

PS/CaCO₃ 复合纳米粒子及 PS 纳米空心球的制备研究*

刘文芳^{1**} 郭朝霞² 于 建²

(¹ 北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

(² 清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 北京 100084)

摘 要 以 CaCO₃ 为核,采用原位乳液聚合合法合成了表面接枝型和交联型 PS/CaCO₃ 复合纳米粒子,然后用稀盐酸刻蚀,得到 PS 纳米空心球.考察了乳化剂类型和用量、引发剂加入方式、加料间隔对乳液稳定性以及复合粒子收率、PS 接枝效率的影响,并采用 TGA、FT-IR 和 TEM 等手段对刻蚀前后粒子的组成及形貌进行了表征.结果表明,阳离子型乳化剂更有利于乳液体系的稳定性;CTAB 用量为 3.7%~5.5% 时,可获得较高的收率和接枝效率,随 CTAB 用量增加,粒径减小,分布变宽;AIBN 应避免和单体、CaCO₃ 粒子一起超声处理,否则会导致不可逆凝聚.随着加料间隔延长,收率和接枝效率下降,一步加料法可获得具有高收率和高接枝效率(或交联程度)的复合粒子.经刻蚀,两种类型的复合粒子均可以制得空心粒子,但经过交联的聚合物外壳具有更好的尺寸和形状稳定性,刻蚀后仍然能保持球状的外形.

关键词 聚苯乙烯, 纳米碳酸钙, 复合粒子, 纳米空心球, 刻蚀

聚合物纳米空心球在医疗、材料科学、催化剂以及化妆品等多种领域有着非常重要的应用^[1],其制备方法主要有自组合法^[2,3]、界面引发聚合^[4,5]和模板法^[6~12]等,近年来,江明等^[13]在基于聚合物间的氢键等特殊相互作用来构建环境响应的聚合物纳米空心球方面也取得了很大的突破.作为一种重要的制备聚合物纳米空心球的方法,模板法受到了人们的广泛重视.空心球的模板可以是囊泡^[6]、聚合物纳米粒子^[7,8]或者无机纳米粒子^[9~12].囊泡法制备的微球大小很不均一,形态也不易控制,容易得到实心球.而以聚合物或者无机粒子为模板的工艺更为简单,形态也相对更易控制,因此应用较为普遍.以聚合物为模板时,刻蚀后的粒子存在收缩现象^[7],而以无机粒子为模板时,核的大小稳定可靠,在制备以聚合物为壳的核壳型复合粒子过程中不会受有机物的影响而发生变化,内部孔洞的大小完全取决于无机核的大小. SiO₂^[9,10]和金粒子^[11,12]常被用作制备聚合物空心粒子的模板.但是,在刻蚀 SiO₂ 或者金粒子时不得不使用腐蚀性非常强的氢氟酸(HF)或者毒性很大的氰化物,不仅增加了操作过程的危险性,而且产生的废液不易贮存和处理.以纳米 CaCO₃ 作为模板,用普通的稀酸就可以刻蚀,且产物无腐蚀性、无毒,对环境无污染,更有普适性.但采用此法

制备聚合物纳米空心球的报道尚很少见.

本文首先通过原位乳液聚合的方法合成了具有高收率和高接枝效率(或高交联度)的表面接枝型和交联型聚苯乙烯(PS)/CaCO₃ 核壳型复合粒子,考察了乳化剂、引发剂以及加料工艺对乳液体系及聚合反应的影响,然后用稀盐酸对核进行刻蚀,对不同类型的粒子的刻蚀结果进行了研究比较,并利用 FTIR、TGA、TEM 等手段进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要原料

亲水型纳米 CaCO₃ (CaCO₃-I) 平均粒径 40 nm,比表面积 34 m²/g,北京化工大学赠送.疏水型纳米 CaCO₃ (CaCO₃-II) 平均粒径为 40 nm,比表面积 44 m²/g,表面硬脂酸含量约为 7% (相对于碳酸钙的质量),购自内蒙古海市蒙西高新材料股份有限公司.苯乙烯(St)为分析纯,购自北京益利精细化学品有限公司,减压蒸馏后使用. γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS),工业纯,南京曙光化工厂赠送.三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA),市售,直接使用.偶氮二异丁腈(AIBN)由武汉盛世精细化学品有限公司生产,化学纯,用乙醇重结晶后使用.过硫酸铵(APS)购自北京益利精细化学品有限公司,分析纯.十六烷基

* 2008-04-28 收稿,2008-07-17 修稿;** 通讯联系人,E-mail: liuwenfang@bit.edu.cn

三甲基溴化铵 (CTAB) 为太原日用化学品公司出产的工业品, 直接使用; 十二烷基硫酸钠 (SDS), 北京化学试剂公司生产, 分析纯; 聚氧乙烯辛基酚醚 (OP-10) 购自天津韦斯试剂公司, 直接使用。盐酸产自天津市化学试剂三厂, 分析纯, 浓度为 36% ~ 38%。

1.2 PS/CaCO₃ 复合纳米粒子的制备

1.2.1 表面接枝型 PS/CaCO₃ 复合纳米粒子的制备 在装有机机械搅拌器、回流冷凝管、氮气保护及温度计的四口瓶中加入去离子水和乳化剂, 水浴加热至 60℃, 搅拌使其溶解。将经过表面干法预处理(先将亲水型纳米 CaCO₃ 颗粒在 110℃ 下真空干燥 12 h, 然后在高速机械搅拌条件下, 将质量分数为 5% 的 MPTMS 逐滴加入, 混合 1 h) 的 CaCO₃ 粒子加入单体中超声处理 10 min, 再加入引发剂 AIBN, 搅拌使其溶解。将上述含有粉体、引发剂和单体的混合物加入乳化剂水溶液中乳化 20 min 后, 升温至 80℃ 保温 1.5 h, 再升至 90℃ 保温 0.5 h 后停止反应。基本配方中 St 为 100% (质量百分数, 下同), CaCO₃ 为 14.8%, CTAB 为 2.2% ~ 5.5%, OP-10 为 0.7%, AIBN 为 0.7%, 去离子水为 440%。取部分乳液用乙醇破乳, 经热水反复多次洗涤后, 烘干得到白色粉状的 PS/CaCO₃ 复合型纳米粒子。

1.2.2 交联型 PS/CaCO₃ 复合纳米粒子的制备

改用疏水型纳米 CaCO₃, 不再使用硅烷偶联剂预处理。乳液聚合的步骤同上。不同的是, 单体中加入 1% (相对于 St 的质量, 下同) 的 TMPTMA 作为交联剂, 其它组分配比同上。

1.2.3 表征 反应收率计算公式如下:

$$\text{收率}(\%) = \frac{\text{产物总量}}{\text{单体总重} + \text{无机粉体加料量}} \times 100 \quad (1)$$

不可抽提的 PS 是指抽提样品中不能被抽提下来的 PS 的质量百分数, 该值可作为复合粒子中聚合物壳层交联程度的表征, 对于表面接枝型 PS/CaCO₃ 复合纳米粒子, 则为接枝效率。取 1 g 左右干燥产物研磨后用二甲苯作溶剂索氏抽提 12 h, 待溶剂挥发后根据抽提前后重量差计算不可抽提的 PS。计算公式如下:

$$\text{不可抽提的 PS}(\%) =$$

$$\frac{\text{抽提样品中未被抽提下来 PS 的质量}}{\text{抽提前样品中 PS 的质量}} \times 100 \quad (2)$$

1.3 PS 纳米空心球的制备

取表面接枝型或者交联型 PS/CaCO₃ 复合纳米粒子乳液 15 g (CaCO₃ 的理论含量为 0.39 g, 需要 0.1 mol/L 的盐酸 78 mL), 在 3600 r/min 的条件下离心 0.5 h, 然后倒出上层乳液, 在底部沉淀物中加入 10 mL 去离子水, 混合均匀后再次离心, 重复 3 次, 以去除产物中的纯聚合物粒子。然后在底部沉淀物中加入 100 mL 0.1 mol/L 盐酸, 搅拌均匀后再辅以超声波处理 0.5 h, 再浸泡 12 h, 然后用 80 ~ 85℃ 的热水反复洗涤至 pH 为中性, 最后在 80℃ 鼓风烘箱中烘干, 即可制得聚合物纳米空心球。

1.4 表征

复合粒子的平均直径和粒径分布用英国 Malvern 公司生产的 Zetasizer 3000 型激光粒度仪测定。红外 (FTIR) 谱图采用 Nicolet 560 型红外光谱仪用 KBr 压片的方法获得。热重分析 (TGA) 采用 TA2050 型热重分析仪在氮气环境下进行, 温度由室温升至 500℃, 加热速度为 20 K/min。纳米粒子的形态用 CM120 型透射电子显微镜 (TEM) 观察, 取少量稀释后的样品滴在覆有碳膜的铜网上, 待溶剂挥发后观察。

2 结果与讨论

2.1 PS/CaCO₃ 复合纳米粒子的制备

2.1.1 影响因素的考察 首先比较了乳化剂类型的影响。当采用阳离子型乳化剂 CTAB 时, 乳液体系很稳定, 几乎没有沉淀。而使用阴离子型乳化剂 SDS 时, 反应开始后体系内很快出现大量沉淀附于瓶壁。这是由于 CaCO₃ 表面呈碱性, 阳离子乳化剂 CTAB 容易吸附到 CaCO₃ 粒子的表面从而提供保护, 避免粒子之间的聚集, 而采用 SDS 时则由于相同电荷的相互排斥作用, 引起粒子的聚集和乳液体系的不稳定。改变 CTAB 的用量, 结果列于表 1。从表中可以看到, 当 CTAB 用量太小时, 收率和接枝效率均较低, 比如当 CTAB 的质量分数为 2.2% 时, 收率仅为 46%, 而接枝效率为 81%。当 CTAB 用量增加到 3.7% ~ 5.5% 时, 收率和接枝效率可分别提高到 80% 和 95% 左右。此外, 随 CTAB 用量增加, 粒径减小, 分布变宽, 这与通常的乳液聚合规律是一致的。

引发剂 AIBN 加入单体与 CaCO₃ 粒子的混合物的方式可分为两种。一种是先将引发剂加入单

体,溶解之后再加入 CaCO_3 ,然后再一起超声波处理(方式 I);另一种是先将 CaCO_3 粒子加入单体,经超声波处理之后再加入引发剂,搅拌使其溶解后将混合物加入乳液体系(方式 II)。研究发现,引发剂加入方式会对乳液体系的稳定性产生很大的影响.当采用方式 I 时,反应开始后不久,体系内就会出现大块凝胶;当采用方式 II 时,乳液体系很稳定,未出现凝胶现象,收率和接枝效率也较高.分析认为,当采用方式 I 时,引发剂很可能在超声波特殊能量的作用下发生了部分分解,引起部分单体聚合,在没有乳化剂和机械搅拌的保护作用下,形成 CaCO_3 和聚合物的较大尺寸的聚集体,这种聚集体即使在加入伴有搅拌的乳化体系中后也很难再分散开,于是随着反应温度的升高和大量引发剂的迅速分解,这些聚集体迅速成为凝胶中心,导致大量凝胶的产生.

Table 1 Effect of the loading amount of CTAB on emulsion polymerization^a

Run	CTAB (%)	Yield (%)	Grafting efficiency (%)	Average diameter (nm) ^b	PDI ^b
SG-1	2.2	46	81	85	0.067
SG-2	3.7	82	96	80	0.081
SG-3	4.4	78	94	76	0.106
SG-4	5.5	79	97	71	0.119

^aHydrophilic nanometer calcium carbonate was used and 0.7% AIBN was used as the initiator; ^bMeasured by the method of dynamic light scattering

加料方式是影响乳液聚合过程的一个重要因素.分别采用了“一步加料法”和“半连续加料法”.前者是指单体、引发剂以及 CaCO_3 的混合物均于反应开始前一次加入,即无加料间隔;后者是指先加入 2/3 的 St 单体、1/5 的 AIBN 和全部的 CaCO_3 ,反应一段时间后,再滴加剩余的单体和引发剂,两次加料的间隔时间分别为 25 min 和 60 min,实验结果列于表 2.

Table 2 Effect of the feeding interval on emulsion polymerization^a

Run	Feeding interval (min)	Yield (%)	Unextractable PS (%)
SG-2	0	82	96
CL-1	0	79	94
SG-5	25	75	18
SG-6	60	59	9

^aHydrophilic nanometer calcium carbonate was used in SG series while hydrophobic that was used in CL-1, with 3.7% of CTAB and 0.7% AIBN applied as the surfactant and initiator, respectively.

从表 2 的数据可以看到,对于包覆亲水型 CaCO_3 的表面接枝型体系(SG 系列),一步法的收率和接枝效率最高,当改用半连续加料法时,随着加料间隔延长,收率和接枝效率下降,尤其是后者.对于包覆疏水型 CaCO_3 的交联型体系(CL 系列),采用一步加料法同样获得了较高的收率和很高的交联程度.这种现象说明单体以及生成的聚合物对 CaCO_3 粒子有很好的稳定作用.当采用一步加料法时,在反应初期, CaCO_3 粒子表面即吸附了大量的单体,由于引发剂量充足,自由基聚合反应速度很快,这些单体经过聚合很快在 CaCO_3 粒子表面形成聚合物壳层,进一步巩固了对 CaCO_3 粒子的稳定保护作用,避免了 CaCO_3 粒子的聚集沉淀.

2.1.2 PS/ CaCO_3 复合粒子的形态 图 1 为亲水型和疏水型 CaCO_3 在用 PS 包覆前后的 TEM 照片.包覆前的 CaCO_3 粒子(图 1a, c)为立方体型,尺寸在 40 nm 左右,在用 PS 包覆后,复合粒子(图 1b, d)的平均粒径在 60 nm 左右,呈现清晰的核壳结构,壳层厚度约为 10 nm;且未发现有裸露的 CaCO_3 粒子,证明 CaCO_3 粒子已被包覆.

2.2 PS 纳米空心球的制备

2.2.1 实验现象 实验过程中发现,乳液经反复离心、洗涤后得到的下层固体物质一旦接触到刻蚀剂,会立即释放出大量气泡,并随着反应进行,底部沉淀量迅速减少,上层出现白色悬浮物并逐渐增多.上述混合物经过搅拌、超声并放置一段时间后,可发现有大量白色絮状物悬浮在液面上层和中间部位,下层沉淀则完全消失.由于纯聚合物粒子已预先被分离出去,因此,刻蚀后产生的这些大量白色絮状物应为聚合物空心粒子,这些粒子在刻蚀前由于内部含有 CaCO_3 ,比重较大,因此离心时沉淀出来,经过刻蚀以后,比重大大降低,因此悬浮在水面上.

2.2.2 TG 和 FTIR 分析 TG 分析(图 2,3)的结果表明,对于表面接枝型 PS/ CaCO_3 复合纳米粒子,刻蚀前碳酸钙相对于 PS 的含量为 10.7%,刻蚀后仅有 0.8% 左右的 CaCO_3 残留;对于交联型 PS/ CaCO_3 复合纳米粒子,经过刻蚀,样品中的 CaCO_3 含量由 19.2% 下降到 0.3%.对刻蚀前后的产物作 FTIR 分析(图 4,5),可以看到,刻蚀前的谱图在 $1400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, 876 cm^{-1} 处有很强的吸收峰,说明有大量 CaCO_3 的存在,而经过刻蚀后的

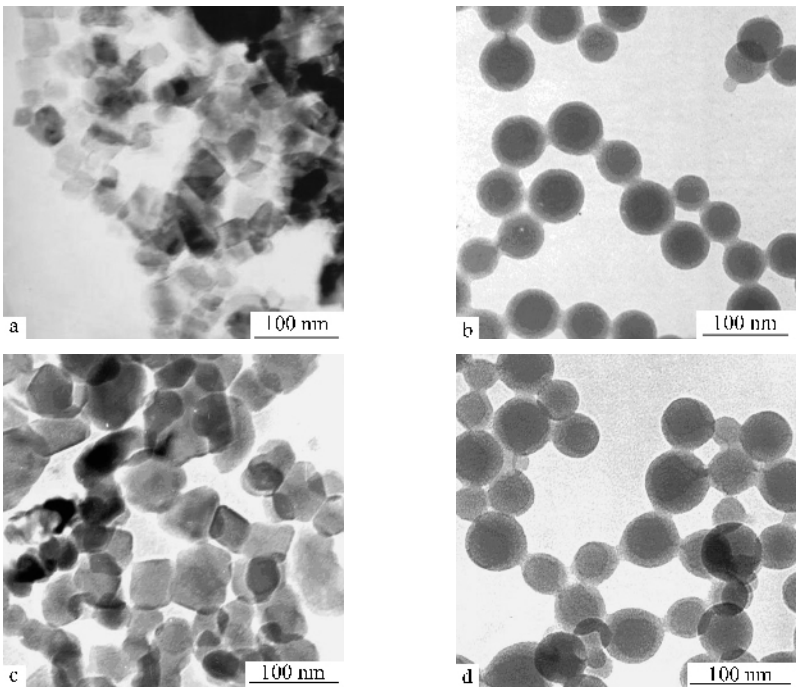


Fig. 1 TEM photos of (a) CaCO₃-I , (b) SG-2, (c) CaCO₃-II and (d) CL-1

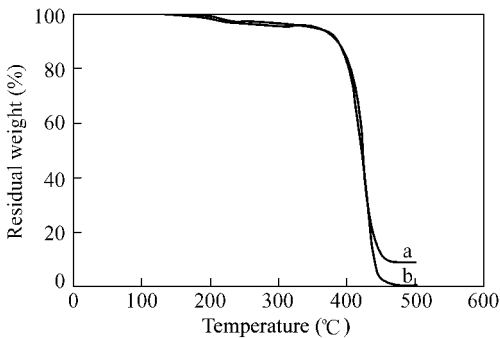


Fig. 2 TG curves of SG-2 (a) before and (b) after etching

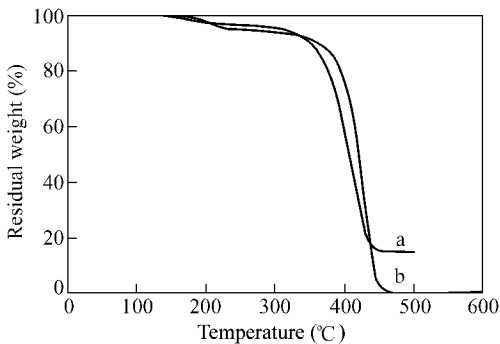


Fig. 3 TG curves of CL-1 (a) before and (b) after etching

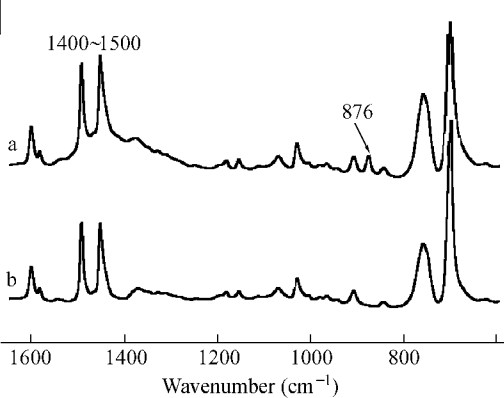


Fig. 4 FT-IR spectra of SG-2 (a) before and (b) after etching

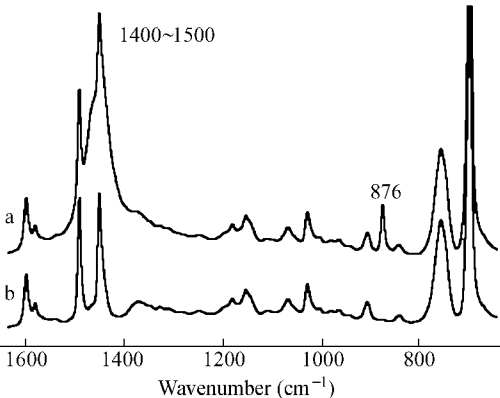


Fig. 5 FT-IR spectra of CL-1 (a) before and (b) after etching

产品在红外谱图上看不到 CaCO₃ 的谱峰. 以上结果表明, 无论是表面接枝型还是交联型复合粒子,

采用稀盐酸均可对其中的 CaCO₃ 核起到很好的刻蚀作用, 在本研究所采用的实验条件下, 样品中所

含的绝大多数 CaCO_3 能够被刻蚀掉.

2.2.3 TEM 照片 图 6(a)为表面接枝型复合粒子刻蚀后的电镜照片,刻蚀后的粒子不再具有核壳结构和球状外形,呈无规则形状,堆积在一起如棉絮一般 图 6(b)为交联型复合粒子刻蚀后的电镜照片,刻蚀后的粒子仍然可以保持原有的球状外形,外观上没有明显的变化,但不再能观察到核壳结构.由于两种类型的复合粒子在洗涤、烘干以及刻蚀过程中均采用同样的工艺条件,因此,分析造成二者形态差异的原因可能是由于表面接枝型复合粒子的壳层聚合物分子链之间没有化学键接,仅靠物理缠绕是不牢靠的,作为模板的 CaCO_3

粒子一旦被刻蚀掉,聚合物壳层易发生塌陷变形(图 7a) 交联型复合粒子的壳层聚合物分子链之间存在化学键接,大大提高了壳层结构的稳定性,即使 CaCO_3 核被刻蚀掉,仍然能够保持球状外形(图 7b).表面接枝型和交联型复合粒子壳层聚合物形态结构的差异通过溶胀比实验也可得到很好的验证^[14].此外,由于在以前的研究中,曾发现经过表面处理的 CaCO_3 颗粒对以 St 单体为主的乳液聚合体系具有一定程度的阻聚作用^[15],因此,表面接枝型复合粒子刻蚀后的塌陷也可能是由于壳层聚合物分子量较低造成玻璃化转变温度和机械强度下降引起的.

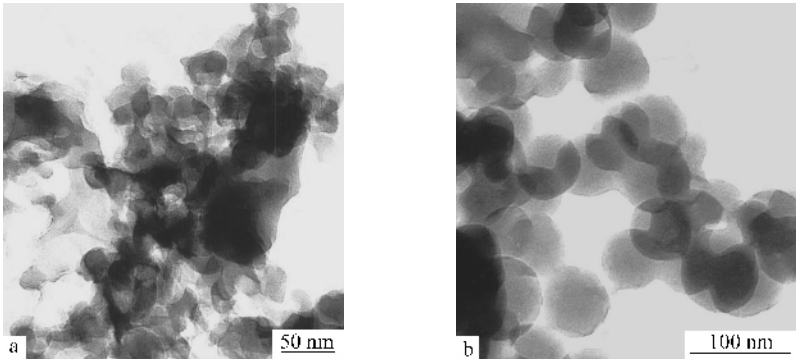


Fig. 6 TEM photos of hollow spheres prepared from (a) SG-2 and (b) CL-1

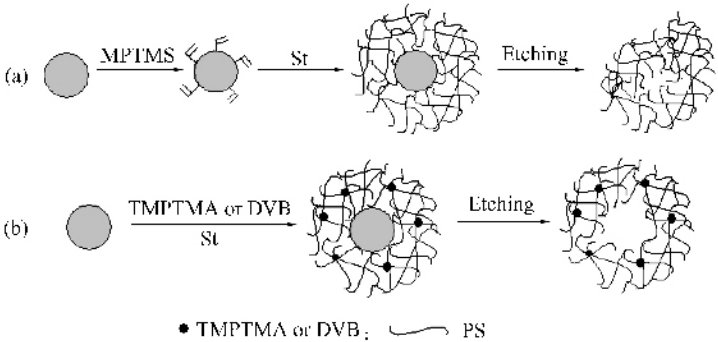


Fig. 7 Scheme for the preparation routes of (a) surface-grafting and (b) crosslinked PS/ CaCO_3 composite and corresponding hollow spheres

3 结论

通过对乳化剂、引发剂以及加料工艺的调控,可实现对亲水型和疏水型纳米 CaCO_3 的包覆,分别制备出具有高收率和高接枝效率(或交联程度)的表面接枝型和交联型 PS/ CaCO_3 复合纳米粒子.稀盐酸不仅可以渗透穿过表面接枝型 PS/ CaCO_3 复合纳米粒子的聚合物壳层,而且可以渗透穿过

交联 PS 壳层以及硬脂酸包覆层,对复合粒子内部包含的 CaCO_3 进行有效刻蚀.表面接枝型 PS/ CaCO_3 复合纳米粒子经刻蚀后,壳层发生明显的塌陷变形;仅使用 1% 的交联剂 TMPTMA,就可使粒子壳层强度大大加强,制备的交联型 PS/ CaCO_3 复合纳米粒子经刻蚀可得到结构形态完美的纳米空心球.

REFERENCES

- 1 Li u Peng(刘鹏), Tian Jun(田军), Liu Weimin(刘维民), Xue Qunji(薛群基). Prog Chem(化学进展), 2004, 16(1) :15 ~ 19
- 2 Zhou J F, Wang L, Dong X C, Chen T, Yang Q, Tan Q H, Wang J J. Eur Polym J, 2007, 43(5) :2088 ~ 2095
- 3 Yu X, Tang X Z, Pan C Y. Polymer, 2005, 46(24) :11149 ~ 11156
- 4 Yang L B, Ge X W, Wang M Z, Song L Y, He X D. Mater Lett, 2008, 62(3) :429 ~ 431
- 5 Liu W J, Zhang Z C, He W D, Ge X W, Liu H R, Wang M Z, Chang Z Q. Mater Lett, 2007, 61(13) :2818 ~ 2821
- 6 McKelvey C A, Kaler E W, Zasadzinski J A, Coldren B, Jung H T. Langmuir, 2000, 16(22) :8285 ~ 8290
- 7 Jang J, Ha H. Langmuir, 2002, 18(14) :5613 ~ 5618
- 8 Zhang Y, Jiang M, Zhao J, Ren X, Chen D, Zhang G. Adv Funct Mater, 2005, 15(4) :695 ~ 699
- 9 Shi Z Q, Zhou Y F, Yan D Y. Polymer, 2006, 47(24) :8073 ~ 8079
- 10 Yoon S B, Kang S, Yu J S. Curr Appl Phys, 2006, 6(6) :1054 ~ 1058
- 11 Marinakos S M, Shultz D A, Feldheim D L. Adv Mater, 1999, 11(1) :34 ~ 37
- 12 Marinakos S M, Novak J P, Brousseau L C, House A B, Edeki E M, Feldhaus J C, Feldheim D L. J Am Chem Soc, 1999, 121(37) :8518 ~ 8522
- 13 Zhang Youwei(张幼维), Jiang Ming(江明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5) :650 ~ 654
- 14 Liu W F, Guo Z X, Yu J. J Appl Poly Sci, 2005, 97(4) :1538 ~ 1544
- 15 Liu W F, Yu J, Guo Z X. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(6) :573 ~ 579

PREPARATION OF PS/CaCO₃ COMPOSITE NANOPARTICLES AND PS HOLLOW NANO-SPHERES

LIU Wenfang¹, GUO Zhaoxia², YU Jian²

(¹ School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Surface-grafted or cross-linked polystyrene(PS)/CaCO₃ composite nanoparticles with nanometer CaCO₃ as the core were synthesized by *in situ* emulsion polymerization. Subsequently, PS hollow nano-spheres were prepared by etching the core with dilute hydrochloric acid. The effects of the type and amount of emulsifier, the addition method of initiator and the feeding interval on emulsion stability, the yield and grafting efficiency were investigated. Composition and morphology of composite nanoparticles before and after etching were characterized by TGA, FT-IR and TEM. The results show that cationic emulsifier is in favor of the stability of emulsion system, and a higher yield and grafting efficiency can be achieved when using 3.7% ~ 5.5% cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the emulsifier. With the amount of CTAB increased, the size of composite nanoparticles becomes smaller and the size distribution becomes broader. 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), the initiator, should avoid ultrasonic treatment along with monomers and CaCO₃ particles, which may induce irreversible agglomeration. With the feeding interval prolonged, the yield and grafting efficiency decrease, and one-pot method contributes to obtain composite nanoparticles with higher yield and grafting efficiency (or cross-linked degree). Although hollow particles can be prepared from either surface-grafted or cross-linked PS/CaCO₃ composite particles by etching, the latter with cross-linked polymer shell have rather better size and shape stability and can retain their sphere shape after etching.

Keywords Polystyrene, Nanometer CaCO₃, Composite particles, Hollow nano-sphere, Etching