

制备有机-无机杂化纳米材料的研究进展

倪克钜, 单国荣, 翁志学*

(浙江大学化工系 化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室, 杭州 310027)

摘要: 有机-无机杂化纳米材料由于小尺寸和兼具有机、无机材料的各种优良性质, 在许多领域都有巨大的应用潜质。本文介绍了模板法、嵌段聚合物自组装、含特殊官能团的乙烯基单体直接聚合法等制备纳米有机-无机杂化材料的方法, 并对各自的特点进行了说明。

关键词: 纳米; 有机-无机杂化; 自组装; 非均相聚合

纳米材料由于其大比表面积的特殊性质, 使之在纳米和分子水平范围内具有特殊的应用性能, 已成为材料科学中最为热门和前沿的研究领域。有机-无机杂化材料兼具聚合物的低密度、高韧性、可塑性以及无机材料的透明性、高折射率、表面坚硬性等诸多优良性质, 同时容易剪裁成具有特殊结构的材料, 如微胶囊、核-壳型颗粒、毛细管等等^[1], 所以有机-无机杂化纳米材料在光学、催化、微电子、包装、生物、制药等行业内都有巨大的潜在应用。

有机-无机杂化纳米粒子主要是通过模板法来制备, 即以无机或有机纳米粒子作为模板, 通过在粒子表面进行改性, 控制在模板表面进行原位聚合反应, 或通过静电作用在模板表面进行自组装。近年来, 一种利用含有特殊官能团的乙烯基单体, 在乳液聚合过程中同时形成聚合物链和无机结构。另外, 以二嵌段聚合物的自组装行为为基础的制备方法也有一些研究。

1 通过模板法制备有机-无机杂化纳米粒子

通过模板法合成杂化纳米粒子, 即粒子外部进行原位反应, 从而形成有机-无机杂化结构。其关键是要增加有机、无机体间的亲和力, 形成规整的有机-无机杂化结构。

1.1 在无机粒子外包覆聚合物

为了增加有机-无机间的亲和力, 偶联剂在此类制备过程中被广泛应用, Carris 等利用有机钛偶联剂, 在二氧化钛胶粒表面通过化学键作用或物理缠结作用包覆了一层聚甲基丙烯酸甲酯聚合物^[2]。Espiard 等用类似的方法, 用甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯(MPS)作为偶联剂, 在硅胶体外包裹一层甲基丙烯酸乙酯聚合物^[3], 这种杂化胶体颗粒可形成完全透明的膜, 且具有与硫化橡胶类似的优良的力学性能^[4]。Bougeat-Lami 等用 MPS 作为偶联剂合成了二氧化硅/聚苯乙烯杂化颗粒, 并提出了偶联剂是形成杂化结构的先决条件^[5], 但其形态不规整, 在聚合物量较少时颗粒呈现出梅花型, 即一些单独的聚合物粒子聚集在无机粒子表面, 在加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为稳定剂后, 可形成规整的核壳结构^[6]。Sondi 等在硅胶体颗粒外包覆了聚丙烯酸丁酯, 并证明了接枝到无机粒子表面的聚合物的量与偶联剂 MPS 吸附在粒子表面的浓度成正比^[7]。

另外通过表面活性剂的吸附作用, 也可制备有机-无机杂化纳米粒子。表面活性剂可通过静电吸引作用、氢键作用、憎水缔合作用吸附在无机粒子表面, 形成一层憎水层, 单体溶解于其中, 进而进行聚合反应形成有机-无机结构。Carris 等对用憎水基团改性过的钛胶体颗粒, 使十二烷基硫酸钠吸附于其表面, 然后引发聚合反应形成有机层^[2]。带有正电荷的氧化铁胶体颗粒表面, 可成功吸附双层十二烷基硫酸钠乳化剂而保存胶体稳定^[8], 在吸附过程中利用超声分散, 避免聚并^[9]。后来, Quaroni 等利用油酸在银胶体粒子表面的吸附, 形成聚苯乙烯/聚丙烯酸甲酯共聚物壳^[10], 同样, 油酸也可以在磁性胶体颗粒外吸附, 进

* 通讯联系人: E-mail: wengzx@cmsce.zju.edu.cn.

而制备杂化粒子^[11,12]。

单体同样能够先吸附于无机粒子表面,然后再引发聚合。主要是选用带有酸性或碱性的单体,利用酸碱作用机理进行吸附,然后与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯在粒子表面进行共聚,由此合成的杂化粒子制成的膜具有高玻璃化、高透明度等特点^[13,14]。Armes 等利用碱性的 4-乙烯基吡啶与表面为酸性的二氧化硅胶体颗粒之间的吸附,然后引发聚合形成杂化纳米粒子。Marikanos 等用类似的方法,使用相应的单体聚合形成聚吡咯和聚 *N*-甲基吡咯/金杂化颗粒^[15,16]。另外,使用可聚合的表面活性剂(如甲基丙烯酸二甲甲基氨基盐),其兼具表面活性剂和单体的作用,它的吸附提高了包覆的效率^[32]。

另外一种路线是在无机粒子表面利用与粒子表面电荷相反的引发剂进行吸附,然后引发聚合反应,如图 1 所示。阳离子型引发剂 2,2'-偶氮(2-脒基丙烷)二氯化氢(AIBA)可吸附在二氧化钛胶体颗粒表面,其吸附过程可由介质的 pH 值控制^[17]。AIBA 与合适的表面活性剂一起吸附后,可在二氧化硅胶体颗粒表面引发聚合并在其表面杂凝聚,形成杂化粒子^[18]。根据二氧化硅胶体颗粒的大小,这种杂化粒子分别呈现出草莓状结构和规整的核-壳结构^[19,20]。

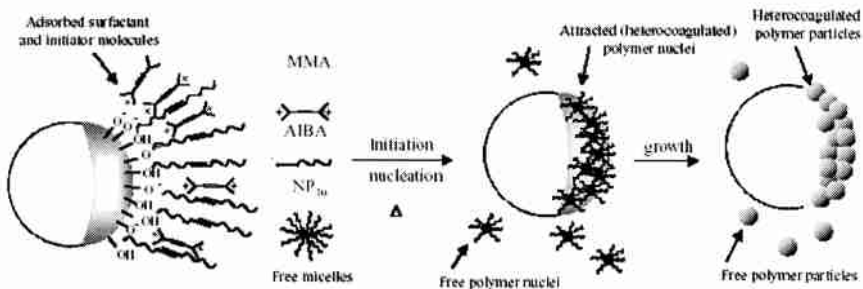


图 1 通过乳化剂、引发剂的吸附的方法包覆无机纳米粒子过程

Figure 1 Principle of encapsulation through surfactant, initiator adsorption

最近,利用微乳液聚合方法制备杂化纳米粒子也被广泛研究,这种方法是在无机粒子外吸附憎水物,后分散于憎水单体中,然后加入到含有表面活性剂的水溶液中,高速搅拌后形成单体包裹于无机粒子外的胶束,引发聚合后即形成杂化纳米粒子^[21],其关键是无机粒子在单体中的分散。Erdem 等利用聚异丁烯琥珀酰胺良好的稳定作用,在二氧化钛胶体颗粒外成功进行了聚合^[22,23],Landfester 则分别制备单体和无机粒子的微乳液,然后将其混合后引发聚合反应,有效地克服了无机粒子的聚并问题,分别制备了炭黑^[24]、二氧化硅杂化微粒^[25]。

最后,还有人利用聚合物微凝胶^[26]或多孔的聚合物微粒^[27]作为载体,在其中进行金属有机物的原位聚合反应,合成有机-无机杂化微粒。

1.2 在聚合物胶粒外包覆无机物

利用溶胶-凝胶反应,在聚合物胶粒外通过无机物的烷氧基化合物的水解-缩合反应可制备有机-无机杂化粒子。虽然理论上所有无机物的烷氧基化合物都可以用于此种反应,但实际上由于水解缩合反应的动力学因素,最终已应用的无机物仅局限于钛和硅。Magel 在毫米级的聚苯乙烯颗粒外成功用正硅酸乙酯(TEOS)的水解缩合反应,在 PS 外包覆了一层二氧化硅,在聚合的同时需加入 PVP 作为稳定剂^[28]。Shisho 等在粒径约为 420nm 的聚苯乙烯粒子外用四丁氧基钛

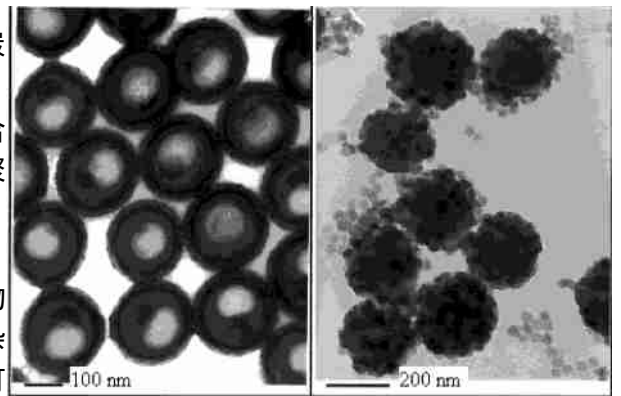


图 2 经过 SiOH 基团改性和未经改性的聚苯乙烯胶粒外包覆无机硅的形态比较

Figure 2 Compared of TEM images of polystyrene coated with silica between Si-OH functional latex and nonfunctional latex

在乙醇溶液中的水解缩合反应,在聚苯乙烯颗粒外包上一层 30nm 左右的二氧化钛无机层,此反应也需要 PVP 来作为稳定剂^[29]。在更小的粒径范围内,此类聚合反应最大的问题就是水解缩合而成的无机氧化物容易自身成核,形成二级粒子,解决此问题的关键为增加有机、无机之间的亲和力。Tissot 等利用硅烷偶联剂 MPS,利用 MPS 中的双键接枝到聚合物粒子表面,引入了硅氧烷基团,增加了与 TEOS 间的亲和力,然后在乙醇中^[30] 或水中^[31] 进行 TEOS 的原位缩合反应,形成纳米杂化粒子,如图 2 所示。

另外,利用不同电荷间的静电作用,聚合物(主要是聚电解质)、无机粒子可以在胶体粒子表面杂凝聚,自组装成杂化纳米粒子。近年来,用这种方法在聚合物胶体粒子上自组装各种无机粒子如二氧化钛粒子^[32]、氧化铁磁性粒子^[33] 等已比较成熟。Caruso 等则首先提出层层自组装(Layer-by-Layer)方法,这种方法实际上是上述方法的延续,利用聚电解质和无机粒子间的不同电性,在胶体粒子表面一层一层进行吸附,这样可以制得多组分的杂化纳米粒子,这些组分包括硅^[34]、半导体材料^[35]、纳米碳管^[36] 等。

2 通过一步直接聚合法合成含有无机结构的杂化纳米粒子

这里所指的杂化纳米粒子,是指含有 Si—O—Si 无机网络结构的乳胶粒子,这种方法是通过含有硅氧烷基团的乙烯基单体与其它单体的共聚,在聚合过程中,硅氧烷基与水接触,并水解缩合成 Si—O—Si 无机网络结构,使粒子成为杂化纳米粒子,如图 3 所示。但乳液聚合过程中的水解缩合反应可导致乳液不稳定,不能形成纳米粒子。Liles 等通过控制反应介质的 pH 值为 7 左右,使水解缩合反应减少^[37],得到了稳定的 PS/SiO₂ 杂化纳米粒子;Ladika 则通过控制滴加含硅氧烷基单体的速率来控制反应过程,制备得到了稳定的 PMMA/SiO₂ 杂化纳米粒子^[38]。Masaaki 等利用硅氧烷基中较长链烷基的水解速率慢的特点,用含较长链的硅氧烷基单体进行聚合,也得到了稳定的 PS/SiO₂ 杂化纳米粒子^[39];Moelnaar 等先合成了带电负性的硅氧烷基单体,减小了硅氧烷基的水解缩合速率,成功进行了此类合成^[4]。最近, Marcu 等通过微乳液聚合方法,减少了反应过程中单体与水的接触,所以明显减少了乳胶粒的聚并,合成了稳定的杂化纳米粒子^[41];Ni 等则通过对伴有水解缩合反应的乳液聚合体系的成核、微结构形成过程的研究,综合运用控制分散介质 pH 值、控制体系中功能型单体的浓度、采用半连续方法合成了具有核-壳结构的杂化纳米粒子^[42]。

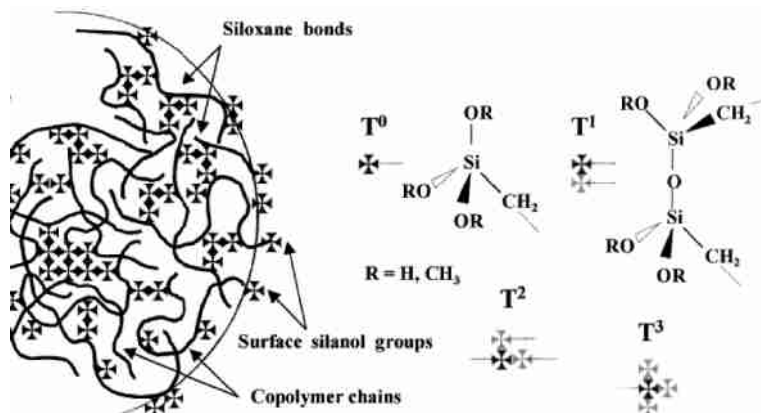


图 3 所形成的有机-无机杂化互穿网络结构的图示

Figure 3 Schematic representation of the organic-inorganic network

3 利用嵌段聚合物的自组装行为制备有机-无机杂化纳米粒子

两性嵌段聚合物可以在溶剂中呈现出多种形态,所形成形态由溶剂的极性和此嵌段聚合物化学结构决定。将这种嵌段共聚物溶于与水不互溶的有机溶剂中,然后加入少量水,聚合物可形成胶束(胶束内部亲水,外部亲油),从而使胶束内部成为金属化合物母体发生反应的场所^[43],最后形成以无机粒子为核,嵌段共聚物为壳的杂化纳米粒子。Bronstein 等用嵌段聚合物 PS-*b*-PEO/CPC(十六烷基溴阳离子表面活性

剂)先形成胶束,然后金属铂盐和还原剂在其中反应形成杂化粒子^[44]。Gohy 等则报道了一种对 pH 值敏感的核-壳王冠型杂化纳米粒子^[45],它是以 PS-*b*-P2VP-*b*-PEO 作为外包胶束,其内金属金通过还原反应得到。另外,也可以形成疏水的聚合物段在内,亲水的带有能发生水解-缩合反应基团的段在外,形成胶束后,加入水解-缩合反应的催化剂使亲水部分发生交联,得到聚合物核-无机壳型的杂化纳米粒子^[46]。

参考文献:

- [1] Bourgeat-Lami E. *J Nanosci Nanotechnol*, 2002, 2: 1.
- [2] Carris C H M, Elven L P M, Herk A M, Geman A. *Polym J*, 1989, 21: 133.
- [3] Espiard E, Guyot A. *Polymer*, 1995 36: 4391.
- [4] Espiard E, Guyot A, Perez J, Vigier G, David L. *Polymer*, 1995, 36 4397.
- [5] Bourgeat-Lami E, Lang J. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 197: 293.
- [6] Corcos F, Bourgeat-Lami E, Lang J. *Colloid Polym Sci*, 1999, 177: 1142.
- [7] Sondi I, Fedynshyn T H, Sinta R, Matijevic E. *Langmuir*, 2000, 16 9031.
- [8] Mefuro K, Yabe T, Ishioka S, Kato K, Esumi K. *Bull Chem Soc Jpn*, 1986, 59: 3019.
- [9] Temperton-Knight R L. *J Oil Colour Chem Assoc*, 1990, 73: 459.
- [10] Quaroni L and Chumanov G. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 10642.
- [11] Kondo A, Kamura H, Higashitani K. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1994, 41: 99.
- [12] Yanase N, Noguchi H, Asakura H, Suzuta T. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50 765.
- [13] Percy M J, Bathet C, Lobb J C, et al. *Langmuir*, 2000, 16: 6913.
- [14] Amalvy J I, Percy M J, Ames S P. *Langmuir*, 2001, 17: 4770.
- [15] Marikanos S M, Schultz D A, Feldheim D L. *Adv Mater*, 1999, 11: 34.
- [16] Marikanos S M, Novak J, Brousseau L C, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 21: 8518.
- [17] Yoshinaga K, Nakashima F, Nishi T. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 136.
- [18] Haga Y, Watanabe T, Yosomiya R. *Angew Makromol Chem*, 1991, 23: 189.
- [19] Luna-Xavier J L, Bourgeat-Lami E, Guyot A. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 947.
- [20] Luna-Xavier J L, Guyot A, Bourgeat-Lami E. *J Colloid Inter Sci*, 2002, 242: 2493.
- [21] Landfester K. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 896.
- [22] Erdem B, Sudol D, Diminie V L, El-Aasser M. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38: 4431.
- [23] Erdem B, Sudol D, Diminie V L, El-Aasser M. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38: 4441.
- [24] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 51.
- [25] Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. *Langmuir*, 2001, 17: 5775.
- [26] Mayer C R, Cabuil V, Labt T, Thouvenot R. *Adv Mater*, 2000, 12 417.
- [27] Yao H, Takada Y, Kitamura N. *Langmuir*, 1998, 14: 595.
- [28] Bamnolker H, Nitzan B, Gura S, Margel S. *J Mater Sci Lett*, 1997, 16: 1412.
- [29] Shisho H, Kawashashi N. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 270.
- [30] Tissot I, Reymond J P, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Chem Mater*, 2002, 14: 1325.
- [31] Tissot I, Novot C, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*, 2001, 279: 171.
- [32] Marston N J, Vincent B, Wright N G. *Prog Colloid Polym*, 1998, 23 159.
- [33] Du H, Zhang P, Liu F. et al. *Polym Int*, 1997, 43: 274.
- [34] Mori H, Lanzendorfer M G, Muller A H E, Klee J E. *Langmuir*, 2004, 20 1934.
- [35] Pagha C, Zordan G, Galoppini E. et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9888.
- [36] Portney N G, Singh K, Chaudhary S. et al. *Langmuir*, 2005, 21: 2098.
- [37] Liles D T, Muray D L. *USP*, 5932651, 1999.
- [38] Ladika M, Rose G D. *WO 0043427*, 2000.
- [39] Masaaki Y. *USP*, 5240992, 1993.
- [40] Moelnaar H A, Vercauteren F F, Timmemans A H. *WO 95/14700*, 1995.
- [41] Marcu I, Daniels E S, Dimonie V L, et al. *Macromolecules* 2003, 36: 328.
- [42] Ni K F, Shan G R, Weng Z X, et al. *Macromolecules*, 2005, 38 7321.
- [43] Du J, Chen Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5084.
- [44] Bronstein L M, Chemyshev D M, Timofeeva G I, et al. *Langmuir*, 2001, 16: 3626.
- [45] Gohy J F, Willet N, Varshney, Zhang J X, Jerome R. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40 3214.

[46] Andersson M, Osterlund L, Ljungstrom S, Palmqvist A, *J Phys Chem B*, 2002, 106: 10674.

Elaboration of Hybrid Organic-inorganic Nanoparticles

NI Ke-fan, SHAN Guo-long, WENG Zhi-xue*

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymerization Reaction Engineering Division,
Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Hybrid organic-inorganic particles in nanoscale have many excellent properties such as little scale effect, low density, high transparency, etc. So they have a lot of potential application in many fields and arouse much interest of scientists all over the world. In this article, several main methods to elaborate this kind of material are introduced and the characters of these methods are explained. These methods include synthesis in colloidal assemblies, via polymerization techniques, through polymer and nanoparticles assemble and by polymerization of special monomer in one step.

Key words: Nanoparticle; Hybrid organic-inorganic; Self-assembly; Heterophase polymerization

(上接第 24 页)

- [33] Seo Y, Kim B, Kim K U. *Polymer*, 1999, 40(16): 4483~4492.
[34] Sudha J D, Ramamohan T R, Pillai C K S, et al. *Eur Polym J*, 1999, 35(9): 1637~1646.
[35] Teoh M M, Chung T S, Pramoda K P. *Synthetic Metals*, 2004, 147(1-3): 191~197.
[36] 解孝林, 唐旭东, 杨成, 等. *成都科技大学学报*, 1996, 92(4): 36~44.
[37] 齐东超, 唐黎明, 方宇, 等. *塑料工业*, 2004, 32(7): 16~17.
[38] 张良均, 王治国, 董身毅. *涂料工业*, 2004, 34(7): 11~13.
[39] Edlund U, Albertsson A C. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2003, 55: 585~609.
[40] Chen X M, Zhong H, Jia L Q, et al. *Int J Adhes*, 2001, 21: 221~226.
[41] Bennekoum A C M V, Berg D V D, Bussink J, et al. *Polymer*, 1997, 38(20): 5041~5049.
[42] 陈续明, 贾兰琴, 李瑞霞, 等. *石油化工*, 2001, 30(1): 29~31.

The Progresses of Studies on Aliphatic Polyester amides

CUI Ning¹, RASTOGI Sanjay²

(*1 Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;*

2 Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands)

Abstract: Aliphatic polyester amides combine the advantages of both polyesters and polyamides. For example they have better mechanical properties and processabilities. Therefore they have become a major concern in scientific fields. The present paper starts with the model compound of aliphatic polyester amide (taken bisamide diol for example). The structure characteristics of the model compound are described, and the relationships between the model compound and its corresponding polymer are analyzed, which forms the basis of investigating the polymer. In present paper, the classification of aliphatic polyester amides and the synthesis methods of different kinds of aliphatic polyester amides are reviewed. The application fields of aliphatic polyester amides are also described.

Key words: Polyester; Polyamide; Aliphatic polyester amide; Model compound