

一种制备单分散 SiO₂ 空心微球的新方法

邓宇巍, 陈敏, 周树学, 游波, 武利民
(复旦大学材料科学系, 教育部先进涂料工程研究中心, 上海 200433)

摘要 在乙醇/氨水介质中, 分别以分散聚合和无皂乳液聚合方法制得的不同粒径聚苯乙烯(PS)微球为模板, 以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, 通过控制介质中氨水的初始体积, 一步法制得了不同粒径的单分散 SiO₂ 空心微球. 整个过程无需添加其它溶剂溶解或高温煅烧的方法来除去模板微球. 对 SiO₂ 空心微球进行测试表征, 提出了 SiO₂ 空心微球的可能形成机制.

关键词 二氧化硅; 空心微球; 溶胶-凝胶; 制备

中图分类号 O614; O632.52

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)10-1795-05

近年来, 有关空心微球的研究已成为材料学领域的研究热点. 粒径在纳米级至微米级的空心微球具有比表面积大、密度低、稳定性和过滤性好等特性, 其中空部分能够容纳大量的客体分子或大尺寸的客体, 而产生一些奇特的基于微观“包裹”效应的性质. 因此, 空心微球作为一种新型功能材料已经广泛应用于化学、生物医药和材料领域中, 如被用作催化剂载体、填料、涂料、控制释放微胶囊材料(药物、颜料、化妆品、油墨和生物活性试剂)等^[1~7]. 迄今, 文献中已报道了胶束自组装法^[8,9]、模板法^[10~13]、乳液法^[14,15]和喷雾反应法^[16,17]等多种制备空心微球的方法, 其中模板法最为常用. 在模板法中, 又发展出多种制备壳层的方法, 包括层层自组装法(Layer by Layer)^[1,18]和溶胶-凝胶法(Sol-gel)^[19,20]等. 但在已报道的模板法中, 都采用了添加其它溶剂溶解或高温煅烧的方法来除去模板粒子, 以获得空心结构微球. 本文以不同粒径的 PS 微球为模板, 在同一介质环境中采用一步法分别制备出粒径大小不同的单分散 SiO₂ 空心微球, 与传统制备无机空心微球的方法相比, 本方法无需添加其它溶剂溶解或高温煅烧等后处理过程来除去 PS 模板微球.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(St), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 经减压蒸馏去除阻聚剂后置于冰箱中存放备用; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w = 40\ 000$)和偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA), Fluka 公司; 偶氮二异丁腈(AIBN), Aldrich 公司, 用无水乙醇重结晶处理; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MTC, 纯度 76.7%)、正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇(EtOH)和氨水(NH₃, 体积分数为 25%~28%)为国药集团化学试剂有限公司产品; 自制去离子水.

1.2 SiO₂ 空心微球的制备

1.2.1 大粒径 SiO₂ 空心微球的制备 将 1.5 g PVP, 5.0 g H₂O 以及 22.5 g EtOH 置于 250 mL 四颈圆底烧瓶中, 形成均相溶液, 用 5.0 g St 溶解 0.2 g AIBN 后, 缓慢滴加到该体系中, 通入氮气 1 h, 升温到 70 °C, 反应 1.5 h; 将 0.39 g 阳离子型共聚单体 MTC 与 5.0 g St 和 22.5 g EtOH 配制成均相溶液后, 加入到上述体系中继续反应 24 h, 得到 PS 微球分散液. 将 PS 分散液冷却到 50 °C 后, 加入氨水(1.0~4.0 mL)和 TEOS(6.0~12.0 g), 在 50 °C 下反应 1 h, 制备出大粒径单分散 SiO₂ 空心微球^[21].

收稿日期: 2006-04-03.

基金项目: 上海市科委专项基金(批准号: 0552nm0003 和 05DZ05845)资助.

联系人简介: 武利民(1963 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机-无机杂化材料、纳米复合微球和功能涂层材料等研究. E-mail: lxw@fudan.ac.cn

1.2.2 小粒径 SiO₂ 空心微球的制备 将 1.5 g PVP 用 100 g 水溶解后,置于 250 mL 四颈圆底烧瓶中,滴加 10.0 g St, 搅拌, 通入氮气 1 h 后, 将该体系升温到 70 °C, 加入 0.26 g 引发剂 AIBA, 恒温反应 24 h, 制得阳离子型 PS 微球分散液. 将 PS 分散液用纤维素透析膜透析后, 加入 EtOH 控制 PS 分散液固含量. 将 5.0 g PS 分散液(质量分数为 6.67%) 加入到 40.0 mL EtOH 中, 磁力搅拌并升温到 50 °C, 分别加入氨水(0.5 ~ 5.0 mL) 和 TEOS(0.5 ~ 2.0 g) 反应 1.5 h, 制备出小粒径单分散 SiO₂ 空心微球.

1.3 仪器与表征

将制备的微球分散液用乙醇稀释数倍后, 滴在带有支持膜的铜网上, 真空干燥至溶剂全部挥发, 通过透射电子显微镜(TEM Hitachi H-800, Hitachi Corp) 观察微球形态.

将典型的 SiO₂ 空心微球分散液真空干燥脱水, 置于环氧树脂中包埋, 采用超薄膜切片机制片, 喷金, 用扫描电镜(SEM Philips XL30 Apparatus) 观察 SiO₂ 空心微球结构.

将 SiO₂ 空心微球分散液真空干燥脱水, 得到洁净的粉体样品. 在 77 K 下, 采用 ASAP 2010 比表面积及孔隙度分析仪对粉体样品进行氮气吸附测试, 并通过 Brunauer-Joyner-Halenda(BJH) 方法计算 SiO₂ 空心微球表面的平均孔径.

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯模板微球

图 1 为分别采用分散聚合和无皂乳液聚合方法制备的聚苯乙烯微球的 TEM 照片. 分散聚合制备的阳离子型 PS 微球平均粒径为 1.2 μm[图 1(A)]; 无皂乳液聚合制备的阳离子型 PS 微球平均粒径为 260 nm[图 1(B)]. 通过两种制备方法均可得到单分散性的 PS 微球.

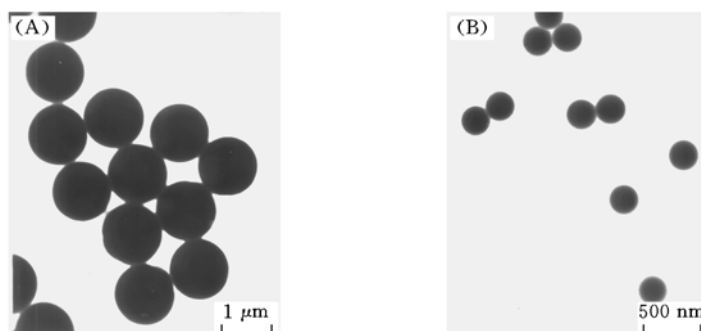


Fig. 1 TEM images of polystyrene microspheres prepared by dispersion polymerization(A) and emulsifier-free emulsion polymerization(B)

2.2 氨水的影响

在乙醇/氨水介质中, 以不同粒径的 PS 微球为模板, TEOS 在不同氨水浓度下发生 Sol-gel 反应. 由于 PS 模板微球表面含正电荷基团(1.2 μm 微球)或碱性基团(260 nm 微球), 而 SiO₂ 粒子表面的羟基呈负电荷或弱酸性, 因此可以通过静电相互作用或酸-碱相互作用将 TEOS 水解缩聚产生的 SiO₂ 吸附到聚合物微球表面, 形成壳状结构^[22~24].

图 2 为采用两种不同 PS 微球模板和不同浓度的氨水得到的微球的 TEM 照片. 当加入氨水的初始体积较小时, 形成以 PS 为核、SiO₂ 为壳的核-壳型复合 PS/SiO₂ 微球, 如图 2(A) 和(D) 所示. 与图 1 中的模板微球相比, 图 2(A) 和(D) 中形成的复合微球表面比较粗糙, 证明 PS 模板粒子表面有 SiO₂ 壳层形成. 当氨水初始体积为 2.0 mL 时, PS/SiO₂ 复合粒子中的 PS 核开始被乙醇/氨水介质所“溶解”, 但此时未“溶解”完全, 如图 2(B) 和(E) 所示. 而当氨水初始体积为 3.0 mL 时, PS 模板微球被完全“溶解”, 形成完全空心的 SiO₂ 微球, 如图 2(C) 和(F) 所示. 这样只需控制乙醇/氨水介质中氨水的初始体积就可一步制备出单分散 SiO₂ 空心微球, 而不需要在形成核-壳型复合微球后, 再通过添加其它溶剂溶解, 或高温煅烧等后处理过程来除去 PS 模板微球.

图 3 为 SiO₂ 空心微球[图 2(F) 样品]经环氧树脂包埋切片后的 SEM 照片, 图 3 中破裂的 SiO₂ 空心微球清晰可见, 这进一步证明采用这种方法制备的 SiO₂ 微球为中空结构.

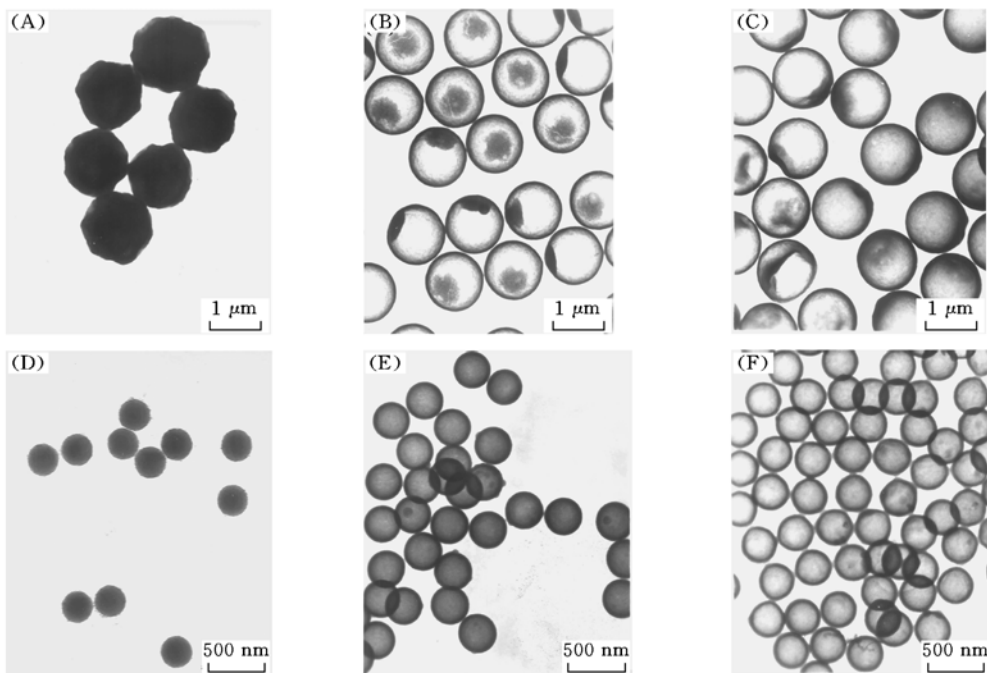


Fig. 2 TEM images of the spheres with microsized (A—C) and small sizes (D—F) obtained at various amounts of ammonia

(A—C) $V(\text{Ammonia})/\text{mL}$: 1.0, 2.0, 3.0; 6.0 g TEOS; 50 °C. (D—F) $V(\text{Ammonia})/\text{mL}$: 0.5, 2.0, 3.0; 1.0 g TEOS; 50 °C.

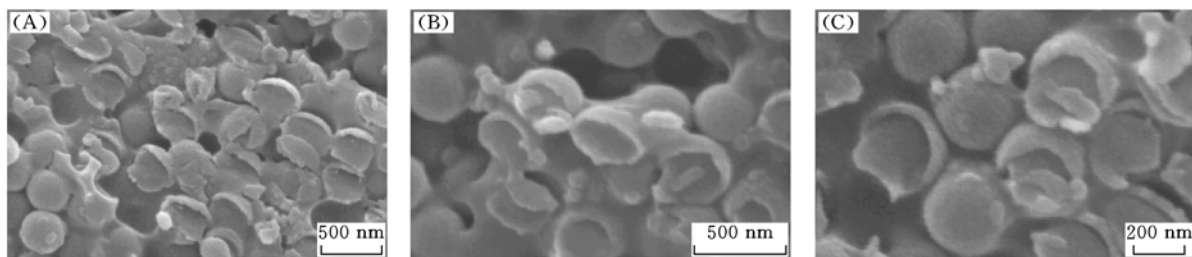


Fig. 3 SEM images of the broken hollow silica spheres observed at different magnifications

(A) $\times 40\,000$; (B) $\times 60\,000$; (C) $\times 80\,000$.

2.3 TEOS 的影响

选用分散聚合制备的 1.2 μm PS 微球为模板, 研究 TEOS 浓度对形成的空心 SiO₂ 微球的影响. TEM 结果(图 4)表明, TEOS 从 6.0 g 增加到 9.0 g, 形成的 SiO₂ 壳层厚度从 ~ 50 nm 增加到 ~ 100 nm (切片并通过 TEM 测得^[21]). 以无皂乳液聚合制备的 260 nm 聚苯乙烯微球为模板, 当体系中加入的 TEOS 分别为 0.5 和 1.0 g 时, 制得小粒径 SiO₂ 空心微球壳层厚度分别为 ~ 20 和 ~ 30 nm, 并且无二次

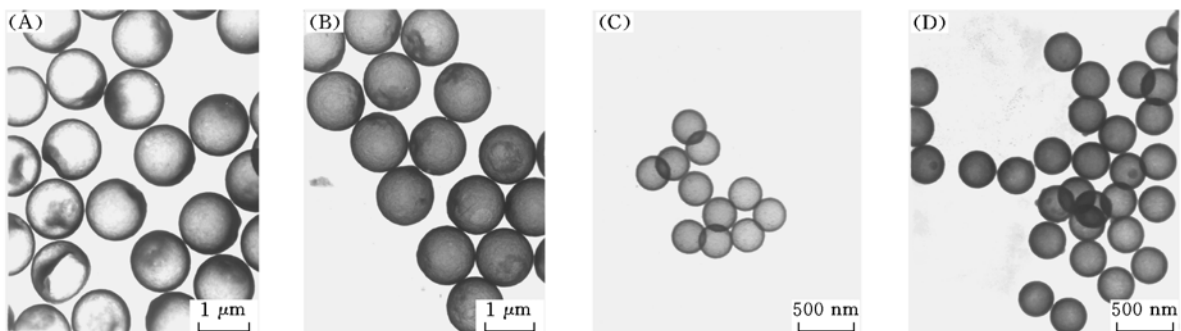


Fig. 4 TEM images of the hollow silica spheres with microsized (A, B) and small sizes (C, D) obtained at various amounts of TEOS

Mass amount of TEOS: (A) 6.0 g; (B) 9.0 g; (C) 0.5 g; (D) 1.0 g.

SiO₂ 粒子存在. 因此, 可以通过改变 TEOS 的浓度来控制空球壁厚.

2.4 SiO₂ 空心微球的孔径

以小粒径 SiO₂ 空心微球为样品, 进行氮气吸附测试并计算微球的孔径大小. 当氨水体积分别为 2.0, 3.0, 4.0 mL 时, 通过 BJH 方法计算得到的微球平均孔径分别为 24.3, 31.1 和 37.4 nm. 表明随着氨水体积的增加, 微球平均孔径逐渐变大.

2.5 SiO₂ 空心微球的形成机理

在乙醇/氨水介质中, 当初始加入的氨水体积较小时, TEOS 水解缩合形成 SiO₂, 而 PS 模板微球不能在此介质中被“溶解”, 结果形成核-壳型 PS/SiO₂ 复合微球, 如图 5(A) 所示. 当初始加入的氨水增加到一定体积时, 介质对 PS 模板微球的“溶解”能力增强, 在 SiO₂ 壳形成的过程中或形成后, “溶解”的 PS 分子链及其聚集体通过壳层中的孔隙扩散, 从而形成 SiO₂ 空心微球[如图 5(B) 所示]. 对比实验显示, 将 PS 模板微球放在相同介质和温度下搅拌一定时间, TEM 图像中没有发现 PS 粒子, 这进一步证明 PS 模板微球被介质“溶解”.

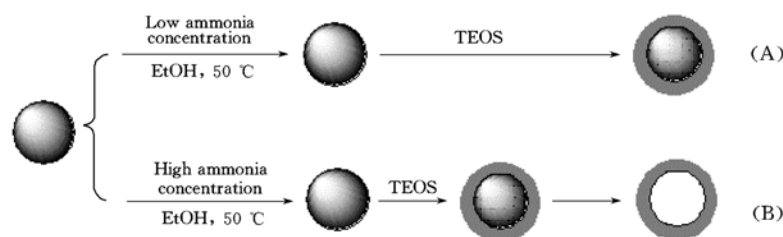


Fig. 5 Schematic diagram of formation mechanism of the hollow silica spheres at various amounts of ammonia

在乙醇/氨水介质中, 结合 PS 模板微球和溶胶-凝胶法控制初始氨水的体积大小, 无需其它溶剂溶解或高温煅烧等后处理过程, 可在同一介质中一步制备出单分散 SiO₂ 空心微球. 当加入的氨水体积较小时, PS 模板微球不“溶解”或不完全“溶解”, 从而形成核-壳型 PS/SiO₂ 复合微球. 当初始加入的氨水增加到一定体积时, PS 模板微球可以在乙醇/氨水介质中被完全“溶解”, 形成 SiO₂ 空心微球. 利用这种方法可以通过改变模板微球的大小和前驱体浓度, 实现不同空腔大小(~100 nm 至微米)以及不同壳层厚度空心微球的可控制备; 如果改变前驱体种类, 则有望制备出不同组成的无机空心微球(如 TiO₂, Al₂O₃, V₂O₃ 和 SnO₂ 等).

参 考 文 献

- [1] Caruso F., Caruso R. A., Mohwald H. Science[J], 1998, **282**: 1111—1113
- [2] Jiang P., Bertone J. F., Colvin V. L. Science[J], 2001, **291**: 453—457
- [3] Kim S. W., Kim M., Lee W. Y. et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 7642—7643
- [4] Xu X., Asher S. A. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 7940—7945
- [5] Wang Y., Cai L., Xia Y. Adv. Mater. [J], 2005, **17**: 473—477
- [6] Zhu Y., Shi J., Shen W. et al. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2005, **44**: 5083—5087
- [7] Li Y. S., Shi J. L., Hua Z. L. et al. Nano. Lett. [J], 2003, **3**: 609—612
- [8] Wang M., Jiang M., Ning F. et al. Macromolecules [J], 2002, **35**: 5980—5989
- [9] Zhang Y., Jiang M., Zhao J. et al. Macromolecules [J], 2004, **37**: 1537—1543
- [10] Trissot I., Reymond J. P., Lefebvre F. et al. Chem. Mater. [J], 2002, **14**: 1325—1331
- [11] Yang Z. Z., Niu Z. W., Lu Y. F. et al. Angew. Chem. [J], 2003, **115**: 1987—1989
- [12] Zhong Z., Yin Y., Gates B. et al. Adv. Mater. [J], 2000, **12**: 206—209
- [13] GAN Zhi-Ping(甘治平), GUAN Jian-Guo(官建国). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(11): 1986—1989
- [14] Okubo M., Ito A., Kanenobu T. Colloid Polym. Sci. [J], 1996, **274**: 801—804
- [15] Li W. J., Sha X. X., Dong W. J. et al. Chem. Commun. [J], 2002, **20**: 2434—2435
- [16] Tartaj P., González-Carreño T., Serna C. J. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 1620—1624
- [17] Bruinsma P. J., Kim A. Y., Liu J. et al. Chem. Mater. [J], 1997, **9**: 2507—2512
- [18] Caruso F. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 11—22

- [19] Imhof A. . *Langmuir*[J], 2001, **17**: 3579—3585
- [20] Lu Y. , McLellan J. , Xia Y. . *Langmuir*[J], 2004, **20**: 3464—3470
- [21] Chen M. , Wu L. M. , Zhou S. X. *et al.* . *Adv. Mater.* [J], 2006, **18**: 801—806
- [22] Chen M. , Zhou S. X. , You B. *et al.* . *Macromolecules*[J], 2005, **38**: 6411—6417
- [23] Chen M. , Wu L. M. , Zhou S. X. . *Macromolecules*[J], 2004, **37**: 9613—9619
- [24] CHEN Min(陈敏), YOU Bo(游波), ZHOU Shu-Xue(周树学) *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2005, **26**(7): 1352—1355

A Facile Approach for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres

DENG Zi-Wei, CHEN Min, ZHOU Shu-Xue, YOU Bo, WU Li-Min*

(*Department of Materials Science, the Advanced Coatings Research Center of Educational Ministry of China, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract This paper presents a facile method for fabrication of monodisperse hollow silica spheres. In the approach, the monodispersed PS microspheres with different sizes prepared by dispersion polymerization or emulsifier-free emulsion polymerization were used as the template microspheres respectively, the silica shells were then coated on the PS microspheres by sol-gel method. During the coating of silica shell, the PS cores were dissolved subsequently even synchronously in the same medium to directly form monodispersed hollow spheres. TEM, SEM and porosity measurements were used to characterize the monodisperse hollow silica spheres. Based on the experimental results and discussion, a possible formation mechanism of the hollow silica spheres was proposed.

Keywords Silica; Hollow spheres; Sol-gel; Fabrication

(Ed.: M, G)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请70位学术造诣精深的化学家组成学术阵容强大的编委会, 其中中国科学院院士占58.6%, 由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538, 2005年为0.411。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

《Chemical Research in Chinese Universities》于2004年由季刊扩为双月刊, 16开本(A4), 每期128页, 采用微机排版, 激光照排, 80g胶版纸, 胶版印刷, 装帧质量高。2007年国内定价30元/期(180元/年), 国内外公开发行, 国际刊号ISSN 1005-9040, 国内刊号CN 22-1183/O6, 邮发代号12-170。国内读者可在当地邮局订阅, 国外读者可通过中国国际图书贸易总公司(国外发行代号: 1533BM)订阅。补订者可与本刊编辑部联系。2006年开始与Elsevier公司合作出版发行网络版(<http://www.sciencedirect.com>)。

通讯地址: 长春市吉林大学前卫校区北区《高等学校化学学报》编辑部(邮政编码: 130021); 电话: 0431-8499216, 8499867, 8499870; 传真: 0431-8925344; E-mail: cjcu-k@jlu.edu.cn; <http://www.cjcu.jlu.edu.cn>。