

聚合物在纳米微粒制备中的应用

刘引烽^a 桑文斌^b 钱永彪^b 张荣群^a 袁伟军^a
史伟民^b 闵嘉华^b 王林军^b 陈培峰^b 彭小雷^b 华家栋^a
(a 上海大学化学系; b 上海大学无机材料系, 上海, 201800)

提要 概述了近年来聚合物在纳米微粒制备中的应用, 分析了应用极性高分子作为纳米微粒分散介质的可行性, 讨论了用络合转换方法制备纳米微粒的普适性。

关键词 纳米微粒, 制备, 聚合物应用

前言

纳米材料的尺寸介于分子与体相尺寸之间, 属于介观系统。它所表现出来的性质也不同于体相, 具有显著的量子尺寸效应。首先, 其电、光、磁等物理性质具有许多新奇的特性和新的规律: 制成纳米材料后绝缘体的电阻会大大下降, 而导体的电阻反而会增大; 其电阻的温度系数下降, 甚至变为负值; 纳米半导体会产生较强的光致发光现象; 纳米晶软磁材料磁导率大大增加, 纳米磁性多层膜具有巨磁电阻效应 (GMR), 它可使计算机磁盘存储能力大大提高; 在火箭固体燃料中添加纳米金属粉, 可使燃料的燃烧效率提高数百倍; 利用纳米材料的量子效应, 可制作体积更小而速度更快的微电子器件; 在电子技术领域, 纳米材料已经显示出勃勃生机和广阔的应用前景, 纳米材料将成为制造新一代电子器件的重要而关键的高新材料。其次, 纳米材料具有庞大的比表面积, 表面能很高, 因而具有比本体材料更为显著的吸附性能, 在环境保护领域可望有重要的应用^[1]; 纳米催化剂由于其晶体结构不完善, 相对而言, 键态失配情况相当严重, 存在着大量的活性中心, 这些活性中心在反应体系中可以起到高效催化作用。例如, 纳米级胶态金属的催化速率可比非胶态催化剂的催化速率快 100 倍。此外, 纳米颗粒粒径比毛细血管通路还小一至二个数量级,

因此可以用磁性纳米材料作定向载体, 通过磁性导航系统将药物覆层输送到病变部位释放, 增强疗效, 被称为“生物导弹”; 纳米微粒在控制药物释放中也具有重要的作用, 因而作为药物载体, 纳米材料在医学、生物学领域尽可以一展身手^[2~4]; 而将纳米微粒与其它材料相复合制成多种多样的复合材料更可以产生许多新奇的优良特性。90 年代以来, 纳米材料的研究已在世界范围内普遍展开, 成为“面向 21 世纪的研究新领域”, 纳米材料本身也被誉为“21 世纪的新材料”。开展纳米材料的研究无疑将会为人类社会的进步作出巨大的贡献。

材料的制备是性能研究的基础, 因此, 纳米材料的制备方法一直是该研究领域的一个重要课题。目前, 纳米材料的制备方法大致可分为物理方法和化学方法两大类。物理方法包括机械研磨法、沉积法和熔融法等^[5~7]。这类方法通常需要诸如高温、高压或高真空的条件, 导致高能耗和高成本, 且尺寸可控性差。但是由于这类方法所得材料微晶结构较为完善, 表面缺陷相对较少, 因而仍有其用武之地, 近来, Goldstein 还申请了低温法制备纳米晶体的专利^[8]。化学方法通常有气相法, 如激光诱导化学气相沉积法 (LICVD) 来制备多种无机化合物及复合材料的超细粉末^[9]; 液相法, 如用沉淀法制备 BaTiO₃ (C₂O₄) · 4H₂O 纳米粉末^[10] 以及溶胶-凝胶法^[11]等; 也有固相法, 如用高能球磨将 Al 和 Fe

粉碎研磨、压延、压合的多次反复而形成纳米合金的方法^[12]。这类方法可选种类多,尤其是其中许多方法条件相当温和,工艺简单方便,是目前用得较多的制备纳米微粒的手段。在化学法中,若以分散介质种类来分,又可分为气相介质、液相介质和固相介质 3 大类。气相介质可以是惰性气体,也可以是反应性气体;液体介质通常是水,有时也用醇、醚、烃等有机溶剂;固体介质则有聚合物、玻璃、沸石、氧化锆和多孔硅等^[13~17]。

高分子在纳米微粒制备中的应用日见其多。根据高分子在制备过程中所起的作用不同可将这些方法分为溶胶-凝胶法、离子交换法和络合转换法等几种,本文对此作一简单的介绍,并提出一些设想。

1 溶胶-凝胶法

溶胶法(或称凝聚法)是最早用来制备纳米微粒的方法之一^[18~20],其基本方法是用物理或化学方法使分子或离子聚集成胶体粒子。如用物理方法将硫磺的乙醇溶液逐滴加入水中便可获得硫磺水溶胶。而化学方法则可在水溶液中将硫化氢分子氧化成硫制成硫水溶胶。溶胶-凝胶法则是在溶胶的基础上再进一步使成胶物质进行化学交联,形成凝胶。在凝聚过程中,粒子大小取决于分散相的溶解度以及分子或离子的浓度(如图 1 所示)。

在溶胶法中,由于微粒比表面积相当大,从热力学角度看,它是一个不稳定体系,液体介质粘度较低,微粒的布朗运动相对而言很激烈,在受到热、力等微扰时,微粒间可能相互碰撞而合并,导致尺寸增大而丧失量子尺寸效应。同时,溶胶法还存在着重复性差,难于建立粒子的高度一致性问题,为此,常需加入某些稳定剂以降低其碰撞几率。根据界面理论,可以用某些表面活性剂、形成双电层等方法来提高体系的稳定性。常用的稳定剂有聚磷酸酯^[21]、硫醇^[22~24]等,如 Dance 等人曾用十六烷基苯硫酚酯作

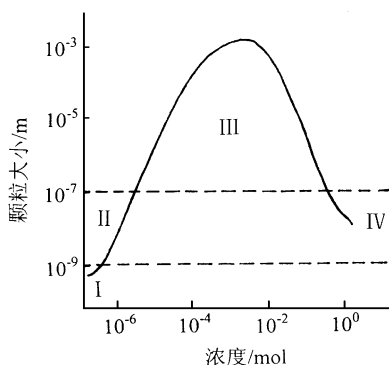


图 1 浓度对颗粒大小的影响

I - 分子、离子; II - 溶胶; III - 沉淀; IV - 凝胶

CdS 保护剂^[25],但保护的方法是将这种表面活性剂同时用作镉离子与硫离子“无机聚合”反应的终止剂^[26],得到了尺寸约 4.0nm 的 CdS 稳定粒子。

根据扩散沉降理论,介质的粘度越高,粒子的布朗运动位移就越小,沉降速率也越慢,相互碰撞的几率也相应降低。因此采用提高粘度的方法也可以提高溶胶的稳定性。在溶胶法制备中,高分子是一种常用的保护剂,如在水性介质中加入高分子增稠剂、在有机介质中加入高分子触变剂等。高明远等人采用甲基丙烯酸铅与苯乙烯共聚的方法先制备高分子微凝胶,再通入硫化氢气体,反应得到由聚合物复合稳定的 PbS 纳米微粒凝胶,所得 PbS 微粒尺寸随反应条件的变化而变化,并证明了复合状态的聚合物具有很好的复合稳定作用,溶胶放置 2 年以上仍无沉淀出现^[27]。

为了制备高分子包埋的纳米微粒,则可以选择与纳米微粒有一定亲和力的高分子与纳米微粒组分分子或离子一起溶解,然后用物理或化学方法使之形成共溶胶经分离而得到。如李民勤等将葡聚糖、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 同时溶于水然后用水调节并加热使 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 形成氧化铁磁性混合物。由于葡聚糖中含有大量的羟基,与氧化铁有很强的极性相互作用,从而可以缠绕在磁性粒子周围,形成高分子包埋磁性微粒的胶

体,通过离心分离除去大颗粒后,可以得到在溶胶中较为稳定的胶体溶液^[28]。但颗粒尺寸很不均匀,分布很宽。

2 离子交换法

离子交换法与溶胶法中的化学法相似,它是将分散介质所结合的离子转化成具有纳米尺寸的微晶体,但离子通常是高分子盐而非无机小分子盐。这类方法所利用的分散介质分本体型和表面型两种。所谓本体型,即是在聚合物网络中制备纳米晶体的方法,而表面型则仅利用聚合物膜表面来制备。

Wang^[29~31]等将 CdS 分散在 Nafion 膜(含磺酸基的全氟膜)、将 PbS 分散在 Surlyn 膜中,得到粒子尺寸大小约 5.5nm、粒径分布为 $\pm 20\%$ 。他们先把 Nafion 膜在 70% 硝酸溶液中加热至沸腾进行表面处理,然后将该膜在醋酸镉溶液中浸渍过夜,将 Cd^{2+} 转移至膜中,最后通入 H_2S 或加入 Na_2S 溶液将 Cd^{2+} 转化成 CdS 微晶,其尺寸大小取决于起始离子浓度的高低。周晓文^[32]等则改用 Flemion 膜(含磺酸基的全氟膜)为基底,利用离子交换法将 Cd^{2+} 吸收到膜中并进一步通 H_2S 将其变为 CdS 超微粒。粒子尺寸约为 4.6~2.2nm。

此外, Mahler^[33]用甲基丙烯酸-乙烯共聚物(E-MAA)作为基体,它具有良好的机械性能和光学性能,所得纳米半导体微粒 PbS 相当稳定,尺寸也随制备条件的变化而变化,从 4.5nm~12.5nm。

用本体法时,则首先要制备带有离子基团的高分子网络。如沈家骢研究小组将苯乙烯共聚网络磺化形成带有磺酸基团的聚合物网络,然后用 CdCl_2 溶液浸泡使 Cd^{2+} 交换吸附至聚合物网中,再通入 H_2S 气体使 Cd^{2+} 转变成 CdS 超微粒^[34]。

3 络合转换法

1994 年以来,笔者采用络合转换的方法制

备纳米晶体材料,其基本思想如下。

3.1 高分子亚浓溶液可以提供由纳米至微米尺寸间变化的网络空间

我们知道,在稀溶液中,高分子链与链之间各自独立,相互分离,溶液中链段分布不均一,如图 2(a) 所示。当浓度增加到某种程度以后,高分子线团相互穿插交叠,整个溶液中的链段分布趋于均匀,如图 2(c) 所示,这时的溶液即为亚浓溶液。在这两种溶液之间,存在着一种临界交叠状态,如图 2(b) 所示,此时的浓度称为临界交叠浓度,用 C^* 表示。当然这是由稀溶液转化为亚浓溶液间的一个过渡区,有一个浓度范围,并没有明确的浓度值。

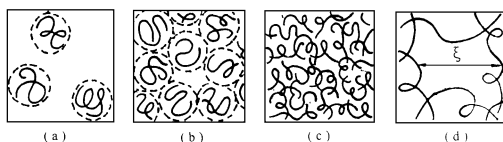


图 2 不同浓度的高分子链状态示意图

(a) 稀溶液;(b) 临界交叠溶液;

(c) 亚浓溶液;(d) 网眼相关长度

在亚浓溶液状态,高分子链的形态很像是具有某种网眼的交联网,网眼的平均尺寸可用 ξ 来表示,如图 2(d) 所示。当溶液浓度 $C > C^*$ 时,因为高分子链的尺寸比网眼尺寸长得多,所以 ξ 只与浓度有关而与分子量无关。当 $C = C^*$ 时,因为线团刚刚接触,还未相互贯穿,因此网眼的大小与一个线团的尺寸 S 差不多。根据这两个条件,人们已经导出如下公式:

$$\xi(C) = S \left(\frac{C^*}{C} \right)^n \quad (1)$$

式中 $n = 3/4$ 。

通常高分子线团尺寸 S 与分子链性质、分子量及其与溶剂的相互作用有关。在无扰状态下,线团尺寸的均方值 $\overline{S^2}$ 与分子量 M 成正比:

$$\overline{S^2} = \frac{1}{6} \overline{h^2} = \frac{1}{6} A^2 M \quad (2)$$

式中 $\overline{h^2}$ —— 高分子链的均方末端距;

A —— 特征比(又称分子的无扰尺寸)。

A 仅与链的结构单元有关,只取决于链的近程结构。表 1 是一些线性高分子的 A 值。可见 A 一般在 0.05~0.3nm 之间;假定分子量为 100 万,则 S 在 20.4nm 至 122.4nm 间;若分子量降低为 1.0 万,则 S 取值为 2.0~12.2nm (表 2)。由表 2 可见,改变分子结构的柔性(A 值)、改变分子量(M 值)以及改变 C^*/C ,都可以调节网眼尺寸的大小。我们有理由认为,高分子亚浓溶液可以提供尺寸介于纳米和微米之间的网眼,而纳米微粒一旦在网眼中生成,由于它受到网链的限制,必然具有一定的稳定性。溶液浓度越高,网眼尺寸越小,可制备的微粒尺寸也就越小。但同时离子转变为微粒的速度也会相应减慢,因此,亚浓溶液是制备纳米微粒的良好介质。

表 1 一些线性高分子特征比 A

高分子	θ溶剂	θ温度/℃	A × 10 ⁴ /nm
聚二甲基硅氧烷	丁酮、甲苯	25	670
聚甲基丙烯酸甲酯	几种	25	640
聚苯乙烯	环己烷	34.5	655
聚丙烯腈	二甲酰胺	25	930
聚乙烯醇	水	30	950
聚乙烯	十氢萘	140	1070
三硝基纤维素	丙酮	25	2410

表 2 高分子链网眼尺寸 S 的变化情况(nm)

A /nm	$C^*/C=1.0$					$C^*/C=0.5$				
	$M=10^6$	10^5	10^4	5000		10^6	10^5	10^4	5000	
0.05	20.4	6.5	2.0	1.4		12.1	3.8	1.2	0.9	
0.08	32.7	10.3	3.3	2.3		19.4	6.1	1.9	1.4	
0.10	40.8	12.9	4.1	2.9		24.3	7.7	2.4	1.7	
0.15	61.2	19.4	6.1	4.3		36.4	11.5	3.6	2.6	
0.20	81.6	25.8	8.2	5.8		48.5	15.4	4.9	3.4	
0.25	102.1	32.2	10.2	7.2		60.7	19.2	6.1	4.3	
0.30	122.5	38.9	12.2	8.7		72.8	23.0	7.3	5.2	

3.2 高分子与微粒间必须具有一定的相互作用

其次,笔者认为要使微粒能够稳定地受网

链限制,微粒和高分子间必须具有一定的相互作用。这种相互作用越强烈,微粒与微粒间发生碰撞的几率就越低,微粒也就越稳定。

在前述的各种方法中,也体现了这一观点。人们所用的高分子或是含有磺酸基团、或是含有羧酸基团等,基本都是可电离基团与半导体纳米微粒中的某一元素可以形成强烈的离子键,因而对微粒的稳定起着至关重要的作用。当然,能够起稳定作用的基团远不止这些可电离基团,大多数极性高分子都可以起到相似的保护作用。笔者所采用的是带有羟基、胺基、羰基及腈基等较强的极性基团的高分子作分散剂,同样得到了很好的结果^[35~37]。而且,与带有可电离基团的高分子相比,极性高分子还具有一些独特的优越性。

采用高分子作为分散介质的本意不仅在于它的稳定保护作用,而且我们希望能利用高分子本身良好的光学特性及优异的机械性能,使纳米材料与高分子复合后可以产生新的光电特性及优良的加工成型特性。而带有可电离基团的高分子几乎全是水溶性的,纳米微粒的转化反应也常需用水作介质。在水溶液中,这类高分子可以形成聚电解质凝胶,在极低的浓度下就会产生很高的粘度,使网眼尺寸偏高,又使后处理脱水困难。因而上述已做的工作中,人们只能采用非极性高分子为主体,通过共聚或离子化改性使高分子链上带有可电离基团,这样就可以避免后处理时的麻烦。然而,应该看到,这样处理的结果也会给纳米微粒的制备带来不利的影响。因为共聚或大分子上的反应随机性很大,可电离基团在高分子链上的分布也是不均匀的、无规的,致使形成的微粒不仅粒径偏大、分布不均,而且微粒表面缺陷也较多,晶体 X 射线衍射峰明显加宽(图 3)^[32]。这对于光致发光、电致发光特性来说将有很大的损失,因为由内部质点本身量子效应产生的或由杂质产生的光(电子-空穴在迁移至表面后将被表面陷阱捕获而丧失发光性能。

采用均聚型极性高分子则可以克服上述缺

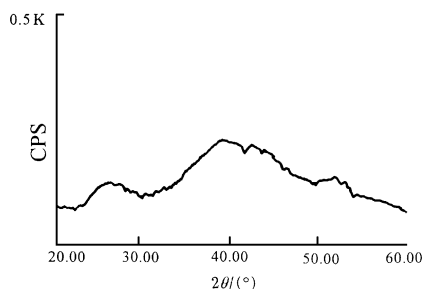


图3 在Flemion膜中制备的CdS的X射线衍射峰

点。如聚乙烯基吡啶、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯丙胺及某些天然高分子等,每个结构单元上都有一个强的极性基团,即极性基团在链上的分布是很均匀的。这些基团通常可以和过渡金属离子形成配位化合物,经过配位反应后,金属离子在分子链周围分布才有可能分布均匀。通过转化反应可以将金属离子转变为金属化合物微粒,其尺寸大小受网链尺寸的限制,正好落在纳米范围,这些微粒在这种均匀分布的环境下形成较为均一的尺寸和得到稳定的分布就有了切实可靠的前提和保证。而且,这种极性高分子在极性溶剂中溶解后不会形成冻胶,可以方便地进行后处理,从而制备出高分子-纳米晶体复合材料等,不仅所得纳米微粒尺寸均一、结构完善,而且带有高分子组合还可以利用其光学特性和机械特性来制造特殊的新型功能材料。

基于上述想法而实施的途径即为络合转换法。例如CdS纳米微粒的制备,笔者所用的络合转换法即先配制极性高分子溶液(本体型)或极性高分子膜(表面型),滴加 Cd^{2+} 稀溶液或将高分子膜浸于 Cd^{2+} 溶液中,利用高分子配位基团与 Cd^{2+} 进行配位反应,将 Cd^{2+} 转移到高分子链上,然后再滴加 Na_2S 溶液或将膜浸于 Na_2S 溶液中,通过复分解反应,将 Cd^{2+} 转化成CdS超微粒。所得超微粒尺寸均一,晶体结构也较完善,X射线衍射峰与晶体标准衍射花样很接近,仅略有加宽(图4),且尺寸随反应条件的变化而变化,可以制备7nm至50nm不同尺寸

的CdS半导体超微粒^[35]。

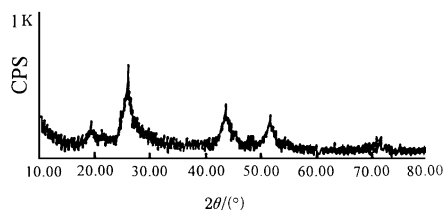


图4 在甲壳质膜中制备的CdS的X射线衍射峰

笔者认为,用络合转换的方法可以制备各种含过渡金属元素的纳米微粒材料。这一课题笔者还将进一步研究。

总之,在纳米微粒的各种制备方法中,用高分子作为分散介质或分散剂可以提供尺寸恰好为纳米范围的网眼,因而具有独特的优越性。而采用极性均聚高分子的络合转换方法更可以方便地制备出含过渡金属元素的各种本体型或表面型、复合型或负载型的纳米晶体材料,并可以充分利用高分子所固有的一些优良特性,因而有着更为广阔的应用前景。

4 参考文献

- 1 Baker J, Stephenson T, Dard S and Cote P. Environ Technol, 1995, 16(10): 977
- 2 Widder K J, Senyei A E and Scars B. J Pharm Sci, 1992, 71(4): 379
- 3 Gallo J M and Hassan E E. Pharm Res, 1988, 5(5): 300
- 4 Mueller R H and Mehnert W. Dtsch Apoth Ztg, 1995, 135(28): 35~36 and 39~41
- 5 Koch C C, et al. J Appl Phys, 1990, 67: 1744
- 6 Segal D L. Br Ceram Trans, 1986, 85: 184
- 7 赵家龙等. 发光学报, 1992, 13: 117; 1993, 14: 155; 1996, 17: 1
- 8 Goldstein A N. PCT Int Appl WO, 9526042; WO, 9526044. 1995
- 9 加藤昭夫, 森满由纪子. 日化, 1984: 800
- 10 Johnson D W. Am Ceram Soc Bull, 1980, 60: 211
- 11 Chatterjee A and Chakravorty D. J Mater Sci, 1992, 27: 4115
- 12 Shingu P H and Huang B, et al. Suppl Trans Japan Inst Metals, 1988, 29: 3

- 13 Wang Y and Mahler W · Opt Commun , 1987, 61; 233;
Hilinski E, et al · J Chem Phys, 1988, 89; 3435; Wang Y,
McHugh J and Hilinski E , et al · J Chem Phys, 1990, 92;
6927
- 14 Borrelli N F, Hall D W, Holland H J and Smith D W · J
Appl Phys, 1987, 61; 5399
- 15 Wang Y and Herron N · J Phys Chem, 1987, 91; 257;
1988, 92; 4988
Stucky G D and MacDougall J E · Science, 1990, 247; 669
- 16 MacDougall J E · Clusters Clustering, Reynolds Peter J
(Eds) · Amsterdam; North-holland Pub, 1993. 273~285
- 17 Martin C R · Report, 1994, order No AD-A286111 (CA
123; 347352v)
- 18 Rossetti R, Ellison J L, Gibson J M and Brus L E · J Chem
Phys, 1984, 80; 4464
- 19 Weller H, Gutierrez M and Henglein A · Ber Bunsen-Ges
Phys Chem, 1984, 88; 649
- 20 Ekimov A I and Onushchenko A A · Sov Phys Semicond,
1982, 16; 775
- 21 Henglein A · Top Curr Chem, 1988, 143; 113
- 22 Steigerwald M L, Alivisatos A P and Gibson J M, et al · J
Am Chem Soc, 1988, 110; 3046
- 23 Alivisatos A P, Harris A L and Levinos N, et al · J Chem
Phys, 1988, 89; 4001
- 24 Fischer C H and Henglein A · J Phys Chem, 1989, 93; 5578
- 25 Dance I G, Choy A and Scudder M L · J Am Chem Soc,
1984, 106; 6285
- 26 Herron N, Wang Y and Eckert H · J Am Chem Soc, 1990,
112; 1322
- 27 高明远, 杨毅等 · 高等学校化学学报, 1995, 16(8) : 1311;
1994, 15(11) : 1719
- 28 李民勤, 徐慧显, 何炳林 · 高等学校化学学报, 1996, 17
(1) : 147
- 29 Hilinski E, Lucas P and Wang Y · J Chem Phys, 1988, 89;
3435
- 30 Wang Y and Mahler W · Opt Commun, 1987, 61; 233
- 31 Wang Y, Suna A and Mahler W, et al · J Chem Phys,
1987, 87; 7315
- 32 周晓文, 李学萍, 林原等 · 半导体学报, 1994, 15; 858
- 33 Mahler W · Inorg Chem, 1988, 27; 435
- 34 黄金满, 杨毅, 杨柏等 · 高等学校化学学报, 1995, 16;
1976
- 35 刘引烽, 桑文斌等 · 发光学报, 1997, 18(3) : 248
- 36 Sang W and Liu Y, et al · Adv Mater Opt Elect, 1996, 6;
197
- 37 Sang W, Qian Y, and Liu Y, et al · J Phys Condens Mat-
ter, 1996, 8; L499

The Application of Polymers in the Preparation of Nanoparticles

Liu Yinfeng^{*}, Sang Wenbin⁺, Qian Yongbiao⁺, Zhang Rongqun^{*}, Yuan Weijun^{*}, Shi Weimin⁺,
Min Jiahua⁺, Wang Linjun⁺, Chen Peifeng⁺, Peng Xiaolei⁺, Hua Jiadong^{*}
(^{*} Department of Chemistry; ⁺ Department of Inorganic Materials, Shanghai University, Shanghai 201800)

Summary The application of polymers in the preparation of nanoparticles has been reviewed here. Polymers can be used as dispersion medium or stabilizer for nanoparticles in the sol-gel system. Several methods containing polymers of preparing supermicroparticles have been mentioned. The practicability of polar polymer used as dispersive medium is analyzed, and the universality of preparing nanoparticles by complex transformation is discussed.

Key words Nanoparticles, Preparation, Application of polymers