

微凝胶模板法制备表面图案化 CuS 有机-无机复合微球

白超良^{1,2}, 王斌科¹, 张丽¹, 杨菊香², 房喻²

(1. 空军工程大学 理学院, 陕西 西安 710051; 2. 陕西师范大学材料与化学学院, 陕西 西安 710062)

摘要:采用反相悬浮聚合法合成了 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶, 以这 2 种微凝胶为模板, 制得了具有表面图案化结构的 PNIPAM/CuS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 有机-无机复合微球。结果表明: 复合微球的表面形貌取决于微凝胶模板的性质和金属无机物的相对沉积量。微凝胶模板法为制备具有复杂形貌的有机-无机复合微球材料提供了一种新的途径。

关键词:微凝胶; 模板; 复合微球; 硫化铜

中图分类号: TQ423.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2007)06-0083-04

有机-无机复合材料是现代材料科学领域研究的一个重要方向, 无机纳米微粒与有机高分子的有效复合显著地提高了材料的导电性、机械强度、光学性能和催化性能。这类材料已经成功地运用于有机电池、微电子学、非线性光学、传感器等领域^[1]。多种方法已经用来制备具有一定特性和结构的有机-无机复合材料, 模板法由于能够调控无机物的形成而倍受欢迎。各种模板如囊泡、膜、动植物组织、生物大分子、细菌等常用来合成有一定形貌和结构的功能材料。

微凝胶是一种胶联的、具有海绵状结构的聚合微粒。其尺寸大小、组成、电荷性质、甚至胶联密度都可通过调节实验条件加以控制^[2], 其较窄的尺寸分布和内在的稳定性使得微凝胶成为制备球状有机-无机复合材料的理想模板。这方面研究的文献报道较多^[3-5], 但已报道的复合微球材料绝大多数表面形貌简单, 缺乏有序结构。本文通过反相悬浮聚合法制备了 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA) 2 种微凝胶, 利用它们作为无机物 CuS 沉积的模板制备出具有特异表面图案化结构的 PNIPAM/CuS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 有机-无机复合微球。结果表明微凝胶对无机硫化物的沉积具有控制和导向作用, 微球表面的图案形貌取决于微凝胶模板的性质和无机物的相对沉积量。

1 实验部分

1.1 试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)经由丙烯酰氯和异丙胺按文献[6]方法合成, 经苯-环己烷(1:2, V/V)混合液重结晶纯化而得。甲基丙烯酸(MAA)减压蒸馏除去阻聚剂后使用, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BA)、过硫酸钾(KPS)、四甲基乙二胺(TMED)、庚烷、醋酸铜(CuAc₂)及其它试剂至少为分析纯以上的试剂, 未经纯化直接使用; 实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。

1.2 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶的制备

在 20℃、500 r/min、N₂ 保护下 0.6 g 混合表面活性剂(Span80、Tween80, 5:1, m/m) 加入到 75 mL 正庚烷中, 充分乳化。1.2 g NIPAM 和 MAA(MAA 质量分数为 20%), 适量 BA 和 KPS 溶于 6 mL 去离子水中, 配成水相, 加入到上述乳化的有机相中, 调整搅拌转速为 360 r/min, 再加入 0.5 mL(质量浓度为 50 mg/mL)

收稿日期: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10474077)

作者简介: 白超良(1969-)男, 陕西西安人, 讲师, 主要从事杂化复合微球材料研究。

TMED, 反应大约 3 h。产物经水和丙酮多次交替洗涤, 产品自然晾干得白色粉状物质。PNIPAM 微凝胶的制备方法与之相同。

1.3 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的制备

称取上述方法制备 P(NIPAM-co-MAA) 共聚微球 0.30 g, 用 0.2 M、1.2 mL 的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液溶胀, 转入到上述乳化液中, 搅拌 40 min, 缓慢通入 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 25 min, 产品经水和丙酮多次交替洗涤后自然晾干, 得黑色 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球。PNIPAM/CuS 复合微球的制备方法与之相同。

1.4 性能表征

P(NIPAM-co-MAA) 与 PNIPAM 微凝胶和 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 与 PNIPAM/CuS 复合微球的形貌通过 Philip XL-20 型扫描电子显微镜观察, 加速电压 20 kV。复合微球的晶型结构由 Japan Rigaku D/max-III 型 X-射线衍射仪分析。加速电压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$, 2θ 范围从 5° 到 60° 。微凝胶红外图谱 AVTAR360 Nicolet FTIR 光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶的性质

在反相悬浮聚合法中, 通过调整搅拌强度、反应单体、稳定剂、引发剂浓度等因素, 控制分散相液滴的尺寸, 可得到具有一定尺寸和较好球状形貌的微凝胶^[7]。图 1 为通过反相悬浮聚合法得到的 P(NIPAM-co-MAA) 共聚微凝胶的扫描电镜照片。可以看出, 微凝胶结构完整, 呈球形, 经反复洗涤、干燥等处理, 凝胶微球仍然具有良好的稳定性, 微球粒径约为 $40\ \mu\text{m}$ – $50\ \mu\text{m}$, 见图 1(a)。微球溶胀状态下, 具有较好单分散性, 并且微球的溶胀和收缩完全是可逆的。微球表面结构局部显微分析表明, P(NIPAM-co-MAA) 共聚微凝胶表面结构光滑致密, 见图 1(b), 1(c), 缺乏一般的折叠结构。PNIPAM 微凝胶具有类似的结构。

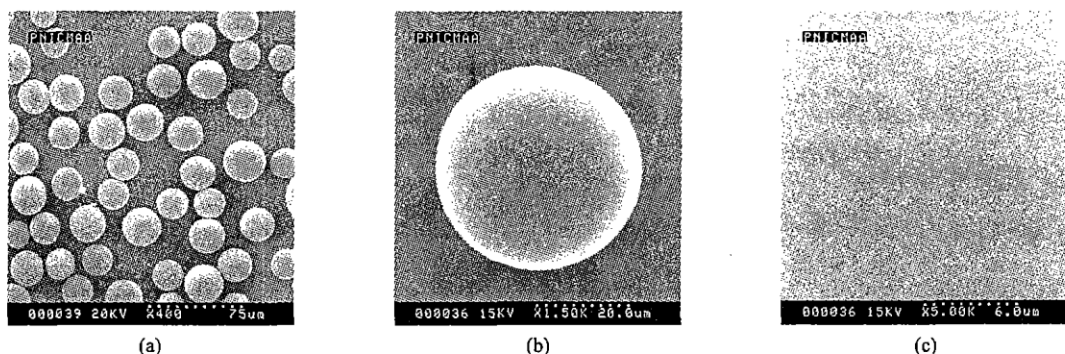


图 1 (P(NIPAM-co-20%MAA) 微凝胶(a,b) 和其放大的表面结构(c) 的 SEM 图片

IR 光谱(见图 2a, 2b)表明: PNIPAM 微凝胶的光谱信号与标准谱图及文献[8]中的基本一致, 在 P(NIPAM-co-MAA) 共聚微凝胶 IR 谱图中, 其他官能团的特征峰与 PNIPAM 微凝胶官能团的特征峰基本相同, 但在波数为 $1721\ \text{cm}^{-1}$ 时明显地出现了羧酸 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰。由此可见, P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶聚合物确实为单体 NIPAM 和 MAA 共聚而成。

2.2 PNIPAM/CuS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 有机-无机复合微球的性质

图 3 为以微凝胶为模板所制备的 PNIPAM/CuS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的扫描电镜照片。可以看出, 复合微球的基本形状与共聚微凝胶模板基本一致, 呈球形, 结构比较完整, 但与模板不同的是, 两种复合微球的表面展现复杂的、有规律性图案花纹结构。PNIPAM/CuS 复合微球表面折叠均匀, 而 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的表面结构犹如一块废棉团。

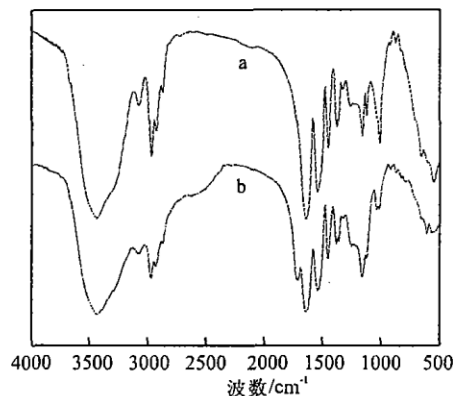


图 2 PNIPAM 微凝胶(a) 和 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶(b) 的红外光谱图

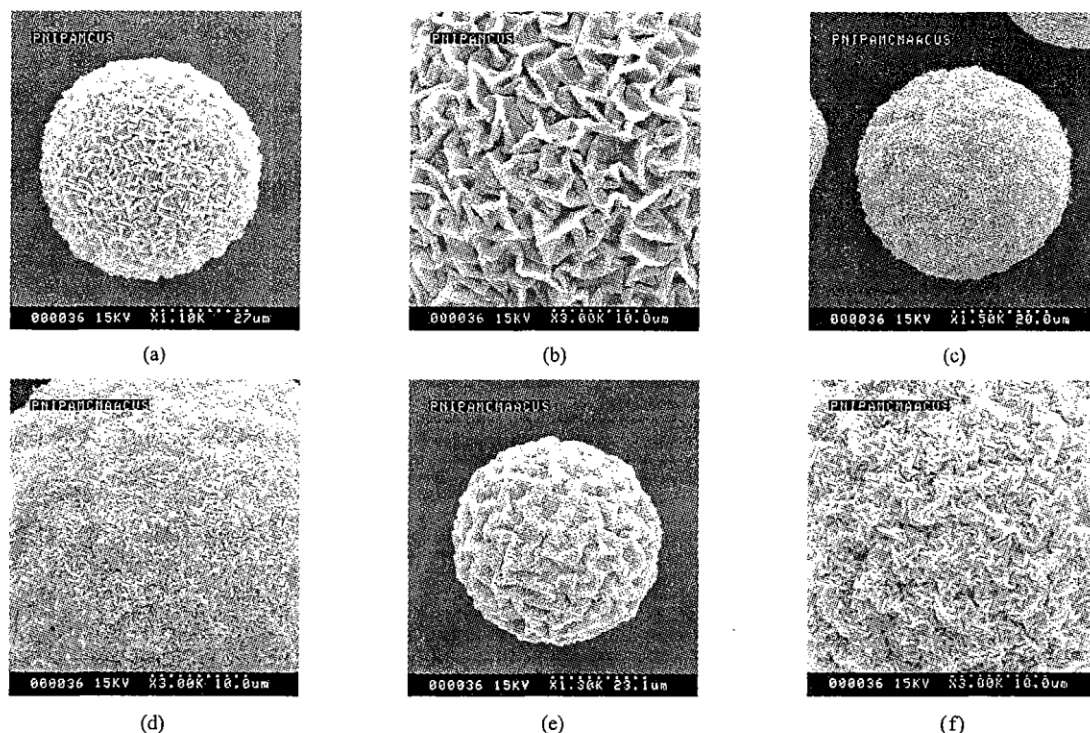


图3 PNIPAM/CuS (a,b)和P(NIPAM-co-MAA)/CuS(c,d,e,f)复合微球及其放大的表面结构的SEM图片

很显然,杂化微球表面结构的差异应该源于模板组成的不同。模板微凝胶组成与结构的不同,必然影响 Cu^{2+} 在其内部的分布和沉积过程中的扩散行为,影响 CuS 的沉积区域和沉积方式,从而产生不同表面结构。在 PNIPAM 微凝胶只存在 NIPAM 结构单元;而在 P(NIPAM-co-MAA) 共聚微凝胶存在一定数目的活性结构单元 MAA,MAA 结构单元所含羧基与 Cu^{2+} 相互作用(主要表现为静电作用和配位作用)要比 NIPAM 结构单元部分烷基化的酰胺基与 Cu^{2+} 相互作用强得多,正是由于金属离子与模板中结构单元之间的相互作用的不同,影响了 Cu^{2+} 在微凝胶内部的分布差异,进一步导致无机物的成核位置、生长、排列等不同,形成具有不同表面图案结构的复合微球。由外源缓慢导入硫化氢气体,微凝胶表层的 Cu^{2+} 首先与之相遇,原位沉积,随着表层 Cu^{2+} 浓度的降低,内部自由的 Cu^{2+} 将向表层缓慢扩散再进行沉积,这一过程直到提供足量的沉淀剂使金属离子耗尽为止。用这种方法制备的 PNIPAM/CuS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球可能具有一定的核-壳结构,这一推测已被 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的研究体系所证实^[9]。

进一步研究表面,复合微球表面图案结构的形成是一个逐步进行的可控过程。图 3(c)、图 3(d)与图 3(e)、图 3(f)是沉积反应分别进行 5 min 和 25 min 所形成的复合微球和表面局部放大的扫描电镜照片。可以看出,复合微球图 3(e)的表面结构似乎是在图 3(c)的基础上 CuS 的进一步沉积所形成,尽管二者的模板完全相同,但其表面粗糙程度却进一步加大,沟豁更加明显。因此通过控制 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的通入量,控制沉积反应的进行程度完全有可能得到具有不同表面图案结构的复合微球。

图 4 为 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球和 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶的 XRD 图。由图可以看出,微凝胶与复合微球的 XRD 图谱有较大的区别。P(NIPAM-co-MAA)微凝胶在 2θ 为 8.4、19.9 处有较宽的漫透射峰出现。而 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 的 XRD 图中除了微凝胶在 2θ 为 8.4、19.9 处有较宽的漫透射峰出现以外,在 2θ 为 29.3、31.8 和 47.6 等处出现了无机物 CuS 的衍射峰,这些衍射信号与六方晶系 CuS 的 (102)、(103)、(107) 点阵面的衍射 [JCPDS, 06-0464] 相一致。从 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的电子能谱(图 5)可以看出,复合微球表面除金元素外,只存在铜、硫两种元素,并且它们的原子比接近于 1:1。由此可以说明我们得到的确实是 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 的有机/无机复合微球。

3 结论

通过反相悬浮聚合法制备了 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶,利用其在 LCST 温度下的溶胀特性,包埋不同浓度的 Cu^{2+} 离子,控制沉积过程,通过模板的空间限域作用和模板剂的调控作用,制备了具有不同表面图案花纹结构的 PNIPAM/CuS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 有机-无机复合微球。研究表明:表

面图案化的复合微球的形貌取决于微凝胶模板的性质和无机物的相对沉积量。运用扫描电镜、电子能谱、X-射线衍射等手段对复合微球的表面结构、无机物的晶型进行了表征。微凝胶模板法为制备具有复杂形貌的有机-无机复合材料提供了一种新的途径。

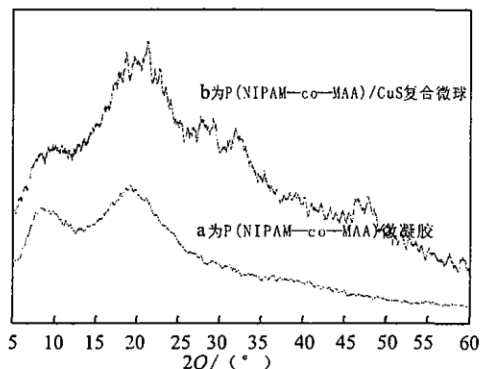


图4 XRD 光谱

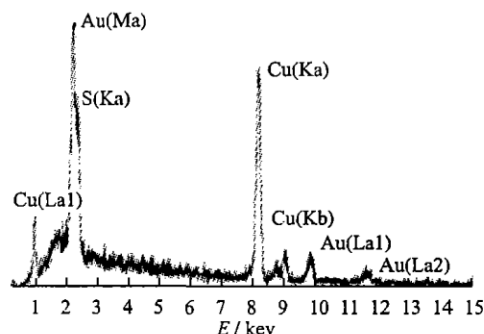


图5 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的电子能谱

参考文献:

- [1] Wu D Z, Ge X W, Huang Y H, et al. γ -Radiation Synthesis of Silver-Polystyrene and Cadmium Sulfide-Polystyrene Nanocomposite microspheres[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3549-3553.
- [2] Murray M J, Snowden M J. The Preparation, Characterization and Applications of Colloids Microgels[J]. Adv. Colloid Interface Sci., 1995, 54: 73-91.
- [3] Wang P H, Pan C Y. Polymer Metal Composite Microspheres Preparation and Characterization of Poly(St-co-AN)/Ni Microspheres[J]. Eur. Polym. J., 2000, 36: 2297-2300.
- [4] Wang Y M, Pan C Y. Dielectric Behavior and Magnetic Properties of Poly(Styrene-co-Acrylic acid) Metal Microspheres[J]. Eur. Polym. J., 2001, 37: 699-704.
- [5] Shim J W, Kim J W, Han S H, et al. Zinc Oxide/polymethylmethacrylate Composite Microspheres by in Situ Suspension Polymerization and their Morphological Study[J]. Colloid Surf. A. 2002, 207: 105-111.
- [6] 陶朱, 马培华, 刘敏, 等. 聚N-异丙基丙烯酰胺溶液粘度的温度依赖关系[J]. 高分子学报, 1998, (1): 21-24.
- [7] Dowding P J, Vincent B. Suspension Polymerization to form Polymer Beads[J]. Colloids Surf A, 2000, 161: 259-269.
- [8] 曾钊, 刘新星, 童真. NIPAM/DMAA 共聚物及水溶液相转变温度的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(5): 100-103.
- [9] Bai C L, Fang Y, Zhang Y Y, et al. Synthesis of Novel Metal Sulfide-Polymer Composite Microspheres Exhibiting Patterned Surface Structures[J]. Langmuir, 2004, 20: 263-265.

(编辑:田新华,徐楠楠)

Preparation of CuS Spherical Organic-Inorganic Composites with Patterned Surface Structures by Micro-gel Template Method

BAI Chao-liang^{1,2}, WANG Bin-ke¹, ZHANG Li¹, YANG Ju-xiang², FANG Yu²

(1. The Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Poly-N-isopropylacrylamide (PNIPAM) and poly(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) (P(NIPAM-co-MAA)) micro-gels are prepared by using the inverse suspension polymerization method. PNIPAM/CuS and P(NIPAM-co-MAA)/CuS organic-inorganic composite micro-spheres with patterned surface structures are prepared by taking these two kinds of micro-gels as templates. The results show that the surface morphologies of the composite micro-spheres depend not only on the nature of the micro-gel templates, but also on the relative contents of the metal sulfide precipitated in the composites. This method provides a new way to prepare organic-inorganic composite micro-spheres with complex and regular surface structures.

Key words: micro-gel; template; composite micro-sphere; CuS

(本卷终)