

微悬浮聚合法制备的 PA/MPS-SiO₂ 接枝复合胶粒的溶胀性能研究

王 振,雷中秋,潘忆乐,曹志海,戚栋明

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘 要:以原位微悬浮聚合法所制的微米级聚丙烯酸酯 PA/MPS 偶联改性 SiO₂ (PA/MPS-SiO₂) 接枝复合胶粒为研究对象,利用自带热台的 3D 视频显微系统在线观察复合胶粒在良溶剂中的尺寸变化情况,并结合索氏抽提实验所测复合胶粒凝胶率的结果,评估复合胶粒的溶胀性能。考察复合胶粒的 SiO₂ 粒子含量、SiO₂ 表面 MPS 偶联密度等因素对其溶胀行为的影响,结果表明接枝复合胶粒中存在以接枝 SiO₂ 粒子为交联点的立体网络结构,这是决定接枝复合胶粒溶胀性能的关键因素。

关键词:微悬浮聚合;复合胶粒;溶胀行为;交联结构

中图分类号: O641-33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 04-0480-05

0 引 言

采用硅烷偶联剂锚固修饰无机粒子的原位非均相聚合方法制备有机/无机复合胶粒是当前复合材料研究中的一个热点,所制胶粒通常具有复合程度高、结构可控性强、功能多样等特点,因而以这种方法制备复合胶粒已广泛应用于纺织、机械、医药等领域^[1-2]。

考察聚合物胶粒溶胀行为是研究高分子材料结构和性能的一种重要方式^[3],了解分子尺度的溶胀过程为理解聚合物材料交联结构提供了重要途径。根据 Flory-Rehner 理论,溶胀度是聚合物和溶剂混合熵的平衡,通过高分子链构象数减少引起的熵变,使聚合物发生膨胀。溶胀过程背后的驱动力已经得到了充分的研究^[4-5],新建立的模型对聚合物-溶剂相互作用的复杂过程也进行了详细介绍^[6-7]。Valentin 等^[8]通过平衡溶胀试验测试了天然橡胶的交联密度,与质子核磁共振光谱得到的结果比较,发现平衡溶胀试验是测定橡胶网络交联密度的一个简单可行的方式。Lee 等^[9]利用溶剂溶胀激活聚合物网络中的机械响应性聚合物,在分子水平上研究了

机械力的产生。虽然目前对聚合物体系溶胀行为的研究较为完整、深入,但由于微米级有机/无机接枝复合胶粒尺寸较小,无法像橡胶、水凝胶一样可以通过其在有机溶剂中的质量变化来评估其交联程度,从而导致溶胀技术无法在微米级有机/无机接枝复合胶粒领域中广泛应用。

本文课题组前期已分别通过微悬浮^[10]、乳液^[11]、细乳液^[12]等原位非均相聚合制得了一系列具有不同粒径和接枝交联程度的微纳米级 PA/SiO₂ 复合胶粒。其中微悬浮聚合是在悬浮聚合基础上发展起来的一种较新型聚合方法,该聚合方式成核机制简单、体系稳定、可控性强、聚合产物粒径较大易显微观测、容纳无机粒子能力强,从而为研究非均相聚合产物溶胀行为和交联结构提供了较为理想的研究对象。

本文将以前述原位微悬浮聚合制备的微米级 PA/SiO₂ 复合胶粒为对象,利用自带热台的 3D 显微镜观察复合胶粒在有机溶剂中的溶胀行为,并结合胶粒凝胶率,考察 SiO₂ 粒子含量、SiO₂ 表面偶联密度等因素对复合胶粒溶胀性能的影响,进而分析有机/无机接枝复合胶粒的内部交联结构。

收稿日期:2016-10-13 网络出版日期:2017-01-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51273182)

作者简介:王 振(1991-),男,山东菏泽人,硕士研究生,主要从事纺织化学品的合成方面的研究。

通信作者:戚栋明,E-mail:dongmingqi@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要试剂

单体丙烯酸丁酯(BA,天津市博迪化工有限公司)、甲基丙烯酸甲酯(MMA,天津市博迪化工有限公司),经提纯后使用;实验室通过 Stober 法制得二氧化硅(SiO₂)的单体分散液,平均粒径为 30 nm;硅烷偶联剂 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS,美国 Acros Organics 公司)、氢氧化钠(NaOH,天津市永大化工试剂有限公司)、氯化钠(NaCl,天津市百世化工有限公司)、氯化镁(MgCl₂,上海凌峰化学试剂有限公司)、过氧化苯甲酰(BPO,Aladdin Chemistry 公司)、十二烷基硫酸钠(SDS,Aladdin Chemistry 公司)、水相阻聚剂亚硝酸钠(NaNO₂,杭州高晶精细化工有限公司)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,杭州高晶精细化工有限公司)等,均为分析纯。

1.2 SiO₂ 表面的偶联改性

在纳米 SiO₂ 乙醇分散液中加入一定量的硅烷偶联剂 MPS,在 40 ℃ 水浴下磁力搅拌反应 48 h,得到 MPS 偶联改性 SiO₂ 的乙醇分散液(MPS-SiO₂),再在旋转蒸发器中通过介质置换制得 SiO₂ 单体分散液。^[13]

1.3 微悬浮聚合制备 PA/MPS-SiO₂ 复合胶粒

称取一定量的水、氢氧化钠、氯化钠组成 A 相,一定量的水、氯化镁、1% 的 SDS 水溶液以及水相阻聚剂亚硝酸钠混合组成 B 相,利用蠕动泵将 B 相以 70 滴/min 的速度逐滴滴加到 A 相中,再将体系 pH 值调到 10,生成泥沙状的氢氧化镁,作为分散剂^[14]。将之与由 MPS 改性 SiO₂ 的单体分散液、引发剂组成的油相混合,在 10000 r/min 条件下剪切 3 min,然后,将剪切后的悬浮液倒入四口烧瓶,在 N₂ 环境下 70℃ 反应 10

h,80℃ 熟化 1 h,得到聚合产物。用盐酸对聚合产物进行多次搅拌洗涤、抽滤去除聚合产物表面附着的氢氧化镁,最终得到 PA/MPS-SiO₂ 复合胶粒。

基础配方:SiO₂,0.5 g;MPS,0.05 g;MMA,64 g;BA,16 g;BPO,1.5 g;H₂O,200 g;Mg(OH)₂,8.7 g;SDS,0.075 g;NaNO₂,0.15 g。

1.4 分析与表征

采用英国 Malvern 公司产 Mastersizer-2000 微米激光粒度仪,测定微悬浮聚合体系中分散相的尺寸;采用日本 Hitachi 公司产 S4800 型冷场发射扫描电镜(FESEM)观察微悬浮聚合产物的形貌;采用热台进行 60℃ 恒温控制,在美国 HIROX 公司产 KH-7700 型三维视频显微镜下观察复合胶粒在 DMF 中的形态变化过程,并利用其自带软件计算变化过程中胶粒的投影面积;采用索氏抽提器对酸洗后的复合胶粒进行 72 h 的抽提,以完全除去其中的非接枝聚合物。并按公式算得复合微球的凝胶率(凝胶率/%=不可抽提部分聚合物的质量/加入聚合物的总量×100)。

2 实验结果与讨论

2.1 微悬浮聚合所制 PA/MPS-SiO₂ 复合胶粒的形貌

由本文课题组前期实验^[15]已知,随着 SiO₂ 改性程度(MPS/SiO₂)的逐渐提高,SiO₂ 表面 MPS 偶联密度逐渐增加,MPS 偶联效率逐渐降低。本实验通过改变无机粒子含量等条件,制得了一系列 SiO₂ 含量、偶联密度和游离 MPS 量不同而粒径相近的 PA/MPS-SiO₂ 接枝复合胶粒。相应的合成条件和胶粒特性见表 1,其中,不同 SiO₂ 含量复合胶粒的粒径分布和电镜照片如图 1 所示。

表 1 PA/MPS-SiO₂ 复合胶粒的凝胶率、粒径大小及其分布

序号	SiO ₂ 含量/%	偶联密度 /(μmol·(m ² ·SiO ₂) ⁻¹)	偶联 MPS /%	游离 MPS/%	MPS 总量/%	粒径/μm	凝胶率/%
1	0	0	0	0	0	11.2	0
2	1.10	1.44	0.028	0	0.028	10.8	0
3	1.10	2.97	0.063	0	0.063	11.0	18.4
4	1.10	3.52	0.076	0	0.076	11.0	22.4
5	1.10	3.66	0.083	0	0.083	11.2	30.2
6	1.15	1.44	0.065	0	0.065	11.0	18.2
7	2.05	1.44	0.115	0	0.115	12.0	35.2
8	1.15	1.44	0.028	0.037	0.065	11.0	18.8
9	1.15	2.24	0.046	0.043	0.091	11.0	27.4
10	1.15	2.97	0.063	0.066	0.129	11.1	32.9
11	1.15	3.52	0.076	0.119	0.195	11.5	39.0
12	1.15	3.66	0.083	0.177	0.260	12.2	47.4

注:SiO₂ 含量相对于合成产物质量,MPS 含量相对于单体总质量。

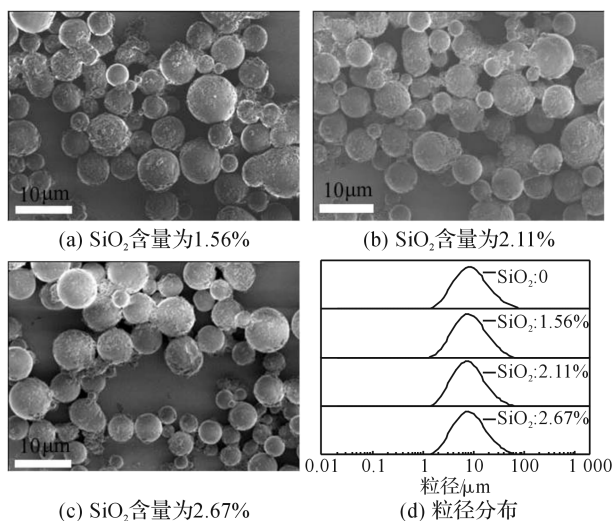


图1 不同 SiO₂ 含量复合胶粒的 SEM 照片
以及粒径分布

从图1可以看出,通过微悬浮聚合可制得大量球形度好、粒径分布较窄的微米级复合胶粒。且随着无机粒子含量的提高,复合胶粒的尺寸变化不大,平均粒径均在 10 μm 左右。从表1可以看出,所制复合胶粒的粒径相近,便于进行 3D-POM 观察和比较。但改性 SiO₂ 含量和改性程度等因素对复合胶粒的凝胶率有较大影响。

2.2 PA/MPS-SiO₂ 复合胶粒的溶胀行为

为验证通过 3D 视频显微镜观察复合胶粒溶胀行为的可行性,以 SiO₂ 表面 MPS 改性程度为 2.97 μmol · (m² SiO₂)⁻¹ 的接枝复合胶粒(表1中9号样品)为例,在 60 °C 的 DMF 中对其进行溶胀实验,3D 显微镜观察复合微球的溶胀过程如图2所示。

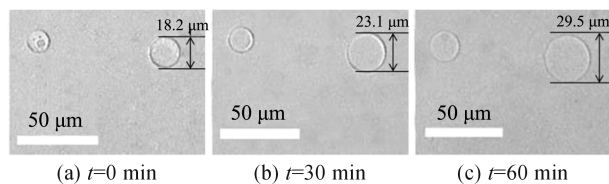


图2 PA/MPS-SiO₂ 复合微球在 3D 视频
显微镜下的形态变化过程

由图2可知,通过 3D 视频显微镜可在线实时观察复合胶粒的形态变化过程,并且可借助 3D 视频显微镜自带软件计算和评估胶粒的面积变化情况。这表明通过溶胀试验评估复合胶粒的交联程度的方法可行。

在此基础上,分别对一系列 SiO₂ 含量相近(约为胶粒质量的 1.15%)、MPS 用量不同的接枝复合胶粒进行观察,其在有机溶剂 DMF 中的溶胀面积变化曲线如图3所示。

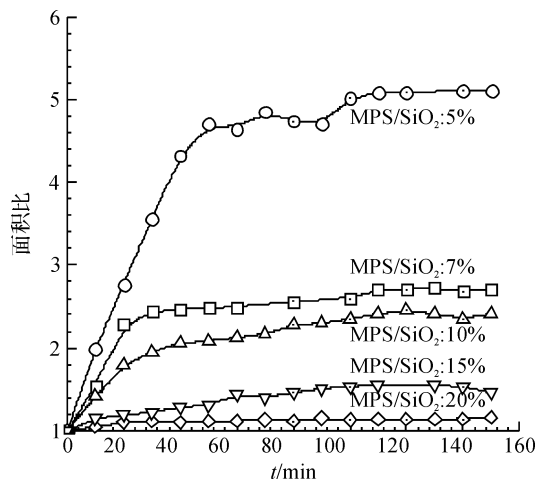


图3 SiO₂ 改性程度对复合胶粒溶胀行为的影响
(SiO₂ 含量为胶粒质量的 1.15%)

由图3可以看出,随着 SiO₂ 改性程度的提高,复合胶粒的溶胀速率以及最终的溶胀平衡值均会逐渐降低。这些现象往往意味着胶粒内部形成了更为致密的立体网络结构。

本文课题组之前在研究 PA/MPS-SiO₂ 本体聚合产物时发现,随着 SiO₂ 颗粒表面 MPS 偶联程度的增加, SiO₂ 颗粒表面形成接枝高分子链数量逐渐增多,不同 SiO₂ 颗粒间通过接枝高分子链的偶合终止和链转移等形式实现化学键结合的可能性也会大大增加。特别是当这种紧密关联普遍存在时,聚合产物的局部乃至整体可形成以 SiO₂ 颗粒为交联点的立体网络结构。^[16]

那么微悬浮聚合等非均相聚合体系所制复合胶粒的内部是否也能形成以 SiO₂ 颗粒为交联点的交联结构,这是一个值得深入探讨的命题。

为此,在 MPS 改性 SiO₂ 后,本文通过离心去除聚合原料中残留的游离 MPS,从而保证聚合体系中不存在多官能度物质,以消除分子交联对聚合产物交联结构的影响;然后,再分别研究 SiO₂ 含量和表面 MPS 偶联密度对复合胶粒溶胀行为的影响。

2.3 偶联 SiO₂ 含量对复合胶粒溶胀行为的影响

SiO₂ 含量对复合胶粒溶胀过程的影响曲线见图4。由图4可以看出,当复合胶粒内不存在 SiO₂ 且无外加交联剂时,复合胶粒最终能完全溶于 DMF,这与抽提实验所测相应聚合产物凝胶率为 0 相吻合。而随着 SiO₂ 含量的提高,复合胶粒的溶胀速率以及最终的可溶胀程度逐渐减小,且不再能完全溶于 DMF 溶剂。其中,当 SiO₂ 含量为聚合产物的 1.15% 时,复合胶粒的最终溶胀程度为原来的 5.1 倍,抽提实验表明相应复合胶粒凝胶率为

18.2%;当 SiO₂ 含量为聚合产物的 2.05%时,复合胶粒凝胶率进一步升高至 35.2%,其最终溶胀程度更是会显著下降,仅为原来的 1.6 倍。

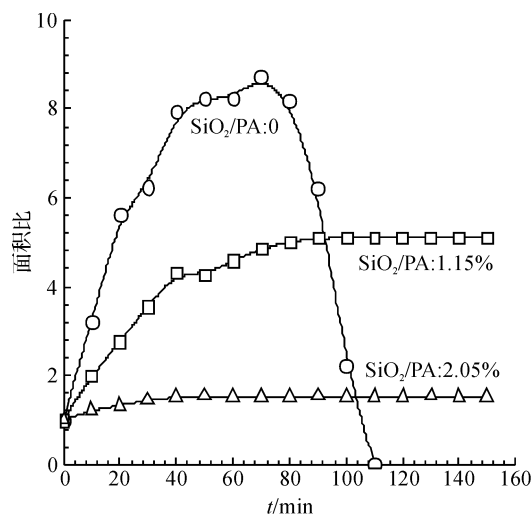


图4 SiO₂ 含量对复合胶粒溶胀过程的影响

上述现象表明,通过调节胶粒中改性 SiO₂ 的含量,可在较大范围内控制复合胶粒的交联程度以及溶胀性能。且当纳米 SiO₂ 含量只占复合胶粒质量的 1%~2%、胶粒凝胶率不到 40%时,其内部已可形成相当可观的立体交联结构。

2.4 SiO₂ 表面 MPS 偶联密度对复合胶粒溶胀行为的影响

本文进一步考察了 SiO₂ 表面 MPS 偶联密度对复合胶粒溶胀行为的影响,其过程如图 5 所示。由图 5 可以看出,当 SiO₂ 表面偶联密度为 $1.44 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \text{SiO}_2)^{-1}$ 时,所制复合胶粒在 DMF 内能迅速溶胀,但当溶胀到一定的程度后胶粒会开始溶解,直至完全消失,说明此时胶粒内部交联不够充分。提高 SiO₂ 表面 MPS 的偶联密度到 $2.97 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \text{SiO}_2)^{-1}$,发

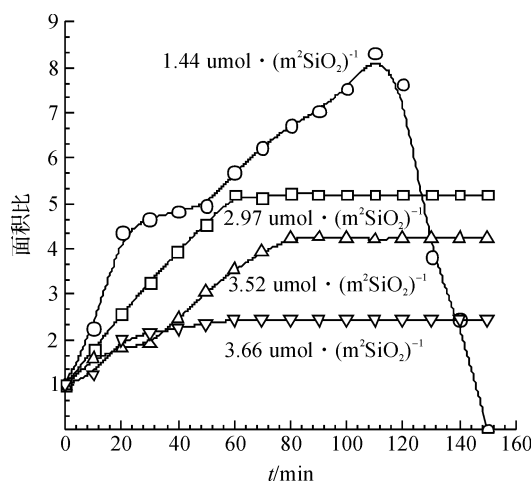


图5 不同偶联密度的复合微球在不同时刻的面积比

现复合胶粒的溶胀速度变缓,且溶胀到一定的程度后,投影面积不再发生变化。再提高 SiO₂ 表面 MPS 偶联密度,复合胶粒的溶胀速率以及最终达到的可溶胀程度则会进一步降低。这能与表 1 中凝胶率的测定结果相对应。

综上所述,由于去除游离 MPS 的聚合体系中不存在多官能度的交联剂分子,因而复合胶粒内的确存在着大量以偶联改性 SiO₂ 颗粒为交联点、接枝高分子链为连接线的交联结构。其溶胀过程以及内部交联结构如图 6 所示。

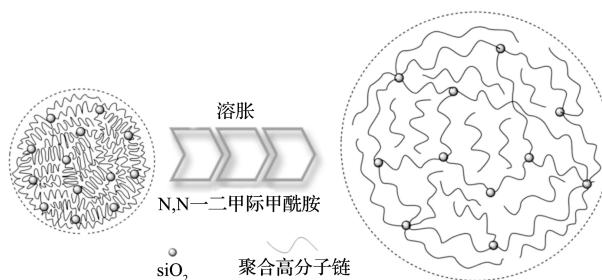


图6 PA/MPS-SiO₂ 接枝复合胶粒的溶胀过程示意图

在溶胀初期,溶剂分子不断进入 PA/MPS-SiO₂ 接枝复合胶粒内部,促使复合胶粒不断发生溶胀。当复合胶粒溶胀到一定程度时,由于复合胶粒内部存在以 SiO₂ 颗粒为交联点的立体网络结构,充分舒展了的交联分子链会严重约束胶粒内的高分子链的继续扩展,从而导致 PA/MPS-SiO₂ 接枝复合乳粒在膨化到一定程度后达到溶胀平衡。

3 结 论

以氢氧化镁作为分散剂可制得大量球形度好、粒径分布较窄的微米级 PA/MPS-SiO₂ 接枝复合胶粒。利用自带热台的 3D 视频显微镜,在 60℃ 时可直观便捷地观测有机/无机接枝复合胶粒的溶胀溶解行为。在低 SiO₂ 含量或低 MPS 偶联程度下,复合胶粒交联程度低,最终能完全溶解。随着 SiO₂ 含量和表面偶联密度的不断增加,复合胶粒的溶胀性能会逐渐降低。这表明微悬浮聚合法所制 PA/MPS-SiO₂ 接枝复合胶粒内存在着以 SiO₂ 颗粒为交联点、接枝高分子链为连接线的立体网络交联结构,且这种颗粒交联结构会严重影响相应接枝复合胶粒的溶胀溶解能力。

参考文献:

- [1] LU H, FEI B, XIN J H, et al. Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300(1): 111-116.

- [2] ZHU A, SHI Z, CAI A, et al. Synthesis of core-shell PMMA-SiO₂ nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites[J]. Polymer Testing, 2008, 27(5): 540-547.
- [3] CHEN X, WU F, MAL A K, et al. New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials[J]. Macromolecules, 2003, 36(6): 1802-1807.
- [4] Flory P J. Statistical mechanics of swelling of network structures[J]. The Journal of Chemical Physics, 1950, 18(1): 108-111.
- [5] JAMES H M, GUTH E. Theory of the elastic properties of rubber [J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11(10): 455-81.
- [6] NANDI S, WINTER H H. Swelling behavior of partially cross-linked polymers: a ternary system[J]. Macromolecules, 2005, 38(10): 4447-55.
- [7] DE SK, ALURU NR, JOHNSON B, et al. Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: Models, experiments, and simulations[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2002, 11(5): 544-55.
- [8] VALENTÍ N J L, CARRETERO-GONZÁLEZ J, MORA-BARRANTES I, et al. Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber [J]. Macromolecules, 2008, 41(13): 4717-4729.
- [9] LEE C K, DIESENDRUCK C E, LU E, et al. Solvent swelling activation of a mechanophore in a polymer network[J]. Macromolecules, 2014, 47(8): 2690-2694.
- [10] 徐鹏, 苏天翔, 曹小勇, 等. 微悬浮法制备多孔聚苯乙烯磁性微球[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2013, 37(6): 107-110.
- [11] LI H, ZHOU S X, YOU B, et al. Morphology evolution of poly (St-co-BuA)/silica nanocomposite particles synthesized by emulsion polymerization[J]. Chin J Polym Sci, 2006, 24, (3), 323-331.
- [12] BOURGEAT-LAMI E, FARZIZARZI G A, DAVID L, et al. Silica encapsulation by miniemulsion polymerization: distribution and localization of the silica particles in droplets and latex particles [J]. Langmuir, 2012, 28: 6021-6031.
- [13] 赵晓丽. 石榴状 PA/SiO₂ 接枝复合乳胶的原位法制备及其胶膜结构形成机制[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- [14] JONSSON M, NORDIN O, MALMSTRÖM E, et al. Suspension polymerization of thermally expandable core/shell particles[J]. Polymer, 2006, 47(10): 3315-3324.
- [15] QI D, LIU C, CHEN Z, et al. In situ emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate in the presence of SiO₂ with various surface coupling densities[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 293(2): 463-71.
- [16] 戚栋明, 袁艳, 张睿, 等. 高分散性 SiO₂/PMMA 复合材料的制备与表征: 接枝与交联[J]. 高分子学报, 2011 (11): 1258-1265.

Swelling Property of PA/MPS-SiO₂ Composite Colloidal Particles Prepared by Micro-Suspension Polymerization

WANG Zhen, LEI Zhongqiu, PAN Yile, CAO Zhihai, QI Dongming

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: PA/MPS modified SiO₂ micro-composite colloidal particles (PA/MPS-SiO₂) prepared by in-situ suspension polymerization method served as the object of study. 3D video microscope system equipped with heating stage was applied to online observe the dimensional change of these complex colloidal particles in the organic solvent. The swelling behavior of complex colloidal particles were evaluated in combination of results of soxhlet extraction experiments. The effects of SiO₂ content and MPS coupling density on SiO₂ surface on the swelling behavior were investigated. The results indicate that three-dimensional network structure with the interlinking point of SiO₂ particles exists in composite colloidal particles this is the key factor deciding swelling property of composite colloidal particles.

Key words: micro-suspension polymerization; composite colloidal particles; swelling behavior; crosslinking structure

(责任编辑: 唐志荣)