

有机-无机复合粒子的制备技术研究进展

张 凯^{1,2}, 黄渝鸿², 周德惠², 傅 强¹, 江璐霞¹

(1. 四川大学高分子材料科学与工程系, 成都 610065

2. 中国工程物理研究院结构力学研究所, 绵阳 621900)

摘要: 有机-无机复合粒子作为一种新型复合材料, 结合了有机物和无机物的特点, 已广泛应用于生物、医学、化工、电子、军事等领域。本文概述了有机-无机复合粒子的制备机理及制备技术的研究进展。

关键词: 有机-无机复合粒子; 机理; 制备技术

引言

随着科学技术的迅速发展, 对材料提出了更加严格的要求, 使材料研究正逐步摆脱靠经验和摸索的办法研制材料的轨迹, 向着按预定性能设计新材料的方向发展。将不同种类的材料通过一定的工艺方法制成复合材料, 可以使它保留原有组分的优点, 克服缺点, 并显示出一些新的性能。这种“复合技术”的出现和发展, 是材料设计方面的一个突破。近年来, 运用“复合技术”将有机高分子与无机粒子复合制得有机-无机复合粒子, 使有机高分子材料与无机材料的复合化从简单的共混发展到亚微观的有机复合, 引起了学者们的广泛关注, 反映了一种未来的趋势^[1~4]。

无机材料和有机材料各有特长, 也各有自己的缺点。如无机材料坚硬、耐溶剂性好, 但柔性差、加工困难; 有机材料硬度差, 不耐热等。有机-无机复合粒子则兼具无机材料和有机材料的优点, 如在保持有机高分子的成膜性、透明性和柔软性优良的基础上, 又具有无机材料的不燃性、耐擦伤性、耐溶剂性、高硬度等优点, 从而使具有着更广阔的应用前景^[1~6]。然而如何确保无机粒子在聚合物基体中均匀分散和界面相容一直是困惑人们的一个难题。采用聚合物包裹无机粒子制成有机-无机复合粒子有助于无机粒子的分散、稳定和复合, 在粘合剂、生物医学、药物、信息情报、聚合物改性、催化载体、光电子吸收等方面得到广泛运用^[1~6]。

1 有机-无机复合粒子的制备机理

在有机物表面上进行有机单体的聚合比较容易, 而以无机粒子作种子进行有机单体的聚合时, 由于两者之间缺乏亲合性, 有机单体的成核与链增长都与无机粒子无关, 常常是有机单体独自聚合成新的乳胶粒, 而不能包覆无机粒子, 生成有机-无机复合粒子^[1,2,7]。要实现无机粒子被有机高分子包覆的关键就是提高二者之间的亲合性, 对无机粒子表面进行处理, 如活化、接枝、疏水处理、吸附表面活性剂形成双分子吸附胶束等。目前有关有机-无机复合粒子的制备机理的研究工作可归纳为以下三种, 即化学键作用机理、静电相互作用机理和吸附层媒介作用机理。

作者简介: 张凯(1973—), 男, 现为四川大学高分子材料科学与工程系在读博士研究生, 主要从事功能高分子材料的研制及应用开发。

E-mail: zhangkaiw@eyou.com

1.1 化学键作用机理

一般地,象 SiO_2 、 TiO_2 这类无机氧化物粒子,在水中可与水分子发生水化作用,产生羟基,如硅溶胶粒子表面的硅醇基($-\text{Si}-\text{OH}$)。因此,在无机氧化物粒子存在下进行有机高分子乳液聚合时,引入一些官能性单体,使高分子链带上一些官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等)。一定条件下,这些官能团可以与无机粒子表面的羟基发生化学作用,而使无机粒子与有机高分子在同一粒子中复合,得到稳定的有机-无机复合粒子。 SiO_2 粒子与聚合物可通过化学键形成复合粒子,复合化的模式如图 1 所示^[8,9]。

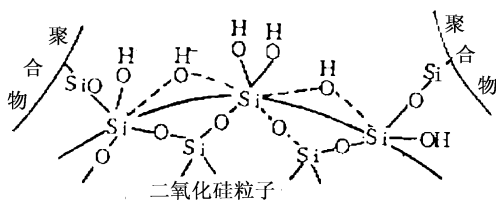
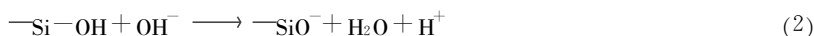


图 1 SiO_2 粒子与聚合物的复合化示意图

Figure 1 Schematic of reaction between SiO_2 particles and polymer

1.2 静电相互作用机理

胶体粒子的表面一般都带电荷,并分散在介质中,象 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 这类氧化物粒子,与水发生水化作用,产生羟基,羟基解离致使这些粒子的表面带电。例如 SiO_2 的水解如下式所示:



这样的体系中,无机粒子表面的电位随介质的 pH 值变化而发生变化。在低 pH 值时,由于质子的加入, SiO_2 粒子表面带正电荷;在高 pH 值时,由于羟基的作用, SiO_2 粒子表面带负电荷。

在无皂乳液聚合体系中,制备高分子乳液使用的引发剂,其分解碎片使乳胶粒表面带有电荷,由于它们之间的静电斥力使乳液稳定。例如,过硫酸钾(KPS)在水中有下列分解形式,可使大分子末端带上负电荷^[10]。



同理,2,2'-偶氮盐酸盐($\text{AIBA} \cdot 2\text{HCl}$)分解,可使大分子链末端带上正电荷。在无机氧化物粒子存在下,采用 KPS 和 $\text{AIBA} \cdot 2\text{HCl}$ 分别作引发剂时,由于无机粒子的表面电荷与大分子链末端离子性基团之间的静电作用,从而可得到无机粒子被有机聚合物完全包覆的复合粒子。 SiO_2 粒子在甲基丙烯酸甲酯(MMA)乳液中用 KPS 引发得到 SiO_2 /PMMA 有机-无机复合粒子,制备机理如图 2 所示^[11]。

1.3 吸附层媒介作用机理

提高无机物和有机物间亲合性的另一种方法是用有机表面活性剂对无机粒子进行表面吸附处理,使其表面包覆一种有机吸附层。用经过这样处理的无机粒子作核,进行有机单体的乳液聚合,可以获得有机-无机复合粒子。这种复合方法的关键在于:(1)如何在无机粒子表面形成致密的吸附层,并使其在包覆乳液聚合过程中保持较高的分散稳定剂;(2)如何减少介质中有机表面活性剂的残余浓度。

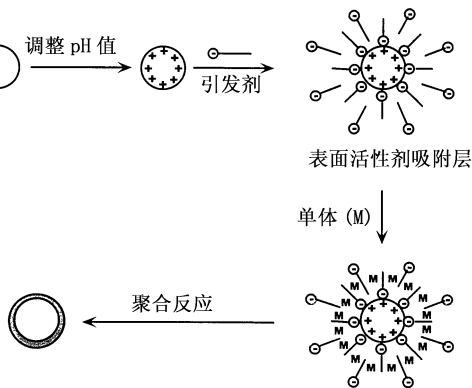


图 2 静电相互作用机理制备有机-无机复合粒子示意图

Figure 2 Schematic of preparing organic-inorganic composite particles by electrostatic interaction

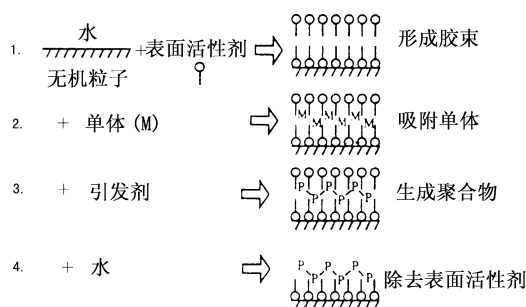


图 3 吸附层媒介作用机理制备
有机-无机复合粒子的示意图

Figure 3 Schematic of preparing organic-inorganic
composite particles by intermediary interaction

选择适当的材料和生产工艺,获得许多具有一定组成和形态特征的有机-无机复合粒子。制备有机-无机复合粒子的主要实施方法如下^[10~16]:从单体为始料的有悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合、沉淀聚合和缩聚的方法。从聚合物为始料的有悬浮交联聚合、絮凝/相分离、溶剂蒸发/萃取、聚合物凝胶、聚合物沉积、聚合物螯合法等。

Masahiro Hasegawa 等分别对亚微米级 TiO_2 、 BaSO_4 、 CaCO_3 等无机粒子存在下,甲基丙烯酸甲酯(MMA)的无皂乳液聚合进行了系统研究,研究结果表明采用不同的引发剂体系会得到不同形态的有机-无机复合粒子,如用过硫酸钾作引发剂,无机粒子表面会局部或全部被聚合物粒子包裹,而用亚硫酸氢钠-氧气作氧化还原引发剂,无机粒子表面会被聚合物膜包裹。作者还提出了有机-无机复合粒子的制备机理,他认为在反应前用表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)对无机粒子进行处理非常重要,SDS 的用量至少要使无机粒子的表面吸附一层表面活性剂,以保证聚合反应优先在无机粒子表面进行,但 SDS 的最大用量不应超过 SDS 的临界胶束浓度(CMC)^[17,18]。

Park 等采用浓乳液聚合法实现了交联型聚丙烯酰胺对亚微米级 Al_2O_3 和 SiO_2 的包覆。他认为在传统的乳液聚合中,连续相体积分数过大,聚合反应多在胶束中发生。而浓乳液聚合(类似凝胶的乳液聚合)其连续相体积分数仅为 0.05,聚合反应在分散连续相中的单体单元中发生。浓乳液聚合法包括以下两步,第一步是通过在含有水溶性分散剂、交联剂和适量的引发剂的水溶性单体(丙烯酰胺)中分散亚微米级无机粒子,从而制备胶体状分散体系;第二步是通过在室温下将制得的胶体状分散体系分散到含适量表面活性剂的癸烷中形成浓溶液,在分散过程中始终保持连续相的体积分数为 0.1。浓乳液聚合反应在 40°C 条件下进行,通过扫描电镜观测发现无机粒子被聚合物包裹,形状为球形,粒径为 $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$ ^[19]。

Cook 等用一种新的工艺制得多层有机-无机复合粒子,这种复合粒子由通常的聚合物乳胶粒、纳米磁性粒子和厚度可由反应条件控制的聚苯乙烯层三层构成,其制备如图 4 所示。首先将纳米磁性粒子和聚合物乳液均匀分散,然后通过调节体系的 pH 值实现杂凝聚,使纳米磁性粒子沉积在聚合物乳胶粒表面,最后再以这种复合乳胶粒作为种子,进行苯乙烯的种子乳液聚合反应,从而形成多层有机-无机复合粒子,其粒径为 $180\sim 900\text{nm}$ ^[20]。

Bedri Erdem 等用微乳液聚合法对有机介质中的纳米级疏水性和亲水性 TiO_2 进行了包覆。作者认为要实现较完善的包覆,首先应确保将 TiO_2 粒子分散到单体相中,其次要确保这种单体相形

用羟丙基纤维素(HPC)、羟乙基纤维素(HEC)和聚乙烯醇(PVA)等水溶性聚合物处理 SiO_2 粒子,使其表面形成吸附层,再以它为核进行单体的乳液聚合,可制得聚合物包覆 SiO_2 的复合粒子。而以未处理的 SiO_2 粒子作核时,同样的聚合条件则不能形成聚合物包覆无机粒子的复合粒子,只是在水相中产生新的聚合物乳胶粒。利用吸附层媒介作用机理制备有机-无机复合粒子如图 3 所示^[1,7,12]。

2 有机-无机复合粒子的制备技术

许多单体和聚合物材料通过多种方法都可制备有机-无机复合粒子。因此,在实际工作中可选择

成纳米级液滴均匀分散在含表面活性剂的水溶液中。作者采用 OLOA³⁷⁰ (聚丁烯-琥珀酸酐亚胺) 作为表面活性剂, 当用量为 1% 时, 经过 20min 超声波分散, OLOA³⁷⁰ 末端的胺基与亲水性 TiO₂ 表面的羟基产生强的相互作用, 形成的复合粒子粒径为 39~45nm, 分散稳定性很好。而与疏水性 TiO₂ 复合时, 复合粒子粒径为 60nm 左右, 分散稳定性较差。通过调节表面活性剂、乳化剂和一些聚合条件控制液滴的尺寸, 得到了粒径为 75~200nm 的聚苯乙烯-TiO₂ 复合粒子^[21]。

Caris 等用传统的乳液聚合法来包裹 TiO₂ 粒子, 在聚合之前用钛酸酯偶联剂对 TiO₂ 粒子进行预处理^[22]。Lorimer 等在分散纳米 TiO₂ 粒子时引入了超声波, 然后再对分散好的纳米 TiO₂ 粒子进行有机化处理, 最后进行乳液聚合^[23]。Chaplain 等用羟基纤维素对纳米 SiO₂ 粒子处理, 使其表面形成一层致密的有机层, 然后在水中进行传统的乳液聚合反应^[24]。夏和生等则直接利用超声波引发乳液聚合反应, 制得 PBA/SiO₂、PMMA/SiO₂ 等有机-无机复合粒子, 并对影响聚合反应的条件如 pH 值、单体类型、单体种类、单体浓度、粒子的表面性质、表面活性剂的种类和浓度等进行了系统的研究^[25]。赵彦保等以种子乳液聚合的方法制备了原位生成的 TiO₂ 为核, PS 为壳的复合纳米微球, 粒径约为 100nm, 该复合纳米微球可用于润滑油添加剂, 有良好的润滑抗摩擦性能^[26]。

Bourgeat-Lami 等用 Stober 方法在 SiO₂ 粒子表面接枝可聚合单体, 以聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂, 在水醇介质中进行苯乙烯的分散聚合, 得到聚合物包裹纳米 SiO₂ 粒子的复合粒子, 发现疏水处理对包裹十分重要。TEM、SEM、AFM 证实了形成的复合乳胶粒尺寸在 500nm 左右, 粒径分布较窄, 经计算乳胶粒内部包含约 20 个纳米 SiO₂ 粒子, SiO₂ 的含量达到 19.2%, 可用于化妆品、墨水、涂料等领域^[27]。邱广明等以磁性氧化铁胶体粒子为种子, 运用分散聚合法, 制备出具有磁响应性的 Fe₃O₄/P(St-AA) 核壳型复合微球, 粒径为亚微米级。同时作者还考查了复合微球的形态及结构, 测定了复合微球的粒径和磁响应性, 研究了分散介质、引发剂、聚合单体和种子粒子等因素对复合微球形成的影响^[28]。

Smit 和 Aji 等分别用聚苯乙烯、聚异戊二烯、聚丁二烯及其它们的共聚物对沉淀法制备的纳米 SiO₂ 粒子进行乳液包覆聚合, 并将这种复合粒子用来增强橡胶, 改善其力学性能。研究表明, 所制得的橡胶复合材料的固化时间缩短, 断裂强度、断裂伸长率、撕裂能量和抗疲劳性均得到了提高。几种复合粒子增强橡胶的能力不同, 以苯乙烯-丁二烯共聚物/SiO₂ 复合粒子的增强效果最明显。通过有机单体在 SiO₂ 表面的原位聚合制备有机-无机复合粒子改性橡胶材料和环氧树脂, 可大大改善橡胶的固化性质和提高固化后橡胶的力学性能^[29,30]。

3 结束语

总之, 有机-无机复合粒子作为一种新型的复合材料, 具有广阔的应用前景。对有机-无机复合粒子的制备和应用等问题进行深入研究, 必将对聚合物材料科学、固体表面化学等的发展和相关产

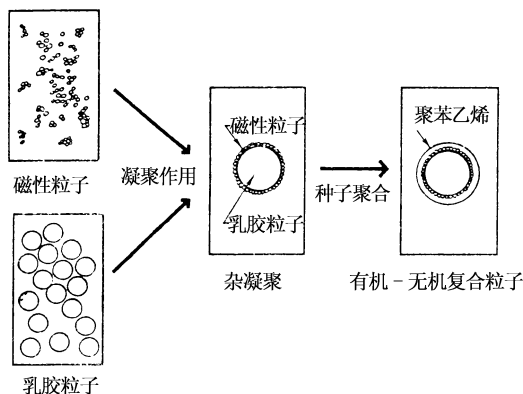


图4 多层有机-无机复合粒子的制备示意图

Figure 4 Schemaic of preparing multi-layers organic-inorganic composite particles

品的开发具有积极的推动作用。

参考文献:

- [1] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用, 北京: 中国轻工业出版社, 2001, 154.
- [2] Lapidot N, Gans O, Biagini F. *J Sol-Gel Sci Tech*, 2003, 26; 67.
- [3] 夏和生, 王琪. 化学研究与应用. 2002, 14(1); 27.
- [4] Kato T, Katsumata M. *J Mater Sci*, 2002, 37; 2317.
- [5] Yamnitskii A G. *Fluid Dynamics*, 2001, 36; 356.
- [6] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 217.
- [7] 李克友, 张菊华, 向福如. 高分子合成原理及工艺学. 北京: 科学出版社, 1999, 167.
- [8] Qing S, Xin A. *J Nanoparticle Research*, 2000, 2; 381.
- [9] Ishizu K, Shiratori S. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21; 2105.
- [10] Tamai H, Ikeya T. *J Mater Sci*, 2000, 35; 4945.
- [11] 王正辉, 王红娟. 胶体与聚合物. 2001, 19(1); 36.
- [12] 孙长高, 孟宪铎. 胶体与聚合物. 1999, 17 (1); 43.
- [13] Teters G. *Mech Comp Mater*, 2002, 38; 761.
- [14] Becu L, Merle G. *J Mater Sci*, 2002, 37; 41.
- [15] Ormaetxea M, Forcada J. *J Mater Sci*, 2001, 36; 845.
- [16] Burchill P J, Kootsookos A, Lau M. *J Mater Sci*, 2001, 36; 4239.
- [17] Masahiro Hasegawa, Kunio Arai, Saito S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1987, 25; 3117.
- [18] Masahiro Hasegawa, Kunio Arai, Saito S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1987, 25; 3231.
- [19] Park J S, Ruckenstein E. *Polymer* 1996, 37; 175.
- [20] Cook D C. *Hyperfine Interaction* 2002, 139; 167.
- [21] Erdem B, Sudol E D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38; 4419.
- [22] Caris C H, Vanherk A M, Louissa P M. *J Br Polym*, 1992, 24; 133.
- [23] Lorimer J P, Mason T J, Kershaw D. *Colloid Polym Sci*, 1994, 272; 392.
- [24] Chaplain V, Janex M L, Lafuma F. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274; 984.
- [25] Hesheng X, Qi W. *J Appli Polym Sci*, 2001, 80; 1130.
- [26] 赵彦保, 周静芳, 吕莹. 物理化学学报. 2000, 1611; 1035.
- [27] Bourgeat L, Jacques L. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 210; 281.
- [28] 邱广明, 高晓松, 孙宗华. 应用化学. 1996, 13(1); 6.
- [29] Smit R J M, Brekelmans W A M. *J Mater Sci*, 2000, 35; 2869.
- [30] Ajji A, Champleau N. *J Mater Sci*, 2002, 38; 761.

Progress in Preparation Technology of Organic-Inorganic Composite Particles

ZHANG Kai^{1,2} HUANG Yu-hong² ZHOU De-hui² FU Qiang¹ JIANG Lu-xia¹

(1. Department of Polymer Materials & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Institute of Structure Mechanics, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: As a kind of novel composite material, organic-inorganic composite particles own many advantages and unique properties of organic and inorganic matter. They have been applied in some fields such as bioengineering, medicine, chemistry industry, electronic and military applications. In this paper, preparation ways, preparation mechanisms and advances of preparation technology on organic-inorganic composite particles were reviewed.

Key words: Organic-inorganic composite particles; Mechanisms; Preparation technology