

无皂乳液聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯包覆厚度可控的纳米核-壳二氧化硅微球

方建勇, 刘晓丽, 路子阳, 赵春山, 高歌, 杨文胜, 刘凤岐
(吉林大学化学学院, 长春 130012)

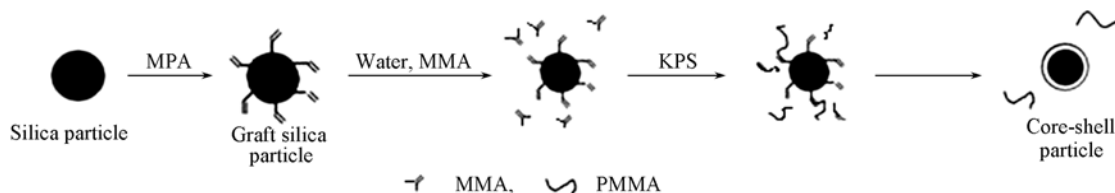
摘要 用改进的 Stöber 法和无皂乳液聚合法制备窄分布的二氧化硅/PMMA 核-壳纳米微球. 用改进的 Stöber 法将 3-乙氧基甲基丙基硅烷 (MPS) 修饰在纳米的二氧化硅表面后, 用无皂乳液聚合法制备核-壳纳米微球. 该法简单有效且得到厚度均匀的聚合物包覆层. 随着单体 MMA 用量的增加, 用动态光散射法测量, PMMA 壳层的厚度从 6.4 nm 增加到 96.3 nm. 热重分析表明, PMMA 的含量从 22.25% 增加到 93.41%. 扫描电子显微镜和透射电子显微镜结果表明, 得到的是包覆良好、表面光滑的核-壳无机/聚合物纳米微球.

关键词 无皂乳液聚合; 纳米二氧化硅; 核-壳包覆; 聚甲基丙烯酸甲酯

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)10-2079-04

聚合物包覆的无机纳米核-壳复合微球由于其结合了无机物和聚合物的性能, 在机械、化学、光学、电磁学性能等方面具有许多独特的优点^[1-4]. 人们已用各种物理和化学手段进行制备和应用研究^[5-14]. 将粒径分布均匀的无机纳米粒子表面包覆上一层均一、表面光滑、厚度可控的聚合物, 则可以兼备窄分布粒子和核-壳包覆材料的优点. 将聚合物包覆到二氧化硅纳米粒子上得到改性产品, 引起人们的极大兴趣. Stöber 等^[15]在乙醇溶液中利用碱催化制备窄分布二氧化硅纳米粒子后, 人们很容易制备预期大小、窄分布的二氧化硅纳米粒子及二氧化硅/聚合物核-壳微球. Bourgeat-Lami 等^[5]利用阳离子引发剂 (AIBA), 在极性溶剂乙醇中, 以 NP30 作表面活性剂, 用分散聚合方法实现了 PMMA 对表面改性二氧化硅微粒的包覆. Zhang 等^[6]用常规乳液聚合, 以 SDBS 作乳化剂, 将 PS 和 PMMA 分别包覆到表面接枝了 MPS 的二氧化硅微球上. Perruchot 等^[12]用 ATRP 法将 PMMA 包覆到二氧化硅粒子上, 得到窄分布的无机/聚合物纳米微球. Ding 等^[7]利用乳液聚合的方法将 PS 和 PMMA 分别包覆到表面用油酸接枝的二氧化硅纳米粒子上, 每个复合粒子包覆了一个到数个二氧化硅粒子. Liu 等^[14]在极性溶剂乙腈中, 以 AIBN 为引发剂, 分别得到 PDVB 和 PEGDMA 包覆的改性二氧化硅粒子.

无皂乳液聚合利用水作为分散介质, 不使用乳化剂, 具有环境友好的特点. 通过改变聚合的条件和聚合单体的用量, 可以控制聚合物微球的粒径, 得到的聚合物微球表面洁净光滑, 粒径均匀. 利用无皂乳液聚合方法, 将聚合物沉积到无机粒子上形成包覆, 具有良好的应用前景. 本文采用改进的 Stöber 方法, 取窄分布二氧化硅纳米粒子表面接枝一层可以和其它有机单体进行聚合反应的官能团, 然后利用无皂乳液聚合, 将 MMA 聚合到无机纳米粒子的表面对其进行包覆, 得到了包覆均匀, 包覆层厚度在 6.4 ~ 96.3 nm 之间可控, 表面洁净的窄分布有机-无机纳米复合微球, 合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthesis routes for silica/PMMA core-shell particle

收稿日期: 2008-03-27.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20274014) 资助.

联系人简介: 刘凤岐, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子凝聚态物理和功能材料的研究. E-mail: liufengqi@jlu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯 (TEOS), 化学纯, 天津天泰精细化学品有限公司; 无水乙醇 (EtOH), 化学纯, 北京化工厂; 3-乙氧基甲基丙烯酸丙基硅烷 (MPS), Acros 公司; 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 分析纯, 天津市化学试剂二厂, 经减压蒸馏除去阻聚剂后放置在冰箱中备用; 过硫酸钾 (KPS), 分析纯, 北京化工厂, 实验用水皆为去离子水.

JEM-200C_x 透射电子显微镜 (TEM), 加速电压为 200 kV, 将样品直接滴加到铜网上观察. SHIMADZU SSX-550 SUPERSCAN 扫描电子显微镜 (SEM), 样品表面经喷金处理后观察. Nicolet Avatar 360 型红外光谱仪 (FTIR), 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, KBr 压片. Brookhaven 公司的 ZetaPlus 型激光散射粒度仪. PerkinElmer Pyris 1 TGA 型热分析仪, 将 SiO_2/PMMA 核-壳微球乳液在 $8000g$ 下离心, 然后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h. 在 N_2 气保护下, 由室温开始以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2 表面含可聚合官能团的窄分布二氧化硅纳米粒子的制备

表面含可聚合官能团的窄分布二氧化硅纳米粒子由改进的 Stöber 法, 用 TEOS 和 MPS 先后在乙醇中和碱性条件下控制水解制得. 在常温下将 30 mL TEOS 加入到 350 mL 无水乙醇中, 然后快速加入 30 mL 水和 12 mL 14 mol/L 氨水混合液, 以 200 r/min 的速度搅拌反应 3 h 后, 加入 0.3 mL MPS, 24 h 后将此混合液于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 旋转蒸发到一定的浓度, 在测定固含量后用去离子水调节其质量浓度到 0.1 g/mL . 用 TEM 和 DLS 测量的粒径分别为 80 和 103.4 nm.

1.3 窄分布的二氧化硅/聚甲基丙烯酸甲酯 (SiO_2/PMMA) 核-壳微球的制备

聚合反应在 N_2 气保护下进行, 在带冷凝装置的反应器中, 加入上述纳米二氧化硅粒子分散液、去离子水和 MMA 单体, 通 N_2 气, 搅拌 (300 r/min) 30 min 后开始升温, 在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时加入适量的 KPS. 恒温 6 h 后升温到 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 继续反应 30 min, 然后降温出料, 得到窄分布的 SiO_2/PMMA 核-壳微球乳液. 表 1 给出不同投料比条件下制备的核-壳微球平均粒径及复合微球中聚合物的量. 可以看到, 随着 $m(\text{MMA})/m(\text{g-silica})$ 由 1.85 增加到 18.46, 聚合物包覆的厚度由 6.4 nm 增加到 96.3 nm.

Table 1 Typical ingredient recipes of the preparation of silica/PMMA particles

Sample	$V(\text{g-silica})/$ mL ^a	$V(\text{MMA})/$ mL	$m(\text{MMA})/$ $m(\text{g-silica})$	Particle size/nm					Thickness of PMMA/nm			Mass loss (%)	
				DLS	TEM	SEM	Calcd. ^b	DPI ^c	DLS	TEM	SEM		Calcd. ^b
1	—	—	—	103.6	80.2	96.5	—	0.005	—	—	—	—	6.24
2	4.0	0.8	1.85	116.4	97.3	108.6	90.7	0.038	6.4	8.6	6.0	5.4	22.25
3	2.0	1.0	4.61	145.8	122.3	128.4	127.6	0.022	21.1	21.0	15.9	23.8	59.58
4	2.0	1.5	6.92	184.8	151.5	152.2	161.5	0.005	40.6	35.6	27.8	40.8	77.19
5	2.0	2.0	9.23	207.6	171.2	176.2	181.8	0.005	52.0	45.5	39.8	50.9	83.29
6	2.0	4.0	18.46	296.3	233.6	242.4	253.5	0.005	96.3	76.7	72.9	86.7	93.41

a. g-Silica dispersed in water with 0.1 g/mL ; b. : calculated by TGA; c. DPI characterized by DLS.

2 结果与讨论

2.1 核-壳微球的 FTIR 谱分析

图 1 为二氧化硅纳米粒子、接枝 MPS 的二氧化硅纳米粒子和包覆聚合物的核-壳纳米粒子的 IR 光谱图. 图 1 谱线 a 上, 1398 和 1639 cm^{-1} 的特征峰可以归结为 Si-O-Si 及 SiO_2 中未完全水解的乙氧基与 Si 的伸缩振动; 谱线 b 上, 1700 cm^{-1} 左右的 C=O 键振动峰表明 MPS 已接枝在二氧化硅纳米粒子上; 谱线 c 上出现 1731 cm^{-1} 的 PMMA 的 C=O 键伸缩振动峰, 2996 和 2950 cm^{-1} 的甲基 C-H 键的伸缩振动峰, 说明 MPS 已接枝到纳米粒子表面, 而 PMMA 也包覆到二氧化硅纳米粒子上.

2.2 核-壳微球的 SEM 和 TEM 分析

图 2 为聚合物包覆改性后二氧化硅微球的透射电镜 (TEM) 和扫描电镜 (SEM) 照片. 图 2 (A) 表明经 MPS 改性后的二氧化硅球形均匀, 颗粒大小约为 80 nm. 图 2 (B—F) 为聚合物包覆后所得不同投料比的核-壳复合颗粒的 TEM 照片, 可以清楚地看出复合粒子为球形核-壳结构, 浅色的聚合物包覆着深

色的 SiO_2 球核. 随着 $m(\text{MMA})/m(\text{g-silica})$ 的增加, 形成的聚合物包覆厚度明显变厚. TEM 结果表明, 聚合物壳层厚度由 8.6 nm 增加到 76.7 nm, 所有的复合颗粒中只包含一个 SiO_2 球核, 且 SiO_2 粒子位于复合微球的中央. 在图 2(A') 为 MPS 改性后二氧化硅球的扫描电镜照片. 粒子的形貌为球形均匀颗粒, 大小约为 103 nm. 图 2(B'—F') 为聚合物包覆后的核-壳复合颗粒的 SEM 照片. 所有包覆聚合物微球都是粒径大小均匀、表面光滑的球状颗粒. 由于图 2(F') 单体的质量相对于 SiO_2 微球的质量达到 18.46, 得到的粒子呈椭球形. 随着 MMA/g-silica 质量比的增加, 形成的复合粒子粒径明显变大, SEM 结果表明聚合物厚度由 6.0 nm 增加到 72.9 nm, 与用 DLS 和 TEM 得到的粒径变化规律一致.

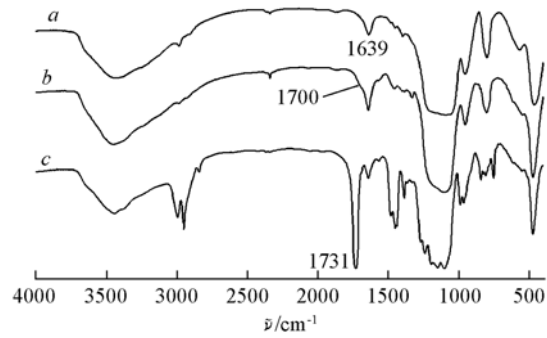


Fig. 1 FTIR spectra of silica (a), silica particles grafted by MPS (silica-MPS) (b) and SiO_2/PMMA core-shell particles (c)

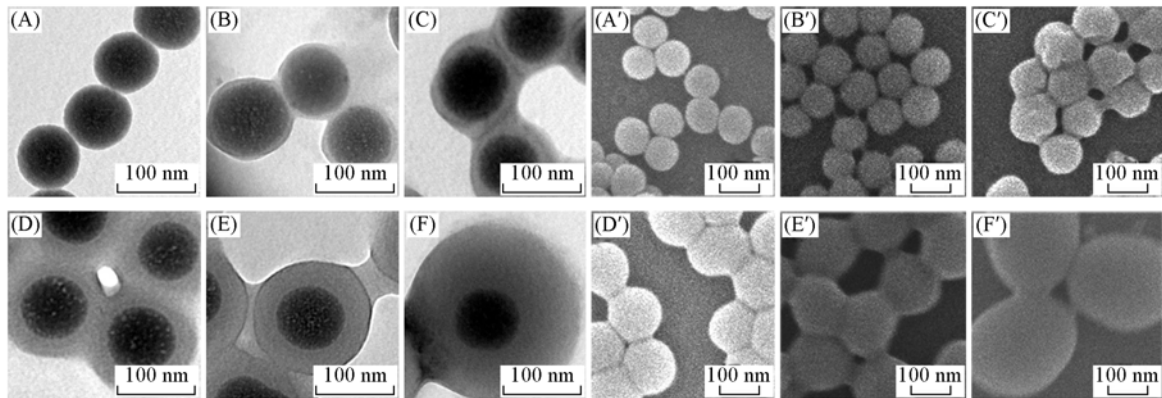


Fig. 2 TEM (A—F) and SEM (A'—F') images of the growth of SiO_2/PMMA core-shell particles

$m(\text{MMA})/m(\text{g-SiO}_2)$: (A, A') 0; (B, B') 1.85; (C, C') 4.61; (D, D') 6.92; (E, E') 9.23; (F, F') 18.46.

2.3 核-壳微球的 TGA 分析

为进一步确认在不同投料比的情况下, 聚合物对 SiO_2 的包覆具有不同的量, 用 TGA 测试经 MPS 修饰过的 SiO_2 球及不同包覆厚度的复合微球. 通过热失重曲线, 采用 Abboud 等^[16] 的方法, 由失重量计算出二氧化硅球聚合包覆后有机成分的含量. 然后根据密度法计算出 PMMA 包覆的厚度. $m_1 = (4/3)\pi r_1^3 \rho_{\text{g-silica}}$, $m_2 - m_1 = (4/3)\pi(r_2^3 - r_1^3)\rho_{\text{PMMA}}$, 式中, m_1 为 g-silica 的质量, m_2 为包覆后核-壳微球的质量, r_1 为 g-silica 的半径 (TEM 测量值 80.1 nm), r_2 为包覆后核-壳微球的半径, r_2 即为测量聚合物包覆的厚度, g-silica 的密度取近似为 2.6 g/cm^3 , PMMA 的密度取近似为 1.19 g/cm^3 . 从图 3 可以看到, 对于 MPS 修饰过的 SiO_2 球, 其失重为 6.01%, 失重温度 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, 对应 SiO_2 球表面接枝上的 MPS 及 TEOS 未完全水解的—OR 基团和 SiO_2 球表面—OH 的断裂, 而低于 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的失重则主要对应 SiO_2 球表面物理吸附的水及溶剂乙醇等. 由图 3 可见, 随聚合物包覆量的增加, 其失重也由 22.25% 增加到 93.41%. 在 $200 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的失重为 PMMA 的碳链分解温度. 随着 $m(\text{MMA})/m(\text{g-silica})$ 从 1.85 增加到 18.46, 核-壳粒子中 PMMA 的含量也从 22.25% 增加到 93.41%. 计算

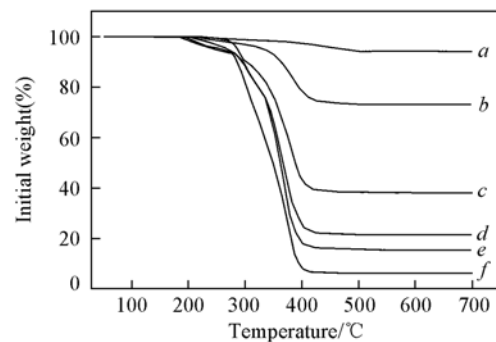


Fig. 3 TGA curves of the SiO_2/PMMA core-shell particles

$m(\text{MMA})/m(\text{g-SiO}_2)$: a. 0; b. 1.85; c. 4.64; d. 6.92; e. 9.23; f. 18.46.

结果表明,随着 $m(\text{MMA})/m(\text{g-silica})$ 的增加,复合粒子中聚合物包覆层厚度明显变厚,壳层聚合物厚度由 5.4 nm 增加到 86.7 nm,与用仪器直接观测的结果基本一致.

2.4 核-壳微球的包覆形成机理

由于 MMA 在水中的溶解度比较大,在 25 °C 时可以达到 2 g/100 mL. 我们所采用的单体浓度除样品 6 外都在 2 g/100 mL 以下,因此在包覆过程中, MMA 都是溶解在水中的. 将 SiO_2 球分散到含单体 MMA 的水中. 加热使 KPS 分解引发聚合,无机纳米粒子表面可聚合双键和附近的 MMA 单体聚合,形成聚合物包覆于纳米粒子表面. 水中溶解的 MMA 单体部分吸附溶解到纳米粒子的表面聚合物中进行聚合,部分在水中聚合形成预聚体,形成的预聚体被无机纳米粒子捕获吸收,成为该无机纳米粒子表面包覆层,以上两种行为都使得无机纳米粒子的聚合物包覆层变厚.

参 考 文 献

- [1] Caruso F. . *Advanced Materials*[J], 2001, **13**(1): 11—23
- [2] Bourgeat-Lami E. . *J. Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2002, **2**(1): 1—24
- [3] Hofman-Caris C. H. M. . *New J. Chem.* [J], 1994, **18**: 1087—1096
- [4] Caruso F. , Caruso R. A. , Möhwalde H. . *Science*[J], 1998, **282**: 1111—1114
- [5] Bourgeat-Lami E. , Lang J. , *J. Colloid Interface Sci.* [J], 1998, **197**: 293—308
- [6] Zhang K. , Zheng L. L. , Zhang X. H. , *et al.* . *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*[J], 2006, **277**(1—3): 145—150
- [7] Ding X. F. , Jiang Y. Q. , Yu K. F. , *et al.* . *Materials Letters*[J], 2004, **58**(11): 1722—1725
- [8] Percy M. J. , Michailidou V. , Armes S. P. . *Langmuir*[J], 2003, **19**(6): 2072—2079
- [9] Luna-Xavier J. L. , Guyot A. , Bourgeat-Lami E. . *J. Colloid Interface Sci.* [J], 2002, **250**(1): 82—92
- [10] ZENG Zhong(曾中), LIU Wen-Fang(刘文芳), GUO Zhao-Xia(郭朝霞), *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2005, **26**(4): 760—764
- [11] Yang Z. Z. , Zhu Y. , Qiu D. , *et al.* . *Macromolecular Rapid Commun.* [J], 2001, **22**(10): 792—796
- [12] Perruchot C. , Khan M. A. , Kamitsi A. , *et al.* . *Langmuir*[J], 2001, **17**(15): 4479—4481
- [13] Zhang Kai, Zhang X. H. , Chen H. T. , *et al.* . *Langmuir*[J], 2004, **20**: 11312—11314
- [14] Liu G. Y. , Zhang H. , Yang X. L. , *et al.* . *Polymer*[J], 2007, **48**(20): 5896—5904
- [15] Stöber W. , Fink A. . *J. Colloid Interface Sci.* [J], 1968, **26**: 62—69
- [16] Abboud M. , Turner M. , Dugute E. , *et al.* . *J. Mater. Chem.* [J], 1997, **7**: 1527—1532

Preparation of Monodisperse Silica/PMMA Core/Shell Nanoparticles with Controllable Shell Thickness by Soap-free Emulsion Polymerization

FANG Jian-Yong, LIU Xiao-Li, LU Zi-Yang, ZHAO Chun-Shan, GAO Ge,

YANG Wen-Sheng, LIU Feng-Qi*

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Monodisperse silica/PMMA core-shell nanoparticles were prepared by soap-free emulsion polymerization and the modified Stöber process. 3-Methacryloxy-propyltriethylsilane(MPS) tailored surfaces of silica can be obtained from sol-gel preparation with Stöber process. The core-shell nanoparticles prepared from the soap-free emulsion polymerization were efficiently created with a uniform polymer shell. The shell thickness of PMMA was increased from 6.4 nm to 96.3 nm as judged by dynamic light scattering with increasing the amount of the MMA monomer. Thermogravimetric analysis result indicates the mean PMMA contents of 22.25%—93.41%. The results of SEM and TEM show a well-defined core-shell morphology for the inorganic/PMMA nanoparticles.

Keywords Soap-free emulsion polymerization; Nano-silica; Core-shell encapsulation; Poly(methyl methacrylate)(PMMA) (Ed.: W, Z)