

·研究简报·

单分散 PS/SiO₂ 纳米复合微球的制备与表征*

邹 华 吴石山** 沈 健

(南京大学化学化工学院 南京 210093)

摘 要 采用一种简单和低成本的方法制备单分散 SiO₂ 包覆聚苯乙烯(PS) (PS/SiO₂)核-壳型纳米复合微球. 首先在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)存在下制备了 PS 纳米微球,然后在 NH₄OH/乙醇溶液中通过溶胶-凝胶过程在 PS 微球表面包覆 SiO₂. PS 纳米微球的制备在水介质中进行,无需使用共单体,使用的是常用的过硫酸钾自由基引发剂,包覆处理前不用进行溶剂交换或离心处理. 研究了 PVP, NH₄OH 和原硅酸乙酯(TEOS)的用量对 PS/SiO₂ 纳米复合微球尺寸和形态的影响. 随着 PVP 用量增加, PS 微球变小,因此得到较小的 PS/SiO₂ 纳米复合微球. NH₄OH 用量对 SiO₂ 包覆层的厚度没有影响,但对 SiO₂ 包覆层的表面形态有影响,随着 NH₄OH 用量增加包覆层表面变得粗糙. 随着 TEOS 溶液用量增加,生成的 SiO₂ 增加,其包覆层的厚度增加.

关键词 PS/SiO₂ 纳米复合微球, 聚乙烯吡咯烷酮, 核-壳微球

近年来,纳米到微米级的有机/无机复合粒子已经成为化学和材料科学中广泛研究的主题. 按照前体粒子的不同,这一类有机/无机复合粒子可以分为有机核-无机壳体系或者无机核-有机壳体系. 聚合物包覆无机粒子和无机物包覆聚合物都可以用于改变前体粒子的性质并得到具有特定结构和形态的复合粒子^[1,2]. 相当多的工作开展无机物包覆聚合物粒子的研究,其基本方法有3种,溶胶-凝胶纳米包覆^[3~16]、杂凝聚^[17,18]和层层自组装^[19]法. 其中溶胶-凝胶法最有吸引力^[20]. 在溶胶-凝胶法所形成的包覆材料中, SiO₂ 是报道最多的无机物^[21]. 溶胶-凝胶纳米包覆要求在无机物和聚合物表面之间具有显著的化学亲和力. Margel 等^[3]报道了 SiO₂ 纳米粒子包覆到单分散 PS 粒子表面,而 PS 粒子是在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的存在下在乙醇中通过分散聚合制备的. Bourgeat-Lami 等^[8,9]使用 3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPS)作为功能性共单体在乳液聚合中制备了表面带有硅醇基团的改性聚苯乙烯(PS)粒子. 该官能团能够造成 SiO₂ 的包覆而没有二次成核. Xia 等^[11]使用一种修正的 Stöber 法在单分散 PS 粒子表面包覆上 SiO₂ 壳,关键在于选择 PS 粒子端基为—NH₂ 基团和控制包覆溶液的 pH 为 10~11.6. Graf 等^[14]报道了使用 PVP 来实现 SiO₂ 包覆胶体

粒子的通用方法. PVP 先被吸附到不同的胶体粒子如带正电或带负电的 PS 粒子表面,然后转移到氨的乙醇溶液包覆上不同厚度的平滑且均一的 SiO₂ 壳.

本论文采用一种简单的和低成本的方法制备单分散 SiO₂ 包覆 PS 纳米复合微球. 该聚合方法与 Margel 等^[3]和 Wu 等^[22,23]描述的有重要差别. Margel 等在醇介质中聚合得到较大的 PS 微球. Wu 等在富醇介质中进行了聚合反应并使用了共单体,或者在水中但要使用自由基引发剂偶氮二异丁腈二盐酸盐(AIBA). 本文的聚合反应在水介质中进行,并具有如下优点. 无需使用共单体,使用便宜的阴离子型引发剂过硫酸钾(K₂S₂O₈)而不是昂贵的阳离子型 AIBA 引发剂. 此外,在包覆处理前不用进行溶剂交换或离心处理.

1 原料

苯乙烯(St), PVP(K30)和原硅酸乙酯(TEOS)购自中国医药集团上海化学试剂公司. 聚合前 St 用 10 wt% 的 NaOH 水溶液处理而除去阻聚剂,再进行减压蒸馏. 无水乙醇和氨水溶液(25 wt%)产自南京化学试剂有限公司. 过硫酸钾(K₂S₂O₈)产自天津化学试剂有限公司,使用前经重结晶处理. 聚合和处理过程所用的水为去离子水.

* 2008-07-01 收稿, 2008-09-24 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: shishanwu@yahoo.com.cn

2 PVP 功能化 PS 微球的制备

250 mL 的烧瓶中加入 10.0 g St, 1.50 g PVP 和 90.0 g H₂O. N₂ 下室温搅拌 30 min, 加热到 70℃, 加入 10 g K₂S₂O₈ 水溶液(1 wt%), 反应 24 h, 得到含有 PVP 功能化的 PS 微球的悬浮液.

3 SiO₂ 包覆 PS 复合微球的制备

0.850 g NH₄OH 溶液和 5.5 g PS 悬浮液在搅拌下加入到 95.0 g 乙醇中, 保持在 30℃, 滴加 10 mL TEOS 乙醇溶液(50 wt%). 滴加结束后在 30℃ 下继续搅拌 5 h. 从介质中分离、乙醇洗涤数次, 然后再分散于乙醇中备用.

4 测试与表征

对 PS、PS/SiO₂ 悬浮液超声处理 10 min, 滴加到铜网上, 干燥. 用透射电子显微镜(TEM, Hitachi H600-2, 日本日立公司)观察微球的形态和尺寸. 微球的尺寸分布用动态光散射仪(BI-200SM, 美国 Brookhaven 公司)测定. 微球表面的组分用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB MK-II, 英国 VG Scientific 公司)测定. 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi 3400N, 日本日立公司)也被用于观察微球的形态.

5 PS/SiO₂ 复合微球的形态和尺寸

从图 1(a)可知, 聚合得到的 PS 微球为球形. 在 PS 聚合过程中 PVP 起稳定剂作用, PS 微球表面吸附有 PVP. 在 NH₄OH/乙醇溶液中, TEOS 发生溶胶-凝胶反应生成 SiO₂ 粒子. 由于 PS 微球表面的 PVP(弱碱性)和 SiO₂ 粒子表面的羟基(弱酸性)之间的酸-碱相互作用, SiO₂ 粒子吸附沉积在 PS 微球表面形成 SiO₂ 壳. 图 1(b)和图 2 表明 PS/SiO₂ 复合微球是球形, 其直径增大证实形成了以 PS 为核 SiO₂ 为壳的核-壳复合微球. 与 PS 微球相比, 复合微球表面的粗糙程度也证实了在 PS 核上 SiO₂ 壳的形成.

利用 XPS 分析进一步确定 PS 微球和 PS/SiO₂ 复合微球的表面组分. PS 微球表面的 XPS 谱图含有 O1s(535.2 eV), N1s(403.9 eV)和 C1s(288.7 eV)特征峰(图 3a), 证实 PS 微球表面吸附有 PVP. PS/SiO₂ 复合微球表面的 XPS 谱图(图 3b)含有 Si2p 和 O1s 特征峰表明 PS 表面包覆 SiO₂, SEM(图 4)分析表明 PS 微球表面实现了完全包覆. 基于 SiO₂ 包覆成功, 表明在 PVP 的存在下, 共单体和阳离子型引发剂都不是包覆过程所必须的. 因此, 制备 PS 模板微球的方法得到简化, 成本降低.

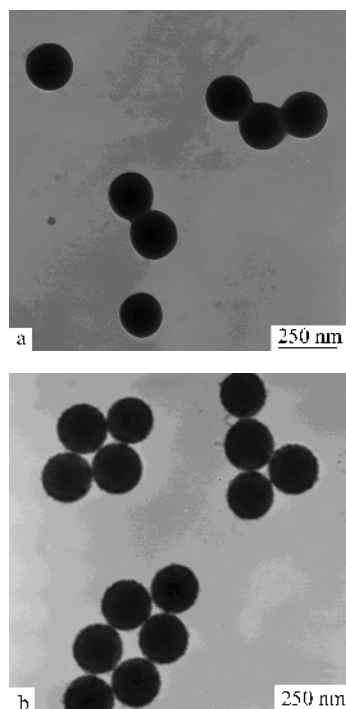


Fig. 1 TEM photographs of PS microspheres (a) and PS/SiO₂ microspheres (b)

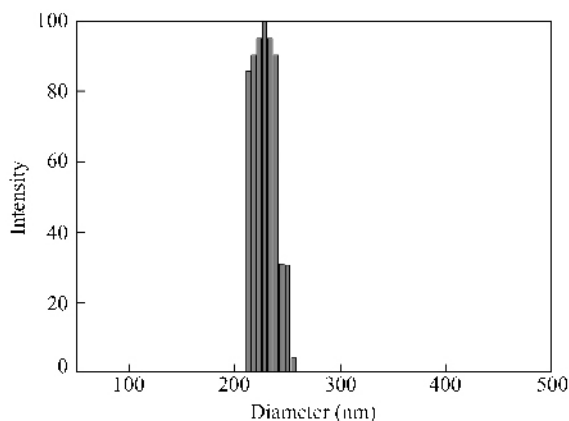


Fig. 2 Size distribution histograms of PS/SiO₂ microspheres

6 PVP 用量的影响

不同 PVP 用量对 PS 微球和 PS/SiO₂ 复合微球的形态和尺寸的影响分别展示在图 5 和图 6. 在不同 PVP 用量下, PS 和 PS/SiO₂ 复合微球为单分散的球形. 当 PVP 的用量从 0.75 g 增加到 6.00 g, PS 微球的直径从 240 nm 下降到 150 nm 相应的 PS/SiO₂ 复合微球的直径从 270 nm 下降到 170 nm, 而且成功地实现了 SiO₂ 包覆. PVP 用量增加导致 PS 微球数增多, 因此 PS 微球变小. PS/SiO₂ 复合微球的尺寸可以通过调整 PVP 用量而改变.

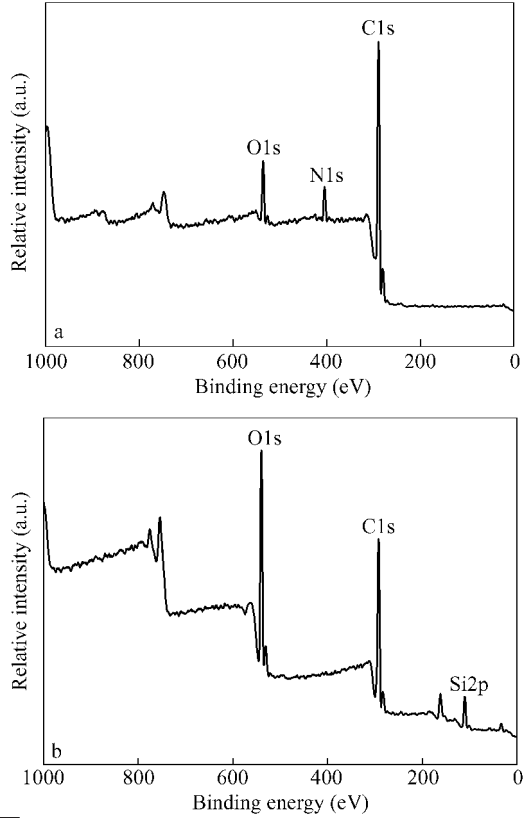


Fig. 3 XPS spectra of PS microspheres (a) and PS/SiO₂ microspheres (b)

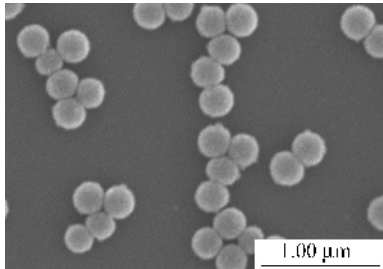


Fig. 4 SEM photograph of PS/SiO₂ microspheres

7 NH₄OH 用量的影响

在包覆过程中,TEOS 被加入到含氨水的 PS 悬浮液中进行溶胶-凝胶反应, SiO₂ 作为壳包覆在 PS 核的表面. 从图 7 可见,在不同用量的 NH₄OH 下制备的 PS/SiO₂ 复合微球的直径几乎是一样的,表明 NH₄OH 用量对 SiO₂ 包覆层的厚度没有明显影响. NH₄OH 用量为 0.425 g 时,在 PS 表面形成了平滑且均一的 SiO₂ 包覆层(图 7a); NH₄OH 用量为 1.700 g 时,PS 表面形成了较粗糙的 SiO₂ 包覆层(图 7b). NH₄OH 对 TEOS 生成 SiO₂ 起着催化作用. NH₄OH 用量增加使 SiO₂ 生成速率提高,部分 SiO₂ 聚集生成较大的粒子,它们吸附

在 PS 微球表面形成较粗糙的 SiO₂ 壳层. 随着 NH₄OH 用量增加,体系变得不稳定. 当 NH₄OH 用量增加到较多时,立即发生沉淀. 这很可能是因为在较高的 NH₄OH 浓度下, SiO₂ 的生成速率太快而不能被 PS 完全捕捉,导致自由的 SiO₂ 粒子存在.

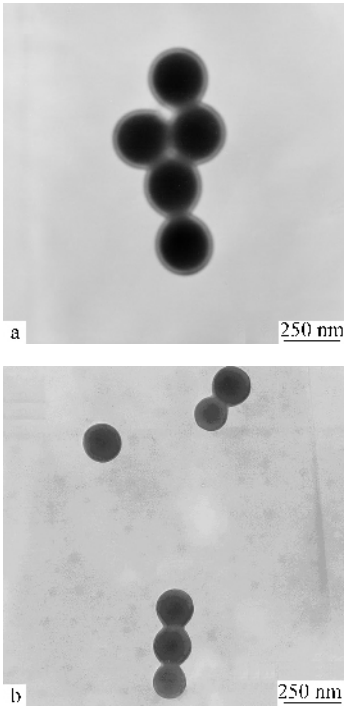


Fig. 5 TEM photographs of PS microspheres obtained with 0.75 g PVP (a) and 6.00 g PVP (b)

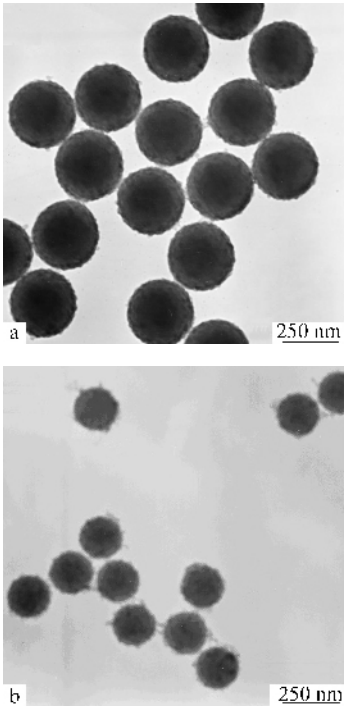


Fig. 6 TEM photographs of PS/SiO₂ microspheres obtained with 0.75 g PVP (a) and 6.00 g PVP (b)

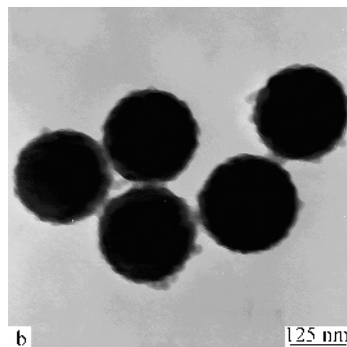
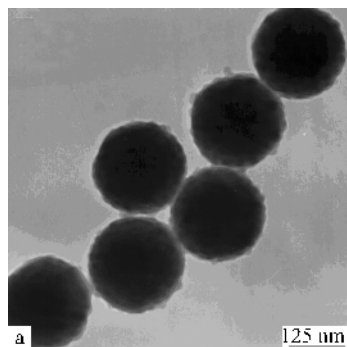


图 7 TEM photographs of PS/SiO₂ microspheres obtained with 0.425 g NH₄OH (a) and 1.700 g NH₄OH (b)

8 TEOS 用量的影响

图 8 展示了使用不同 TEOS 用量下制备的 PS/SiO₂ 复合微球的 TEM 照片. 从图中可看到它们都呈现单分散的球形. 当 TEOS 溶液从 5 mL 增加到 20 mL 时, PS/SiO₂ 复合微球的直径从 215 nm 增加到 240 nm, 即 SiO₂ 壳的厚度从 15 nm 增加到 40 nm. TEOS 用量增加导致 SiO₂ 的生成数量增加, 因此 SiO₂ 壳层变厚. 在一定范围内, SiO₂ 包覆层

的厚度可以通过调整 TEOS 用量来方便地控制.

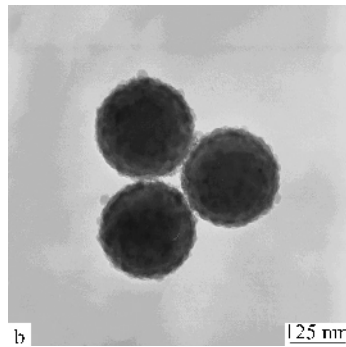
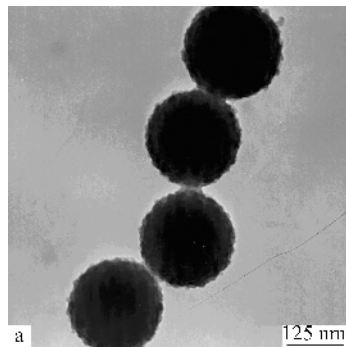


图 8 TEM photographs of PS/SiO₂ microspheres obtained with 5 mL TEOS solution (a) and 20 mL TEOS solution (b)

9 结论

制备了 PS 微球为核、SiO₂ 为壳的单分散纳米复合微球. PVP 用量增加, PS 微球尺寸下降, 导致制备的 PS/SiO₂ 纳米复合微球尺寸下降; PS/SiO₂ 纳米复合微球的壳层表面粗糙度随 NH₄OH 用量增加而提高; 其壳层厚度随 TEOS 用量增加而增加.

REFERENCES

- Caruso F. Adv Mater, 2001, 13: 11 ~ 22
- Bourgeat-Lami E. J. Nanosci Nanotechnol, 2002, 2: 1 ~ 24
- Bammler H, Nitzan B, Gura S, Margel S. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1412 ~ 1415
- Qin Haihu (秦海虎), Dong Jianhua (董建华), Qiu Kunyuan (丘坤元), Wei Yen (危岩). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (6): 731 ~ 735
- Ma Hongyang (马洪洋), Wang Jingyuan (王静媛), Yu Xiaoqiang (于晓强), Tang Jun (汤钧), Tang Xinyi (汤心颐). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (4): 402 ~ 406
- Shiho H, Kawahashi N. Colloid Polymer Sci, 2000, 278: 270 ~ 274
- Wang P, Chen D, Tang F Q. Langmuir, 2006, 22: 4832 ~ 4835
- Tissot I, Novat C, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. Macromolecules, 2001, 34: 5737 ~ 5739
- Tissot I, Raymond J P, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. Chem Mater, 2002, 14: 1325 ~ 1331
- Ding X F, Yu K F, Jiang Y Q, Hari-Bala, Zhang H B, Wang Z C. Mater Lett, 2004, 58: 3618 ~ 3621
- Lu Y, McLellan J, Xia Y N. Langmuir, 2004, 20: 3464 ~ 3470
- Chen Y W, Kang E T, Neoh K G, Greiner A. Adv Funct Mater, 2005, 15: 113 ~ 117
- Yang J X, Hu D D, Fang Y, Bai C L, Wang H Y. Chem Mater, 2006, 18: 4902 ~ 4907
- Graf C, Vossen D L J, Imhof A, van Blaaderen A. Langmuir, 2003, 19: 6693 ~ 6700

- 15 Sertchook H, Avnir D. *Chem Mater*, 2003, 15: 1690 ~ 1694
- 16 Song X F, Gao L. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 8180 ~ 8187
- 17 Kawahashi N, Matijević E. *J Colloid Interface Sci*, 1990, 138: 534 ~ 542
- 18 Imhof A. *Langmuir*, 2001, 17: 3579 ~ 3585
- 19 Caruso R A, Susha A, Caruso F. *Chem Mater*, 2001, 13: 400 ~ 409
- 20 Jeong U, Wang Y L, Ibbate M, Xia Y N. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1907 ~ 1921
- 21 Caruso R A, Antonietti M. *Chem Mater*, 2001, 13: 3272 ~ 3282
- 22 Chen M, Wu L M, Zhou S X, You B. *Adv Mater*, 2006, 18: 801 ~ 806
- 23 Deng Z W, Chen M, Zhou S X, You B, Wu L M. *Langmuir*, 2006, 22: 6403 ~ 6407

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PS/SiO₂ NANOCOMPOSITE MICROSPHERES

ZOU Hua, WU Shishan, SHEN Jian

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract The monodisperse SiO₂-coated polystyrene (PS) (PS/SiO₂) core-shell nanocomposite microspheres were prepared by a simple and low-cost method. The PS nanospheres were first synthesized in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP), and the SiO₂ particles were subsequently coated on the surface of the PS nanospheres by sol-gel process in NH₄OH/ethanol solutions. The preparation of the PS nanospheres is accomplished in aqueous media and has following advantages: no comonomer is needed, the cheap potassium persulfate (K₂S₂O₈) radical initiator is used instead of the expensive azodiisobutyramidine dihydrochloride (AIBA) radical initiator, and no exchange of the solvent and no centrifugal process are needed before the process of coating the SiO₂ particles on the PS nanospheres. The influences of the content of the PVP, NH₄OH, and tetraethyl orthosilicate (TEOS) on the size and morphology of the PS/SiO₂ nanocomposite microspheres were investigated. With increasing the content of PVP, the size of the PS nanospheres decreased, and thus smaller PS/SiO₂ nanocomposite microspheres were obtained. The content of NH₄OH did not affect the thickness of the SiO₂ shell, but it influenced the morphology of the SiO₂ shell. The surface of the SiO₂ shell changed from smoothness to roughness with increasing content of NH₄OH. With increasing content of TEOS, the generated SiO₂ particles increased, and thus the thickness of the SiO₂ shell increased.

Keywords PS/SiO₂ nanocomposite microspheres, Polyvinylpyrrolidone, Core-shell spheres