

SiO₂/PVAc 无机-有机复合微球的合成及其膜性能研究*

唐琴琼¹ 文男庚² 陈 敏^{2**}

(¹湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062) (²复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘 要 以纳米二氧化硅粒子(SiO₂)为稳定剂,在少量反应型阴离子乳化剂——烯丙氧基羟丙磺酸钠(HAPS)作助稳定剂的情况下,制备了具有草莓型结构的二氧化硅/聚醋酸乙烯酯(SiO₂/PVAc)无机-有机纳米复合微球.研究表明,纳米 SiO₂ 与 PVAc 的氢键作用是形成这种单分散草莓型 SiO₂/PVAc 无机-有机纳米复合微球的关键.透射电镜(TEM)观察显示,纳米 SiO₂ 吸附在 PVAc 表面,形成草莓型结构.讨论了纳米二氧化硅溶胶的种类和用量、乳化剂种类对复合微球形态及其膜性能的影响,并讨论了复合微球的形成机理.

关键词 无机-有机纳米复合微球, 纳米二氧化硅, 聚醋酸乙烯酯, 氢键

聚醋酸乙烯酯乳液俗称白乳胶,因其具有使用方便,耐候性好,无毒而价廉等优点,已被广泛应用于胶粘剂、涂料等领域^[1].但由于亲水性保护胶聚乙醇(PVA)及小分子乳化剂的存在,其耐水性较差^[2-4],限制了其在很多领域的应用.自交联^[5]、共聚^[6]、加入甲醛^[7]等多种方法已被用于解决这一问题,但由于一定程度上还是要使用 PVA 做保护胶,因而未能从根本上解决问题.

Armes^[8-12]及本课题组^[13-16]最近的研究表明,纳米二氧化硅可通过与有机相之间的酸碱作用或静电作用而吸附在有机聚合物微球表面,起稳定作用,从而消除了乳化剂的影响.本研究中,我们进一步利用纳米二氧化硅粒子表面的羟基与聚醋酸乙烯酯水解产生的羟基间的氢键作用,合成了具有草莓结构的 SiO₂/PVAc 纳米复合微球.以烯丙氧基羟丙磺酸钠(HAPS)作助稳定剂时,固含量可达 42 wt%.透射电镜表明,该复合微球具有草莓型结构,初步性能研究表明 PVAc/SiO₂ 乳胶膜的耐水性和硬度较市售白乳胶有显著提高.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

醋酸乙烯酯(VAc,分析纯,上海化学试剂公司,4℃冷藏备用) 纳米二氧化硅溶胶 Bindzil 2040 (20 nm, pH = 10, 40 wt%), Bindzil 2040NH₄ (20 nm, pH = 10, 40 wt%, 表面氨基化处理)及 Bindzil 2034DI (20 nm, pH = 3, 34 wt%) (Eka 化学品化工

有限公司) 过硫酸铵(APS,上海高桥化工有限公司,重结晶使用) 碳酸氢钠(天津市天达净化材料精细化工厂,分析纯) 3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙磺酸钠(HAPS,40 wt% 水溶液,双江贸易股份有限公司);十二烷基硫酸钠(SDS, Sinopharm-化学试剂股份有限公司), 壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10 及 OP-40, Sinopharm-化学试剂股份有限公司);十六烷基三甲基溴化氨(CTAB,上海青浦试剂公司); 2-甲基丙烯酰基乙基三甲基氯化铵(MTC, 76.7 wt%, 盐城化学药品公司).

1.2 SiO₂/PVAc 无机-有机纳米复合微球的制备

在装有冷凝管、机械搅拌器、N₂ 导入管的 250 mL 的四口烧瓶中,加入总量 1/4 的 VAc、一定量的纳米二氧化硅溶胶、占单体总量 1 wt% 的乳化剂 HAPS 及一定量的去离子水,在 N₂ 保护下搅拌均匀,然后加入 1/4 的 APS 水溶液搅拌均匀,升温至 65℃,反应 0.5 h,随后加热到 75℃,缓慢滴入剩下的 VAc 单体和 APS 引发剂(3 h 滴完).反应结束加入 NaHCO₃ 调节体系 pH 值至 6~7,冷却出料.

1.3 复合微球的表征

单体转化率采用重量法测定.

复合微球平均粒径由动态光散射粒度分布仪(Beckman, N4 PLUS)测定.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.

FTIR 分析是将所得复合微球于 25℃ 真空干

燥箱中干燥至恒重,然后采用 KBr 压片法在红外光谱仪(Perkin Elmer spectrum one)上测定.

流变分析采用室温下,将制备的复合微球分散液在 R/S-CPS 流变仪上(Brookfield, USA)测定,剪切速率 0 s^{-1} 至 200 s^{-1} .

膜性能分析是取约 1.5 g 的乳液在玻璃板上室温干燥 48 h 成膜,然后在去离子水中浸泡 24 h ,采用重量法测定乳胶膜的吸水率;Pendulum 硬度测试仪(707KP , Sheen Instruments Ltd, UK)采用 Konig 法($6^\circ\sim 3^\circ$)测定乳胶膜的硬度.

2 结果与讨论

2.1 二氧化硅溶胶种类的影响

表 1 总结了不同类型的纳米二氧化硅溶胶以及不同固含量下制备复合微球的聚合稳定性和单体转化率.酸性的纳米二氧化硅溶胶在此体系中可制得稳定的固含量为 30% 的复合微球,重量法

测得其单体转化率在 80% 以上.而当固含量提高到 40% 时,聚合稳定性变差,不能得到稳定的复合乳液.当使用碱性的纳米二氧化硅溶胶时,聚合反应开始 30 min 内即产生大量凝胶,这与本课题组以前的报道有所差异^[8, 14].这是由于采用 4-乙烯基吡啶或 1-乙烯基咪唑做共聚单体制备复合微球时,利用的是纳米二氧化硅粒子表面羟基与辅助单体之间的酸碱吸附作用,必须在碱性环境下反应.本实验中,纳米二氧化硅表面羟基与 PVAc 间形成氢键,从而吸附在 PVAc 微球表面,使复合微球稳定分散于水中,而醋酸乙烯酯的聚合反应通常都是在弱酸性环境下进行的.由表 1 可知,借助有机相与无机相之间的氢键作用,以二氧化硅做稳定剂时,为保证聚合稳定性,纳米二氧化硅的用量都较高,且乳液固含量较低,单体转化率也较低.

Table 1 Summary of the formulations using 20 nm silica particles as stabilizers to prepare SiO_2/PVAc latexes^a

Latex	Silica sol	pH of the silica sol	Amount of $\text{SiO}_2\text{ (g)}$	Amount of VAc(g)	Solid content (%)	Polymerization stability	Conversion (%)
Run 1	2040	10	10	10	20	No	—
Run 2	2040/ NH_4	10	10	10	20	No	—
Run 3	2034DI	3	10	10	20	Yes	81
Run 4	2034DI	3	15	15	30	Yes	82
Run 5	2034DI	3	20	20	40	No	—

^a Various amount of water was added in these formulations to keep the total weight equal to 100 g for all the samples in this Table; Amount of initiator (APS) $1\text{ wt}\%$ based on VAc

2.2 乳化剂种类的影响

为提高 VAc 的转化率及复合乳液的固含量,少量的低分子乳化剂如非离子乳化剂 OP-10、OP-40,阴离子乳化剂 SDS、HAPS,阳离子乳化剂 MTC、CTAB 加入到体系中,实验结果如表 2 所示.阳离子乳化剂 CTAB 和 MTC 的加入均导致溶胶稳定性变差,这是因为纳米二氧化硅粒子表面羟基带负电,与带正电荷的阳离子乳化剂迅速作用

而导致絮凝. OP-10 和 OP-40 加入体系中,聚合过程中产生大量凝胶;而加入 SDS 后,虽然体系聚合稳定性较好,但储存稳定性差,仅能存放 2 d .只有引入单体用量 $1\text{ wt}\%$ 的阴离子可聚合表面活性剂 HAPS 时,可以制得稳定的复合乳液,且单体转化率超过 90% ,因而 HAPS 可作为助稳定剂,和纳米二氧化硅之间起到协同作用,从而提高体系的聚合稳定性.

Table 2 Summary of the formulations using different low molecule weight surfactants and nanosilica particles as stabilizer

Surfactants	Surfactant mass(g)	Amount of SiO_2 particles ^a (g)	VAc(g)	Water(g)	Polymerization stability
CTAB	—	—	—	—	Gelled before polymerization
MTC	0.3	9	30	70	Flocculated during the polymerization
OP-10	0.3	9	30	70	Flocculated during the polymerization
OP-40	0.3	9	30	70	Flocculated during the polymerization
SDS	0.3	9	30	70	Gelled after two days
HAPS	0.3	9	30	70	Yes

^a The silica sol was 2034DI for all the formulation in this Table; The solid contents for all the formulations are kept $30\text{ wt}\%$.

2.3 二氧化硅溶胶用量的影响

固定 HAPS 的用量为 0.3 g, 纳米二氧化硅溶胶的用量由 3 g 增加到 21 g 制备 SiO_2/PVAc 无机-有机纳米复合微球, 动态光散射测试显示, 复合微球的平均粒径由 450 ~ 500 nm 逐渐减小到 200 ~ 250 nm, 如表 3 所示. 这是由于随着纳米二氧化硅用量的增加, 吸附到聚合物微球表面起稳定作用的纳米二氧化硅量增加 (见图 1), 相当于乳化剂的用量增加了, 因此复合微球的平均粒径减小, 稳定性增强了, 单体的转化率也随之提高, 由 84% 增加到 90%. 对比实验表明, 单独用 0.3 g HAPS

或者单独用纳米二氧化硅作稳定剂时, 均不能得到表中所所示的高固含量、高转化率的复合乳液.

Table 3 Characteristics of the SiO_2/PVAc composite spheres stabilized by different initial amount of silica particles and HAPS^a

Sample	SiO_2 amount (g)	VAc (g)	HAPS (g)	Conversion (%)	Particle size (nm)
Run 6	21	30	0.3	90	200 ~ 250
Run 7	15	30	0.3	91	250 ~ 400
Run 8	9	30	0.3	93	400 ~ 450
Run 9	3	30	0.3	84	450 ~ 500

^a 70 g of water was added in all these formulations in this Table.

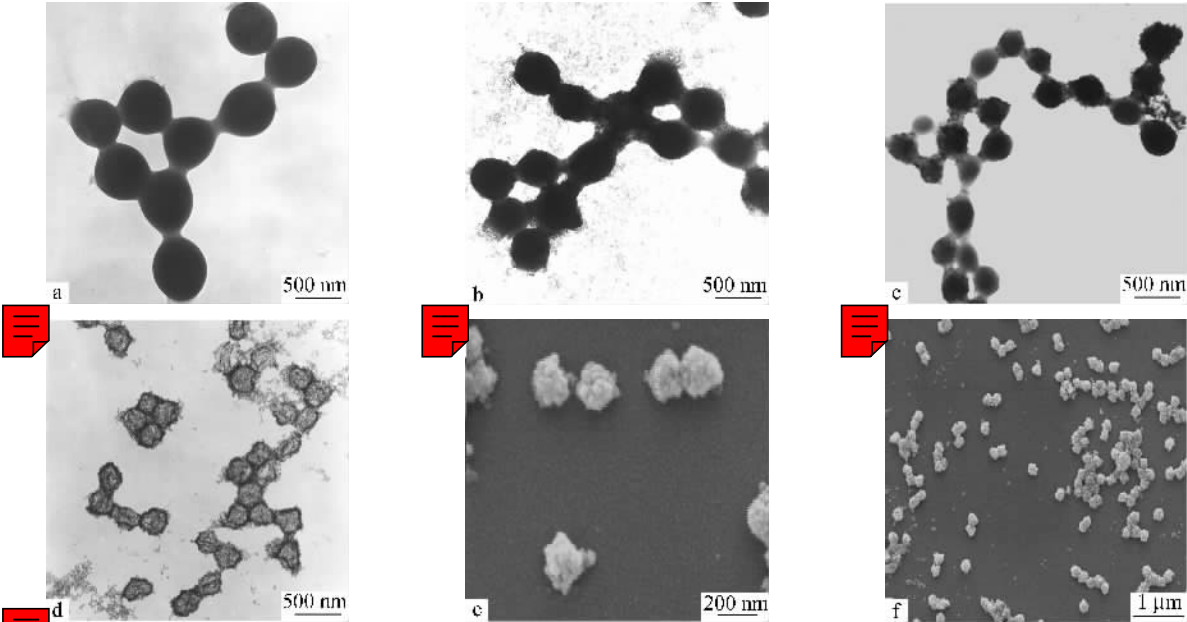


Fig. 1 TEM (a ~ d) and SEM (e ~ f) images of the SiO_2/PVAc composite spheres stabilized by silica nanoparticles and HAPS
The amounts of silica : a) 3 g ; b) 9 g ; c) 15 g ; d) 21 g ; e, f) 21 g

2.4 复合微球的形态

图 1 为固定 HAPS 用量为 0.3 g, 纳米二氧化硅用量分别为 3 g、9 g、15 g 及 21 g 时 (表 3 中 Run 6 ~ 9) 所得到的复合微球的形态. 由图可见, 所有复合微球粒径较为均一, 具有良好的单分散性. 当纳米二氧化硅粒子用量增加时, 所得复合微球粒径显著减小, 吸附在聚合物表面的二氧化硅粒子数量明显增多, 复合微球的形态逐渐向典型的草莓结构过渡, 进一步证明了纳米二氧化硅粒子作为乳化剂稳定 PVAc 粒子的功能, 和本课题组前期的研究一致^[14].

2.5 聚合物乳液流变分析

如图 2 所示, 不同的纳米二氧化硅粒子用量时, 所制得的复合乳液流变行为存在明显差异. 当纳米二氧化硅粒子的用量分别为 3 g 和 9 g 时, 所

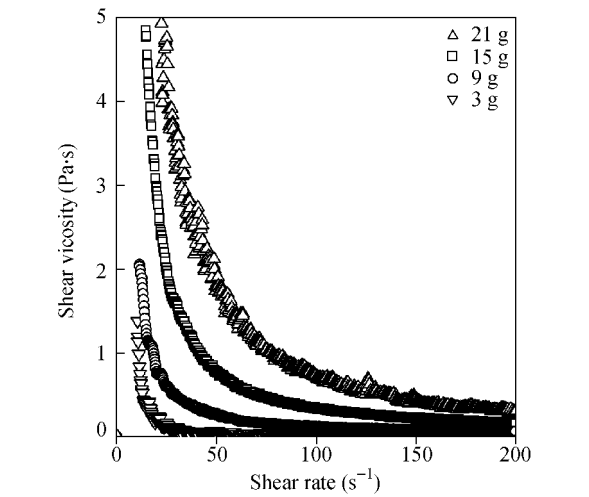


Fig. 2 Steady-state shear viscosities of the SiO_2/PVAc latexes containing different amount of nanosilica as a function of shear rate

得复合乳液具有轻微的剪切变稀行为;当纳米二氧化硅粒子的用量增加到 15 g、21 g 时,所得复合乳液的剪切变稀趋势明显.这是由于吸附在 PVAc 表面的纳米二氧化硅粒子表面羟基之间可形成氢键^[17],使得乳胶粒子之间相互,粘度增大;但当受到强的机械力时,氢键断开,因此粘度下降.纳米二氧化硅粒子添加量越多,制备的乳液具有更明显的剪切变稀行为.由图 3 可以看到,当剪切速率在 200 s^{-1} 时,纳米二氧化硅含量高的复合乳液(Runs 6 and 7),具有更高的剪切粘度,分别为 $0.140\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $0.110\text{ Pa}\cdot\text{s}$.而二氧化硅含量较低的复合乳液(Runs 8 and 9),仅分别为 $0.031\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $0.024\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

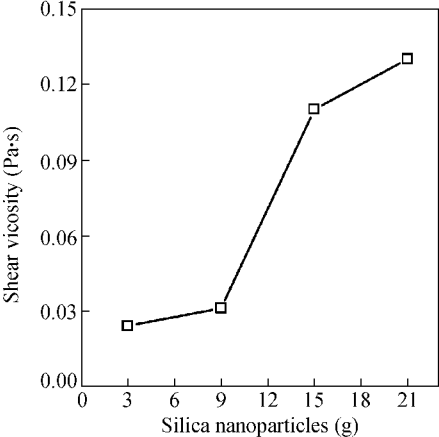


图 3 The shear viscosities (shear rate 200 s^{-1}) of SiO_2/PVAc latexes containing different amount of nanosilica particles

2.6 膜的耐水性测试

SiO_2/PVAc 乳胶膜与纯的 PVAc 乳胶膜的耐水性对比见图 4,纯的 PVAc 膜(商品化白乳胶,使用的 OP-10 做乳化剂)能够吸收达到自身重量 95 wt% 的水.而使用了二氧化硅溶胶和 HAPS 做助乳化剂的 SiO_2/PVAc 乳胶膜在同样的测试条件下,只吸收了少于 10 wt% 的水分.显然, SiO_2/PVAc 乳胶膜的耐水性因纳米二氧化硅溶胶和 HAPS 的应用而得到了显著的提高.这是由于配方中消除了传统白乳胶中大量小分子乳化剂及亲水性的保护胶体聚乙烯醇的缘故.

2.7 膜的硬度分析

SiO_2/PVAc 乳胶膜与纯 PVAc 乳胶膜的硬度对比见图 5.纯的 PVAc 膜硬度只有 0.33,而含有二氧化硅的膜硬度均高于 0.53,其最高硬度可达 0.63.可见,纳米二氧化硅的加入可显著提高乳胶膜的硬度,这是由于无机纳米二氧化硅粒子一方

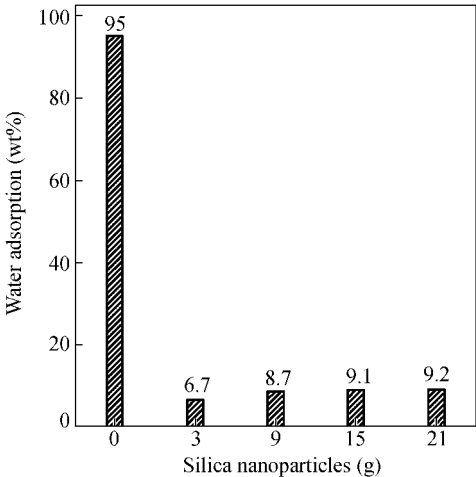


图 4 Water resistance of pure PVAc and selected SiO_2/PVAc latex films containing different amount of silica nanoparticles

面起稳定剂的作用,一方面相当于添加剂,对 PVAc/SiO_2 乳胶膜起到了增强作用.而当纳米二氧化硅用量达到 21 g 时,乳胶膜的硬度稍有下降,结合图 1(d)的 TEM 照片,我们认为这是因为此时加入的纳米 SiO_2 数目较多,乳胶粒子产生团聚的缘故.

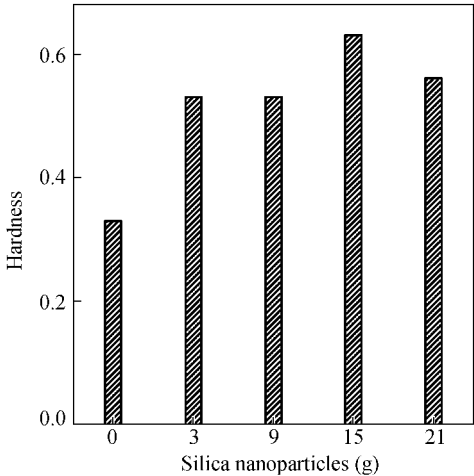


图 5 Hardness of pure PVAc and some SiO_2/PVAc latex films containing different amount of silica nanoparticles

2.8 复合微球形成的机理

为了解草莓型 SiO_2/PVAc 纳米复合微球的形成机理,我们用红外光谱仪检测不同纳米二氧化硅粒子用量时 SiO_2/PVAc 纳米复合微球羟基峰形的变化.图 6 是在 $3430\sim 3470\text{ cm}^{-1}$ 间被放大的红外光谱图.如图所示,纯的 PVAc 的羟基峰在 3453 cm^{-1} 处,同时在 3462 cm^{-1} 处有一个小峰.这两个峰分别对应无分子内氢键作用和有分子内氢

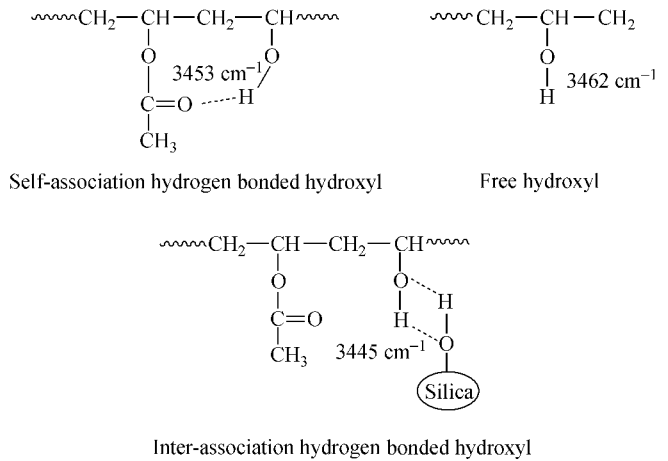
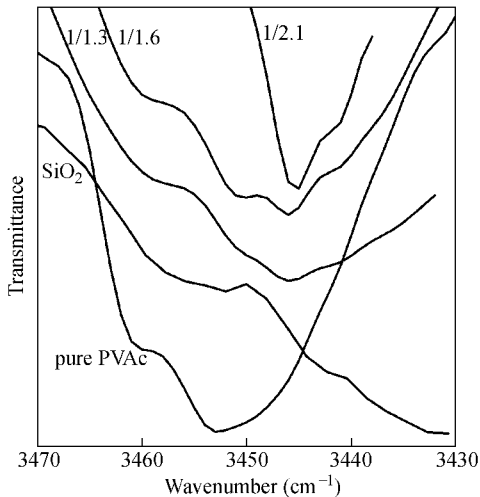


Fig. 6 FT-IR spectra recorded at $3430 \sim 3470 \text{ cm}^{-1}$ region for PVAc and SiO_2/PVAc composite spheres prepared *via* different SiO_2/VAc ratios

键作用的羟基. 加入二氧化硅以后, 在 3445 cm^{-1} 处出现了另一个小峰, 它象征分子间氢键作用使羟基产生的位移. 由图可见, 纳米二氧化硅的量越大, 此峰越突出, 而在 3453 cm^{-1} 处的峰逐渐减小. 可以推测, 二氧化硅与 PVAc 之间的氢键作用是强烈的, 它可打破原来分子内氢键, 而形成新的氢键. 正是这种强烈的氢键作用, 使得纳米二氧化硅粒子吸附到有机表面上, 形成了稳定的复合微球. 基于上述的对比实验结果和红外光谱分析, 可以认定 PVAc 与二氧化硅表面羟基间的氢键作用对纳米复合微球的形成起到了重要的作用.

3 结论

使用 HAPS 做助稳定剂, 利用纳米二氧化硅粒子做稳定剂可以制备稳定的草莓型 SiO_2/PVAc 无机-有机纳米复合微球. 二氧化硅表面羟基与 PVAc 羟基间的氢键作用是复合微球形成的关键. 和纯的商业化白乳胶相比, 该复合微球乳胶膜的耐水性明显提高, 同时膜的硬度也有大幅度提高. 籍此有望开发出一种环境友好材料及高性能的胶粘剂和涂料.

REFERENCES

- Budhlall B M, Shaffer O L, Sudol E D, Dimonie V L, El-Aasser M S. *Langmuir*, 2003, 19 9968 ~ 9972
- Nakamae M, Yuki K, Sato T, Maruyama H. *Colloid Surface A*, 1999, 153 367 ~ 372
- Guyot A. *Adv Colloid Interface*, 2004, (108-109) 3 ~ 22
- Grigsby W J, Ferguson C J, Franich R A, Russell G T. *Int J Adhes Adhes*, 2005, 25 127 ~ 137
- Moritani T, Okaya T. *Polymer*, 1998, 39 923 ~ 931
- Lazaridis N, Alexopoulos A H, Kiparissides C. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202 2614 ~ 2622
- Qiao L J, Coveny P K, Eastal A J. *Pigment Resin Tech*, 2002, 31 88 ~ 95
- Barthet C, Hickey A J, Cairns D B, Armes S P. *Adv Mater*, 1999, 11 408 ~ 410
- Percy M J, Barthet C, Lobb J C, Khan M A, Lascelles S F, Vamvakaki M, Armes S P. *Langmuir*, 2000, 16 6913 ~ 6920
- Amalvy I, Percy M J, Armes S P. *Langmuir*, 2001, 17 4770 ~ 4778
- Percy M J, Armes S P. *Langmuir*, 2002, 18 4562 ~ 4565
- Percy M J, Michailidou V, Armes S P, Perruchot C, Watts J F, Greaves S J. *Langmuir*, 2003, 19 2072 ~ 2079
- Qiao X G, Chen M, Zhou J, Wu L M. *J Poly Sci Pol Chem*, 2007, 45 1028 ~ 1037
- Chen Min (陈敏), You Bo (游波), Zhou Shuxue (周树学), Wu Limin (武利民). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (6) 790 ~ 794
- Chen M, Zhou S X, You B, Wu L M. *Macromolecules*, 2005, 38 6411 ~ 6417
- Zhou J, Chen M, Qiao X G, Wu L M. *Langmuir*, 2006, 22 10175 ~ 10179
- Huang H, You B, Zhou S X, Wu L M. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 310 121 ~ 127

SYNTHESIS AND APPLICATION OF SiO_2 /PVAc INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE PARTICLES

TANG Qinqiong¹, WEN Nangeng², CHEN Min²

(¹ College of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062)

(² Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract This paper presented a method for the preparation of raspberry-like inorganic-organic composite particles with poly(vinyl acetate) (PVAc) as core and nanosilica particles as shell. A small amount of anionic reactive surfactant, 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt (HAPS) was used as co-stabilizer. Composite particles were obtained via the free radical copolymerization of VAc with HAPS in the presence of aqueous nanosilica dispersions. At the same time, nanosilica particles were deposited onto the surfaces of organic particles via the formation of hydrogen bonds between nanosilica particles and PVAc particles. It turned out that only acidic silica sol could stabilize the latex. Samples prepared using basic silica sol (modified with ammonia) showed large aggregates during the polymerization. At the same time, a very small amount of various surfactants, *e.g.*, nonionic surfactant (OP-10, OP-40), anionic surfactant (SDS, HAPS) and cationic surfactant (MTC, CTAB) were tried for the synthesis of SiO_2 /PVAc latex in combination with nanosilica particles as stabilizer, it was found that only HAPS could act as the co-stabilizer to ensure the polymerization stability, which maybe due to the electrostatic interaction between nanosilica particles and the surfactant. TEM showed that the obtained composite particles have typical raspberrylike morphology, indicating the hydrogen bonds between nanosilica particles and PVAc were strong enough for the formation of long-stable composite spheres.

It was found that the average particle size of SiO_2 /PVAc composite particles ranged from 200 nm to 500 nm and tended to decrease with increasing silica content from 3 g to 21 g, which had the same behavior as traditional emulsifiers. At the same time, The latexes prepared by 3 g and 9 g of silica only exhibited slight shear-thinning behavior (very close to the Newtonian fluid). However, when 15 g or 21 g silica were employed, the latexes displayed a strong shear-thinning behavior. Based on the stabilization mechanism presented in our previous work, it was believed that some hydrogen bonds formed between hydroxyl groups of the silica particles and increased the viscosity of the latex. However, the hydrogen bonds were easily cleaved under mechanical stirring.

Keywords Inorganic-organic nanocomposites particles, Silica nanoparticles, PVAc, Hydrogen bonds