

pH 值和前驱体用量对核壳结构 PSi/SiO₂ 复合微球结构形态的影响*

邓 伟 陈 国** 王满意 吴 溪 阚成友***

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 首先通过无皂乳液聚合法制得表面含羧基、粒径为 360 nm 的单分散聚苯乙烯 (PSi) 种子乳液,并在 EtOH/H₂O 混合介质中用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 对其进行改性,制得表面含有活性硅乙氧基并带有正电荷的改性 PSi 乳胶粒,然后再加入原硅酸乙酯 (TEOS) 进行共水解与共缩聚反应,制备出了核壳结构 PSi/SiO₂ 复合微球. 系统研究了聚合体系 pH 和前驱体 TEOS 用量对复合微球结构形态的影响. 研究表明,对于改性 PSi 乳胶粒和 TEOS 反应体系,只有在碱性条件下才能制备出具有核壳结构的 PSi/SiO₂ 复合微球,当 pH 值为 8.5 时,可得到包覆完整、SiO₂ 壳层厚度均一的核壳结构 PSi/SiO₂ 复合微球,此后随着体系 pH 值的升高,被部分包覆复合微球的比例增加;固定 PSi 种子乳胶粒的用量为 1.5 g,随着 TEOS 用量从 2.5 g 增加到 15 g,复合微球壳层厚度从 17 nm 逐渐增加到 68 nm,微球表面也逐渐变得粗糙.

关键词 PSi/SiO₂ 复合微球, 表面改性, 形态, 前驱体, pH

对于以聚合物为核、无机物为壳的核壳结构复合微球,由于其组成、表面电荷、功能性、反应性和物化特性等均可通过调节原料配方、微球尺寸及形态来加以控制,因而近 10 年来,其制备技术和应用研究均取得了很好的进展^[1-7]. 其中,以 SiO₂ 为无机层的此类复合微球因其优良的化学稳定性和价廉等优点而得到关注.

近年来,层层自组装法 (LBL) 已成为制备这类复合微球的重要方法之一,其驱动力是聚合物胶体粒子表面与无机纳米粒子间的静电引力. 例如,Caruso^[8] 用 LBL 法,在 PSi 微球上交替吸附聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC) 和 SiO₂ 纳米粒子,制备出了壳层厚度均匀的 PSi/SiO₂ 复合微球. 杨晓玲等^[9] 用类似的方法,先在 PSi 微球表面顺序吸附 PDADMAC、聚对苯乙烯磺酸钠 (PSS) 和 PDADMAC,然后加入不同粒径 SiO₂ 粒子,得到不同壳层厚度的 PSi/SiO₂ 复合微球. 这种方法所得复合微球经萃取或煅烧后可制得高比表面积的无机多孔中空微球^[10]. 该方法的局限性是制备工艺复杂,在制备壳层较厚的复合微球时,需经多次交替吸附聚电解质和无机粒子,同时在无机壳层中也引入了较多的聚电解质;另外,所得无机壳层结

构较为松散,力学强度较低. 前驱体水解法是制备该类复合微球的另一种重要方法,即首先通过共聚合或表面修饰法制备出表面含有反应性基团的聚合物微球,然后通过无机前驱体与聚合物微球表面活性基的化学反应,得到核壳结构复合微球. 例如,Tissot 等^[11] 和 Ding 等^[12] 分别用少量 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (MPS) 与 St 进行乳液共聚合,制备出表面含硅羟基的 PSi 种子乳胶粒,然后加入 TEOS 进行共水解与共缩聚反应,得到核壳结构 PSi/SiO₂ 复合微球. 该方法可以通过控制前驱体用量来制备不同壳层厚度的复合微球,但由于在用乳液聚合法制备种子乳胶粒的过程中,硅烷氧基在聚合温度下的水解与缩合反应难以避免和有效控制,这一方面降低了聚合过程和所得乳液的稳定性,同时也使得乳胶粒表面的组成和结构复杂化.

为了避免 LBL 法中反复离心洗涤的繁琐步骤、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,最近我们采用较为简便的方法,通过在常温下 EtOH/H₂O 复合介质中 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 与 PSi 种子乳胶粒表面羧基的反应,得到了

* 2010-03-18 收稿,2010-04-19 修稿;** 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 2007 级硕士研究生;*** 通讯联系人,E-mail:

kancy@tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10078

表面同时带有活性基和正电荷的 PSt 种子乳胶粒, 然后再加入 TEOS 进行共水解和共缩聚反应, 制备出了核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球^[13]. 在此基础上, 本文系统研究了该制备方法中体系 pH 值以及前驱体 TEOS 用量对复合微球结构形态的影响.

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 (NH₃ · H₂O)、37.5% 的盐酸 (HCl)、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 单分散表面改性 PSt 种子乳液的制备

采用文献[13]所述的批量无皂乳液聚合法制备单分散 PSt 种子乳液. 聚合配方为 St 19.33 g; MAA 0.67 g; APS 0.336 g; H₂O 125 g. 将所得乳液经三次离心分离—超声分散操作得到纯化 PSt 微球, 然后将其超声分散在水中, 制成固含量为 30% 的再分散 PSt 种子乳液.

将 5 g 再分散 PSt 种子乳液 (含 1.5 g PSt 乳胶粒)、60 g EtOH 和 25 g H₂O 加入到 250 mL 的三口瓶中, 超声分散 20 min 后加入 0.5 g KH-550, 然后在电动搅拌下于 25℃ 反应 10 min, 得到 pH 为 7.5 的表面改性 PSt 种子乳液.

1.3 核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球的制备

向上述表面改性 PSt 种子乳液中滴加计量的盐酸或氨水, 将体系 pH 值调到设定值, 然后用微量移液器在 1.5 h 内将一定量的 TEOS 分批加入反应瓶中, 每次加料间隔为 10 min. 反应 24 h 后得到 PSt/SiO₂ 复合乳液. 将乳液在 5400 r/min 下离心 20 min, 固体物用 EtOH 超声分散洗涤, 再在同样条件下离心分离, 得到核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球.

1.4 表征

乳液的 zeta 电位在 ZetaSizer 3000HSA 型激光粒度及 zeta 电位分析仪 (Malvern, UK) 上测定; 种子乳胶粒和复合微球的数均粒径 (D_p) 及结构形态在 JEM-2010 型透射电镜 (TEM, JEOL, Japan) 上表征, 并通过 TEM 照片测量出复合微球的壳层厚度; 用 JEM-7401F 型扫描电镜 (SEM,

JEOL, Japan) 观察复合微球的形貌.

2 结果与讨论

前文曾就单分散 PSt 种子乳胶粒的制备以及用 KH-550 对其进行表面改性的方法进行了系统研究, 由于 PSt 乳胶粒表面含有羧基, 其 zeta 电位为负值 (−34.5 mV), 改性过程中, KH-550 分子中的氨基与微球表面的羧基反应, 并使微球表面荷正电, 使改性 PSt 乳液的 zeta 升高到 38 mV^[13]. 在本研究中, 所得单分散 PSt 种子乳胶粒的数均粒径为 360 nm, 表面改性前后种子乳胶粒的 TEM 照片如图 1 所示.

众所周知, 酸和碱均可催化 TEOS 的水解与缩合反应^[14]. 在一定条件下, 改性 PSt 种子乳胶粒表面的硅烷氧基和硅羟基可以与 TEOS 发生共水解和共缩聚反应, 形成核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球. 反应体系的 pH 值和 TEOS 用量会直接影响到 PSt/SiO₂ 复合微球的形成、形态、壳层厚度及表面形貌.

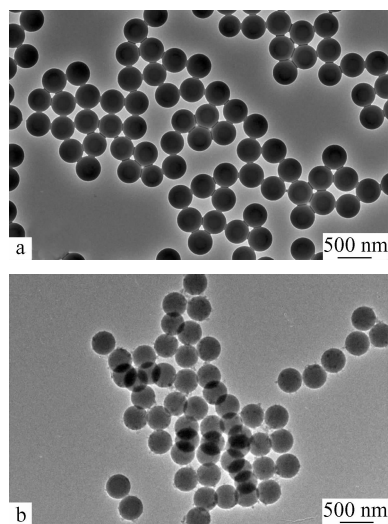


Fig. 1 TEM photos of PSt seed latex before (a) and after (b) modification with KH-550

2.1 介质 pH 值的影响

固定 PSt 种子乳液、KH-550、TEOS、EtOH 和 H₂O 的用量分别为 5.0 g (含 1.5 g PSt 乳胶粒)、0.5 g、5.0 g、60 g 和 25 g, 反应时间固定在 24 h, 考察了介质 pH 值对 PSt/SiO₂ 复合微球结构形态的影响. 从表 1 数据和 TEM 照片 (图 2) 可以看出, 当介质为酸性时, 没有形成具有核壳结构的复合微球, 壳层厚度几乎为零; 当体系 pH 为 7.5 时, 所得微球具有明显的核壳结构, 壳层厚度约为 15 nm; 当体系 pH 升高到 8.5 时, SiO₂ 对 PSt 种子

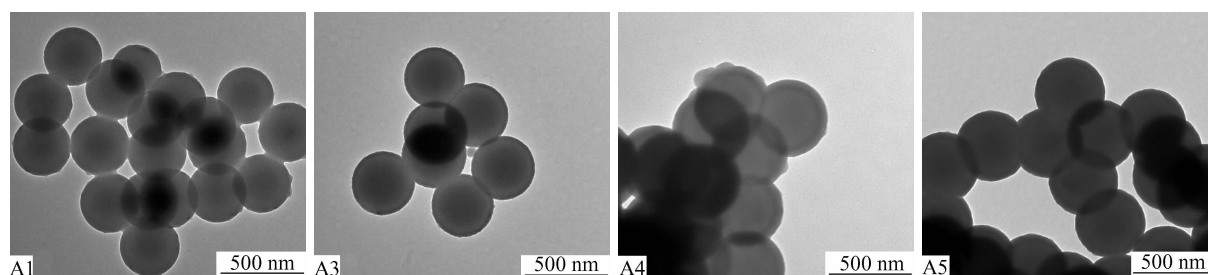


Fig. 2 TEM photos of PSt/SiO₂ core-shell composite microspheres prepared at different pH: 2 (A1), 7.5 (A3), 8.5 (A4) and 9.5 (A5)

乳胶粒的包覆已趋于完整,壳层厚度达到 35 nm;体系 pH 继续升高,复合微球的壳层厚度基本不变。

Table 1 Influence of pH on the diameter and the shell thickness of PSt/SiO₂ core-shell composite microspheres

Sample	A1	A2	A3	A4	A5	A6
pH	2.0	4.0	7.5	8.5	9.5	9.7
D_p (nm)	360	360	390	430	430	428
Shell thickness (nm)	0	0	15	35	34	34

余锡宾等^[15]曾就 TEOS 的水解反应机理进行过研究,发现在酸性和碱性介质中反应所经历的中间过渡态不同.在酸性介质中, H^+ 首先进攻分子中 Si—OR 基上的氧原子并使之质子化,造成电子云向该—OR 基团偏移,使反应过渡态呈正电性;而本研究中所用改性 PSt 种子乳胶粒的 zeta 电位为 38 mV,表面也带正电荷,由于静电排斥作用,一方面使得改性 PSt 乳胶粒和 TEOS 难以进行共水解反应,同时 TEOS 自身反应形成的 SiO₂ 纳米粒子也难以吸附到改性 PSt 乳胶粒表面,从而得不到核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球.当

体系呈碱性时, OH^- 将直接对 Si—OR 基上的硅原子进行亲核进攻,使硅原子带部分负电荷,而改性 PSt 种子乳胶粒表面带正电荷,因而碱性条件下 TEOS 与改性 PSt 种子乳胶粒可以进行共水解反应,TEOS 形成的 SiO₂ 纳米粒子也可以通过静电作用吸附在改性 PSt 乳胶粒表面,形成 SiO₂ 包覆层。

用 SEM 进一步研究了 pH 对包覆效果和核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球表面形貌的影响,结果见图 3.仔细观察在酸性介质中形成的微球(样品 A2)会发现,只有少量的 SiO₂ 纳米颗粒吸附在 PSt 微球表面,微球表面比较粗糙;对于在碱性介质中制备出的样品,均存在着完全包覆和部分包覆的两种复合微球,其中前者表面均匀光洁,后者表面存在凹坑.当体系 pH 提高到 8.5 时,所得复合微球中被完全包覆的比例最高,此后随着体系 pH 值的升高,被部分包覆微球的比例增加.结合 TEM 分析结果可以看出,制备核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球时介质的最佳 pH 在 8.5 左右。

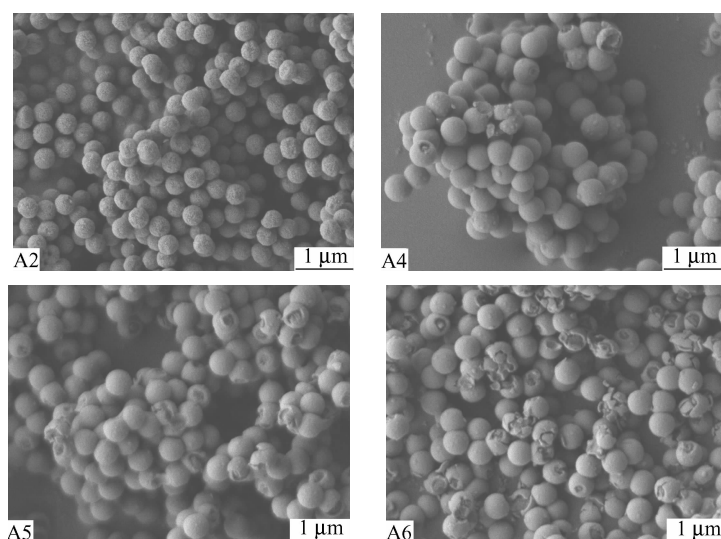


Fig. 3 SEM photos of PSt/SiO₂ core-shell composite microspheres prepared at different pH: 4 (A2), 8.5 (A4), 9.5 (A5) and 9.7 (A6)

研究表明,在碱性环境中,不同 pH 值时 TEOS 的水解缩合速率有所不同^[16,17]. 当不加氨水时,由于此时体系的 pH 只有 7.5, TEOS 水解速率较低,水解不完全,反应初期生成的水解中间产物 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n$ 和 SiO_2 微凝胶粒子数量较少,它们可通过静电引力向改性 PSt 乳胶粒表面迁移和沉积,形成较薄的包覆层;当将体系 pH 调节到 8.5 时, TEOS 的水解及缩合速率加快,反应初期生成的中间产物和 SiO_2 微凝胶粒子的数量增多,它们会快速沉积到改性 PSt 乳胶粒表面,同时其表面的残基也会与改性微球表面的活性基团进行共缩聚,形成均匀光滑的沉积表面;当体系 pH 值升高到 9.5 以上时, TEOS 的水解及缩合速率进一步提高, TEOS 水解反应中间产物浓度大大增加,它们之间的缩合速率、以及 SiO_2 微凝胶次级粒子间并聚的几率迅速增加,结果使所形成的 SiO_2 微凝胶粒子的数目相对减少,粒径变大,由这些尺寸较大的 SiO_2 凝胶颗粒所形成的 PSt/

SiO_2 复合微球表面的缺陷也必然增多.

2.2 TEOS 用量的影响

固定 PSt 种子乳液、KH-550、EtOH 和 H_2O 的用量分别为 5.0 g (含 1.5 g PSt 乳胶粒)、0.5 g、60 g 和 25 g,在反应时间为 24 h、体系 pH 为 8.5 的条件下,考察了 TEOS 用量对核壳结构 PSt/ SiO_2 复合微球形态的影响. 从表 2 数据和 TEM 照片(图 4)可以看出,复合微球均具有明显的核壳结构,壳层厚度均一,而且壳层厚度随着 TEOS 用量的增加而增加. 当 TEOS 用量从 2.5 g 增加到 15 g 时,复合微球的壳层厚度从 17 nm 增加到 68 nm.

Table 2 Influence of TEOS amount on the diameter and the shell thickness of PSt/ SiO_2 core-shell composite microspheres

Sample	B1	A4	B3	B4	B5
TEOS (g)	2.5	5.0	7.5	10.0	15.0
D_p (nm)	394	430	450	470	496
Shell thickness (nm)	17	35	45	55	68

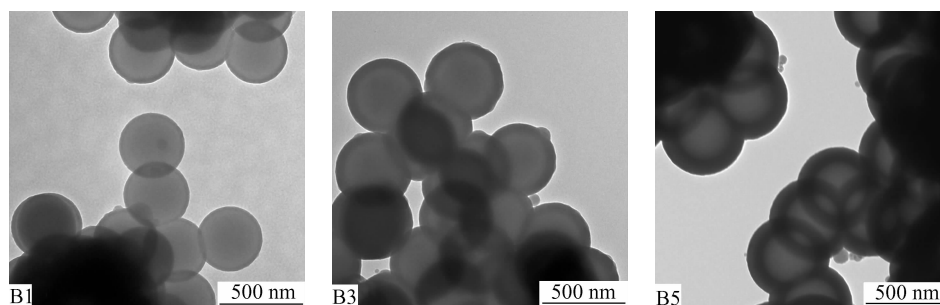


Fig. 4 TEM photos of PSt/ SiO_2 core-shell composite microspheres prepared using different amounts of TEOS: 2.5 g (B1), 7.5 g (B3) and 15 g (B5)

TEOS 用量不仅决定了核壳结构 PSt/ SiO_2 复合微球的壳层厚度,而且对微球的表面形貌有重要影响. 从 SEM 照片(图 5)可以看出,对于 TEOS 用量较少的 B1 样品,微球表面均匀光滑,包覆比较完整;随着 TEOS 用量的增加,未包覆到微球上的 SiO_2 纳米颗粒逐渐增多. 例如当 TEOS 用量为

5.0 g 时(图 3, A4),除个别微球包覆不完整外,复合微球表面仍然比较光洁,但当 TEOS 用量增加到 15 g 时(图 5, B5),分散在介质中和吸附到微球表面的 SiO_2 纳米颗粒迅速增多,复合微球表面已变得比较粗糙.

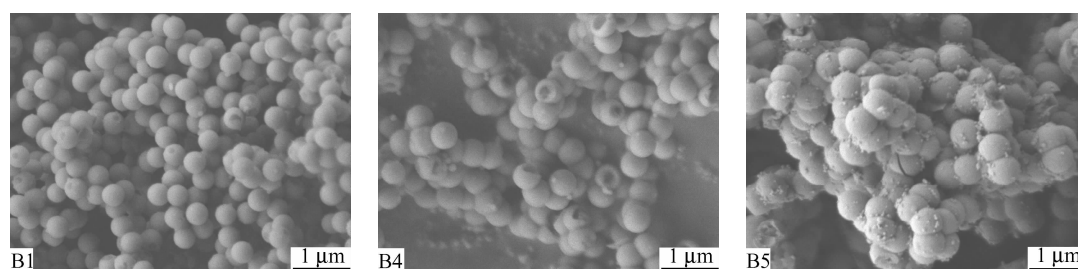


Fig. 5 SEM photos of PSt/ SiO_2 core-shell composite microspheres prepared using different amounts of TEOS: 2.5 g (B1), 10 g (B4) and 15 g (B5)

产生上述现象的主要原因在于 TEOS 的水解速率与其初始浓度成正比^[17,18]. 当 TEOS 用量较少时,体系中水解中间产物的浓度也较低,它们可以直接与改性 PSt 乳胶粒表面的硅烷氧基和硅羟基发生反应,在微球表面形成致密均匀的壳层;随着 TEOS 用量的增加,水解速率加快,可以有更多的水解中间产物在改性 PSt 乳胶粒表面进行共缩聚,形成较厚的均匀壳层;当 TEOS 用量增加到一定值以后,水解反应中间产物浓度进一步升高,而改性 PSt 乳胶粒的数量一定,导致中间产物分子之间发生缩聚反应的几率增大,结果在介质中产生了很多 SiO₂ 纳米颗粒,在干燥过程中,这些颗粒吸附在微球上使微球表面变得粗糙.

3 结论

在用种子表面改性法制备 PSt/SiO₂ 复合微球时,反应体系 pH 和前驱体 TEOS 用量对复合微球的结构形态有重要影响. 发现只有在碱性条件下才能制备出具有核壳结构的 PSt/SiO₂ 复合微球,当体系 pH 为 8.5 时,所得复合微球中被完全包覆的比例最高,此后随着体系 pH 值的升高,被部分包覆复合微球的比例增加;TEOS 用量不仅决定了复合微球的壳层厚度,而且对复合微球的表面形貌有重要影响,随着 TEOS 用量的增加,复合微球壳层厚度逐渐增加,表面从均匀光滑逐渐变得粗糙.

REFERENCES

- 1 Imhof A. Langmuir, 2001, 17: 3579 ~ 3581
- 2 Cheng X J, Zhao Q, Yang Y K, Tjong S C, Robert K Y. J Colloid Interface Sci, 2008, 326: 121 ~ 128
- 3 Tang Qinqiong(唐琴琼), Wen Nangeng(文庚男), Chen Min(陈敏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (9): 843 ~ 848
- 4 Song X F, Gao L. J Phys Chem C, 2007, 111(23): 8180 ~ 8187
- 5 Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y. Adv Mater, 2000, 12: 693 ~ 713
- 6 Luna-Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. Colloid Polym Sci, 2001, 279: 947 ~ 958
- 7 Chen Min(陈敏), You Bo(游波), Zhou Shuxue(周树学), Wu Limin(武利民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (6): 790 ~ 794
- 8 Caruso F. Adv Mater, 2001, 13: 11 ~ 22
- 9 Yang Xiaoling(杨晓玲), Zhu Yihua(朱以华), Zhu Mneqin(朱孟钦), Li Chunzhong(李春忠). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2003, 18: 1293 ~ 1298
- 10 Choi Y S, Xu M Z, Chung I J. Polymer, 2005, 46: 531 ~ 538
- 11 Tissot I, Reymond J P, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. Chem Mater, 2002, 14(3): 1325 ~ 1331
- 12 Ding X F, Yu K F, Jiang Y Q. Mater Lett, 2004, 58: 3618 ~ 3621
- 13 Chen Guo(陈国), Deng Wei(邓伟), Wang Manyi(王满意), Zhang Qingwu(张庆武), Kan Chengyou(阚成友). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (6): 753 ~ 758
- 14 Du Zuodong(杜作栋), Chen Jianhua(陈剑华), Bei Xiaolai(贝小来), Zhou Chongguang(周重光). Organosilicon Chemistry(有机硅化学). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1990. 196 ~ 197
- 15 Yu Xibin(余锡宾), Wu Hong(吴虹). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1996, 11(4): 703 ~ 708
- 16 Motsoukas T, Gulari E. Colloid Interface Sci, 1988, 124: 252 ~ 255
- 17 Zhao Li(赵丽), Yu Jiaguo(余家国), Cheng Pei(程蓓), Zhao Xiujian(赵修建). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2003, 61(4): 562 ~ 566
- 18 Yang Hui(杨辉), Ding Zishang(丁子上), Jiang Zhonghua(江仲华), Xu Xiaoping(许小平). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1989, 17(3): 204 ~ 209

INFLUENCES OF pH AND AMOUNT OF PRECURSOR ON THE MORPHOLOGY OF PSt/SiO₂ CORE-SHELL COMPOSITE MICROSPHERES

DENG Wei, CHEN Guo, WANG Manyi, WU Xi, KAN Chengyou

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

Abstract Monodispersed carboxyl-containing PSt seed latex with the diameter of 360 nm was first synthesized via batch emulsifier-free emulsion polymerization, and the positively charged PSt latex particles with surface reactive ethoxysilyl groups were then prepared in the medium of ethanol and water using γ -aminopropyl triethoxysilane (KH-550) as modifier, then PSt/SiO₂ core-shell composite microspheres were obtained by dropwise adding tetraethoxysilane (TEOS) into the above system. Influences of pH and TEOS amount on the morphology of PSt/SiO₂ core-shell composite microspheres were investigated using TEM and SEM. Results showed that the PSt/SiO₂ core-shell composite microspheres were generated only under alkaline conditions. When the amounts of PSt seed particles and TEOS was 1.5 g and 5.0 g, respectively, and pH was controlled at 8.5, the encapsulation of PSt seed particles with SiO₂ was intact, and the uniform SiO₂ shell with about 35 nm was obtained, and after that, the percentage of the composite microspheres partially encapsulated by SiO₂ increased with the increase of pH value. With the increase of TEOS amount from 2.5 g to 15 g, the thickness of PSt/SiO₂ core-shell composite microspheres gradually increased from 17 nm to 68 nm, but their surface gradually became rough.

Keywords PSt/SiO₂ composite microspheres, Surface modification, Morphology, Precursor, pH value