

种子乳胶粒表面修饰法制备核壳结构 PS_t/TiO₂ 复合微球*

程冠之 邓伟 胡杨 阚成友**

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 首先采用无皂乳液聚合法合成了表面带负电荷、粒径为 360 nm 的单分散聚苯乙烯 (PS_t) 乳液, 并利用聚乙烯亚胺 (PEI) 在 25℃ 下对 PS_t 乳胶粒表面进行修饰, 得到了表面带有正电荷的 PS_t 种子乳液; 然后以乙醇和水的混合物为反应介质, 采用种子乳液加入法, 使钛酸正丁酯 (TBT) 在修饰后的乳胶粒表面进行水解与缩合, 制备出了核壳结构 PS_t/TiO₂ 复合微球, 利用电镜对复合微球的结构形态进行了表征. 结果表明, PS_t 乳液改性时体系的 zeta 电位随着 PEI 用量的增加而升高, 当 PEI 用量为 PS_t 聚合物重量的 15% 时, 体系的 zeta 电位从原来的 -40.3 mV 升高到了 38.3 mV, 达到对 PS_t 乳胶粒表面改性的最佳值; 在制备 PS_t/TiO₂ 复合微球时, TiO₂ 包覆量随着反应时间的延长而增加, 反应 7 h 时达到 90.2% 的最大值; 随介质中水含量的增加, 吸附到复合微球表面上的 TiO₂ 纳米颗粒逐渐减少, 复合微球表面逐渐变得光滑, 当 EtOH/H₂O 质量比为 100/6.0 时, 得到结构均一、壳层厚度为 29 nm 的核壳结构 PS_t/TiO₂ 复合微球.

关键词 复合微球, 表面修饰, PS_t/TiO₂, Zeta 电位, 形态

随着材料制备技术的发展和材料性能要求的提高, 以聚合物乳胶粒子为核、以无机物如 SiO₂、TiO₂、CdS、ZrO₂ 以及氧化铁等材料为壳的核壳复合微球的研究日益广泛^[1~6]. 与普通聚合物微球相比, 由于可以通过调节核与壳的组成、尺寸及结构来控制微球的表面电荷电性、功能性、反应性和物化特性, 因而这类复合微球在功能性微球、特种填料和催化剂等领域具有广阔的应用前景^[7~10].

近年来, 纳米 TiO₂ 因其特殊的光催化性能而受到关注. 目前在聚合物微球上形成纳米无机包覆层的方法主要有层层自组装 (LBL) 法和溶胶-凝胶 (sol-gel) 法. Shisho 等^[11] 以被聚苯乙烯吡咯烷酮 (PVP) 稳定的 PS_t 乳胶粒为种子, 通过钛酸正丁酯 (TBT) 的水解与缩合反应, 得到了壳层厚度为 30 nm 的 PS_t/TiO₂ 复合微粒. Imhof^[12] 用类似的方法, 发现以钛酸四异丙酯为前驱体, 可以较容易地调节 TiO₂ 包覆层的厚度. Yin 等^[13] 在 PS_t 微球组装的胶体晶模板上填充无机前驱体溶液, 并快速水解沉积, 获得了一个致密的多孔 TiO₂ 网状结构. Wang 等^[14] 首先用无皂乳液聚合法制备出表面带负电荷的 PS_t 微球, 然后将其分散在乙醇和乙腈的混合介质中, 使 TBT 在碱性条件下极性

水解与缩合反应, 也得到了 PS_t/TiO₂ 复合微粒. Guo 等^[15] 利用可聚合的表面活性剂 (OP10-AC) 与苯乙烯共聚, 得到了可稳定分散的聚合物微球, 然后将 TBT 在微球表面进行原位水解与缩合反应, 同样得到了以聚合物为核、TiO₂ 为壳的复合微粒.

本文采用一种较为简单的方法, 首先通过无皂乳液聚合法制备表面带羧基的单分散 PS_t 乳液, 然后在室温下用聚乙烯亚胺 (PEI) 对 PS_t 种子乳胶粒表面进行修饰, 得到表面带正电荷的 PS_t 种子乳液, 最后将稀释后的 PS_t 种子乳液加入到 TBT/EtOH 介质中进行水解与缩合反应, 制备出了以 PS_t 为核、TiO₂ 为壳的复合微球, 并考察了复合微球制备过程中加料方式、体系 pH、醇水比和 TBT 浓度对复合微球结构形态的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸 (MAA), 分析纯, 经减压蒸馏后使用; 过硫酸铵 (APS), 分析纯, 用去离子水重结晶后使用; 钛酸正丁酯 (TBT) 和无水乙醇 (EtOH), 分析纯; 聚乙烯亚胺 (PEI), 99 wt%, M_w 为 10000; 所用水均为去离子水.

* 2011-04-08 收稿, 2011-04-25 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: kancy@tsinghua.edu.cn

1.2 单分散 PS_t 乳液的制备

按表 1 配方将 100 mL 水和混合单体加入到装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的 250 mL 四口瓶中,在 350 r/min 下搅拌并水浴升温至 70℃. 将 APS 溶于 25 mL 水中,然后按 12/8/5 的比例在聚合反应的 0、2 和 4 h 将其加入到反应瓶中,总聚合时间为 7 h.

将所得乳液在 7800 r/min 下离心 20 min,所得固体用超声分散到水中,再离心分离,重复洗涤纯化 3 次,最后配成固含量为 30% 的 PS_t 乳液.

Table 1 Recipe for the preparation of monodispersed PS_t emulsion

St (g)	MAA (g)	APS (g)	H ₂ O (mL)
19.33	0.67	0.336	125

1.3 PS_t 乳胶粒的表面修饰

将 4.0 g 上述 PS_t 乳液(含 1.2 g PS_t 微球)和 30 g 水加入到 250 mL 的三口瓶中,超声分散 20 min,然后在搅拌下缓缓加入 180 g 给定浓度的 PEI 水溶液,并于 25℃ 下反应一定时间. 然后经离心分离—超声分散重复水洗 3 次,最后配成固含量为 4% 的表面修饰 PS_t 种子乳液.

1.4 核壳结构 PS_t/TiO₂ 复合微球的制备

1.4.1 前驱体分批加入法

将计量的表面修饰 PS_t 种子乳液、EtOH 和水加入到 250 mL 的三口瓶中,配制成一定醇水比和固含量的稀释乳液. 之后用微量移液器在 1.5 h 内将 15 g TBT 分批注入反应瓶中,每次加料间隔为 10 min. 反应一定时间后得到核/壳结构 PS_t/TiO₂ 复合乳液. 将乳液在 1500 r/min 下离心 20 min,固体用 EtOH 超声分散-离心分离洗涤,重复 3 次后得到 PS_t/TiO₂ 复合微球.

1.4.2 种子乳液加入法

首先将计量的 EtOH 和 TBT 依次放入 50 mL 试管内混匀,然后在旋涡混合器震荡条件下,加入事先稀释好的表面修饰 PS_t 种子乳液(0.5 g 固含量为 4% 的表面修饰 PS_t 种子乳液和计量水混合均匀),得到一定醇水比的混合体系,震荡 1 min 后将试管置于 25℃ 恒温摇床中,在 200 r/min 条件下反应一定时间,得到核/壳结构 PS_t/TiO₂ 复合乳液. 将该乳液在 1500 r/min 下离心 10 min,所得固体用 EtOH 超声分散-离心分离洗涤 3 次,得到 PS_t/TiO₂ 复合微球.

1.5 表征

在 zetaSize 3000HSA 型激光粒度及 zeta 电位

分析仪(Malvern, UK)上测定 PS_t 乳液的多分散系数和 zeta 电位、以及表面修饰 PS_t 种子乳液的 zeta 电位;用 JEM-2010 型透射电镜(TEM, JEOL, Japan)观察和测量 PS_t 乳胶粒和 PS_t/TiO₂ 复合微球的形态和粒径.

2 结果与讨论

2.1 PS_t 乳液的制备

所得 PS_t 乳液的相关性质见表 2. 聚合反应过程中没有凝聚物产生,单体转化率为 93.3%. 从 TEM 照片(图 1(a))可以看出,PS_t 乳胶粒大小均一, D_w/D_n 为 1.001,与激光粒度仪测得 PS_t 乳液的多分散系数数据相吻合. 在聚合过程中,由于 MAA 的亲水性,多数羧基分布在共聚微球表面^[16],使微球带有负电荷,其 zeta 电位为 -40.3 mV.

Table 2 Properties of PS_t emulsion

D_p^{TEM} (nm)	D_p^{DLS} (nm)	Zeta potential (mV)	Poly index	D_w/D_n
360	400	-40.3	0.005	1.001

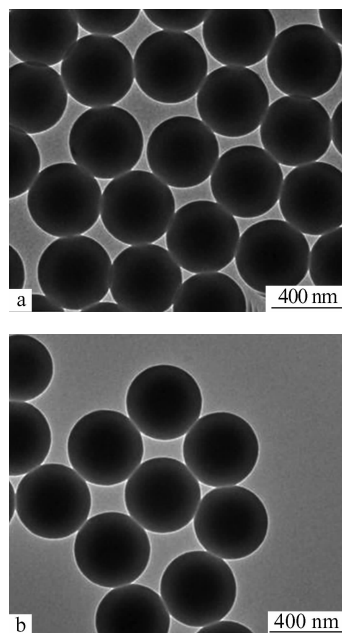


Fig. 1 TEM photographs of PS_t emulsion (a) and the modified PS_t emulsion with PEI (b)

2.2 PS_t 乳胶粒的表面修饰

2.2.1 PEI 浓度

为了确定修饰效果和更好地控制乳胶粒的表面性质,研究中固定 PS_t 乳胶粒用量为 1.2 g 和

PEI 水溶液用量为 180 g,考察了 PEI 浓度与体系 zeta 电位之间的关系.从图 2 可以看出,未修饰 PSt 乳液的 zeta 电位为 -40.3 mV,加入 PEI 后,体系的 zeta 电位明显升高,当 PEI 浓度为 0.1 mg/mL 时体系 zeta 电位已上升到 21.4 mV,然后随 PEI 浓度的增加缓慢上升;当 PEI 浓度达到 1.0 mg/mL 时,体系 zeta 电位上升到 38.3 mV 的最大值,此后不再随 PEI 浓度的增加而改变,说明 PEI 的最佳用量为 PSt 种子重量的 15%.

从 PSt 乳液的 TEM 照片(图 1)可以看出,修饰前后乳胶粒表面均较光洁,说明 PEI 在 PSt 乳胶粒表面附着的较紧密,这有利于后续无机成分的包覆.因此本研究中将 PEI 水溶液的浓度固定在 1.0 mg/mL.

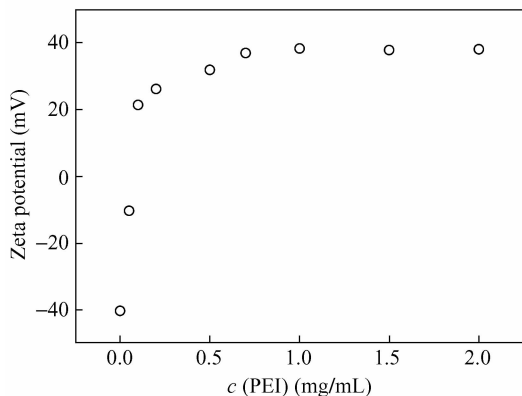


Fig. 2 Zeta potential versus PEI concentration in the system with 1.2 g of PSt particle and 180 g of PEI aqueous solution

2.2.2 反应时间

固定 PSt 乳胶粒用量为 1.2 g,浓度为 1.0 mg/mL PEI 水溶液用量为 180 g,考察了引入 PEI 后的反应时间与体系 zeta 电位之间的关系.从图 3 可以看出,在反应初期,体系 zeta 电位随反应时间的延长而升高,这说明虽然 PEI 分子上的 —NH— 与乳胶粒表面 —COOH 的反应在常温下即可进行,但实现 PEI 对 PSt 乳胶粒的稳定包覆还需要一定时间.当改性时间大于等于 2 h 后,体系 zeta 电位不再随反应时间的延长而升高,均稳定在 38 mV 左右.因此本研究中将反应时间控制在 2 h.

2.3 核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球的制备

由于表面修饰 PSt 种子乳胶粒带正电荷,而 TBT 在水解与缩合过程中的中间产物以及形成的纳米 TiO₂ 颗粒带有负电荷^[12],从而 TBT 水解产物可通过静电相互作用吸附在乳胶粒表面,形成

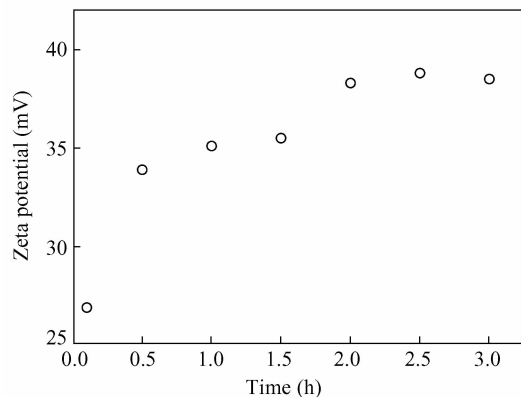
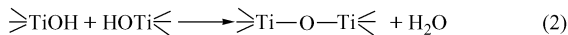


Fig. 3 Zeta potential versus reaction time in the system with 1.2 g of PSt particle and 180 g of 1.0 mg/mL PEI aqueous solution

核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球.复合微球形成过程中涉及的水解与缩合反应如下:



在生成 Ti—O—Ti 键的反应中,钛烷氧基水解缩合反应很快,连有不同取代基钛原子上的烷氧基反应活性也不尽相同^[17],同时反应会生成 *n*-BuOH,因此加料方式、反应时间和反应介质 EtOH/H₂O 比对核壳结构 PSt/TiO₂ 复合微球的形成有重要影响.

2.3.1 加料方式

我们前期对 PSt/SiO₂ 复合微球的研究表明,采用前驱体分批加入法可以很好地控制复合微球的结构形态以及壳层厚度^[18].本文首先采用前驱体分批加入法,将 TBT 引入含有表面修饰 PSt 种子乳胶粒的体系中进行水解与缩合反应,从产物 TEM 照片(图 4(a))可以看出,大量 TBT 水解缩合产物存在于介质中,少量吸附在 PSt 乳胶粒表面的 TiO₂ 未能形成完整的包覆层.于是,我们采用种子乳液加入法,将稀释后的表面修饰 PSt 种子乳液引入到溶有 TBT 的乙醇中,在相同 EtOH/H₂O 比和反应时间下,得到了完整的以 PSt 为核、TiO₂ 为壳的核壳结构复合微球(图 4(b)).

与制备核壳结构 PSt/SiO₂ 复合微球时不同,由于 TBT 的水解活性大于 SiO₂ 前驱体原硅酸乙酯(TEOS)的水解活性^[19],在前驱体分批加入法中,因为 TBT 的水解与缩合速率过快,大量的水解缩合产物(含钛低聚物和 TiO₂ 凝胶微粒)在没

有到达 PSt 乳胶粒之前即在介质中聚集而沉淀出来,无法均匀包覆在 PSt 乳胶粒表面.而在种子乳液加入法中,水和表面修饰 PSt 乳胶粒同时加入到 TBT 的乙醇溶液中,这一方面降低了 TBT 水解缩合产物在分散介质中聚集的几率,同时,TBT 水解缩合产物也易于沉积在带有正电荷的 PSt 乳胶粒表面,最后在 PSt 种子表面形成一个均匀的 TiO_2 包覆层.

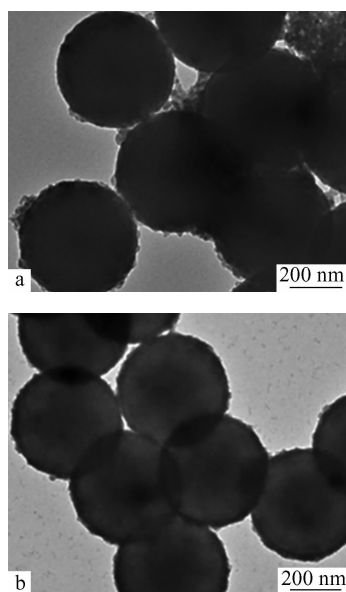


Fig. 4 TEM photographs of PSt/ TiO_2 composite microspheres prepared with different addition models: (a) batch addition of TBT and (b) PSt seed emulsion addition

2.3.2 反应时间

在 PSt/ TiO_2 复合微球制备过程中,未包覆到微球表面的 TiO_2 及其它含钛产物的量用离心分离后上清液中 TiO_2 的固含量来表征,该值越小,包覆效果越好.固定配方中表面修饰 PSt 种子乳液(固含量为 4%,介质为 H_2O)、 H_2O 、TBT 和 EtOH 的用量分别为 0.50、0.53、0.56 和 10.00 g,此时介质中 EtOH/ H_2O 为 100/10.1,考察了该体系上清液中 TiO_2 固含量与反应时间之间的关系(见图 5).随着反应时间的延长,上清液中 TiO_2 固含量越来越低,当反应到 7 h 时,该值已降低到 0.52%,继续延长反应时间,该数值基本不变.假定反应过程中所有 TBT 都生成 TiO_2 ,而且全分散在介质中而未被表面修饰 PSt 种子乳胶粒捕

获,上清液中 TiO_2 的理论固含量应为 5.30%.可以计算出,反应 7 h 后,包覆到 PSt 乳胶粒上的 TiO_2 为其理论量的 90.2%.说明在本实验条件下,最佳反应时间为 7 h.

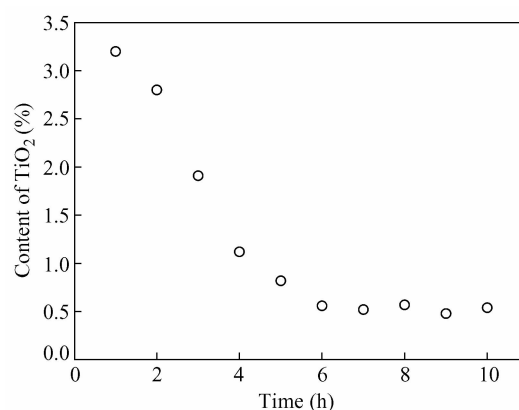


Fig. 5 The TiO_2 content of supernate versus reaction time in the medium with 100/10.1 of EtOH/ H_2O by weight

2.3.3 EtOH/ H_2O 比

固定表面修饰 PSt 种子乳液(固含量为 4%,介质为 H_2O)、TBT 和 EtOH 的用量分别为 0.50、0.56 和 10.00 g,通过控制水的加入量来调节体系介质中 EtOH 与 H_2O 的比例,反应时间为 7 h,考察了介质 EtOH/ H_2O 质量比对 PSt/ TiO_2 复合微球壳层厚度和结构形态的影响,结果分别见表 3 和图 6.

可以看出, TiO_2 壳层随体系中 EtOH/ H_2O 质量比的增加而逐渐变厚.当 EtOH/ H_2O 质量比为 100/4.8 时,复合微球除了具有明显的核壳结构以外,表面还吸附了较多的 TiO_2 纳米微粒,此时壳层厚度约为 40 nm(图 6(a));随着介质中含水量的增加,微球表面吸附 TiO_2 纳米微粒的数目逐渐减少,壳层也变得均匀,当 EtOH/ H_2O 质量比为 100/6 时,壳层厚度降到 30 nm 左右,微球表面较大粒径的 TiO_2 纳米微粒已基本消失,只有少量细小 TiO_2 纳米微粒存在(图 6(b));继续降低 EtOH/ H_2O 质量比到 100/15,壳层厚度已降至 10 nm 以下(图 6(c)),而当该比值降至 100/18 时, TiO_2 壳层已不明显,同时有很多不规则的水解产物分散在介质中或吸附在微球表面(图 6(d)).

Table 3 The shell thickness of the PSt/ TiO_2 composite microspheres prepared in the different EtOH/ H_2O medium

EtOH/ H_2O (mass ratio)	100/4.8	100/5.5	100/6.0	100/9.0	100/12.0	100/15.0	100/18.0
Thickness of TiO_2 (nm)	40	33	29	23	15	6	ca. 0

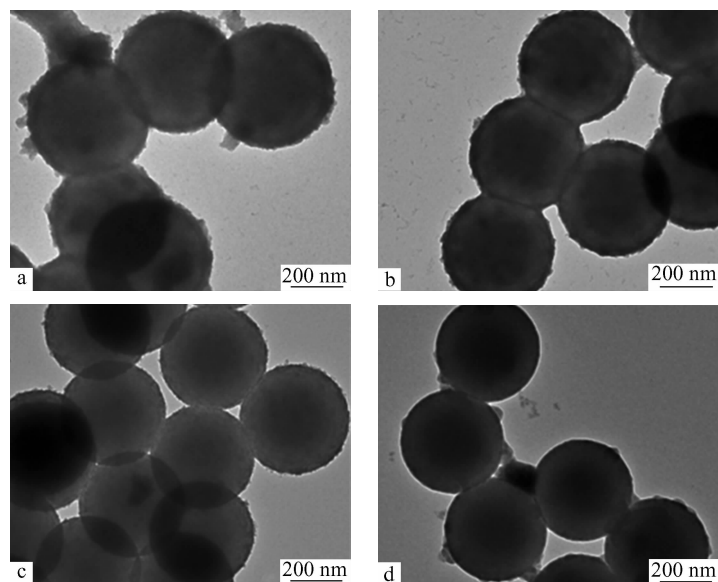


Fig. 6 TEM photographs of PS_t/TiO₂ composite microspheres prepared in the medium with different mass ratio of EtOH/H₂O:
(a) 100/4.8, (b) 100/6.0, (c) 100/15.0 and (d) 100/18.0

产生上述现象的主要原因在于 TBT 的水解与缩合反应为平衡反应, H₂O 既是水解反应的反应物同时又是缩合反应的产物, 增加 H₂O 用量有利于水解反应的进行. 当介质中 H₂O 量较少时, 体系中经缩合反应形成 TiO₂ 凝胶微粒的几率增加, 这些微粒靠静电作用吸附在微球表面; 随着 H₂O 用量的增加, TBT 的水解速率增加, 缩合速率减小, 有利于 TBT 水解产物与修饰后乳胶粒表面的胺基产生一定的氢键作用^[17], 形成均匀致密的 TiO₂ 层; 当 H₂O 量过多时, 由于 TBT 水解速率过快, 介质中大量水解产物之间发生缩合的几率也随之增加, 导致含钛低聚物和 TiO₂ 凝胶微粒在介

质中的聚集和析出, 这不利于 TBT 水解产物与乳胶粒表面之间氢键的形成, 同时介质中的微粒会吸附在乳胶粒表面, 无法实现对 PS_t 乳胶粒的均匀包覆.

3 结论

用聚乙烯亚胺在室温下对含羧基的 PS_t 乳胶粒进行表面修饰, 制得带有正电荷的 PS_t 种子乳液; 然后采用种子乳液加入法, 使 TBT 在 EtOH/H₂O 质量比为 100/6 的中性介质中反应 7 h, 可制备出粒径均一、壳层厚度均匀的核壳结构 PS_t/TiO₂ 复合微球.

REFERENCES

- 1 Caruso F, Lichtenfeld H, Giersig M, Mohwald H. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 8523 ~ 8524
- 2 Deng Z W, Chen M, Gu G X, Wu L M. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 16 ~ 22
- 3 Chen Guo (陈国), Deng Wei (邓伟), Wang Manyi (王满意), Zhang Qingwu (张庆武), Kan Chengyou (阚成友). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (6): 753 ~ 758
- 4 Cheng X J, Zhao Q, Yang Y K, Tjong S C, Robert K Y. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 326: 121 ~ 128
- 5 Chen D, Liu J S, Wang P. *Colloids Surf, A*, 2007, 302: 461 ~ 466
- 6 Shiho H, Kawahashi N. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 26: 91 ~ 97
- 7 Goia D V, Matijevic E. *New J Chem*, 1998, 22: 1203 ~ 1215
- 8 Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y. *Adv Mater*, 2000, 12: 693 ~ 713
- 9 Luna-Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 947 ~ 958
- 10 Caruso F, Spasova M, Susha A. *Chem Mater*, 2001, 13: 109 ~ 116
- 11 Shiho H, Kawahashi N. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 270 ~ 274
- 12 Imhof A. *Langmuir*, 2001, 17: 3579 ~ 3585
- 13 Yin Y, Gates B, Xia Y. *Chem. Mater*, 2001, 13: 1146 ~ 1148

- 14 Wang P, Chen D, Tang F Q. *Langmuir*, 2006, 22: 4832 ~ 4835
- 15 Guo L L, Gao G, Liu X L, Liu F Q. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(2): 149 ~ 155
- 16 Kang Kai(康凯), Kan Chengyou(阚成友), Du Yi(杜奕), Li Yuzhong(李玉中), Liu Deshan(刘德山). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (6): 856 ~ 861
- 17 Schubert U. *J Mater Chem*, 2005, 15: 3701 ~ 3715
- 18 Deng Wei(邓伟), Chen Guo(陈国), Wang Manyi(王满意), Wu Xi(吴溪), Kan Chengyou(阚成友). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (3): 307 ~ 312
- 19 Wen J, Wilkes G L. *Chem Mater*, 1996, 8: 1667 ~ 1681

PREPARATION OF PSt/TiO₂ CORE-SHELL COMPOSITE MICROSPHERES VIA SURFACE MODIFICATION OF PSt SEED LATEX PARTICLES

CHENG Guanzhi, DENG Wei, HU Yang, KAN Chengyou

(Department of Chemical Engineering, Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A negatively charged monodisperse PSt seed emulsion was first synthesized via batch emulsifier-free emulsion polymerization, and then polyethyleneimine (PEI) was added to modify the particle surface at 25°C to prepare the positively charged PSt seed particles. Finally, the core-shell PSt/TiO₂ composite microspheres were obtained by adding the diluted modified PSt seed emulsion into the medium of ethanol with certain amount of tetrabutyl titanate (TBT) under neutral condition. Influence of PEI amount on zeta potential of PSt seed emulsion, and influences of reaction time, addition models and EtOH/H₂O mass ratio on the morphology of PSt/TiO₂ composite microspheres were investigated. Results showed that zeta potential of PSt seed emulsion increased with the increase of PEI amount, and reached its optimum value of 38.3 mV from -40.3 mV when the amount of PEI was increased to 15 wt% of PSt seed weight. In the preparation of core-shell PSt/TiO₂ composite microspheres, the encapsulation ratio of TiO₂ onto the modified PSt particles increased with the increasing reaction time, and a maximum value of 90.2% achieved when the reaction time prolonged to 7 h. With the decrease of EtOH/H₂O, the number of TiO₂ nanoparticles absorbed onto the composite microspheres decreased, and the uniform core-shell PSt/TiO₂ composite microspheres with the shell thickness of about 29 nm were obtained in the medium with EtOH/H₂O mass ratio of 100/6.0.

Keywords Composite microspheres, Surface modification, PSt/TiO₂, Zeta potential, Morphology