

文章编号: 1000-324X(2003)06-1293-06

核-壳式聚苯乙烯/二氧化硅复合微球及空腔硅球的制备

杨晓玲, 朱以华, 朱孟钦, 李春忠

(华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 利用层层自组装的方法制备了粒径和组成可裁剪、具有核-壳式结构的单分散聚苯乙烯(PS)/二氧化硅(SiO_2)复合微球。对复合微球进行热处理除去有机物中心, 制备出壁厚可剪裁的空腔硅球。透射电镜(TEM)照片显示二氧化硅纳米颗粒在中心外生成均匀壳层, 而煅烧后则可得到轮廓分明的球形空腔; 热重分析(TG)说明复合球体的硅含量随着所组装的纳米二氧化硅的粒径的增加而增加; 比较PS、 SiO_2 、复合球体及热处理后的粉体的红外光谱, 可分别验证二氧化硅的成功组装和热处理过程中作为中心的PS的完全去除。在吸附相同层的前提下, 随着所选用的二氧化硅纳米粒子(10nm, 20nm, 40nm)的粒径的增大, 复合微球的粒径增大, 空腔球体的壁厚增加。

关键词: 自组装; 聚苯乙烯/二氧化硅复合微球; 空腔硅球

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

1 引言

目前, 在材料科学中, 具有核-壳结构的粒子, 由于其表面性质的可剪裁性, 已经引起人们极大的兴趣^[1~3]。包裹在核外的壳能有效地改变核的性质, 使这种复合粒子表现出壳的表面性质。由包覆或以胶体粒子为模板制备的核-壳结构的粒子经常表现出独特的性质(如电学性质、光学性质、磁性、催化性质、力学性质等), 其应用也日趋广泛, 如作为光学晶体的构件、复合酶的生物催化剂、药物的载体、气相色谱的固定相、传感器材料等^[4]。而在固相或液相中合成粒径均匀的单分散空腔微球, 近年来也倍受国内外学者的关注。空腔球体, 又称空腔胶囊, 代表着一类新型的材料, 它与一般的致密球体相比较, 密度更小, 比表面积更大, 并具有独特的光化学性能^[5]。如果将一些物质装入其空腔中, 实现物质的微胶囊化。对物质微胶囊化后, 可改善其相应的使用性能, 也可提高其相应的使用效率, 如实现控制释放、增加稳定性或包裹活性物质等。因而, 空腔胶囊在临床医学、制药、材料科学和涂料工业等领域具有较高的研究价值, 其应用广泛。制备空腔微球的方法主要有喷嘴-反应器系统(喷雾干燥或热分解)和与溶胶-凝胶相结合的乳液/相分离技术, 前者通常制备微米至毫米级、表面较粗糙的空腔微球, 但喷嘴技术的局限性限制了使用范围; 后者能够制备纳米级和微米级的球体, 主要应用于陶瓷空腔球体的制备^[5]。

收稿日期: 2002-10-10, 收到修改稿日期: 2002-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(20276019); 国家863计划(2002AA302208); 上海市纳米专项资助(0243nm069); 跨世纪人才基金

作者简介: 杨晓玲(1972-), 女, 硕士研究生, 讲师。Email: yhzhu@ecust.edu.cn

近年来,越来越多的研究者将目光关注于静电自组装在核-壳式微球的制备中的应用,如制备核-壳式的二氧化硅磁球^[6]等.本文报道的是以单分散的聚苯乙烯微球为模板,利用静电自组装,合成单分散的,具有核-壳结构的聚苯乙烯/二氧化硅复合微球,并对复合微球进行热处理除去有机物中心,制备空腔硅球的方法.该方法工艺简单,不需要复杂的设备,复合微球则单分散性好,粒径及组成可控.制备出的空腔硅球基本保持了原复合微球的形貌,其内腔呈球形,空腔内径由中心模板的大小决定;壁由二氧化硅纳米粒子排列组成,其厚度可裁剪.我们以聚苯乙烯(PS)微球为模板(粒径为428nm),同时选取了三种不同粒径的二氧化硅(粒径分别为10nm, 20nm, 40nm),分别进行了复合微球的组装和空腔硅球的制备,并对结果进行了比较.

2 实验过程

2.1 核-壳式 PS/二氧化硅复合微球的制备

将1g单分散PS微球(自制)加入50mL浓度为1mg/mL聚二烯丙基二甲基氯化铵[PDADMAC, Poly(diallyldimethylammonium) Chloride](含0.5mol/L NaCl)水溶液中,超声分散,吸附20min,离心,洗涤除去未吸附的聚电解质.聚4-苯乙烯磺酸钠[PSS, Poly(sodium 4-styrenesulfonate)]的吸附与PDADMAC的吸附过程类似(1).将吸附了三层聚电解质PDADMAC/PSS/PDADMAC后的PS微球加入1mL20%的二氧化硅悬浮液(粒径分别为10nm, 20nm, 40nm, 本校材料学院提供),吸附20min.多余的二氧化硅由离心分离除去(2).重复步骤(1)、(2).实验的流程见图1.

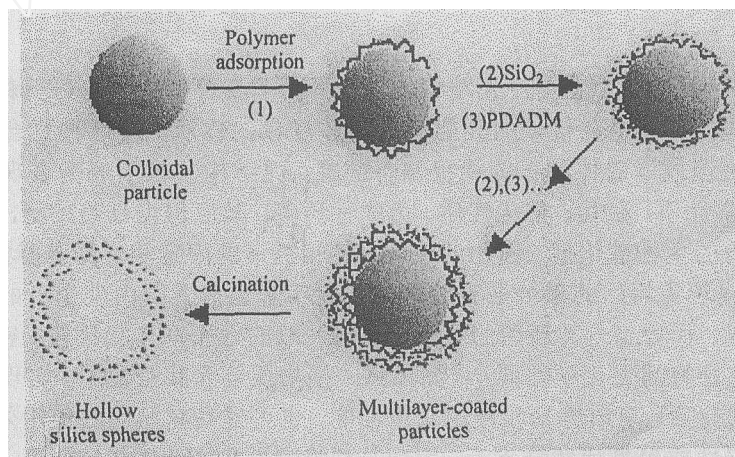


图1 PS/SiO₂复合微球及空腔SiO₂微球的制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration of procedures for preparing PS/silica hybrid spheres and hollow silica spheres

2.2 空腔硅球的制备

将制备好的核-壳式微球在可通气氛的管式炉中煅烧,升温速率为15°C/min,最高温度为500°C,然后自然冷却.热处理过程中始终通氧气.

2.3 分析测试

样品用CS500A型超声分散仪分散,用悬浮法制样,置于载膜铜网上干燥,用日本

JEOL 公司 JEM-1200EX 型透射电镜观察粒子的大小和形貌, 扫描电压为 120keV; 利用美国 Nicolet520 型 FTIR 红外光谱仪, 采用溴化钾压片的方法来测定微球的成分, 用 Mettler Toledo TGA-SDTA851^e 型热分析仪, 在氧气气氛下进行热分析.

3 结果和讨论

3.1 核-壳式聚苯乙烯/二氧化硅复合微球的制备

3.1.1 复合微球的 TEM 观察

图 2 是 PS/二氧化硅复合微球的 TEM 照片. 图 2(a) 是作为模板的 PS 微球, 如图所示, 微球粒径为 428nm, 具有较好的单分散性. 图 2(b)~(d) 分别为在 PS 微球上自组装三层 10、20、40nm SiO₂ 微球后的 TEM 照片, 粒径分别为 542、686 和 942nm. 由图可见, SiO₂ 纳米粒子均吸附在微球表面, 液相中无游离 SiO₂ 存在. 纳米 SiO₂ 在 PS 微球表面的吸附增加了表面的粗糙程度, SiO₂ 在微球表面形成了均匀的由纳米粒子组成的壳. 从图中还可看出, 随着所吸附的 SiO₂ 粒径的增加, 复合微球的直径亦增加. 直径的增长值分别为 (b) 114nm, (c) 258nm, (d) 514nm(粒径的大小由 TEM 照片量出, 取平均值). 因此, 在吸附相同层数的前提下, 随着纳米 SiO₂ 粒径的增加, 复合球体的粒径增大. 在以往的文献报道中称, 胶体表面壳层的厚度可通过调节 SiO₂ 的吸附循环次数来控制^[7]. 现在, 通过实验发现, 除这一方法外, 选择不同粒径的纳米 SiO₂ 粒子进行组装也可裁剪复合微球的壳层厚度.

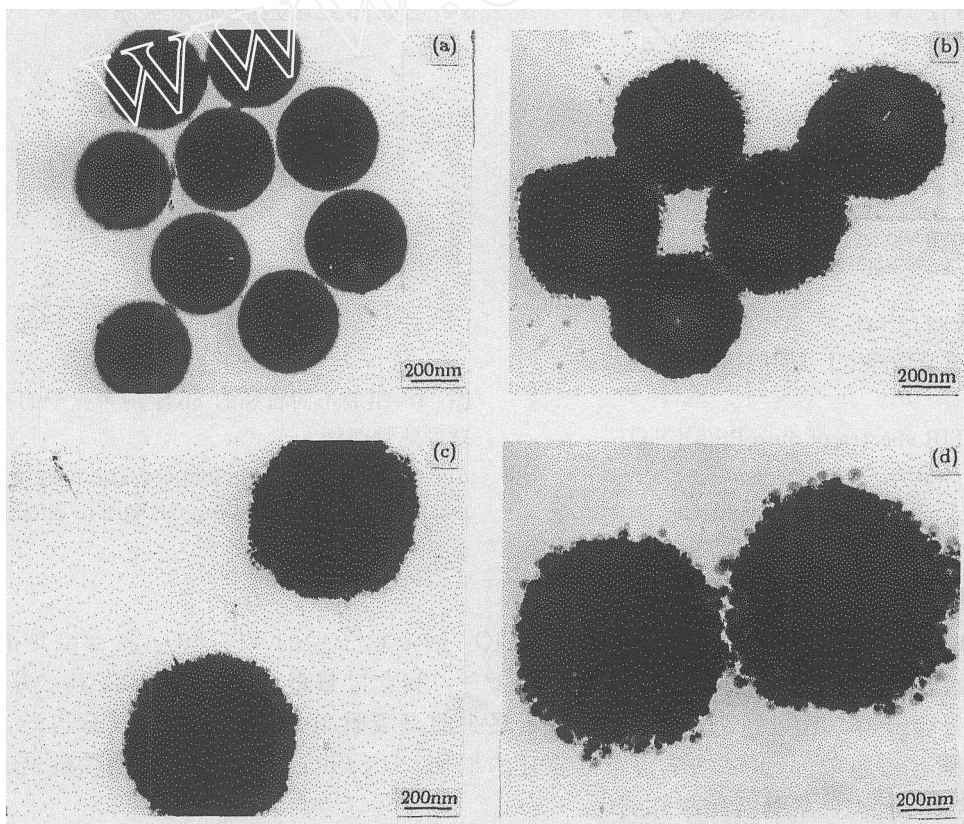


图 2 PS/SiO₂ 复合微球 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of polystyrene/silica composite microspheres

3.1.2 复合微球的红外光谱分析

图 3a~d 给出的分别是 PS 微球、SiO₂ 纳米粒子、PS/SiO₂ 复合微球和空腔硅球的红外谱图.

曲线 a 中, 3024、3060、3082 cm⁻¹ 是典型的苯环上的 C-H 的伸缩振动频率, 2942、2849 cm⁻¹ 是饱和的 CH 和 CH₂ 伸缩振动频率, 1600 cm⁻¹ 为苯环的骨架振动即环呼吸振动, 1494 cm⁻¹ 归属于苯环上 C-H 的面内伸缩振动, 1454 cm⁻¹ 为 CH₂ 的面内弯曲振动, 700、758 cm⁻¹ 为单取代苯环上的 C-H 面外振动. 与聚苯乙烯的红外特征频率一致, 证明实验中采用的模板中心是聚苯乙烯微球. 曲线 b 中, 1103.6 cm⁻¹ 的红外吸收峰主要是对应 Si-O 键的伸缩振动, 473.1 cm⁻¹ 的吸收峰是 Si-O-Si 的弯曲振动, 952.5 cm⁻¹ 的吸收峰对应的是 Si-OH 的伸缩振动, 1633.3 和 3425.7 cm⁻¹ 分别是水分子和表面羟基的特征吸收峰. 与二氧化硅的红外特征频率一致, 证明实验中所组装的是二氧化硅的粉末. 曲线 c 从直观上就可

看出是曲线 a 与曲线 b 的叠加, 二氧化硅和 PS 的特征频率在曲线中均有体现, 说明复合微球是由二氧化硅和 PS 共同组成. 曲线 d 是对复合微球高温煅烧后所得到的产品的红外谱图, 其红外吸收峰与曲线 b 的完全相同, 说明该粉末仅残留二氧化硅, 而 PS 已在热处理过程中完全除去.

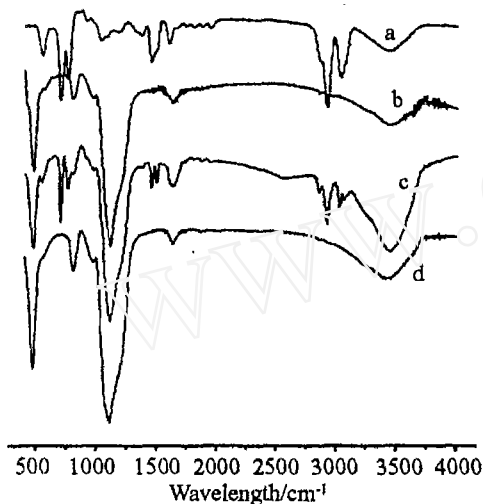


图 3 PS 微球 (a)、SiO₂ 纳米粒子 (b)、PS/SiO₂ 复合微球 (c) 及空腔微球 (d) 的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of pure PS(a), SiO₂ nanoparticles(b), PS/SiO₂ composite microspheres (c) and SiO₂ hollow spheres (d)

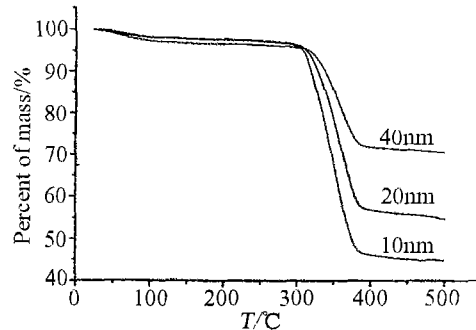


图 4 组装不同粒径的 SiO₂ 纳米粒子的复合微球的热重曲线

Fig. 4 TG curves for composite microspheres assembled with SiO₂ nanoparticles in different diameters

3.1.3 复合微球的热分析

图 4 给出的是吸附了 5 层不同粒径的 SiO₂ 纳米粒子后的 PS/SiO₂ 复合微球的热重曲线. 由图可知, 吸附 40nm 的 SiO₂ 的复合微球, 其含硅量最高, 达 70.68%; 其次是 20nm 的 SiO₂ 复合硅球, 含硅量为 54.86%; 含硅量最少的是吸附 10nm 的 SiO₂ 的复合硅球, 仅为 44.85%. 随着所组装的 SiO₂ 纳米粒子的粒径的增加, PS/SiO₂ 复合微球的硅含量呈递增的趋势. 这与 TEM 观察到的结果相符.

3.2 空腔二氧化硅微球的结构与形貌

图 5 给出的是壳层为三层 SiO₂ 纳米粒子的空腔硅球的 TEM 照片, 其中, (a) 为 10nm

的 SiO_2 , (b) 为 40nm SiO_2 . 由图 5 可见, 高温煅烧并未破坏微球的单分散性, 微球的形貌基本保持了复合球体的形貌, 球体基本无破损, 空腔清晰可见. 图 3d 的红外光谱说明, 作为中心的 PS 微球在热处理过程中已完全除去, 剩余的组分为二氧化硅, 因而空腔微球的壁是由二氧化硅纳米粒子组成的. 从而可以得出结论: 将核 - 壳式 PS/ SiO_2 复合微球热处理后即可得到空腔 SiO_2 微球.

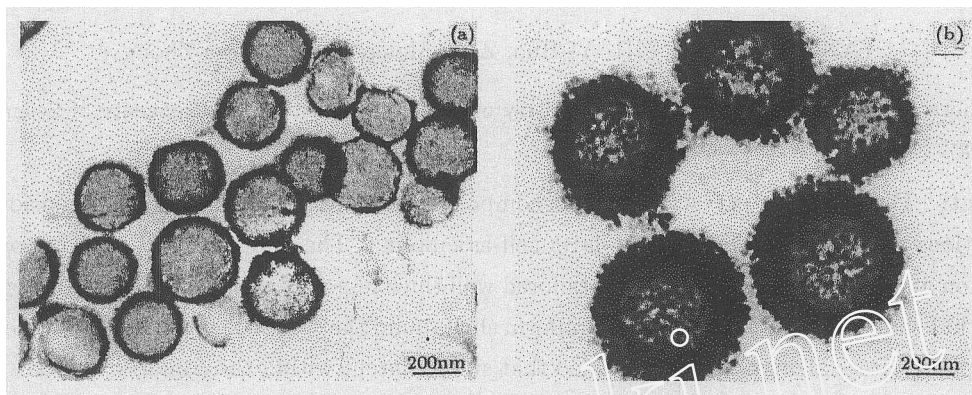


图 5 空腔 SiO_2 微球的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of hollow silica microspheres

由空腔微球的 TEM 照片还可以得出, 在吸附相同层数的前提下, 随着所选择的纳米 SiO_2 的粒径的增大, 空腔球体的壁厚增加. 这一结论可为空腔壁的裁剪提供一个新的选择. 组装的 SiO_2 粒径的不同所引起的壁厚的不同必然会导致壁的渗透性差异. 采用不同粒径纳米 SiO_2 颗粒进行自组装, 是否可以获得各种选择性渗透膜, 以满足不同领域的应用, 是一个值得探索的问题. 目前, 我们正在进行这一方面的工作.

4 结论

利用层层自组装的方法制备了具有核 - 壳式结构的单分散 PS/ 二氧化硅复合微球, 对该复合微球进行热处理则获得空腔硅球. 该方法制备出的空腔硅球单分散性好, 基本保持了原核壳式微球的形貌, 空腔轮廓分明, 空腔基本呈球形. 通过选择不同粒径的纳米 SiO_2 颗粒进行吸附, 也可裁剪空腔壁厚. 不同粒径的纳米 SiO_2 颗粒组成的空腔壁, 其渗透性等性质可能存在差异. 制备出的空腔硅球在生物医学中有一定的应用价值, 如固定化酶、药物载体、细胞分离等.

参考文献

- [1] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, *et al.* *Nature*, 1997, **389**: 447-448.
- [2] Holland B T, Blanford C A, Stein A. *Science*, 1998, **281**: 538-540.
- [3] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Science*, 1998, **282**: 1111-1113.
- [4] Caruso F, Spasova M, Susha A, *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 109-116.
- [5] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 3309-3314.
- [6] 答 鸿, 朱以华 (DA Hong, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2002, **17**(4): 867-871.

[7] Caruso H Lichtenfeld, Möhwald H, Giersig M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 8523–8524.

Preparation of Core-Shell Polystyrene/ Silica Composite Microspheres and Hollow Silica Spheres

YANG Xiao-Ling, ZHU Yi-Hua, ZHU Meng-Qin, LI Chun-Zhong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The core-shell polystyrene/silica composite microspheres with tailored dimensions and compositions were prepared by layer-by-layer self-assembling. The polymer cores were removed by calcination and hollow silica spheres with tailored wall thickness were produced. TEM photographs showed that silica nanoparticles formed a uniform shell round the core, which turned into a clear-cut hollow sphere after calcination. TG revealed that silica content within the composite microspheres increased with the assembled nano silica diameter. Both the successful assembly of SiO_2 and the complete removal of PS can be verified by FTIR comparison of PS, SiO_2 , composite microspheres and the powders after heating treatment. With the same number layers of nanoparticles adsorpted on the latex cores, the larger the selected SiO_2 nanoparticles diameter (10nm, 20nm, 40nm), the larger the composite microspheres diameter, and the thicker the hollow spheres' wall.

Key words self-assembly; PS/ SiO_2 composite microspheres; hollow silica spheres