

聚苯乙烯 / 聚苯胺核 - 壳型复合粒子的制备及形貌控制

许 干

(淮阴工学院生命科学与化学工程学院, 江苏 淮安 223003)

[摘要] 在苯胺的化学氧化种子聚合体系中, 以乳化剂预处理和与丙烯酸共聚改性的聚苯乙烯粒子为种子, 制备具有一定分散稳定性的聚苯乙烯 / 聚苯胺核 - 壳型复合高分子粒子乳液. 讨论了用于预处理的乳化剂种类与用量、苯胺与种子粒子的重量比、与丙烯酸共聚所得种子粒子的表面改性等对复合粒子形态的影响. 采用透射电子显微镜、动态激光散射和红外吸收光谱分析等手段表征了复合粒子的形貌与结构、粒径及其分布、分散性等. 结果证明, 采用吐温 - 40 预处理的聚苯乙烯粒子, 且苯胺与其重量之比较小时, 或者用少量丙烯酸与苯乙烯进行共聚得到的 P(S-AA) 粒子为种子时, 可以获得形貌规整、壳层结构完整、均匀的核 - 壳型聚苯胺复合粒子.

[关键词] 聚苯胺, 导电高分子, 复合粒子, 核 - 壳型, 化学氧化聚合

[中图分类号] O633.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2007)04-0061-05

Preparation of Core-Shell Polystyrene/Polyaniline Composite Particles and Their Morphological Control

Xu Gan

(Department of Life Science and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China)

Abstract: In a chemical oxidative seeded polymerization system of aniline using the polystyrene seed particles pretreated by emulsifier or modified by copolymerizing with acrylic acid, colloidal stable core-shell polystyrene/polyaniline composite particles were prepared. For the influences on the structure and morphology of the composite particles, the factors including kinds and amount of the emulsifier, weight ratio of aniline and polystyrene seed, and the surface modification of the seed particles were discussed. The size and morphology for the resulting polystyrene/polyaniline composite particles were analyzed by means of transmission electron microscopy, dynamic light scattering method and infrared absorption spectrum. It was proved that the core-shell polystyrene/polyaniline composite particles with perfect shell and even surface can be obtained as pretreating the seed particles using tween - 40 and adopting a lower weight ratio of aniline and seed particles, or modifying surface of the polystyrene particles by means of copolymerization of styrene and a little amount of acrylic acid.

Key words: polyaniline, conductive polymer, composite particle, core-shell, chemical oxidative polymerization

0 引言

近年来, 结构型纳米功能材料的设计和制备已成为人们研究的热点^[1]. 其中, 核 - 壳型复合粒子相对于它们的单组分粒子而言, 显示出更佳的物理化学性能, 具有许多单一结构粒子所不具备的优点^[2-4]. 例如, 通过独特结构的构筑能改变胶体粒子表面的电荷、官能团和反应性能, 从而改善与提高胶体核的稳定性、分散性和相容性, 赋予胶体粒子以磁学、光学和催化性能, 可以使核免受剧烈的物理化学环境变化的影

收稿日期: 2007-03-18 修回日期: 2007-06-25.

作者简介: 许 干 (1948—), 讲师, 主要从事企业的高分子化工生产和教学与研究. E-mail: xg9488@126.com

响,等等.核-壳型复合胶体粒子的实用价值已经得到了充分的认识,被应用于服装、电子、催化、分离以及诊断等领域,并且在更多的领域里将具有潜在的应用价值.因此,核-壳粒子的制备和结构的控制成为人们所关注的焦点.

导电聚合物乳胶纳米复合粒子材料集高分子自身的导电性与纳米颗粒的功能性于一体,具有分子结构可设计、电导率可调节以及形态特征可控制等优点,并且,其胶体分散的特性有望改善导电高分子普遍存在的加工困难的缺点,因而在电致变色元件、电致发光元件、生物医用传感器、金属表面抗腐蚀及抗静电涂层、新型吸波隐身涂层、二次可充电电池、石油裂解催化剂、超分子自组装等方面具有潜在的应用前景.聚苯胺的单体苯胺成本较低,聚苯胺易于合成且电导率较高、环境稳定性好,被认为是最有实际应用前景的导电聚合物之一^[5-8].

聚苯乙烯粒子制备工艺成熟且具有较高的玻璃化转变温度,因此,合成以聚苯乙烯粒子作为模型聚合物、聚苯胺作为导电功能组分、具有核-壳型结构的聚苯乙烯/聚苯胺粒子具有重要的理论价值与实际意义.聚苯乙烯/聚苯胺核-壳粒子的合成一般是在种子粒子的存在下进行苯胺的化学氧化种子聚合反应.但往往难以得到包覆均匀的聚苯胺壳层,使其性能受到一定的限制^[9].为了促使苯胺尽可能地在聚苯乙烯粒子表面上进行聚合,提高结构的均匀性,很多研究注重于聚苯乙烯粒子的表面改性或表面修饰,以增强其与聚苯胺之间的相互作用^[10-13].有文献报道^[10],首先合成带正电荷的聚苯乙烯粒子,然后在其表面吸附阴离子型乳化剂十二烷基硫酸钠分子,以增强其与聚苯胺聚合过程中阳离子中间体的静电吸引作用.另一研究^[9]则以聚乙炔基吡咯烷酮为稳定剂,进行苯乙烯与对乙炔基苯磺酸钠的分散共聚合,从而在聚苯乙烯粒子表面引入磺酸基团以增强其负电性.亦有研究^[11]在苯乙烯的分散聚合中采用含有氨基的表面活性剂,所得聚苯乙烯粒子表面富有氨基,使其与聚苯胺链之间具有氢键的连接作用,从而有利于聚苯胺壳层的形成.但是,上述效果并不令人满意,往往依然难以得到结构均匀、壳层完整的聚苯乙烯/聚苯胺复合粒子.

在本文研究中,将聚苯乙烯粒子经过乳化剂的预处理,或通过共聚对聚苯乙烯粒子改性作为种子粒子,然后进行聚苯胺的化学氧化种子聚合,探讨获得具有均匀聚苯胺壳层结构的复合粒子的条件,研究影响复合粒子结构与形貌的因素.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯 (S) (AR,上海试剂一厂)、丙烯酸 (AA) (AR,天津试剂研究所)使用前经减压蒸馏纯化.苯胺 (An) (AR,上海化学试剂公司)、偶氮二异丁腈 (A BN)、过硫酸钾 (KPS)、过硫酸铵 (APS)和十二烷基硫酸钠 (SDS) (AR,上海凌峰化学试剂公司)经在水中重结晶后使用.吐温-40、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (CP,中国医药上海化学试剂公司)、异丙醇 (AR,上海试四赫维化工有限公司)、浓盐酸 (CP,南京化学试剂有限公司)和碳酸氢钠 (AR,上海虹光化工厂)等均未加处理直接使用.

1.2 种子粒子的制备

按照表 1 所示的配方,在氮气保护、机械搅拌和 70℃下,分别进行苯乙烯的乳液聚合、无皂乳液聚合和分散聚合获得聚苯乙烯 (PS)粒子 (分别标记为 PS1、PS2和 PS3),进行苯乙烯与丙烯酸的共聚合,获得聚 (苯乙烯-丙烯酸) [P(S-AA)]粒子.

1.3 聚苯胺复合粒子的合成

典型的制备过程如下:取 1.28 g所制得的种子粒子,用蒸馏水稀释到 100 mL,加入 1.5 g吐温-40,搅拌 2 h,用盐酸调节 pH值为 0.7,加入苯胺,冰浴冷却下搅拌 1 h,再滴加含有 1.33 g APS的水溶液 10 mL,滴加时间控制在 0.5~1 h,冰水浴中反应 5 h,室温反应 18 h.改变加入苯胺的量 (APS/An摩尔比=0.53),得到不同的聚苯乙烯/聚苯胺 (PS/PAn)产物.产物用 2 mol/L的盐酸洗涤 2 次,并分散在同样浓度的盐酸

表 1 PS及 P(S-AA)种子粒子的制备

Table 1 Preparation of PS and P(S-AA) seed particles

组分	PS1	PS2	PS3	P(S-AA)
St	21.7	10	20	9.09
AA				0.50
NaHCO3				0.466
SDS	0.065			0.005
KPS	0.217	0.23		0.132
PVP			2.8	
A BN			2.0	
异丙醇			160	
水	124	150		20

溶液中,装入瓶中备用.

1.4 分析与表征

种子粒子和复合粒子的形态采用 JEM - 100S型透射电子显微镜 (TEM) (日本 JEOL 公司)进行观察. 制备的粒子乳液经水稀释到一定程度后采用 90PLUS动态激光光散射粒径仪 (DLS) (Brookhaven Instruments Corp.)表征其分散稳定性,测定其粒径分布及其平均粒径 (D_n)和分散系数. 乳液经离心分离和真空干燥得到粉末样品,采用 KBr压片,由 VECTOR 22红外光谱仪测定其红外光谱 (FTIR).

2 结果与讨论

2.1 乳化效果

所制备的种子粒子 PS1、PS2、PS3和 PSA在水中具有很好的分散稳定性. 图 1为它们的 TEM形貌图,可以看出它们均具有光滑、均匀的表面. 采用动态激光散射测定,其平均粒径分别为 551、988、2 107和 385 nm,并且具有非常好的尺寸单分散性.

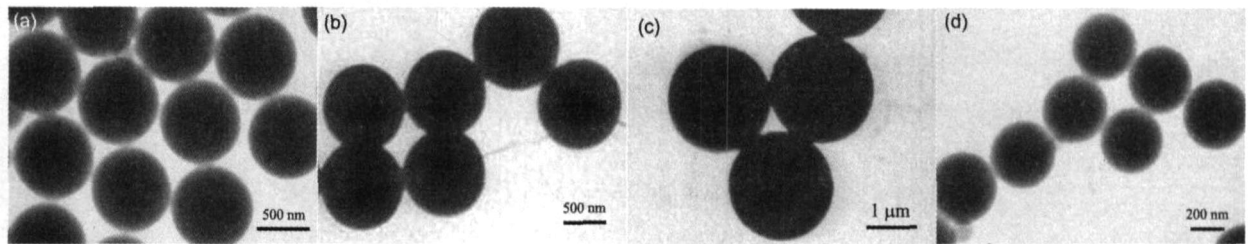


图 1 种子粒子 PS1(a)、PS2(b)、PS3(c)和 PSA(d)的 TEM 照片

Fig.1 TEM micrographs of PS1 (a), PS2 (b), PS3 (c) and P(S-AA) (d) seed particles

在进行 An的化学氧化种子聚合过程中,首先采用乳化剂对种子粒子进行预处理. 表 2 为分别采用 SDS和吐温 - 40进行预处理后所得到的聚苯胺复合粒子乳液的分散状况. 结果显示,在其它条件相同的情况下,吐温 - 40的效果明显优于 SDS 当采用 1.5 g的吐温 - 40,聚合所得复合粒子乳液只出现极少的粘结现象,分散性较好.

因此,吐温 - 40的预处理可能有利于获得均匀的聚苯胺复合粒子和分散性好的复合乳液. 表 3 为在不同的苯胺单体/种子粒子 (An/PS)比时,采用不同的乳化剂预处理方式所得到的 PS/PAn复合粒子乳液及其分散均匀性. 在 An/PS比很小即只有 0.16 mL/g时,即使采用 SDS,也获得了均匀性很好的复合粒子,当 An/PS比进一步提高后,采用吐温 - 40可以改善复合粒子的分散均匀性,但是,当 An/PS比继续增加时,预处理的效果下降,即使采用更多的吐温 - 40,依然无法改善聚苯胺复合粒子乳液的分散效果.

表 2 种子粒子的预处理对 PS/PAn复合粒子乳液均匀性的影响^{a)}

Table 2 Influence of pretreatment with emulsifier on colloidal stability of PS/PAn composite particles^{a)}

样品	CPS10	CPS20	CPT10	CPT15
An/PS (mL/g)	0.47	0.47	0.47	0.47
SDS (g)	1.0	2.0	-	-
吐温 - 40 (g)	-	-	1.0	1.5
现象	团聚严重	大部分团聚 可见少量单粒	一定粘结	极少粘结 分散性好

a)聚合时均采用 1.28 g的 PS1和 0.8 g的 APS

表 3 以 PS1为种子采用不同乳化剂时 PS/PAn复合粒子乳液的分散均匀性^{a)}

Table 3 Colloidal stability of PS/PAn composite particles prepared by using PS1 seed particles pretreated with different emulsifiers

样品	CPS101	CPT151	CPT152	CPT153	CPT154	CPT201
An/PS (mL/g)	0.16	0.47	0.60	0.63	0.80	0.80
APS (g)	0.25	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0
SDS (g)	1.0	-	-	-	-	-
吐温 - 40	-	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0
稳定性	均匀	均匀	均匀	粘结严重	粘结严重	粘结严重
粒径	570	979	1177	-	-	-

a) PS1用量均为 1.28 g

2.2 聚苯胺复合粒子形貌

图 2为以 PS1为种子制备的聚苯胺复合粒子 CPS101和 CPT151的粒径分布曲线. 可以看出,它们具

有均匀、单一的粒径,且有较好的单分散性. 结合表 3的结果,还可以发现,在乳液稳定的情况下,随着 An/PS 比的增加,复合粒子的粒径随之增大. 但从它们的形貌来看 (如图 3所示), $CPS101$ 和 $CPT151$ 却具有明显的不同. 当 An/PS 为 0.16时 (a),得到的 PS/PAn 复合粒子具有均匀的结构. 与图 1所示的 $PS1$ 种子粒子相比,其表面上出现一新的 PAn 层,使原有粒子的表面略显粗糙,但总体而言,整个粒子依然保持较好的球形度,表面较为均匀,说明聚苯胺在 PS 种子上具有完整的包覆. 当 An/PS 提高到 0.47时,复合物乳液依然分散均匀,甚至还具有单一的粒径和较好的单分散性 (见图 2(b)),但从其 TEM 的观察结果来看,复合粒子已不具有规则、均匀的球形形态和光滑的表面 (见图 3(b)).

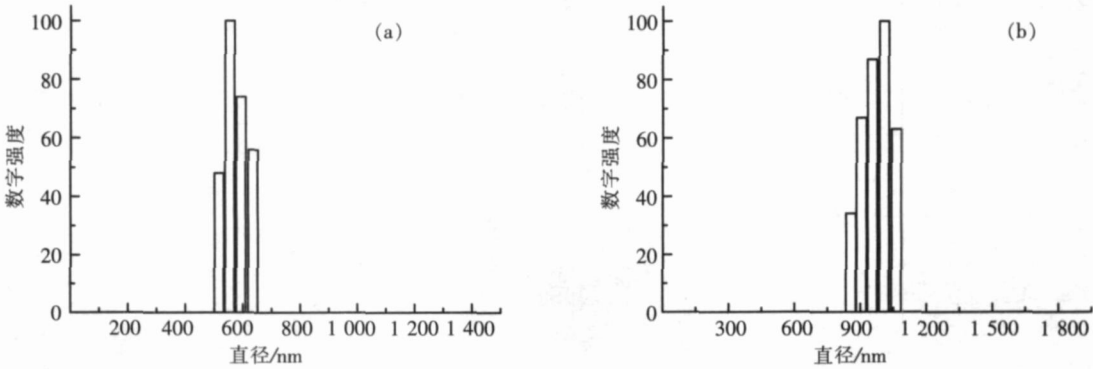


图 2 采用 DLS 测定所得 $CPS101$ (a)和 $CPT151$ (b)的粒径分布曲线
Fig.2 Diameter distribution of $CPS101$ (a) and $CPT151$ (b) measured by DLS

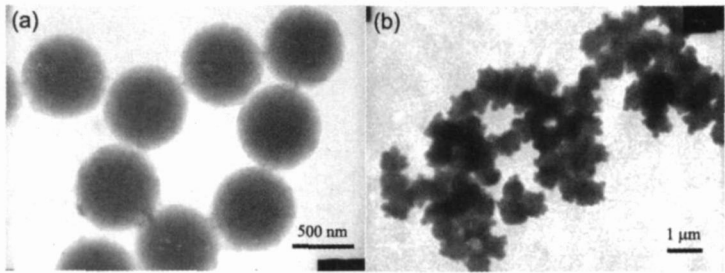


图 3 采用 $PS1$ 为种子的 PS/PAn 复合粒子的 TEM 照片,分别为,
(a) 在 $An/PS = 0.16$ mL/g 的情况下以 1.0 g 的 SDS 预处理;(b) 在 $An/PS = 0.47$ mL/g 的情况下以 1.5 g 的吐温-40 预处理
Fig.3 TEM micrographs of PS/PAn composite particles prepared by using $PS1$ as seed particles, which were pretreated by SDS of 1.0 g at $An/PS = 0.16$ mL/g (a) and Tween-40 of 1.5 g at $An/PS = 0.47$ mL/g (b)

将 PS/PAn 复合粒子 (样品 $CPS101$)经过多次离心洗涤,去除体系中独立成核的 PAn ,所得红外光谱图如图 4所示. 与 PS 粒子的红外光谱相比,可以发现,除了含有 PS 原来的吸收峰之外,在 1100 cm^{-1} 到 1500 cm^{-1} 处出现了大量的吸收峰,与 PAn 的特征吸收峰 (1562 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} , 1107 cm^{-1})相吻合,证明了产物粒子中 PS 与 PAn 之间的复合.

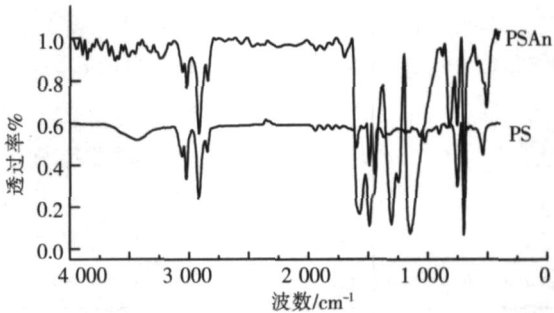


图 4 $PS1$ 粒子和聚苯胺复合粒子($CPS101$)的红外光谱曲线
Fig.4 FTIR spectra of $PS1$ and PS/PAn composite particles ($CPS101$)

如图 5所示,当以 $PS2$ 或 $PS3$ 为种子,并且进一步提高 An/PSA 的比例时,得到的乳液没有足够的均匀性,从其形貌可以看出,聚苯胺分子未能均匀地覆盖在种子粒子表面,而是起到了类似于架桥的作用,使多个种子粒子杂乱无章地团聚在一起,从而使整个体系形成不稳定的沉淀. 但是,如图 5(c)所示,当以 $P(S-AA)$ 粒子为种子, An/PSA 比为 0.47 mL/g 时,在仅仅采用 1 g 的吐温-40进行预处理的情况下,所得到的 $CPSA$ 粒子形态规则,包覆均匀,具有优良的分散性. 这一结果主要得益于对种子粒子表面的改性. 通过和少量的丙烯酸共聚,在 $P(S-AA)$ 粒子的表面富集了一定量的负电性基团,有利于对介质中形成的苯胺阳离子起诱导作用,使其向种子粒子表面沉

积,从而改善了复合性能.因此,可以简单地采用与含有阴离子基团的 AA 进行共聚的方法,改善聚苯胺复合粒子的结构与形貌.

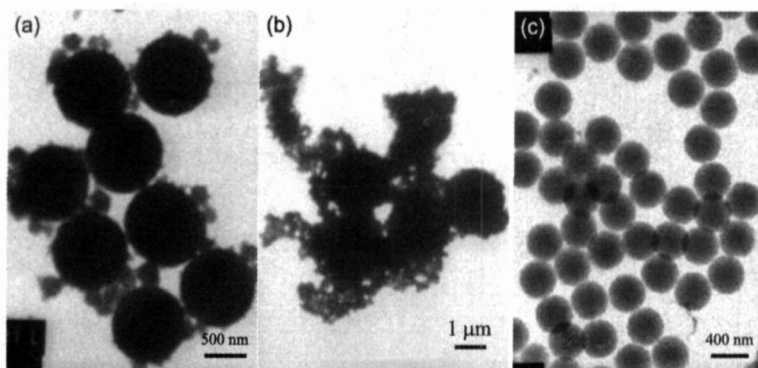


图 5 聚苯胺复合粒子的 TEM 照片,其中,(a,b)分别以 PS2 和 PS3 为种子,An/PS 为 0.8,1.5 g 吐温-40 预处理;
(c)以 P(S-AA)为种子,An/PS 为 0.47 mL/g,1.0 g 吐温-40 预处理

Fig.5 TEM micrographs of PS/PAn composite particles prepared by using seed particles of PS2 (a), PS3 (b) pretreated with Tween-40 of 1.5 g at An/PS = 0.8 mL/g, and PSA (c) pretreated with Tween-40 of 1.0 g at An/PS = 0.47 mL/g

3 结论

在苯胺的化学氧化种子聚合的体系中,以聚苯乙烯粒子为种子,并用吐温-40 对其进行预处理,当苯胺与种子粒子的质量比较小时,可以获得形貌较为规整、壳层结构完整、均匀的 PS/PAn 复合粒子,同时,当采用少量的丙烯酸与苯乙烯进行共聚,得到的 P(S-AA)种子可以改善聚苯胺在其表面的沉积,获得结构与形貌均匀的复合粒子.

[参考文献]

- [1] Kaltenpoth G, Himmelhaus M, Slansky L, et al. Conductive core-shell particles: an approach to self-assembled mesoscopic wires[J]. Adv Mater, 2003, 15(13): 1113~1118
- [2] Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces[J]. Adv Mater, 2001, 13(1): 11~22
- [3] Inhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating[J]. Nature, 1997, 389(6654): 948~951
- [4] Antipov A A, Sukhorukov G B, Fedutik Y A, et al. Möhwald fabrication of a novel type of metallized colloids and hollow capsules[J]. Langmuir, 2002, 18(17): 6687~6693
- [5] 魏建红,官建国,石兢,等. 核壳型聚苯胺/钛酸钡的结构及其电流变性能[J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 401~405
- [6] 曾宪伟,赵东林,刘轩,等. 纳米 Fe_3O_4 /聚苯胺复合粒子的制备及其在交变磁场下的发热性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(6): 80~84
- [7] 臧金鑫,赵高凌,邓海,等. 溶剂热法制备 SPAn 包裹 CdS 纳米粒子及其性能[J]. 太阳能学报, 2006, 27(6): 436~439
- [8] 范颖,刘丽敏,李长江. 胶体分散的聚苯胺/二氧化钛纳米复合物的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 70~72
- [9] Barthet C, Ames S P, Lascelles S F, et al. Synthesis and characterization of micrometer-sized, polyaniline-coated polystyrene latexes[J]. Langmuir, 1998, 14(8): 2032~2041
- [10] Wang L Y, Lin Y J, Chiu W Y. Synthesis and properties of monodisperse conductive core-shell latexes[J]. Synth Met, 2001, 119(1): 155~156
- [11] Kohut-Svelko N, Reynaud S, Dedryvere Martinez R H, et al. Study of a nanocomposite based on a conducting polymer: polyaniline[J]. Langmuir, 2005, 21(4): 1575~1583
- [12] 周辰,李树保,赵妍,等. 导电聚苯胺/聚苯乙烯核-壳结构复合微球的制备[J]. 天津科技大学学报, 2006, 21(4): 14~16
- [13] 张东华,井新利. SPS/PAN 复合颗粒的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2004, 35(6): 698~700

[责任编辑:顾晓天]