

胶原接枝改性用于制备红外低发射率涂层的研究

周钰明¹, 单云¹, 曹勇^{1,2}, 徐群华¹, 鞠焜先², 吴宗汉³

(1. 东南大学化学化工系, 南京 210096; 2. 南京大学化学化工学院, 南京 210093;

3. 东南大学物理系, 南京 210096)

摘要 用甲基丙烯酸甲酯在硝酸铈铵和偶氮二异丁腈的联合引发下对胶原进行接枝共聚改性, 并用制得的胶原接枝共聚物颗粒与氧化铈纳米粒子复合成涂层。研究了接枝反应温度及萃取剂对胶原接枝共聚物及其复合物涂层的红外发射率的影响, 同时对复合物涂层红外发射率的降低机理进行了初步探讨。结果表明, 在反应温度为50~55℃时, 先后用丙酮和水作为萃取剂, 可制得粒径为40~80 nm的胶原接枝共聚物颗粒, 该颗粒与氧化铈纳米粒子复合后, 涂层的红外发射率(8~14 μm)较单一的胶原接枝共聚物和氧化铈纳米粒子的红外发射率明显降低, 胶原接枝共聚物纳米颗粒和氧化铈纳米粒子之间显示出较强的复合协同效应。

关键词 胶原; 接枝改性; 红外发射率; 纳米粒子

中图分类号 O636; Q71; TB383

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)05-0966-05

随着红外探测技术的提高, 对红外隐身材料的要求越来越高, 其中制备红外低发射率涂层显得尤为重要。涂层一般由颜料和粘结剂构成, 目前使用的颜料有金属、半导体、着色颜料3种^[1], 其中着色颜料主要用来满足涂层与可见光兼容的要求, 一般不能降低涂层的红外发射率, 因此着色颜料的筛选一直是红外低发射率涂层研制中的难点。金属氧化物颜料是常用的一种着色颜料, 大多数具有较高的红外发射率, 因此在使用上受到了限制^[2]。

当金属氧化物的表面存在活性反应点, 如非电中性点时, 可与一些有机化合物形成离子配位键^[2], Bernasek等^[3,4]成功地用醇锆处理氧化铝形成活性表面, 从而使羧酸类化合物化学键合到氧化铝表面。常规尺寸的金属氧化物表面活性点较少, 而细化到纳米尺寸时则具有独特的尺寸效应和表面效应^[5], 具有较高的活性。因此当无机材料和有机材料进行纳米尺寸上的复合时, 无机相和有机相的相互协同作用使得复合材料具有与单一的有机、无机相不同的光、热、电和磁等性能^[6,7]。

胶原是一种天然的有机大分子, 由3条肽链螺旋构成, 储存着高密度的电偶极子和分子束缚电荷, 呈现明显的驻极态, 具有极化、静电等性能^[8], 但未改性的胶原易吸水胶结而影响其应用性能, 因此不能直接使用。同时胶原大分子中富含对金属氧化物有一定亲和力的氧、氮等原子^[9~11], 因而可以用来修饰和稳定金属氧化物纳米粒子。本文用甲基丙烯酸甲酯对胶原进行了接枝共聚改性, 制备了纳米级的胶原接枝共聚物颗粒, 并和着色颜料氧化铈纳米粒子复合, 制备了红外低发射率涂层。

1 实验部分

1.1 试剂

胶原(I、III型)北京陶正生物工程技术有限公司产品; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 化学纯, 上海五联化工厂产品, 质量分数98%, 使用前需在氮气保护下减压蒸馏以去除阻聚剂; 硝酸铈铵(CAN), 分析纯, 上海化学试剂公司产品; 用1 mol/L的硝酸溶液配成0.5 mol/L的溶液; 偶氮二异丁腈(ABN), 分析纯, 上海试剂四厂产品, 用无水乙醇重结晶, 配成0.1 mol/L的甲醇溶液; 丙酮和其它试剂均为分析纯, 水为去离子水。

收稿日期: 2003-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50377005, 50177005)、江苏省科技厅高新技术和自然科学基金(批准号: BG2001034, BK2003064)和东南大学科学基金(批准号: 9207041139)资助

联系人简介: 周钰明(1964年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电功能材料研究。E-mail: ymzhou@jbnline.com

1.2 胶原接枝共聚物的制备

称取一定量的胶原溶于甲醇水溶液[$V(\text{甲醇}):V(\text{水})=1:3$]中,配成 $9.5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 的胶原溶液,搅拌,通氮气,升温至预定温度,加入所需的反应引发剂CAN(0.006 mol/L)和ABN(0.006 mol/L)及甲基丙烯酸甲酯单体(0.5 mol/L),搅拌反应3 h,停止反应,降温至室温,反应混合物经抽滤,大量水洗,干燥得均聚物和胶原接枝共聚物的混合产物。将干燥混合物置于锥形瓶中,用丙酮在振荡器上萃取72 h,每隔8 h换一次丙酮,直到无甲基丙烯酸甲酯均聚物出现,最后用热蒸馏水(50°C)萃取,过滤,于 50°C 下真空干燥得胶原接枝共聚物。接枝率($\%$)= $\frac{\text{胶原接枝共聚物(g)}}{[\text{胶原接枝共聚物(g)} + \text{均聚物(g)}]} \times 100\%$ 。

1.3 氧化铟纳米粒子及其复合物涂层的制备

氧化铟纳米粒子参照文献[12]方法进行制备,经XRD和TEM分析,粒径为 $50\sim 80 \text{ nm}$ 。

将胶原、胶原接枝共聚物、氧化铟纳米粒子分别与酚醛-缩醛树脂粘合剂按质量比 $1:1:3$ 混合,加入定量稀释剂涂于 $60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 的光滑铝片上,控制厚度 $0.2\sim 0.3 \text{ mm}$,自然干燥得涂层样片。

胶原、胶原接枝共聚物分别与氧化铟纳米粒子按一定的质量比混合,分散于无水乙醇中用超声振荡法复合后,按上述方法得涂层样片。

1.4 测试

胶原接枝共聚物经研磨,用KBr压片,在Nicolet Magna-IR 750型(美国)红外光谱仪上作红外光谱分析。胶原接枝共聚物及其与氧化铟纳米粒子复合物用JEOL型(日本)透射电子显微镜作TEM分析,用HITACHI-650型扫描电子显微镜作SEM分析。胶原、胶原接枝共聚物、氧化铟纳米粒子及其复合物涂层用中国科学院上海技术物理研究所IR-1红外辐射仪作红外发射率($8\sim 14 \mu\text{m}$)分析。

2 结果与讨论

2.1 胶原-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的TEM分析

胶原与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚反应研究较多^[13,14],但对接枝共聚物的形状和颗粒大小的研究却未见报道。本文采用不同的萃取剂进行研究。由图1(A)可以看出,以丙酮作萃取剂的胶原接枝共聚物呈现无规则形状,且互相连结,其原因可能是由于胶原接枝共聚物的聚甲基丙烯酸甲酯支链溶于丙酮,而自然伸展相互交联所致^[15]。而先后采用丙酮和水作为萃取剂的胶原接枝共聚物(反应温度为 50°C)则呈现圆形纳米颗粒,粒径为 $40\sim 60 \text{ nm}$ [图1(B)],可能是当采用水作为后萃取剂时,由于聚甲基丙烯酸甲酯支链不溶于水相而发生蜷曲,与胶原骨架缠绕成团形成圆形颗粒。由此可见,通过选择丙酮和水作为萃取剂,可以制得纳米级的胶原接枝共聚物圆形颗粒,这一结果尚未见文献报道。

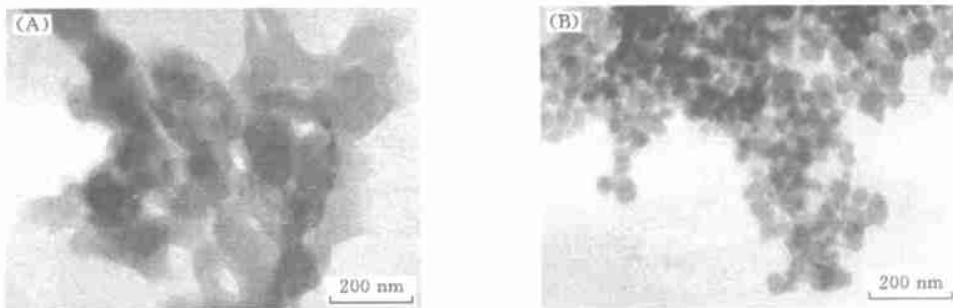


Fig 1 TEM of collagen-g-MMA copolymer

(A) Acetone was the extractive solvent; (B) acetone and distilled water were extractive solvents

2.2 胶原-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的红外光谱分析

图2为胶原-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物(a)和胶原(b)的红外光谱图。从图2可以看出,胶原接枝共聚物在 1650 和 1540 cm^{-1} 处出现了胶原骨架的酰胺基特征吸收谱带,证明了胶原骨架的存在; 1730 cm^{-1} 为酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收带, 1243 和 1150 cm^{-1} 为酯基中的 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动吸收带,同时在 1064 , 840 和 750 cm^{-1} 处有甲基丙烯酸甲酯的特征吸收谱带,显示了甲基丙烯酸甲酯接枝支

链的存在^[13], 说明已形成了胶原-甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物

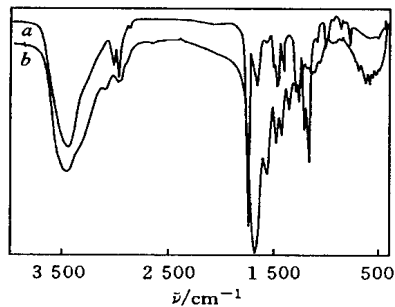


Fig 2 IR spectra of collagen and collagen-g-MMA copolymer

a Collagen-g-MMA copolymer; *b* collagen

2.3 温度对接枝率和胶原接枝共聚物颗粒粒径的影响

接枝反应温度对接枝率有很大影响。反应温度为50℃时, 接枝率为5.5%, 而当温度升到60℃时, 接枝率明显下降, 仅为0.5%, 因此温度升高不利于接枝反应的进行, 主要原因可能是当温度较高时, 甲基丙烯酸甲酯单体的均聚反应占主导地位^[13]。

胶原接枝共聚物颗粒粒径随着温度的升高而增加, 当反应温度为50℃时, 颗粒粒径为40~60 nm, 55℃时为50~80 nm, 60℃为70~100 nm。可能是温度的升高加快了引发剂的分解速度, 产生的初始自由基多、活性大, 自由基与胶原大分子的碰撞几率增多^[16], 胶原大分子骨架上可产生较多活性接枝反应点, 从而在胶原大分子骨架上接上多条聚甲基丙烯酸甲酯支链的机会增多, 进而使得颗粒粒径增加。温度的升高虽增大了接枝共聚物颗粒粒径, 却降低了接枝率, 因此本文采用两段反应的方法, 即先在较低温度下反应一定时间, 然后升至较高温度, 尽可能地提高反应的接枝率和增大接枝共聚物的颗粒粒径。结果显示, 采用两段反应法的确能够提高反应的接枝率和显著增加接枝共聚物的颗粒粒径。图3为50℃时先反应3 h, 然后在78℃下反应15 min后制得的胶原接枝共聚物(接枝率为5.8%)的TEM图。可以看出, 接枝胶原共聚物为圆形颗粒, 且粒径显著增加, 大约为120~160 nm, 其原因可能是温度增加使得均聚物自由基发生链转移接枝到胶原骨架上的几率增大^[14], 从而显著增加胶原接枝共聚物的颗粒粒径。

2.4 胶原接枝共聚物用于制备红外低发射率涂层

2.4.1 复合物的结构分析 胶原是纤维状的亲水性大分子^[17], 在无水乙醇中发生亲油反应而自发团聚处于稳定结构^[18] [图4(A)]。胶原与氧化铟纳米粒子的复合物具有核壳结构, 且核壳分离。壳由胶原团聚而成, 核由氧化铟纳米粒子和胶原大分子构成。出现这种结构的原因可能是亲水性氧化铟^[19]粒子处在纳米尺寸上, 表面的原子数多, 这些原子和颗粒内部的原子不同, 周围缺少相邻原子, 有许多悬空键, 处于不稳定状态, 主要有非电中性、非化学计量比和配位不足等3种情况^[20, 21], 因而这些原子和

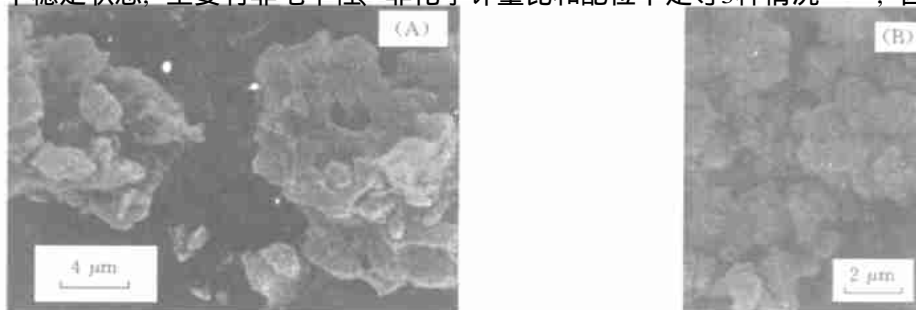


Fig 4 SEM of collagen/indium oxide composite [m (collagen) · m (indium oxide) = 3·1] (A) and collagen-g-PMMA/indium oxide nanocomposite [m (collagen-g-PMMA) · m (indium oxide) = 3·1, collagen-g-PMMA: 40—60 nm] (B)

化学键有向稳定态转变的强烈趋势,具有较高的活性^[5],在复合过程中,与具有电偶极子和电负性较大的O, N 等原子的胶原发生电中和及配位等作用^[22, 23]而形成稳定的核;同时核与壳密度相差较大,引起核壳分离。而在胶原大分子上引入聚甲基丙烯酸甲酯支链后制备的纳米颗粒与氧化铟纳米粒子复合,形成的纳米复合物却具有均匀有序堆积的结构[图4(B)],氧化铟粒子与胶原接枝共聚物纳米颗粒紧密结合形成直径约为600 nm 的稳定粒子团簇。这可能是聚甲基丙烯酸甲酯亲油支链的引入,加上接枝共聚物纳米颗粒本身具有较高的活性,与氧化铟纳米粒子之间有较强的相互作用,因而有利于接枝共聚物纳米颗粒包裹氧化铟纳米粒子形成了均匀稳定的类似溶液中胶束的亲水亲油结构^[24, 25]。

2.4.2 复合物涂层的红外发射率分析 胶原、胶原接枝共聚物、氧化铟纳米粒子及其复合物的涂层的红外发射率(8~14 μm, 下同)测试结果表明,胶原、接枝胶原和氧化铟的红外发射率均较高,分别为0.87, 0.896和0.913,而胶原接枝共聚物/氧化铟纳米复合物涂层的红外发射率却显著降低,最低为0.601,最高为0.701,同时胶原/氧化铟复合物涂层的红外发射率不降反升为0.950。这是由于接枝胶原纳米颗粒与氧化铟纳米粒子紧密堆积,粒子之间具有较强的界面作用,这种界面作用改变了处于纳米粒子表面的各原子和悬挂化学键的运动方式,使原先处在红外波段内(8~14 μm)的强吸收谱带发生分裂转移或减弱^[26],从而降低了胶原接枝共聚物/氧化铟纳米复合物涂层的红外发射率;而胶原与氧化铟形成的复合物具有核壳结构,且核壳分离,核与壳之间几乎不存在界面作用,因而胶原/氧化铟复合物涂层的红外发射率没有下降,这与文献[27]的研究结果一致。我们还对接枝共聚物颗粒粒径相同(40~60 nm)、粒子复合比例不同的接枝胶原/氧化铟纳米复合物涂层的红外发射率进行了测定,结果表明, $m(\text{接枝胶原}) \cdot m(\text{氧化铟}) = 3 \cdot 1$ 时,复合物涂层的红外发射率为0.601, $m(\text{接枝胶原}) \cdot m(\text{氧化铟}) = 2 \cdot 1$ 时为0.654, $m(\text{接枝胶原}) \cdot m(\text{氧化铟}) = 1 \cdot 1$ 时为0.697,由此说明,不同的粒子复合比例使得粒子之间的接触作用界面不同,从而复合物具有不同的红外发射率^[7]。同时,用不同粒径的胶原接枝共聚物颗粒与氧化铟纳米粒子复合 [$m(\text{接枝胶原}) \cdot m(\text{氧化铟}) = 3 \cdot 1$],对复合物涂层的红外发射率进行测试,结果表明,接枝共聚物颗粒粒径越小,其与氧化铟的复合物涂层的红外发射率降低得越多。粒径为40~60 nm 时,复合物涂层的红外发射率为0.601;粒径为50~80 nm 时为0.607;粒径为70~100 nm 时为0.689;粒径为120~160 nm 时为0.701。这一结果说明,接枝胶原纳米颗粒的粒径越小,比表面积、表面能和表面结合能迅速增大,化学活性显著增加^[5],因而和氧化铟纳米粒子的复合协同效应也越明显。

参 考 文 献

- [1] FEI Yiwei(费逸伟), HUANG ZhiJie(黄之杰), TANG WeirHong(唐卫红) *et al.* Materials Science & Engineering(材料科学与工程)[J], 2002, **20**(3): 449—453
- [2] Kleisner R. J., Koeck B. H., Phillips M. R. *et al.* Thin Solid Films[J], 2001, **381**: 10—14
- [3] Aronoff Y. G., Chen B., Lu G. *et al.* J. Am. Chem. Soc [J], 1997, **119**: 259—262
- [4] Bernasek S. L., Schwartz J. Langmuir[J], 1998, **14**: 1367—1370
- [5] LI Quan(李泉), ZENG Guang-Fu(曾广赋), XI Shi-Quan(席时权). Chemistry(化学通报)[J], 1995, **6**: 29—34
- [6] Guido Kicelbick Prog. Polym. Sci[J], 2003, **28**: 83—114
- [7] Lebeau Benedicte, Sanchez Clement Current Opinion in Solid State & Materials Science[J], 1999, **4**(1): 11—23
- [8] Sessler G. M. Electrets[M], Berlin Herdelberg, New York: Springer-Verlag, 1980: 330—332
- [9] N NG GuiLing(宁桂玲), CHANG Yu-Fen(常玉芬), LIU Yan-Lai(刘延来) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(3): 345—348
- [10] Boal A. K., Lihan F., De Rouchev J. E. *et al.* Nature[J], 2000, **404**: 746—748
- [11] Connelly S., Rao N., Rizza R. *et al.* Coordination Chemistry Reviews[J], 1999, **185-186**: 277—295
- [12] Shinri Sato. J. Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry[J], 1998, **45**: 361—367
- [13] Kuniharu Kojima, Shuichi Iguchi, Yoshihiro Kajima *et al.* J. Applied Polymer Science[J], 1983, **28**: 87—95
- [14] Kannappan E. P., Panduranga R. K., Joseph K. T. J. Polymer Science: Polymer Letters Edition[J], 1980, **18**: 59—65
- [15] LIU Shi-Yong(刘世勇), JIANG Ming(江明). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(6): 1066—1072
- [16] CHEN You-Qiang(陈友强). Applied Chemistry(应用化学)[J], 2000, **17**(4): 453—455

- [17] Fonseca M. J., Juváček, Lorincz Z. *et al.* *J. Colloid and Interface Science*[J], 1998, **205**: 141—148
- [18] Kotov N. A. *Nanostructured Materials*[J], 1999, **12**: 789—796
- [19] Yoshinari Taguchi, Natsukaze Saito, Isao Kimura *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 1999, **153**: 401—404
- [20] Lü Xin, Xu Xin, Wang Nanqin *et al.* *Chemical Physics Letters*[J], 1998, **291**: 445—452
- [21] YAN Dong-Sheng(严东升), FENG Duan(冯端). *The New Material Star(材料新星)*[M], Hunan: Science Press, 1998: 55—70
- [22] Robson Fernandes de Farias *Thermochimica Acta*[J], 2001, **376**: 63—66
- [23] Manoru Senna *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, **304-306**: 39—44
- [24] ZHU Hui(朱惠), LIU Shi-Yong(刘世勇), PAN Quan-Ming(潘全名) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2002, **23**(1): 138—142
- [25] Mutsumi Kimura, Hiroyuki Ueki, Kazuchika Ohta *et al.* *Langmuir*[J], 2002, **18**: 7 683—7 687
- [26] Hideyuki Tagaya, Kazumasa Takeshi, Kenusuke Ara *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 1995, **30**(9): 1 161—1 171
- [27] Kittle Paule A. . US Patent 4 034 129[P], 1977

Studies on Grafting Modification of Collagen and Application to Preparation of Low IR Emissivity Coating

ZHOU Yu-Ming^{1*}, SHAN Yun¹, CAO Yong^{1,2}, XU Qun-Hua¹, JU Huang-Xian², WU Zong-Han³

(1. *Department of Chemistry & Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;*

2. *Institute of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;*

3. *Department of Physics, Southeast University, Nanjing 210096, China)*

Abstract More and more requirements are put forward to infrared stealth coating with the development of detection technology, therefore, the key point in the infrared stealth coating research is how to achieve the lowest infrared emissivity under the circumstance of being compatible of visible light and radar stealth. Indium oxide powder, which is commonly used for the sake of visible light stealth as a coloring pigment in the preparation of coating, has a high emissivity and cannot lower the emissivity of coating consequently. Collagen, a biomacromolecule material, is a triple helix composed of three polypeptide chains. Owing to a great number of dipoles and molecule-bound charges in collagen molecules, actually collagen is a dielectric and has the properties of polarization, electrostatics and so on. Additionally, collagen molecule abounds in elements such as oxygen and nitrogen, which shows a good affinity to metal oxide, so collagen can be used to modify and stabilize metal oxide powder. But the native collagen adsorbs water easily so that it can't be directly put into application. In this paper, grafting copolymerization of collagen with methyl methacrylate (MMA) initiated by ammonium cerium nitrate (CAN) and 2, 2'-azo-bis-iso-butyronitrile (AIBN) was carried out in an aqueous medium. The coating was prepared by the composites of collagen-g-MMA copolymer and indium oxide nanoparticles. The effect of the grafting temperature and the extractive solvent on the copolymer and the IR emissivity of the coating of the composites thereof was studied, and at the same time, the mechanism for the decrease in the IR emissivity of the coating was discussed by contrasting the microstructures of the collagen/indium oxide and copolymer/indium oxide composites. The results showed that the collagen-g-MMA copolymer with a grain size of 40—80 nm could be prepared at 50—55 °C with acetone and distilled water as the extractive solvents. The coating prepared by the composite of the copolymer (40—80 nm) and indium oxide nanoparticles has significantly lower IR emissivity (8—14 μm) than that of collagen-g-copolymer and of indium oxide nanoparticles. Interface reaction accounts for the strong synergism effect existing between copolymer nanoparticles and indium oxide nanoparticles.

Keywords Collagen; Grafting modification; IR emissivity; Nanoparticle

(Ed : W , Z)