

钛酸四丁酯水解制备聚苯乙烯/二氧化钛核壳粒子及 空心二氧化钛微球*

王金刚 于洁玫 徐云剑 孔祥正**

(济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 通过无皂乳液聚合方法制备了阳离子型及阴离子型聚苯乙烯 (PSt) 乳胶粒, 并对后者用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 进行了表面改性制得了乳胶粒表面载正电荷的乳液. 在乙醇与水的混合溶剂中, 分别使用以上 3 种 PSt 乳胶粒为核加入钛酸四丁酯制备了核壳型 PSt/TiO₂ 复合粒子. 结果显示, 仅在使用经 KH550 改性的阴离子 PSt 乳胶粒时可以得到外壳包覆有致密均匀的 TiO₂ 层的核壳结构的复合乳胶粒. 该复合粒子经四氢呋喃溶解可以得到结构清晰的 TiO₂ 空心粒子. 还对 KH550 对乳胶粒的处理时间及其用量、钛酸四丁酯用量等因素对空心粒子的形成及其形貌的影响进行了分析.

关键词 聚苯乙烯乳胶粒, KH550 表面改性, 核壳复合粒子, TiO₂ 空心粒子

无机空心粒子材料不仅具有低密度、高比表面的特性, 而且其空心部分的承载性使空心微球材料在医药、生化和化工等许多技术领域都有重要应用. 其中, 二氧化硅 (SiO₂)、四氧化三铁 (Fe₃O₄)、氧化锌 (ZnO) 等空心粒子由于其特有的性能应用, 相关研究受到了广泛关注^[1-3].

空心二氧化钛 (TiO₂) 在光催化、光化学电池等领域都有较好的应用前景, 但相对其广泛的应用, 空心二氧化钛的制备研究则相对较少. 制备空心 TiO₂ 最常用的方式是模板法, 即在无机或有机粒子表面沉积 TiO₂ 制备核壳粒子, 再通过煅烧或溶解的方式除去内核. 由于用作“钛源”的物质通常具有较高的水解活性, 在粒子表面均匀沉积有一定难度; 适于作为 TiO₂ 粒子内核的物质选择性不广, 一般使用碳球和聚合物微球. 作为模板的碳纳米球是以葡萄糖为原料, 在高温水热条件下, 葡萄糖分子脱水聚合生成含碳多聚糖微球, 由于微球表面带有亲水基团, 利于 TiO₂ 的沉积^[4-7]. 这种方法较为简单, 但由于受模板物质自身特性所限, 所制备核壳粒子粒径受到限制, 而且制备空心粒子必须经过高温煅烧以除去碳球内核. 空心粒子在高温煅烧时易塌陷或者粘连. 聚合物微球模板法主要是利用聚苯乙烯 (PSt) 粒子, 由于 PSt 粒

子的粒径可以在很宽的范围内调整, 这种方法对于制备特定粒径的空心粒子具有较大的优势. 但 PSt 极性弱, 与 TiO₂ 相容性较差, 需要对聚合物表面进行改性. 迄今为止文献可见的方法主要是 PSt 微球磺化处理或者使用离子功能单体与苯乙烯 (St) 共聚以制备适宜 TiO₂ 在其表面沉积的共聚物粒子^[8]. 制备磺化 PSt 的方式包括两类, 一是将带有功能基团的 PSt 乳胶粒用浓硫酸处理^[9], 二是采用 St 与对乙烯基苯磺酸钠 (NaSS) 单体共聚^[10-13]. 通过制备磺化 PSt, 可以改变聚苯乙烯的亲水性, 从而利于二氧化钛的沉积. 但浓硫酸磺化过程较为繁琐, 而采用 NaSS 共聚时, 聚合过程的稳定性还有待提高^[14]. 采用阳离子功能单体共聚的方式可以合成阳离子型聚合物, 利用电性相吸的性质使表面带一定负电的 TiO₂ 粒子包覆到聚合物表面^[15-18]. 这种方式虽然简单, 但可用于共聚的阳离子单体较少, 粒径控制有一定难度.

γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 是一种常用的硅烷偶联剂, 其氨基能够与特定电性的聚合物结合, 而其中硅烷的水解缩合可以在无机粒子 (如 SiO₂、TiO₂) 和有机物之间直接形成“桥键”,

* 2010-08-23 收稿, 2010-10-13 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20874040) 及山东省高等学校科技计划 (项目号 J10LB09) 资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: xzkong@ujn.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10257

因而在无机-有机复合粒子制备中有重要应用^[19,20]。目前, KH550 在 TiO_2 核壳及空心粒子的制备研究中鲜见相关报道。

本文首先通过乳液聚合方法制备了乳胶粒表面分别带有正电荷和负电荷的乳液, 使用 KH550 对表面带有负电荷的 PSt 乳胶粒进行处理, 制备了 PSt- TiO_2 核壳结构乳胶粒, 然后利用四氢呋喃溶解除去 PSt 内核, 制备了空心 TiO_2 , 并对其机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯 (St), 分析纯, 天津广成化学试剂公司, 减压蒸馏备用; 甲基丙烯酸 (MAA), 分析纯, 天津红岩试剂厂, 减压蒸馏备用; 过硫酸钾 (KPS), 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; α -烯烴磺酸钠 (AOS), 工业品, 浙江吉利达公司, 其化学结构为 C12 至 C16 的直链 α -烯烴磺酸钠盐, 平均碳链长度为 14.5, 本文中直接使用; 2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐 (AIBA), 化学纯, 青岛润兴光电材料有限公司; 钛酸四丁酯 (TBT), 分析纯, 天津科密欧化学试剂公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550), 工业品, 济南亿佳化工公司; 乙醇 (EtOH), 分析纯, 天津广成化学试剂公司; 甲基丙烯酸氧乙基十六烷基二甲基溴化铵 (DMHB), 实验室自制^[21]。

1.2 PSt 微球的制备

本研究中制备了阳离子型和阴离子型两种 PSt 乳液。制备阳离子乳液时将 1.5 g 阳离子单体 DMHB 加入装有搅拌器、氮气导入管和蛇形冷凝管的四口瓶中, 通氮下加入 240 g 已充氮除氧的二次蒸馏水将其完全溶解, 高速搅拌下加入 28.5 g St, 乳化 20 min 后将反应瓶置于 70℃ 水浴中, 在 250 r/min 搅拌下保持 15 min 后加入 30 mL 浓度为 0.25 wt% 的 AIBA 水溶液, 反应 8 h, 制得固含量为 9.6% 的阳离子型 PSt 乳液。阴离子型 PSt 乳液的制备是将 0.1 g 功能单体 AOS 加入装有搅拌器、氮气导入管和蛇形冷凝管的四口瓶中, 通氮下再加入 240 g 已充氮除氧的二次蒸馏水将其完全溶解, 高速搅拌下加入 29.0 g St 和 0.9 g MAA, 乳化 20 min 后将反应瓶置于 70℃ 水浴中, 在 250 r/min 搅拌速率下保持 15 min 后加入 30 mL 浓度为 0.5 wt% 的 KPS 水溶液, 反应 12 h, 制得固含量为 9.4% 的阴离子型 PSt 乳液。

1.3 使用 PSt 乳液制备 PSt/ TiO_2 核壳粒子

取 5 mL 阳离子型或阴离子型 PSt 乳液分散于 50 mL EtOH 中, 将预先制备的 1 mL TBT 和 10 mL EtOH 的溶液在剧烈搅拌下 10 min 内缓慢加入到上述 PSt/EtOH 混合液中, 然后将搅拌速度降至 150 r/min, 继续搅拌 2 h。

1.4 使用 PSt 乳胶粒表面改性乳液制备 PSt/ TiO_2 核壳粒子

取 5 mL 阴离子型 PSt 乳液分散于 50 mL EtOH 中, 加入 0.1 g KH550, 搅拌均匀后, 将预先制备的 1 mL TBT 和 10 mL EtOH 的溶液在剧烈搅拌下 10 min 内缓慢加入到上述 PSt/EtOH 混合液中, 然后将搅拌速度降至 150 r/min, 继续搅拌 2 h。

1.5 TiO_2 空心粒子的制备

取 10 mL 上述实验中制备的 PSt/ TiO_2 核壳粒子混合液置于 20 mL 四氢呋喃中, 磁力搅拌 2 h 以溶解去除 PSt 内核, 制备空心 TiO_2 。

1.6 表征

用英国产 Malvern Nano-ZS 激光散射粒度电位仪测定粒子表面电位, 用日本产 JEM-100CX II 透射电子显微镜 (TEM) 观察粒子形貌和粒径。

2 结果与讨论

2.1 PSt 乳胶粒粒径与形貌

图 1(a) 是按照 1.2 节方法制备的含 DMHB 的阳离子 PSt 乳胶粒的 TEM 照片, 图 1(b) 是按照上述方法获得的阴离子型 PSt 乳胶粒 TEM 图

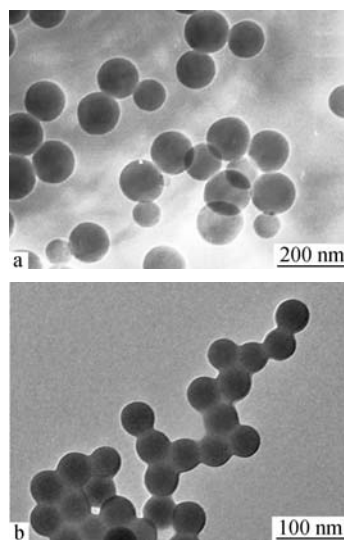


Fig. 1 TEM photographs of cationic PSt particles (a) and anionic particles of PSt (b)

片. 由图可见, 阳离子型 PS_t 乳胶粒粒径介于 100 ~ 150 nm 之间, 粒度大小不是很均一; 相比之下阴离子乳胶粒粒度分布明显更为均匀, 胶粒粒径约 50 nm.

2.2 PS_t 乳胶粒表面电性对 PS_t/TiO₂ 复合粒子的形成的影响

取 5 mL 阴离子型 PS_t 乳液分散于 50 mL EtOH 中, 加入 0.1 g KH550, 搅拌均匀后测定乳胶粒 zeta 电位, 同时测定阴离子型 PS_t 乳胶粒和阳离子型 PS_t 乳胶粒 zeta 电位进行对比, 结果如表 1 所示. 由表中结果可知, 阴离子型 PS_t 乳胶粒表面电位为负, 阳离子型 PS_t 乳胶粒表面电位为正, 阴离子型 PS_t 乳胶粒经 KH550 改性后, 表面电位由负转正, 但此时电位值仍小于阳离子型 PS_t 乳胶粒.

Table 1 zeta Potential of various PS_t latex particles

PS _t particles	Anionic	Cationic	KH550 modified anionic
zeta Potential (mV)	-48.3	19.9	10.8

KH550 的分子式为 H₂NCH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃, 是一端为氨基的硅烷偶联剂. 由于氨基的存在, KH550 水解显碱性, 氨基一端由于吸附氢离子而显正电性. 当 KH550 加入 PS_t/EtOH/H₂O 混合液时, 由于 PS_t 表面有 COO⁻、SO₃⁻ 等阴离子基团, 静电作用使 KH550 吸附到 PS_t 表面. zeta 电位的测定结果表明, 加入 KH550 前后, 阴离子型 PS_t 的表面电位由 -48.3 mV 变成 10.8 mV, 说明 PS_t 表面覆盖了 KH550 分子.

2.3 PS_t/TiO₂ 复合粒子形成及 KH550 作用机理

用于制备二氧化钛的前驱物质通常具有较高的水解活性, 使用如 PS_t 聚合物微粒通过前驱物质的水解制备核壳复合粒子时, 产生的 TiO₂ 一般倾向于在分散介质中成核形成独立新品粒面而不在于或不全部在期望的 PS_t 微粒表面均匀包覆. 由于水解产生的 TiO₂ 一般带有大量羟基而显负电和亲水性, 将设计的内核聚合物微球表面进行化学改性提高其亲水性或赋予其正电性已被用于制备聚合物/SiO₂ 核壳复合粒子^[1]. 本文采用上述 3 种 PS_t 乳胶粒为核制备 PS_t/TiO₂ 核壳粒子, 考察 PS_t 表面性质对核壳粒子制备的影响, 结果如图 2 所示.

图 2(a) 为以阴离子型 PS_t 乳胶粒为核制备

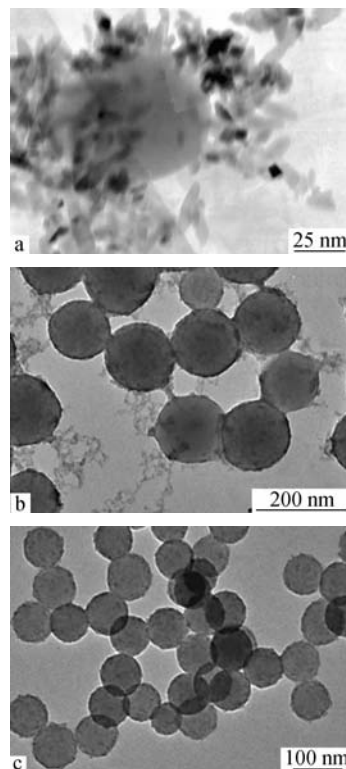


Fig. 2 TEM photographs of PS_t/TiO₂ composite particles using anionic PS_t particles (a) cationic PS_t particles (b) and anionic PS_t particles modified by KH550 (c)

复合粒子的照片. 该图显示, 二氧化钛以条形晶粒形式存在, 与 PS_t 乳胶粒未形成任何有序组合体, 也没有设计的核壳结构存在. 这表明尽管 PS_t 表面有羧基(MAA)和磺酸基(AOS)等亲水基团, 但由于粒子表面电性与 TiO₂ 粒子表面电性相同, 新产生的 TiO₂ 难以在 PS_t 表面形成沉积. 图 2(b) 是以阳离子型 PS_t 乳胶粒为核制备的 PS_t-TiO₂ 复合粒子, 由于乳胶粒与 TiO₂ 电性相反, TiO₂ 粒子大部分都包覆在 PS_t 乳胶粒表面形成了具核壳结构的 PS_t/TiO₂. 但仔细观察该图, 可见 TiO₂ 未完全吸附到 PS_t 乳胶粒表面, 复合粒子之间还有独立的小尺寸 TiO₂ 存在, 由于量较少, 图片上显示为灰色网络状. 图 2(c) 是阴离子型 PS_t 乳胶粒经 KH550 改性后, 加入 TBT 经水解缩合后所得复合粒子的照片. 从图中可以看出, TiO₂ 在 PS_t 乳胶粒表面形成均匀包覆层, 复合粒子周围没观察到单独的 TiO₂ 的存在.

结合表 1 中乳胶粒表面 zeta 电位结果, 由图 2(a)、2(b) 复合粒子的 TEM 照片可以看出 PS_t 乳胶粒表面电性对 TiO₂ 在乳胶粒表面沉积的作用; 但进一步与使用经 KH550 改性的阴离子型 PS_t

乳胶粒制备的 PSt/TiO_2 复合粒子(图 2(c))相比较,尽管此乳胶粒表面正电位(表 1, +10.8 mV)低于阳离子型 PSt 乳胶粒(+19.9 mV),但 TiO_2 在前者表面的包覆效果却明显好于后者. 这表明尽管 PSt 乳胶粒表面电性可以影响 TiO_2 的沉积,但并不是主要因素. 我们认为, KH550 作为偶联剂,其上的烷氧基的水解以及此后与 TBT 分子之间形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ “桥键”对 TiO_2 在 PSt 胶粒表面的锚固及继续沉积起到了更重要的作用.

2.4 PSt 乳胶粒子对 TiO_2 空心粒子形成的影响

图 2 表明,在阴离子型 PSt 乳胶粒存在下进行 TBT 水解, TiO_2 未在 PSt 乳胶粒表面形成有效包覆,本文未对此样品进行 TiO_2 空心微球制备实验. 将以阳离子型 PSt 乳胶粒和经 KH550 改性的阴离子型 PSt 乳胶粒为核制备的 PSt/TiO_2 复合粒子经四氢呋喃对核心 PSt 溶解制备空心粒子,对所得产物进行 TEM 观察,图 3(a)、3(b)给出了对应的 TEM 图片. 图 3(a)显示在未经 KH550 处理的阳离子 PSt 乳胶粒存在下 TBT 水解并未得到空心粒子. 图 2(b)显示此时 TiO_2 在阳离子型 PSt 表面未形成均匀致密的包覆外壳,分散介质中仍有许多可见的 TiO_2 , PSt 被四氢呋喃溶解后,外层 TiO_2 因失去支撑而破损;相比之下,以 KH550 改性阴离子型 PSt 乳胶粒为核制备的 PSt/TiO_2 核壳粒子经四氢呋喃溶解后,得到结构完美的空心粒子. 这说明 TiO_2 在 PSt 胶粒表面已经形成致密的包覆层,即使失去 PSt 内核后仍能稳定存在,这也

为上节 PSt/TiO_2 复合粒子形成及 KH550 在过程中的作用提供了进一步的支持.

结合 PSt 乳胶粒 zeta 电位和 PSt/TiO_2 复合粒子制备的实验结果,可以看出 KH550 对于成功制备 PSt/TiO_2 核壳粒子及此后空心 TiO_2 微球所起的重要作用. 由于电性相吸, KH550 被表面带负电的 PSt 胶粒吸附,在改变 PSt 乳胶粒表面电性的同时,又赋予 PSt 乳胶粒表面可以与无机粒子发生偶联的化学基团,促进了 TiO_2 在 PSt 乳胶粒表面的锚固和沉积.

2.5 KH550 加入量及加入时间对复合微球的影响

上述结果表明,只有使用经 KH550 处理过的阴离子型 PSt 乳胶粒才可以得到完美的核壳型 PSt/TiO_2 复合微粒并由此制得空心 TiO_2 微球. 为探讨 KH550 的作用,按照节 1.4 和节 1.5 给出的实验方法,保持其他组分不变,改变 KH550 加入量为 0.1、0.2 和 0.5 g 分别制备了 PSt/TiO_2 核壳复合粒子并由此制得 TiO_2 空心粒子. 结果表明 PSt/TiO_2 复合粒子的外壳 TiO_2 厚度以及由此获得的 TiO_2 空心粒子尺寸几乎相同,不随 KH550 的量发生变化. 我们知道,以摩尔计 0.1 g KH550 相当于 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$,而 5 mL 固含量为 9.4% 的阴离子型 PSt 乳液中所含 MAA 和 AOS 的总量约为 $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$,即本实验中乳胶粒所带负电之和小于 0.1 g KH550 所含氨基数. 当 KH550 氨基与 PSt 乳胶粒表面负离子发生作用时,由于 KH550 分子体积较大,其空间位阻效应使 PSt 乳胶粒表面上每个带负电的基团(SO_3^- 或 COO^-)难以与 KH550 分子等量结合,多加 KH550 并不能提高其在 PSt 乳胶粒表面的覆盖率,因而 PSt/TiO_2 复合粒子的形貌及由此制得的 TiO_2 空心粒子厚度并不随 KH550 的增多而发生变化.

KH550 水解后显碱性,考察溶液 pH 随时间变化可以间接了解 KH550 对 PSt 乳胶粒表面改性时的反应情况. 将 5 mL 阴离子型 PSt 乳液分散于 50 mL 乙醇中,此时溶液 $\text{pH} = 5.1$. 加入 0.1 g KH550 并搅拌数分钟使其溶解均匀,在停止搅拌后 1、5 和 10 min 测定溶液 pH 均为 6.8. 这表明 KH550 的氨基与乳胶粒表面负离子的作用可在短时间内完成. 在实验过程中, KH550 的加入速率对 PSt 乳胶粒的表面改性不会有重要影响.

2.6 TBT 加入量对空心粒子形貌的影响

保持其他组分不变及 KH550 加入量为 0.1

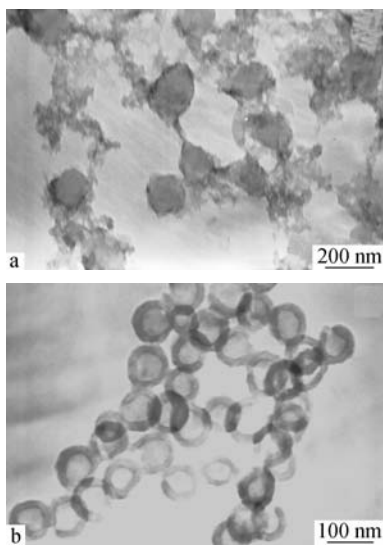


Fig. 3 TEM pictures of TiO_2 particles obtained upon PSt dissolved from PSt/TiO_2 composite core/shell particles prepared using cationic PSt as the core (a) and that using KH550 treated anionic PSt particles as the core (b)

g, 在 4 个平行实验中分别加入 0.5 g、1.0 g、2.0 g 和 5.0 g TBT, 制备了 TiO_2 空心粒子, 图 4 给出了对应的 TEM 图片. 从图 4 可以看出, 随 TBT 的增多 TiO_2 壳层厚度有一定增加. TBT 用量从 0.5 g 增加到 2.0 g, 外壳 TiO_2 层厚度由 20 nm 增加到 40 nm. 从图中还可以看出, 当 TBT 用量为 2.0 g 时, 形成 TiO_2 壳层的外层已略有松散; 当 TBT 提

高至 5.0 g 时, 已看不出空心结构存在, 粒子尺寸明显变大, TiO_2 虽然仍具球形结构, 但外层结构较为松散. 上述结果表明, 当使用 5 mL 固含量为 9.4% 且乳胶粒直径为 50 nm 的 PSt 乳液制备 PSt/ TiO_2 复合粒子并由此制备空心 TiO_2 微球时, TBT 的适宜加入量在 1~2 g 之间.

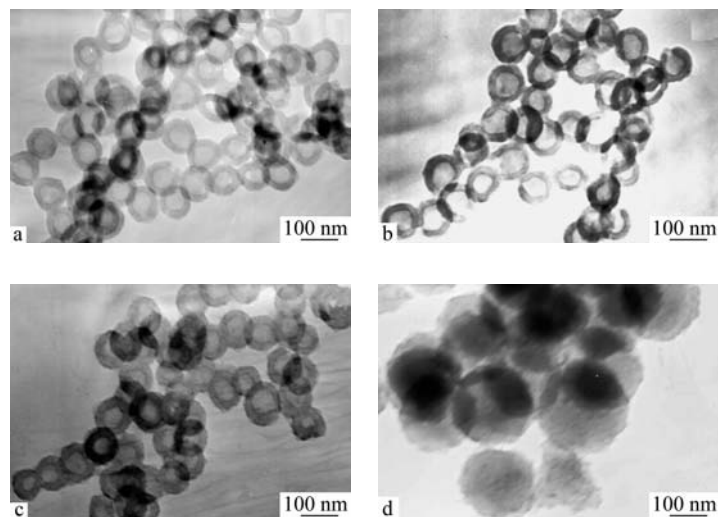


Fig. 4 TEM photographs of hollow TiO_2 spheres prepared using 5.0 mL of PSt latex with addition of different amount of TBT
TBT mass: a) 0.5 g; b) 1.0 g; c) 2.0 g; d) 5.0 g

3 结论

通过钛酸四丁酯水解制备聚苯乙烯乳胶粒二氧化钛 (PSt/ TiO_2) 核壳粒子及空心 TiO_2 微球时, 使用阴离子型 PSt 乳胶粒难以得到具有 PSt/ TiO_2 核壳结构的复合粒子; 使用阳离子型 PSt 乳胶粒可使形成的部分 TiO_2 沉积到 PSt 胶粒表面, 形成的 PSt/ TiO_2 复合粒子的核壳结构不完善, 分散介

质中存在可见的 TiO_2 . 四氢呋喃溶去 PSt 内核后外壳 TiO_2 塌陷, 得不到空心 TiO_2 微球. 只有使用经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 进行过表面改性的阴离子型 PSt 乳胶粒才可以制得结构致密、层厚均匀的以 TiO_2 为外壳的 PSt/ TiO_2 核壳结构复合微粒. 该复合粒子经四氢呋喃溶解可以得到结构清晰的 TiO_2 空心粒子.

REFERENCES

- 1 Chen Guo (陈国), Deng Wei (邓伟), Wang Manyi (王满意), Zhang Qinwu (张庆武), Kan Chengyou (阚成友). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (6): 753 ~ 758
- 2 Zhang D E, Tong Z W, Li S Z, Zhang X B, Ying A L. Mater Lett, 2008, 62: 4053 ~ 4055
- 3 Tao J C, Chen X, Sun Y, Chen Y, Dai N. Colloids Surf, A, 2008, 330: 67 ~ 71
- 4 Yu J G, Wang G H. J Phys Chem Sol, 2008, 69: 1147 ~ 1151
- 5 Ao Y H, Xu J J, Fu D G, Yan C W. Catal Commun 2008, 9: 2574 ~ 2577
- 6 Wang C, Ao Y H, Wang P F, Hou J, Qian J, Zhang S H. J Hazard Mater, 2010, 178: 517 ~ 521
- 7 Ao Y H, Xu J J, Fu D G, Yan C W. Micropor Mesopor Mater, 2009, 118: 382 ~ 386
- 8 Guo L L, Gao G, Liu X L, Liu F Q. Chinese J Polym Sci, 2009, 27: 149 ~ 155
- 9 Wang X C, Tang C D, Zhou C, Liu J, Feng W. Synth Met, 2009, 159: 1865 ~ 1869
- 10 Syoufian A, Nakashima K. J. Colloid Interface Sci, 2007, 313: 213 ~ 218
- 11 Syoufian A, Inoue Y, Yada M, Nakashima K. Mater Lett, 2007, 61: 1572 ~ 1575

- 12 Lu K, Yu J G, Deng K J, Sun J, Zhao Y X, Du D Y, Li M. J hazard Mater, 2010, 173: 539 ~ 543
- 13 Syoufian A, Satriya O H, Nakashima K. J Catal Commun, 2007, 8: 755 ~ 759
- 14 Kim J H, Chainey M, El-Aasser M S, Vanderhoff J W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1989, 27: 3187 ~ 3199
- 15 Kim T H, Lee K H, Kwon Y K. J Colloid Interface Sci, 2006, 304: 370 ~ 377
- 16 Kartsonakis I A, Liatsi P, Danilidis I, Bouzarelou D, Kordas G. J Phys Chem Sol, 2008, 69: 214 ~ 221
- 17 Imhof A. Langmuir, 2001, 17: 3579 ~ 3585
- 18 Caruso R A, Susha A, Caruso F. Chem Mater, 2001, 13: 400 ~ 409
- 19 Chen X L, Zhou Z W, Lu W C, Huang T, Hu S C. Mater Chem Phys, 2009, 115: 258 ~ 262
- 20 Deng Wei(邓伟), Chen Guo(陈国), Wang Manyi(王满意), Wu Xi(吴溪), Kan Chengyou(阚成友). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (3): 207 ~ 312
- 21 Zhang Libin(张立彬), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Zou Dong(邹栋), Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (5): 601 ~ 608

PREPARATIONS OF PSt/TiO₂ CORE-SHELL COMPOSITES AND HOLLOW TiO₂ PARTICLES BY HYDROLYSIS OF TETRABUTYL TITANATE IN PRESENCE OF PSt LATEX PARTICLES

WANG Jingang, YU Jiemei, XU Yunjian, KONG Xiangzheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract Cationic and anionic PSt (polystyrene) latexes were synthesized using emulsion polymerization. The anionic PSt particles were treated using γ -aminopropyl triethoxysilane (KH550) and the surface of the particles in this anionic latex was thus changed from negatively to positively charged. PSt/TiO₂ composite particles were then prepared through hydrolysis of TBT (tetrabutyl titanate) in a mixture of ethanol and water, in the presence of the above 3 types of PSt latex particles, respectively, *i. e.* anionic PSt, cationic PSt and the anionic PSt particles treated using KH550. Results showed that a clear PSt/TiO₂ core-shell structure was obtained only by using the KH550 treated anionic PSt particles. When these core-shell composite particles were dispersed into tetrahydrofuran to dissolve PSt core, TiO₂ hollow particles were clearly observed under TEM. The study on the influence of KH550 amount on PSt/TiO₂ core-shell formation revealed that 0.1 g of KH550 was enough to change the anionic PSt particles from negatively to positively charged, more KH550 did not contribute to the formation of PSt/TiO₂ core-shell particles. Using 5 mL of the KH550 treated PSt latex of 9.4% solids, appropriate amount of TBT should be controlled between 1 g to 2 g in order to get well formed TiO₂ hollow particles. The mechanisms of the PSt/TiO₂ core-shell formation and of TiO₂ hollow particles were discussed.

Keywords Polystyrene latex particles, KH550 modification, Core-shell composite particles, TiO₂ hollow particles