

无机纳米粒子/乳液复合材料的进展

朱云峰, 葛圣松, 邵 谦

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 济南 250031)

摘 要: 无机纳米粒子/乳液复合材料是近几年发展起来的一种新型材料。本文中首先介绍了无机纳米粒子表面改性的原理和方法, 然后总结了制备无机纳米粒子/乳液复合材料的方法及特点, 最后对无机纳米粒子/乳液复合材料今后的发展提出一些见解。

关键词: 无机纳米粒子/乳液复合材料; 表面改性; 研究进展

中图分类号: TQ32 文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2004)06-0036-04

Advance in Inorganic Nano-particles/Emulsion Composites

ZHU Yun-feng, GE Sheng-song, SHAO Qian

(School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of
Science and Technology, Jinan 250031, China)

Abstract: Inorganic nano-particles/emulsion composites is a new type of materials developed in recent years. Firstly, the surface treatment principles and methods of inorganic nano-particles are introduced. Secondly, the preparation methods and characteristics of inorganic nano-particles/emulsion composites are summarized. Some ideas concerning the development of inorganic nano-particles/emulsion composites are given.

Key words: inorganic nano-particles/emulsion composites; surface treatment; advance

纳米材料因其具有许多独特的性质, 而成为近些年来材料科学领域研究的热点之一, 被誉为“21世纪最有前途的材料”^[1,2]。利用纳米材料的特性制备性能优异的复合材料, 近年来也已成为世界各国的研究重点, 我国在“攀登计划”之中也设立了纳米材料科学组^[3]。无机纳米粒子/乳液复合材料的研究虽起步较晚, 但近几年发展相当迅速。乳液大都是线型结构聚合物, 高分子链间虽可通过氢键形成弱的物理交联, 但缺乏强的化学交联, 而且, 亲水基团和乳化剂的引入造成涂膜强度低、耐水性差等先天不足。由于纳米尺寸效应、大的表面积、表面原子

的高度活化状态、与树脂强的界面相互作用、声光电磁等性质, 纳米粒子已成为开发高性能、具有特殊功能的无机纳米粒子/乳液复合材料的新的改性剂, 从而引起了高分子乳液聚合领域的广泛重视。本文就无机纳米粒子/乳液复合材料、对纳米粒子的表面改性、复合材料的制备方法、特点进行阐述, 并对今后的发展提出一些见解。

1 纳米粒子的表面改性

纳米粒子的表面改性是聚合物无机纳米材料稳定化设计的关键内容之一, 其目的是解决纳米颗粒在聚合物基体中均匀分散及防止纳米颗粒团聚或者产生相分离等问题。

对固体颗粒分散行为的研究表明, 超细颗粒的团聚在机械力作用下被打开成为独立的原生粒子或较小的团聚体。DLVO 理论表明, 粒子间相互作用的总位能为排斥力位能(V_r)和引力位能(V_a)之和^[4], 即

$$V = V_r + V_a \quad (1)$$

$$V_a = -\frac{A \cdot D}{12H_0} \quad (2)$$

$$V_r = \varepsilon \cdot D^2 \cdot \frac{\varphi_0^2}{R} \quad (3)$$

式中, A 为 Hamaker 常数; D 为粒子半径; H_0 为粒子间的最短距离; ε 为分散介质的介电常数; R 为两粒子中心间的距离; φ_0 为粒子的表面位能。由(2)、(3)式可知, V_a 正比于 D , V_r 正比于 D^2 , 因此, 当 D 小于某一值后粒子间的引力作用为主导作用, 粒子很容易团聚。若不对打开后的颗粒进行表面处理, 使原生粒子或较小团聚体稳定, 粒子将再次团聚。所以, 对纳米粒子进行表面处理就是一个减少引力位能或增加排斥位能或二者兼有的过程。对纳米粒子进行表面处理的方法很多, 根据表面处理剂与颗粒之间有无化学反应, 可分为表面吸附包覆改性和表面化学改性两大类。

1.1 表面吸附包覆改性

包覆一般指两组分之间除了范德华力、氢键或

收稿日期: 2004-04-29

基金项目: 东营市科技攻关项目。

第一作者简介: 朱云峰(1980-), 男, 硕士研究生。

配位键相互作用外,没有主离子键或共价键的结合^[5]。纳米粒子常用的吸附包覆改性剂一般为高分子型,如高分子表面活性剂和聚合物。许多纳米粒子表面层内含有官能团,如 SiO_2 或硅酸盐微粒表面有 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{H}$,这些官能团往往是聚合物吸附的场所^[6]。纳米粒子表面吸附一层高分子后,不仅减小了范德华力,而且由于聚合物的吸附产生一种新的斥力——空间位阻斥力,使吸附了高分子的原生粒子很难再团聚。如刘茜^[7]等采用聚乙二醇处理 SiC 可防止其团聚。张智宏^[8]等人研究了用十二烷基苯磺酸钠表面吸附包覆改性纳米 TiO_2 。郭薇^[9]等采用一种具有表面活性功能的非离子型高分子化合物,对 SiC 、 Si_3N_4 、 Fe 粉进行表面处理,这种分散剂可缓慢移向超细粒子,最终一部分吸附于粒子表面,其余部分溶于介质。当它们完全展布于微粒表面时,即形成一层保护膜,对粒子间的各种缔合力起到减弱或屏蔽作用,阻止粒子间絮凝。

1.2 表面化学改性

对纳米粒子进行表面化学改性常用的方法可分为表面活性剂法、等离子体与辐射引发聚合改性、粒子表面接枝聚合改性3种^[5]。

(1)表面活性剂法。利用表面活性剂的有机官能团与粒子表面进行化学吸附或化学反应,从而使表面活性剂覆盖于粒子表面,常用的表面活性剂有硅烷、钛酸酯类偶联剂、硬脂酸、有机硅等。李小娥等人^[10-11]在有机硅烷、十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠、钛酸酯偶联剂(NDZ-201)中筛选了最佳表面改性剂对 TiO_2 进行表面处理,并对月桂酸钠改性剂进行了改性机理的探讨和工艺条件的研究。韩跃新^[12-14]等人采用硬脂酸对纳米碳酸钙和 TiO_2 进行改性,得出了硬脂酸湿法改性纳米碳酸钙的最佳条件,改性纳米碳酸钙产品的活化指数达0.94以上,并通过红外光谱分析表明,硬脂酸与纳米碳酸钙以化学键相结合。钱翼清^[15]将 SiO_2 、KH-570及二甲苯混合并充分分散后,通 N_2 保护,在二甲苯回流温度下磁力搅拌加热得到烷基化纳米 SiO_2 。

(2)等离子体与辐射引发聚合改性。无机微粒表面往往含有少量结合羟基,用化学方法一般难以使这些羟基产生引发活性,但如用高能辐射、等离子体处理等方法,可使这些结合羟基产生具有引发活性的活性种(自由基、阳离子或阴离子等)引发单体在其表面聚合。刘洪波^[16]以 $\text{TiCl}_4(\text{l})$ 、氧气和甲基

丙烯酸为反应物,用微波诱导等离子体热解法合成有机膜包裹 TiO_2 纳米粒子,处理后的 TiO_2 纳米粒子的最可几粒径为29~32 nm,内核最可几粒径为15~17 nm,膜平均厚度为7 nm。

(3)粒子表面接枝聚合改性。通过在无机微粒表面偶联反应接上可直接聚合的有机基团(如乙烯基或含有乙烯基的有机基团),或者经处理可产生自由基的有机基团(如 $-\text{ROH}$ 、 $-\text{RNH}_2$ 、 $-\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$),就可以在无机物表面很容易地接枝上各种乙烯基聚合物。Tsubokawa^[17]对此做了系统深入的研究,如用含羟基、氨基的硅烷处理 SiO_2 粉体(粒径16 nm),在水中用 Ce^{4+} 处理,可在其表面产生自由基引发丙烯酸酰胺接枝聚合。表面没接枝的 SiO_2 在水中只要1d即完全沉降,表面吸附PAM的 SiO_2 经过2d也完全沉降,而表面接枝PAM的 SiO_2 经一个月仍只沉降20%左右。吴春蕾等人^[18]分别用苯乙烯和丙烯酸乙酯对纳米 SiO_2 进行辐射接枝聚合改性,红外谱图证实了 SiO_2 表面接枝聚合物生成,TEM观察发现改性后纳米 SiO_2 粒子在良溶剂中以网眼结构聚集体形式存在,接枝高分子链已渗入到聚集体内部。

2 无机纳米粒子/乳液复合物的制备

将纳米粒子作为填料填充改性乳液,制备高性能复合材料,目前主要有4种方法:溶胶-凝胶法、原位分散聚合法、共混法和插层法。

2.1 溶胶-凝胶法(sol-gel法)

溶胶凝胶法是纳米粒子制备中应用最早的一种方法,自20世纪80年代开始用于制备聚合物/无机纳米复合材料。该法制备无机纳米粒子/乳液杂化材料根据的杂化方法又有以下两种类型:

(1)溶胶-原位聚合法。本方法先将乳液单体与无机物溶胶均匀混合,再引发单体聚合形成复合材料,该法也可以在单体或无机溶胶的金属原子上引入交联剂、螯合剂,增进聚合物-无机材料的相容性。邬润德^[19]等用水溶性聚合物羟丙基甲基纤维素(HPMC)包覆纳米 SiO_2 溶胶,然后通过原位聚合法制成以 SiO_2 为核,聚丙烯酸酯(ACR)为壳的乳液复合物。结果表明,当包覆温度为60℃,且 $n(\text{HPMC}):n(\text{SiO}_2)=1:16$ 时,复合乳液稳定性好,并得出 SiO_2 的存在对丙烯酸酯单体有阻聚作用的结论。

(2)有机-无机同步聚合法。有机高分子单体与无机溶胶前体均匀混合后,使单体聚合与前体水解

缩合同步进行,形成互穿网络。李敬玮^[20]等人将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)与硅酸四乙酯经酯交换制得的二甲基丙烯酰氧基硅酸二乙酯与丙烯酸酯进行乳液聚合,制得了稳定的聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液,分析表征结果表明,利用乳液聚合可以获得原位水解并稳定分散的聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液,纳米二氧化硅的存在使材料的玻璃化温度和热稳定性提高。该聚合法的优点首先在于克服了有机聚合物溶解性的限制,可使一些完全不溶的有机聚合物通过原位生成而进入无机网络中;其次在于杂化材料具有更好的均匀性和更小的微相尺寸。其缺点是需控制有机物聚合与无机物水解缩合两个反应在反应条件一致的情况下具有相匹配的速率,否则将得不到均一的杂化网络。

2.2 原位分散聚合法

原位分散聚合法是先使纳米粒子在乳液单体中均匀分散,再引发单体聚合的方法。使用该方法首先要对纳米粒子进行表面改性,保证其与有机相之间的相容性。张径^[21]、张良均^[22]、YUAN Junjie^[23]、徐瑞芬^[24]等研究了纳米 SiO₂ 或 TiO₂ 原位乳液聚合,其中张径研究的纳米 SiO₂ 存在下苯丙乳液的共聚合结果表明, SiO₂ 对聚合过程有阻聚作用,对乳胶膜的断面形态,以及复合材料的力学性能和热学性能都有一定的影响;而徐瑞芬等用硅烷偶联剂对纳米二氧化钛粒子表面进行疏水处理,并在其表面接枝上可反应的有机官能团,通过改性纳米 TiO₂ 表面上的原位聚合反应,制备了纳米 TiO₂/硅丙复合乳液,TEM 观察结果表明,乳液中存在以纳米 TiO₂ 为核,有机聚合物为壳的纳米聚合物复合结构乳液粒子,并证实该复合乳液具有较好的杀菌效果,较短时间内对细菌的杀灭率可达 90% 以上。

由于聚合物单体分子较小、粘度低,表面有效改性后无机纳米粒子容易均匀分散,所以用这种方法制备的复合材料的填充粒子分散均匀,粒子的纳米特性完好无损,同时原位填充过程中只经过一次聚合成型,不需要热加工,避免了由此产生的降解,保证基体各种性能的稳定。

2.3 共混法

共混法是将制备好的乳液与无机纳米粒子直接共混,该法是制备杂化材料最简单的方法,适合于各种形态的纳米粒子。为防止无机纳米粒子团聚,也需对其表面进行表面处理。熊明娜^[25]等用高速剪切法分散共混制得丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 复合乳

液,结果发现,共混法制得的纳米复合物的拉伸强度、断裂伸长率和玻璃化转变温度(T_g)随纳米 SiO₂ 含量的增加先上升然后逐渐下降,涂层对紫外光的吸收和透过随纳米 SiO₂ 含量的增加呈上升趋势。

该法容易控制粒子的形态和尺寸分布,但粒子的分散却很难。选择有效的改性和分散方法是使用该方法前需要解决的问题。

2.4 插层法

插层法利用层状无机物(如粘土、云母、V₂O₅、Mn₂O₃ 等层状金属盐类)作为无机相,将有机物(高聚物或单体)作为另一相插入无机相的层间,制得插层型杂化材料。层状无机物是一维方向上的纳米材料,粒子不易团聚,又易分散,其层间距离及每层厚度都在纳米尺度范围^[26,27]。用插层法制备无机纳米粒子/乳液复合物又可分为:

(1) 嵌入原位聚合方法,该方法是在合适的共溶剂中使单体嵌入无机物夹层间,再在热、光、电子、引发剂等作用下使其聚合而得杂化材料。李同年^[28]、王一中^[29]分别用此法制备了聚苯乙烯(PS)/蒙脱土(MMT)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/MMT 嵌入混杂材料;Lee wook Jang^[30]和范宏^[31]制备了苯乙烯-丙烯腈(SAN)/MMT 纳米复合材料;官同华^[32]等用十六烷基三甲基氯化铵对 Na₂SiO₃ 纯化过的钠基蒙脱土进行有机化处理,用普通的乳液聚合方法,使甲基丙烯酸甲酯(MMA)在层间聚合,分析表明,有机蒙脱土在 PMMA 基体中已达到纳米级分散,多数已发生剥离,而且复合材料的热性能较纯 PMMA 有很大提高,其 T_g 和 T_d 最大分别提高 31.45℃ 和 42.13℃。该方法的优点是聚合物单体分子小,较易插入无机物层间,适用范围广。

(2) 聚合物乳液插层法,该方法是指聚合物乳胶粒子通过与纳米无机物片层的物理吸附和范德华力作用以及机械剪切混合作用,插入层间形成纳米复合材料。吴友平^[33]等将粘土分散于水中制成悬浮液,由于层间阳离子强烈的水化作用,使层间距变大,再加入羧基丁腈乳胶大分子搅拌混合,使粘土晶层和乳胶粒子彼此互穿,相互隔离,制得粘土/橡胶纳米复合材料;顾尧^[34]等先制备带正电荷的丙烯酸甲酯-醋酸乙烯酯乳液,再将其插入钠基蒙脱土层间制得纳米复合材料,发现蒙脱土对胶膜有较强的增强作用,对共混物的 X 射线衍射表明共聚物插层于蒙脱土层间。该法原料丰富,而且由于纳米粒子的片层结构在杂化材料中高度有序,使得杂化

材料具有很好的阻隔性和各向异性。

3 发展趋势展望

目前,无机纳米粒子/乳液复合物的研究和开发还处于起步阶段,有待深入研究的理论和实际问题还很多。笔者认为以下几个方面将是以后研究的重点:

(1)研究各种无机纳米粒子/乳液复合物的复合机理,提出合理的复合过程模型,从而解决复合过程的盲目性,研究出更多的制备工艺和方法;

(2)研究有机相与无机相的界面、键合形式、界面的稳定性、界面在剪切力作用下的行为等;

(3)开发更加有效的材料结构和形态表征方法;

(4)改进纳米粒子分散方法;

(5)开发功能性材料,选择合适的纳米材料充分发挥无机纳米粒子的特性。

随着人们对无机纳米粒子/乳液复合物制备、结构与性能的深入研究及新的功能材料的开发应用,相信将有更多新的成果不断涌现。作为一种新型的纳米复合材料,无机纳米粒子/乳液复合物必将发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 严东生,冯端.材料新星纳米材料科学[M].长沙:湖南科学技术出版社,1997.
- [2] 张立德,牟季美.纳米材料学[M].沈阳:辽宁科技出版社,1994.
- [3] 黄锐,王旭,李忠明.纳米塑料[M].北京:中国轻工业出版社,2002.48.
- [4] 王相田,胡黎明,顾达,等.扫描电化学显微技术[J].化学通报,1995,(3):13-17.
- [5] 罗忠富,黄锐.无机纳米粒子填充聚合物的研究进展[J].功能高分子学报,1998,11(4):555-560.
- [6] 董发勤,万朴,彭同江,等.异形矿物的超细效应研究[J].非金属矿,1998,(1):9.
- [7] 刘茜,高濂,严东生.无机材料学报[J].1992,(2):281.
- [8] 张智宏,沈钟,邵长生,等.十二烷基苯磺酸钠在钛白/水界面及铝钛白/水界面上的吸附[J].江苏石油化工学院学报,1996,8(2):1-4.
- [9] 郭薇,贾丽萍,朱静.超细粉的分散及粒度分布测量研究[J].材料科学进展,1992,(4):320.
- [10] 李小娥,邓红,张粉艳,等.纳米二氧化钛有机化改性工艺研究[J].无机盐工业,2001,33(4):5-7.
- [11] 李小娥,邓红,樊安,等.纳米TiO₂粉体的表面有机处理研究[J].西北大学学报(自然科学版)2002,32(5):523-525.
- [12] 韩跃新,陈经华,王泽红.纳米碳酸钙表面改性研究[J].矿冶,2003,12(1):48-51.
- [13] 徐存英,段云彪,张鹏翔,等.纳米二氧化钛的表面改性研究[J].云南化工,2000,27(5):6-7.
- [14] 杜振霞,贾志谦,饶国瑛,等.改性纳米碳酸钙表面性质的研究[J].现代化工,2001,(4):42-44.
- [15] 钱翼清,赵平,王卫华.烷基化纳米SiO₂/MMA乳液聚合物的表征及对PC的改性效果[J].复合材料学报,2003,20(1):79-84.
- [16] 刘洪波.微波诱导等离子体合成有机膜包裹的TiO₂纳米粉体[J].化学通报,1997,(10):44.
- [17] Tsubokawa N, Ishida H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1992, 30: 2241.
- [18] 吴春蕾,章明秋,容敏智.纳米SiO₂表面接枝聚合改性及其聚丙烯基复合材料的力学性能[J].复合材料学报,2002,19(6):61-67.
- [19] 郭润德,童筱莉,王锐兰.聚丙烯酸酯原位乳液聚合包覆纳米硅溶胶的研究[J].有机硅材料,2002,16(5):5-8.
- [20] 李敬玮,夏宇正,石淑先.原位水解法聚丙烯酸酯/纳米二氧化硅复合乳液的性能研究[J].胶体与聚合物,2002,20(4):24-27.
- [21] 张径,杨玉昆.在无机SiO₂纳米粒子存在下的苯丙乳液共聚合[J].高等学校化学学报,2002,23(3):481-485.
- [22] 张良均,程菊兰,赵仲宇.纳米TiO₂/甲基丙烯酸甲酯原位乳液聚合研究[J].涂料工业,2003,33(8):1-4.
- [23] YUAN Junjie, ZHOU Shuxue, LIAO Jianhe, et al. Synthesis and characterization of poly(St-co-BA) latex with an organic-inorganic hybrid compound as emulsifier[J]. Chinese J Chem Eng, 2003, 11(4): 483-488.
- [24] 徐瑞芬,余广为.原位聚合制备纳米TiO₂/有机硅改性丙烯酸酯复合乳液[J].有机硅材料,2003,17(6):11-14.
- [25] 熊明娜,武利民,周树学,等.丙烯酸酯/纳米SiO₂复合乳液的制备和表征[J].涂料工业,2002,(11):1-3.
- [26] 曾清华,王栋知,王淀佐.聚合物-粘土矿物纳米复合材料[J].化工进展,1998,17(2):13-16.
- [27] 章永化,龚克成.聚合物/层状无机物纳米复合材料的研究进展[J].材料导报,1998,12(2):61-63.
- [28] 李同年,周持兴.乳液聚合制备聚苯乙烯/蒙脱土插层复合材料[J].中国塑料,2001,15(6):35-38.
- [29] 王一中,武保华,余鼎声.乳液聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯/蒙脱土嵌入混杂材料[J].北京化工大学学报,2000,27(2):25-28.
- [30] Lee D C, Jang L W. Comparison of characteristics of SAN-MMT nanocomposites prepared by emulsion and emulsion and solution polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 2811-2819.
- [31] 范宏,马立望,卜志扬.乳液聚合制备苯乙烯-丙烯腈/蒙脱土纳米复合材料[J].化工建材,2003,11:18-20.
- [32] 官同华,瞿雄伟,李秀错,等.乳液法聚甲基丙烯酸甲酯/蒙脱土纳米复合材料的合成与表征[J].中国塑料,2001,(11):15-19.
- [33] 吴友平,张立群,王一中,等.粘土/羧基丁腈橡胶纳米复合材料的结构和性能研究[J].材料研究学报,2000,14(2):188-192.
- [34] 顾尧,张书香,张宁,等.丙烯酸甲酯-醋酸乙烯酯的阳离子乳液共聚物-蒙脱土纳米复合材料的制备[J].山东建材学院学报,1999,13(2):102-104.