

纳米碳酸钙表面原位聚合包覆

In-situ Surface Polymerization Encapsulation of Nano- CaCO_3 Particle

杨明山

(北京石油化工学院 材料科学与工程系, 北京 102617)

YANG Ming-shan

(Department of Material Science and Engineering,

Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

摘要: 通过超重力场制备了纳米碳酸钙, 对纳米碳酸钙进行超声波分散, 然后进行原位乳液聚合, 采用分步聚合的方式, 在纳米碳酸钙表面包覆了丙烯酸酯类共聚物, 制得了纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物。采用 TEM、DSC、TGA 和表面电子能谱(ESCA)对纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物进行了表征。结果表明: 制备的纳米碳酸钙粒子粒径在 20nm 左右, 通过原位乳液聚合包覆后, 粒径在 40~80nm, 包覆后的纳米碳酸钙复合粒子表面几乎不含 Ca 元素, 表明纳米碳酸钙被良好包覆, 并形成了以纳米碳酸钙为核、PBA 为中间层、MMA 和 EA、St 共聚物为壳的三层结构有机-无机纳米复合粒子。

关键词: 纳米碳酸钙; 原位聚合; 表面包覆

中图分类号: TB383/103; TQ127.1/4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0021-04

Abstract: The organic-inorganic complex nano-particles with core-shell structure were prepared by *in-situ* emulsion polymerization based on fresh slush pulp of calcium carbonate (CaCO_3) nanoparticles and acrylate polymer. The dispersion and encapsulation of nanoparticles were investigated by transmission electron microscopy (TEM), DSC, TGA and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). The results showed that in the presence of nano- CaCO_3 particles, the *in-situ* emulsion polymerization of acrylates was carried out smoothly, and polyacrylates successfully encapsulated on the surface of nano- CaCO_3 particle to prepare the modified nanoparticles, breaking down nano- CaCO_3 particle agglomerates.

Key words: nano calcium carbonate; *in-situ* polymerization; surface encapsulation

当粒子尺寸进入纳米量级时, 展现出许多特有的性能, 在复合材料制备等方面有广阔的应用前景。无机纳米粒子-有机高分子复合材料是指有机和无机材料在纳米级上的复合, 是在纳米材料出现以后高分子材料的一个重大变革, 是纳米科技领域以及高分子科学领域内的重要研究课题。这两者的复合实现了集无机、有机的诸多特性于一体, 有广阔的应用前景。但纳米效应的体现需要特殊的处理工艺, 并不是简单地把纳米粒子加入到高分子材料中就可以达到这一效应的。要体现纳米效应的关键是使纳米无机粒子以纳米状态分散于高分子基体中。由于纳米粒子尺寸特别小, 表面积非常大, 表面能非常高, 故很容易团聚, 不易形成单个纳米粒子分散体系。因此要达到纳米状态分散不是容易的事情, 而这正是纳米材料研究者目前面临的重大问题^[1-6]。

本工作采用无机纳米粒子存在下的原位乳液聚合, 合成含有纳米粒子的具有核-壳结构的有机-无机纳米复合粒子, 具有三层结构, 即: 纳米核层-聚合物中间层-聚合物壳层, 最外层的壳由于与 PVC 等极性较大的聚合物有良好的相容性, 从而可保证纳米粒子在聚合物基体中的纳米分散。

1 实验

1.1 原材料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸(AA)、保护胶体(AP-1)、乳化剂(MS-1)均为工业级, 北京东方化工厂产; 苯乙烯(St), 工业级, 北京燕山石化公司产; 过硫酸钾、十二烷基硫酸钠为分析纯; 交联剂, 美国 Sartomer 公司产; 钛酸酯

偶联剂,工业级,南京建双化工研究所产; CaO, 煅烧级, CO₂, 工业级, 北京焦化厂产。

1.2 纳米碳酸钙的制备

首先把块状 CaO 放入不锈钢槽中, 加去离子水使之裂开成粉末, 过 70 目筛, 称取 4kg 粉状 CaO, 放入另一不锈钢槽中, 加入 36kg 去离子水, 搅拌。启动离心超重力机, 速度调至电流频率达 40Hz, 启动循环泵, 使 Ca(OH)₂ 溶液在超重力机中循环, 稳定后, 通 CO₂ 气体, 调节气量在 3~5L/h, 反应至 pH=7.5 时, 停止实验, 制得乳白色纳米 CaCO₃ 浆液。

1.3 丙烯酸酯类共聚物原位聚合包覆

将保护胶体、乳化剂、去离子水加入四口烧瓶中, 搅拌 3min 后, 加入纳米碳酸钙浆液, 在超声波作用下搅拌, 加热到 75℃, 然后加入反应单体(BA), 加入部分引发剂(过硫酸钾水溶液), 反应 3h 后, 滴加第二反应单体(MMA), 2h 内滴加完毕, 再将剩余引发剂溶液和其他单体加入到反应体系中, 升温到 80℃, 反应 2h 后加入 1%~3% (质量分数) 硫酸铝水溶液, 破乳, 过滤, 用去离子水水洗三次, 在 50℃ 真空烘箱中干燥 6h,

冷却后即得丙烯酸酯类聚合物包覆的纳米碳酸钙产物。

1.4 测试

差示扫描动态量热法(DSC): 升温速率为 10℃/min, DuPont 2100 General V4 1c DSC 测试仪, 美国 DuPont 公司; 热失重(TGA): 升温速率 20℃/min, Perkin-Elmer 7 Series 热分析仪, 美国 Perkin-Elmer 公司; SEM: 日立 S-530 扫描电子显微镜, IB-3 溅射仪; 表面电子能谱(ESCA): ESCALab 220i-XL, AlKa, 15kV (20mA, 英国 VG 公司); 透射电镜(TEM): 纳米分散乳液稀释后用超声波分散 10min 后滴于铜网炭膜上, 干燥后用透射电子显微镜(H-600A Electron Microscope, 日本 Hitachi 公司) 观察并摄图。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙表面原位聚合配方与工艺

经过多次实验, 摸索出了纳米碳酸钙表面原位聚合的较佳配方和工艺, 配方如表 1 所示。

表 1 纳米碳酸钙表面原位乳液聚合配方表

Table 1 The recipes of *in-situ* emulsion polymerization on the surface of nano-CaCO₃

Material	Deioned water	BA	MMA	EA	St	Potassium persulfate	SDS	AP-1	n-CaCO ₃	Cross-linking agent	Coupling agent
Mass fraction/phr	1200	153	136	60	50	1.8+ 0.99	21	180	51	0.765	1

纳米碳酸钙表面原位聚合包覆的工艺关键在于以下四点: ①纳米碳酸钙浆液用超声波分散; ②聚合单体分步加入; ③先加 BA, 然后滴加 MMA, EA 和 St; ④PBA 要适度交联。

2.2 纳米碳酸钙原位聚合包覆产物的表征

2.2.1 纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物的透射电子显微镜表征

采用透射电子显微镜对纳米碳酸钙及其原位聚合包覆后的复合粒子进行了观察, 结果如图 1 所示。

由图 1a 可以看出, 采用超重力场制备的纳米碳酸钙粒径在 20nm 左右, 且在浆液中分散良好。由图 1b 可以看出, 纳米碳酸钙粒子经过原位聚合表面包覆后, 复合粒子的粒径在 40~80nm 之间, 且分散良好。从图 1b 的 TEM 上可以明显看出, 大部分纳米碳酸钙表

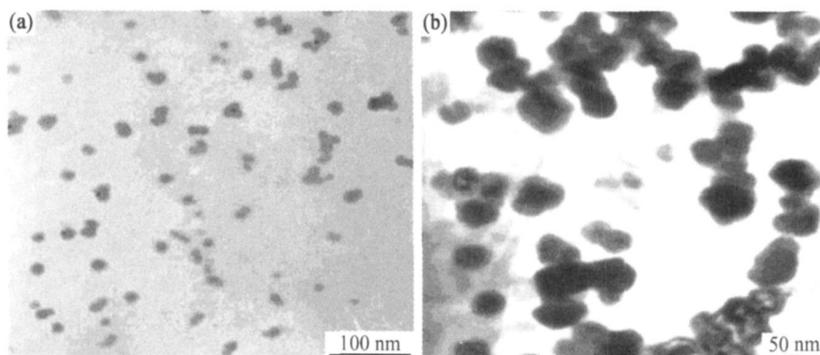
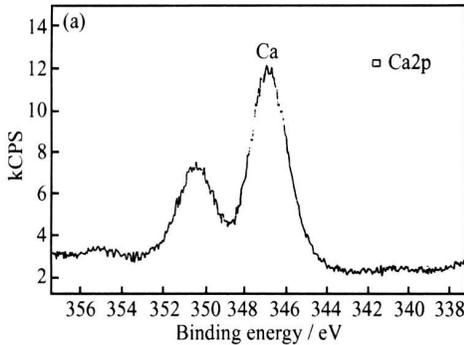


图 1 纳米碳酸钙粒子(a)及其原位聚合包覆后的复合粒子(b)的 TEM 图

Fig 1 TEM images of nano-CaCO₃(a) and organic-inorganic complex nano-particles(b)

面包覆了丙烯酸酯类聚合物,且包覆状态较好(粒子内部为深黑色,其组成为碳酸钙,粒子外部为浅灰色,为包覆的丙烯酸酯类共聚物)。

2.2.2 纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物的表面电子能谱分析



子能谱分析

对纳米碳酸钙表面原位聚合包覆的产物进行了表面电子能谱(ESCA)分析,结果如图2所示。

由图2b可以看出,纳米碳酸钙表面原位聚合包覆

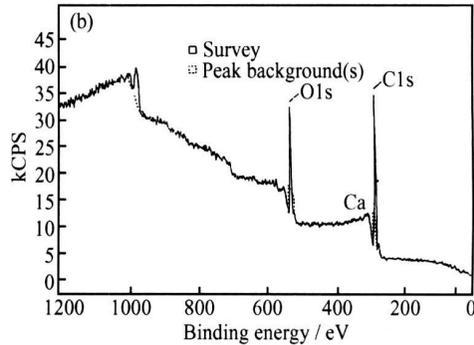


图2 纳米碳酸钙(a)及纳米碳酸钙表面原位聚合包覆后产物(b)的ESCA图谱

Fig 2 ESCA spectra of nan-CaCO₃ (a) and organic-inorganic complex nano-particles (b)

后的产物表面, Ca元素的含量很低(0.335%,质量分数,下同),表明纳米碳酸钙表面被丙烯酸酯类聚合物很好地包覆(347eV附近的峰为Ca元素峰,纯碳酸钙中Ca元素的理论含量为40%,实际碳酸钙粒子表面Ca元素的含量为17.753%)。

2.2.3 纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物的DSC分析

对纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物进行了DSC分析,结果如图3所示。

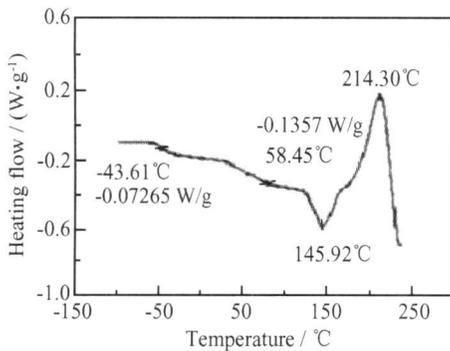


图3 纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物的DSC

Fig 3 The spectrum of organic inorganic complex nano-particles

由图3可以看出,制备的纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物,第一个 T_g 大致在-43°C左右,第二个 T_g 在58°C左右。这表明纳米碳酸钙粒子表面包覆的丙烯酸酯共聚物是一个具有核-壳结构的共聚物,因为PBA的 T_g 为-50°C左右,所以内核为轻微交联的PBA;PMMA的 T_g 为105°C左右,可见第二个 T_g 与PMMA的 T_g 相差较大,这表明在包覆PMMA时,

MMA与BA,EA发生了共聚,共聚物中以MMA为主。所以纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物为具有三层的核-中间层-壳结构的复合粒子,最内层为纳米碳酸钙核,中间层为PBA,最外层为MMA与BA,St的共聚物⁷¹。

2.2.4 纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物的热失重分析

对纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物进行了热失重(TGA)分析,结果如图4所示。

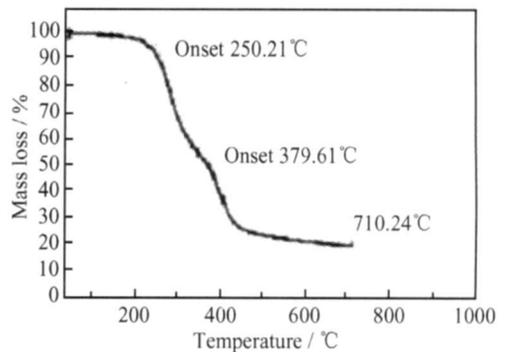


图4 纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物的TGA图谱

Fig 4 TGA spectrum of organic inorganic complex nano-particles

由图4可以看出,纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物有三个分解温度,即:250,379°C和710°C,表明含有三个组份,即:丙烯酸丁酯聚合物、甲基丙烯酸甲酯聚合物和碳酸钙。ESCA测试结果表明,纳米碳酸钙原位乳液聚合所得到的纳米复合粒子表面基本无钙,但TGA测试却含有碳酸钙,这说明纳米碳酸钙被良好包覆⁸¹。

3 结论

(1) 通过超重力场制备了纳米碳酸钙, 对纳米碳酸钙进行超声波分散, 然后进行原位乳液聚合, 采用分步聚合的方式, 在纳米碳酸钙表面包覆了丙烯酸酯类聚合物和共聚物, 制得了纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物。

(2) 采用 TEM, DSC, TGA 和 ESCA 对纳米碳酸钙表面原位聚合包覆产物进行了表征。结果表明, 制备的纳米碳酸钙粒子粒径在 20nm 左右, 通过原位乳液聚合包覆后, 粒径为 40~80nm, 包覆后的纳米碳酸钙复合粒子表面几乎没有 Ca 元素, 表明纳米碳酸钙被良好包覆; 纳米碳酸钙粒子表面包覆的聚合物为具有核-壳结构的丙烯酸酯类共聚物, 从而形成了以纳米碳酸钙为核、PBA 为中间层、MMA 和 EA, St 共聚物为壳的三层结构有机-无机纳米复合粒子。

(3) 该复合粒子具有与聚合物良好的相容性, 与聚合物(如 PVC 等)复合后, 可望使纳米碳酸钙在聚合物基体中达到纳米分散, 从而体现纳米的增韧增强效果。

参考文献

[1] HASELL T, YANG J X, WANG W X, et al. Preparation of polymer nanoparticle composite beads by a nanoparticle stabilised

suspension polymerisation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(41): 4382-4386.

- [2] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 张志昆, 崔祥林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [4] GUO T Y, TANG G L, HAO G J, et al. Toughening modification of PS with α -BA/MMA/styrene core shell structured copolymer from emulsifier-free emulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(5): 1290-1297.
- [5] MYLVAGANAM K, ZHANG L C. A cross-scale characterization of interface properties between carbon nanotubes and polymer matrix[J]. Key Engineering Materials, 2006, 312: 217-222.
- [6] WANG G J, KANG C S, JIN R G. Synthesis of acrylic core-shell composite polymers and properties of plastisol-gels[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(1): 55-61.
- [7] 权英, 杨明山, 严庆, 等. 纳米刚性粒子对硬质 PVC 的增韧增强效果[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(6): 23-26.
- [8] QUAN Y, YANG M S, LIANG T X, et al. Effects of the reinforcement and toughening of acrylate resin/CaCO₃ nanoparticles on rigid poly(vinyl chloride) [J]. J Appl Polymer Sci, 2007, 103: 3940-3949.

收稿日期: 2008-06-12; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 杨明山(1963—), 男, 博士, 教授, 从事高分子材料改性和复合材料研究, 联系地址: 北京市大兴区清源北路 19 号北京石油化工学院材料科学与工程系(102617)。E-mail: yangms001@126.com

(上接第 20 页)

[2] HATZIKIRIAKOS S G, DEALY J M. Wall slip of molten high density polyethylenes. II. capillary rheometer studies[J]. Journal of Rheology, 1992, 36(4): 703-714.

[3] YAO D G and KIM B. Simulation of the filling process in micro channels for polymeric materials [J]. Micromech Microeng, 2002, 12(5): 604-610.

[4] CHIEN R D, JONG W R, CHEN S C. Study on rheological behavior of polymer melt flowing through micro-channels considering the wall slip effect[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2005, 15(8): 1389-1396.

[5] CHEN C S, CHEN S C, LIAW L W, et al. Rheological behavior of POM polymer melt flowing through micro-channels[J]. European Polymer Journal, 2008, 43(6): 1891-1898.

[6] CHEN S C, TSAI R I, CHIEN R D, et al. Preliminary study of polymer melt rheological behavior flowing through micro-channels [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2005, 32: 501-510.

[7] 庄俭, 王敏杰, 于同敏. 微注塑成型中壁面滑移对熔体充模流动影响的研究[J]. 中国机械工程, 2007, 18(16): 1995-1999.

[8] 于同敏, 庄俭, 王斌, 等. 微注塑成型流动中壁面滑移的模拟研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(6): 20-23.

[9] BLACK W B, GRAHAM M D. Wall-slip and polymer melt flow Instability [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(5): 956-

959.

- [10] 黄兴元, 柳和生, 鄢超, 等. 聚合物挤出过程中壁面滑移现象研究[J]. 中国塑料, 2004, 8(18): 12-16.
- [11] HERVET H, LEGER L. Flow with slip at the wall: from simple to complex fluids[J]. Comptes Rendus Physique, 2003, 4(2): 241-249.
- [12] HATZIKIRIAKOS S G. The onset of wall slip and sharkskin melt fracture in capillary flow[J]. Polymer Engineering and Science, 1994, 34(19): 1441-1449.
- [13] JOSHI Y M, LELE A K, MASHELKAR R. A unified wall slip model[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000, 94(2): 135-149.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50275020; 50805015); “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAF04B13)

收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 徐斌(1975—), 男, 博士研究生, 研究方向为微模具技术及高分子材料塑性微注塑成形技术。

通讯作者: 王敏杰(1958—), 男, 教授, 博士研究生导师; 于同敏(1953—), 男, 副教授, 联系地址: 大连理工大学模具研究所(116024)。E-mail: haroldxu@163.com