

草莓型 PMMA/SiO₂ 有机-无机复合微球的合成与表征^{*}

陈敏 游波 周树学 武利民^{*}

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘 要 在纳米二氧化硅水分散介质中,借助于正离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MTC)与未改性纳米二氧化硅颗粒之间的电荷作用,通过 MTC 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基共聚合,制备了草莓型的 PMMA/SiO₂ 复合微球.整个制备反应过程中,纳米二氧化硅无需表面处理,体系中无需另外加入乳化剂或助乳化剂,微球表面吸附的纳米二氧化硅对颗粒起稳定作用.详细讨论了纳米二氧化硅初始添加量、MTC 浓度对复合微球的平均粒径、复合微球中二氧化硅含量及微球形态的影响.动态光散射粒度分布仪(DLS)测得复合微球粒径在 180~300 nm 之间,热重分析(TGA)表明复合微球中二氧化硅含量介于 16.4%~40.8%之间.透射电镜(TEM)显示所得复合微球具有草莓型结构,二氧化硅于表面富集.

关键词 草莓结构, 纳米二氧化硅, 复合微球

有机-无机纳米复合微球的制备与研究越来越引起人们的关注^[1~5].这种复合微球除了具有单一无机纳米粒子的刚度与强度外,同时保留了有机颗粒所具有的柔韧性,因而可望广泛应用于制备高耐磨、高强度复合涂层、功能涂层、新型复合磁性材料、新型导电聚合物和新型发光材料以及其它功能材料等.

近年来的文献报道中,制备这种有机-无机复合颗粒的方法主要有以下两种,多相聚合^[6~8]和多层自组装技术^[9,10,11].前一种方法中,无机颗粒往往首先需要进行表面改性,然后通过传统乳液聚合、细乳液聚合或分散聚合等方法,使有机相在无机颗粒表面发生聚合反应,形成有机-无机复合微球.多层自组装技术是利用正负聚电解质之间的相互作用,将模板粒子进行多次吸附-离心-水洗-分散-吸附过程,使纳米粒子吸附到模板粒子表面,形成致密而均匀的包覆层.然而这两种方法中,纳米颗粒的表面改性以及多层自组装技术中多次吸附-离心过程使得工艺较为烦琐复杂.最近,Armes^[11]及我们^[12,13]利用未改性纳米二氧化硅表面羟基显弱酸性的特点,分别借助于显碱性的辅助单体 4-乙烯基吡啶和 1-乙烯基咪唑,通过酸-碱作用,将有机-无机相结合起来,制备了具有草莓型结构的有机-无机纳米复合微球,即有机聚合物颗粒表面吸附了大量纳米二氧化硅粒子,作为 Perking^[14] 乳化剂对有机聚合物起稳定作用,因而

反应过程中无须另外加入乳化剂或助乳化剂.但是这两种辅助单体均价格昂贵,而且毒性较大.

本研究中,利用未改性纳米二氧化硅粒子表面显负电性的性质,选用一种较为常见无毒的正离子单体——甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MTC),与甲基丙烯酸甲酯(MMA)在水相中发生自由基共聚合,纳米二氧化硅颗粒通过电荷作用被吸附到有机颗粒表面并同时有机颗粒起稳定作用,整个过程中无须另外加入乳化剂或者助乳化剂,纳米二氧化硅粒子也无须表面改性.透射电镜显示所得复合微球具有草莓型结构,且二氧化硅于表面富集.通过调节反应条件,可控制复合微球粒径在 180~300 nm 之间,微球中二氧化硅的含量在 16.4%~40.8%之间.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酸甲酯,工业级,5% NaOH 水溶液洗涤数次除去阻聚剂,无水 CaCl₂ 干燥数天后置于冰箱中低温保存备用;过硫酸铵(APS,中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯);纳米二氧化硅溶胶(20 nm, pH = 10.0, 40 wt%, Eka 化学品化工有限公司);甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(76.7%水溶液,锡山市新宇化工有限公司).

^{*} 2005-04-14 收稿,2005-07-03 修稿;上海市纳米专项基金(基金号 0352nm039)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lxxw@fudan.ac.cn

1.2 复合微球的制备

一定量 MTC、纳米二氧化硅溶胶加入到 250 mL 四口烧瓶中,氮气保护下搅拌 1 h 后,单体 MMA 缓缓滴入到反应瓶中.升温到 60℃后加入引发剂过硫酸铵(1 wt% MMA)水溶液,保持 60℃反应 24 h 后得到牛奶状分散液.所得分散液经离心-再分散数次,上层清液用去离子水替换,直至透射电镜观察再分散液中没有未吸附的 SiO₂ 粒子.典型配方如下:MMA 8 g;MTC 0.2 g;SiO₂ 14 g;APS 0.1 g;H₂O 78 g(此时 MTC 占 MMA 质量的 2.5%).

1.3 复合微球的表征

离心分离后的分散液稀释数倍,于铜网上干燥后用透射电镜(Hitachi H-600)观察粒子形貌.复合微球平均粒径由动态光散射粒度分布仪(Beckman, N4 PLUS)测定.复合微球中二氧化硅含量由热分析仪系统(TGA-7 Perkin-Elmer)测定,测试条件如下,N₂ 下从室温升到 800℃,升温速度为 20 K/min.(首先将干燥到恒重的纳米二氧化硅用热分析仪测得其表面失重为 15.1%,计算复合微

球中二氧化硅含量时扣除了纳米二氧化硅本身的表面失重).

2 结果与讨论

2.1 MTC 用量的影响

表 1 总结了不同二氧化硅、MTC 添加量时所制备的复合微球的平均粒径和二氧化硅含量.重量法测得所有样品中,有机单体的转化率均大于 95%.MTC 从 2% 增加到 3.5% 时,动态光散射测得平均粒径在 180~296 nm 之间,且随着 MTC 用量的增加而减小,微球中二氧化硅含量逐渐增加,见图 1.这是由于本体系中未加入乳化剂或助乳化剂,未改性的纳米二氧化硅表面亲水且显负电性,通过与正离子单体 MTC 之间的电荷作用而吸附在有机相表面,作为 Perking 乳化剂使复合微球稳定分散于水中.增加 MTC 用量时,更多的纳米二氧化硅被吸附到有机聚合物颗粒表面,相当于增加了乳化剂的含量,使得复合微球的平均粒径减小,复合微球中二氧化硅含量增加.

Table 1 Summary of PMMA/SiO₂ composite particles obtained at different conditions^a

Runs	MMA(g)	Silica diameter (nm)	SiO ₂ (g)	MTC ^b	APS ^c	Particle size(nm)	SiO ₂ (wt%)
1	8	20	14	2%	1%	296	16.4
2	8	20	14	2.5%	1%	247	22.6
3	8	20	14	3%	1%	218	33.9
4	8	20	14	3.5%	1%	180	40.8
5	8	20	12	3%	1%	208	32.6
6	8	20	16	3%	1%	223	34.7
7	8	20	18	3%	1%	214	35.6

^a Nanocomposite particles obtained with those formulations kept stable for at least six months; ^{b,c} Mass ratio based on MMA

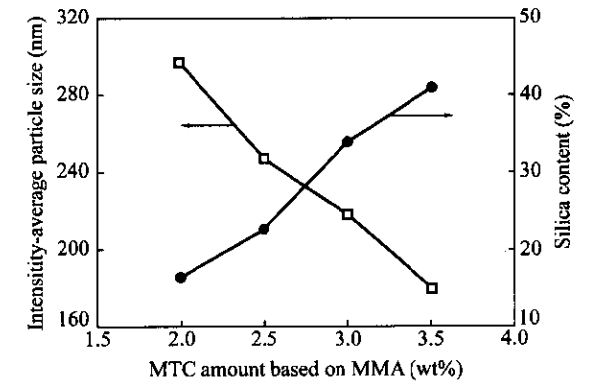


Fig. 1 dependence of particle size and silica content on the MTC amount

2.2 纳米二氧化硅用量的影响

固定 MTC 浓度为 MMA 质量的 2.5%,初始纳

米二氧化硅加入量从 12 g 增加到 18 g 时,复合微球的平均粒径和二氧化硅含量变化不大,见图 2.这是由于在 MTC 不变时,吸附到聚合物表面起稳定作用的纳米二氧化硅量基本保持不变,相当于乳化剂量不变,因此复合微球的平均粒径和二氧化硅含量基本不变.初始纳米二氧化硅加入量小于 12 g 时,反应体系聚合稳定性较差,产生大量凝胶.这是由于在纳米二氧化硅浓度较小时,被 MTC 吸附的二氧化硅量也比较少,不足以覆盖 PMMA 颗粒表面而形成稳定的有机-无机复合微球.

2.3 复合微球的形态

图 3 为一定二氧化硅添加量下,MTC 分别占 MMA 的质量分率为 2.5% 和 3.5% 时所得的复合微球的 TEM 照片.图 3(a)显示纳米二氧化硅富集于

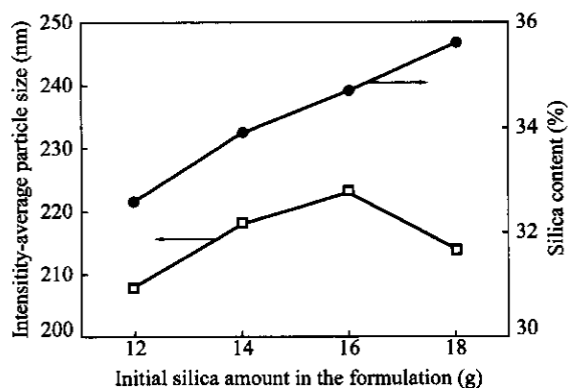


Fig. 2 Dependence of particle size and silica content on the initial silica amount (MMA = 8 g, MTC 2.5 wt% based on MMA)

有机颗粒的表面,具有典型的草莓型结构.图 3(b)显示当 MTC 添加量增加到 3.5% 时,复合颗粒仍具有草莓型结构,但是粒子之间粘连严重.这是因为 MTC 量增加时,吸附在有机颗粒表面的纳米二氧化硅量增加,在电镜制样干燥过程中,复合微球之间 Si—OH 之间更容易相互靠近形成氢键的缘故^[12].

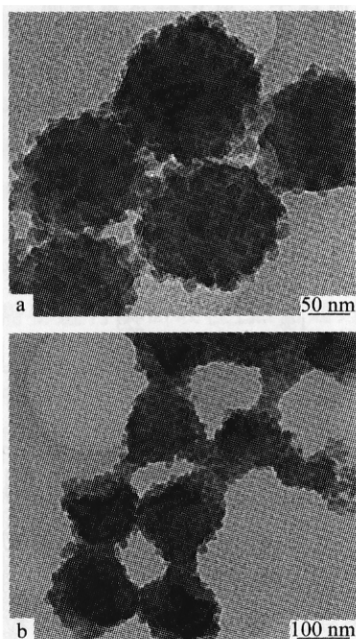


Fig. 3 TEM images of composite particles obtained at various MTC amounts

a) Run2; b) Run4

图 4 显示,一定 MTC 用量下,二氧化硅初始加入量在一定范围内变化时,复合微球均为草莓型结构,且粒径变化基本不大.

2.4 复合微球形成机理

由于正离子单体 MTC 本身也具有表面活性,为探讨复合微球形成机理,聚合反应在不含纳米

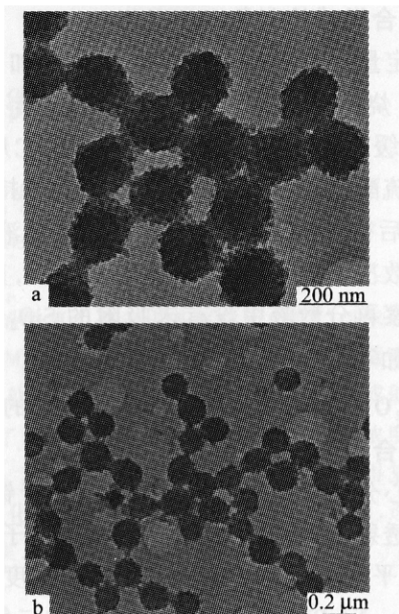


Fig. 4 TEM images of composite particles obtained at various silica amounts

a) Run5; b) Run7

二氧化硅的情况下进行,实验范围内所得分散液均发生明显相分离,未能得到稳定的聚合物颗粒,说明体系中 MTC 未能起到表面活性剂功能,聚合反应并未按照传统乳液聚合的机理进行.而体系中加入正离子单体时,所得聚合产物贮存稳定性较差,TGA 研究表明复合微球中二氧化硅含量仅为 3%.可见本体系中,纳米二氧化硅和正离子单体 MTC 均对复合微球的形成和稳定起着决定性作用.结合 Perking 乳化剂的作用原理,我们推断本研究中复合微球的形成机理如图 5 所示,部份 I 为聚合反应发生前,吸附了 MTC 的纳米二氧化硅、游离的纳米二氧化硅、溶于水中的 MMA 以及被纳米二氧化硅颗粒所稳定的 MMA 液滴共存于体系中.部份 II 中 APS 加入以后,一定温度下在水相中产生自由基,同时引发游离的 MMA、吸附在纳米二氧化硅表面的 MTC 反应,形成低聚物自由基.被二氧化硅粒子稳定的单体液滴里的 MMA 不断扩散出来,与低聚物自由基进行链增长反应,形成聚合物颗粒,直到部份 III 阶段,另外一个自由基扩散进入颗粒中与增长链自由基反应而终止,最终形成有机-无机复合微球.

综上所述,未改性纳米二氧化硅表面羟基亲水且显负电性,与正离子单体 MTC 之间的电荷作用可以促成有机-无机纳米复合微球的形成.纳米二氧化硅吸附在颗粒表面,作为 Perking 乳化剂对

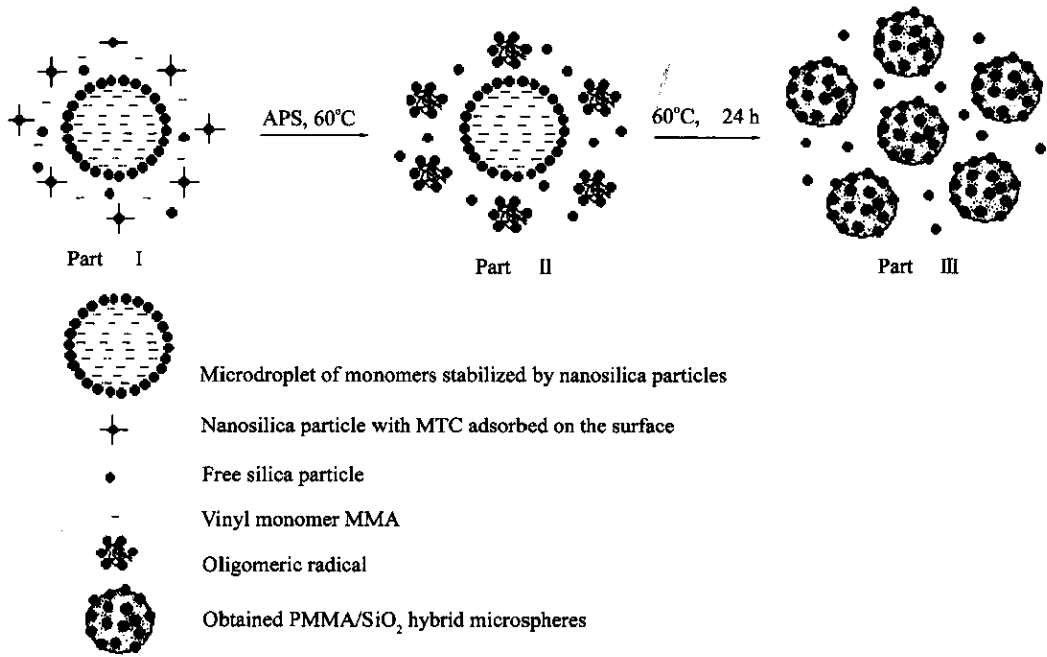


Fig.5 The schematic diagram of formation mechanism of the raspberry-like PMMA/SiO₂ composite particles

微球起稳定作用.本实验范围内所制备的稳定的 PMMA/SiO₂ 有机-无机复合微球粒径介于 180 ~ 300 nm 之间,热重分析表明复合微球中二氧化硅

含量介于 16.4% ~ 40.8% 之间.透射电镜显示所得复合微球具有草莓型结构,且二氧化硅于表面富集.

REFERENCES

- 1 Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. Science, 1998, 282: 1111 ~ 1114
- 2 Zhu J, Morgan A B, Lamelas F J, Wilkie C A. Chem Mater, 2001, 13: 3774 ~ 3780
- 3 Wang Yanjun(王艳君), Liu Jiangfeng(刘江峰), Cao Tongyu(曹同玉). Journal of Tianjin University(天津大学学报), 2001, 34(1): 64 ~ 68
- 4 Zhang Junhua(张军华), Ding Xiaobin(丁小斌), Peng Yuxing(彭宇行), Wang Mang(汪茫). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (3): 277 ~ 281
- 5 Reculosa S, Mingotaud C, Bourgeat-Lami E. Nano letter, 2004, 4: 1677 ~ 1682
- 6 Avnir D, Sertchook H. Chem Mater, 2003, 15: 1690 ~ 1694
- 7 Li Ying(李莹), Yu Jian(于建), Guo Chaoxia(郭朝霞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 235 ~ 240
- 8 Xie Gang(谢钢), Zhang Hepeng(张和鹏), Zhang Qiuyu(张秋禹), Li Tiehu(李铁虎). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 626 ~ 630
- 9 Kim D W, Blumstein A, Tripathy S K, Kumar J. Chem Mater, 2001, 13(8): 1916 ~ 1922
- 10 Caruso R A, Susha A, Caruso F. Chem Mater, 2001, 13: 400 ~ 409
- 11 Han M G, Armes S P. Langmuir, 2003, 19: 4523 ~ 4268
- 12 Chen M, Wu L M, Zhou S X, You B. Macromolecules, 2004, 37: 9613 ~ 9619
- 13 Chen Min(陈敏), You Bo(游波), Zhou Shuxue(周树学), Wu Limin(武利民), Chem J Chinese University(高等学校化学学报), 2005, 26(7): 1352 ~ 1355
- 14 Vignati E, Piazza R. Langmuir, 2003, 19: 6650 ~ 6656

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF RASPBERRY-LIKE PMMA/SiO₂ ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE PARTICLES

CHEN Min, YOU Bo, ZHOU Shuxue, WU Limin

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Waterborne raspberry-like PMMA/SiO₂ composite microspheres were synthesized by a soapless one-step method in the presence of aqueous silica sols and cationic monomer 2-(methacryloyl)ethyltrimethylammonium chloride (MTC). MTC was copolymerized with MMA *via* radical polymerization and then nanosilica particles were deposited onto the surfaces PMMA particles in the aqueous medium through electrostatic interaction between negatively charged nanosilica particles and positively charged MTC. The whole process neither required surface treatment for nanosilica particles nor additional surfactant or stabilizer. TEM indicated that electrostatic interaction between silica and MTC was strong enough for the formation of long-stable nanocomposite microspheres with raspberry-like morphology. The average particle sizes of the obtained composite microspheres ranged from 180 ~ 300 nm, depending on the precise formulation. Thermogravimetric analysis indicated silica content in the nanocomposite microspheres ranged from 16.4% ~ 40.8%. Some influencing parameters such as initial silica amount and MTC amount on the diameter, silica contents and morphologies of the composite microspheres were investigated in detail. A possible formation mechanism of the raspberry-like composite microspheres was proposed.

Key words Raspberrylike, Nano-silica, Composite particles