/PBA(LC)/PS 复合材料中,PMMA(HC)纳米粒子在基体中始终能保持均匀稳定的分散.但图 7 表明,剪切作用的变化对 PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS 复合材料却产生明显不同的影响,即低剪切会诱导纳米粒子的团聚,而足够高的剪切强度又使其再

次分散,该体系中纳米粒子的团聚是软团聚。

研究表明,不相容聚合物二元共混体系中,表面张力是发生相分离,促使分散相团聚、尺寸变大的驱动力^[16]。在制备聚合物共混物时,常常通过加入相容剂以达到降低界面张力、保持分散相结构稳定的目的。在 PMMA(HC)/PS、PMMA(HC)/PBA(LC)/PS 和 PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS 3 种不同界面结构纳米复合粒子制备的复合材料中,虽然 P(MMA-St)梯度共聚物在降低 PMMA(HC)与 PS 的界面张力方面最为有效(复合粒子的形态结

构即证明了这点),但该体系中纳米粒子的分散却并不稳定。这说明在纳米复合粒子制备的纳米复合材料中,纳米粒子的团聚机理与普通不相容聚合物二元共混体系中分散相的团聚机理不同。除了界面张力外,还存在其它作用力影响着 PMMA(HC)纳米分散相的稳定性。对此还有待做进一步的研究。

致谢 感谢东华大学分析测试中心阎捷在 TEM 测试中给予的大力支持。

REFERENCES

- 1 Levy D, Esquivias L. *Adv Mater*, 1995, 7(2): 120 ~ 129
- 2 Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. *J Mater Res*, 1993, 8: 1179 ~ 1184
- 3 Jimenez G, Ogata N, Kawai H, Ogihara K. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64, 11: 2211 ~ 2220
- 4 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能), Xie Zemin(谢泽民), Wang Jinting(王金亭). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1998, (2): 149 ~ 153
- 5 Kalinina O, Kumacheva E. *Macromolecules*, 1999, 32: 4122 ~ 4129
- 6 Kumacheva E, Kalinina O, Lilge L. *Adv Mater* 1999, 11(3): 231 ~ 234
- 7 Kalinina O, Kumacheva E, Siwick B, Miller R J D. *Polym Mater Sci Eng*, 2000, 83: 450
- 8 Kalinina O, Kumacheva E. *Chem Mater*, 2001, 13(1): 35 ~ 38
- 9 Siwick B J, Kalinina O, Kumacheva E, Miller R J D, Noolandi J. *J Applied Physics*, 2001, 90(10): 5328 ~ 5334
- 10 Sun Peiqing(孙培勤), Zhao Ke(赵科), Liu Dazhuang(刘大壮). *Adhesion(粘接)*, 2001, 22(4): 18 ~ 21
- 11 Winzor C L, Sundberg D C. *Polymer*, 1992, 33(18): 3797 ~ 3810
- 12 Durant Y G, Sundberg D C. *Macromolecules*, 1996, 29: 8466 ~ 8472
- 13 Durant Y G, Sundberg E J, Sundberg D C. *Macromolecules*, 1997, 30: 1028 ~ 1032
- 14 Chen Y C, Dimonie V, El-Aasser M S. *J Applied Polymer Science*, 1991, 42: 1049 ~ 1063
- 15 Chen Y C, Dimonie V, El-Aasser M S. *Macromolecules*, 1991, 24: 3779 ~ 3787
- 16 Jones R A L, Richards R W. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 127 ~ 290

THE STUDY ON THE PREPARATION OF PMMA/PS NANOCOMPOSITES AND THE DISPERSION STABILITY OF NANO PHASE IN MATRICES

CHEN Wenping, ZHU Meifang, ZHU Junfeng, CHEN Yanmo

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051)

Abstract Three kinds of nano composite particles were synthesized by seeded emulsion polymerization, which are high crosslinking poly(methyl methacrylate)/polystyrene (PMMA(HC)/PS), high crosslinking poly(methyl methacrylate)/low crosslinking poly(butyl acrylate)/polystyrene PMMA(HC)/PBA(LC)/PS and high cross-linking poly(methyl methacrylate)/poly(methyl methacrylate-styrene)/polystyrene(PMMA(HC)/P(MMA-St)/PS). Then the dry particles were molded or extruded to obtain the corresponding nanocomposites. Furthermore, the dispersion stability of nano phases in matrices was investigated during their processing. The results show that the coalescence mechanism of nano phase in these composites is different from that of binary immiscible polymer blends.

Key words Nano composite particle, Nanocomposite, Nano phase, Dispersion, Coalescence