

种子表面改性法制备核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球^{*}

陈 国¹ 邓 伟² 王满意² 张庆武¹ 阚成友^{2**}

(¹ 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

(² 清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 首先采用无皂乳液聚合法合成了表面带负电荷、粒径为 360 nm 的单分散聚苯乙烯(PSt)种子乳液,并以 EtOH/H₂O 混合物为分散介质,利用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)在 25℃ 下对 PSt 微球表面进行改性,得到了表面硅烷化并带有正电荷的改性 PSt 种子乳液,然后在碱性条件下加入原硅酸乙酯(TEOS)使其和微球进行共水解与共缩聚,制备出了核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球,并利用电镜对复合微球的结构形态进行了表征. 研究表明,PSt 种子乳液改性时体系的 zeta 电位随着 KH-550 用量的增加而升高,当 KH-550 用量为 PSt 种子重量的 1/3 时,体系的 zeta 电位从原来的 -34.5 mV 升高到了 38 mV,达到对 PSt 微球表面改性的最佳值;在制备 PSt/SiO₂ 复合微球时,TEOS 水解缩聚形成的 SiO₂ 包覆到改性微球上的量随着反应时间的延长而增加,反应 24 h 时达到 97.9% 的最大值;随介质中水含量的增加,吸附到复合微球表面上的 SiO₂ 纳米颗粒逐渐减少,复合微球表面逐渐变得光滑,当 EtOH/H₂O 质量比降低到 60/28.5 时,得到结构均一、壳层厚度为 35 nm 的核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球.

关键词 复合微球, 表面改性, PSt/SiO₂, zeta 电位, 形态

随着材料制备技术的发展和材料性能要求的提高,以聚合物乳胶粒子为核、以无机物如 SiO₂、TiO₂、CdS、ZrO₂ 以及氧化铁等材料为壳的核壳复合微球的研究日益广泛^[1~5]. 与普通聚合物微球相比,由于可以通过调节核与壳的组成、尺寸及结构来控制微球的表面电荷电性、功能性、反应性和物化特性,因而这类复合微球在功能性微球、特种填料和催化剂等领域具有广阔的应用前景^[6~9].

在此类复合微球中,由于 SiO₂ 具备优良的化学稳定性和价廉等优点而得到关注. 目前在聚合物微球上形成 SiO₂ 包覆层的方法主要有层层自组装(LBL)法和前驱体水解法. Caruso 等^[10] 用 LBL 法,通过静电相互作用在 PSt 微球上交替吸附阳离子聚电解质(聚二甲基二烯丙基氯化铵,PDADMAC)和纳米 SiO₂ 粒子,制备出了壳层厚度均一的 PSt/SiO₂ 复合微球. 杨晓玲等^[11] 用类似的方法,先在 PSt 微球表面顺序吸附 PDADMAC、阴离子聚电解质(4-苯乙烯磺酸钠, PSS)和 PDADMAC,然后加入不同粒径 SiO₂ 粒子,制备出了不同壳层厚度的 PSt/SiO₂ 微球. Tissot 等^[12] 和

Ding 等^[13] 分别以少量 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPS)作为功能单体与 St 进行乳液共聚合,制备出了表面含硅羟基的 PSt 微球,然后加入 TEOS 与之反应得到 PSt/SiO₂ 复合微球. Lu 等^[14] 以表面带—NH₂ 的 PSt 微球为种子、以 2-丙醇/水为分散介质、在氨水催化下通过 TEOS 的水解与缩聚反应,制得 PSt/SiO₂ 复合微球. Graf 等^[15] 首先将聚乙烯吡咯烷酮吸附在 PSt 微球表面,然后将其加入到含有氨水的乙醇/水介质中,通过 TEOS 的水解与缩聚反应,制备出了 PSt/SiO₂ 复合微球.

本文采用一种较为简单的方法,首先通过无皂乳液聚合法制备表面带羧基的单分散 PSt 种子乳液,然后在室温下将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷引入到含有 PSt 种子乳胶粒的 EtOH/H₂O 混合介质中对乳胶粒表面进行改性,得到表面带正电荷的 PSt 微球,然后再加入 TEOS 进行共水解和共缩聚,制备出了以 PSt 为核、SiO₂ 为壳的复合微球,并考察了 KH-550 用量和改性时间对改性 PSt 微球表面电荷、以及 PSt/SiO₂ 复合微球制备过程中反应时间和 EtOH/H₂O 比对微球形态的影响.

* 2009-10-15 收稿,2009-11-10 修稿;** 通讯联系人,E-mail:kaney@tsinghua.edu.cn

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(St)和甲基丙烯酸(MAA),分析纯,经减压蒸馏后使用;过硫酸铵(APS),分析纯,用去离子水重结晶后使用;25%的氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇(EtOH)和原硅酸乙酯(TEOS),分析纯; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),工业级,含量 99 wt%;所用水均为去离子水。

1.2 单分散 PS_t 种子乳液的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的 250 mL 四口瓶中,按表 1 配方先加入 100 mL 去离子水和混合单体,在 350 r/min 下搅拌并水浴升温至 70℃.将 APS 溶于 25 mL 去离子水中,然后按 12/8/5 的比例在聚合反应的 0、2 和 4 h 将其加入到反应瓶中,总聚合时间为 7 h.

将所得乳液在 7800 r/min 下离心 20 min,所得固体用超声分散到去离子水中洗涤,再离心分离,重复洗涤 3 次后得到纯化 PS_t 微球,然后将其超声分散在去离子水中,制成固含量为 30% 的再分散 PS_t 种子乳液.

Table 1 Recipe for the preparation of monodispersed PS_t microspheres

St (g)	MAA (g)	APS (g)	H ₂ O (mL)
19.33	0.67	0.336	125

1.3 PS_t 微球的表面改性

将 5 g 再分散 PS_t 种子乳液(含 1.5 g PS_t 微球)和 85 g EtOH 加入到 250 mL 的三口瓶中,超声分散 20 min 后加入计量的 KH-550,然后在电

动搅拌下于 25℃ 反应一定时间,得到表面改性的 PS_t 种子乳液,此时体系的 pH 为 7.5.

1.4 核壳结构 PS_t/SiO₂ 复合微球的制备

将一定量的 EtOH、水和 5 g 再分散 PS_t 种子乳液(含 1.5 g PS_t 微球)依次放入 250 mL 三口瓶中,超声分散 20 min 后加入 0.5 g KH-550,常温搅拌 10 min,然后滴加约 1.6 mL 浓度为 25% 的氨水,使体系的 pH 达到 8.5.用微量移液器在 1.5 h 内将 5 g TEOS 分批注入反应瓶中,每次加料间隔为 10 min.反应一定时间后得到核/壳结构 PS_t/SiO₂ 复合乳液.将乳液在 5400 r/min 下离心 20 min,分离出的固体用 EtOH 超声分散洗涤,再在同样条件下离心分离,得到 PS_t/SiO₂ 复合微球.

反应过程中,每隔一定时间取 10 mL 反应液于离心管中,在 5400 r/min 下离心 15 min,取上清液,用重量法测其固含量.

1.5 表征

在 Zetasizer 3000HSA 型激光粒度及 zeta 电位分析仪(Malvern,UK)上测定 PS_t 乳液的多分散系数和 zeta 电位、以及表面改性 PS_t 微球的 zeta 电位;用 JEM-2010 型透射电镜(TEM,JEOL,Japan)观察和测量微球的形态和粒径,用 JEM-7401F 型扫描电镜(SEM,JEOL,Japan)观察微球形貌.

2 结果与讨论

2.1 PS_t 微球的制备

所得 PS_t 种子乳液的相关性质见表 2.聚合反应过程中没有凝聚物产生,单体转化率为 93.6%.

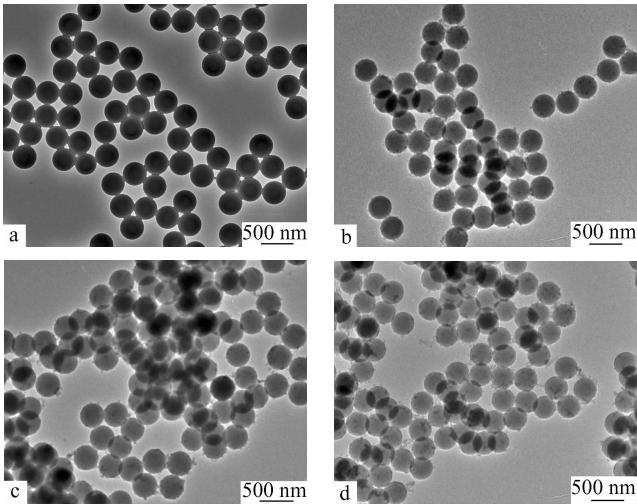


Fig. 1 TEM photographs of PS_t seed latex (a), and the modified PS latexes with KH-550 under various reaction time: (b) 10 min; (c) 60 min; (d) 120 min

Table 2 Properties of PSi seed latex

D_p^{TEM} (nm)	D_p^{DLS} (nm)	zeta Potential (mV)	Poly index	D_w/D_n
360	433	-34.5	0.0138	1.001

从 TEM 照片(图 1a)可以看出,PSi 微球大小均一, D_w/D_n 为 1.001,与激光粒度仪测得 PSi 乳液的多分散系数数据相吻合.在聚合过程中,由于 MAA 的亲水性,羧基首先分布在共聚微球表面^[16],使微球带有负电荷,其 zeta 电位为 -34.5 mV.

2.2 PSi 种子乳胶粒的表面改性

2.2.1 KH-550 用量 相对于其他表面改性方法而言,用 KH-550 作为改性剂可以方便地实现 PSi 微球表面电荷改性和硅烷化,避免 LBL 法中反复离心洗涤的繁琐步骤^[1]以及共聚法中因聚合温度较高而引起的硅烷偶联剂分子上硅烷氧基的水解与缩合问题^[12].为了确定改性效果和更好地控制改性微球的表面性质,本文考察了 KH-550 用量和体系 zeta 电位之间的关系.从图 2 可以看出,未改性 PSi 微球体系的 zeta 电位为 -34.5 mV,随着 KH-550 用量的增加,体系的 zeta 电位逐渐升高,当 KH-550 用量达到 0.5 g 左右时,体系的 zeta 电位已上升到 38 mV,此后体系的 zeta 电位不再随 KH-550 用量的增加而改变,说明 KH-550 的最佳用量为 PSi 种子重量的 1/3.

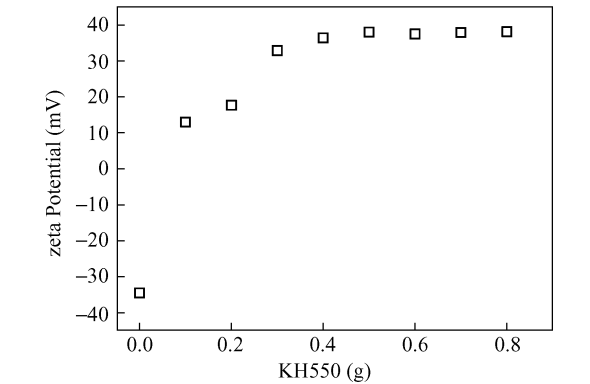


Fig. 2 zeta Potential versus KH-550 amount in the system with 1.5 g PSi seed particles

2.2.2 改性时间 固定 PSi 微球用量为1.5 g, KH-550 用量为 0.5 g,考察了引入 KH-550 后的反应时间与体系 zeta 电位之间的关系(图 3).由于改性是通过 KH-550 分子上的一NH₂ 与微球表面—COOH 的反应来实现的,该反应在常温极易进行,瞬时即可完成.从图 3 可以看出,体系 zeta 电位不随 KH-550 改性时间而变化,均在 38 mV

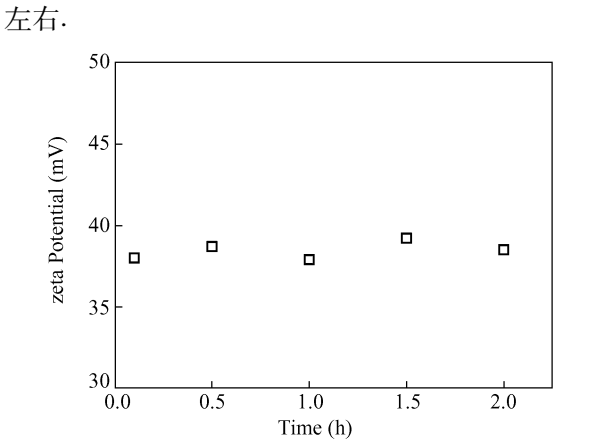
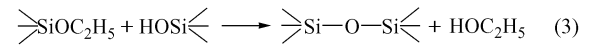
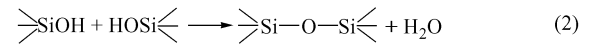
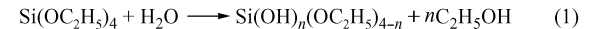


Fig. 3 zeta Potential at various reaction time of KH-550

对比 PSi 微球改性前后的 TEM 照片可以看出,改性前微球表面光洁(图 1a),经 KH-550 改性后微球表面变得较粗糙(图 1b~1d),但不同改性时间所得微球的表面形态基本相同,与 zeta 电位的测试结果一致.本研究中均将改性时间控制在 10 min.

2.3 核壳结构 PSi/SiO₂ 复合微球的制备

由于改性 PSi 微球表面带正电荷,而 TEOS 碱性水解与缩合过程中的中间产物以及形成的纳米 SiO₂ 颗粒带有负电荷^[17],从而 TEOS 水解产物可通过静电相互作用吸附在改性微球表面;另一方面,由于改性微球表面有大量的硅烷氧基和硅羟基,它们可以和 TEOS 发生共水解和共缩合反应,在改性微球表面和 TEOS 水解产物之间形成化学键,增强了二者之间的相互作用.复合微球形成过程中涉及的水解与缩合反应如下:



由于在硅烷氧基水解缩合生成 Si—O—Si 键的反应中,连有不同取代基硅原子上的烷氧基具有不同的反应活性^[18],同时反应会生成 EtOH,因此反应时间和反应介质 EtOH/H₂O 比对复合微球的制备至关重要.

2.3.1 反应时间 在 PSi/SiO₂ 复合微球制备过程中,未包覆到微球表面的 SiO₂ 及其前体的量用离心分离后清液中 SiO₂ 的固含量来表征,该值越小,包覆效果越好.固定 PSi 微球、KH-550、TEOS 和混合介质的用量分别为 1.5、0.5、5.0 和 88.5 g (EtOH/H₂O 质量比为 85/3.5),上清液中

SiO_2 固含量与反应时间之间的关系如图 4 所示. 随着反应时间的延长, 上清液中 SiO_2 固含量越来越低, 当反应时间达到 24 h 时, 该值降低到 0.033%, 继续延长反应时间, 该数值基本不变. 假定反应过程中所有 TEOS 都生成 SiO_2 , 而且全部分散在介质中而未被 PSt 微球捕获, 此时上清液中 SiO_2 的理论固含量为 1.516%. 反应 24 h 后, 包覆到 PSt 微球上的 SiO_2 为其理论量的 97.86%, 说明在本实验条件下, 最佳反应时间为 24 h.

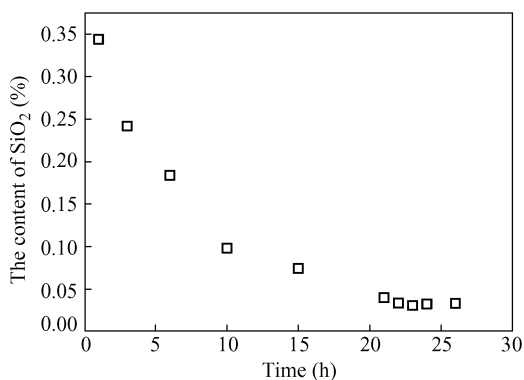


Fig. 4 The SiO_2 content of supernate versus reaction time in the medium with 85/3.5 of EtOH/ H_2O by weight

2.3.2 EtOH/ H_2O 比 固定 PSt 微球、KH-550、TEOS 和混合介质的用量分别为 1.5、0.5、5.0 和 88.5 g, 反应时间固定在 24 h, 考察了 EtOH/ H_2O 质量比对比复合微球结构形态的影响. 从 TEM 照片(图 5)可以看出, 当 H_2O 用量少于 28.5 g 时, 尽管 SiO_2 壳层厚度差别不大, 均在 35 nm 左右, 但其形态却随 EtOH/ H_2O 质量比的不同而变化. 当 EtOH/ H_2O 质量比为 85/3.5 时, 除了具有明显的核壳结构以外, 复合微球表面还吸附了较多的 SiO_2 纳米微粒(图 5a). 随着介质中含水量的增加, 微球表面吸附 SiO_2 纳米微粒的数目逐渐减少, 壳层越来越均匀, 当 EtOH/ H_2O 质量比降低到 60/28.5 时, 微球表面已基本没有 SiO_2 纳米微粒存在(图 5e), 当含水量继续增加时, 微球表面又开始有细小微粒存在, 壳层明显变薄, 减至 20 nm 左右, 并有很多不规则的水解产物低聚物分散在介质中(图 5f, 5g). 从 SEM 照片(图 6)上可以看到, 在介质中含水量较低的情况下, 复合微球表面粗糙不均匀, 且部分微球包覆不完整(图 6a), 当介质 EtOH/ H_2O 质量比降低到 60/28.5, SiO_2 对 PSt 种子微球的包覆趋于完整, 复合微球表面也变得比较光洁, 与 TEM 的观测结果一致.

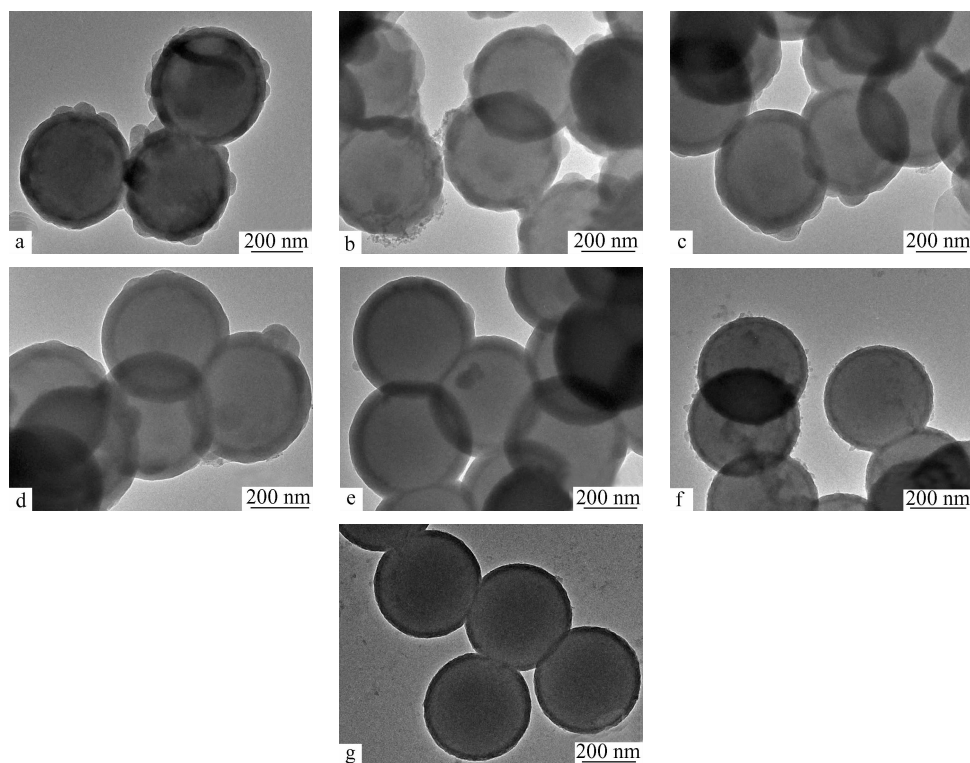


Fig. 5 TEM photographs of PSt/ SiO_2 core-shell microspheres prepared in the media with different weight ratios of EtOH/ H_2O
a) 85/3.5; b) 80/8.5; c) 75/13.5; d) 70/18.5; e) 60/28.5; f) 50/38.5; g) 40/48.5

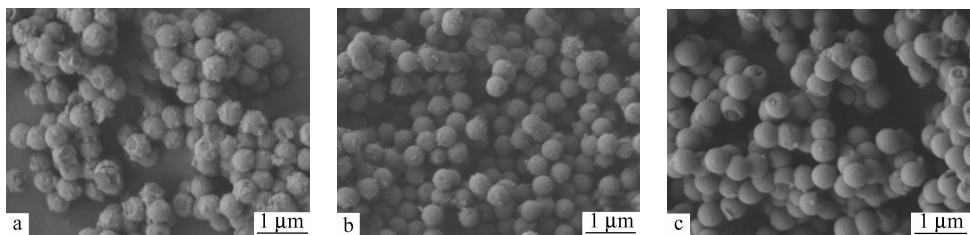


Fig. 6 SEM photographs of PSt/SiO₂ core-shell microspheres prepared in the media with different weight ratios of EtOH/H₂O
a) 85/3.5; b) 75/13.5; c) 60/28.5

产生上述现象的主要原因在于 TEOS 的水解缩聚反应为平衡反应, H₂O 既是水解反应的反应物同时又是缩聚反应的产物, EtOH 是水解反应的产物, 增加 H₂O 用量或减少 EtOH 用量均有利于水解反应的进行. 在碱性条件下, TEOS 缩聚速率大于水解速率^[19], 当介质中 H₂O 量较少时, TEOS 自身形成 SiO₂ 粒子的几率增加, 这些粒子靠静电作用吸附在微球表面; 随着 H₂O 用量的增加, TEOS 的水解速率增加, 缩聚速率减小, 有利于 TEOS 水解产物自缩聚并与改性微球表面的硅烷氧基共缩聚, 形成致密平滑的 SiO₂ 层; 当 H₂O 量过多时, TEOS 在介质中的溶解度降低, 其水解速率远大于缩聚速率^[18], 不利于 TEOS 水解产物与

改性微球表面进行共缩聚, 生成的低分子量水解产物分散在介质中和吸附在微球表面, 从而使微球表面粗糙, 壳层变薄.

3 结论

以硅烷偶联剂 KH-550 为改性剂, 以 EtOH 和 H₂O 的混合物为分散介质, 在室温下对表面含羧基的 PSt 微球进行改性, 得到了表面硅烷化并带有正电荷的改性 PSt 微球; 然后在碱性条件下, 通过 TEOS 本身以及它与改性微球表面活性基的共水解和共缩聚反应, 在优化的反应时间和介质 EtOH/H₂O 比条件下, 制备出了粒径均一、壳层厚度均匀的核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球.

REFERENCES

1 Caruso F, Lichtenfeld H, Giersig M, Mohwald H. J Am Chem Soc, 1998, 120: 8523 ~ 8524
2 Imhof A. Langmuir, 2001, 17: 3579 ~ 3581
3 Cheng X J, Zhao Q, Yang Y K, Tjong S C, Robert K Y. J Collid Interf Sci, 2008, 326: 121 ~ 128
4 Chen D, Liu J S, Wang P. Colloids Surf, A, 2007, 302: 461 ~ 466
5 Shiho H, Kawahashi N. J Collid Interf Sci, 2000, 26: 91 ~ 97
6 Goia D V, Matijevic E. New J Chem, 1998, 22: 1203 ~ 1215
7 Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y. Adv Mater, 2000, 12: 693 ~ 713
8 Luna-Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. Colloid Polym Sci, 2001, 279: 947 ~ 958
9 Caruso F, Spasova M, Susha A. Chem Mater, 2001, 13: 109 ~ 116
10 Caruso F. Adv Mater, 2001, 13: 11 ~ 22
11 Yang Xiaoling(杨晓玲), Zhu Yihua(朱以华), Zhu Mengqin(朱孟钦), Li Chunzhong(李春忠). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2003, 18: 1293 ~ 1298
12 Tissot I, Reymond J P, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. Chem Mater, 2002, 14 (3): 1325 ~ 1331
13 Ding X F, Yu K F, Jiang Y Q. Mater Lett, 2004, 58: 3618 ~ 3621
14 Lu Y, McLellan J, Xia Y. Langmuir, 2004, 20: 3464 ~ 3470
15 Graf C, Vossen D, Imhof A, Blaaderen A. Langmuir, 2003, 19: 6693 ~ 6700
16 Kang Kai(康凯), Kan Chengyou(阚成友), Du Yi(杜奕), Li Yuzhong(李玉中), Liu Deshan(刘德山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (6): 856 ~ 861
17 Parks G A. Chem Rev, 1965, 65: 177 ~ 198
18 Wang Ping(汪萍), Wang Jun(王军), Gao Si(高四). Silicone Material(有机硅材料), 2004, 18(5): 5 ~ 8
19 Chang Y W, Kim W S. J Chem Eng, 1996, 13(5): 496 ~ 502

PS_t/SiO₂ CORE-SHELL COMPOSITE MICROSPHERES PREPARED BY PSt SEED SURFACE MODIFICATION

CHEN Guo¹, DENG Wei², WANG Manyi², ZHANG Qingwu¹, KAN Chengyou²

(¹ School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083)

(² Department of Chemical Engineering, Ministry of Education Key Laboratory of Advanced Technology for Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A negatively charged PSt seed latex was first synthesized via batch emulsifier-free emulsion polymerization, and the PSt particles were then dispersed into the medium of ethanol and water, and γ -aminopropyltriethoxysilane (KH-550) was added to modify the particle surface at 25°C to prepare the positively charged and silylated PSt particles. Finally, the core-shell PSt/SiO₂ composite microspheres were obtained by dropwise adding tetraethoxysilane (TEOS) into the above system under alkaline condition. Influences of KH-550 amount on zeta potential of PSt seed latex, and influences of reaction time and EtOH/H₂O ratio on the morphology of PSt/SiO₂ composite microspheres were investigated. Results showed that zeta potential of PSt seed latex increased with increasing the KH-550 amount, and reached its optimum value of 38 mV from -34.5 mV when the amount of KH-550 was increased to 1/3 of PSt seed weight. In the preparation of core-shell PSt/SiO₂ composite microspheres, the encapsulation ratio of SiO₂ onto the modified PSt particles increased with the increasing reaction time, and maximum value of 97.9% achieved when the reaction time prolonged to 24 h; With the decrease of EtOH/H₂O, the number of SiO₂ nanoparticles absorbed onto the composite microspheres decreased, and the uniform core-shell PSt/SiO₂ composite microspheres with the shell thickness about 35 nm were obtained in the medium with EtOH/H₂O weight ratio of 60/28.5.

Keywords Composite microspheres, Surface modification, PSt/SiO₂, Zeta potential, Morphology