

·研究简报·

单分散 SiO₂/PS 复合粒子的制备*

吴天斌 柯杨船** 王月红 董鹏

(中国石油大学重质油加工国家重点实验室 北京 102249)

关键词 种子生长法, 偶联剂, 分散聚合, 包覆, 复合粒子

聚合物包覆无机物的核-壳结构复合粒子研究长期以来受到关注,源于其应用广泛.根据表面性质要求对无机相或者有机相表面进行功能化,可使得到的复合粒子与不同的应用体系相匹配.这类聚合物包覆无机物的有机/无机复合粒子,已在光学器件、分离、药品、农业、涂料等很多领域有广泛和潜在应用^[1,2].本文制备这类复合粒子用于石油工业模型催化剂和助剂.

目前,报道较多的制备聚合物/无机物复合粒子的方法是乳液聚合法.例如,乳液聚合法制备稳定的碳酸钙/聚苯乙烯(PS)复合粒子^[3],或者用原位种子乳液聚合法合成苯乙烯/甲基丙烯酸二氧化钛复合纳米微球^[4]以提高抗磨性;Erdem等^[5-7]通过细乳液聚合实现了PS包覆纳米TiO₂,得到PS/纳米TiO₂复合粒子.分散聚合作为一种特殊类型的沉淀聚合,主要用于制备大粒径、单分散聚合物微球^[8-10],但作为一种包覆手段制备有机/无机复合粒子的报道很少.近来,通过分散聚合制备了PS/纳米TiO₂复合粒子^[11]表明,TiO₂颗粒改性与否对复合微球制备都有影响,但反应条件对复合粒子形态及内部结构的影响尚不清楚.Lami等^[12,13]用分散聚合方法在醇水介质中制备了SiO₂/PS复合粒子,研究了SiO₂粒径和浓度对复合粒子形态的影响,但制备的核壳复合粒子球形度、单分散性不好.当无机SiO₂的粒径大于450 nm以上时,每个PS颗粒才包覆1个SiO₂粒子.

这些报道表明,随SiO₂粒径增大,SiO₂/PS复合粒子球形度、单分散性甚至包覆效果均明显下降.为了获得稳定的单分散和球形度均较好的SiO₂/PS复合粒子,本文在制备大量单分散颗粒

光子晶体基础上^[14],以醇和水为反应介质,将KH-570改性SiO₂与PS进行分散聚合反应,通过透射电镜(TEM)发现,改性SiO₂被PS很好地包覆并呈单分散结构形态.

1 试剂和原料

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,蒸馏,北京北化精细化学品有限公司;氨水,分析纯,北京益利精细化学用品有限公司;苯乙烯(St),分析纯,减压蒸馏;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,乙醇重结晶,上海试四赫维化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮K30(PVP),化学纯,北京化学试剂公司;KH-570(3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷),化学纯,北京市申达精细化工有限公司;乙烯基三乙氧基硅烷,化学纯,北京化学试剂公司.

经过偶联剂改性后的SiO₂离心分离后用无水乙醇洗涤,100℃烘干,在MAGNA-AR560E.S.P型傅立叶变换红外光谱仪(KBr压片法)上测其红外谱图;透射电镜为H-800,样品稀释一定浓度后,滴在有膜的铜网上,测试电压为150 kV.

2 单分散 SiO₂ 颗粒的制备

通过种子生成法^[14]制备的SiO₂颗粒的形态和大小如图1(a、b)所示,在图1(a)中,SiO₂的粒径为220 nm,相对标准偏差为3.50%;在图1(b)中,SiO₂的粒径为410 nm,相对标准偏差为1.20%.从图中可以看出,颗粒的球形度很好,相对标准偏差很低,单分散性很好.

3 单分散二氧化硅颗粒的改性

在四口烧瓶中依次加入10 g水(二次蒸馏)、40 g乙醇(AR)和偶联剂(偶联剂的加入质量根据二氧化硅的粒径和质量来确定的^[12]),在搅拌下通入氮气,升温到50℃,让偶联剂充分水解,冷凝

* 2004-07-07 收稿,2004-09-30 修稿;中国石油集团创新基金(基金号 2002F70136)和中国石油股份公司攻关项目(项目号 030407-06)资助;

** 通讯联系人

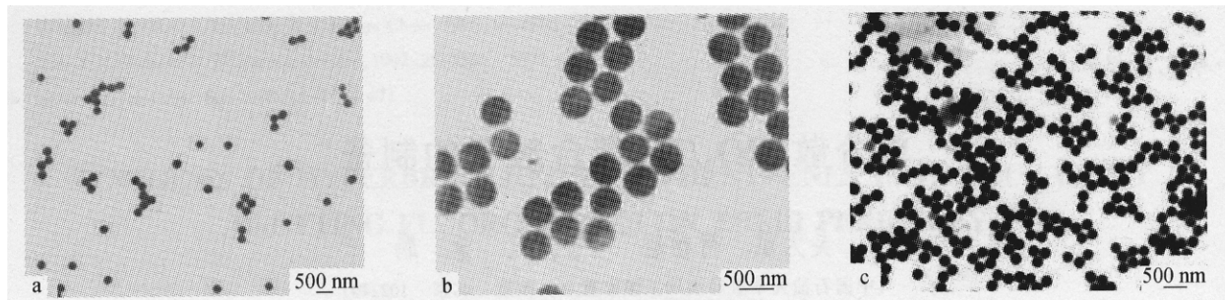


Fig. 1 TEM micrographs of monodispersed silica

a) 220 nm; b) 410 nm; c) Modified silica 250 nm from silica 210 nm

回流. 搅拌 3 h 后加入二氧化硅的乙醇溶液, 继续反应 24 h, 离心分离, 保存在乙醇中.

根据硅烷偶联剂与二氧化硅作用原理, 即硅烷偶联剂 KH-570 先水解, 然后与二氧化硅表面的羟基发生作用形成氢键, 最终使二氧化硅表面被 KH-570 所覆盖. 将图 1(a) 的二氧化硅经偶联剂 KH-570 改性后, 其颗粒的形态和大小如图 1(c) 所示, 粒径变为 250 nm, 标准偏差为 2.70%, 同改性前的二氧化硅颗粒大小 (如图 1a) 比较可知, 改性后的二氧化硅颗粒的粒径比原来增大, 原因是二氧化硅表面与 KH-570 发生了偶联反应, 偶联后的二氧化硅粒径比改性前有所增加.

4 单分散二氧化硅改性前后的红外光谱表征

图 2 中的曲线 (a) 和 (b) 分别是二氧化硅粒子改性前后的红外光谱图. 在图 2(a) 中, 1103 cm^{-1} 和 954 cm^{-1} 吸收峰是 SiO_2 的 $\text{Si}-\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动峰, 472 cm^{-1} 是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的弯曲振动峰, 1633 cm^{-1} 和 3402 cm^{-1} 是 SiO_2 表面羟基的特征峰. 而在图 2(b) 中, 1721 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩特征峰, 1297 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 这两个峰证实了 SiO_2 改性后有酯基存在, 2956 cm^{-1} 和 1453 cm^{-1} 分别是 $-\text{CH}_3$ 的伸缩和弯曲振动峰. 因此, 可以完全证实偶联剂 KH-570 有效地改性 SiO_2 颗粒, 使其表面偶联上 KH-570, 也使 SiO_2 表面由亲水性变成亲油性, 这为聚苯乙烯成功包覆 SiO_2 提供了有利的条件.

5 SiO_2/PS 复合粒子的制备与表征

在四口烧瓶中依次加入 0.38 g 稳定剂 (PVP), 0.6 g 改性二氧化硅, 5.6 g 水 (二次蒸馏) 以及 40 g 无水乙醇 (AR), 在氮气保护下缓慢滴加溶有 0.1 g 引发剂 (AIBN) 的 4.1 g 苯乙烯 (用前蒸馏), 搅拌 10 h 左右后开始加热到 70°C , 反应 12~13 h 后离心分离, 保存在乙醇中.

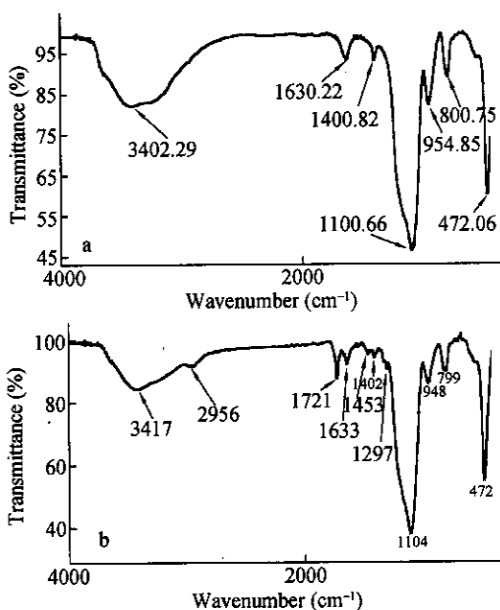


Fig. 2 FTIR spectra of un-modified and modified silica

a) Un-modified silica; b) Modified silica

5.1 改性剂的确定 分别用乙烯基三乙氧基硅烷和 KH-570 对 SiO_2 进行改性, 然后与苯乙烯进行分散聚合, 结果发现, KH-570 改性的 SiO_2 与苯乙烯进行分散聚合所制备的 SiO_2/PS 复合粒子, 其包覆效果明显优于乙烯基三乙氧基硅烷改性的 SiO_2 . 图 3(a) 是乙烯基三乙氧基硅烷改性 SiO_2 后与苯乙烯聚合制备的 SiO_2/PS 复合粒子 TEM 图, 可见, 分散体系中存在大量游离的 SiO_2 粒子, 且合成的聚苯乙烯颗粒的粒径分布较宽, 粒径范围为 320~1180 nm; 图 3(b) 是 KH-570 改性 SiO_2 后与苯乙烯聚合制备的 SiO_2/PS 复合粒子 TEM 图, 在此分散体系中看不见游离的 SiO_2 粒子, 而且得到的 SiO_2/PS 复合粒子的粒径分布较窄, 粒径范围为 1500~1700 nm. 造成 SiO_2/PS 复合粒子内部结构及粒径分布有如此大差别的原因是乙烯基三乙氧基硅烷改性 SiO_2 的表面与苯乙烯相互作用弱,

因而得不到具有核-壳结构 SiO₂/PS 的复合粒子;而 KH-570 改性 SiO₂ 的表面与苯乙烯发生了偶联反应并产生亲油性,使苯乙烯在 SiO₂ 的表面进行

聚合反应,产生粒径分布较窄的 SiO₂/PS 复合粒子.因此,对于分散聚合体系来说,KH-570 改性 SiO₂ 的效果明显优于乙烯基三乙氧基硅烷.

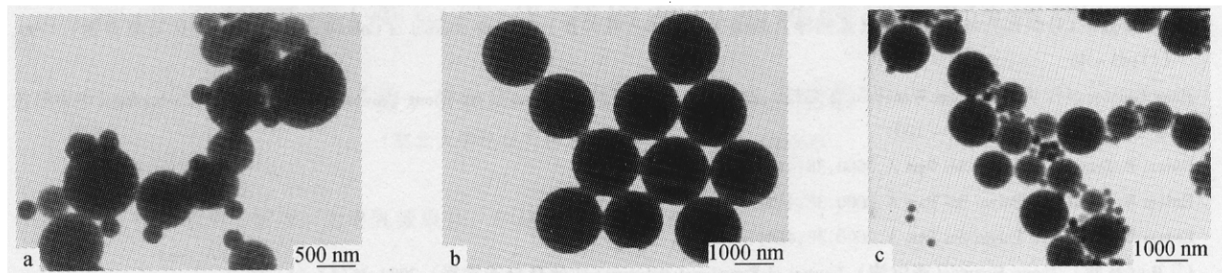


Fig.3 TEM micrographs of SiO₂/PS composite particles

a) Silica modified by vinyl triethoxysilane; b) Silica modified by KH-570; c) Un-modified silica

5.2 SiO₂ 改性前后对苯乙烯分散聚合的影响
单分散 SiO₂ 在没有经过改性的情况下直接与苯乙烯进行分散聚合,结果如图 3(c)所示,在图中可以看出,分散体系中存在大量游离的 SiO₂ 粒子,这表明,如果不改性 SiO₂ 粒子, SiO₂ 粒子的表面仍然是亲水性的,就不能与苯乙烯发生相互作用^[12];同时,没有改性的 SiO₂ 的引入,影响了聚苯乙烯的分散性,聚苯乙烯的粒径分布很宽,粒径范围为 530 nm ~ 1370 nm.单分散 SiO₂ 粒子经 KH-570

改性后再与苯乙烯进行分散聚合,从图 3(b)中基本看不见游离的改性 SiO₂ 粒子,这表明 SiO₂ 粒子已经存在于聚苯乙烯颗粒中形成了 SiO₂/PS 复合粒子.

因此,为了能得到 SiO₂/PS 的复合粒子,必须对 SiO₂ 粒子进行改性,才能保证 SiO₂ 粒子表面与苯乙烯相互作用,实现聚苯乙烯对无机 SiO₂ 粒子包覆.

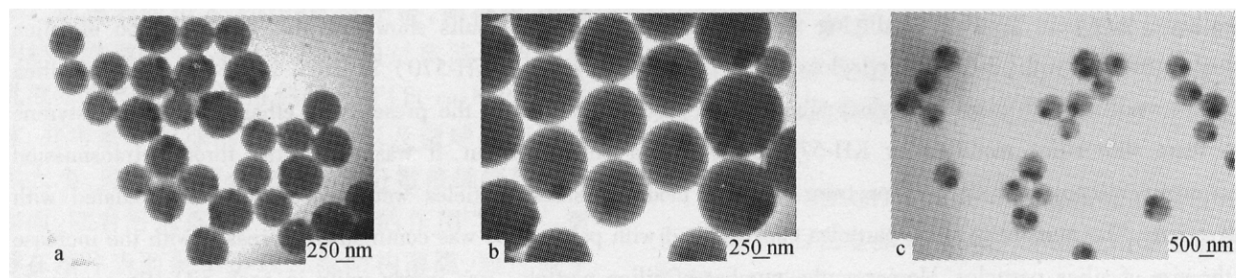


Fig. 4 TEM micrographs of SiO₂/PS composite particles prepared by modified silica with different size

(The size of silica: a)120 nm; b)250 nm; c)410 nm)

5.3 不同粒径的改性 SiO₂ 对 SiO₂/PS 复合粒子的影响
选用 3 种不同粒径的改性 SiO₂ 与苯乙烯进行分散聚合,得到复合粒子的形态和大小如图 4 所示,可以清楚看见,几乎每个聚苯乙烯颗粒中都有 SiO₂ 粒子,且无游离 SiO₂ 粒子.表明 SiO₂ 粒子已被聚苯乙烯完全包覆,得到的 SiO₂/PS 复合粒子的球形度和单分散性较好.在图 4(a)

中,由于 SiO₂ 的粒径较小(120 nm),复合粒子中含较多 SiO₂ 粒子;随着 SiO₂ 粒径增加,聚苯乙烯包覆的 SiO₂ 数目减少,如图 4(b)所示.当 SiO₂ 粒径增加到 410 nm 时,聚苯乙烯所包覆 SiO₂ 的基本是一个,如图 4(c)所示.这表明 SiO₂/PS 复合粒子中包覆的 SiO₂ 个数随着 SiO₂ 粒径的增加而减少.

REFERENCES

- 1 Haga Y, Inoue S, Sato T. *Angew Makromol Chem*, 1986, 139:49 ~ 61
- 2 Zaiter V S, Filimonov D S, Presnyakov I A. *Colloid Interface Sci*, 1999, 212:49 ~ 57
- 3 Sun Changgao (孙长高), Meng Xianzhe (孟宪泽), Kong Xiangzheng (孔祥正). *Chinese Journal of Colloid and Polymer (胶体与聚合物)*, 1999, 17 (1):43 ~ 45
- 4 Jiang Guichang (江贵长), Guan Wenchao (官文超), Zheng Qixin (郑启新). *Journal of Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学学报)*, 2003, 31(11):98 ~ 100
- 5 Erdem B, David E. *J Polym Sci Part A*, 2000, 38:4419 ~ 4430
- 6 Erdem B, David E. *J Polym Sci Part A*, 2000, 38:4431 ~ 4440
- 7 Erdem B, David E. *J Polym Sci Part A*, 2000, 38:4441 ~ 4450
- 8 LÜ Rui (吕睿), Zhang Hongtao (张洪涛). *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2003, 16(1):54 ~ 58
- 9 Cao Tongyu (曹同玉), Dai Bin (戴兵), Dai Junyan (戴俊燕). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1997, (2):158 ~ 164
- 10 Wang Wei (王为), Guo Hetong (郭鹤同), Gao Jianping (高建平). *Journal of Tianjin University (天津大学学报)*, 1999, 2(32):145 ~ 148
- 11 Qiu Xiaoqing (邱晓清), Nong Zhen (龙震), Tian Lihong (田丽红). *Journal of Wuhan University (武汉大学学报)*, 2003, 49(6):675 ~ 679
- 12 Lami E B, Lang J. *Journal of Colloid and Interface Science* 1998, 197:293 ~ 308
- 13 Lami E B, Lang J. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, 210:281 ~ 289
- 14 Dong Peng (董鹏). *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 1998, 14(2):109 ~ 114

THE PREPARATION OF MONODISPERSE SiO_2 /PS COMPOSITES PARTICLES

WU Tianbin, KE Yangchuan, WANG Yuehong, DONG Peng

(State Key Laboratory of Heavy Oil, University of Petroleum China, Beijing 102200)

Abstract Monodisperse silicon dioxide particles have been prepared by the seed growth method, and different coupling agents were used for modifying these silica particles. The results show that the size deviation of silica particles modified with [3-(methacryloyloxy) propyl] trimethoxysilane (KH-570) is much lower than that of silica particles modified with vinyl triethyloxy silane as the coupling agent. In the presence of ethanol and water, styrene may react with silica modified by KH-570 in dispersion polymerization. It was discovered through transmission electron microscopy and energy spectrum that the modified silica particles were successfully encapsulated with polystyrene. The number of silica particles encapsulated with polystyrene was continually decreased with the increase of the size of silica particles. Moreover, the number of silica particles was nearly unity in each SiO_2 /PS composite particle when the silica particle size was greater than 410 nm.

Key words The seed growth method, Coupling agent, Dispersion polymerization, Monodisperse composite particle