

P(St-co-AA) 聚合物模板法制备中空 SiO₂ 微球研究

张 翠 谈梦婷 杨万泰 石 艳*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要 以无皂乳液聚合法制备的苯乙烯(St)和丙烯酸(AA)阴离子型无规共聚物[P(St-co-AA)]微球为模板, 不经过分离和离心、表面改性等任何后处理过程, 采用溶胶-凝胶方法直接进行二氧化硅(SiO₂)包覆, 成功制得中空 SiO₂ 微球。探究了氨水用量、正硅酸乙酯(TEOS)用量以及不同 AA 用量对中空 SiO₂ 微球的影响, 并对制得的 SiO₂ 微球进行了表征。研究表明, 制得的中空 SiO₂ 微球分散性优异, 体系中无 SiO₂ 实心小粒子, 粒径均一, 表面形貌呈树莓状, 微球壁厚可控制在 5~30nm 范围内。

关键词 中空 SiO₂ 微球, P(St-co-AA)微球, 溶胶-凝胶法, 无皂乳液聚合

Study on preparation of hollow SiO₂ microsphere by P(St-co-AA) polymer template

Zhang Cui Tan Mengting Yang Wantai Shi Yan

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)

Abstract Anionic random copolymer microspheres [P(St-co-AA)] were synthesized by soap-free emulsion polymerization of styrene (St) and acrylic acid (AA). Then, hollow SiO₂ microspheres were fabricated by a sol-gel method using the anionic polymer microspheres as templates, in which the templates were not treated by any post-treatment processes, such as separation, centrifugation and surface modification. The effects of ammonia dosage, tetraethyl silicate (TEOS) dosage, the different amount of acrylic acid (AA) on microspheres were investigated, and the prepared microspheres were characterized. The results showed that the microspheres had excellent dispersibility, and there were no solid SiO₂ particles in the system. The microsphere size was uniform, the surface morphology was raspberry, and the wall thickness of microspheres can be controlled within the range of 5~30nm.

Key words hollow SiO₂ microsphere, P(St-co-AA) microsphere, sol-gel method, soap-free emulsion polymerization

中空微球因具备高的比表面积、高表面渗透性、高机械稳定性和低密度等优点, 广泛应用于催化、吸附、储能、控制药物释放和传感器等领域^[1]。其中, 中空二氧化硅(SiO₂)微球因具有熔点高、稳定性好、比表面积大和无毒等特点, 可用于轻质填料、耐火材料、药物缓释、疾病诊治和蛋白质分离等领域^[2-3]。

制备中空 SiO₂ 微球最常用的方法是硬模板法。该法以无机纳米粒子、聚合物微球和生物材料等为模板, 先在模板表面包覆 SiO₂ 壳层形成复合微球, 然后再通过溶剂溶解或煅烧的方法去除模板得到中空微球^[4]。聚合物模板主要有聚苯乙烯(PS)微球

类阳离子型聚合物模板。Deng 等^[5]采用分散聚合进行阳离子单体 β -(甲基丙烯酰基)乙基三甲基氯化铵(MTC)和苯乙烯共聚, 得到了表面带正电荷的聚合物微球, 以其为模板、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、氨水为催化剂, 制得中空 SiO₂ 微球。

魏英美^[6]采用带负电的 PS 微球为模板, 采用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 PS 微球改性, 采用溶胶-凝胶法制备了 PS/CTAB-SiO₂ 核壳结构微球, 煅烧去除 PS 和 CTAB, 得到纳米孔中空 SiO₂ 微球。段国伟等^[7]以偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)为引发剂, 聚乙烯吡咯烷酮

基金项目: 国家自然科学基金(51073010, 51373021)

作者简介: 张翠(1993-), 女, 硕士, 主要从事有机/无机纳米材料的合成研究。

联系人: 石艳(1971-), 女, 博士后, 副教授, 主要从事活性自由基聚合、大分子自组装和中空纳米材料研究。

(PVP)为稳定剂,采用无皂乳液聚合制备了阳离子型 PS 微球,并以此微球为模板,采用溶胶-凝胶法制备了 PS/SiO₂ 复合微球和中空 SiO₂ 微球。以上阳离子型的聚合物模板成球性好,尺寸均一,但是常需要特殊的表面活性剂或单体等对粒子表面进行改性,且制备包覆壳层时粒子间易发生团聚。

本研究首先采用无皂乳液聚合制备了表面带羧基的苯乙烯(St)和丙烯酸(AA)阴离子型无规共聚物[P(St-co-AA)]微球,并以此微球为模板,氨水为催化剂,TEOS 为硅源前驱体,采用溶胶-凝胶法制备了[P(St-co-AA)]/SiO₂ 核-壳型复合微球,通过溶剂溶解的方法去除模板,得到中空 SiO₂ 微球。采用无皂乳液法制得的 P(St-co-AA)聚合物模板为阴离子型模板,不需要经过分离和离心、表面改性等后处理过程,可直接进行 SiO₂ 的包覆,体系干净、微球成球性好、尺寸均一。并探究了氨水、TEOS 以及 AA 不同用量的模板对微球的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

St、AA,均为分析纯,天津复辰化学工厂;过硫酸钾(KPS)、无水乙醇、TEOS、氨水(NH₄OH, 25%)、四氢呋喃,均为分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;扫描电子显微镜(SEM, Hitachi-S4800 型)、透射电子显微镜(TEM, Hitachi-HT7700 型),日本电子株式会社;动态光散射激光粒度仪(DLS, BI-200SM 型),美国 Brookhaven 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 聚合物模板的制备

P(St-co-AA)]聚合物模板的配方见表 1。按照表 1 配方,依次称取 10g St、2g AA、90g 水加入 250mL 四口烧瓶中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌混合,打开 N₂ 排出体系中的空气约 10min;再采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)升温至 70℃。待体系温度稳定后,称取 0.1g 引发剂 KPS 用 10g 水完全溶解后加入到反应体系中引发反应,保持 70℃ 反应

8h。停止反应,冷却至室温,即可得到无规共聚物模板乳液。改变 AA 用量和 KPS 用量,制得不同粒径的 P(St-co-AA)聚合物模板,分别记为模板 M1、模板 M2、模板 M3 和模板 M4。

表 1 P(St-co-AA)]聚合物模板的配方

模板	St/ g	AA/ g	水/ g	KPS/ g	粒径/ nm	多分散性 指数(PDI)
M1	10	2.0	100	0.13	138	0.006
M2	10	2.0	100	0.10	220	0.090
M3	10	1.0	100	0.13	170	0.079
M4	10	0.5	100	0.10	236	0.170

1.2.2 中空 SiO₂ 微球的制备

称取 2g 制得的 P(St-co-AA)聚合物模板,加至 100mL 锥形瓶中,加入 60mL 无水乙醇,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌分散 30min;称取一定量氨水用 10mL 无水乙醇稀释后滴加到锥形瓶中,搅拌分散 1h;称取一定量的 TEOS 用 10mL 无水乙醇稀释后滴加到锥形瓶中,室温下搅拌反应 12h,停止反应。将所得乳液采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心分离,用无水乙醇洗涤 3 次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥得到[P(St-co-AA)]/SiO₂ 核-壳型复合微球。将所得复合微球用四氢呋喃溶解去除聚合物模板,采用 3 次醇洗、离心,干燥后,即制得中空 SiO₂ 微球。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜[(SEM, Hitachi-S4800 型)、透射电子显微镜(TEM, Hitachi-HT7700 型),日本电子株式会社]对 P(St-co-AA)聚合物模板、中空 SiO₂ 微球的形貌进行表征。采用动态光散射激光粒度仪(DLS, BI-200SM 型,美国 Brookhaven 公司)对样品粒子的尺寸和分散程度进行表征。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

引发剂 KPS 用量、单体用量和溶剂极性等都会对 P(St-co-AA)聚合物模板的粒径产生影响。模板 M1 的 SEM 图见图 1。从图可以看出,模板 M1 表面光滑,成球性好。这是因为模板 M1 中 AA 用量和引发剂用量最多,多分散性指数最小为 0.006,模板粒径最小为 138nm,粒子尺寸均一性增加^[8]。

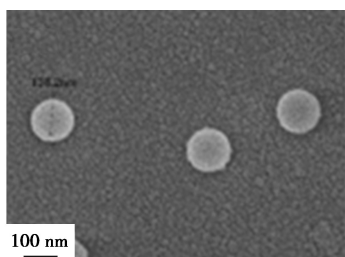
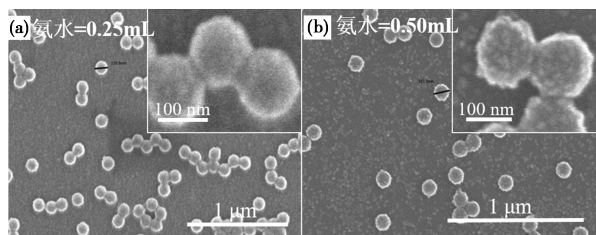


图1 模板 M1 的 SEM 图

2.2 氨水用量对中空 SiO₂ 微球形貌的影响

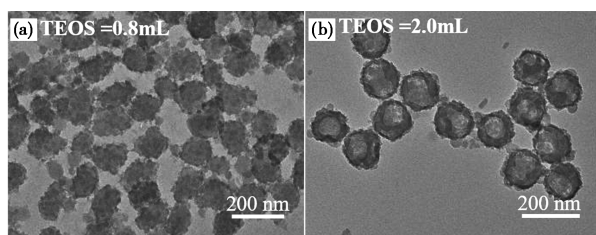
在模板 M1 条件下,氨水用量不同制备的中空 SiO₂ 微球的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出,在氨水用量为 0.25mL 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球较软,粒子之间发生了轻微的粘连,体系分散性变差。从图 2(b)可以看出,在氨水用量为 0.50mL 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球表面更粗糙,这是因为随着氨水用量的增加,加速了 TEOS 的水解,使得中空 SiO₂ 微球表面的 SiO₂ 粒子变大,因此中空 SiO₂ 微球变粗糙,同时分散性变好。

图2 氨水用量不同制备的中空 SiO₂ 微球的 SEM 图

[(a)氨水=0.25mL;(b)氨水=0.50mL]

2.3 TEOS 用量对中空 SiO₂ 微球壁厚的影响

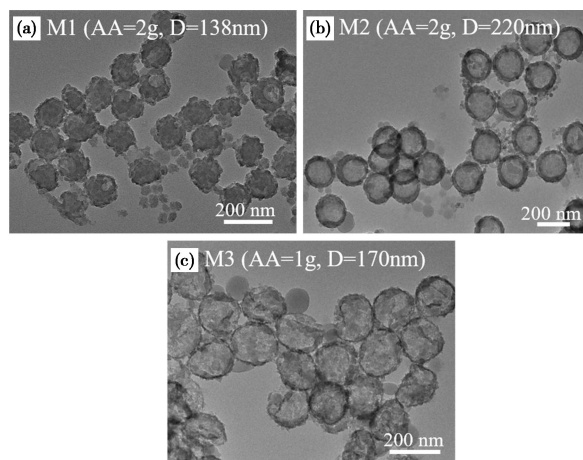
TEOS 用量对中空 SiO₂ 微球的形成和壁厚有十分重要的影响。在模板为 M1 条件下,TEOS 用量不同制备的中空 SiO₂ 微球的 TEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,在 TEOS 用量为 0.8mL 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球的壁厚为 5nm,粒子易破碎、变形。从图 3(b)可以看出,在 TEOS 用量为 2.0mL 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球的壁厚增加至 20nm,但 SiO₂ 壳层上的 SiO₂ 实心小粒子比较大,微球比较粗糙。研究结果表明,通过改变 TEOS 用量来控制中空 SiO₂ 微球的壁厚。

图3 TEOS 用量不同制备的中空 SiO₂ 微球的 TEM 图

[(a)TEOS=0.8mL;(b)TEOS=2.0mL]

2.4 模板及对中空 SiO₂ 微球的影响

不同模板制备的中空 SiO₂ 微球的 TEM 图见图 4。从图 4(a)可以看出,在模板 M1 中 AA 用量较高为 2g 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球的壁厚较厚为 13nm;从图 4(c)可以看出,在模板 M3 中 AA 用量较低为 1g 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球的壁厚较薄约 8nm,研究结果表明,由于模板中 AA 用量较多,模板表面的一COOH 基团较多,一COOH 与 SiO₂ 粒子上的一OH 发生作用,有利于 SiO₂ 粒子在模板表面沉积,使中空 SiO₂ 微球的壁厚增加。

图4 不同模板制备的中空 SiO₂ 微球的 TEM 图

[(a)M1(AA=2g,D=139nm);(b)M2(AA=2g,D=220nm);

(c)M3(AA=1g,D=170nm)]

综上所述,在模板 AA 用量为 2g,TEOS 用量为 1.5mL,KPS 用量为 0.13g,制得的模板 M1 的粒径为 138nm 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球的壁厚为 13nm,在模板 AA 用量为 2g,TEOS 用量为 1.5mL,KPS 用量为 0.10g 的模板 M2 的粒径为 220nm 条件下,制得的中空 SiO₂ 微球的壁厚为 30nm。研究结果表明,中空 SiO₂ 微球的粒径总体上是由模板粒径决定的,随着模板粒径增大,中空 SiO₂ 微球的壁厚也呈增大态势。在相同条件下,中空 SiO₂ 微球的粒径小则比表面积大,小粒径模板包覆的 SiO₂ 少,所以中空 SiO₂ 微球的壁厚。

3 结论

采用无皂乳液聚合法制得 P(St-co-AA)聚合物模板,不经过分离和离心、表面改性等任何后处理过程,采用溶胶-凝胶法直接进行 SiO₂ 包覆,成功制得中空 SiO₂ 微球,此工艺方便简单,制得的中空 SiO₂ 微球分散性好、粒径均一、不含 SiO₂ 实心粒子,微球

(下转第 66 页)