

二氧化硅/聚苯乙烯单分散性核/壳复合球的制备*

黄忠兵 唐芳琼**

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘要 采用无皂乳液聚合包覆,制备了二氧化硅/聚苯乙烯单分散核/壳(SiO₂/PS)复合颗粒,包覆层厚度达到100 nm.选择80~250 nm二氧化硅粒径作为核颗粒.为提高包覆效率,二氧化硅颗粒先用偶联剂甲基丙烯酰(3-三甲氧基硅烷)丙酯(MPS)进行不同程度的表面改性.控制MPS的结合率和单体的初始浓度可提高包覆效率,同时得到了单分散性复合颗粒,用透射电镜(TEM)观察复合粒子的核/壳形态.用动态光散射法(DLS)测量表明所得复合颗粒具有单分散性.

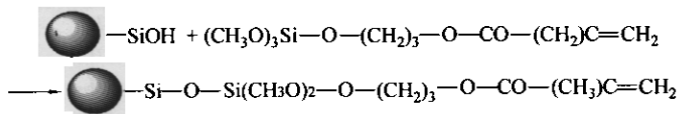
关键词 二氧化硅, 聚苯乙烯, 包覆, 核壳结构

近年来,有机高分子包覆无机纳微颗粒的新材料不断研发出来.用有机高分子包覆无机颗粒可改变核的表面特性,增加粒子的稳定性和在介质中的分散性,提高材料的综合性能,以期得到更广泛的应用^[1].最直接的颗粒包覆方法是吸附法,使聚合物在一定的条件下形成较好的包覆层^[2,3].然而,在纳微颗粒的包覆过程中,核粒子的团聚是不易解决的问题. Bourgeat-lmi 等曾通过原子转移聚合法制备精细二氧化硅-聚苯乙烯复合颗粒^[4,5].但该方法合成路线繁琐、制备条件苛刻^[6].

无皂乳液聚合制备的聚合物颗粒尺寸有很好的分散性,用这种方法制备无机/有机(核/壳)复合颗粒,在材料复合领域已占有一定的地位.该方法利用静电原理,通过核粒子表面电荷与大分子链末端离子性基团间的静电作用,得到聚合物包

覆.此法包覆层强度和复合粒子的单分散性很差.为提高包覆效果, Bourgeat-lmi 等用 MPS 偶合改性纳米二氧化硅颗粒分散在异丙醇溶液里^[6].但在此分散体系中,需采用中空纤维膜透析去掉未反应的 MPS 后,再与乙醇/水体系中分散聚合包覆二氧化硅颗粒,这样需要的时间很长. Zhang 等采用乳液聚合方法包覆 MPS 改性的二氧化硅颗粒^[7]制备了单分散性的核壳复合颗粒,但其颗粒表面的乳化剂往往会影响这种颗粒的进一步使用.

本文采用单分散性很好的纳米二氧化硅颗粒作为核材料,用乙醇做分散介质, MPS 为偶联剂改性二氧化硅颗粒表面,在较短的时间内使其表面带上可参与聚合反应的双键官能基团,其反应过程见下式:



该方法是利用化学键(Si—O—Si)作用原理实现无机核与有机包覆层的紧密结合.配合使用高速离心机去除多余的 MPS,可以很快地分析 SiO₂ 颗粒表面 MPS 的含量.由于选用单分散性很好的均匀二氧化硅球,采用无皂乳液聚合包覆,因而得到单分散性核/壳(SiO₂/PS)复合颗粒,并用透射电镜(TEM)观察复合粒子的核壳形态.使用动态光散射光度仪测试复合颗粒的单分散性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯(St)和甲基丙烯酰(3-三甲氧基硅烷)丙酯(MPS)(武汉大学有机化工厂产)经减压蒸馏提纯,引发剂过硫酸钾(KPS)经重结晶提纯.二氧化硅球形颗粒(80、150和250 nm)为本实验室自制.无水乙醇,分析纯.

* 2003-09-28 收稿, 2003-11-10 修稿; 国家高科技研究发展专项基金资助项目(基金号 2002AA302108); ** 通讯联系人

FTIR 测试采用 Nicolet magna-IR 750 傅立叶红外分析测试仪,样品与 KBr 粉末研细压制成膜进行测试. 热失重测试采用 TG/DSC analyzer (NETZSCH STA 449C) 热分析仪. 在氩气保护下, TGA 分析的温度范围为室温升至 700℃, 升温速度为 10 K/min. 采用 Abboud 等人方法^[8], 通过 TG 的失重量计算 MPS 的接枝率. 改性后二氧化硅球及复合颗粒的形态使用 JEM-100CXII (JEOL) 透射电镜观察测量, 加速电压为 100 kV. 包覆前后的样品经稀释 10 倍后, 在超声池中充分超声分散, 再沉淀在具有 FORMVA 树脂薄膜的铜网上, 并室温干燥得到电镜观察样品. 样品粒度分布测量以动态光散射法 (DLS) 原理, 由马尔文公司 Zetasizer 3000HS (Malvern Instruments Ltd) 给出.

1.2 二氧化硅球的偶联改性

在三角瓶中加入一定量的 SiO₂ 球 (80 ~ 250 nm) 和 100 mL 无水乙醇, 放入超声仪充分超声分散 15 min. 再加入 MPS, 于室温下反应 36 h. 然后将反应液倒入离心管中, 在 4000 r/min 转速下离心 20 min, 倒掉上清液, 再加入 150 mL 无水乙醇中超声后离心, 如此反复 3 次, 得到偶联改性的 SiO₂ 球颗粒.

1.3 无皂乳液聚合包覆

将上述 SiO₂ 球加入到 250 mL 去离子水中, 置于超声池中充分超声分散, 再加入 85 mmol St 和 KPS (1 wt% St), 加热至 80℃, 保持此温度下反应 24 h, 得到乳白色的液体. 这种乳液放置 10 个月, 未出现沉淀, 稳定性良好.

1.4 分析测试

为了得到做傅立叶红外和热失重分析的样品, 将偶联改性后的 SiO₂ 球颗粒在 3000 r/min 下离心 20 min, 然后在 90℃ 下干燥 24 h. 按照 Abboud 等人的方法计算出改性后 SiO₂ 球表面偶合的 MPS 的量^[8], 见公式(1):

$$\eta_{\text{接}} = \frac{M_1 - M_2}{M_0} \quad (1)$$

其中 M_1 为接枝改性后 TG 法的失重量, M_2 为接枝改性前的 TG 法的失重量 (结合水量), M_0 为接枝改性后的重量.

2 结果与讨论

2.1 样品的红外表征

图 1 为 MPS 偶联剂 (a) 和偶联改性后 SiO₂ 球

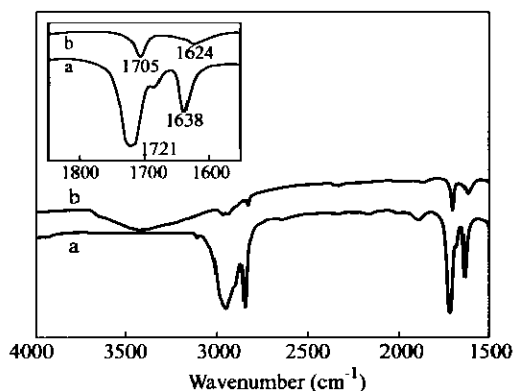


Fig. 1 FTIR spectra of (a) MPS coupling agent and (b) silica modified by MPS coupling agent (0.65 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$)

颗粒 (b) 的红外谱图. 从曲线 (a) 中可以看到, MPS 的特征峰为在 2840 cm^{-1} 和 2940 cm^{-1} 的 C—H 伸缩振动峰, 在 1721 cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动峰^[9]. 而在曲线 (b) 中, C=O 的伸缩振动峰从 1721 cm^{-1} 移到了 1705 cm^{-1} , 这是偶联剂上的羰基与 SiO₂ 球表面的硅羟基形成氢键的缘故^[9,10], 说明在 SiO₂ 球表面被改性接上了 MPS 的 C=C 双键官能基团; 曲线 (b) 在 3000 ~ 3700 cm^{-1} 之间有一 OH 振动峰存在, 说明不是所有 SiO₂ 球表面的硅羟基都与参与形成 Si—O—Si 键, 还有部分的硅羟基残存在 SiO₂ 球体的表面上.

Table 1 Characteristics of silica coating by emulsifier-free emulsion polymerization of styrene

Sample	Diameter of silica (nm)	Initial silica / MPS ratio (mol)	Coupled MPS ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Binding efficiency of MPS (wt %)	Conversion of monomer (wt %)
S-1	80	3/1	0.45	19	88
S-2	80	5/1	0.42	36	81
S-3	150	3/1	0.57	24	62
S-4	150	5/1	0.58	29	67
S-5	150	7/1	0.51	32	63
S-6	250	7/1	0.67	35	58

TGA 分析的温度范围为室温升至 700℃. 采用 Abboud 等方法^[8], 通过 TG 的失重量计算 MPS 的结合率, 计算出 SiO₂ 球表面偶合的 MPS 量和聚合包覆后有机成分的含量及转化率. 表 1 列出了两种粒度 SiO₂ 球在不同条件下的表面改性和包覆结果. 在表面改性反应中, 只有部分 MPS 被结合到 SiO₂ 球表面, 其余未参加反应的 MPS 随溶剂被分离去除. 从表 1 中可知, 较小的颗粒, MPS 的改性效率较低; 而单体的转化率随 MPS 的接枝率

的提高而降低.这是由于 SiO_2 颗粒的空间位阻和自身的体积较大而使得 MPS 的聚合活性低;二是 SiO_2 尺寸越大,颗粒空间位阻效应越大,使得苯乙烯单体的聚合速度减慢,所以单体转化率降低.

2.2 样品的形貌表征

图 2 为 MPS 改性后 SiO_2 球的透射电镜 (TEM) 照片,可以看见此时形貌无变化,仍然均匀,颗粒大小约为 (150 ± 10) nm.图 2(b)为聚合物包覆后,所得核/壳复合颗粒的 TEM 照片,从中可以清楚地看见复合粒子为球形核/壳结构,浅色的聚合物包覆着深色的 SiO_2 球核,而且几乎 90% 的复合颗粒中只包含着一个 SiO_2 球核(也见图 3),最大的颗粒包覆了两个 SiO_2 球核. TEM 中可以知道,包覆后平均尺寸达到 350 nm,包覆层厚度一般

为 100 nm.图 3(a)有少许较小的球形颗粒,是无 SiO_2 核的聚苯乙烯颗粒.

2.3 SiO_2 颗粒尺寸对包覆的影响

图 3 给出了 MPS 改性后不同尺寸 SiO_2 颗粒为核而包覆得到复合颗粒的电镜照片.从图 3(a)中可以看出,聚合物大量包覆在 80 nm 的 SiO_2 核上,有些是双核粒子数量,而且 SiO_2 球核都处于复合颗粒边缘.图 3(b)和 3(c)是 150 nm 和 250 nm 的 SiO_2 球被包覆的复合颗粒,颗粒的平均粒径约分别为 300 和 480 nm, SiO_2 球核基本处于复合颗粒中央,可以测出包覆层的厚度为 100 ~ 150 nm.当用 150 或 250 nm 的 SiO_2 球制备复合材料时,包覆得到的复合颗粒中出现了尺寸较小的无核聚合物颗粒,从而使制的核/壳复合颗粒的分散性降低.

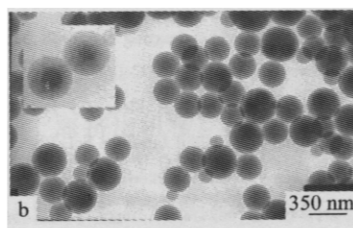
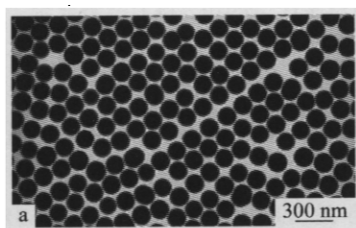


Fig. 2 TEM image of (a) the silica particles after grafted by MPS $D \approx 150$ nm, (b) the PS-coated silica particles $D \approx 350$ nm

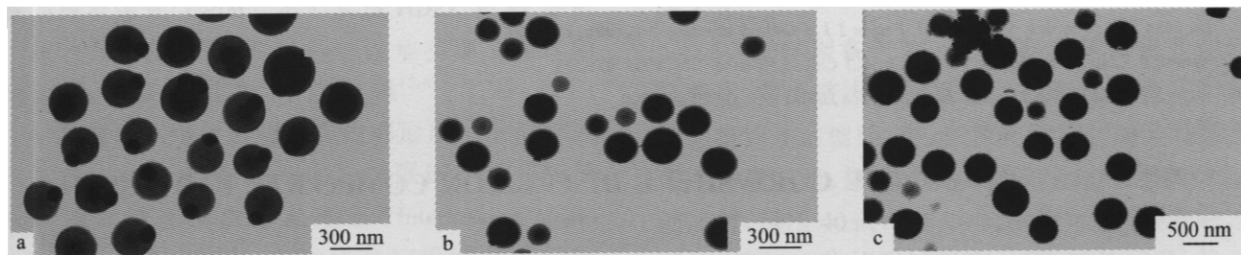


Fig. 3 TEM images of the PS-coated silica particles

The average diameter of silican core: a) 80 nm; b) 150 nm; c) 250 nm; The error is approximately ± 10 nm

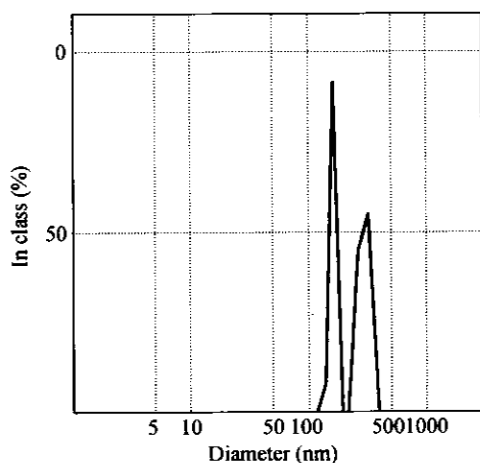


Fig. 4 Size distribution by DLS method

a) SiO_2 (150 nm); b) the composite particles

2.4 样品的单分散性

图 4 是动态光散射法 (DLS) 测出的粒度分布图, 150 nm SiO_2 球的多分散指数 0.0925, 以其为核所得的复合颗粒的多分散指数为 0.149. 一般地, 用动态光散射法测量粒度所得到的多分散指数如果 < 0.2 , 则表示颗粒的单分散性好; 多分散指数越小, 颗粒的单分散性越好^[11]. DLS 法测量图 3 中 3 种复合颗粒样品的粒径分布, 所得到的多分散指数分别为 0.132 (80 nm), 0.149 (150 nm) 和 0.197 (250 nm), 表明这种方法制备复合颗粒的尺寸分布的比较窄, 单分散性比较好的. 但由于无核聚合物颗粒的增多, 这些多分散指数随 SiO_2 颗粒的增加而变大, 说明核颗粒尺寸对复合颗粒的单

分散性有明显影响,这与电镜照片观察是一致的.

综上所述, Bourgeat-Lami 和 Lang 的研究表明,被 MPS 改性的小颗粒 SiO_2 球(50 ~ 120 nm,或小于 10 nm)在醇介质体系中已经成功地被聚苯乙烯包覆^[4,6].本研究阐述了较大的 SiO_2 球经过 MPS 改性后可以在水介质体系中被苯乙烯无皂共聚包覆.这种发生在 SiO_2 球固/液体界面上的反应是一种非均相(固/液)反应聚合,其反应效率取决于固体表面上存在的双键基团的数量, SiO_2 球表面上共价键结合(Si—O—Si)的 MPS 可以提供这样的双键基团,然后这种双键与苯乙烯共聚反应,就在颗粒表面形成了聚合物壳.经过 MPS 改性后,原

来亲水的 SiO_2 球表面的疏水性提高,使球核易于分散在液相单体中,促进了这种非均相聚合反应, MPS 分子中双键与苯乙烯、共聚,提高了单体在 SiO_2 球表面的包覆效率.一般地,只有大约 4% 的单体能与 MPS 共聚^[8],大多数聚苯乙烯是以长链缠绕形式包覆在 SiO_2 核上.在小尺寸 SiO_2 球上由于 MPS 较少,单体与 MPS 共聚太少,聚合物主要是缠绕包覆成壳,所得到复合颗粒是偏心的核/壳结构;而在大尺寸 SiO_2 球上,单体可能先与 MPS 共聚,然后再聚合成长链包覆,所得到颗粒为正心的核/壳结构.所以 SiO_2 球(核)表面用 MPS 改性的程度对这种非均相聚合反应起着关键性作用.

REFERENCES

- 1 Pu L J, Hanna J I, Kokado H. *J Imaging Sci*, 1988, 32: 129 ~ 136
- 2 King S M, Cosgrove T, Eaglesham A. *Colloids Surf*, 1996, 108: 159 ~ 171
- 3 Bijsterbosch H D, Cohen Strart M A, Fleer G J. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 210: 37 ~ 42
- 4 Bourgeat Lami E, Lang J. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 197: 293 ~ 308
- 5 Bourgeat Lami E, Lang J. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 210: 281 ~ 289
- 6 Ican Sondi, Theodore H, Fedynyshyn, Roger Sinta. *Langmuir*, 2000, 16: 9031 ~ 9034
- 7 Zhang K, Chen H, Chen X, Chen Z, Cui Z, Yang B. *Macromol Mater Eng*, 2003, 288: 380
- 8 Abbound M, Turner M, Dugret E, Fontanille M. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1527
- 9 De haan J W, Van den Bogaert H M, Ponjee J J. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 110: 591
- 10 Naciroj S, Culler S R, Koenig J L, Ishida H. *J Colloid Interface Sci*, 1984, 97: 308
- 11 Wong S, Kitaev V, Ozin G A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15589 ~ 15598

PREPARATION OF THE CORE/SHELL DISPERSION COMPOSITE PARTICLES

HUANG Zhongbing, TANG Fangqiong

(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract Stable dispersions of silica were coated with polystyrene by emulsifier-free polymerization, and the monodisperse composite spheres were obtained, whose thickness is about 100 nm. Silica ranging from 150 to 250 nm was core particles. To achieve a high coating efficiency, silica was first modified with 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MPS) coupling agent at three different degrees of coupling. The presence of the bound MPS agent and of the polymer at the silica surface was determined by the infrared spectroscopy, and the bound amount of MPS was calculated from mass losses of thermogravimetric analysis (TGA). Coating efficiency and the monodispersion of the composite particles were enhanced by the degree of MPS coupling and by initial concentration of the monomer. The morphology of the composite particles were determined by transmission electron microscopy (TEM), and their monodispersities was measured by dynamic light scattering (DLS).

Key words Silica, Polystyrene, Coating, Core-shell structure