

细乳液聚合包覆无机纳米粒子的研究进展

李淑娟, 刘祥萱, 王煊军

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

[摘要] 对国内外细乳液聚合技术包覆无机纳米粒子的研究进展进行了综述, 简单介绍了细乳液聚合的特点、细乳液聚合包覆无机纳米粒子的机理及今后的发展趋势。重点分析了超声波分散、乳化剂类型和用量、表面处理、共乳化剂、聚合温度、单体和引发剂等因素对细乳液聚合包覆无机纳米粒子的影响, 同时指出无机纳米粒子的均匀分散、制备粒径小且分布均匀的无机纳米粒子-单体细液滴是细乳液聚合包覆无机纳米粒子的关键。

[关键词] 细乳液聚合; 纳米无机粒子; 包覆

[中图分类号] TQ316.33

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0050-04

Research Progress in Miniemulsion Polymerization Coated Inorganic Nano-particles

LI Shu-juan, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun

(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

[Abstract] The research status of miniemulsion polymerization technology coated inorganic nano-particles at home and abroad were described. The characteristic of miniemulsion polymerization, the mechanism of miniemulsion polymerization coated inorganic nano-particles and the development trend for the future were simply introduced. The effect of sonic dispersion, the types and contents of surfactant, surface disposal, cosurfactant, polymerization temperature, monomer and initiator on miniemulsion polymerization coated inorganic nano-particles were analyzed. Equable separation of inorganic nano-particles, the small diameter and even distribution of inorganic nano-particles-monomer liquid dripping are the pivotal factor to coat inorganic nano-particles by miniemulsion polymerization.

[Key words] Miniemulsion polymerization; Inorganic nano-particles; Coating

0 引言

无机纳米粒子具有常规块状材料不具有的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等^[1]特点, 同时在光学、磁学、催化、增强增韧等方面也表现出了特殊的性能。但是无机纳米粒子的高比表面积和高表面能, 使其在通常条件下极易团聚, 妨碍了其优良特性的发挥, 为此, 研究无机纳米粒子的包覆, 防止团聚尤为重要。细乳液聚合既保留了常规乳液聚合的大多数优点(高聚合速度、高相对分子质量、易散热和低黏度)^[2], 又不同于常规乳液聚合中的胶束成核, 单体液滴成为主要的聚合场所, 特别适合对无机纳米粒子进行包覆研究, 因而目前作为一种新方法已经引起人们的广泛重视。但由于无机纳米粒子的团聚性及其对细乳液聚合成粒机理的复杂影响, 细乳液聚合包覆无机纳米粒子的过程中, 容易出现粒子聚集体难以分散、聚合物对无机纳米粒子包覆不完全等问题。本文将从细乳液聚合方法进行分析着手, 针对细乳液聚合包覆无机纳米粒子

的特点, 对包覆过程中的影响因素进行综述, 最后得出目前细乳液聚合包覆中存在的问题及发展趋势。

1 细乳液聚合方法

细乳液聚合是美国 Lehigh 大学的 Ugelstad、Elaasser 和 Vanderhoff 等在 1973 年首次提出来的不同于常规乳液聚合的方法^[3]。在稳定的细乳液聚合中, 单体液滴是主要的成核场所。乳胶粒的数目和尺寸主要是由聚合前液滴的数目和尺寸决定, 并在聚合过程中保持基本不变。在聚合动力学上, 细乳液聚合表现出无恒速阶段 II, 引发剂用量对聚合速度、乳胶粒的尺寸及分布的影响大大降低。

细乳液的主要组分包括连续相、分散相、乳化剂、共稳定剂和引发剂等。细乳液是热力学亚稳定体系, 必须依靠机械功克服油相内聚能和形成液滴的表面能, 使之分散在水中。在分散过程中, 液滴经受拉伸、剪切和空化作用, 发生变形和破碎, 使之构成 50~500nm^[4]的液滴, 同时分散液滴间发生碰撞聚并, 聚并速度与液滴的大小、液膜性质和碰撞频率相关, 加入乳化剂可以降低液滴聚并速率, 破碎与聚并的平衡决定了最终液滴的尺寸及分布。

[收稿日期] 2006-10-16

[作者简介] 李淑娟(1979-), 女, 河北衡水人, 在读博士, 研究方向为无机纳米粒子的表面改性。

2 细乳液聚合包覆无机纳米粒子的特点

与常规细乳液聚合相比,由于无机纳米粒子的存在,纳米粒子与粒子之间、纳米粒子与单体之间、粒子与乳化剂之间以及粒子与引发剂之间的相互作用,使得细乳液聚合包覆无机纳米粒子的成核机理极其复杂。理论上,细乳液聚合包覆无机纳米粒子单体液滴是主要的成核场所,但是,细乳液聚合包覆无机纳米粒子体系中粒子的成核可能包括以下几种类型(以水溶性引发剂为例):1)引发剂裂解,在水相中产生亲水性自由基,增长生成齐聚物自由基;2)当齐聚物自由基具有足够的亲油性,进入单体液滴进行液滴成核、在胶束进行胶束成核,或者是继续增长到一定链长后不溶于水而沉淀析出进行均相成核;3)单体液滴还可能和其它单体液滴或聚合物粒子发生聚并而消失,形成扩散瓦解现象,使无机纳米粒子从单体液滴中逃逸出来。同时由于纳米粒子极易团聚,在包覆的聚合过程中导致体系凝聚。

如果能使无机纳米粒子采用超声细乳化工艺,借助共乳化剂,将无机纳米粒子稳定分散在亚微米单体液滴中,制备 W/O 细乳液后,则液滴内的单体将边聚合边将无机纳米粒子包覆其中,形成包覆效果较好的无机纳米粒子-聚合物微粒,反应过程见图 1。

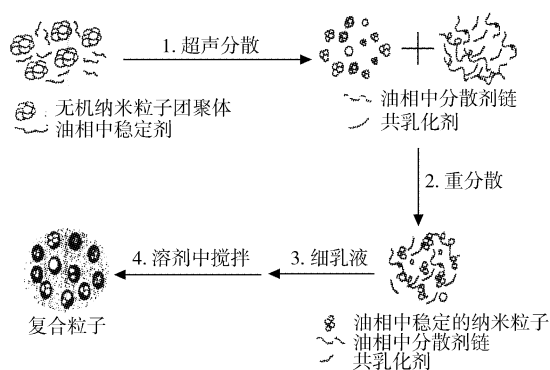


图 1 细乳液聚合包覆无机纳米粒子

Figure 1 The encapsulation of inorganic nano-particles via miniemulsion polymerization

3 细乳液聚合包覆无机纳米粒子的影响因素

细乳液聚合包覆无机纳米粒子的关键因素是:1)如何制备粒径小且分布均匀的无机纳米粒子-单体细液滴;2)如何确保无机粒子能够均匀、稳定地分散在单体液滴中,聚合过程中不出现逃逸现象。下面将针对这些重要影响因素展开讨论。

3.1 超声波分散的影响

超声波对聚合物包覆无机粒子的影响主要体现在超声功率和超声时间上,较大的超声功率,可以有效地破坏粉体间的团聚,但是采用大功率进行超声,随着超声时间的延长,会导致体系过热,颗粒之间进行碰撞的几率也增加,可能进一步增加粒子的团聚,还可以使单体间的碰撞剧烈增加,影响乳液的稳定性。R Faridi-Majidi^[5]等以阳离子引发剂、十六烷(HD)为疏水剂,运用无皂-细乳液聚合的方法合成聚苯乙烯(PS)-Fe₃O₄ 磁性纳米

复合粒子时发现:聚合初期纳米 Fe₃O₄ 均匀分布在苯乙烯(St)单体中,但在聚合过程中则聚集成一个球体,当超声时间达到 15min 时纳米粒子的团聚体消失,形成的复合粒子粒径分布为 100~300nm,并且聚合物包覆率达到了 21.79%。复旦大学徐智中^[6]研究表明:超声功率低时,单体液滴细乳化程度不够,造成乳液不稳定,聚合时胶束成核占主导地位,液滴成核少数,导致纳米 Fe₃O₄ 的包覆率极低;当超声功率为 400W 时,超声 120s 就可以获得性能稳定的细乳液。

3.2 乳化剂类型和用量的影响

乳化剂类型对无机纳米粒子在聚合体系中能否保持良好的分散状态起着关键作用;乳化剂用量对粒子的成核机理产生重要的影响,用量过多将导致单体进行胶束成核或者均相成核的颗粒数目增加,使粒径分布变宽,用量过少将导致聚合体系无机纳米粒子出现凝聚,影响体系的稳定性。谢钢^[7]等运用细乳液聚合方法对磁性粒子 Fe₃O₄ 进行包覆时发现,使用乳化剂十二烷基磺酸钠处理磁性粒子,当体系升温至 70℃ 后,在 15min 内快速发生凝聚;而使用分散剂 Disperbyk-106 处理 Fe₃O₄ 粒子时,由于 Disperbyk-106 极性官能团数量较多,能与 Fe₃O₄ 表面羟基产生较强的作用,不易解吸,同时又能够提供较大的空间屏障作用,使 Fe₃O₄ 粒子较稳定地分散在油相液滴中,不发生任何凝聚现象;同时表明随乳化剂用量增加,未包覆的纳米 Fe₃O₄ 粒子数目和空白聚合物粒子数目均相应增加。

3.3 表面处理的影响

无机纳米粒子稳定均匀地分散在细乳化的单体液滴中是成功制备包裹无机粒子的纳米复合粒子的关键,但是无机纳米粒子与聚合物之间的相容性差,所以运用细乳液聚合包覆无机纳米粒子的关键是对无机纳米粒子进行表面处理,改变强亲水性。

美国 El-Aasser 组^[8]对纳米 TiO₂ 进行包覆时,首先运用聚丁烯-琥珀酸酞亚胺(OLOA370)分散剂将 TiO₂ 稳定地分散在油相中,然后运用细乳液聚合包覆,结果表明:当 OLOA370 添加量低时,大部分纳米 TiO₂ 未被包覆。原因在于:1)均相成核形成不包含 TiO₂ 粒子的复合粒子;2)一些大的 TiO₂ 粒子团聚体不能被有效包裹在单体液滴中;3)少量包裹 TiO₂ 粒子的单体液滴成核不完全,导致 TiO₂ 粒子不能被有效包裹,当 OLOA370 添加量为 1%~2% 时,纳米 TiO₂ 包覆率达到了 80% 以上。

Shunchao Gu^[9]等人先将单分散的 SiO₂ 纳米粒子用甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)进行表面改性,硅烷偶联剂水解所产生的羟基与 SiO₂ 表面羟基化作用形成的少量羟基发生脱水反应,通过这种化学键使硅烷偶联剂吸附到纳米 SiO₂ 表面,SiO₂ 强烈的亲水性转变成疏水性,能有效地提高 SiO₂ 微粒与单体及其聚合物的亲和性,然后将改性的 SiO₂ 分散到苯乙烯单体中,运用月桂酸钠(SLS)为乳化剂、十六烷(HD)为共稳定剂,得到 SiO₂-PS 核壳粒子。陈贻焱^[10]等运用聚硅氧烷水基乳液处理钢,考察了浸渍时间、热处理温度及热处理时间等对憎水膜层憎水性的影响,试验表明:用所述憎水剂处理的钢耐腐蚀性得到了较大幅度的改善。

3.4 共乳化剂的影响

细乳液聚合过程中由于液滴大小不均一,会发生单体液滴的扩散瓦解现象,使聚合物不能对其进行有效包覆,具有疏水作

用的长链脂肪烃(十二烷、十六烷)和脂肪醇(十二烷醇、十六烷醇)共稳定剂能有效提高液滴的稳定性。一些研究者表明,当十六烷醇和非离子表面活性剂比值为1:1或至1:3时,能最大提高液滴的稳定性。Choi Y T^[11]在运用十六烷醇和月桂酸钠(SLS)时得到了相似的结果。对脂肪醇的稳定机理,较一致的看法是认为脂肪醇与乳化剂在油滴表面形成了一个复合的单分子膜,使乳液稳定性增加。对于脂肪烃的稳定机理则用扩散理论来解释,共乳化剂是一种极疏水物质,主要溶解在单体液滴中,单体水溶性大于共乳化剂的水溶性。根据扩散理论可知此时单体扩散是由亲油性更强的共稳定剂的扩散来决定的。当单体液滴被分散成小珠滴时,部分单体扩散出来,使单体液滴内的共乳化剂浓度增加,较小液滴的化学势增加,从而有效地阻止单体的进一步扩散。

3.5 聚合温度的影响

聚合温度^[12]的高低将直接影响乳液的稳定性,聚合温度偏低将使共稳定剂不能完全溶解,单体转化不完全;聚合温度偏高,无机纳米粒子、单体和乳化剂的能量都会增加,易使无机纳米粒子从单体液滴中扩散出来,轻则无机纳米粒子不能被包覆,重则体系出现凝胶现象。聚合温度与乳化剂和单体类型有关,对于OP-10/十六烷(HD)/苯乙烯(St)及丙烯酸酯类体系,通常聚合温度控制在70℃左右。

3.6 单体和引发剂的影响

细乳液聚合包覆无机纳米粒子适用的单体,既包括常见疏水性单体苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯^[13-14]等;也包括亲水性单体丙烯酸胺、丙烯腈、氯乙烯^[15]等;少量水溶性共聚单体也可以提高乳液的稳定性和粘接性,但当有水溶性较大的单体存在时,均相成核概率增大,甚至成为主要的成核方式,而影响无机纳米粒子的包覆率。

细乳液聚合中的引发剂一般可分为油溶性引发剂和水溶性引发剂,根据Choi Y T等的研究表明:当两者浓度相同时,聚合速率和颗粒数目几乎相同,这说明虽然两者生成自由基的场所不同,但聚合机理是相同的。Kawaguchi^[16]等从引发剂选择方面,对细乳液聚合包覆磁性粒子进行研究,发现:使用水溶性引发剂过硫酸铵(APS)时,包覆效果好,但是单体的转化率低;使用油溶性引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),包覆效果较差,但是单体的转化率高。这可能是由于亲水性强,首先表面附近的单体发生聚合,在无机粒子表面形成较坚硬的膜,可以防止无机粒子泄漏,同时引发剂不容易向复合粒子内部扩散,造成单体转化率低。为此,他们采用AIBN和APS混合使用(1:1),既获得了较好的包覆,又提高了单体转化率。

4 细乳液聚合包覆无机粒子水平及发展趋势

尽管细乳液聚合法包覆无机纳米粒子的研究越来越引起人们的重视,由于无机粒子和聚合物之间的相容性差,细乳液聚合包覆无机纳米粒子仍然是一个困难的课题。目前的研究仍停留在如何提高聚合物的包覆率,如何提高纳米粒子在聚合体系中的分散性等方面。对于如何实现聚合物在无机粒子表面直接进行聚合,如何控制复合粒子的形态,至今没有统一理论指导。

由于无机纳米粒子-聚合物复合粒子成核机理的复杂性,聚合过程中体系产生包覆好的无机粒子-聚合物复合粒子、部分包覆的复合粒子、翻转结构的复合粒子、空白聚合物粒子、裸露的无机纳米粒子等;无机纳米粒子易团聚现象,使得聚合物微球中包覆多个无机纳米粒子等,不同存在方式的复合粒子透射电镜(TEM)图如图2~图5所示。

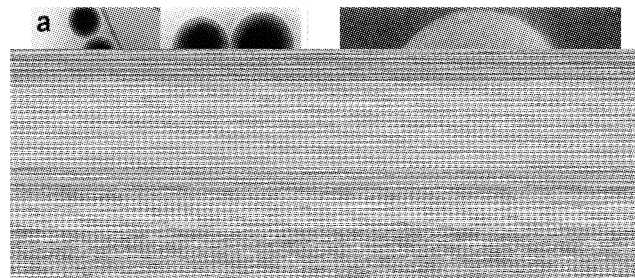


图2 包覆好的复合粒子 图3 部分包覆的复合粒子
Figure 2 The TEM image of whole encapsulation compound particles Figure 3 The TEM image of partially encapsulation compound particles

图4 翻转的复合粒子 图5 包覆多核的复合粒子
Figure 4 The TEM image of reversal compound particles Figure 5 The TEM image of multi-cores compound particles

因此如果形成一套完整的理论来实现聚合物在无机粒子表面直接进行聚合,实现聚合物包覆单核无机纳米粒子,那将为无机高分子复合材料的发展以及无机纳米材料在现代化生产中的推广和应用带来飞跃式的发展。

[参 考 文 献]

- [1] 阎子峰. 纳米催化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 10-12
- [2] 郭睿威, 戚桂村. 细乳液聚合研究进展[J]. 化工进展, 2005, 25(2): 159-164
- [3] A M Van Herk. Encapsulation of inorganic particles[J]. Polymeric Dispersions: Principles and Applications, 1997, 18(5): 435-437
- [4] 余樟清, 李洁爱, 倪沛红. 细乳液聚合研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 36-40
- [5] Faridi-Majidi R, Sharifi-Sanjani. Encapsulation of magnetic nanoparticles with polystyrene via emulsifier-free miniemulsion polymerization[J]. Thin Solid Films, 2005(3): 1-7
- [6] 徐智中, 汪长春. 磁性聚合物微球的制备[D]. 上海: 复旦大学, 2005. 55-56
- [7] 谢钢, 李铁虎. 乳液聚合技术制备磁性复合微球的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2003. 74-77
- [8] Erdem B, Sudol E D, Dimonie V L. Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization III[J]. Characterization of encapsulation. J Polym Sci, Part A: Polym. Chem., 2000, 38(4): 4441-4450

- [9] Shunchao Gu, Junya Onishi. Preparation of multilayered silica-polystyrene core-shell particles by miniemulsion polymerization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279 (10): 284-287
- [10] 陈贻焯, 杨春梅, 朱立群. 聚硅氧烷水基乳液处理的 A3 钢的耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 17-19
- [11] Choi Y T, El-Aasser M S. Encapsulation of inorganic particles[J]. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1985, 23: 2973-2978
- [12] 李淑娟, 刘祥萱, 王焯军. 高稳定性有机硅-丙烯酸酯微乳液的合成[J]. 化工新型材料, 2004, 32(12): 26-29
- [13] Zheng Weiming, Gao Feng, Gu Hongchen. Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content[J]. Journal of Mag-

netism and Magnetic Materials, 2005, 288 (2): 403-410

- [14] R Betancourt-Galindo, R Saldívar-Guerrero. Preparation of magnetic latexes using styrene monomer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 369 (5): 87-89
- [15] Xu Z Z, Wang C C. Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 277 (7): 136-143
- [16] Kawaguchi, Takasu M. Synthesis of dye-loaded latex with high durability by miniemulsion polymerization[J]. Reprints of 12th polymer microspheres symposium, 2002, 23 (2): 109-112

(上接第36页)

指出的是,该面扫描分布只进行了110s,随着时间的延长,元素的面分布图会更加完善,因此图6、图7只是这两种元素面分布的一个趋势图,并不是真正的面分布图。对照标准能谱图可以发现,银元素的衍射峰分布比较好(如图9中所标示出来的几个峰值均为Ag元素较明显的衍射峰)。利用这样的颗粒制造金属陶瓷复合材料,首先解决了金属与陶瓷的界面结合问题,又能充分保证各相分布的均匀性和连续性,尤其是在烧结过程中 B_4C 颗粒表面包覆起来的银能够再粘接起来,这样就在基体中形成韧性和延展性都非常好的连续的粘接相银;而 B_4C 颗粒本身则成为强度和硬度都很高的弥散相,从而保证了金属陶瓷在应用过程中的稳定性。

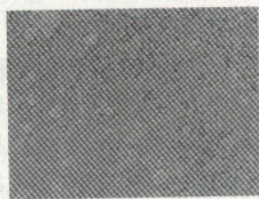


图5 化学镀后的SEM扫描结果图
Figure 5 The result of SEM after chemical plating



图6 银元素的面分布图
Figure 6 The distribution of Ag cover



图7 硼元素的面分布图
Figure 7 The distribution of B cover

4 结论

1) 通过选用合适的配方在碳化硼颗粒表面镀银完全可行。

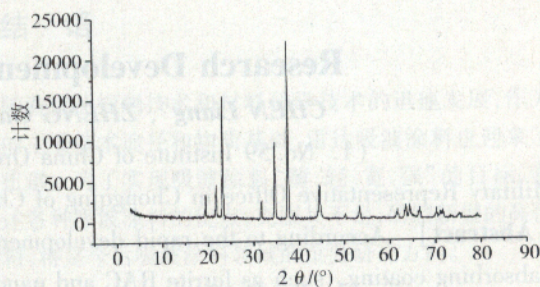


图8 处理前的碳化硼颗粒XRD图
Figure 8 The XRD result before treatment

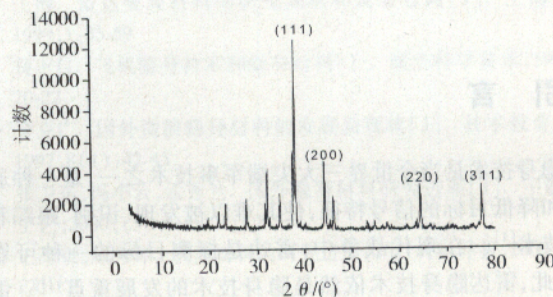


图9 处理后的碳化硼颗粒XRD图
Figure 9 The XRD result after treatment

2) 选择将硝酸银用量控制在10g/L就能得到我们所控制的沉积反应速度。

3) 加入助剂聚乙二醇和乙醇,可以控制反应速度并且得到较好结果。

4) 包覆反应过程中,pH值控制在12较为合适。

5) 检测结果可以看出,黑色的 B_4C 颗粒表面95%以上的区域覆盖上了白色的银,包覆效果较好。

[参考文献]

- [1] 庄伊哲. 超硬涂层刀具材料设计初探[J]. 硬质合金, 1991, 8(3): 1-13
- [2] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 307-331
- [3] 张巨先. 包覆型陶瓷粉体的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2000, (2): 53-55