

溶胶-凝胶法制备有机-无机反应型杂化材料

葛建芳^{1,2} 卢凤纪¹

(¹西安交通大学 西安 710049 ²茂名学院 广东茂名 525000)

摘 要 采用溶胶-凝胶技术合成有机-无机杂化材料, 以提高有机材料的力学性能和热稳定性, 或设计组装如光致色变材料、光纤传感和发光材料等功能材料, 具有广阔的研究开发前景。

关键词 溶胶-凝胶 杂化材料 功能材料

Preparation of Organic-inorganic Hybrid Materials with Interfacial Chemical Bonding by Sol-gel Process

Ge jianfang^{1,2} Lu fengji¹

(¹ Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 ² Maoming College, Guangdong Maoming 525000)

Abstract Organic-inorganic hybrid materials can be prepared by sol-gel technique. In this paper their applications for the mechanical performance and thermal stability improvement of organic materials, or for tailor-made fabrication of functional materials with photochemical properties such as photochromic, optical transmission and emission etc., has been addressed.

Key words Sol-gel, Hybrid materials, Functional materials

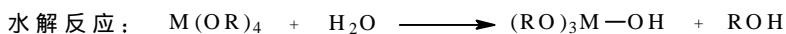
20 世纪 80 年代以来, 通过有机聚合物与无机材料之间在分子水平上的复合, 形成所谓的有机-无机杂化纳米复合材料(hybrid organic-inorganic nanocomposites), 由于有机组分和无机组分在分子级别上以任意比例混杂, 得到的杂化材料组成不同、性能各异, 并在诸如增强材料、分离膜材料、导电材料、催化剂、光学器件、光(电)致变色材料、化学传感材料和生物传感材料等领域展现出广阔的应用前景^[1,2]。这一研究领域一直引人注目^[3-5], 其研究工作主要集中在以下四个方面: 探索杂化材料新的制备方法; 设计不同的材料组成; 研究功能性杂化材料; 促进杂化材料产业化。溶胶-凝胶制备技术使陶瓷、玻璃可进行无粉加工, 并在多组分陶瓷及纳米相材料合成中得到广泛应用^[6,7]。溶胶-凝胶技术, 也实现了有机-无机杂化材料的“单锅”制备, 正成为制备有机-无机杂化材料及其功能材料普遍采用的方法^[8]。

1 溶胶-凝胶技术的反应原理及杂化材料类型

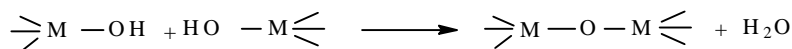
1.1 反应原理

溶胶-凝胶化学是在烷氧基金属化合物化学的基础上发展起来的, 即烷氧基金属化合物(前驱体)在酸(碱)催化剂的存在下, 经过水解缩合反应(伴随溶胶和凝胶的形成)得到高度交联的无机聚合产物。伴随这一过程, 若有机分子同时存在, 并与无机缩合产物通过物理作用(I型)或化学键(II型)形成复合体系, 就得到了所谓的有机-无机杂化材料。图 1 中, M = Ba、Cu、Al、

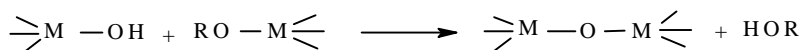
Si、Ti、Ge、V、W、Y; R=CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉...; 其中 Si(OC₂H₅)₄ 最为常用。



缩合反应:



and/or



总反应:

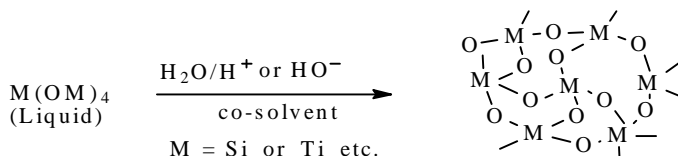


图1 “溶胶-凝胶”反应原理示意图^[6]

Fig.1 Scheme illustration of the sol-gel process^[6]

1.2 杂化材料类型

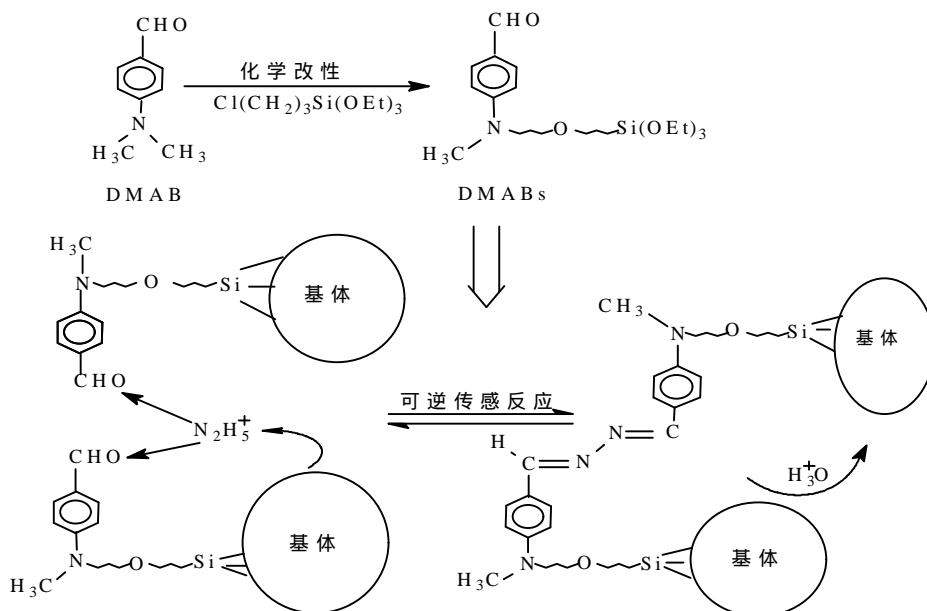


图2 化学接枝分子 (DMABs) 的可逆传感反应

Fig.2 Chemically grafted molecule (DMABs) used in the reversible sensing reaction

杂化材料种类繁多, 组成各异, 目前尚无统一的分类方法。对溶胶-凝胶法制备的杂化材料, 一般按有机组分与无机组分间的作用类型进行区分。若通过较弱的物理作用如范德华力或氢键形成物理(共混型, I 型)杂化材料, 氢键的存在使得有机-无机组份的相分离倾向减弱, 得到的材料透明且强度较高。而对于化学(反应型, II 型)杂化材料, 有机组分与无机组分间存在强的化学键如共价键或离子键, 对杂化材料的增强更为有利。通过化学键, 还可以将功能性的化学基团引入杂化材料中, 得到一系列的功能材料。如 Guizard 等^[1]将传感分子通过化学键连接在中空的 Si-O 无机基体上(图 2), 有效地防止传感分子的浸出, 延长了传感器的寿命, 并缩短了响应时间。这一光化学传感材料设计用于核燃料二次利用工艺中的氢化吡嗪(N₂H₅⁺)的检测。由

DMAB 制备的杂化材料为 I 型, 由 DMABs 制备的杂化材料为 II 型。

本文将反应型杂化材料进一步按有机聚合物-无机杂化材料和无机聚合物-有机杂化材料两类, 分别予以讨论。前者以有机聚合物为基体, 通过溶胶-凝胶法引入反应型无机杂化成份; 后者则是在溶胶-凝胶合成无机聚合物基体的同时, 引入反应型有机功能分子。

2 有机聚合物-无机反应型杂化材料

采用溶胶-凝胶技术, 将无机组分引入有机高分子基体中, 并在有机聚合物分子与含反应性官能团的无机组分间通过缩合聚合或加成聚合反应生成化学键(通常为共价键), 形成有机聚合物-无机杂化材料。

2.1 缩合聚合杂化材料

Ahmad 等^[9]用氨基苯基三甲氧基硅烷与聚芳酰胺进行缩合反应将其端胺基封端, 通过溶胶-凝胶法制备聚酰胺/SiO₂ 杂化材料, 其薄膜透明性和强度都得到改善。Cornelius 等^[10]用类似的方法合成出含氟聚酰亚胺/SiO₂ 杂化材料, 以不同的烷氧基硅化合物作为缩合封端剂或与主链上的官能团反应, 并考察所制得的薄膜的气体分离性能, 发现当采用甲基三甲氧基硅烷与聚酰亚胺主链上的官能团反应形成共价交联点, 有利于气体的透过能力和选择性的提高。

2.2 加成聚合杂化材料

将含无机组分的单体与有机单体通过加成聚合, 然后再进行溶胶-凝胶过程, 也是制备有机聚合物-无机反应型杂化材料的方法之一。用 N=C 双键加成的方法制备的聚芳醚酮/SiO₂ 杂化材料, SiO₂ 的尺寸为 9~30nm, 聚芳醚酮的耐热性能和力学性能同时得到提高(化学反应式见图 3)^[11]。

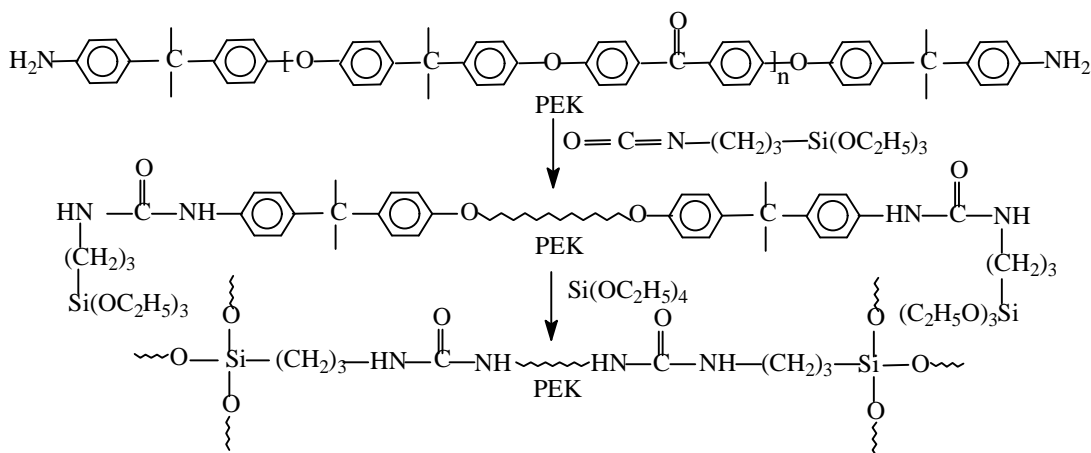


图 3 制备聚芳醚酮/SiO₂ 杂化材料的反应原理

Fig.3 Synthetic reaction of poly(arylene ether) ketone(PEK)/silica hybrid

Tai 等^[12]采用乳液聚合制备聚苯乙烯/SiO₂ 反应型杂化材料, 作为耐热性发泡材料, 见图 4。当 MPS 用量较低(<(wt)40%)时, 发泡材料的稳定性优于 DVB(二乙烯基苯)交联体系; 当 MPS 用量较高(>(wt)40%)时, 无 DVB 交联剂的发泡体系的热稳定性更好。研究表明, MPS 存在下, 发泡材料的孔结构和交联密度均发生变化, 从而有利于材料热稳定性的提高。

Chan 等^[13]以甲基丙烯酸丁酯与 MPS 为共聚单体, 经溶胶-凝胶过程得到杂化材料。DSC 和

NMR 检测结果表明, 当硅烷的含量较低时, 杂化材料中有机组分和无机组分间为互容的均相体系; 而当硅烷的物质的量 $>40\%$, 则形成多相结构。

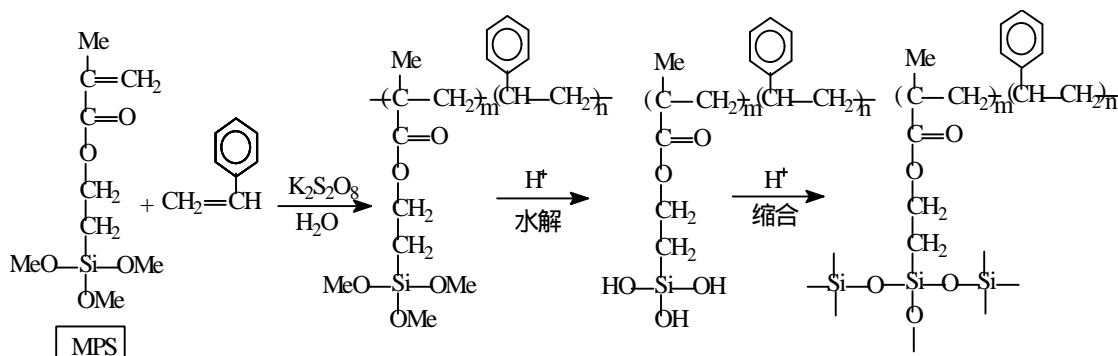


图 4 自由基聚合制备聚苯乙烯/ SiO_2 杂化材料的反应原理

Fig.4 Radical initiated polymerization reaction involved in the formation of PS/ SiO_2 hybrid

近来, Furukawa 等^[14]利用硅氢加成反应, 制备出新型热固性聚酰亚胺/ SiO_2 杂化材料, 并可以通过改变硅氧烷的结构和用量, 调控杂化材料的力学性能和耐热性能。这类材料具有优异的力学性能、耐热性能和电气性能, 有望广泛应用于微电子、航空器件及印刷电路板等制造业。

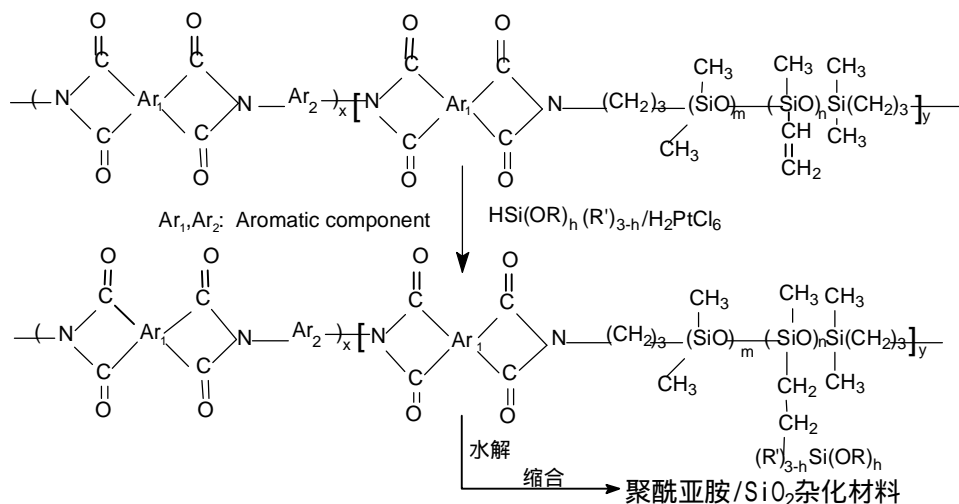


图 5 硅氢加成合成聚酰亚胺/ SiO_2 杂化材料的反应原理

Fig.5 Hydrosilylation reaction principle for the preparation of polyimide/ SiO_2 hybrid

由于在有机聚合物单体(或预聚体)与无机组分的单体(前驱体)聚合的同时, 前驱体进行溶胶-凝胶反应, 析出小分子。若聚合体系粘度迅速增大(特别是加成聚合反应), 将会诱发物理缺陷, 影响杂化材料的物理性能。为解决这一问题, 必须严格控制杂化材料的制备条件, 如催化剂和前驱体的适当用量、原料的加入方式和反应条件等, 以保证前驱体的溶胶-凝胶过程和有机聚合速度相适应; 选用合适的溶剂, 以降低反应体系的粘度。或者通过单独制备含加成反应型官能团的无机纳米杂化单体, 以避免聚合过程中的缩合反应。

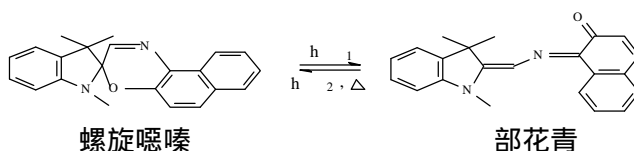
3 无机聚合物-有机反应型杂化功能材料

光化学材料是光化学传感器的重要组成部分, 具有化学信息-光信息转换、产生检测信号等功能。无机聚合物-有机杂化材料的纳米相尺寸, 保证了材料的光学透明性; 溶胶-凝胶技术使材料的力学性能也得到改善, 且材料表面粗糙度可抛光至 1nm 以下; 引入一系列的有机染料可使其发挥不同的光学性质, 如荧光、激光、光致变色、非线性光学等。因此, 无机聚合物-有机杂化材料正成为光化学功能材料研究领域中的重要的分支之一。

3.1 光致变色材料

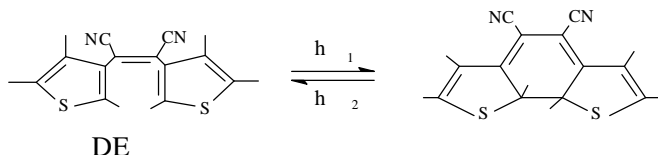
光致变色是一种通过吸收光子能量使变色分子结构发生变化而产生可逆光诱导变色的现象。光致变色材料以其光-色转变速率的快慢, 分别在光学开关、光数据储存方面具有潜在应用价值, 并已应用于光-能转换膜、护眼镜片和人体防护等。

Levy 等^[15]探讨了基体-染料间相互作用对变色响应速率的影响, 并认为无机-有机杂化材料基体的化学稳定性、柔韧性对变色染料分子的重排和极化控制有利。在无机-有机杂化材料基体中, 化学环境不同, 可以观察到光致变色正、逆反应之间的竞争。亲油/亲水平衡(HHB)参数可用于控制该平衡过程。例如, 在光辐射下, 螺旋噁嗪(无色)中 C-O 键发生异裂, 转变为有色的部花青分子。由于部花青分子在亲水性介质中稳定, 而螺旋噁嗪在亲油性介质中稳定, 呈色与脱色之间的竞争结果随基体亲油/亲水平衡(HHB)参数的不同而不同。



作为光学器件材料, 既需要变色速度快、色度强, 也需要褪色迅速。Schaudel 等^[16]最近报道证实, 在无羟基存在的强亲油性基体中, 可达到迅速褪色(t 小于 0.5s)的目的。另一方面, 将光致变色染料接枝到无机骨架上, 可以避免染料的凝聚, 以提高染料的含量, 提高变色强度。但染料分子与基体之间的作用力增大, 染料分子运动能力和褪色速率降低。通过调节染料分子与基体之间的空间距离, 可达到调节光致变色反应速率的目的。

DE 是一种新型光致变色染料, 其颜色稳定性好, 抗光疲劳性能得到改善。将 DE 的三乙氧基化合物作为前驱体, 得到微米级的薄膜。这种 II 型杂化材料, 对紫外光的折射指数变化很大 ($Dn \sim 4 \times 10^{-2}$, 785nm), 在波导领域令人关注^[17]。



尽管光致变色杂化材料的应用前景十分诱人, 但如何进一步提高有机染料的光化学稳定性仍是目前要努力解决的问题。

3.2 光纤传感材料

光纤由致密的基体组成, 以便抛光; 用作化学传感材料则是在溶胶-凝胶基体的孔体中包埋有机传感分子。待测的小分子扩散进入硅胶基体中并与有机传感分子反应, 产生光信息。MacCraith 等^[18]在光纤的一端覆盖传感分子掺杂的溶胶-凝胶膜, 组成光纤传感材料。近来还出

现了一种溶胶-凝胶光纤, 它由光纤基体掺杂荧光素制成, 对 NH_3 和 HCl 的响应时间仅为 $1 \sim 2\text{s}^{[19]}$ 。

3.3 稀土发光杂化材料

近年来, 稀土离子络合物因其发射光量子效率高、衰退时间长和发射谱段窄等特点, 用作生物标签。稀土离子掺杂玻璃器件具有广泛用途, 如三价稀土离子 (RE^{3+})-掺杂玻璃, 有希望用于激光材料和光传输过程中的放大器。在制备稀土荧光材料时, 溶胶-凝胶基体成为极具潜在使用价值的载体材料。

Franville 等^[20]采用溶胶-凝胶法合成了 Eu-有机硅杂化发光材料(图 6)。与低分子有机发光体相比, 热稳定性得到提高, 发光强度则保持不变。但由于室温下溶胶-凝胶法制备的基体中含有大量的羟基, 对稀土离子如 Nd^{3+} 的光发射有猝灭作用, 应设法降低基体中的羟基含量或将稀土离子进行保护(复合或包封)。采用无水解过程制备的 Er^{3+} 掺杂有机硅材料, 羟基含量低, 其结构中的甲基赋予基体亲油性, 对稀土离子光发射有利, 但 C-H 基团对 Er^{3+} 的某些能级跃迁有猝灭作用。选用有机氟硅材料是合成无 O-H、无 C-H 基团杂化材料的途径之一。

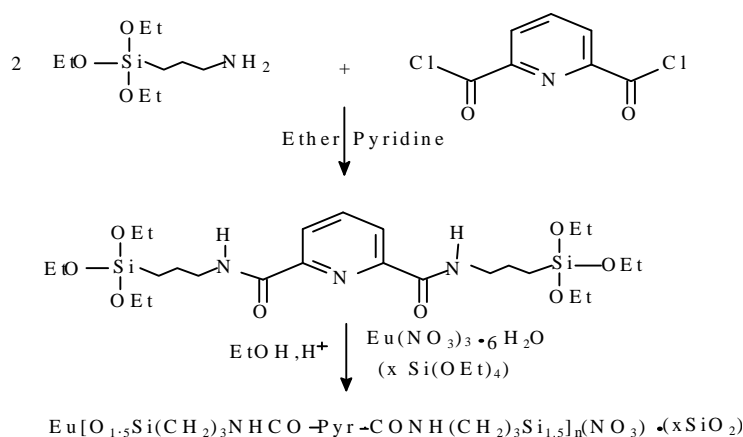


图 6 Eu-有机硅杂化发光材料的合成反应

Fig.6 Synthesis reaction of a europium organic silicate hybrid with luminescence performance

目前为至, 稀土离子的掺杂杂化材料研究报道为数不多。但这些报道均表明, 室温制备发光杂化材料极具竞争力。稀土离子的高效率光发射, 有机染料与稀土离子间能量的有效传递, 将为光学材料的发展开辟新的途径。

总之, 将有机组分和无机组分在纳米尺寸上相结合, 设计和制备出具有各种独特性质(包括力学和光化学性质等)的杂化材料, 一直是材料化学研究和努力的方向。溶胶-凝胶合成技术, 为实现材料的制备提供了可靠的实验手段。随着研究的不断深入和制备技术的完善, 反应型杂化材料无疑将展现出广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Christian Guizard, Alain Bac, Mihail Barboiu, et al. Separation and Purification Technology, 2001, 25:167~180.
- [2] Eric Bescher, John D Mackenzie. Materials Science and Engineering, 1998, C6:145~154.
- [3] Chujo Y, Saegusa T. Adv. Polym. Sci., 1992, 100:11~29.
- [4] Judeinstein P, Sanchez C. J.Mater.Chem., 1996, 6:511~525.
- [5] Benedicte L, Clement S. Current Opinion in Solid State & Mater. Sci., 1999, 4:11~23.
- [6] Kailihana M. J.Sol-gel Sci. Technol., 1996, 6:7~55.

- [7] Komarneni S. J. Sol-gel Sci. Technol., 1996, 6:127~138.
- [8] Sarwar M I, Ahmad Z. European Polymer J., 2000, 36:89~94.
- [9] Ahmad Z, Mark J E. Materials Science and Engineering, 1998, C6:183~196.
- [10] Chris C, Chris H, Eva M. Separation and Purification Technology, 2001, 25:181~193.
- [11] Shoichiro Y, Keisuke I, Kimio K. Materials Science and Engineering, 1998, C6:75~90.
- [12] Tai H, Sergienko A, Silverstein M S. Polymer, 2001, 42:4473~4482.
- [13] Chan C K, Chu I. Polymer, 2001, 42:6823~6831.
- [14] Nobuyuki F, Masatoshi Y, Yoshihara K. Polymer, 1999, 40:1853~1862.
- [15] Levy D, Avnir D. J. Phys. Chem.1998, 92:4734.
- [16] Schaudel B, Guermeur C, Sanchez C, et al. J. Mater. Chem., 1997, 7:61~65.
- [17] Biteau J, Chaput F, Lahlil K, et al. Chem. Mater. 1998, 10: 1945~1950.
- [18] MacCraith BD, McDonagh C, Okeefe G, et al. J. Sol-gel Sci. Technol., 1994, 2:661~665.
- [19] Narang U, Gvishi R, Bright FV, et al. J. Sol-gel Sci. Technol.,1996, 2:113~119.
- [20] Franville A C, Zambon D, Mahiou R,et al. J. Alloys and Compounds,1998,275-277:831~834.