

纳米级功能聚苯乙烯粒子组成研究

陈 龙 闫卫东 朱美芳** 陈彦模

(纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料学院 上海 200051)

Adler H.J.

(德国德累斯顿工业大学大分子及纺织化学研究所 德累斯顿 01069 德国)

摘 要 以聚过氧化物(PPX)为引发剂和乳化剂制备纳米级聚苯乙烯粒子.采用溶解溶胀法、红外光谱(IR)、差示扫描量热分析(DSC)、薄层色谱分离(TLC)等测试手段对所制备聚苯乙烯(PS)粒子的化学组成及其结构进行了研究.结果发现 PS 纳米粒子主要由含有一定量未分解过氧化基团的 PS-PPX 交联大分子组成,为进一步制备具有特殊性能的核/壳结构高聚物奠定了基础.

关键词 交联, 聚苯乙烯, 纳米级

核/壳结构聚合物是近 20 年来发展起来的一种新型聚合物^[1,2],它既不同于无规共聚物,又不同于聚合物共混物,在涂料、胶粘剂、涂层方面具有广泛的应用,此外,在橡胶增韧、脆塑料增塑方面也有一定的应用^[3,4].核/壳聚合物通常采用种子乳聚技术制备,它是用一种单体或几种单体先制得种子粒子,然后再加入另一种单体在种子粒子上进行第二阶段的聚合,最终制得硬壳软核或软壳硬核的聚合物.传统的核/壳聚合物存在许多不足,如核与壳之间的作用力较弱、壳层无官能团、与给定基材(纤维、薄膜、有机或无机物料等)的粘着力不强等缺点.针对核/壳聚合物的这些缺点与不足,科学工作者做了许多研究工作,希望获得某些性能的改善^[5-9].本文所制备聚苯乙烯是一种官能化的交联聚苯乙烯粒子,它是对传统聚苯乙烯核的改性,目的是在进行第二阶段的聚合时,利用这些官能团与壳层单体的反应,增强核与壳之间的作用力,再者交联聚苯乙烯自身有许多独特的性能(如高熔点、高强度等),这可使最终制得核/壳聚合物用于特殊环境或作为一种特殊改性剂来改性其它材料.本文采用多种测试手段对

改性聚苯乙烯的组成和结构进行了研究,证明用该法制得的聚合物确为功能化(带有可反应基团)的交联聚苯乙烯.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St),分析纯试剂,经减压蒸馏除去阻聚剂;聚过氧化物(PPX),合作单位提供,由马来酸酐和 5-叔丁过氧化基-5-甲基-1-己烯-3-炔共聚而成,聚合采用溶液聚合法,引发剂为过氧化苯甲酰,反应温度为 60℃;乙酸乙酯(EA)、氢氧化钠(NaOH)为分析纯试剂;四氢呋喃(THF)、硅胶 G、三氯甲烷(CHCl_3)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SO}_4\text{Na}$)均为化学纯试剂.

1.2 聚苯乙烯的合成

常规 PS(样品代号 P0)采用乳液聚合法制备;新型 PS(样品代号 P1)采用间歇聚合法制备,反应以 PPX 的 NaOH 水溶液为引发剂兼乳化剂,反应温度为 90℃,搅拌速率 500 rpm,单体苯乙烯一次加入.具体配方及聚合条件见表 1.

Table 1 Recipes for Latex P0 and P1

Sample no	Reaction way	Reaction temp	Stir speed (rpm)	St (g)	PPX (g)	NaOH (g)	DI H ₂ O (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	C ₁₂ H ₂₃ SO ₄ Na (g)
P0	B	70℃	270	65	-	-	95	0.15	3.0
P1	B	90℃	600	45	10	2.68	95	-	-

* 2000-03-20 收稿,2000-09-18 修稿;** 通讯联系人

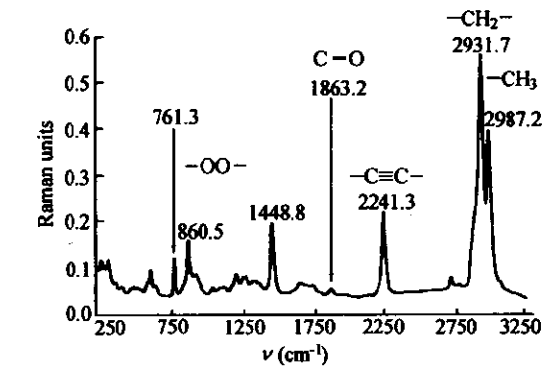


Fig. 3 Raman spectrum of PPX in solid state

Table 2 Solubility of samples

Sample	Solvent	Weight of sample (mg)	Weight of solvent (mL)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (h)	Solubility
P1	THF	50	10	20	24	Swelled
	THF	50	10	70	3	Swelled
P0	THF	250	50	70	1	Dissolved
PPX	THF	250	50	20	0.16	Dissolved

2.2.3 红外光谱分析 为了进一步证实 2.2.1 理论分析结果,对 P1 进行了红外光谱分析.图 4 为 P1、PPX 和 P0 红外光谱图,这里 P1 在 70℃ 下经四氢呋喃处理 3h,以确保游离的 PPX 和未交联的 PS 均被溶掉.

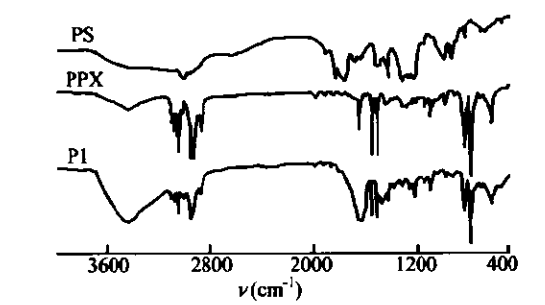


Fig. 4 IR spectra of samples for PPX,PS and P1

从图上可以看出,在 P1 红外光谱图谱上,有 PPX 的基团 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的特征吸收峰出现,峰值分别为 1245 cm^{-1} 和 2239 cm^{-1} ;也有常规 PS 的八个特征吸收峰出现,峰值分别为 3084 cm^{-1} 、 3063 cm^{-1} 、 3028 cm^{-1} 、 2978 cm^{-1} 、 2922 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 、 541 cm^{-1} .这进一步说明 P1 主要由交联聚苯乙烯组成.

2.2.4 DSC 分析 图 5、图 6 分别为 PPX 及 P1 的 DSC 图谱,这里 P1 在 70℃ 下经四氢呋喃处理

2.2.2 溶解溶胀分析 由于交联聚合物在溶剂中不溶解而呈溶胀,所以通过溶解溶胀法可鉴别聚合物是否交联.本文为了证实 P1 确实是交联聚苯乙烯,设计了溶解溶胀实验 1.4、1.5 和 1.6,具体实验结果如表 2 所示.从表中可以看出,常温下 PPX 在四氢呋喃中全部溶解,常规 PS 粒子(P0)在 70℃ 下恒温 1 h 也全部溶解,但在常温 and 高温时,P1 均呈溶胀.这表明本文制得试样主要由交联聚苯乙烯组成,也证明 2.2.1 理论分析的合理性.

3 h,以确保游离的 PPX 和未交联的 PS 均被溶掉.从图 5 上可以看出,在 180℃ 附近有过氧化基团分解的吸热峰.从图 6 上可以看到,在 180℃ 附近也有一个吸热峰.这就说明 P1 分子链上含有未反应的过氧化基团.因此以 P1 为核制备核/壳聚合物时,这些未分解的过氧化基团将会分解,继

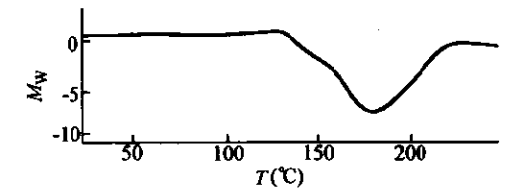


Fig. 5 DSC curve of PPX

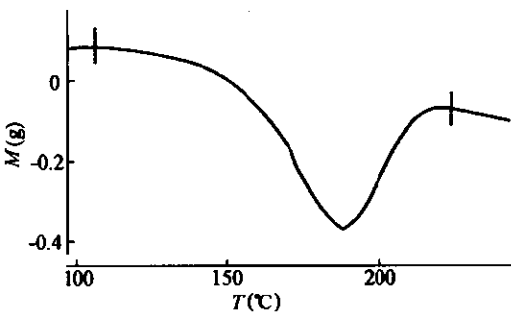


Fig. 6 DSC curve of P1

续引发反应,使最终制得聚合物核与壳之间以化学键连接,而不是以分子间作用力连接.

2.2.5 TLC 分析 由 2.2.2、2.2.3 和 2.2.4 分析结果可知,P1 主要由官能化的交联聚苯乙烯组

成,其它的组分还未知.因此本文采用 TLC 实验对 P1 在 70℃ 下经四氢呋喃处理 3 h 的余液进行了分析,样品配制如表 3 所示,具体的分离情况如图 7 所示.

Table 3 Recipe for TLC preparation

Sample no	Sample name	Solvent	Concentration(g/L)	Solubility	Remarks
1 #	P0	THF	5	Dissolved	
2 #	P1	THF	Unknown	Partly dissolved	Taking solution
3 #	PPX	THF	5	Dissolved	

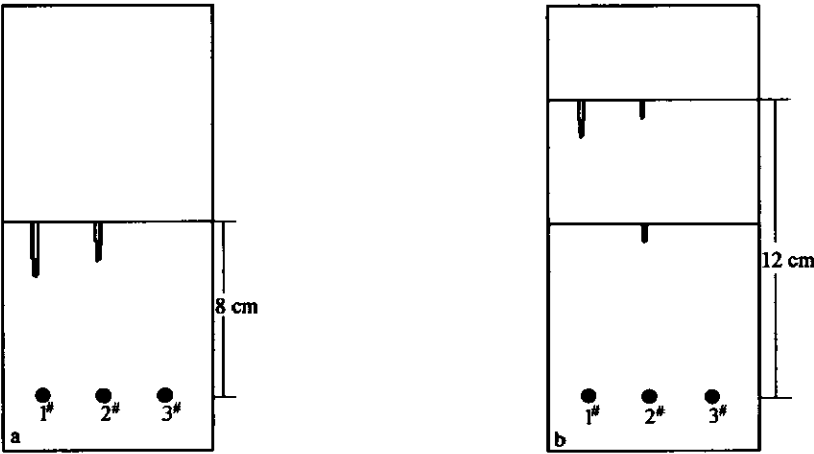


Fig. 7 Developing result for TLC analysis of sample 1 #、2 #、3 #
a)The first stage; b)The second stage

从图 7 可看到,在 TLC 展开的第一阶段,1 # 和 2 # 样品均有物质扩散到 8 cm 处.说明 2 # 样品中可能含有未交联未接枝的 PS 或者这两种物质都有,这是因为在体积比为 84:16 的四氯化碳和乙酸乙酯的混和液这种展开剂中,PS 和 PS 的接枝物均会扩散到 8 cm;在 TLC 展开的第二阶段,1 # 样品全部扩散到 12 cm 处,2 # 样品部分扩散到 12 cm 处,部分停留在了 8 cm 处,说明 2 # 样品中一定含有一定量的未接枝且未交联的 PS 和一定量的 PS 的接枝物.这是因为在三氯甲烷这种展开剂中,PX 的接枝物是不扩散的,而 PS

会扩散到 12 cm 处.PS 的接枝物含量和成份分析有待进一步研究.

粒径测定及形态结构分析结果表明,所合成的高聚物粒子 P1 为纳米级粒子,粒径为 63.5 nm 左右;P1 中的主要成份是 PS 与 PPX 反应生成的交联结构聚合物;P1 分子链上含有未分解的过氧化基团,为进一步进行第二阶段聚合奠定了基础.

致谢 感谢德国德累斯顿工业大学提供原料 PPX,感谢 Puschkle 博士、Pich 博士在聚合方面的大力帮助.

REFERENCES

- 1 Wang Yanxiang(王艳祥), Ma Rongtang(马荣堂), Jiang Zhenhua(姜振华), Kou Xichun(寇喜春), Zhang Limei(张丽梅). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料与工程), 1999, (1): 64~67
- 2 Ignac Capek, Pavol Potisk. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33: 1675~1683
- 3 Guyot A, Tauer K. Adv Polym Sci, 1994, 111: 43~65
- 4 Pichot C, Charleux B. Macromol Symp, 1994, 88: 71~87
- 5 Zhu Meifang, Adler H J, Chen Yanmo, Tang Zhilian. Journal of China Textile University(Eng Ed), 1999, 16(2): 11~15
- 6 Segal Dimonie V L, El-aasser M S, Soskey P R, J Appl Polym Sci, 1995, 58: 401~417
- 7 Nuyken O, Bayer R, Billig-Peters W, Voit B, Yang D, Rubber and Plastics, 1994, 47(12): 903~909
- 8 Llauro M F, Petiaud R, Hidalgo M. Macromol Symp, 1995, 92: 71~81
- 9 Min T I, Klein A, El-aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, 1983, 21: 2845~2861

STUDY ON CROSSLINKED NANOMETER-SIZE PS LATEX PARTICLES

CHEN Long, YAN Weidong, ZHU Meifang, CHEN Yanmo

(State key Lab for Modification of Polymer materials & Chemical Fibers, Dong Hua University, Shanghai 200051)

Adler H. J.

(Institute of Macromolecular Chemistry & Textile Chemistry, Dresden University of Technology, Dresden 01069 Germany)

Abstract In the synthesis process of nanometer-size PS particles, functional polyperoxides(PPX) was used as an inisurf. The chemical composition and the structure of nanometer-size PS particles wese studied carefully by differential scanning calorimetry, thin-layer chromatography, solubility measurement, infrared spectrum etc. It was found that the product is predominantly composed of PS-PPX crosslinked polymer with trace of un-reacted peroxo-groups on its chains.

Key words Polystyrene, Crosslinked polymer, Nano-structure