

文章编号: 1000-324X(2007)02-0227-05

胶原 /TiO₂ 纳米复合红外低发射率材料的制备与表征

孙艳青, 周钰明

(东南大学 化学化工学院, 南京 211189)

摘要: 用胶原与改性纳米 TiO₂ 复合得到新型有机 - 无机复合材料, 研究复合物中胶原的含量随复合温度、pH 的变化规律, 并考察 TiO₂ 晶型、Al₂O₃ 包膜改性及戊二醛交联改性对复合材料红外发射率的影响。结果表明: 胶原与改性纳米 TiO₂ 复合的最佳温度为 50°C、pH 为 8.0, 胶原含量最高可达 9.45wt%, 两者间较强的复合协同作用明显降低了材料的红外发射率, 并提高了材料的热稳定性; 复合材料经戊二醛交联改性后可形成紧密有序的网络层状结构, 热稳定性进一步提高, 红外发射率最低可降至 0.502。

关键词: 胶原; TiO₂; 红外发射率

中图分类号: O641, TB33 **文献标识码:** A

Preparation and Characterization of Collagen/TiO₂ Nanocomposite with Low Infrared Emissivity

SUN Yan-Qing, ZHOU Yu-Ming

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: New organic-inorganic nanocomposite materials of collagen and modified TiO₂ were prepared. The change of content of collagen in the nanocomposites along with the alteration of temperature and pH value was studied, and the influence of such factors as types of TiO₂ crystals, Al₂O₃ films of modification on TiO₂ and cross-link with glutaraldehyde on the infrared emissivity of the composites was investigated. The results indicate that the optimal temperature and pH value for the reaction between collagen and modified nanosized TiO₂ are 50°C and 8.0 respectively, under which the content of collagen increases up to 9.45wt%. The nanocomposites are endowed with much lower infrared emissivity and the thermal stability of the nanocomposite materials is enhanced greatly due to the strong interactions between collagen and modified nanosized TiO₂. After being cross-linked by glutaraldehyde, disorderly distributional nanocomposites are turned to regular and ordered laminar netty ones, which improves the tensility and stability of the materials and lowers the infrared emissivity further to 0.502.

Key words collagen; TiO₂; infrared emissivity

1 引言

随着红外探测和反探测技术的发展, 红外隐身技术日益重要, 其中制备红外低发射率材料是实现红外隐身的有效手段之一, 也是目前研究的热点和难点^[1]。纳米材料具有尺寸效应、量子效应、隧道效应和界面效应等, 被广泛用于制备红外隐身材料,

但单一纳米材料的红外低发射率仍然较高, 因而必需对其进行改性或与其他材料复合, 利用不同材料间的复合协同效应, 以期制得具有优异光、电、磁等性能的新型有机 - 无机纳米复合红外低发射率材料^[2]。

纳米 TiO₂ 是一种物理化学性能优异的半导体纳米材料, 已被广泛用于制备高性能有机 - 无机纳

收稿日期: 2006-03-09, 收到修改稿日期: 2006-05-18

基金项目: 江苏省六大人才高峰 (06-A-033); 国家自然科学基金 (50377005); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0482); 江苏省高校研究生科技创新项目; 东南大学优秀博士学位论文基金

作者简介: 孙艳青 (1983-), 女, 博士研究生。通讯联系人: 周钰明。E-mail: fchem@seu.edu.cn

米复合材料. 胶原作为天然的生物驻极体, 储存着较高密度的电偶极子和分子束缚电荷, 具有静电、极化等性能, 富含对金属氧化物有较强亲和力的氧、氮等元素, 可用于修饰和稳定纳米粒子, 制备红外低发射率材料^[3,4]. 本工作将胶原与纳米 TiO₂ 复合并加以改性, 期望得到性能优异的复合红外低发射率材料.

2 实验

2.1 实验原料

胶原(I型): 3wt% 水溶胶, 猪皮中提取, 天津军事医学科学院卫生装备研究所购买; 分子量: 300, 000D; 直径 1.5nm, 长 300nm; 等电点: 5.5; 变性温度: 55~60°C.

2.2 实验过程

按照 Ti(SO₄)₂: CO(NH₂)₂=1: 3.78(摩尔比) 的比例, 在 0.75mol/L Ti(SO₄)₂ 水溶液中缓慢加入 CO(NH₂)₂ 固体, 80°C 水解 3h, 分别制备 500 和 800°C 焙烧的 TiO₂. 500°C 焙烧产物超声分散于水溶液中, 于 80°C 下同时滴加 0.1mol/L Al₂(SO₄)₃ 溶液和 0.15mol/L 的 CO(NH₂)₂ 溶液, Al₂(SO₄)₃ 用量为 $m(\text{Al}_2\text{O}_3): m(\text{TiO}_2)=1: 20$, 最终 pH 控制在 7.0, 完成 Al₂O₃ 包膜改性 (TiO₂/Al₂O₃). 所得包铝纳米 TiO₂ 在不同复合条件下与胶原复合制备胶原/包铝纳米 TiO₂ 复合材料 (Collagen/TiO₂-Al₂O₃), 即: pH=7.0 下, 复合温度分别为 20、35、50°C; 50°C 下, 复合 pH 分别为 6.0、7.0、8.0、9.0. 最后将温度为 50°C、pH 为 8.0 下复合后的溶液, 于室温调节 pH 到 6.0, 加入一定量 25wt% 的戊二醛水溶液, 制备交联改性的胶原/包铝纳米 TiO₂ 复合材料 (cross-linked Collagen/TiO₂-Al₂O₃).

2.3 性能表征

TiO₂ 的物相分析 (XRD) 采用 XD-3A 型 X 射线衍射仪; IR 分析采用 Nicolet Magna-IR750 傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片); 用透射电子显微镜 (TEM) 观测样品的单分散性及包覆效果; LEO-1530VP 扫描电镜 (SEM) 观测经戊二醛交联和未经交联的胶原/包铝纳米 TiO₂ 复合物的形貌变化; 同时用热重-差热分析 (TGA-DSC) 测定胶原复合率及复合材料热稳定性的变化; 用 IR-2 型红外辐射率测量仪测定样品在 30°C、8~14μm 波段的红外发射率.

3 结果和讨论

3.1 TiO₂ 的 XRD 分析

图 1 中 500°C 焙烧的 TiO₂ 衍射谱中出现了面间距分别为 0.351、0.189、0.238nm 的衍射峰, 是典型锐钛矿型 TiO₂ 的 101、004、200 晶面的特征衍射峰; 而 800°C 焙烧的 TiO₂ 衍射谱中除出现了锐钛矿的特征衍射峰外, 还出现了金红石型 TiO₂ 的 110、101、211 晶面的特征衍射峰, 面间距分别为: 0.324、0.168、0.248nm^[5]. 焙烧温度从 500°C 上升到 800°C, TiO₂ 晶型由单一的锐钛矿型转变为混合型, 衍射峰变得窄而锐, 晶粒平均粒径从 12.5nm 增加到 21.8nm.

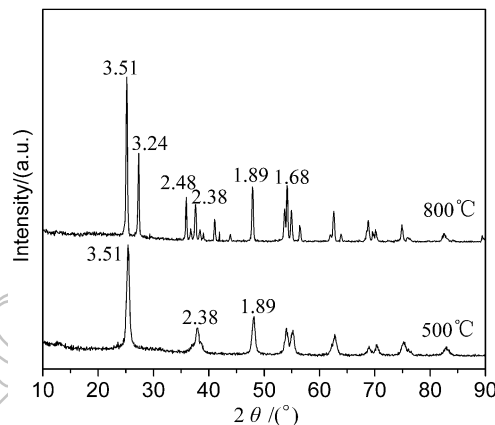


图 1 纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of nanosized TiO₂

3.2 包铝纳米 TiO₂ 及其复合材料的结构分析

从图 2 中可以看到, 经 Al₂O₃ 包膜改性后, 纳米 TiO₂ 位于 1041cm⁻¹ 处的 Ti-O-H 吸收峰基本消失, 而位于 1130cm⁻¹ 处的 Ti-O-Ti 吸收峰明显增强, 包膜改性 TiO₂ 进一步与胶原复合后, 该吸收峰蓝移到 1140cm⁻¹ 处, 同时胶原分子的羰基特征峰也从 1635cm⁻¹ 处蓝移到了 1645cm⁻¹ 处. 这可能是由于纳米 TiO₂ 表面羟基中的 H 元素被与 Ti 元素电负性极为接近的 Al 元素所取代, 形成了新的 Ti-O-Al 键, 而该键的吸收峰与 Ti-O-Ti 吸收峰相重叠; 且 TiO₂ 经包铝改性后仍保持了较强的路易斯酸性, 极易吸附溶液中的极性基团^[6], 而胶原大分子中含有大量电负性较高的 O、N 等元素, 因此两者可通过配位、静电、氢键等超分子作用生成多种配位价态的复合物, 从而形成了以纳米 TiO₂ 为核心、具有核壳结构的有机-无机纳米复合材料^[3]. 经包铝改性及与胶原复合后, 纳米 TiO₂ 的平均粒径从 12.5nm 上升为 16.8nm 继而增加到 22.5nm(图 3), 表明铝改性膜和胶原层的平均厚度分别为 2.2 和 3.0nm, 铝改性膜和基本为双层包覆的胶原层可填充 TiO₂ 的表面缺陷进而增加纳米 TiO₂ 的稳定性, 并同时提高纳米 TiO₂ 的表面光滑平整度^[7,8].

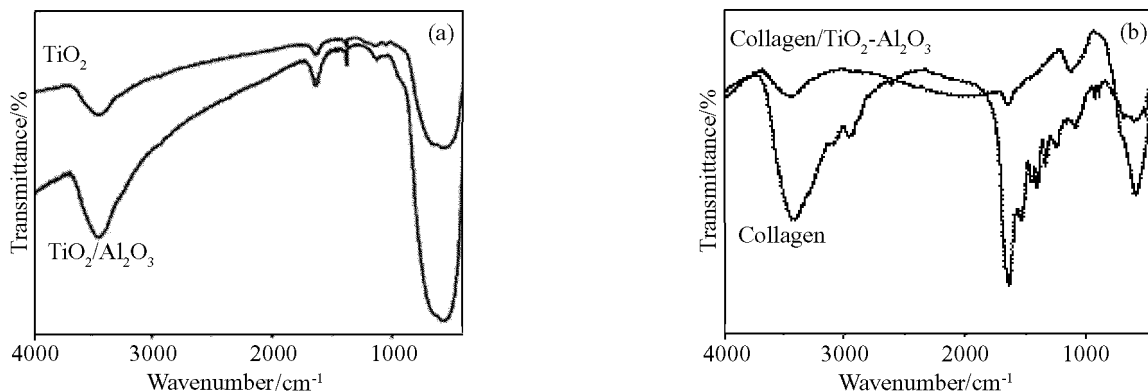


图 2 样品的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of samples

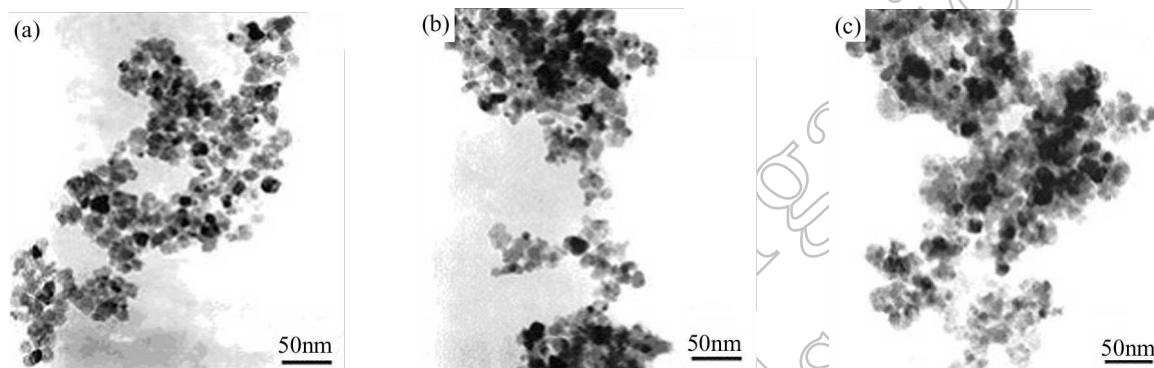
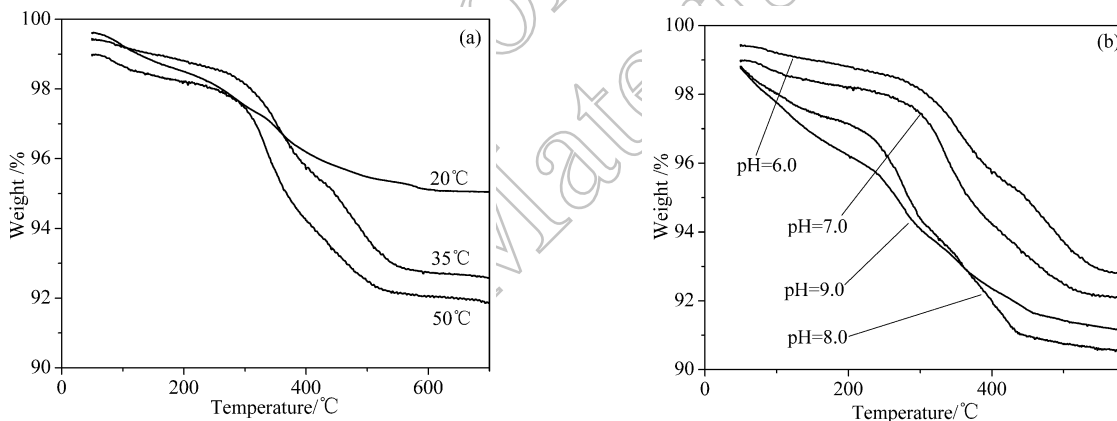


图 3 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM micrographs of samples

(a) TiO₂; (b) TiO₂/Al₂O₃; (c) Collagen/TiO₂-Al₂O₃图 4 胶原 / 包铝 TiO₂ 纳米复合材料的 TGA 曲线Fig. 4 TGA curves of collagen/TiO₂-Al₂O₃ nanocomposites

3.3 复合温度和 pH 对胶原复合率的影响

纳米粒子具有较大的比表面, 因而胶原与包铝纳米 TiO₂ 间的界面结合强度取决于胶原在复合物中的含量, 其中复合温度和溶液 pH 是两个重要的影响因素. 由图 4 可知: 当复合温度从 20°C 升高到 50°C, 复合材料的失重率从 4.90wt% 上升到 7.38wt%, 失重部分主要为胶原, 表明复合物中胶原含量随温度升高而增大, 而当溶液 pH 从 6.0 上升到 9.0, 胶原含量先上升后下降. 原因可能是:

温度升高使得溶液中胶原与纳米粒子的热运动加快, 两者碰撞几率增大且复合作用增强; 而胶原的等电点为 5.5, 当溶液的 pH>5.5 时, 胶原带净负电荷, 且带电荷的胶原分子链是伸展的, 侧链基团暴露得多, 易与金属离子形成配位键, 因此随着溶液碱性的增强, 胶原含量增大, 但 pH 值过高导致金属离子周围被碱性基团包围阻碍了胶原的进攻, 且 pH 值过高胶原大分子重新卷曲, 从而导致胶原含量下降. 因此为保持胶原不变性, 最佳的复合温

度为 50°C 、 $\text{pH}=8.0$, 此时胶原在复合物中的含量最高可达 $9.45\text{wt}\%$ 。

3.4 复合材料热稳定性分析

从图 5 的 DSC 谱图对比中可看出胶原与包铝纳米 TiO_2 复合后, 热分解温度从 174.8°C 提高到 341.9°C , 热稳定性明显提高, 这可归因于胶原与包铝纳米 TiO_2 之间较强的复合协同作用限制了胶原链的热运动, 使得胶原的分解变困难了。当复合材料经戊二醛交联改性后, 热分解温度进一步提高到 354.5°C , 这是由于戊二醛通过两个功能性醛基

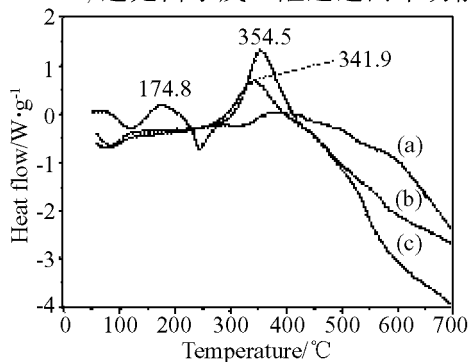


图 5 样品的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves for samples

(a) Collagen; (b) Collagen/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;

(c) Cross-linked collagen/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

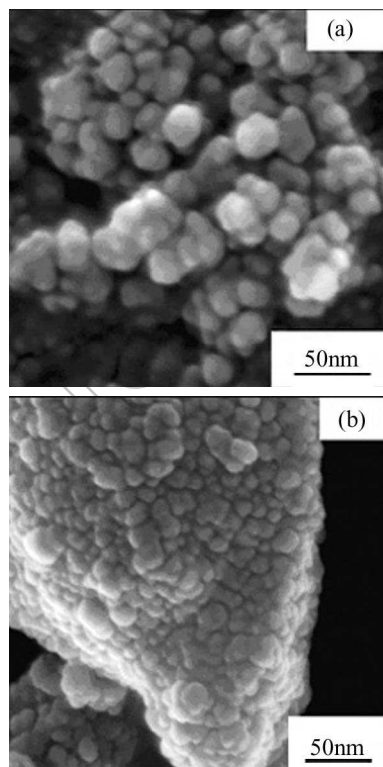


图 6 胶原 / 包铝 TiO_2 纳米复合材料的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of collagen/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano-composites

(a) Noncross-linked; (b) Cross-linked with glutaraldehyde

在胶原大分子两氨基之间生成了 C-N 桥键, 加强了胶原与纳米粒子之间的界面结合强度, 愈发束缚了胶原的热运动。从图 6 的 SEM 图像中亦可看到交联改性后复合粒子从自由无序堆集转变为紧密排列的有序网络层状结构, 这种结构有利于提高复合材料的热稳定性和其它光电性能。

3.5 红外发射率分析

红外发射率测试结果表明: 单一锐钛矿纳米 TiO_2 晶体的红外发射率明显低于混合晶体, 但仍较高 (0.886), 经 Al_2O_3 包膜改性后, 包膜产物的红外发射率显著降低至 0.751, 尤其是进一步与胶原复合并经戊二醛交联改性后, 复合材料的红外发射率最低可降至 0.502, 并随胶原含量的升高而降低。究其原因, 主要是由于材料的红外发射率是材料表面特性的函数^[9], 而经 Al_2O_3 包膜改性并与胶原复合后, 无机改性膜填充了 TiO_2 的表面缺陷使其表面光滑平整度得到有效的提高, 特别是有机胶原层与氧化物纳米粒子之间通过较强的相互协同作用形成了特殊的有机-无机界面层, 该界面层同时稳定了纳米颗粒和胶原自身, 降低了材料的极性, 提高了材料的表面性能, 非常有利于复合材料红外发射率的降低, 而复合物中胶原的含量直接关系到该界面层在复合材料中的含量, 因此胶原含量越高其发射率就越低; 同时复合材料经戊二醛交联改性后已从自由无序堆集转变为紧密排列的有序网络层状结构, 这种结构一方面在材料的表面形成了连续的有机胶原薄膜, 减少了薄膜下纳米粒子对入射光的吸收, 另一方面由于这种有序结构使复合材料成为有机和无机层间隔排列而改变了胶原大分子和纳米粒子表面原子和化学键的运动方式, 使原先处于热红外波段的吸收峰发

表 1 样品的红外发射率

Table 1 Infrared emissivity of samples

Samples	ε ($8\sim 14\mu\text{m}$)
Collagen	0.862
TiO_2 (mixed crystals)	0.919
TiO_2 (anatase)	0.886
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.751
$R=4.90\text{wt}\%$	0.695
Collagen/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$R=7.38\text{wt}\%$ 0.634
	$R=9.45\text{wt}\%$ 0.603
Cross-linked collagen	0.502
/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	

Note: R —collagen content in the composite

生了分裂转移或减弱^[10], 从而使复合材料的红外发射率进一步降低.

4 结论

1. 用 Al₂O₃ 对纳米 TiO₂ 进行包膜改性, 并与胶原复合制备了胶原 / 包铝 TiO₂ 纳米复合红外低发射率材料, 复合的最佳温度为 50°C、pH=8.0, 复合物中胶原含量最高为 9.45wt%.

2. 胶原与包铝纳米 TiO₂ 复合后, 热稳定性明显提高, 再经戊二醛交联改性后, 复合材料的热稳定性进一步提高, 热分解温度最高可达 354.5°C.

3. 胶原与纳米氧化物粒子之间存在较强的复合协同效应, 复合后材料的红外发射率明显降低, 经戊二醛交联改性后, 复合材料形成了紧密、有序的网络层状结构, 红外发射率最低可降至 0.502.

参考文献

- [1] 宋兴华, 於定华, 马新胜, 等. 红外技术, 2003, **25** (6): 49-53.
- [2] 李浩宏, 陈之荣, 李俊箴, 等. 化学学报, 2005, **63** (8): 697-703.
- [3] 周钰明, 单云, 曹勇, 等. 高等学校化学学报, 2004, **25** (5): 966-970.
- [4] Lebeau Benedicte, Sanchez Clement. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1999, **4** (1): 11-23.
- [5] 吴腊英, 李长江. 无机化学学报, 2002, **18** (4): 400-401.
- [6] 谢刚, 朱华山, 张皓东, 等. 昆明理工大学学报, 2004, **29** (4): 39-42.
- [7] 于志强, 武高辉, 孙东立, 等 (YU Zhi-Qiang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (6): 1250-1254.
- [8] 姚超, 高国生, 林西平, 等 (YAO Chao, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 315-321.
- [9] 戴光平. 四川兵工学报, 1996, **17** (4): 2-3.
- [10] 潘连, 赵振声, 何华辉. 华中科技大学学报 (自然科学版), 2003, **31** (7): 28-30.