

Pickering 细乳液法制备无机聚合物复合中空微球

何 彬 张建安* 吴明元 吴庆云 杨建军

(安徽大学化学化工学院,安徽省绿色高分子材料重点实验室,合肥 230601)

摘 要 采用有机胺催化水解正硅酸乙酯生成 SiO_2 纳米粒子,经硅烷偶联剂改性后,获得了两亲性的 SiO_2 纳米粒子。以其作为 Pickering 乳化剂,成功制备了稳定的 Pickering 细乳液并合成了无机聚合物复合中空微球。通过红外光谱、透射电镜、扫描电镜和热重分析等测试手段对复合中空微球进行了表征。结果表明:引发剂为偶氮二异庚腈、交联剂用量为 0.2% 时合成了直径在 $1.5\sim 2\mu\text{m}$ 之间的复合中空微球。采用低温引发剂有利于合成均一粒径的中空微球;交联剂的用量能够改变微球的粒径大小;不同的单体类型会影响微球的粒径分布。

关键词 Pickering 细乳液,纳米 SiO_2 ,聚合物中空微球,复合材料

Synthesis of inorganic polymer composite hollow microsphere via Pickering miniemulsion polymerization

He Bin Zhang Jianan Wu Mingyuan Wu Qingyun Yang Jianjun

(School of Chemistry and Chemical Engineering & Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract Amphiphilic silica nanoparticles were prepared by organic amine-catalyzed hydrolysis of TEOS and in-situ surface modification used silane coupling agent. Stable Pickering miniemulsion was prepared by using the as-prepared SiO_2 nanoparticles as Pickering emulsifier. Inorganic polymer composite hollow microspheres were successfully synthesized. The products were characterized by fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the microspheres with diameter between $1.5\sim 2\mu\text{m}$ were successfully synthesized when the initiator was 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) and the amount of crosslinking agent was 0.2%. The low temperature initiator was favorable for the synthesis of hollow microspheres with uniform particle size. The amount of cross-linking agent had effect on the particle size of microspheres. Different monomer types also affected the particle size distribution of the as-prepared microspheres.

Key words Pickering miniemulsion, SiO_2 nanoparticle, polymer hollow microsphere, composite

无机聚合物复合中空微球兼备有机组分和无机组分的优点,同时中空结构具有低密度、高比表面积、较大的负载空间和包裹效应功能化等特点。因此,无机聚合物复合中空微球在药物封装^[1]、高效催化^[2]、涂料^[3]和反应容器^[4]等领域有着广泛的应用。

聚合物中空微球可以采用悬浮聚合^[5]、乳液聚合^[6]、模板法^[7]和自组合法^[8]等方法合成。Pickering 乳液法以固体粒子取代有机小分子化合物作为乳化剂,乳液具有相对较窄的粒度分布。这种聚合

方法具有低毒性和低成本的优势,可以减少副产品或不必要的污染物,对环境友好。Binks 等^[9]对超细固体颗粒稳定乳液液滴的机理进行了详细的研究,为制备稳定的 Pickering 乳液提供了方向。Zhang 等^[10]采用改性后的纳米 SiO_2 作为稳定剂制备了不同结构的聚苯乙烯微球。Pan 等^[11]将凹凸棒石(ATP)颗粒作为稳定剂成功合成了一种双壳层的磁性中空复合微球,该微球能够有效地识别并吸收 λ -氯氟氰菊酯。

Pickering 细乳液聚合法同时具有 Pickering 乳

基金项目:安徽省自然科学基金(1408085MKL19)

作者简介:何彬(1992-),男,硕士研究生,主要从事细乳液聚合的研究。

联系人:张建安(1974-),男,博士,副教授,从事无机聚合物复合材料的研究。

液聚合中以超细固体颗粒代替传统的表面活性剂来稳定乳液和细乳液聚合液滴成核机理的特点。该方法可以比较容易控制中空微球的形貌、壳层厚度及内部封装物质的含量。本研究通过滴加三乙胺水解正硅酸乙酯并同时使用硅烷偶联剂改性合成纳米 SiO_2 , 以其作为乳化剂制备了 Pickering 细乳液, 一步合成无机聚合物复合中空微球, 从而大大简化了操作步骤。

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯腈(AN, 分析纯), 天津市大茂化学试剂厂; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、正硅酸乙酯(TEOS)、十六烷(HD)、偶氮二异丁腈(AIBN), 均为分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 硅烷偶联剂 KH570(MPS)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTA), 均为分析纯, 阿拉丁化学试剂公司; 偶氮二异庚腈(ABVN, 分析纯), 北京百灵威科技有限公司; 三乙胺(TEA, 分析纯), 上海金山亭新化工试剂厂; 异辛烷(分析纯), 天津市博迪化工有限公司; 氯化钠(NaCl , 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 亚硝酸钠(NaNO_2 , 分析纯), 上海苏懿化学试剂有限公司。

1.2 复合中空微球的细乳液制备

不同的聚合物具有不同的极性和玻璃化转变温度, 通过单体的选择, 可以制备出不同性能的无机聚合物中空微球, 这决定了其在不同领域的应用。由于 AN 单体在水相中具有较高的溶解度($7.45\text{g}/100\text{mL}$, 20°C), 因此在水相中加入 NaNO_2 作为还原剂, 抑制其在水相中的成核增长。取 0.4g NaCl 、 0.4g NaNO_2 溶于 75g 去离子水中, 搅拌 15min 混合均匀作为聚合反应的水相。称取 7g AN、 3g MMA、 0.02g TMPTA、 0.2g ABVN、 5g TEOS、 1g MPS、 0.8g HD 和 3g 异辛烷搅拌 20min 混合均匀作为油相。将油相缓慢加入到水相中, 搅拌混合后滴加三乙胺溶液(1g TEA/ 5g H_2O), 滴加完成后继续搅拌 30min 得到单体预乳液。将预乳液在冰水浴下使用高剪切乳化机以 $19000\text{r}/\text{min}$ 均质乳化 5min 。将细乳液倒入反应釜中, 密封后通氮气 15min , 升温至 48°C 反应 12h 后降温出料得到 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球复合微球。

采用同样的工艺流程, 分别选择 MMA(10g) 和混合单体(10g , 其中 AN:BA = 7:3, 质量比), 经聚合反应分别得到 $\text{SiO}_2/\text{聚甲基丙烯酸甲酯}(\text{SiO}_2/$

PMMA) 中空微球和 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-BA})$ 中空微球。

1.3 测试与表征

采用激光粒度仪(S3500 型, 美国 Microtrac 公司)测试样品的粒径分布范围; 采用傅里叶红外显微联机系统(FT-IR, VERTEX80 + HYPERION2000 型, 德国布鲁克公司)来检测样品的结构; 采用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型, 日本电子株式会社公司)及扫描式电子显微镜(SEM, S-4800 型, 日本日立公司)观察样品颗粒的形态和粒径; 采用同步热分析仪(TG/DTG, 449F3 型, 德国耐驰公司)考察样品的热分解情况。

2 结果与讨论

2.1 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的形成原理

$\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的形成原理为: 将水相和油相混合搅拌后形成水包油的混合相。在剧烈搅拌下滴加三乙胺, 碱性条件下 TEOS 水解生成的 SiO_2 纳米粒子和油相中的硅烷偶联剂反应得到改性的纳米 SiO_2 粒子, 从而改善粒子的亲水亲油平衡。均质乳化过后, 获得纳米 SiO_2 粒子稳定的 Pickering 细乳液, 油相中加入的助乳化剂 HD 同时也能帮助油相液滴的稳定。当单体聚合反应后, 由于聚合物与异辛烷之间不相容, 异辛烷受到挤压在细乳液液滴中心形成了液体核, 通过 TMPTA 的交联作用, 形成了 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球。

2.2 MPS 改性纳米 SiO_2 的合成

采用有机胺催化 TEOS 水解生成纳米 SiO_2 粒子, 林建^[12]研究发现 TEOS 在碱性条件下水解会较完全, 水解的产物会在多维方向上同时进行, 进而形成球形结构。通过将 TEOS 分散在大量的水中使其浓度较低, 缓慢的滴加三乙胺并剧烈搅拌保证水解和聚合速率适当, 防止生成的颗粒聚集, 而体系中的 MPS 会和生成的纳米 SiO_2 粒子反应终止粒子的进一步增长, 从而降低粒子之间的团聚。通过实验优化, 制备的纳米 SiO_2 粒子的平均粒径为 20nm , 粒度多分散指数(PDI)为 0.15 。

2.3 FT-IR 分析

图 1 为 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的 FT-IR 谱图。由图可知, 3443cm^{-1} 处为 SiO_2 微球表面以及中空微球吸附水的羟基峰。 2928 和 2858cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动峰, 1445cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰, 1384cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的对称变形振动特征吸收峰, 这些特征峰

对应 P(AN-co-MMA) 中 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰。2240 cm^{-1} 处为 $-\text{CN}$ 的特征吸收峰。1096 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动吸收峰, 468 和 800 cm^{-1} 处分别为 $\text{Si}-\text{O}$ 的对称和不对称伸缩振动峰, 这些特征峰表明 SiO_2 粒子的生成。1733 cm^{-1} 处为酯上 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 1262 和 1200 cm^{-1} 处为酯上 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动峰。3100~3000 cm^{-1} 处没有 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 表明 $\text{C}=\text{C}$ 双键间的聚合较为完全。

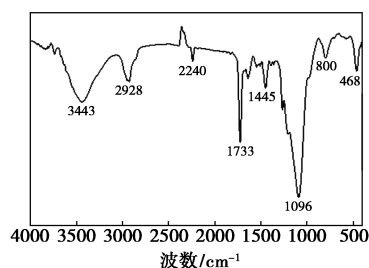


图 1 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的 FT-IR 谱图

2.4 TG/DTG 分析

$\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的 TG/DTG 曲线如图 2 所示。由图可知, 160~220 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 中空微球大量失重, 失重率约为 17%, 这是由于中空微球破裂, 内部的异辛烷挥发造成的, 表明中空微球的密封性非常好, 表现出对惰性物质具有良好的包覆性。在 300~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 失重是聚合物受热导致交联结构及分子断裂, 聚合物大量分解, 失重率约为 30%。DTG 曲线也显示了 188 和 351 $^{\circ}\text{C}$ 两个峰值温度。在 450~800 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的缓慢失重是 P(AN-co-MMA) 逐渐发生碳化的过程, 最终未分解的残留碳化物和 SiO_2 总含量约为 29.2%。

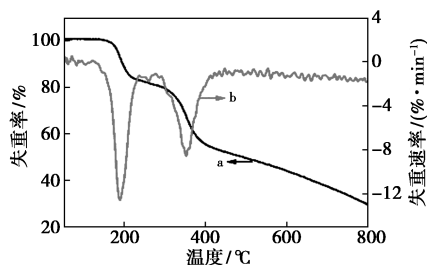


图 2 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的 TG(a) 和 DTG(b) 曲线图

2.5 形貌分析

2.5.1 不同引发剂对 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球形貌的影响

PAN 具有很好的气密性能, 制备的 PAN 中空微球可以用于热膨胀微球, 为了调节其热膨胀性能,

一般是加入 MMA 作为共聚单体, 改善其玻璃化转变温度和表面性能。图 3 为 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-BA})$ 中空微球的 TEM 和 SEM 图。由图 3(a) 可知, 复合微球崎岖不平的表面形貌表明微球是由一层致密的纳米 SiO_2 粒子包覆, 直径在 1.5~2 μm 之间。图 3(a) 中的插图为其 TEM 图, 显示复合微球具有明显的中空结构, 壁厚约为 0.3 μm , 表明成功合成了分散良好、尺寸较均匀的中空微球。由图 3(b) 可知, 复合微球的直径集中在 1~3 μm 之间, 同时还有少量直径较大的微球, 原因是温度升高会导致在聚合过程中粒子聚集, 乳液的稳定性变差, 表明在此条件下聚合体系不够稳定。

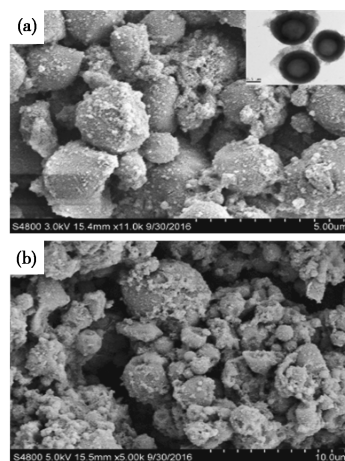


图 3 不同引发剂体系下 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的 SEM 图

[(a) ABVN; (b) AIBN; 图(a)插图为 TEM 图]

2.5.2 交联剂的用量对 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球形貌的影响

图 4 是以 ABVN 为引发剂, 采用不同用量的交联剂在 16000r/min 下均质乳化制备的复合中空微

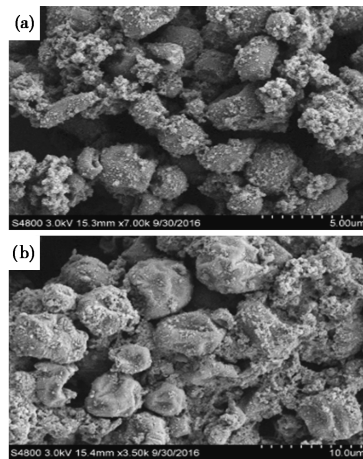


图 4 0.2%(a) 和 2%(b) 交联剂用量下 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-MMA})$ 中空微球的 SEM 图

球的 SEM 图。图 4(a) 为 0.2% 交联剂(相对于单体油相,下同)用量合成的复合微球,其直径在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间,部分形貌呈凹瘪状。图 4(b) 为 2% 交联剂用量合成的复合微球,其直径在 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间,采用 2% 交联剂合成的复合微球表面的褶皱更多,粒径更大,因为随着交联度的增大,在形成过程中交联剂用量较少的微球容易被物理剪切成更微小的颗粒。

2.5.3 不同单体类型对 SiO_2/PMMA 和 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-BA})$ 中空微球形貌的影响

图 5 为 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-BA})$ 和 SiO_2/PMMA 中空微球的 SEM 图。由图 5(a) 可知, $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-BA})$ 中空微球的直径集中在 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间,并且有个别直径较大的微球,表面附着较多不规则聚合物。相较于图 3(b), $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-BA})$ 中空微球的形貌不规整,原因可能是由于 BA 的链段较长,在同 AN 均聚时空间位阻更大,均聚的效果变差,聚合物分布不均导致。由图 5(b) 可知, SiO_2/PMMA 中空微球的直径集中在 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 之间,部分形貌呈凹瘪状,微球表面较为干净,表明采用 MMA 合成的 SiO_2/PMMA 中空微球具有较好的效果。

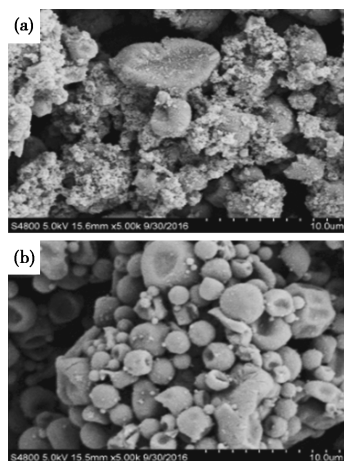


图 5 $\text{SiO}_2/\text{P}(\text{AN-co-BA})$ (a) 和 SiO_2/PMMA 中空微球(b)的 SEM 图

3 结论

利用有机胺催化水解 TEOS 生成 SiO_2 纳米粒子,同时经过 MPS 改性后作为乳化剂使用,可以形成稳定的“水包油”型乳液并成功合成了无机聚合物复合中空微球。不同种类的引发剂、交联剂的用量、单体组成对复合中空微球的形貌有一定的影响。低

温引发剂、较低的交联剂用量有利于合成分散良好、尺寸均匀的复合中空微球。

参考文献

- [1] Mu B, Shen R, Liu P. Crosslinked polymeric nanocapsules from polymer brushes grafted silica nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 74(2): 511-515.
- [2] Morris C A, Anderson M L, Stroud R M, et al. Silica sol as a nanoglue: flexible synthesis of composite aerogels[J]. Science, 1999, 284(5414): 622-624.
- [3] Rabiei A, O'Neill A T. A study on processing of a composite metal foam via casting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 404(1): 159-164.
- [4] Lu Y, Proch S, Schrunner M, et al. Thermosensitive core-shell microgel as a “nanoreactor” for catalytic active metal nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(23): 3955-3961.
- [5] Okubo M, Konishi Y, Minami H. Aqueous polymer dispersions[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2004, 54-59.
- [6] Yang S, Liu H, Zhang Z. Fabrication of novel multihollow superparamagnetic magnetite/polystyrene nanocomposite microspheres via water-in-oil-in-water double emulsions[J]. Langmuir, 2008, 24(18): 10395-10401.
- [7] Liu Y L, Wu Y H, Tsai W B, et al. Core-shell silica@chitosan nanoparticles and hollow chitosan nanospheres using silica nanoparticles as templates: preparation and ultrasound bubble application[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(2): 770-774.
- [8] Opsteen J A, Cornelissen J J, Van Hest J C. Block copolymer vesicles[J]. Pure and Applied Chemistry, 2004, 76(7-8): 1309-1319.
- [9] Binks B P, Philip J, Rodrigues J A. Inversion of silica-stabilized emulsions induced by particle concentration[J]. Langmuir, 2005, 21(8): 3296-3302.
- [10] Zhang K, Wu W, Meng H, et al. Pickering emulsion polymerization: preparation of polystyrene/nano- SiO_2 composite microspheres with core-shell structure[J]. Powder Technology, 2009, 190(3): 393-400.
- [11] Pan J, Li L, Hang H, et al. Fabrication and evaluation of magnetic/hollow double-shelled imprinted sorbents formed by Pickering emulsion polymerization[J]. Langmuir, 2013, 29(25): 8170-8178.
- [12] 林健. 催化剂对正硅酸乙酯水解-聚合机理的影响[J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 363-369.

收稿日期: 2016-11-10