http://pmse.scu.edu.cn

Pickering 乳液法构建核壳结构 PS@CNF 复合微球用于增强聚苯乙烯材料

陈珈铭, 李安云, 梁小兰, 刘红霞
(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541000)

摘要:文中采用 Pickering 乳液法,在水、油相中同时添加聚苯乙烯(PS),通过纤维素纳米纤(CNF)稳定的 1,2-二氯乙烷(DCE)/水型的乳液体系首先形成 CNF 包裹 PS 的 PS@CNF 复合微球。然后将 PS@CNF 复合微球作为增强母粒与 PS 基体进行共混制备了 PS@CNF/PS 复合材料。结果表明,Pickering 乳液结合水油相中同时添加 PS 的方法可以使 CNF 均匀地分布在复合微球表面并与 PS 发生黏结作用,以促进 PS@CNF 复合微球与 PS 之间的相容性。当 CNF 的质量分数为 0.5%时,0.5%PS@CNF/PS 复合材料拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率和弯曲应变较纯 PS 分别提高了 10.54%,11.76%,2.22%和 8.69%。1%PS@CNF/PS 复合材料的弹性模量和弯曲模量相较于纯 PS 提升了 9.24%和 14.13%。由此可见,CNF 的引入可起到增强增韧的双重效果。该方法制备 CNF 增强聚合物基体材料具有操作简便和普适性,在复合材料及复合功能材料的构建等领域具有广阔的应用前景。

关键词:纤维素纳米纤;聚苯乙烯;Pickering 乳液;纳米复合材料;力学性能;复合母粒
中图分类号:TB332 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0047-11

聚苯乙烯(PS)是一种重要的热塑性树脂,其应用领域广泛分布在家用电器、汽车和工业零件等方面。但是 PS 分子结构中存在大量苯环,使其存在脆性较大、抗弯曲性能不足等问题[1]。纤维素纳米纤(Cellulose nanofiber, CNF)是以纤维素为原料制取的一种具有高长径比的纳米材料,具有天然、来源广泛、可生物降解和可再生性、高比强度、低的热膨胀系数、高比表面积等性质[2,3]。目前,CNF 已在众多材料(如导电复合材料[4]、光学透明材料[5]、生物材料[6]、传感器材料[7]、聚合物纳米复合材料[8]和电化学储能材料[9])的构建中得到广泛应用。因此,简便、快捷、高效地制备 CNF 增强 PS 基纳米复合材料具有重要的意义。虽然,已有众多研究采用熔融共混法[10]和溶剂法[11,12]制备纳米纤维素增强的 PS 基复合材料。但是纳米纤维素大量氢健的存在和自身的高表面能使其容易发生团聚[13],仅仅依靠螺杆的机械搅拌很难使得纳米纤维素均匀分散在聚合物基体之中。溶剂法存在有机溶剂大量使用、纳米纤维素改性过程复杂等问题[14],在规模化生产中受到限制。

Pickering 乳液是指用固体颗粒代替表面活性剂来稳定的乳液体系[15]。近期,CNF 稳定的 Pickering 乳液已用于构建微胶囊和微球等复合材料[16~18],具有过程简单、快捷等优势。在本文中,采用 Pickering 乳液法,在水、油相中同时添加 PS 粉末,利用其在水、油相中不同的溶解度,通过 CNF 稳定的 1,2-二氯乙烷(DCE)/水型乳液体系首先形成 CNF 包裹 PS 的 PS@CNF 复合微球。然后将 PS@CNF 复合微

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0015
收稿日期: 2024-12-18
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52263030); 广西科技基地和人才项目(AA23026001); 广西自然科学基金资助项目(2023GXNSFAA026140)
通讯联系人: 刘红霞, 主要从事功能高分子材料的研究, E-mail: aozihx@foxmail.com

球作为增强母粒与 PS 基体进行共混来制备 PS@CNF/PS 复合材料。基于 CNF 在 PS 微球表面的均匀分布、以及 PS@CNF 复合微球与 PS 之间相容性的提高,所得 PS@CNF/PS 复合材料中 CNF 得到了很好地分散,其力学性能得到很大改善。本文所涉及的 CNF 增强复合材料的制备过程简便且具有普适性,在复合材料及复合功能材料的构建等领域具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纤维素纳米纤水分散液:质量分数为 0.5%,桂林市赛路纳科技有限公司;罗丹明 B(RhB):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚苯乙烯:$\overline{M}_w = 3\times10^6$,东莞迦图石油制品有限公司。所有化学药品直接购买使用,均未进行纯化。

高速剪切分散机:T25DS25 型,德国 IKA 集团公司;微型注塑机:WZS10D,上海新硕精密机械有限公司;高速搅拌机:AH-P801,佛山市科来亚电器有限公司;多功能打粉机:SMF2002,浙江苏泊尔股份有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800 型,日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):NioClet 479 型,美国赛默飞世尔;热分析仪(TGA):Q-500 型,美国 TA 公司;万能材料试验机:AG-201 型,日本岛津公司;动态力学热分析仪(DMA):Q800 型,美国 TA 公司;差示扫描量热仪(DSC):204F1 型,德国耐弛公司;透射电子显微镜(TEM):Tecnai G2 型,荷兰 FEI 公司;激光共聚焦显微镜(CLSM):FV300 型,日本奥林巴斯公司;偏光显微镜(POM):DM P×P,德国莱卡。

1.2 实验过程

1.2.1 CNF 稳定 Pickering 乳液及复合填料母粒的配置:首先添加一定质量的 PS 粉末到质量分数为 0.5% 的 CNF 水分散液中,搅拌使其均匀分散作为水相备用。同时配置一定质量浓度的 PS 的 DCE 溶液作为油相。然后按照一定的体积比将水相和油相进行混合,使用高速剪切分散机在 10000 r/min 进行剪切均质 5 min,得到 CNF 稳定的 Pickering 乳液,记为 P_x-WCNF_y/PS_z(x 表示油相中 PS 的质量分数,W 表示水油体积比中水相的体积,y 表示水相中 CNF 的质量分数,z 表示水相中 PS 的添加量占油相中 PS 添加量的质量分数)。实验中 CNF 稳定的 Pickering 乳液的实验配方见 Tab.1。最后,将所得的 P_8-2CNF_5/PS_{40},P_8-3CNF_5/PS_{40} 和 P_8-4CNF_5/PS_4 乳液倒入到孔径为 38 μm 的尼龙分子筛上,置于通风橱中静置 24 h 后,放入 60 ℃ 的烘箱进行干燥,直至水分和 DCE 溶剂完全被去除,将所得的固体物进行研磨打粉并进行尺寸筛选,即得 PS@CNF-2,PS@CNF-3 和

Tab. 1 Experimental raw material ratios and sample names

Lotion sample name	w(CNF)/%	w(PS)/%	V(Aqueous phase)/mL	V(Oil phase)/mL	w(PS powder)/%
P_6-2CNF_4/PS_0	0.4	6	8	4	0
P_6-2CNF_5/PS_0	0.5	6	8	4	0
P_6-2CNF_6/PS_0	0.6	6	8	4	0
P_4-2CNF_5/PS_0	0.5	4	8	4	0
P_8-2CNF_5/PS_0	0.5	8	8	4	0
P_8-2CNF_5/PS_8	0.5	8	8	4	8
P_8-2CNF_5/PS_{24}	0.5	8	8	4	24
P_8-2CNF_5/PS_{40}	0.5	8	8	4	40
P_8-3CNF_5/PS_{40}	0.5	8	9	3	40
P_8-4CNF_5/PS_{40}	0.5	8	9.6	2.4	40

PS@CNF-4 复合填料母粒。

1.2.2　PS@CNF 复合填料母粒增强 PS 复合材料的制备:称取一定质量的 PS@CNF-2 复合母粒粉末和 PS 粉末,充分混合后在烘箱中干燥 4 h,后进行注塑成型。成型工艺条件为,熔腔温度为 190 ℃,模具温度为 60 ℃,注射压力为 0.4 MPa,注塑时间为 10 s。根据 PS@CNF-2 复合填料母粒中 CNF 和 PS 的配比与添加的 PS 粉末的用量来调控所制备的 PS@CNF/PS 复合材料中 CNF 的质量分数分别为 0.5%,1%,2% 和 3%,分别命名为 0.5% PS@CNF/PS,1% PS@CNF/PS,2% PS@CNF/PS 和 3% PS@CNF/PS。

1.3　测试与表征

1.3.1　扫描电镜表征:采用场发射扫描电子显微镜对样品进行形貌表征。在 1 cm×1 cm 的导电胶上铺上一层复合母粒,喷金,设置扫描电压为 5 kV。

1.3.2　红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪对 PS@CNF-2 复合母粒样品进行分析。将样品与一定量的溴化钾(KBr)混合,研磨后压片,分辨率为 4 cm^{-1},扫描波数范围为 500~4000 cm^{-1},扫描 32 次。

1.3.3　热重分析:采用热分析仪进行 PS,CNF 和 PS@CNF-2 复合母粒的热稳定分析。称取 2~3 mg 样品放入铝制坩埚内,然后将坩埚置于检测平台上,在流动的氮气气氛中,将测试样品温度从室温加热至 800 ℃,加热速率为 10 ℃/min。

1.3.4　力学性能测试:使用万能材料试验机对 PS@CNF/PS 复合材料的拉伸性能进行测试,根据国标 GB/T 1040.2—2022,夹具距离为 25 mm,测试速度为 5 mm/min,样品尺寸为 75 mm×5 mm×2 mm(L×W×H),每个组分的样品测试 5 个样。使用万能材料试验机对 PS@CNF/PS 复合材料的弯曲性能进行测试,模式为三点弯曲,根据国标 GB/T 9341—2008,样品尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm(L×W×H),跨度为 64 mm,速度为 2 mm/min,每个组分的样品测试 5 个样。

1.3.5　动态力学热分析:通过动态力学热分析仪对 PS@CNF/PS 复合材料进行动态力学热分析。测试模式为单悬臂,测试温度区间为 30~160 ℃,升温速率为 3 ℃/min,振动幅度设置为 20 μm,频率设置为 1 Hz,样品尺寸为 35 mm×10 mm×4 mm(L×W×H)。

1.3.6　差示扫描量热分析:使用差示扫描量热仪分析 PS 和 PS@CNF-2 复合母粒的熔融行为。每个样品取 5~10 mg,在氮气气氛下测试,首先从 30 ℃以 10 ℃/min 升温到 200 ℃,保温 3 min 后,再以 10 ℃/min 降温到 30 ℃,保温 3 min,最后以 10 ℃/min 再次升温到 200 ℃。再以 10 ℃/min 降温到 30 ℃,保温 3 min,研究 CNF 对 PS@CNF/PS 复合材料玻璃化转变温度(T_g)的影响。

1.3.7　透射电子显微镜表征:利用透射电子显微镜对 CNF 的微观形貌进行观察。

1.3.8　激光共聚焦表征:采用激光共聚焦扫描显微镜中的激光器发出特定波长的激光束照射乳液,对乳液和 PS@CNF-2 复合母粒的形貌进行观察,捕捉样品的荧光图像。

1.3.9　偏光显微镜表征:使用偏光显微镜对所得乳液乳滴的微观形貌进行观察。

2　结果与讨论

2.1　CNF 与 PS 粉末的形貌与结构表征

CNF 的透射电子显微镜照片如 Fig.1(a)所示。从图中可以看出,CNF 的直径约在 5~10 nm,长度达

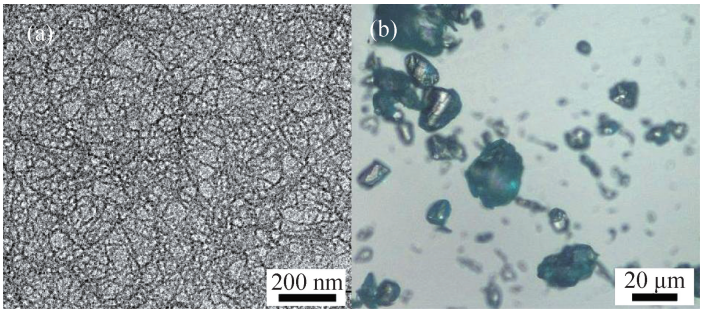


Fig. 1　(a) TEM photo of CNF; (b) microscopy of PS

到几百纳米至几微米。由此可知,CNF 具有高长径比,为 Pickering 乳液的形成奠定了基础。对研磨粉碎后的 PS 粉末用光学显微镜进行观察,结果如 Fig.1(b)所示。从图中可以看到,PS 粉末的尺寸在 5~30 μm,这为其在乳滴表面的吸附提供了条件。

2.2 Pickering 乳液形成的影响因素探究

首先,研究了水相中 CNF 的浓度对乳液的形貌和稳定性的影响。从所得乳液(P_8-2CNF$_5$/PS$_{40}$)的

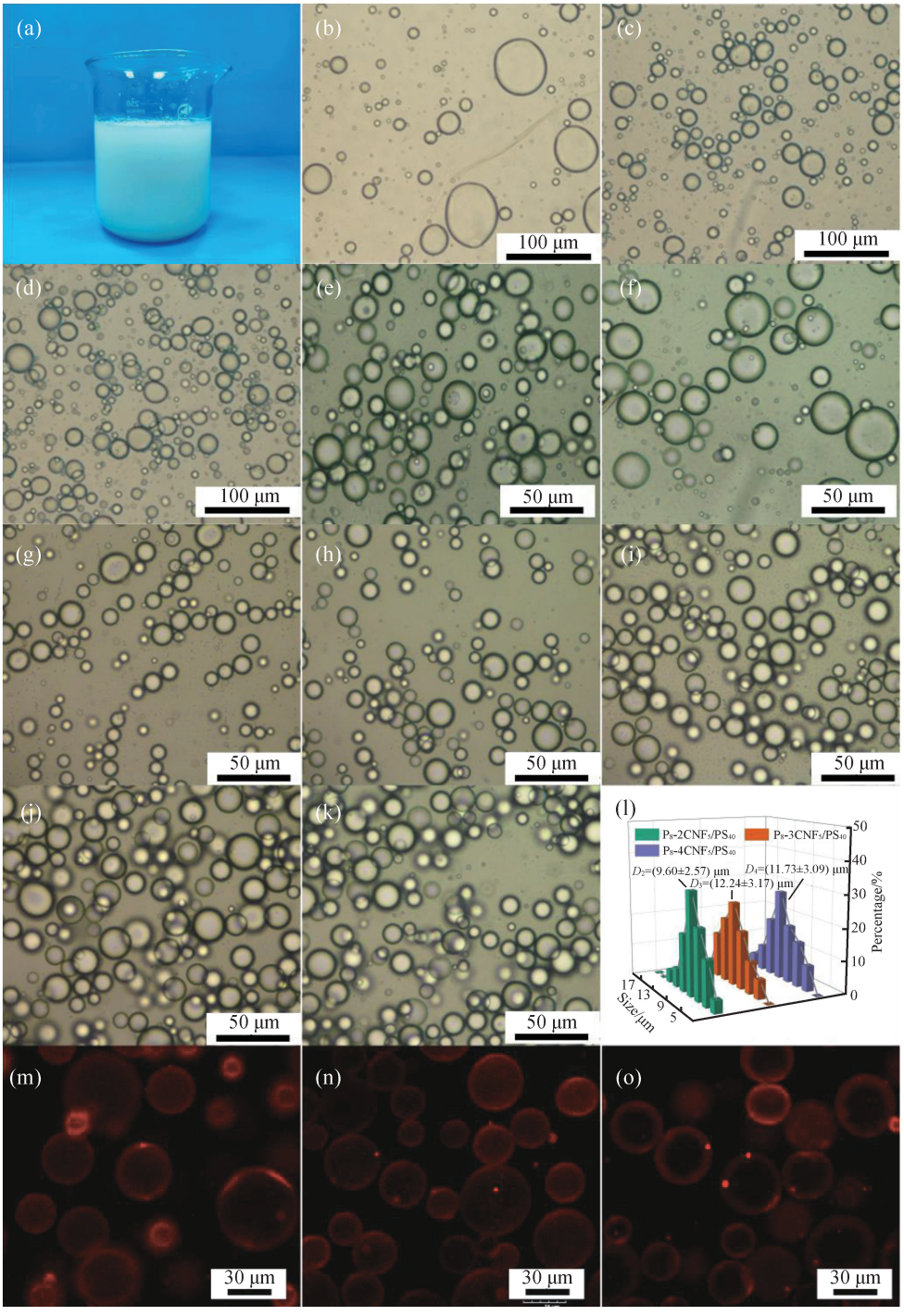


Fig. 2 (a) Digital photograph of emulsions of P_8-2CNF$_5$/PS$_{40}$; (b~k) POM photographs of P_6-2CNF$_4$/PS$_0$, P_6-2CNF$_5$/PS$_0$, P_6-2CNF$_6$/PS$_0$, P_4-2CNF$_5$/PS$_0$, P_8-2CNF$_5$/PS$_0$, P_8-2CNF$_5$/PS$_8$, P_8-2CNF$_5$/PS$_{24}$, P_8-2CNF$_5$/PS$_{40}$, P_8-3CNF$_5$/PS$_{40}$ and P_8-4CNF$_5$/PS$_{40}$; (l) emulsion particle size distribution of P_8-2CNF$_5$/PS$_{40}$, P_8-3CNF$_5$/PS$_{40}$ and P_8-4CNF$_5$/PS$_{40}$; (m~o) CLSM photographs of P_8-2CNF$_5$/PS$_{40}$, P_8-3CNF$_5$/PS$_{40}$ and P_8-4CNF$_5$/PS$_{40}$

数码照片(Fig.2(a))可以看出,乳液呈乳白色,且均一稳定。Fig.2(b~d)是水相中 CNF 的质量分数分别为 0.4%,0.5% 和 0.6%,油相中 PS 的质量分数为 6%,水油体积比为 2∶1 时乳液的 POM 照片。

从图中可以看出,当水相中 CNF 的质量分数为 0.4% 时,所制得乳液中乳滴形状和大小不均一。而当 CNF 增加到 0.5% 和 0.6% 时,乳液中乳滴形状和大小较均一。主要原因是随着 CNF 质量分数增加,水相中有更多的 CNF 吸附在乳滴表面,形成稳定的乳液。当水相中 CNF 的质量分数固定为 0.5%,改变油相中 PS 的质量分数为 4%,6% 和 8% 时,从 Fig.2(e, c, f)可以发现,油相中 PS 的浓度对乳液形貌影响不大,因此,后续研究中 PS 在油相中的质量分数固定为 8%。研究了水相中 PS 粉末的添加量对所得乳液稳定性和形貌的影响。Fig.2(f, g, h, i)分别为水油体积比为 2∶1,油相中 PS 质量分数为 8%,水相中 CNF 质量分数为 0.5% 时,在水相中另外添加 PS 的量为油相中 PS 添加量的 0%,8%,24% 和 40% 时所制备的乳液的 POM 照片。从图中可以看出,水相中添加少量 PS 粉末,并不影响乳液的形成,且所得乳

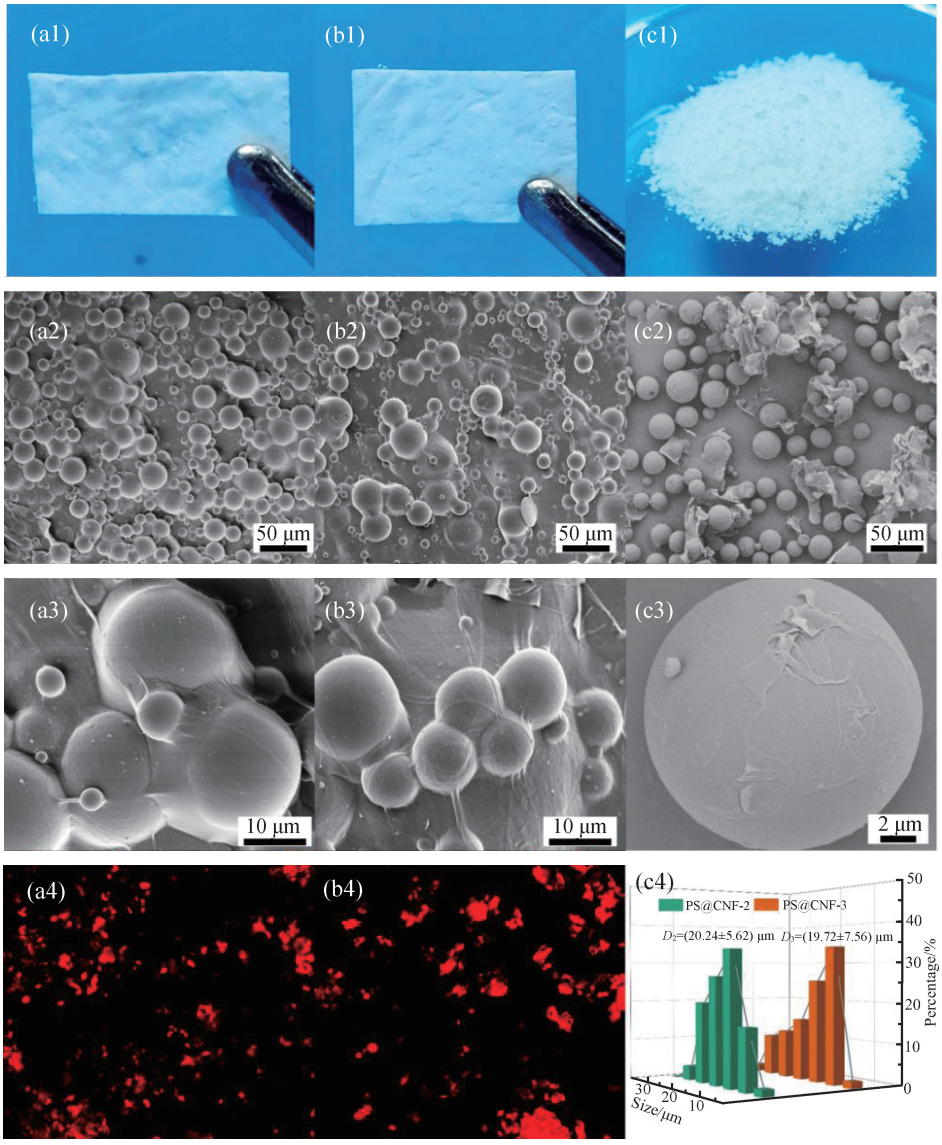


Fig. 3　(a1~a4) and (b1~b4) digital, SEM and CLSM photos of composite masterbatch of PS@CNF-2 and PS@CNF-3, respectively; (c1~c3) digital and SEM photos of composite masterbatch of PS@CNF-2 after crushing treatment; (c4) particle size distribution of PS@CNF-2 and PS@CNF-3 composite microspheres

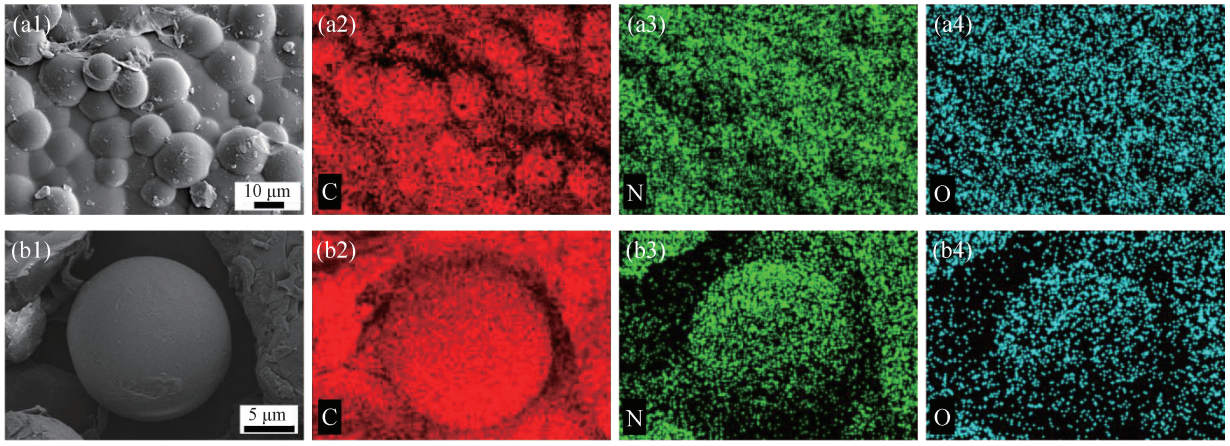


Fig. 4 SEM-mapping images of (a1 ~ a4) PS@CNF-2 composite masterbatch film and (b1 ~ b4) PS@CNF-2 composite masterbatch microspheres

液中乳滴稳定的分散在连续相中。PS 粉末的加入量增加,对所得乳液中乳滴的尺寸影响不大。Fig.2 (i, j, k)为油相中 PS 粉末添加量为水相中 PS 粉末添加量的 40%时,其它条件不变,进一步改变水油体积比为 2∶1,3∶1 和 4∶1 时所得乳液的 POM 照片。从图中可以看出,当水油体积比为 2∶1 时,所制备的乳液中乳滴尺寸大小更为均一。进一步对不同水油体积比下所得乳液中乳滴的粒径进行分析可知,乳液的平均粒径分布在 10 μm 左右,且粒径分布比较集中,3 个组分中 P_8-2CNF_5/PS_{40} 的平均乳滴粒径最小。因此,当 CNF 的质量分数为 0.5%,油相中 PS 质量分数为 8%,水油体积比为 2∶1,水相中 PS 粉末的添加量占油相中 PS 含量的 40%以下时,可得到稳定的 Pickering 乳液,且乳液中乳滴大小分布均匀。为了进一步表征 CNF 能够稳定在乳滴表面形成稳定的 Pickering 乳液,用罗丹明 B 染色后的 CNF 按不同配比来制备乳液,所得乳液的 CLSM 照片如 Fig.2 (m~o)所示。从图中可以看出,乳液中乳滴的表面出现红色圆圈,说明 CNF 起到了稳定乳液结构的作用,并且可知,乳液是由 CNF 稳定的水包油(O/W)型 Pickering 乳液。主要原因是 CNF 独特的两亲性特性,可以在油相和水相的界面处起到稳定的作用[19]。

2.3 PS@CNF 复合母粒的形貌与结构分析

Fig.3 为 P_8-2CNF_5/PS_{40} 和 P_8-3CNF_5/PS_{40} 乳液经过干燥得到的 PS@CNF-2 和 PS@CNF-3 复合母粒膜及其复合母粒粉的数码和 SEM 照片。从图中可以看出,将乳液干燥后得到的复合母粒膜(Fig.3(a1, b1))和经进一步磨碎后得到的复合母粒粉末(Fig.3 (c1))的颜色均呈白色,这是 CNF 和 PS 粉末原来的颜色,说明 CNF 和 PS 的形貌并未受到溶剂溶解、剪切、干燥和研磨等过程的影响而发生变化。进一步从其 SEM 照片可以看出,粉碎处理前复合母粒膜中各母粒呈规整的微球紧密堆积(Fig.3(a2, b2, a3, b3))。从 Fig.3(c2, c3)可以看出,复合母粒膜粉碎后复合母粒仍然呈微球状,且表面光滑附有 CNF。但是有少许絮状物散落在微球周边,可能是水相中过量的 CNF 和 PS 干燥后形成的复合物,经研磨之后和复合母粒微球分散开。Fig.3(c4)中 D_2 和 D_3 分别为 Fig.3(a2)和 Fig.3(b2)的平均粒径,母粒粒径约在 8~20 μm 之间,其平均粒径分布在 20 μm 附近,相比干燥前乳液中乳滴的粒径略有增大,主要原因是在干燥过程中,随着水分和 DCE 溶剂的挥发,相邻的小乳滴相互贴近,在重力及温度的作用融合成更大的乳滴。进一步在高倍数的 SEM 照片中可以看到,微球表面覆盖了一层 CNF 纤维膜,可初步判断复合形成了 CNF 包裹 PS 的核壳结构。并且复合母粒膜经粉碎后,呈明显的球形结构,CNF 仍然包覆在微球表面维持稳定的核壳结构。从由罗丹明染色的 CNF 制备的复合母粒微球的 CLSM 照片(Fig.3 (a4, b4))中可以看出,复合母粒呈现红色,说明其表面被 CNF 包裹着,进一步证明干燥、粉碎过程并没有引起 CNF 从复合母粒表面剥落。进一步对罗丹明染色后 CNF 制备的复合母粒膜和复合母粒微

球进行扫描电镜能谱分析,结果如 Fig.4 所示。可以清晰地观察到,PS@CNF-2 复合母粒膜及其复合母粒微球中 O 和 N 等特征元素呈现出微球形状分布的特征,说明 CNF 在复合母粒微球表面包覆,进一步证实 CNF 与 PS 之间形成了稳定的核壳结构,且结构稳定,不受干燥、粉碎过程的影响。由此可推断,成功制备了以 PS 为核、CNF 为壳的 PS@CNF 复合母粒。

Fig.5(a)是纯 PS,CNF 及 PS@CNF 复合母粒的 FT-IR 谱图。从 PS 的红外光谱图中可以看到,700 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 处是单取代苯的特征吸收峰,3000 cm^{-1} 左右有 2 条其对应的尖锐谱带,2921 cm^{-1} 处出现了亚甲基的 C—H 对称伸缩振动吸收峰,1493 cm^{-1} 处出现的吸收峰是苯环 C═C 双键伸缩振动引起的特征峰。在纯 CNF 的红外谱图中,3350 cm^{-1},2900 cm^{-1} 和 1058 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰分别对应 CNF 中 —OH ,C—H 及吡喃环 C—O—C 的伸缩振动。从 PS@CNF-2 复合母粒的红外谱图中可以看到,PS 和 CNF 的特征吸收峰均在复合母粒中出现。进一步证明 CNF 和 PS 成功复合在 PS@CNF 复合母粒中。

Fig.5(b)是纯 PS 及 PS@CNF-2 复合母粒的 DSC 曲线。结果表明,PS 和 PS@CNF 复合母粒的 T_g 分别为 102 ℃和 103.7 ℃,CNF 的加入使 PS@CNF-2 复合母粒的玻璃化转变温度升高,是因为随着 CNF 的加入,PS@CNF-2 复合母粒加热到 102 ℃时,

Tab. 2　TGA data of CNF, PS and PS@CNF-2 composite masterbatches

Sample	T_{Onset}/℃	T_{Max}/℃	T_{End}/℃	800 ℃ Residuals/%
CNF	225.0	300.0	365.0	28.6
PS	347.5	413.8	461.3	0.6
CNF/PS	245.1/350.1	297.6/410.1	320.1/460.1	3.4

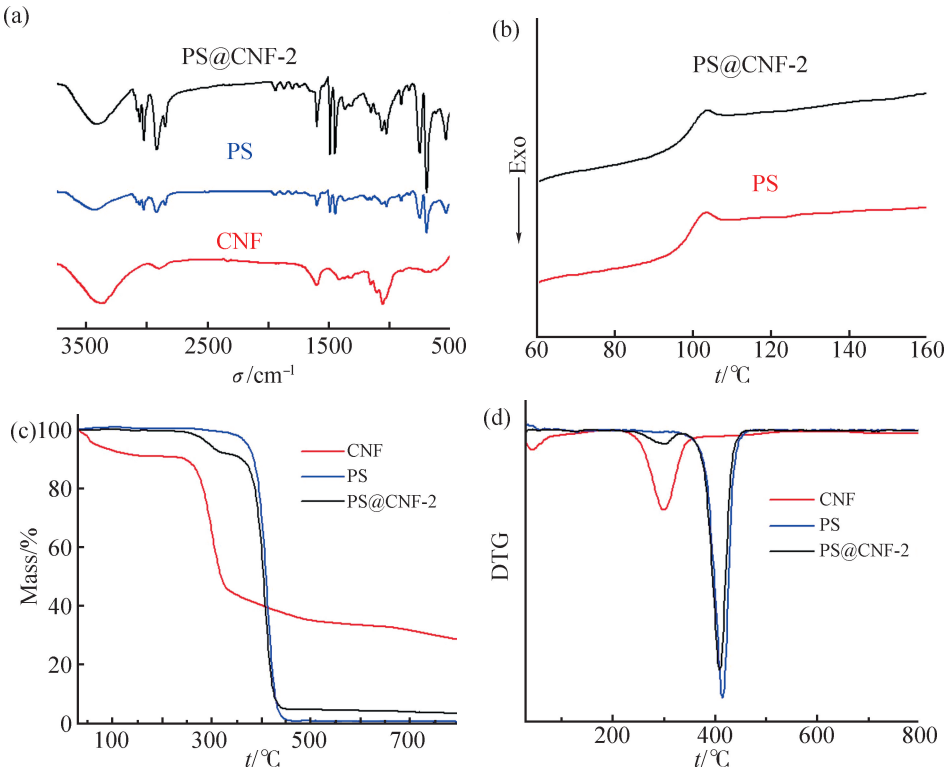


Fig. 5　(a) Fourier transform infrared spectra, (b) DSC curves, (c) TGA curves and (d) DTG curves of CNF, PS and PS@CNF-2

CNF 所构建的三维立体网络结构使相近分子的空间位阻变大,影响了其链段运动,且构建的核壳结构也对 PS 链段的运动有影响,从而导致玻璃化转变温度升高。

Fig.5(c)为纯 CNF,PS 及 PS@CNF-2 复合母粒的 TGA 曲线,Tab.2 为 CNF,PS 及 PS@CNF-2 复合母粒的 TGA 测试数据。可以看出,CNF 的初始热分解温度为 224 ℃左右,最大热分解温度发生在 299 ℃。纯 PS 的初始热分解温度在 347 ℃左右,最大热失重峰出现在 461 ℃。PS@CNF-2 复合母粒的 TGA 曲线中存在 2 个热失重平台,分别归因于 CNF 和 PS 的分解,第 1 个热失重平台的分解温度在 245 ℃左右,介于纯 CNF 和 PS 的初始分解温度之间,其原因可能是 PS 的初始分解温度高于 CNF,PS 的加入提高了 PS@CNF-2 复合母粒的热分解温度。随着 CNF 的加入,复合母粒的热分解温度较纯 PS 降低。第 2 个热失重平台,PS@CNF-2 复合母粒的最大热分解温度为 460 ℃。由于 CNF 的外壳发生分解炭化后,在 800 ℃时依旧可以保持 27.8% 的高残炭量,导致母粒的残炭量在 800 ℃时由纯 PS 的 0.58% 提升到 3.44%。

2.4 PS@CNF 复合母粒增强 PS 复合材料的力学性能分析

从含不同 CNF 质量的 PS 复合材料的数码照片(Fig.6(a))中可以看到,随着 CNF 添加量增加,PS@CNF/PS 复合材料的颜色不断加深,其主要原因可能是,CNF 表面丰富的羟基使其在干燥后仍然含有少量结合水,结合水的存在使 CNF 在加热过程中发生了氧化反应,从而使样品颜色随着 CNF 填充量增加而逐渐加深。但复合材料整体颜色均一,说明 CNF 在 PS@CNF/PS 复合材料中分散性良好,均匀分布。纯 PS,PS@CNF/PS 复合材料的 DMA 测试结果如 Fig.6(b)所示。相比纯 PS,PS@CNF/PS 复合材料的储能模量随着 CNF 含量的增加而逐渐增加,从纯 PS 的 1310 MPa 增加到 1487 MPa,在 120 ℃之前,由于 CNF 在 PS 基体中的增强作用及 CNF 自身较高的强度和模量,所有复合材料的初始储能模量得到提升。当测试温度达到玻璃化转变温度(90 ℃左右)后,样品的储能模量开始降低。在测试温度为 120 ℃时,PS 的储能模量趋于 0,PS 基体达到玻璃化转变温度后,分子链段开始运动是储能模量下降的主要原因。在 95 ℃之前,所有的 PS@CNF/PS 复合材料的储能模量均比纯 PS 高,归因于 CNF 在 PS 基质中形成的网状结构及其所构建的核壳结构。

Fig.6(c, e, g)分别为纯 PS,PS@CNF 复合母粒增强 PS 复合材料(PS@CNF/PS)的拉伸应力-应变曲线、拉伸强度和弹性模量柱状图。从图中可以看出,纯 PS 的拉伸强度为 53.31 MPa,弹性模量为 779 MPa。而 PS@CNF/PS 复合材料的拉伸强度和弹性模量相比纯 PS 均有所提高,并且随着 CNF 含量的增多呈现先升高后降低的趋势。当 CNF 质量分数为 0.5% 时,0.5% PS@CNF/PS 其拉伸强度达到最大值 58.93 MPa,相比纯 PS 提升了 10.54%。而随着 CNF 含量进一步增加,PS@CNF/PS 复合材料的拉伸强度稍有下降,弹性模量在 CNF 质量分数为 1% 时达到最大值 851 MPa,而后稍有下降。可能的原因是,随着 CNF 含量的提高,PS@CNF 复合母粒用量增多,导致其在 PS 基体中有一定的团聚,进而导致复合材料的拉伸强度有所下降[20]。如 Fig.6(g)所示,随着 CNF 的加入,1% PS@CNF/PS 复合材料的弹性模量提升约 9.24%,这是由于 CNF 的添加导致复合材料整体强度提高。进一步从纯 PS,PS@CNF/PS 复合材料的弯曲应力-应变曲线、弯曲强度和弯曲模量柱状图(Fig.6(d, f, h))可以看出,纯 PS 的弯曲强度为 77.69 MPa,弯曲模量为 2880 MPa。与纯 PS 相比,PS@CNF/PS 复合材料的弯曲强度和弯曲模量均有提升,呈现先升高后降低的趋势。当 CNF 质量分数为 0.5% 时,0.5% PS@CNF/PS 的弯曲强度达到最大值 86.83 MPa,相比纯 PS 提升了 11.76%;当 CNF 质量分数为 1% 时,1% PS@CNF/PS 的弯曲模量达到最大值 3287 MPa,而后随着 CNF 含量的增多稍有下降。值得一提的是,当 CNF 的质量分数为 0.5% 时,0.5% PS@CNF/PS 复合材料的拉伸强度和弯曲强度与纯 PS 相比,分别提升了 10.54% 和 11.76%。0.5% PS@CNF/PS 复合材料的断裂伸长率和弯曲应变与纯 PS 相比,分别提升了 2.22% 和 8.69%。1% PS@CNF/PS 复合材料的弹性模量和弯曲模量与纯 PS 相比,分别提升了 9.24% 和 14.13%。复合材料 CNF 的高纵横比及纤维素网络的形成都有助于提高聚合物的模量。

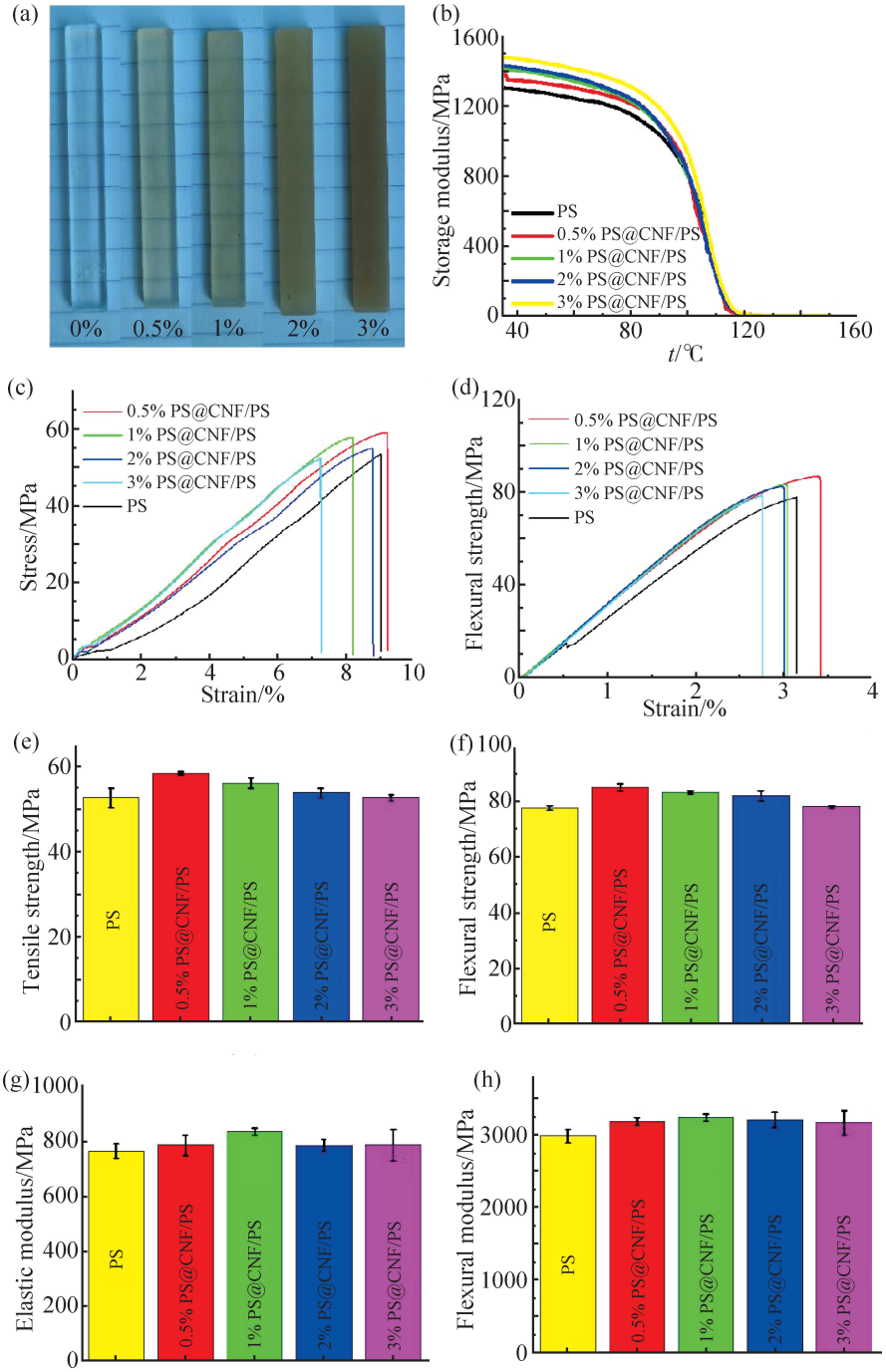


Fig. 6　(a) Digital photographs, (b) energy storage modulus, (c) tensile stress-strain curve, (d) flexural stress-strain curve, (e) tensile strength, (f) flexural strength, (g) elastic modulus, and (h) flexural modulus of PS@CNF/PS composites with different CNF loadings

3　结论

本文采用 Pickering 乳液法,在水、油相中同时添加聚苯乙烯(PS),通过 CNF 稳定的 1,2-二氯乙烷(DCE)/水型的乳液体系首先形成 CNF 包裹 PS 的 PS@CNF 复合母粒。复合母粒和 PS 基体混合通过注塑成型加工方式制备了不同 CNF 含量的 PS@CNF/PS 复合材料。0.5% PS@CNF/PS 复合材料拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲应变较纯 PS 分别提升了 10.54%,2.22%,11.76% 和 8.69%,1% PS@CNF/PS 复合材料的弹性模量和弯曲模量较纯 PS 提升了 9.24% 和 14.13%。在达到玻璃化转变温度前,PS@CNF/PS 复合材料的初始储能模量由纯 PS 的

1310 MPa 提升至 1487 MPa。CNF 的高纵横比以及纤维素在 PS 基体中形成的三维网络都有助于提高聚合物的力学强度和模量。本文的制备工艺具有操作简便及普适性,避免了复杂改性等步骤,具有绿色可持续发展的特点,为 CNF 增强疏水性聚合物复合材料提供了一种新的普适性的制备技术。

参考文献:

[1] He Y, Liu X, Qi X, *et al*. Robust cellulose nanofibrils reinforced poly(methyl methacrylate)/polystyrene binary blend composites with pebble-shaped structure using Pickering emulsion gel[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 2676-2686.

[2] 贺莹莹, 刘馨月, 齐晓俊, 等. 基于 Pickering 乳液技术制备高强度和高透明的纤维素纳米纤维/聚苯乙烯复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(2): 73-79.
He Y Y, Liu X Y, Qi X J, *et al*. Cellulose nanofibers reinforce polystyrene composites based on Pickering emulsion technology[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(2): 73-79.

[3] 符庆金, 王燕云, 梁帅博, 等. 纳米纤维素在功能纳米材料中的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 175-182.
Fu Q J, Wang Y Y, Liang S B, *et al*. Application progress of nanocellulose in functional nanomaterial[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(3): 175-182.

[4] Lee H, Kim S, Shin S, *et al*. 3D structure of lightweight, conductive cellulose nanofiber foam[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 253: 117238.

[5] 洪铮铮, 蒋学, 王鸿博, 等. 丙烯酸原位聚合改性纤维素纳米晶体/聚乙烯醇复合膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(2): 163-167.
Hong Z Z, Jiang X, Wang H B, *et al*. Preparation and properties of cellulose nanocrystalline and polyvinyl alcohol modified by poly(acrylic acid) films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(2): 163-167.

[6] Keshavarz S, Okoro O V, Hamidi M, *et al*. Synthesis, surface modifications, and biomedical applications of carbon nanofibers: electrospun vs. vapor-grown carbon nanofibers[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 472: 214770.

[7] 徐艺倩, 卢麒麟. 柔性抗冻导电凝胶的构筑[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(6): 144-151.
Xu Y Q, Lu Q L. Construction of flexible antifreeze conductive gel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(6): 144-151.

[8] Zhang Q P, Zhu W F, Liang D M, *et al*. Core-shell structured $CaCO_3$ @ CNF for enhanced dielectric properties of polymer nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 77-81.

[9] Kaushal I, Kumar V, Saharan P, *et al*. Electrochemical energy storage and hydrogen peroxide sensing using hybrid framework of CeO_2-MnO_2 on carbon nano fiber composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 934: 167740.

[10] Sun D X, Bai Q Q, Jin X Z, *et al*. Simultaneously enhanced thermal conductivity and fracture toughness in polystyrene/carbon nanofiber composites by adding elastomer[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184: 107864.

[11] Bai Q Q, Jin X Z, Yang J H, *et al*. Constructing network structure of graphene nanoplatelets/carbon nanofibers in polystyrene and the resultant heat resistance, thermal and conductive properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 117: 299-307.

[12] Kalantari M, Mcdermott M, Ayranci C, *et al*. Fabrication of oriented electrospun cellulose nanocrystals-polystyrene composite fibers on a rotating drum[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48942.

[13] Beaumont M, Oton C G, Mattos B D, *et al*. Correction: regioselective and water-assisted surface esterification of never-dried cellulose: nanofibers with adjustable surface energy[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 7833-7834.

[14] Yin Y, Hong Z, Tian X, *et al*. Cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts and its reinforcement of polystyrene[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75: 2151-2166.

[15] 谢沛颖, 谢慧红, 李帅, 等. Pickering 乳液凝胶法构筑高疏水型纤维素纳米纤/聚乳酸复合气凝胶[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 125-131.
Xie P Y, Xie H H, Li S, *et al*. Highly hydrophobic cellulose nanofiber/polylactic acid composite aerogels by Pickering emulsion strategy[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 125-131.

[16] Bahsi K G, Kim Y, Callahan K, *et al*. Microencapsulated phase change material via Pickering emulsion stabilized by cellulose nanofibrils for thermal energy storage[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 276: 118745.

[17] Wu M, Xue Z, Wang C, *et al*. Smart antibacterial nanocellulose packaging film based on pH-stimulate responsive microcapsules synthesized by Pickering emulsion template[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 323: 121409.

[18] Liu W, Lin Q, Chen S, *et al*. Microencapsulated phase change material through cellulose nanofibrils stabilized Pickering emulsion templating[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6: 149.

[19] Wang F, Tang J, Liu H, *et al*. Self-assembled polymeric micelles as amphiphilic particulate emulsifiers for controllable Pickering emulsions[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2019,

3: 356-364.

[20] Narita F, Wang Y, Kurita H, *et al*. Multi-scale analysis and testing of tensile behavior in polymers with randomly oriented and agglomerated cellulose nanofibers[J]. Nanomaterials, 2020, 10: 700.

Construction of Core-Shell PS@CNF Composite Microspheres for Reinforced Polystyrene by Pickering Emulsion Method

Jiaming Chen, Anyun Li, Xiaolan Liang, Hongxia Liu

(*School of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China*)

ABSTRACT: The PS@CNF composite microspheres of CNF-coated polystyrene were firstly formed by CNF-stabilized 1, 2-dichloroethane (DCE)/water-type emulsion system through the Pickering emulsion method accompanied with the simultaneous addition of polystyrene in water and oil phases. The PS@CNF composite microspheres were then used as reinforcing masterbatch to blend with PS matrix to prepare PS@CNF/PS composites. The test results show that Pickering emulsion combined with the simultaneous addition of PS in aqueous-oil phase can make CNF uniformly distributed on the surface of the composite microspheres and bond with PS to promote the compatibility between PS@CNF composite microspheres and PS. When the mass fraction of CNF is 0.5%, the tensile strength, flexural strength, elongation at break and flexural strain of 0.5% PS@CNF/PS composite are increased by 10.54%, 11.76%, 2.22% and 8.69%, respectively, compared with that of pure PS. The elastic modulus and flexural modulus of 1% PS@CNF/PS composite are enhanced compared to that of pure PS by 9.24% and 14.13%, respectively. It can be seen that the introduction of CNF have the dual effect of strengthening and toughening. The preparation of CNF-reinforced polymer matrix materials by this method is easy to operate and universal, and has a broad application prospect in the fields of composite and composite functional materials construction.

Keywords: cellulose nanofibers; polystyrene; Pickering emulsion; nanocomposites; mechanical property; composite masterbatch