

超声辐照乳液聚合制备聚丙烯酸正丁酯空心微球*

郭生伟¹ 王 琪^{1**} 赵 越^{1,2**}

(¹ 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

(² Department of Chemistry, University of Sherbrooke, Sherbrooke, Quebec, Canada J1K 2R1)

摘 要 利用超声辐照引发包覆乳液聚合制备了聚丙烯酸正丁酯(PBA)空心微球. TEM 和 DLS 结果显示, 空心微球粒径均一, 壳层厚度均匀. FTIR 结果显示, 壳-核物质间以物理吸附相结合, 没有形成化学键. 同时, 利用 TEM 和 DLS 研究了空心微球的形成机理, 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在 CMC 浓度以下首先吸附在纳米 SiO₂ 粒子表面形成双层结构, 然后丙烯酸正丁酯(BA)单体增溶进入 CTAB 层间, 在超声辐照引发、分散作用下包覆聚合形成均一的 PBA-SiO₂ 壳-核粒子, 再利用 HF 溶液去除无机核, 得到 PBA 空心微球.

关键词 超声波, 聚丙烯酸正丁酯, 包覆, 空心微球

近年来, 聚合物空心微球因其潜在的应用价值引起了广泛关注, 如聚合物空心微球可用在化学、生物技术以及材料科学等诸多领域, 作为限制性反应器、药物输送体系和核内物质保护器使用. 目前已报道多种空心微球的制备方法^[1,2], 其中层层自组装方法和模板法最为常用, 但前者制备工艺相对复杂, 对实验技术要求很高, 而模板法制备过程简单, 壳核材料可灵活选择, 核的尺寸可控性好, 是制备空心微球的较佳方法. 前人工作^[3-5]表明, 超声波具有强烈的分散、搅拌、乳化、引发等多重作用, 为发展乳液聚合提供了一种新的途径. 与常规聚合方法相比, 超声辐照引发乳液聚合具有不需引发剂、能显著降低乳化剂的含量、所得聚合物乳胶粒子粒径较小、聚合反应可在低温进行、反应速率快、转化率高等特点. 本文将超声波引入 PBA 空心微球的制备过程, 在无外加引发剂的条件下实现了丙烯酸正丁酯单体在纳米 SiO₂ 粒子表面的包覆聚合和壳-核粒子在乳液中的均匀分散, 为空心微球的制备提供了一种高效、清洁、简便的新方法. 同时利用 TEM、DLS、FTIR 等手段研究了 PBA 空心微球的形成机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸正丁酯, 分析纯, 天津化工试剂厂, 先用 10% NaOH 水溶液洗去单体中的阻聚剂, 再用蒸馏水多次洗涤至中性, 最后用无水硫酸钠

(Na₂SO₄) 进行干燥, 减压蒸馏, 低温保存备用. 十六烷基三甲基溴化铵, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂. 氢氟酸(HF), 40%, 分析纯, 成都金山化学试剂有限公司. 纳米 SiO₂, 山东海纳高科有限公司. 频率为 20 kHz 的超声波发生器(Sonics & Materials Inc., USA, VCF-1500), 输出功率可调, 反应装置为实验室自行设计^[6]. Brookhaven 公司光子相关光谱仪(PCS), BI-200SM 光度计, BI-9000AT 相关器, Innova 304 氩离子激光器(Coherent), $\lambda = 532$ nm, 单线功率 1 W; JEM100-CX 型透射电子显微镜; Nicolet560 型傅立叶变换红外光谱仪; Malvern Zetasizer Nano 激光粒度 zeta 电位仪.

1.2 超声辐照包覆乳液聚合

在前期探索实验基础上, 典型的超声辐照包覆乳液聚合配方如下(除特别说明外, 本文配方不变). 水 80 g, 二氧化硅 0.04 g, CTAB 的摩尔浓度为 1.71×10^{-4} mol/L, 丙烯酸正丁酯 1 mL. 将 SiO₂ 粒子加入到去离子水中, 开启超声波分散一定的时间, 再加入阳离子表面活性剂 CTAB, 继续超声一段时间后加入 BA 单体, 通氮排气 5 min 后引发聚合反应, 循环水浴 25℃, 聚合反应始终在 N₂ 氛围下进行, N₂ 流速 50 mL/min. 反应一定时间后, 停止超声波结束反应, 得到 PBA-SiO₂ 壳-核粒子乳液. 其中一部分乳液用无水乙醇冰冻破乳, 洗涤、干燥得到 PBA-SiO₂ 壳-核粒子, 另取一部分进行 TEM、DLS 测试. 最后一部分乳液倒入 40% 的 HF 水溶液中, 温和搅拌 2 h, 过量的 HF 通过反复

离心沉淀和水洗除去,最终得到的 PBA 空心微球置于 50℃ 真空烘箱中干燥至恒重^[7](同样取其中一部分在干燥前进行 TEM、DLS 测试).

1.3 单体转化率的测定

用重量法测定单体转化率.每隔一段时间从反应器内取部分乳液,准确称量后放入烘箱中于 50℃ 烘干至恒重,称重,根据下式计算转化率:

Conversion (%) =
$$\frac{w(V/v) - m_{\text{CTAB}} - m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{M}}} \times 100\%$$

式中, m_{CTAB} 为聚合反应配方中表面活性剂 CTAB 用量(g), m_{SiO_2} 为 SiO₂ 用量(g), m_{M} 为单体用量(g), V 为乳液的总体积(mL), v 为取出乳液的体积(mL), w 为烘干后残余物的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 zeta 电位分析

二氧化硅粒子表面带有羟基基团,其胶体粒子表面电荷呈现电负性.在 SiO₂ 胶体中加入阳离子表面活性剂 CTAB,其胶粒 zeta 电位势必发生变化,测定结果如图 1 所示.

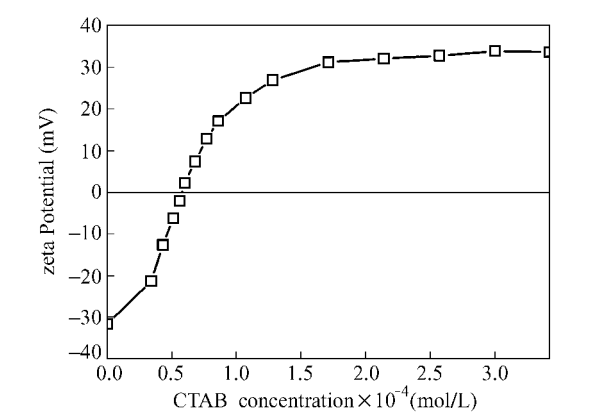


Fig. 1 Effect of CTAB concentration on zeta potential of SiO₂ particles(SiO₂ 0.04 g,water 80 g)

纯 SiO₂ 胶粒 zeta 电位是 - 30 mV 左右,随着 CTAB 用量逐渐增加,zeta 电位不断上升.当 CTAB 浓度为 0.58 × 10⁻⁴ mol/L 时,SiO₂ 胶粒 zeta 电位为 0,这是由于 CTAB 分子对纳米 SiO₂ 粒子表面形成了完整的单层包覆,正负电荷恰好相互抵消.继续增加 CTAB 用量,zeta 电位随之上升.但当 CTAB 浓度为 1.17 × 10⁻⁴ mol/L 时,zeta 电位达到最大值 31.2 mV,其后不再随 CTAB 用量的增加而发生变化.原因在于此时的 CTAB 分子对纳米 SiO₂ 粒子表面饱和和吸附,形成了完整的双层结构(bilayer

structure),而这种双层结构是增溶单体进行包覆聚合的重要条件,因而最终确定实验体系中的 CTAB 摩尔浓度为 1.71 × 10⁻⁴ mol/L.

2.2 DLS 分析

动态光散射利用光子相关光谱(PCS),通过研究散射光在某一固定空间位置上散射光强随时间的涨落现象来获取混杂在其中的纳米及亚微米颗粒粒径,无需对样品进行复杂的预处理,测试迅速,不损伤样品,已逐渐成为纳米级颗粒测量的主要手段^[8].本文先利用 DLS 研究了纳米 SiO₂ 粒径及其分布在超声分散作用下随时间的变化,如表 1 和图 2 所示.

Table 1 Mean diameter and polydispersity index of nano-SiO₂ particles at various times

Time(min)	Mean diameter(nm)	Polydispersity index
5	918.9	0.404
10	456.1	0.297
15	187.3	0.35
20	72.4	0.271
25	78.8	0.246

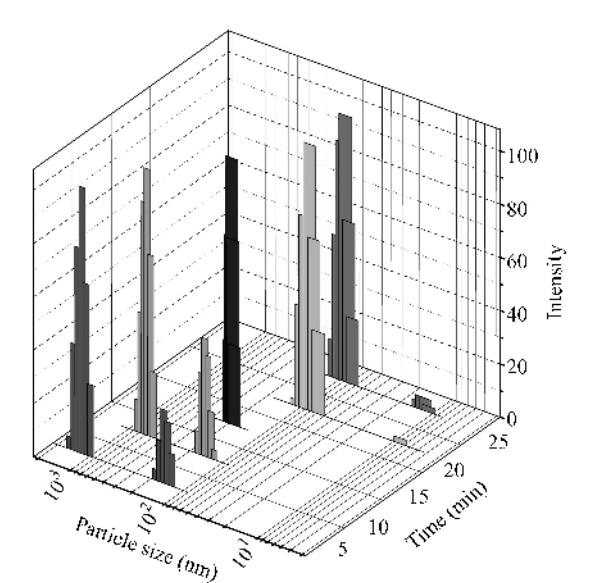


Fig. 2 Size distribution of SiO₂ particles at various times(SiO₂ 0.04 g,water 80 g)

SiO₂ 粒径随超声分散时间的增加而显著减小,在分散 20 min 后基本不再发生变化.其多分散度变化趋势与粒径相同,在开始分散的 10 min 内,SiO₂ 粒径均呈明显双峰分布,说明在超声作用下,粒子之间的离、合十分混杂.10 min 后,粒径基本趋于单峰分布,说明 SiO₂ 粒径在超声分散作用下达达到动态平衡,粒径在 70 nm 左右,多分散度降

低,接近单分散状态.

相关函数是 PCS 中用以研究涨落现象的一种统计方法,图 3 即时间相关函数曲线,表示体系中一特定的涨落量在衰减至零之前所持续时间的数学表达.图中测量基线与计算基线高度重合,说明样品光学净化质量好,无尘、无杂散光,得到了较好的实验拟合效果(图 4、图 5、图 7、图 8 的时间相关函数曲线与图 3 相似,本文中未一一列出).

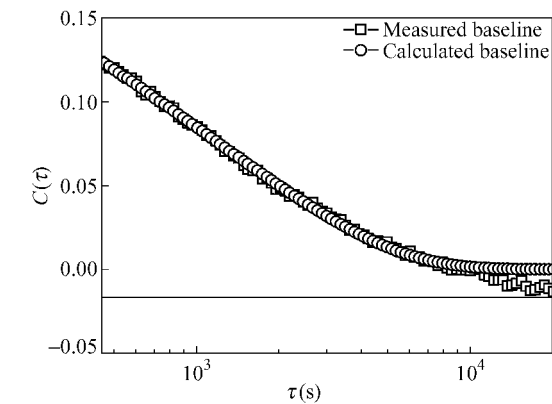


Fig. 3 Time correlation function curves $C(\tau)$ at a 90° scattering angle recorded at 25°C (show fit)

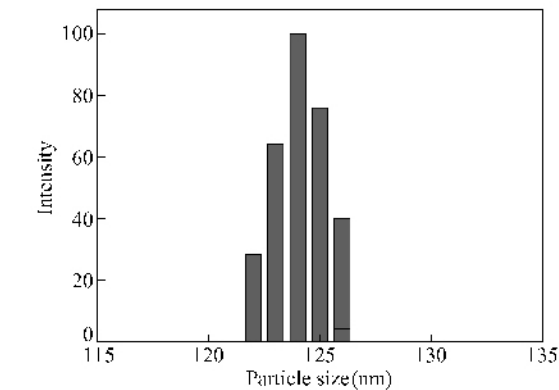


Fig. 4 Size distribution of CTAB-SiO₂ system

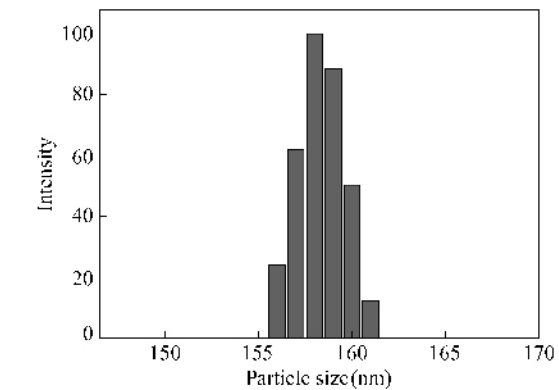


Fig. 5 Size distribution of CTAB-BA-SiO₂ system

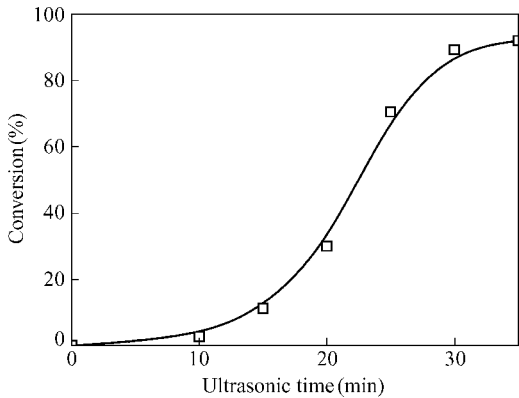


Fig. 6 Conversion-ultrasonic time curve of ultrasonically initiated emulsion polymerization of BA

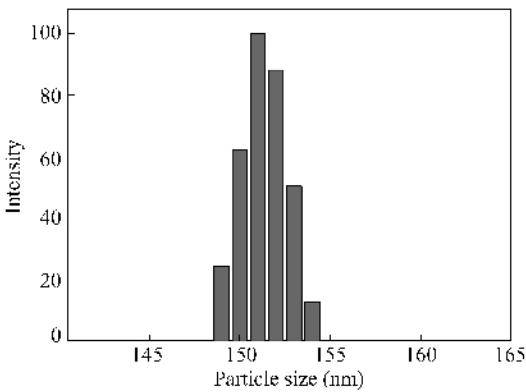


Fig. 7 Size distribution of PBA-SiO₂ core-shell particles

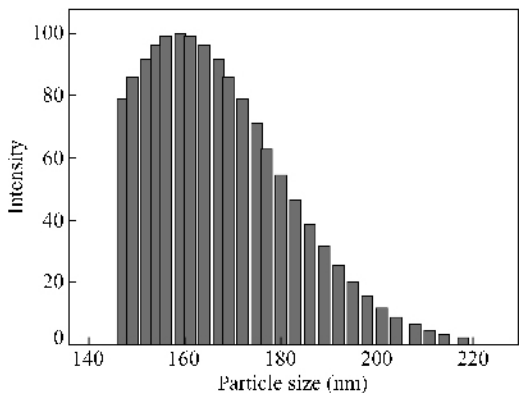


Fig. 8 Size distribution of PBA hollow microspheres

加入表面活性剂溶液后,由于静电作用,CTAB 分子迅速被吸附到 SiO₂ 粒子表面,一段时间后达到动态吸附平衡,粒径基本不再发生变化.粒径及粒径分布如图 4 所示.此时,CTAB 分子在 SiO₂ 粒子表面形成双层结构,SiO₂ 平均粒径达到 124 nm,较纯 SiO₂ 粒径明显增加.而其多分散度为 0.118(<0.2),已趋于单分散状态,说明 CTAB 分

子在纳米 SiO₂ 粒子表面形成的包覆层可以较好抑制无机粒子间团聚,有助于其均匀分散.

加入 BA 单体,超声波作用一段时间后,粒子的粒径及其分布进一步发生了变化并趋于稳定,其中平均粒径为 158.5 nm,多分散度为 0.082(图 5).此时,BA 单体已经最大程度地增溶进入 CTAB 分子的双层空间并保持稳定.这部分新来的物质将 CTAB 双层间距“撑大”,从而使粒子粒径进一步增加,但并未影响多分散度,使复合粒子继续呈现单分散状态.

单体增溶进入 CTAB 双层空间后,超声引发包覆乳液聚合,在 30 min 内 BA 单体转化率达到 88.8%(图 6).DLS 结果显示聚合完成后,PBA-SiO₂ 壳-核粒子的粒径与多分散度与图 5 相比基本未变化(图 7),说明 PBA 在纳米 SiO₂ 粒子表面形成了较好包覆,壳-核粒子依然为单分散状态.图 8 是将超声辐照包覆乳液聚合制备的 PBA-SiO₂ 壳-核粒子用 HF 溶液处理后的 DLS 测试结果.可以发现,其平均粒径为 166.5 nm,较图 7 有所增加,且分布变宽,这很可能是因为聚合过程中没有使用交联剂, SiO₂ 核在溶解的过程中影响了 PBA 分子链的排列,从而使包覆层结构变得疏松和不规则.

2.3 TEM 分析

图 9 为样品的 TEM 照片(磷钨酸染色,置于铜网上观察).结果显示,PBA-SiO₂ 壳-核粒子与 PBA 空心微球的粒径分别为 130 nm 和 150 nm 左右,这与 DLS 结果比较一致,数值偏小是因为 TEM 制样时的干燥处理所导致.可以看到,PBA 较好地完成了对纳米 SiO₂ 粒子的包覆,包覆层厚度均匀. HF 溶液处理后得到了 PBA 空心微球,微球粒径均一,但由于壳层变得疏松,使有些微球内部空腔变小,这进一步证实了在 DLS 测试中的推论.

2.4 FTIR 分析

图 10 谱线(a)~(c)分别为 SiO₂ 纳米粒子、PBA-SiO₂ 壳-核粒子与 PBA 空心微球样品的红外谱图.谱线(a)中,1102 cm⁻¹是 Si—O—Si 键指纹区特征吸收峰;谱线(b)中除了 SiO₂ 特征吸收峰外,出现了典型的 PBA 吸收谱带.其中,1737 cm⁻¹是 C=O 的伸缩振动峰,2870、2924、和 2963 cm⁻¹是 C—H 的伸缩振动,1386、1456 cm⁻¹是 C—H 的面内弯曲振动.结合 TEM,证明 PBA 实现了对

SiO₂ 的包覆,并且壳-核物质没有新的化学键产生,二者是以物理吸附相结合.而经过 HF 溶液处理后,从谱线(c)中已看不到 SiO₂ 的特征吸收峰,但 PBA 特征吸收谱带依然明显(2960、2872、1455、1381 cm⁻¹),同时在 1164、1244 cm⁻¹出现了典型的 C—O 伸缩振动(谱线 b 中被 SiO₂ 特征吸收峰掩盖).结合 TEM,证明 SiO₂ 内核已被完全刻蚀,呈现出纯粹的 PBA 空心微球.

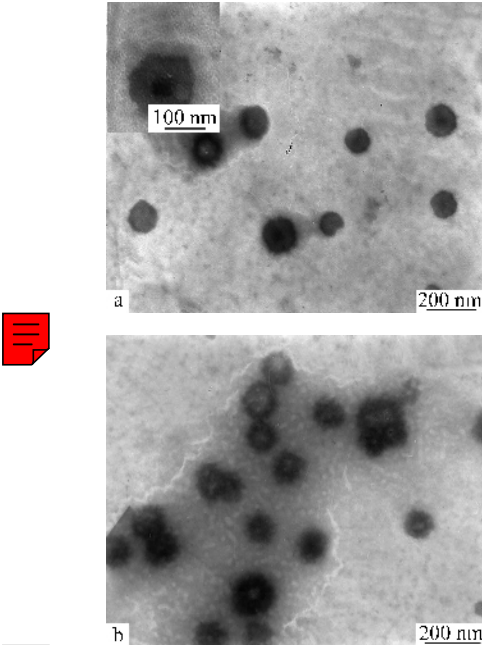


Fig. 9 TEM photographs of PBA-SiO₂ core-shell particles (a) and PBA hollow spheres (b)

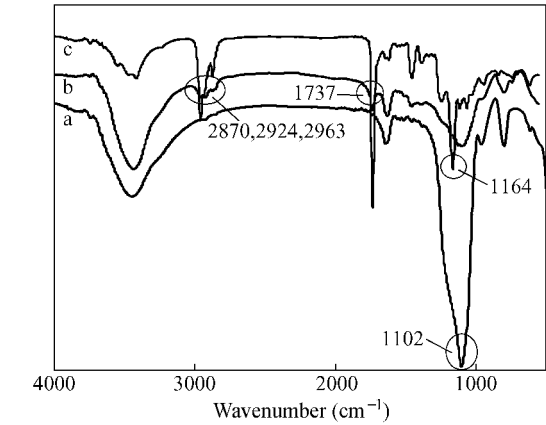


Fig. 10 FTIR spectra of pure SiO₂, PBA-SiO₂ core-shell particles and PBA hollow spheres

3 结论

利用超声波分散、搅拌、乳化、引发等多重作

用,实现了无外加引发剂条件下的低温快速包覆乳液聚合制备 PBA 空心微球.采用 TEM 和 DLS,研究了包覆反应机理.当阳离子表面活性剂 CTAB 浓度为 1.71×10^{-4} mol/L 时,其在电负性胶体 SiO_2 粒子表面达到饱和吸附,形成双层结构.亲油性 BA 单体增溶进入双层空间,在超声引发作用下发生聚合反应生成 PBA- SiO_2 壳-核粒子,通过 HF 溶

液刻蚀内核得到 PBA 空心微球.PBA- SiO_2 壳-核粒子和 PBA 空心微球粒径均一,壳层厚度均匀.FTIR 进一步证实了 PBA 对 SiO_2 粒子的物理包覆,壳-核物质没有产生新的化学键.丙烯酸正丁酯单体在 30 min 内转化率达到 88.8%.超声技术为聚合物空心微球的制备提供了一种简便、清洁的新途径.

REFERENCES

1 Caruso F. Adv Mater,2001,13 :11 ~ 22
2 Gill I,Ballesteros A. J Am Chem Soc,1998,120 :8587 ~ 8598
3 Ooi S K,Biggs S. Ultrason Sonochem,2000,7 :125 ~ 133
4 Xia H S,Wang Q,Liao Y Q,Xu X,Baxter S M,Slone R V,Wu S G,Swift G,Westmoreland D G. Ultrason Sonochem,2002,9 :151 ~ 158
5 Xia H S,Wang Q,Qiu G H. Chem Mater,2003,15(20) :3879 ~ 3886
6 Wang Q,Xia H S,Zhang C H. J Appl Poly Sci,2001,80(9) :1478 ~ 1488
7 Liu G Y,Zhang H,Yang X L,Wang Y M. Polymer,2007,48 :5896 ~ 5904
8 Min G K,Bevan M A,Prieve D C,Patterson G D. Colloids Surf A :Physiochem Eng Aspects,2002,202 :9 ~ 21

PBA HOLLOW MICROSPHERES PREPARED THROUGH ULTRASONICALLY INITIATED ENCAPSULATION EMULSION POLYMERIZATION

GUO Shengwei¹, WANG Qi¹, ZHAO Yue^{1,2}

⁽¹⁾ State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065
⁽²⁾ Department of Chemistry, University of Sherbrooke, Sherbrooke, Quebec, Canada J1K 2R1

Abstract An efficient, clean and simple preparation method of polymer hollow microspheres was provided. Ultrasonic irradiation was applied to prepare hollow polymer microspheres, which provided multi-functions of intensive dispersion, agitation, emulsification and initiation. As a result, poly (butyl acrylate) (PBA) hollow microspheres were prepared by ultrasonically initiated encapsulation emulsion polymerization. The structure and size distribution of the obtained products were investigated by transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that PBA hollow microspheres had quite uniform size and even shell thickness. PBA shell was adsorbed on the surface of SiO_2 core by strong physical interaction. Furthermore, the formation mechanism of PBA hollow microspheres was studied. The results suggested that the adsorbed cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) formed a local bilayer structure with a lower layer of head groups adsorbed on the substrate surface and an upper layer of head groups in contact with solution-admicelles. And then, the hydrophobic SiO_2 surface favored the adsorption of a hydrophobic monomer butyl acrylate (BA)-adsolubilization. As a result of the ultrasonically initiated polymerization, SiO_2 particles were embedded by PBA, resulting in PBA- SiO_2 core-shell particles-polymerization. The PBA hollow microspheres were obtained by etching the inorganic SiO_2 cores in a hydrofluoric (HF) aqueous solution. And the conversion rate of BA monomer reached 88.8% in 30 min.

Keywords Ultrasonic wave, Poly(butyl acrylate), Encapsulation, Microsphere