

溶胶-凝胶法合成有机/无机杂化材料进展

— 1. 组分间以化学键作用的有机/无机杂化材料

王家芳, 章文贡

(福建师范大学高分子研究所, 福州 350007)

摘要:介绍了溶胶-凝胶法(Sol-gel process)制备组分间以化学键作用的有机/无机杂化材料的基本情况, 根据合成方法进行分类, 并指出其发展趋势。

关键词:溶胶-凝胶法; 有机/无机杂化材料; 化学键作用

Sol-gel 法是通过凝胶前驱体的水解缩聚制备金属氧化物材料的湿化学方法。它始于 1846 年 Ebelmen 发现正硅酸乙酯在空气中水解形成凝胶, 现已广泛应用于合成无机陶瓷和玻璃, 而它应用于合成有机/无机杂化材料始于本世纪 80 年代。这归因于其独特的优点: 室温或略高于室温的温和的制备温度允许引入有机小分子、低聚物或高聚物而最终获得具有精细结构的有机/无机杂化材料; 在溶胶阶段各组分以分子形式分散, 所以获得的杂化材料通常是纳米复合材料, 具有其它传统复合材料所不具备的性质; 此外合成的材料还具有纯度高、组分计量比准确等特点。

根据有机相与无机相间的相互作用的类型, Sol-gel 法合成的有机/无机杂化材料可分成两大类: 两相间存在弱的次价力相互作用的杂化材料, 如范德华力、氢键、静电作用或亲水疏水平衡; 两相间存在强的化学键的杂化材料, 包括共价键、离子键、配位键或离子-共价键。后者由于两相间存在化学键连接, 故有效地抑制了宏观相分离, 而易于获得纳米级分散的杂化材料。本文针对 Sol-gel 法合成相间以化学键相互作用的有机/无机杂化材料, 从 Sol-gel 化学、杂化材料分类、合成及发展等方面加以评述。

1 Sol-gel 化学

Sol-gel 过程是凝胶前驱体水解、缩聚形成金属氧化物的过程, 是无机聚合过程。首先是通过金属醇盐的水解开始的, 水解产物 $M-OH$ 具有缩聚性, 可进行缩聚反应。

(1) 水解 $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + ROH$

(2) 缩聚 通常缩聚具有以下两种途径

(a) 氧桥合作用(Oxolation) $M-OH + M-OX \rightarrow M-O-M + XOH$ (其中 $X=H$ 或 R)

释放出小分子副产物水或醇。在低于化学计量比的水解条件下, 主要形成醇, 反之, 则主要形成水^[1]。

(b) 羟桥配聚作用(Olation) $M-OH + M-OH \rightarrow M-(OH)_2-M$

基金项目:福建省教委资助项目(JB99009);

作者简介:王家芳(1975-), 男, 福建长乐人。现为福建师范大学高分子研究所 97 级硕士研究生, 专业为高分子化学与物理, 从事溶胶-凝胶法合成有机/无机杂化材料的研究。

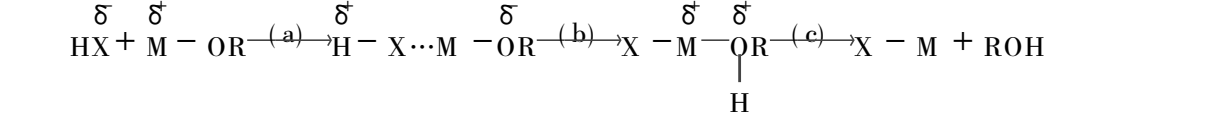
对于过渡金属醇盐,由于活性大水解时易于沉淀,故经常引入配体进行分子改性^[2]。

(3) 配体分子改性

$M(OR)_n + xHL \rightarrow M(OR)_{n-x}(L)_x + xHOR$
水解、形成氧桥键的缩聚属于双分子亲核取代 S_N2 , 形成氢氧桥键的缩聚属于亲核加成 A_N2 , 而配体改性同时进行亲核取代和加成。由此可见,在 Sol-gel 过程中涉及到的化学反应可归结为双分子亲核取代 S_N2 和双分子亲核加成 A_N2 。

(1) 双分子亲核取代 S_N2 $M(OR)_n + mHX \rightarrow M(OR)_{n-m}(X)_m + mHOR$

当 X 为 OH 时代表水解反应;X 为 OM 时代表缩聚反应;X 为络合性配体时则为前体改性反应^[2,3]。反应按 S_N2 机理进行,分成三个步骤:(a) 亲核性的 HX 对金属中心 M 的亲核进攻;(b) 质子的转移;(c) 小分子副产物的释放。



(2) 双分子亲核加成 A_N2 $M(OR)_n + mHL \rightarrow M(OR)_n(HL)_m$

亲核性的 HL 基团直接进入金属离子的未饱和的配位层,不需要进行质子转移和小分子的释放,所以其动力学较 S_N2 快^[4]。通常在金属原子中心配位未得到满足时发生的。亲核加成反应性除了与亲核亲电作用强弱有关以外,还与金属中心的配位扩张能力有关,而配位扩张能力可用配位不饱和性 $N - Z$ (N 为金属总配位数; Z 为金属氧化价态数) 表示^[3]。 $N - Z$ 数越大表示金属原子中心的配位不饱和程度越大,进行亲核加成的可能性也越大。

表 1 部分金属醇盐的电负性(x), 离子半径(r), 最佳配位数(N), 和不饱和度($N - Z$) 及水解活性比较				
金属醇盐*	X^{**}	$r/10^{-10}m$	N	$N - Z$
Si(Oi-Pr) ₄	1.74/1.90	0.40	4	0
Sn(Oi-Pr) ₄	1.89/1.93	0.60	6	2
Ti(Oi-Pr) ₄	1.32/1.54	0.64	6	2
Zr(Oi-Pr) ₄	1.29/1.33	0.87	7	3
Ce(Oi-Pr) ₄	1.17/1.12	1.02	8	4
Al(Oi-Pr) ₄	/1.61		6	3

* 金属醇盐的活性大小 Si(Oi-Pr)₄ < < Sn(Oi-Pr)₄ < Ti(Oi-Pr)₄ < Zr(Oi-Pr)₄ < Ce(Oi-Pr)₄ (Oi-Pr 为异丙氧基)
** 斜杠左边的数据来自文献 5;右边的数据来自文献 6。

金属醇盐的水解缩聚活性与金属原子中心的性质有关。表 1 列出了部分金属醇盐(Si, Sn, Ti, Zr, Ce, Al) 的电负性、离子半径和配位不饱和度及相对活性^[3,5,6]。从中比较可知,金属原子的电负性越小,离子半径越大,配位不饱和度越大,金属醇盐水解的活性越强。一般沿元素周期表往下,金属电负性减小,离子半径增大,金属醇盐越易水解。但应该注意的是,电负性的大小并非决定金属醇盐水解活性的唯一关键参数,如 Sn 的电负性大于 Si,而其水解活性却高于 Si,配位不饱和度的大小似乎才是决定水解活性的参数。这是因为亲核加成反应在动力学上要快于亲核取代反应,配位不饱和度的大小是决定亲核加成反应性的因素。

2 相间以化学键作用的有机/无机杂化材料的合成

要合成相间以化学键作用的有机/无机杂化材料,起始组分之一至少具有两种以上的功能性。

具有双官能性的起始组分可以有有机改性凝胶前驱体(有机改性醇盐),无机官能化有机大分子或有机官能化无机纳米分子簇。现就这三种分别讨论。

组分间的化学键可以是 $M-C$ 、 $M-O-Si-C$ 或 $M-L$ 。 $M-C$ 键的水解稳定性取决于金属原子的种类,当 M 为 Si 、 Sn 、 Hg 、 Pb 或 P 时 $M-C$ 键对水解稳定;而 M 为其它金属时,对水解不稳定,此时只能利用对水解稳定的 $M-O-Si-C$ 或 $M-L$ (L 为有机配体如多羟基配体、有机羧酸、 α 羟基酸和 β 二酮及其衍生物)作为无机/有机间的连接的桥梁。

2.1 有机改性前驱体合成杂化材料

把有机基团引入无机 SiO_2 网络最常用的方法是采用有机硅烷前驱体 $R_n \dot{Si}(OR)_{4-n}$;而对于过渡金属-氧网络则采用不饱和配体改性金属醇盐 $M(OR)_{n-m}(L)_m$ 。

2.1.1 有机硅烷前驱体 Schmidt 已广泛研究这类以有机硅烷前驱体合成的杂化材料,并称之为 Ormosil's (Organic modified Silicate's) 或 Ormocer's (Organic Modified Ceramics's)^[7]。有机硅烷前驱体可以是二官能或三官能的有机取代烷氧硅烷及多官能团烷氧硅烷。有机取代基可以是任何有机基团,在杂化材料中的作用通常有两种,作为网络修饰体或作为网络形成体。若是非水解、非聚合基团则起网络修饰体的作用;如果是可聚合基团,则起网络形成体作用。

作为网络修饰体的三官能的烷氧硅烷 $R \dot{Si}(OR)_3$ 通常用于在无机网络中引入有机基团。对 Sol-gel 过程的精心控制使 R 均匀分布在无机网络中, R 可以给杂化材料带来新的功能,如疏水性、光学、机械、分离或电性能等。以三烷氧基硅烷 $HSi(OMe)_3$ 为前驱体合成的杂化材料其孔隙和疏水性可随化学条件变化而变化^[8]。如果要得到疏水性凝胶就要保留 $H-Si$ 键,在酸性的水解条件下水解只涉及烷氧基可达到目的。用氟化烷基链取代的三烷氧基硅烷合成的杂化材料也具有疏水性。 N -[3-(噻吩乙氧基硅基)丙基]²,4-偶氮苯胺等前驱体合成的 SiO_2-ZrO_2 涂膜具有二次非线性光学性质,杂化膜经电晕极化方法取向后表现出二次谐波共振特性^[9~11]。用其它三乙氧基硅官能化的非线性光学 NLO 染料可增强其 NLO 响应^[12~14]。化学键结合的 benzo-15-crown-5 ($B_{15}C_5$) 功能团的前驱体合成的杂化分离膜可以输送离子^[15]。此外许多功能性有机物如穴状配体、环糊精、卟啉可以通过三官能烷氧基硅烷接枝作为前驱体来合成功能性杂化材料。这类新型的功能性有机/无机杂化材料是今后研究的热点。

$R \dot{Si}(OR)_3$ 作为网络形成体时,最常用的有机可聚合基团有乙烯基、环氧基或甲基丙烯酸酯基等。它们可通过光引发聚合或热交联。可改变杂化凝胶的机械、光学或电学性质。四乙氧基硅烷 (TEOS) 与有机硅烷前驱体如 γ 缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS)、 γ 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS)、乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 等体系可用于制备可拟图的杂化膜^[16,17]。体系回流几小时后在基层上旋转涂膜,图案可用激光直接拟图^[18]。由 N -三甲氧基硅丙基吡咯 (TMSP) 等前驱体可以合成具有导电性能的杂化材料^[19]。TMSP、吡咯、四氢呋喃 (THF) 或 TMSP、四甲氧基硅烷 (TMOS)、吡咯和 THF 在亲核试剂催化下水解得到透明的凝胶。接枝的和游离的吡咯通过 $FeCl_3$ 氧化聚合,得到的黑色凝胶干燥后表现出电化学性质,在 1GHz 时导电率约 $6 \times 10^{-3} S \cdot m^{-1}$ 。

二官能的烷氧硅烷 $R_2 \dot{Si}(OR)_2$ 或 $R \ddot{Si}(OR)_2$ 中的 R 、 R' 通常为甲基或苯基,一旦水解前驱体形成环状或链状中间体,就不能形成网络。为了形成网络必须加入官能度更高的 T 或 Q 型前驱体来交联以形成网络。但二官能的烷氧硅烷给网络带来柔韧性。对二乙基二甲氧基硅烷 (DEDMS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES) 和 TEOS 形成的杂化材料的结构研究结果发现^[20,21]:取决于 $\gamma = OEI/DEDMS$ 比值的大小,杂化材料可分成三个类型: $r < 2.3$ 时得到不会凝胶化的粘性液

体; $2.3 < r < 2.8$ 形成韧性的凝胶; $2.8 < r$ 则形成脆性的凝胶。此外甲基和苯基都会使网络有疏水性, 这有利于涂膜。水分和醇等极性溶剂不会停留在杂化材料中, 没必要通过干燥或加热除去溶剂, 这样避免了收缩, 所以用金属醇盐交联制备厚膜也不会产生裂纹^[22]。苯基硅氧烷在特定的性能上优于甲基硅氧烷, 其热稳定性、玻璃化温度^[23]和折射率都较大^[16]。

多官能的烷氧硅烷 $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ 还没商业化, 大部分工作只局限于实验室研究。Shea 等^[24]和 Corriu 等^[25]同时通过双三烷氧基硅烷或双三胺基硅烷等前驱体的水解缩聚得到新的分子复合有机/无机杂化材料。为了决定影响材料结构的参数, 采用不同结构的前驱体。(1) 以芳香基(苯基、二苯基、三苯基)作为不同长度的间隔基团;(2) 带有 2,5-二硅噻吩和二苯基衍生物的弯曲结构的前驱体;(3) 带有刚性或柔性的非环状的间隔基团的前驱体;(4) 多缩聚方向的前驱体。所有这些双三烷氧基硅烷前驱体的水解缩聚反应是在酸性或亲核催化剂的作用下进行的^[24,25]。得到的微孔材料可用作催化剂、色谱载体或作为担载量子点的基质^[26]。Shea^[27]还通过单体如 $\text{X}_3\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{GeX}_3$ 水解缩聚成新型杂化材料, 它具有 BET 表面积 $140\text{m}^2/\text{g} \sim 250\text{m}^2/\text{g}$, 远低于报道的相应的硅的材料的表面积 $129\text{m}^2/\text{g} \sim 1262\text{m}^2/\text{g}$ 。

2.1.2 可聚合性配体改性过渡金属醇盐 由于过渡金属 $\text{M}-\text{C}$ 键的离子性较强, 水解时易于断裂, 所以 $\text{Si}-\text{C}$ 的方法不能推广用于过渡金属。含过渡金属有机/无机杂化材料的合成的关键在于可聚合配体的使用。目前这方面的研究仍很少^[28,29,30], 主要用到的可聚合性配体有不饱和羧酸、可聚合 β -二酮衍生物等。

部分水解的四正丁氧基钛($\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=1$)的齐聚物用不饱和羧酸肉桂酸配位后, 分子簇在 BPO 的作用下与苯乙烯共聚得到棕色透明的聚合物, 聚合物不溶于有机溶剂, 且对水很稳定^[30]。

丙烯酸和甲基丙烯酸也可以用作可聚合的有机配体。张等^[31]以丙烯酸为聚合配体改性四正丁氧基钛, 改性前驱体水解后与 MMA 聚合得到均匀透明的杂化玻璃, 傅立叶红外光谱发现在整个制备过程中丙烯酸的羧基基本上与钛相连, 在有机无机两相间建立化学键连接, 这是材料热性能提高的原因。但仔细研究发现羧酸羧基的配合能力较差, 水解时极易被破坏, 使得在溶胶状态下就有大量的化学键被破坏。

用 β -二酮类配体等强螯合性配体(乙烯基乙酰丙酮 vinylacac 或烯丙基乙酰丙酮 allylacac 等)改性可避免水解时配位被破坏。张隽等^[31]以 allylacac 改性异丙醇钛, 与 MMA 杂化时通过烷氧基的水解缩聚和双键的自由基聚合同时进行可得到分散良好的杂化材料, 具有热致变色的功能。 β -二酮与金属间的螯合作用是材料热性能提高和产生热致变色的原因。但由于乙烯基和烯丙基的聚合活性较低, 材料的聚合度较低。

为解决配体的强螯合性和聚合基团的高聚合活性的问题, 选择甲基丙烯酸酐氧基水杨酸(MASA)和甲基丙烯酸(乙酰乙酰氧基)乙酯(AAEM)为功能性配体, 它既有 β -二酮的强螯合性, 又有丙烯酸酯单体的高聚合活性。Sanchez 等^[32]用 MASA 为配体改性 $\text{Zr}(\text{OR})_4$, 水解后得到溶胶经引发剂引发聚合得到纳米复合材料。此外他们^[32]还用 AAEM 为配体改性, 水解的溶胶与苯乙烯单体共聚得到杂化材料。

2.2 官能化大分子合成有机/无机杂化材料

用于这种方法的有机大分子必须具有可与无机网络上羟基反应的官能团, 这种官能团可以是高分子或低聚物本身所带的官能团, 如: $\text{HO}-\text{PDMS}-\text{OH}$ 等; 或用偶联剂(Coupling agent, bonding agent) $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ (R' 为反应性基团) 与大分子反应, 使大分子官能化。根据不同的大分子采用不同的偶联剂, 如表 2。

表 2 使大分子官能化的偶联剂

偶联剂*	例子	反应类型	参考文献
三烷氧基硅烷 如:HTMS	含双键的聚合物:甲基丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸甲酯的基团转移共聚物	氢硅加成	33
γ-甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷 如:MPTMS	与含双键单体如:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(S)等共聚	加成聚合	34,35
γ-异腈酸酯基烷基三烷氧基硅烷 如:IPTMS	含羟基的聚合物:聚四氢呋喃(PTMO)、聚二甲硅氧烷(PDMS)	脲化反应	36
	含氨基的聚合物:聚醚酮(PEK)	氨酯化反应	37
γ-氨基烷基三烷氧基硅烷 如:APTMS	含羧基、酰氯或酸酐的聚合物:聚酰亚胺(PI)、尼龙、苯乙烯与马来酸酐共聚物	酰胺化	38,39,40
	含 C-X(X=Cl 或 SO ₂ Cl) 的聚合物:	霍夫曼反应	41
γ-缩水甘油醚基烷基三烷氧基硅烷 如:GPTMS	含羧基、酰氯或酸酐的聚合物:苯乙烯与马来酸酐共聚物	酯化反应	42

* HTMS:三烷氧基硅烷;IPTMS:γ-异腈酸酯基烷基三烷氧基硅烷;APTMS:γ-氨基烷基三烷氧基硅烷.

官能化大分子的官能团可与无机前驱体的水解中间体起反应,从而形成相间有化学键相互作用的杂化材料。合成的材料见表 3^[5]。

2.3 官能化的无机金属-氧分子簇合成的杂化材料

具有特定结构的 Si-O 分子簇可通过有机网络连接起来,Hoebbel^[43~45]用乙烯基或 Si-H 使硅氧分子簇官能化,如最常用的分子簇是乙烯基或 Si-H 官能化的双四环硅酸,分子簇间的偶合是通过氢硅加成。也有报道用烯丙基乙酰丙酮官能化的 Al 或 Zr-氧-烷氧低聚物来偶合^[45]。精心控制化学过程,就有可能获得确定结构的硅酸杂化材料。

由于锡的活性介于硅与过渡金属之间,如硅一样,Sn-C 键对水稳定,有机基团可以通过 Sn-C 键连接到 Sn-O 分子簇上。BuSn(Oi-Pr)₃(Bu 为丁基)的水解(H₂O/Sn>3)将形成结晶[(BuSn)₁₂(μ -O)₁₄(μ -OH)₆]OH₂(HOi-Pr)₄^[46]。结晶由 Sn-O-OH 分子簇组成,具有等量的五配位和六配位的锡原子,笼状的分子簇被 12 个正丁基包围,阻止进一步缩合。ButenylSn(Oi-Pr)₃(Butenyl 为丁烯基)(H₂O/Sn>3)的水解产生透明的溶液。¹¹⁹Sn¹H NMR 很接近于 BuSn(Oi-Pr)₃水解形成的分子簇所观察到的-283ppm 和-468ppm 类似于 Sn-Sn 偶合值,说明很可能形成环状的 Sn-O-OH 分子簇,其外围包围着 Butenly 链。在 80℃ 下用偶氮二异丁腈 AIBN 引发 Butenyl 有机聚合得到浑浊的溶液,¹¹⁹Sn NMR 共振强度明显降低并加宽;¹³C NMR 也表明不饱和的 Butenyl 的 C 的共振峰(116 和 140ppm)大大降低。此外,准弹性光散射(QELS)证实粒径约 60×10⁻¹⁰ m 的颗粒的存在。这些实验表明 Butenyl 基团已基本发生聚合,形成聚丁烯链将 Sn-O-OH 分子簇连接起来。

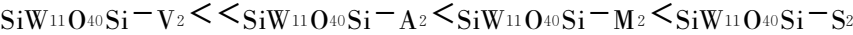
一些二价金属如 Hg 和 Pt 等,M-C 键对水稳定,也可以利用这种方法合成杂化材料^[47]。

而对于过渡金属 M-C 离子性较强易被水解破坏,Sn、Si 的 M-C 方法不能推广到过渡金属。有两种方法可解决此问题,一是通过 M-O-Si-C 与有机组分相连;二是通过 M-L-C(L 为可聚合有机配体)。

表 3 官能化大分子合成组分间以化学键作用的有机/无机杂化材料

聚合物/齐聚物	缩写	无机前驱体
三乙氧基硅基封端的聚二甲硅氧烷	PDMS-Si(OEt) ₃	TEOS, Ti(O <i>n</i> -Pr) ₄ TEOS/Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄
羟基封端的聚二甲硅氧烷	PDMS-OH	TEOS/Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄ TEOS, Ti(O <i>n</i> -Bu) ₄ Ti(OEt) ₄
三乙氧基硅基功能化的聚二甲硅氧烷	PDMS(IPDI) APS	None
三乙氧基硅基封端的聚氧化四亚甲基	PTMO-Si(OEt) ₃	TEOS/Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄ , TEOS
三乙氧基硅基改性的聚氧化的四亚甲基	PTMO-[Si(OEt) ₃] ₅	Al(Acac) ₃ , Al(O <i>s</i> -Bu) ₃ Al(O <i>i</i> -Pr) ₃ , Zr(Acac) ₄ Zn(Acac) ₂ , Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄
	PTMO-[Si(OEt) ₃] _x	TEOS
三乙氧基硅基封端的聚氧化丙撑	PPO-Si(OEt) ₃	TEOS
三乙氧基硅基功能化的聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA-Si(OEt) ₃	TEOS, TMOS
(三乙氧基硅基)苯基封端的聚苯乙烯	PSP-Si(OEt) ₃	None
三乙氧基硅基封端的聚噻唑啉	POZO-Si(OEt) ₃	TEOS
三乙氧基硅基功能化的聚酰亚胺	PAA-ADM PAA-ATE PAA-DDMM	TEOS TEOS TEOS
三乙氧基硅基封端的聚苯醚酮	PEK-Si(OEt) ₃	TEOS
羧基封端的聚丁二烯	PBD-COOH	Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄ , Zr(O <i>n</i> -Pr) ₄
三乙氧基硅基改性的 1,2-聚丁二烯	MPBD	TEOS
三乙氧基硅基官能化的氢化聚丁二烯	PBD(IPDI) APS	None
聚乙二醇	PEG	TEOS, Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄
聚(氧化四亚甲基)二醇	PTMG	TEOS
三乙氧基硅基封端的聚苯醚氧化膦	PEPO-Si(OEt) ₃	Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄
杂聚硅氧烷	HSP ¹ , HSP ² , HSP ³	None or B ¹⁵ C ⁵
(<i>N</i> -三乙氧基硅丙基)聚氧化乙撑氨酯	MPEOU	TEOS
三甲氧基硅丙基取代聚乙撑酰亚胺	MPE ¹	TEOS
三乙氧基硅丙基聚(氧化乙撑- <i>b</i> -氧化丙烯)脲	UPTES	TEOS

Judeinstein^[48]合成有机聚合主链连接的金属-氧分子簇(POM) 负电性大分子。通过RSiCl₃[R=乙烯基(V)、烯丙基(A)、甲基丙烯酸酯基(M)、苯乙烯基(S)]与lacunary 聚阴离子反应得到改性的POM, 每个改性POM 带有两个不饱和有机基团。通过引发剂引发有机聚合得到聚合物链连接的POM 杂化材料。有机聚合活性取决于未饱和有机基团的反应性:



还可通过可聚合配体改性的过渡金属醇盐在适当的水解条件下水解得到可聚合有机配体包围的M-O₄分子簇^[49,50]。分子簇Nb₄(μ-OMc)₄(μ-O)₄(O*i*-Pr)₈, Ti₆O₄(OEt)₈(OMc)₈, [Zr₁₀(μ-O)₂

(H-O)₄(H-OH)₄(H-O-Pr)₈(O-Pr)₁₀Allylacac⁶]等由金属-氧核心和处于周边的可聚合基团组成,可以通过可聚合有机基团的聚合来扩展分子簇网络。但分子簇必须有足够的稳定性,因为它们很小,表现出分子反应性。如 Ti-O 分子簇^[51],其水解稳定性取决于大小,热力学稳定性取决于 oxo/Ti 和 alkoxo/Ti 比值。前者增大则粒径增大,稳定性也增大。用 $^7\text{O NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 表征 $\text{Ti}_6\text{O}_{13}(\text{OEt})_{32}$ 一水解就通过 OEt 表面反应点反应,而 $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$ 则被水断裂形成其它 Ti-O 齐聚物。由于加入水后分子簇很可能被水解分解,因此如果要使分子簇结构得以保持有机聚合必须在无亲核试剂的有机溶剂中进行。

而在更大的金属-氧胶粒的表面覆盖有机聚合基团则无金属-氧分子簇的稳定性问题。Caris^[52] 将表面覆有甲基丙烯酸(MA)的亚微米级的 TiO_2 颗粒聚合得到杂化材料。无机颗粒用烷氧钛羧酸酯交联剂来改性如: $\text{Ti}(\text{O-Pr})_2(\text{OCO-CH}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{OCO-MA})$ 。它与 TiO_2 表面的羟基作用形成 $\text{Ti-OCO-CH}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 和 Ti-OCO-MA 疏水基团改性 TiO_2 颗粒。结果这些改性的颗粒可以分散在十二烷基磺酸钠(SDS)/ H_2O 中,形成以无机颗粒为中心的胶束结构。在该体系中进行的 MMA 乳液聚合,获得的材料具有壳核结构(以 TiO_2 为核心,PMMA 为外壳,两者通过 MA 形成共价键或物理作用连接)。

张晔等^[53]以具有不饱和双键的油酸为表面包覆剂,以甲基丙烯酸甲酯为活性溶剂通过 TiCl_4 水解合成稳定的纳米 TiO_2 溶胶,成功地在 TiO_2 纳米颗粒表面包覆上一层油酸,并通过自由基共聚合制得纳米粒子 TiO_2 分散的 PMMA 杂化材料。材料具有以 TiO_2 超微粒子为核心的交联结构。

这种方法可推广到其余四价金属氧化物(CeO_2 或 ZrO_2)的非聚集体的纳米颗粒^[50,54,55]。此外这些非聚集体颗粒表面一般还可用 *acac* 或 $\alpha\beta$ 羟基酸等配体加以保护。这些配体与金属表面建立配位平衡作用。所以它们可以与其它配体进行配体交换。如果新的配体为可聚合性配体如甲基丙烯酸、吡咯或噻吩,则可以与游离的单体聚合,使聚合在颗粒表面进行。

3 结束语

Sol-gel 法是制备有机/无机杂化材料的重要方法,具有巨大的潜力。十几年来有较大的发展,但距实用化还有一段距离。今后应从降低成本与开发新材料两方面出发,加强以下研究:(1) 对 Sol-gel 过程的研究,以指导杂化材料的合成,缩短 Sol-gel 过程的操作周期,降低成本;(2) 对过渡金属 Sol-gel 化学的研究,过渡金属种类较多,结构多样,且多具有功能性,对其研究,特别是有机配体对其的相互作用,对制备功能材料尤为重要;(3) 理解合成-结构的关系,指导合成纳米材料,纳米材料具有常规材料所没有的独特性质;(4) 利用分子设计合成具有有序结构的杂化材料,它具有各向异性;(5) 开发各种功能性杂化材料,如:功能涂层、光学薄膜、分离膜、催化膜及生物功能材料,它是杂化材料发展的方向。相信在不久的将来,利用 Sol-gel 可合成更多性能更好的杂化材料。

参考文献:

- [1] Roger A, Assink, Bruce D K. J Non-cryst Solids, 1988, 99, 371~378.
- [2] Sanchez C, Livage J, Henry M, et al. J Non-cryst Solids, 1998, 100, 65~76.
- [3] Livage J, Sanchez C. J Non-cryst Solids, 1992, 145, 11~19.
- [4] Sanchez C, Robit F, Doeuff S, Laine R M, Ed. Inorganic and Organometallic Polymer with Special Properties, New York: Nato ASI Series Vol206 Kluwer, 1992, 267.
- [5] Sanchez C, Ribot F. Mater Chem, 1994, 18, 1007~1047.

- [6] Wen J, Wilkes G L · Chem Mater, 1996, 8; 1667~1681.
- [7] Schmidt H · J Non-cryst Solids, 1985, 73; 681.
- [8] Pauthe M, Phalippou J, Belot V, et al · J Non-cryst Solids, 1990, 125; 187.
- [9] Griesmar P, Sanchez C, Pucetli · Molec Eng, 1991, 1; 205.
- [10] Toussaere E, Zyss J, Griesmar P, et al · Non Linear Optics, 1991, 1; 349.
- [11] Sanchez C, Griesmar P, Toussaere E, et al · Non Linear Optics, 1992, 2; 37.
- [12] Chaput F, Kiehl D, Levy D · Chem Mater, 1993, 5; 589.
- [13] Marturunkakul S, Chen J, Heng R J · Chem Mater, 1993, 5(6) ; 743.
- [14] Nosaka Y, Tohriiwa N, Kobayashi T · Chem Mater, 1993, 5; 930.
- [15] Besland M P, Guizard C, Hovnanian W, et al · J Am Chem Soc, 1991, 113; 1982.
- [16] Schmidt H, Seifereing B · Mat Res Soc Symp Proc, 1986, 74; 749.
- [17] Gautier L I, Mosset A, Galy J, et al · J Mater Sci, 1990, 80; 3739.
- [18] Schmidt H, Popall M · Mackenzie J D, Ulrich D R · Eds · Sol-gel Optics I, Proc SPIE 1328 SPIE Washington DC, 1990, 249.
- [19] Sanchez C, Alonso B, Chapusot F, et al · J Sol-gel Sci Technol, 1994, 2; 161.
- [20] Glaser R H, Wilkes G L, Bronninmann C E · J Non-cryst Solids, 1989, 113; 73.
- [21] Babonneau F, Bois L, Maquet J · Vilminot S, Na β R, Schmidt H, Eds · EURO GEL '91, Amsterdam ; Elsevier, 1992, 319.
- [22] Dire S, Babonneau F, Sanchez C, et al · J Mater Chem, 1992, 2(2) ; 239.
- [23] Schmidt H, Kaiser A, Patzelt H · J Phys Paris, 1982, 43(12) ; C9~275.
- [24] Shea K J, Loy D A, Webster D · J Am Chem Soc, 1992, 114; 6700.
- [25] Corriu R T P, Moreau J I Ek Thepot P, et al · Chem Mater, 1992, 4; 1217.
- [26] Choi K M, Shea K · Chem Mater, 1993, 5; 1067.
- [27] Jamison G M, Loy D A, Shea K J · Chem Mater, 1993, 5; 1193.
- [28] Sanchez C, Livage J, Henry M · J Non-cryst Solids, 1988, 100; 650.
- [29] Valente I, Sanchez C, Henry M, et al · Industrie Ceramique, 1989, 836; 1993.
- [30] Suvorov A L, Spasskii · Proc Acad Sci USSR, 1995, 127; 615.
- [31] 张隽, 罗胜成, 桂琳琳, 等 · 物理化学学报, 1996, 12(4) ; 289~292.
- [32] In M, Sanchez C, Daniel J C · Fr Pat : N · INPI 91 11634, 91 11635, 1991.
- [33] Wei Y, Bakthavatchalam R, Whitecar C K · Chem Mater, 1990, 3(4) ; 337~341.
- [34] 黄智华, 丘坤元 · 高等学校化学学报, 1997, 18(05) ; 803~806.
- [35] 黄智华, 丘坤元 · 高分子学报, 1997, 4; 434~438.
- [36] Huang H H, Wikes G L, Catlson J G · Polymer, 1989, 30; 2001~2012.
- [37] Noell J L W, Wilkes G L, Mohanty D K, et al · J Appl Polym Sci, 1990, 40; 1177~1194.
- [38] Rodrigues D E, Brennan A B, Betrabet C, et al · Chem Mater, 1992, 4(6) ; 1437~1446.
- [39] Ahmad Z, Sarwar M I, Wang S, et al · Polymer, 1997, 38(17) ; 4523~4529.
- [40] 周文, 董建华, 丘坤元, 等 · 高分子学报, 1998, 3; 344~349.
- [41] Watzke H J, Dieschbourg C · Adv · Colloid Interface Sci, 1994, 50; 1.
- [42] Gao Zhongming, Zhao Zhudi, Ou Yuchun, et al · Polymer International, 1996, 40; 187~192.
- [43] Hoebbel D, Pitsch I, Heidemann D, et al · Z Anorg All Chem, 1990, 583; 133.
- [44] Hoebbel D, Pitsch I, Heidemann D, et al · Z Anorg All Chem, 1991, 592; 207.
- [45] Hoebbel D, Reinert J, Endres K, et al · Sanchez C, Ribot F, Eds · Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials, Bierville, 1993.
- [46] Ribot F, Banse F, Sanchez C · Mat Res Soc Symp Proc · 1992 · 271; 45.
- [47] Boahomme C, Henry M, Livage J · J Non-cryst Solids, 1993, 159; 22.
- [48] Judeinstein P · Chem Mater, 1991, 4; 4.
- [49] Sanchez C, In M, Teledano P · Mat Res Soc Symp Proc, 1992, 271; 669.

Nanometer Composite Technology and Application in Polymer Modification

HE Peng, ZHAO An-chi

(*Institute of Polymer, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: The research in polymer modification is very active. The birth of the Nanometer composite technology initiates the new method of the polymer modification and is important to improve the functional and high-powered development of polymer. This paper introduces the progress of Nanometer technology and reviews the characteristics and preparation methods of Nanocomposite. In the end, The paper discusses the application of Nanometer materials in the Polymer Modification.

Key words: Nanocomposite; Ultra-particle; Dispersed; Modification

(上接第 67 页)

- [50] Schubert U, Arpac E, Glaubit W, et al. Chem Mater, 1992, 3: 291.
- [51] Chen Y W, Klemperer W G, Park C W. Mat Res Soc Symp Proc, 1992, 271.
- [52] Caris C H M, van Elven L P M, van Herk A M, et al. British Polymer J, 1989, 21: 133.
- [53] 张晔, 周贵恩, 李磊, 等. 材料研究学报, 1998, 12(3): 291~294.
- [54] Chatry M, In M, Henry M, et al. Fr Pat; No. 91-11-333, 1991.
- [55] Chatry M, In M, Henry M, et al. J Sol-Gel Sci & Techno, 1994, 1: 233.

Progress on Organic/Inorganic Hybrid Materials by Sol-gel Process — 1. Organic/Inorganic Hybrid Materials with Chemical Bond Between Phases

WANG Jia-fang, ZHANG Wen-gong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teachers' University, Fuzhou 350007, China*)

Abstract: In this paper, based on the synthesis methods, the organic/inorganic hybrid materials with chemical bonds between two phases by Sol-gel process are reviewed, and the future development trends are forecasted.

Key words: Sol-gel process; Organic/inorganic hybrid materials; Chemical bond