

分散聚合法制备微米级核壳复合粒子

张 星 郑玉婴* 陈德贤

(福州大学高分子科学与技术研究所, 化学化工学院 福州 350108)

摘 要 在硬脂酸改性纳米 CaCO_3 存在下进行了苯乙烯(St)和丙烯酸正丁酯(*n*BA)的分散共聚合, 制备了平均粒径为 1.76 μm 、单分散性较好的 $\text{CaCO}_3/\text{P}(\text{St-co-}n\text{BA})$ 核壳复合粒子。包覆层聚合物 $\text{P}(\text{St-co-}n\text{BA})$ 与 CaCO_3 粒子之间存在物理吸附和化学键合作用, 使其热分解温度比共聚物 $\text{P}(\text{St-co-}n\text{BA})$ 高。经热二甲苯抽提后复合物中仍有共聚物存在, 这部分共聚物与 CaCO_3 通过化学键牢固的结合。热失重结果表明, CaCO_3 的稳定包覆率为 6.6%。

关键词 纳米碳酸钙, 分散聚合, 包覆, 复合物

中图分类号: O635.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)01-0037-04

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00036

纳米碳酸钙虽已广泛用于多种工业产品中^[1]; 但因其有机介质中不易分散, 及与聚合物基体结合力较弱, 而造成基体与颗粒间存在界面缺陷, 因此需对其进行表面改性, 提高其与有机基体间的润湿性和结合力, 改善材料的力学性能。目前应用最多的是用偶联剂来改性纳米碳酸钙^[2-4]。由于具有核壳结构的复合粒子中有长链聚合物包覆在无机粒子表面, 比偶联剂更能有效阻隔纳米粒子的团聚, 因此与聚合物基体的界面相容性和在介质中的分散性均能得到提高, 作为一种新型复合材料, 其合成和应用已成为国内外学者研究和开发的热点^[5-6]。乳液聚合是制备无机/有机复合粒子的一种有效方法^[7-8], 但是制备过程中加入的大量乳化剂残留在聚合物中难以除去, 对最终聚合产物性能会产生不利影响。本研究采用苯乙烯(St)和丙烯酸正丁酯(*n*BA)双单体在硬脂酸改性纳米 CaCO_3 存在下进行分散聚合, 制备得到微米级碳酸钙/聚苯乙烯-聚丙烯酸正丁酯复合粒子($\text{CaCO}_3/\text{P}(\text{St-co-}n\text{BA})$)。由于聚苯乙烯和聚丙烯酸正丁酯是刚性和韧性截然不同的2种聚合物, 结合了这2种聚合物的 CaCO_3 复合粒子既有望实现对材料的同时增强和增韧, 又可改善制品体系的相容性和流变性, 还可通过调节单体的配比和类型而适用于不同的场合, 故极具研究和应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯乙烯、丙烯酸正丁酯均为分析纯试剂, 精制后使用; 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 重结晶后使用; 纳米 CaCO_3 , 粒径 100 ~ 120 nm, 比表面积 30 m^2/g , 参照文献[2]方法用硬脂酸偶联剂改性后使用; 其余试剂均为分析纯。JEM-1010 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司); XPS-13C 型光学显微镜(上海光学仪器六厂); Winner2000Z 型激光粒度仪(济南微纳); Nicolet360 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); SDT Q600 同步热分析仪(美国 TA 仪器); Ultima III 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)。

稳定包覆率的定义: 经抽提后复合物中未被抽提掉的聚合物占纳米碳酸钙的质量百分比。

1.2 $\text{CaCO}_3/\text{P}(\text{St-co-}n\text{BA})$ 复合微球的制备

在采用分散聚合法成功制备了单分散微米级 $\text{P}(\text{St-co-}n\text{BA})$ 共聚物微球的基础上^[9], 筛选确定了 $\text{CaCO}_3/\text{P}(\text{St-co-}n\text{BA})$ 复合微球的制备工艺。将 2 g 改性纳米 CaCO_3 、4 g 稳定剂 PVP 加到 70 g 乙醇和 30 g 水组成的混合溶剂中, 搅拌均匀后超声 15 min, 转入装有搅拌器、冷凝管和 N_2 导管的 250 mL 四口烧

2011-01-19 收稿, 2011-03-14 修回

国家科技部科技人员服务企业项目(292009GJC40029); 福建省科技计划重大专项专题项目(2007HZ0001-2); 福建省科技创新平台建设计划项目(2010H2005)

通讯联系人: 郑玉婴, 教授; Tel/Fax: 0591-22866529; E-mail: yzyzheng@fzu.edu.cn; 研究方向: 复合材料, 功能助剂

瓶中,升温至 70 ℃ 并保持 200 r/min 搅拌,通 N_2 气 30 min 后,加入 0.1 g 引发剂 AIBN,以 0.06 g/min 的速度滴加 10 g 质量比为 7:3 的 St、*n*BA 混合单体,滴毕,保持 N_2 气氛、恒温反应 24 h,将产物分别用蒸馏水和无水乙醇充分洗涤,干燥后得固体产物。取部分产物用二甲苯在索氏抽提器中抽提 24 h 除去可溶物,烘干备用。不加入纳米 $CaCO_3$,同样条件下制备了对照用共聚物 P(St-co-*n*BA) 粒子。

2 结果与讨论

图 1A 为未经改性的 nano- $CaCO_3$ 的 TEM 照片。由于其比表面积大而呈团聚状态。图 1B 为改性纳米 $CaCO_3$ 的 TEM 照片,可以观察到粒子呈独立分散状棱角分明立方体结构,这是因为经过改性,纳米 $CaCO_3$ 粒子的疏水性增强,可以很好地分散在乙醇介质中。图 1C 为复合粒子的 TEM 照片,可以看到呈内深外浅两色球形粒子,深色内核为 $CaCO_3$ 粒子,处于复合粒子的中心位置,浅色物质为聚合物,包裹在纳米 $CaCO_3$ 粒子的表面。说明得到了具有核壳结构的复合粒子,粒径 1.0 ~ 2.0 μm ;另外还可看到,纯聚合物粒子及少数没有被聚合物包覆的纳米 $CaCO_3$ 粒子。图 1D 为抽提后复合粒子的 TEM 照片,与图 1B 对比, $CaCO_3$ 粒子的棱角已不分明,还可看到在 $CaCO_3$ 粒子表面仍有少量的包覆物。

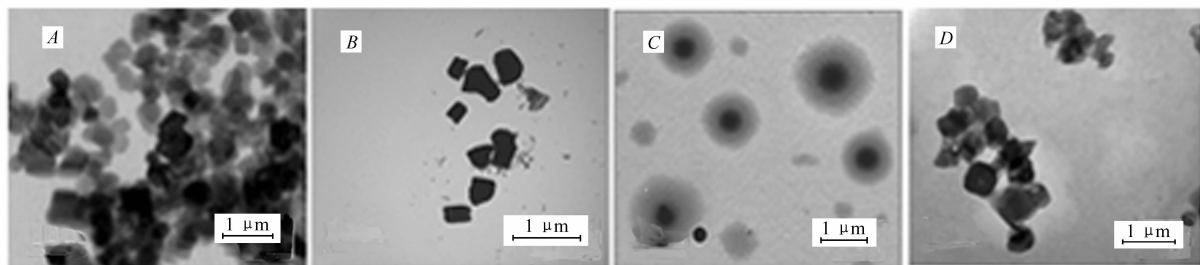


图 1 纳米 $CaCO_3$ (A)、改性纳米 $CaCO_3$ (B)、复合物 (C) 和抽提后的复合物 (D) 的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of nano- $CaCO_3$ (A), modified nano- $CaCO_3$ (B), composite particles (C) and extracted composite (D)

图 2 为未经改性的 nano- $CaCO_3$ 粒子和复合粒子的显微镜照片,和图 1C 对比推测较大粒径的球形粒子是复合粒子,较小的为纯共聚物粒子,与图 2A 对比,视界中已极少有未被包覆的 $CaCO_3$ 粒子。

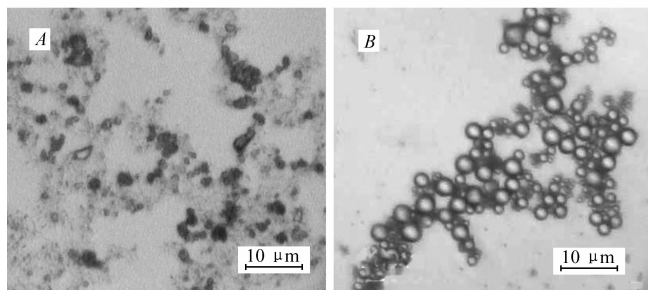


图 2 纳米 $CaCO_3$ (A) 和复合粒子 (B) 的光学显微镜照片

Fig. 2 OM images of nano- $CaCO_3$ (A) and composite particles (B)

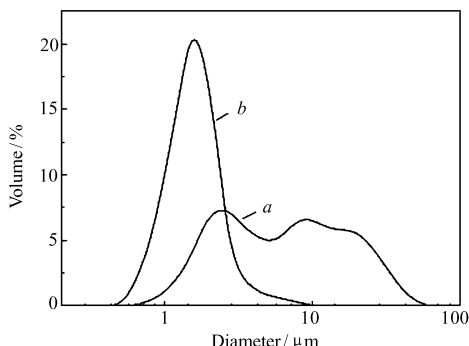


图 3 纳米 $CaCO_3$ (a) 和复合粒子 (b) 的粒度分布曲线

Fig. 3 Diameter distribution curves of nano- $CaCO_3$ (a) and composite particles (b)

从图 3 粒度分布曲线可以看到,包覆前纳米碳酸钙的粒径分布曲线很宽并呈驼峰状,粒径在几百纳米到几十微米之间,这是因为纳米碳酸钙粒子发生了团聚;而复合粒子的粒径分布较窄,粒径分布曲线呈现单个的尖峰形状,平均粒径为 1.76 μm ,与 TEM 照片相吻合。

图 4 谱线为改性纳米 $CaCO_3$ 的红外谱线,2 920 和 2 852 cm^{-1} 分别对应于偶联剂硬脂酸的 $-CH_3$ 和 $-CH_2-$ 的伸缩振动峰,1 445 和 877 cm^{-1} 处则分别对应于 $CaCO_3$ 中 $Ca-O$ 的伸缩和弯曲振动峰。图 4 谱线 b 为经二甲苯抽提后复合粒子的 IR 谱,其中新增的 3 031 和 760 cm^{-1} 分别对应于苯环上的 C-H 伸

缩振动峰、单取代苯特征峰,1 733 和 1 168 cm^{-1} 处则分别归属于 *n*BA 的 O—C 的伸缩振动峰和 —C—O— 的伸缩振动峰。说明经二甲苯抽提至恒重的复合粒子中仍有不能被抽掉的聚合物 P (St-co-*n*BA),推测这部分聚合物是与改性纳米 CaCO_3 粒子以化学键结合。由于 CaCO_3 粒子表面有大量的羟基,硬脂酸通过其羧基与 CaCO_3 表面的羟基反应而接枝到 CaCO_3 的表面,使得 CaCO_3 粒子变为亲油,容易吸引单体及低分子量聚合物自由基至其周围,随着聚合度增大聚合物链增长至临界链长时,便从介质中析出,沉积在 CaCO_3 表面形成包覆,这部分共聚物主要是通过范德华力吸附力在 CaCO_3 表面;但也有少量共聚物与硬脂酸的 C=O 键作用形成了稳定的化学键,从而牢固地结合在 CaCO_3 上而不被抽提掉。

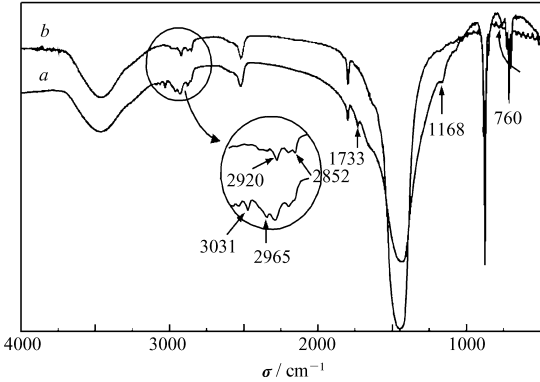


图 4 抽提后的复合物(a)及改性纳米 CaCO_3 (b) 的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of extracted composite particles (a) and modified nano- CaCO_3 (b)

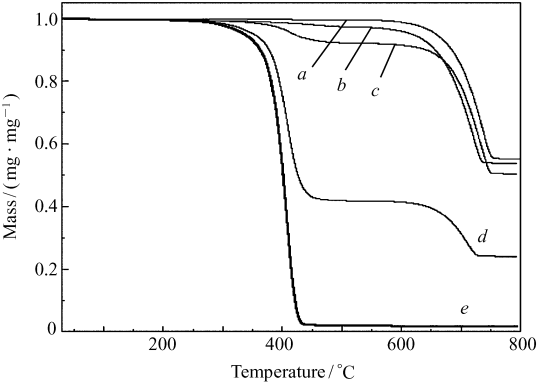


图 5 热失重分析曲线

Fig. 5 Curves of thermogravimetric analysis

a. nano- CaCO_3 ; b. modified CaCO_3 ; c. extracted composite particles; d. composite particles; e. P(St-co-*n*BA)

图 5 曲线 *a* 为纳米 CaCO_3 热失重曲线,其在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解至 730 $^{\circ}\text{C}$ 结束,残留物为 CaO 。图 5 曲线 *b* 为改性纳米 CaCO_3 热失重曲线,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 附近有大约 2.5 % 的小失重,这是由于硬脂酸偶联剂的热分解,纳米 CaCO_3 则在 600 $^{\circ}\text{C}$ 后开始分解。图 5 曲线 *c* 抽提后的复合物存在 2 个明显的失重台阶,第 1 个台阶开始失重温度为 320 $^{\circ}\text{C}$,在 470 $^{\circ}\text{C}$ 失重完毕,这是由没有被抽提掉的共聚物及硬脂酸分解产生的。扣除硬脂酸的失重率,可计算出 CaCO_3 的质量百分稳定包覆率为 6.6%。由于这部分共聚物与纳米 CaCO_3 间有化学键合作用而使其热分解温度比纯 P (St-co-*n*BA) 初始分解温度 (图 5 曲线 *e*) 提高了近 60 $^{\circ}\text{C}$;第 2 个失重区间是在 600 ~ 730 $^{\circ}\text{C}$,这对应于纳米 CaCO_3 的分解。

图 5 曲线 *d* 为复合物的热分解曲线,第 1 个失重台阶的初始热分解温度也比共聚物 P (St-co-*n*BA) 的高,这个区间的热失重对应于硬脂酸及共聚物的分解,由失重率可算出包覆颗粒中包覆层的总含量是 55.7%。由图 6 可见, 2θ 在 20° ~ 60° 范围内,复合物 (曲线 *a*) 及改性纳米 CaCO_3 (曲线 *b*) 的 XRD 谱各个衍射峰均类似,无新的衍射峰出现,表明复合物中 CaCO_3 仍然保持了包覆纳米 CaCO_3 的晶相结构,但由于复合粒子中非晶态的聚合物的屏蔽作用,使碳酸钙粒子衍射峰的强度下降,造成曲线 *a*、*b* 的 (104)、(006) 晶面强度比发生了明显改变。

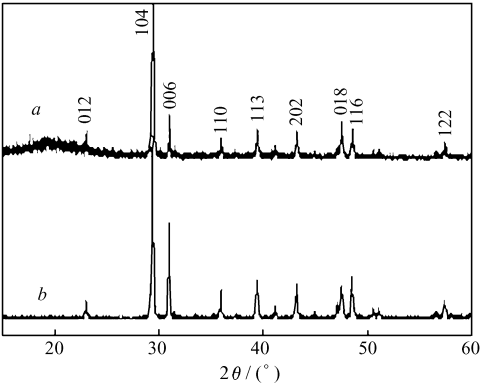


图 6 复合粒子(a)与改性纳米 CaCO_3 (b) 的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of composite particles (a) and modified nano- CaCO_3 (b)

3 结 论

在硬脂酸改性纳米碳酸钙存在下,在乙醇水介质中通过苯乙烯、丙烯酸正丁酯分散共聚包覆作用制备了微米级 CaCO_3 /P (St-co-*n*BA) 核壳结构复合粒子,有望在涂料、造纸等抗冲增韧剂领域获得应用。

参 考 文 献

- [1] WANG Xunqiu, JIANG Denggao, ZHOU Ming. Advances in Nanometer Calcium Carbonate Composite Coatings[J]. *New Chem Mater*, 2006, **34**(8): 29-31 (in Chinese).
王训迢, 蒋登高, 周铭. 纳米 CaCO_3 复合涂料研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, **34**(8): 29-31.
- [2] DING Shiyu, JIN Xin, CHEN Xin. Preparation of Modified Nano-sized Calcium Carbonate Powders and Its Acid Resistance [J]. *J Chinese Ceram Soc*, 2005, **33**(3): 350-354 (in Chinese).
丁士育, 金鑫, 陈欣. 改性纳米碳酸钙粉体的制备及其耐酸性[J]. 硅酸盐学报, 2005, **33**(3): 350-354.
- [3] ZHANG Zhengxi, HUA Youqing, CHEN Jianfeng, *et al.* Surface Modification and Adsorption Mechanism of Nanometer [J]. *J Beijing Univ Chem Technol*, 2002, **29**(3): 49-52 (in Chinese).
章正熙, 华幼卿, 陈建峰, 等. 纳米碳酸钙湿法表面改性的研究及其机理探讨[J]. 北京化工大学学报, 2002, **29**(3): 49-52.
- [4] ZHANG Dongxing, HUANG Longnan, WANG Rongguo, *et al.* Study on the Effect of Surface Modification of Calcium Carbonate by Titanate Coupling Agent [J]. *Fiber Compos*, 2000, **1**: 7-8 (in Chinese).
张东兴, 黄龙男, 王荣国, 等. 钛酸酯偶联剂对碳酸钙表面改性效果的研究[J]. 纤维复合材料, 2000, **1**: 7-8.
- [5] Tabtiang A, Venables R. The Performance of Selected Unsaturated Coatings Forcalcium Carbonate Filler in Polypropylene [J]. *Eur Polym J*, 2000, **36**(1): 137-148.
- [6] Hong J, Han H, Hong C K, *et al.* A Direct Preparation of Silica Shell on Polystyrene Microspheres Prepared by Dispersion Polymerization with Polyvinylpyrrolidone [J]. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2008, **46**: 2884-2890.
- [7] Ali R M, Mohsen A, Ardavan B M. Preparation of Poly(styrene methyl methacrylate)/ SiO_2 Composite Nanoparticles *via* Emulsion Polymerization an Investigation into the Compatibilization [J]. *Eur Polym J*, 2007, **43**: 336-344.
- [8] Zeng Z, Yu J, Guo Z X. Preparation of Functionalized Core-shell Alumina/Polystyrene Composite Nanoparticles [J]. *Macromol Chem Phys*, 2005, **206**(15): 1558-1567.
- [9] ZHANG Xing, ZHENG Yuying, XUAN Zeliang, *et al.* Preparation of Narrow-disperse Poly(styrene-co-*n*-butyl acrylate) Microspheres by Dispersion Copolymerization [J]. *Acta Polym Sin*, 2011, (2): 141-147 (in Chinese).
张星, 郑玉婴, 玄泽亮, 等. 分散共聚法制备窄分布 P(St-co-*n*BA) 微球 [J]. 高分子学报, 2011, (2): 141-147.

Preparation of Micrometer Core-shell Composite Particles *via* Dispersion Polymerization

ZHANG Xing, ZHENG Yuying*, CHEN Dexian

(Institute of Polymer Science & Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract Narrow dispersed CaCO_3 /poly(styrene-co-*n*-butylacrylate) (CaCO_3 /P(St-co-*n*BA)) composite particles with average diameter of 1.76 μm were obtained *via* a dispersion copolymerization of St and *n*BA in the presence of stearic acid modified nano- CaCO_3 particles. The products were characterized by transmission electron microscopy (TEM), optical microscope (OM), fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray diffraction (XRD). The TEM images indicated the composite particles had nano- CaCO_3 core and P(St-co-*n*BA) shell structure. The TGA analysis results of composite particles before and after being extracted with dimethylbenzene showed the thermal decomposition temperature of the cladding polymer was higher than that of pure copolymer P(St-co-*n*BA), and some copolymer couldn't be extracted. The FT-IR spectra also confirmed the existence of copolymer on the composite particles after extracting. It suggested that the copolymer had chemical bonding with nano- CaCO_3 . The mass proportion of P(St-co-*n*BA) which couldn't be extracted with accounted for 6.6% based on the mass of nano- CaCO_3 .

Keywords nano- CaCO_3 , dispersion polymerization, encapsulation, composite