



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114523105 B

(45) 授权公告日 2024.03.22

(21) 申请号 202111682811.0

C23C 18/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.31

C23C 18/36 (2006.01)

C23C 18/44 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114523105 A

(43) 申请公布日 2022.05.24

(73) 专利权人 新辉(中国)新材料有限公司

地址 529158 广东省江门市新会区罗坑镇
牛湾水东村黄泥坦

(72) 发明人 胡杨 冯晓彤 江一明

(74) 专利代理机构 北京格允知识产权代理有限公司 11609

专利代理师 谭辉

(56) 对比文件

CN 105478752 A, 2016.04.13

CN 108144558 A, 2018.06.12

CN 108461172 A, 2018.08.28

CN 112876684 A, 2021.06.01

JP 2007269922 A, 2007.10.18

宁向莉;张颖;王伟. 多层核-壳结构复合微球材料制备研究进展. 化学通报. 2009, (第11期), 第962-972页.

审查员 董明

(51) Int. Cl.

B22F 1/18 (2022.01)

B22F 1/145 (2022.01)

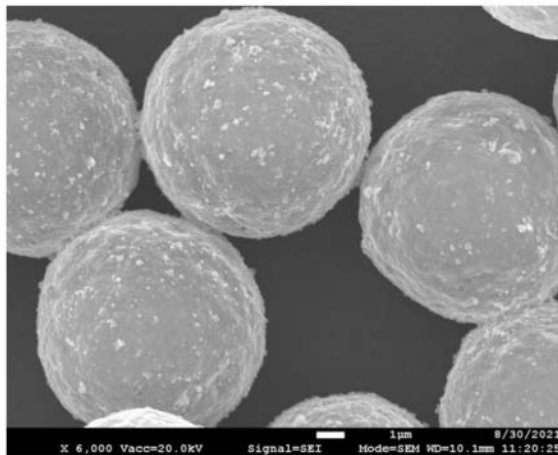
权利要求书3页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的制备方法,该方法包括:(1)将无机纳米颗粒分散到极性溶剂中,然后加入氨基硅烷偶联剂进行改性,得到氨基化无机纳米颗粒;(2)将高交联度有机硅聚合物微球和氨基化无机纳米颗粒加入到酸性溶液体系中并混匀,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;(3)将步骤(2)得到的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球进行活化处理和化学镀覆,得到高交联度有机硅聚合物/金属复合微球。本发明制备的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球单分散性好、化学性质稳定、交联度高、具有优异的抗老化和抗溶剂溶胀性能且金属层包覆均匀,附着牢固,不易掉落。



1. 一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 将无机纳米颗粒分散到极性溶剂中,然后加入氨基硅烷偶联剂进行改性,得到氨基化无机纳米颗粒;

(2) 将高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒加入到酸性溶液体系中并混匀,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;所述高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒的质量比为(1~100):1;所述高交联度有机硅聚合物微球的粒径为1~15 μm ;所述氨基化无机纳米颗粒的粒径为5~500nm;所述酸性溶液体系的pH值为2.0~6.5;

所述高交联度有机硅聚合物微球的制备方法包括:(i)将反应型有机硅表面活性剂和含硅单体溶于由水和低级醇形成的混合溶剂中,加入酸性催化剂进行酸性催化反应,加热聚合得到预聚体;(ii)向步骤(i)得到的含有预聚体的反应体系内滴加碱性催化剂进行碱性催化缩聚反应,得到所述高交联度有机硅聚合物微球;

(3) 将步骤(2)得到的所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球进行活化处理和化学镀覆,得到所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球;

所述氨基硅烷偶联剂通过如下步骤制备得到:

将含缩水甘油基硅烷溶解于无水乙醇中,然后加入含活泼氢的有机胺进行反应,得到所述氨基硅烷偶联剂;

所述含缩水甘油基硅烷、所述无水乙醇和所述含活泼氢的有机胺的质量之比为1:100:(0.1~1);

所述反应的反应温度为50~100 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为6~60h;

所述含缩水甘油基硅烷的化学通式为 $(\text{RO})_3\text{SiP}_1$,其中R为碳原子数为1~30的脂肪烃基; P_1 为 γ -缩水甘油氧丙基或缩水甘油氧甲基。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中:

所述改性为采用氮气气氛,反应温度为50~100 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为12~48h;和/或

所述无机纳米颗粒、所述极性溶剂和所述氨基硅烷偶联剂的质量之比为1:100:(0.01~0.5)。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述改性的反应温度为65~80 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为24h;和/或

所述无机纳米颗粒、所述极性溶剂和所述氨基硅烷偶联剂的质量之比为1:100:(0.05~0.35)。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中:

所述无机纳米颗粒为选自二氧化硅、氧化镁、四氧化三铁、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、高岭土中的一种或多种;

所述无机纳米颗粒的粒径为5~500nm;和/或

所述极性溶剂为选自乙醇、甲醇、异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二甲亚砜、六甲基磷酰胺、环己酮、丙酮、正丁醇、四氢呋喃、甲基正丁酮、甲基异丁酮、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述无机纳米颗粒为二氧化硅、二氧

化钛、氧化铝、氧化锌中的一种或多种；

所述无机纳米颗粒的粒径为10~50nm；和/或

所述极性溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙腈中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述无机纳米颗粒为二氧化硅、二氧化钛中的一种或多种；和/或

所述极性溶剂为乙醇。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中:

所述含缩水甘油基硅烷、所述无水乙醇和所述含活泼氢的有机胺的质量之比为1:100:(0.2~0.6)；

所述反应的反应温度为60~75℃,反应时间为10~20h。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,R为甲基或乙基；

所述含活泼氢的有机胺为甲胺、乙二胺、己二胺、异丙胺、对苯二胺、二乙胺、二苯胺、甲乙胺、2-氨基-4-甲基己烷、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、对氨基吡啶、2-氨基吡啶、2,3,4-三氨基吡啶、3,4,5-三氨基吡啶、2,4,5-三氨基吡啶、2,3,6-三氨基吡啶、咪唑或2-苯基咪唑。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述含活泼氢的有机胺为乙二胺、二乙胺或对氨基吡啶。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述含活泼氢的有机胺为乙二胺。

11. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中:

所述高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒的质量比为(40~80):1；

所述氨基化无机纳米颗粒的粒径为10~50nm；

所述酸性溶液体系的pH值为3.0~5.0。

12. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述活化处理包括如下子步骤:

将所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到比格莱钨活化剂PL-5中,然后经水洗、过滤后加入次磷酸钠水溶液中,再经水洗、过滤完成所述活化处理；

所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球、所述比格莱钨活化剂PL-5和所述次磷酸钠水溶液的质量之比为(1~10):50:10。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球、所述比格莱钨活化剂PL-5和所述次磷酸钠水溶液的质量之比为3:50:10。

14. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤(3)中:

所述化学镀覆包括如下子步骤:

将经活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球分散到金属盐溶液中,然后加入还原液进行反应,得到所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球；其中,所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的金属层的厚度为30~200nm；

所述反应的反应温度为20~100℃,反应时间1~12h；和/或

所述化学镀覆的次数为2~8次。

15. 根据权利要求14所述的制备方法,其特征在于,所述反应的反应温度为30~85℃,反应时间为3~5h;和/或

所述化学镀覆的次数为2~5次。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,所述化学镀覆的次数为3次。

17. 根据权利要求14所述的制备方法,其特征在于:

所述活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球与所述金属盐溶液中金属盐的质量比为1:(1~3);其中,所述金属盐溶液中金属盐的质量分数为1~10%;

所述金属盐溶液包括镍盐、银盐和金盐中的一种或多种;

所述金属盐溶液还包括络合剂;其中,所述络合剂为氨、铵盐或柠檬酸钠;

所述还原液为水合肼溶液、葡萄糖溶液、次磷酸钠水溶液、甲醛溶液、乙醛溶液、硼氢化钠溶液、硼氢化钾溶液或饱和亚硫酸钠溶液。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其特征在于,所述活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球与所述金属盐溶液中金属盐的质量比为1:(1.2~2);其中,所述金属盐溶液中金属盐的质量分数为3~8%。

19. 一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,其特征在于,采用权利要求1至18中任一所述的制备方法制备得到。

一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能微球技术领域,特别涉及一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球及其制备方法。

背景技术

[0002] 树脂芯导电微球是以树脂微球为基材,经镀覆导电金属材料而成的导电微球。该导电微球通过将高分子聚合物微球和金属进行复合,从而具有良好的导电性能,同时大大降低金属的用量,而且兼具金属材料和高分子树脂微球的优点,因此被广泛应用于3C技术领域。

[0003] 传统树脂芯导电微球的制备过程中,需要对树脂微球进行去油、粗化、敏化、活化、化学镀等多个步骤,制备过程较为繁琐。申请号为CN202011488043.0的专利公开了使用粗化液(三氧化铬和浓硫酸混合物)对聚苯乙烯微球进行粗化,以提高PS微球表面附着能力,但此法对环境污染较严重;申请号为CN201210154648.5和CN201110162698.3的专利均公开了直接在聚合物微球表面吸附金属离子并通过化学沉积制备镀金粒子,使得制备的导电粒子镀层厚度有限,成本较高,且使用的聚合物微球为非高交联聚合物微球,导致所制备的导电微球存在不耐溶剂溶胀的缺陷。因此,急需制备一种单分散性好、交联度高、化学性质稳定、抗腐蚀、耐高温、具有优异的抗老化和抗溶剂溶胀性能的树脂芯导电复合微球。

发明内容

[0004] 本发明实施例提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球及其制备方法,能够提供一种单分散性好、交联度高、化学性质稳定、抗腐蚀、耐高温、具有优异的抗老化和抗溶剂溶胀性能的树脂芯导电复合微球。

[0005] 第一方面,本发明提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0006] (1) 将无机纳米颗粒分散到极性溶剂中,然后加入氨基硅烷偶联剂进行改性,得到氨基化无机纳米颗粒;

[0007] (2) 将高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒加入到酸性溶液体系中并混匀,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;

[0008] (3) 将步骤(2)得到的所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球进行活化处理和化学镀覆,得到所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球。

[0009] 优选地,在步骤(1)中,所述改性为采用氮气气氛,反应温度为50~100℃,反应时间为12~48h;优选为所述改性反应温度为65~80℃,反应时间为24h。

[0010] 优选地,所述无机纳米颗粒、所述极性溶剂和所述氨基硅烷偶联剂的质量之比为1:100:(0.01~0.5);优选为1:100:(0.05~0.35)。

[0011] 优选地,在步骤(1)中,所述无机纳米颗粒为选自二氧化硅、氧化镁、四氧化三铁、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、高岭土中的一种或多种;优选为二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧

化锌中的一种或多种;更优选为二氧化硅、二氧化钛中的一种或多种。

[0012] 所述无机纳米颗粒的粒径为5~500nm,优选为10~50nm。

[0013] 优选地,在步骤(1)中,所述极性溶剂为选自乙醇、甲醇、异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二甲亚砜、六甲基磷酰胺、环己酮、丙酮、正丁醇、四氢呋喃、甲基正丁酮、甲基异丁酮、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚的一种或多种;优选为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙腈中的一种或多种。更优选为乙醇。

[0014] 优选地,在步骤(1)中,所述氨基硅烷偶联剂通过如下步骤制备得到:

[0015] 将含缩水甘油基硅烷溶解于无水乙醇中,然后加入含活泼氢的有机胺进行反应,得到所述氨基硅烷偶联剂;

[0016] 优选地,在步骤(1)中,所述含缩水甘油基硅烷、所述无水乙醇和所述含活泼氢的有机胺的质量之比为1:100:(0.1~1);优选为1:100:(0.2~0.6);

[0017] 优选地,在步骤(1)中,所述反应的反应温度为50~100℃,反应时间为6~60h;优选为反应温度为60~75℃,反应时间为10~20h。

[0018] 优选地,所述含缩水甘油基硅烷的化学通式为 $(RO)_3SiP_1$,其中R为碳原子数为1~30的脂肪烃基,优选为甲基或乙基; P_1 为 γ -缩水甘油氧丙基或缩水甘油氧甲基;

[0019] 优选地,在步骤(1)中,所述含活泼氢的有机胺为甲胺、乙二胺、己二胺、异丙胺、对苯二胺、二乙胺、二苯胺、甲乙胺、2-氨基-4-甲基己烷、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、对氨基吡啶、2-氨基吡啶、2,3,4-三氨基吡啶、3,4,5-三氨基吡啶、2,4,5-三氨基吡啶、2,3,6-三氨基吡啶、咪唑或2-苯基咪唑;优选为乙二胺、二乙胺或对氨基吡啶;更优选为乙二胺。

[0020] 优选地,在步骤(2)中,所述高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒的质量比为(1~100):1,优选为(40~80):1;

[0021] 优选地,在步骤(2)中,所述高交联度有机硅聚合物微球的粒径为1~15 μ m;

[0022] 所述氨基化无机纳米颗粒的粒径为5~500nm,优选为10~50nm;

[0023] 优选地,在步骤(2)中,所述酸性溶液体系的pH值优选为2.0~6.5,更优选为3.0~5.0。

[0024] 优选地,在步骤(3)中,所述活化处理包括如下子步骤:

[0025] 将所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到比格莱钡活化剂PL-5中,然后经水洗、过滤后加入次磷酸钠水溶液中,再经水洗、过滤完成所述活化处理;

[0026] 所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球、所述比格莱钡活化剂PL-5和所述次磷酸钠水溶液的质量之比为(1~10):50:10,优选为3:50:10。

[0027] 优选地,在步骤(3)中,所述化学镀覆包括如下子步骤:

[0028] 将经活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球分散到金属盐溶液中,然后加入还原液进行反应,得到所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球;其中,所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的金属层的厚度为30~200nm;

[0029] 优选地,在步骤(3)中,所述反应的反应温度为20~100℃,反应时间1~12h;优选为反应温度为30~85℃,反应时间为3~5h。

[0030] 优选地,在步骤(3)中,所述化学镀覆的次数为2~8次,优选为2~5次,更优选为3

次。

[0031] 优选地,在步骤(3)中,所述活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球与所述金属盐溶液中金属盐的质量比为1:(1~3),其中,所述金属盐溶液中金属盐的质量分数为1~10%,优选为3~8%;

[0032] 更优选地,优选地,在步骤(3)中,所述活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球与所述金属盐溶液中金属盐的质量比为1:(1.2~2);其中,所述金属盐溶液中金属盐的质量分数为3~8%。

[0033] 所述金属盐溶液包括镍盐、银盐和金盐中的一种或多种;

[0034] 所述金属盐溶液还包括络合剂;其中,所述络合剂为氨、铵盐或柠檬酸钠;

[0035] 所述还原液为水合肼溶液、葡萄糖溶液、次磷酸钠水溶液、甲醛溶液、乙醛溶液、硼氢化钠溶液、硼氢化钾溶液或饱和亚硫酸钠溶液。

[0036] 第二方面,本发明提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,采用上述第一方面任一所述的制备方法制备得到。

[0037] 本发明与现有技术相比至少具有如下有益效果:

[0038] (1)本发明提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的制备方法,通过对无机纳米颗粒进行改性得到氨基化无机纳米颗粒,然后通过静电作用将氨基化无机纳米颗粒吸附在微米级高交联度有机硅聚合物微球表面,最后通过化学镀在该微球表面镀覆一层均匀的金属层得到高交联度有机硅聚合物/金属复合微球。

[0039] (2)本发明提供的制备方法通过静电作用将氨基化无机纳米颗粒吸附在高交联度有机硅聚合物微球表面,从而实现对高交联度有机硅聚合物微球表面的粗化处理且使得微球表面带有大量氨基,进而使得微球表面包覆的金属层更为紧密且附着牢固;通过控制微球表面金属覆镀次数,使得金属层厚度可控;同时还可以对多种无机纳米颗粒表面进行氨基化改性后包覆于高交联度有机硅聚合物微球表面,然后实现不同金属层镀覆的需求。

[0040] (3)本发明提供的制备方法中高交联度有机硅聚合物微球具有单分散性好、耐溶胀、耐老化、耐腐蚀性能;且粗化处理不需要使用铬酐、浓硫酸或氢氟酸,与传统粗化方法相比对环境友好。

[0041] (4)本发明提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,其单分散性好、交联度高、化学性质稳定、抗腐蚀、耐高温、具有优异的抗老化和抗溶剂溶胀性能且金属层包覆均匀,附着牢固,不易掉落。

附图说明

[0042] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0043] 图1为本发明实施例1制备的高交联度有机硅聚合物/银复合微球的扫描电镜图。

[0044] 图2为本发明实施例2制备的高交联度有机硅聚合物/银复合微球的扫描电镜图。

[0045] 图3为本发明实施例4制备的高交联度有机硅聚合物/镍复合微球的扫描电镜图片。

[0046] 图4为本发明实施例5制备的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的扫描电镜图片。

[0047] 图5为本发明对比例1制备的高交联度有机硅聚合物/银复合微球扫描电镜图片。

[0048] 图6为本发明对比例2制备的高交联度有机硅聚合物/银复合微球的扫描电镜图片。

具体实施方式

[0049] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0050] 本发明提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0051] (1) 将无机纳米颗粒分散到极性溶剂中,然后加入氨基硅烷偶联剂进行改性,得到氨基化无机纳米颗粒;

[0052] (2) 将高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒加入到酸性溶液体系中并混匀,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;

[0053] (3) 将步骤(2)得到的所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球进行活化处理和化学镀覆,得到所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球。

[0054] 需要说明的是,高交联度有机硅聚合物微球的制备方法参照申请号为CN202110292742.6的专利。高交联度有机硅聚合物微球具有半无机半有机的优异性能,包括化学性质稳定、无毒、对环境友好、抗溶剂溶胀、抗腐蚀性、耐高温、抗老化等,因而广泛应用于光散射材料、催化剂载体、塑料、橡胶、涂料、吸附材料、陶瓷材料、生物医药等领域。

[0055] 具体地,高交联度有机硅聚合物微球的制备方法包括:(i) 将反应型有机硅表面活性剂和含硅单体溶于由水和低级醇形成的混合溶剂中,加入酸性催化剂进行酸性催化反应,加热聚合得到预聚体;(ii) 向步骤(i)得到的含有预聚体的反应体系内滴加碱性催化剂进行碱性催化缩聚反应,得到微米级高交联度有机硅微球(即高交联度有机硅聚合物微球)。该高交联度有机硅聚合物微球球径分布窄、球形度好,在1~15 μm 范围内,仍可保持较高的单分散性,可有效解决微球粒径分布宽的问题。

[0056] 本发明首先制备了一种氨基化改性的无机纳米颗粒,通过调节溶液体系pH呈酸性,使得该无机纳米颗粒表面带正电,然后通过静电相互作用将该纳米颗粒吸附在带负电的高交联度有机硅聚合物微球表面,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球(即改性高交联度有机硅聚合物微球),最后通过化学镀在改性高交联度有机硅聚合物微球表面镀覆一层均匀的金属层,得到高交联度有机硅聚合物/金属复合微球。

[0057] 在本发明中制备得到的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,其单分散性好、交联度高、化学性质稳定、抗腐蚀、耐高温、具有优异的抗老化和抗溶剂溶胀性能且金属层包覆均匀,附着牢固,不易掉落。

[0058] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述改性为采用氮气气氛,反应温度为50~100 $^{\circ}\text{C}$ (例如,可以是50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ 或100 $^{\circ}\text{C}$),反应时间为12~48h(例如,

可以是12h、18h、24h、30h、35h、40h或48h)；优选为所述改性反应温度为65~80℃(例如,可以是65℃、68℃、70℃、74℃、76℃或80℃),反应时间为24h。

[0059] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述无机纳米颗粒、所述极性溶剂和所述氨基硅烷偶联剂的质量之比为1:100:(0.01~0.5)(例如,可以是1:100:0.01、1:100:0.05、1:100:0.12、1:100:0.2、1:100:0.3、1:100:0.4或1:100:0.5)；

[0060] 根据一些更优选的实施方式,在步骤(1)中,所述无机纳米颗粒、所述极性溶剂和所述氨基硅烷偶联剂的质量之比为1:100:(0.05~0.35)(例如,可以是1:100:0.05、1:100:0.1、1:100:0.15、1:100:0.2、1:100:0.25、1:100:0.3或1:100:0.35)。

[0061] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述无机纳米颗粒为选自二氧化硅、氧化镁、四氧化三铁、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、高岭土中的一种或多种；优选为二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锌中的一种或多种；更优选为二氧化硅、二氧化钛中的一种或多种。

[0062] 根据一些优选的实施方式,所述无机纳米颗粒的粒径为5~500nm(例如,可以是5nm、50nm、100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、450nm或500nm)。

[0063] 根据一些更优选的实施方式,所述无机纳米颗粒的粒径为10~50nm(例如,可以是10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm或50nm)。

[0064] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述极性溶剂为选自乙醇、甲醇、异丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二甲亚砜、六甲基磷酰胺、环己酮、丙酮、正丁醇、四氢呋喃、甲基正丁酮、甲基异丁酮、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚的一种或多种；优选为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙腈中的一种或多种；更优选为乙醇。

[0065] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述氨基硅烷偶联剂通过如下步骤制备得到：

[0066] 将含缩水甘油基硅烷溶解于无水乙醇中,然后加入含活泼氢的有机胺进行反应,得到所述氨基硅烷偶联剂；

[0067] 需要说明的是,需在氮气气氛下加入含活泼氢的有机胺。

[0068] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述含缩水甘油基硅烷、所述无水乙醇和所述含活泼氢的有机胺的质量之比为1:100:(0.1~1)(例如,可以是1:100:0.1、1:100:0.2、1:100:0.3、1:100:0.4、1:100:0.5、1:100:0.6、1:100:0.7、1:100:0.8、1:100:0.9或1:100:1)。

[0069] 根据一些更优选的实施方式,在步骤(1)中,所述含缩水甘油基硅烷、所述无水乙醇和所述含活泼氢的有机胺的质量之比为1:100:(0.2~0.6)(例如,可以是1:100:0.2、1:100:0.25、1:100:0.3、1:100:0.35、1:100:0.4、1:100:0.45、1:100:0.5、1:100:0.55或1:100:0.6)；

[0070] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述反应的反应温度为50~100℃(例如,可以是50℃、60℃、70℃、80℃、90℃或100℃),反应时间为6~60h(例如,可以是6h、15h、25h、35h、45h、55h或60h)。

[0071] 根据一些更优选的实施方式,在步骤(1)中,所述反应的反应温度为60~75℃(例如,可以是60℃、64℃、68℃、70℃、72℃或75℃),反应时间为10~20h(例如,可以是10h、12h、14h、16h、18h或20h)。温度过低不反应或反应过慢；温度过高,不利于反应平稳进行。

[0072] 根据一些优选的实施方式,在步骤(1)中,所述含缩水甘油基硅烷的化学通式为

$(RO)_3SiP_1$, 其中R为碳原子数为1~30的脂肪烃基, 优选为甲基或乙基; P1为 γ -缩水甘油氧丙基或缩水甘油氧甲基;

[0073] 根据一些优选的实施方式, 在步骤(1)中, 所述含活泼氢的有机胺为甲胺、乙二胺、己二胺、异丙胺、对苯二胺、二乙胺、二苯胺、甲乙胺、2-氨基-4-甲基己烷、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺、对氨基吡啶、2-氨基吡啶、2,3,4-三氨基吡啶、3,4,5-三氨基吡啶、2,4,5-三氨基吡啶、2,3,6-三氨基吡啶、咪唑或2-苯基咪唑; 优选为乙二胺、二乙胺或对氨基吡啶; 更优选为乙二胺。

[0074] 根据一些优选的实施方式, 在步骤(2)中, 所述高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒的质量比为(1~100):1(例如, 可以是1:1、5:1、10:1、15:1、25:1、35:1、45:1、55:1、65:1、75:1、85:1、95:1、或100:1)。

[0075] 根据一些更优选的实施方式, 在步骤(2)中, 所述高交联度有机硅聚合物微球和所述氨基化无机纳米颗粒的质量比为(40~80):1(例如, 可以是40:1、45:1、50:1、55:1、60:1、65:1、70:1、75:1或80:1);

[0076] 根据一些优选的实施方式, 在步骤(2)中, 所述氨基化无机纳米颗粒的粒径为5~500nm(例如, 可以是5nm、50nm、100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、450nm或500nm)。

[0077] 根据一些更优选的实施方式, 在步骤(2)中, 所述氨基化无机纳米颗粒的粒径为10~50nm; (例如, 可以是10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm或50nm)。

[0078] 根据一些优选的实施方式, 在步骤(2)中, 所述高交联度有机硅聚合物微球的粒径为1~15 μm (例如, 可以是1 μm 、2 μm 、4 μm 、6 μm 、8 μm 、10 μm 、12 μm 、14 μm 或15 μm);

[0079] 根据一些优选的实施方式, 在步骤(2)中, 所述酸性溶液体系的pH值为2.0~6.5(例如, 可以是2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0或6.5)。

[0080] 根据一些更优选的实施方式, 在步骤(2)中, 所述酸性溶液体系的pH值为3.0~5.0(例如, 可以是3.0、3.2、3.5、3.8、4.0、4.5、4.8或5.0)。

[0081] 需要说明的是, 步骤(2)中酸性溶液体系的pH<7。

[0082] 需要说明的是, 在步骤(2)中, 将高交联度有机硅聚合物微球和氨基化无机纳米颗粒分散到去离子水中混合均匀后, 通过加入盐酸调节pH<7, 常温搅拌60min, 水洗过滤、干燥得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球; 该过程pH控制在上述范围时可以使氨基化无机纳米颗粒带正电, 有利于后续通过静电作用吸附在高交联度有机硅聚合物微球表面。

[0083] 在本发明中, 经实验证实, 当高交联度有机硅聚合物微球和氨基化无机纳米颗粒的质量比为小于1:1时, 由于氨基化无机纳米颗粒较少, 导致微球表面氨基较少, 且无法保证高交联度有机硅聚合物微球表面的粗糙度, 进而会减弱金属层与微球表面的粘附力; 当高交联度有机硅聚合物微球和氨基化无机纳米颗粒的质量比大于100:1, 由于氨基化无机纳米颗粒过多, 氨基化无机纳米颗粒在高交联度有机硅聚合物微球表面呈松散状, 结合不紧密, 也会减弱金属层与微球表面的结合力。同样地, 当氨基化无机纳米颗粒的粒径小于5nm时, 氨基化无机纳米颗粒粒径过小, 高交联度有机硅聚合物微球表面粗糙度差, 镀覆过程中金属层不能紧密的包覆在微球表面; 当氨基化无机纳米颗粒的粒径大于500nm时, 氨基化无机纳米颗粒粒径过大, 靠静电作用无法紧密的包覆在在高交联度有机硅聚合物微球表

面,进而减弱金属层在微球表面的粘附力,使得微球表面金属层易掉落。

[0084] 根据一些优选的实施方式,在步骤(3)中,所述活化处理包括如下子步骤:

[0085] 将所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到比格莱钼活化剂PL-5中,然后经水洗、过滤后加入次磷酸钠水溶液中,再经水洗、过滤完成所述活化处理。

[0086] 更具体地,在步骤(3)中,包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到比格莱钼活化剂PL-5中进行吸附活化,得到表面吸附有胶体钼的微球经水洗、过滤后加入质量比为1%次磷酸钠水溶液,室温(例如,为25℃)搅拌10min,再过滤水洗完成活化处理,得到活化微球。

[0087] 根据一些优选的实施方式,所述包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球、所述比格莱钼活化剂PL-5和所述次磷酸钠水溶液的质量之比为(1~10):50:10(例如,可以是1:50:10、2:50:10、3:50:10、4:50:10、5:50:10、6:50:10、7:50:10、8:50:10、9:50:10或10:50:10),优选为3:50:10。

[0088] 根据一些优选的实施方式,所述化学镀覆包括如下子步骤:

[0089] 将经活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球分散到金属盐溶液中,然后加入还原液进行反应,得到所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球;其中,所述高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的金属层的厚度为30~200nm(例如,可以是30nm、40nm、50nm、60nm、80nm、100nm、120nm、150nm、180nm或200nm);

[0090] 所述反应的反应温度为20~100℃(例如,可以是50℃、60℃、70℃、80℃、90℃或100℃),反应时间1~12h(例如,可以是1h、3h、5h、8h、9h、10h或12h)。

[0091] 根据一些更优选的实施方式,所述化学镀覆中的反应温度为30~85℃(例如,可以是75℃、76℃、77℃、78℃、79℃、80℃、81℃、82℃、83℃、84℃或85℃),反应时间为3~5h(例如,可以是3h、3.2h、3.6h、3.8h、4h、4.5h或5h)。

[0092] 需要说明的是,将活化微球直接分散到金属盐溶液中,于20~100℃,在机械搅拌下滴加还原液,反应1~12h后,过滤,完成表面金属镀覆;然后重复上述表面镀覆,依次经过滤、洗涤、干燥,得到微米级高交联度有机硅聚合物/金属复合微球。同时,通过金属镀覆的次数实现高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的表面金属层厚度的调控。

[0093] 根据一些优选的实施方式,所述化学镀覆的次数为2~8次(例如,可以是2次、3次、4次、5次、6次、7次或8次),优选为2~5次(例如,可以是2次、3次、4次或5次),更优选为3次。

[0094] 需要说明的是,化学镀覆之后还包括过滤、洗涤、干燥步骤。

[0095] 根据一些优选的实施方式,所述活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球与所述金属盐溶液中金属盐的质量比为1:(1~3)(例如,可以是1:1、1:1.5、1:2、1:2.5或1:3);其中,所述金属盐溶液中金属盐的质量分数为1~10%(例如,可以是1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%);

[0096] 所述金属盐溶液包括镍盐、银盐和金盐中的一种或多种;

[0097] 所述金属盐溶液还包括络合剂;其中,所述络合剂为氨、铵盐或柠檬酸钠;

[0098] 所述还原液为水合肼溶液、葡萄糖溶液、次磷酸钠水溶液、甲醛溶液、乙醛溶液、硼氢化钠溶液、硼氢化钾溶液或饱和亚硫酸钠溶液。

[0099] 根据一些更优选的实施方式,所述活化处理后的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高

交联度有机硅聚合物微球与所述金属盐溶液中金属盐的质量比为1:(1.2~2) (例如,可以是1:1.2、1:1.4、1:1.5、1:1.6、1:1.8或1:2);其中,所述金属盐溶液中金属盐的质量分数为3~8% (例如,可以是3%、4%、5%、6%、7%或8%)。

[0100] 需要说明的是,镍盐为硫酸镍、氯化镍、醋酸镍,氨基磺酸镍中的一种或多种;银盐为硝酸银;金盐为三氯化金。络合剂中的氨为氨气或氨水中的氨分子,铵盐为磷酸铵、硫酸铵、硝酸铵、醋酸铵、碳酸铵、磺酸铵、柠檬酸铵、柠檬酸三铵中的一种或多种;其中,络合剂可以提高镀液的活性和稳定性,能够稳定地实现金属镀覆,且金属镀层包覆均匀。

[0101] 本发明还提供了一种高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,采用上述任一方面所述的制备方法制备得到。

[0102] 本发明提供的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球的制备方法通过对多种无机纳米颗粒表面进行氨基化改性后包覆于高交联度有机硅聚合物微球表面,进而实现在包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球表面镀覆多种金属层;且得到的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球具有单分散性好,交联度高,优异的耐老化和耐溶剂溶胀的性能,同时表面金属层包覆均匀,厚度可控且附着牢固,不易脱落。

[0103] 为了更加清楚地说明本发明的技术方案及优点,下面结合实施例对本发明作进一步说明。

[0104] 实施例1:

[0105] (1) 氨基化改性:在通氮气的条件下,将0.5g γ -缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷,分散到50g无水乙醇中,加入0.1g乙二胺,于70℃反应20h后,经减压蒸馏,得到氨基硅烷偶联剂;将1g平均粒径为8nm的二氧化硅分散到100g甲醇中,加入0.15g制备的氨基硅烷偶联剂,于80℃反应24h后,经两次离心-乙醇洗涤、干燥,得到氨基化二氧化硅纳米颗粒;

[0106] (2) 包覆:将3g平均粒径为5.8 μ m的高交联度有机硅聚合物微球和0.05g步骤(1)得到的氨基化二氧化硅纳米颗粒加入到50g去离子水中,混合均匀后,滴加稀盐酸调节其pH=4.5,常温搅拌60min,过滤后水洗、干燥,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;

[0107] (3) 活化:将步骤(2)得到的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到50g比格莱钨活化剂PL-5中进行活化,得到表面吸附胶体钨的微球,过滤水洗后,加入10g 1%次磷酸钠水溶液中,室温下,以100r/min的转速,搅拌10min,经两次过滤-水洗后,得到活化微球;

[0108] (4) 镀覆:将5g硝酸银溶解于90g水中,滴加25%氨水至沉淀消失(得到银氨溶液),然后加入步骤(3)得到的活化微球,于55℃,300r/min的转速下搅拌,边搅拌边滴加6g 50%水合肼溶液,滴加结束后继续反应60min,过滤,完成一次表面化学镀覆;

[0109] 将化学镀覆后的微球重新分散到上述银氨溶液中,重复上述化学镀覆步骤3次,依次经过滤、洗涤、干燥后,得到表面银层厚度为200nm的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,该复合微球的扫描电镜图如图1所示。

[0110] 实施例2:

[0111] (1) 氨基化改性:在通氮气的条件下,将0.5g γ -缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷,分散到50g无水乙醇中,加入0.15g乙二胺,于65℃反应18h后,经减压蒸馏,得到氨基硅烷偶联剂;将1g平均粒径为15nm的二氧化钛分散到100g甲醇中,加入0.1g制备的氨基硅烷

偶联剂,于80℃反应30h后,经两次离心-乙醇洗涤、干燥,得到氨基化二氧化钛纳米颗粒;

[0112] (2) 包覆:称取3g平均粒径为8.0 μ m的高交联度有机硅聚合物微球和0.07g步骤(1)得到的氨基化二氧化钛纳米颗粒于50g去离子水中,混合均匀后,滴加稀盐酸调节其pH=3.5,常温搅拌60min后,过滤后水洗、干燥,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;

[0113] (3) 活化:将步骤(2)得到的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到50g比格莱钨活化剂PL-5中进行活化,得到表面吸附胶体钨的微球,过滤水洗后,加入10g 1%次磷酸钠水溶液中,室温下,以100r/min的转速,搅拌10min,经两次过滤-水洗后,得到活化微球;

[0114] (4) 镀覆:将3g硝酸银溶解于90g水中,滴加25%氨水至沉淀消失(得到银氨溶液),然后加入步骤(3)得到的活化微球,于50℃,300r/min的转速下搅拌,边搅拌边滴加30g 10%葡萄糖溶液,滴加结束继续反应60min,过滤,完成一次表面化学镀覆;

[0115] 将镀化学覆后的微球重新分散到上述银氨溶液中,重复上述化学镀覆步骤2次,依次经过滤、洗涤、干燥,得到表面银层厚度为100nm的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,该复合微球的扫描电镜图如图2所示。

[0116] 实施例3:

[0117] (1) 氨基化改性:在通氮气的条件下,将0.5g γ -缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷,分散到50g无水乙醇中,加入0.3g 2,6-2氨基吡啶,于70℃反应18h后,经减压蒸馏,得到氨基硅烷偶联剂;将1g平均粒径为8nm的二氧化钛分散到100g甲醇中,加入0.08g制备的氨基硅烷偶联剂,于80℃反应24h后,经两次离心-乙醇洗涤、干燥,得到氨基化二氧化钛纳米颗粒。

[0118] (2) 包覆:称取3g平均粒径为3.0 μ m的高交联度有机硅聚合物微球和0.1g步骤(1)得到的氨基化二氧化钛纳米颗粒加入到50g去离子水中,混合均匀后,滴加稀盐酸调节其pH=5.0,常温搅拌60min后,过滤后水洗、干燥,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;

[0119] (3) 活化:将步骤(2)得到的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到50g比格莱钨活化剂PL-5中进行活化,得到表面吸附胶体钨的微球,过滤水洗后,加入10g 1%次磷酸钠水溶液中,室温下,以100r/min的转速,搅拌10min,经两次过滤-水洗后,得到活化微球;

[0120] (4) 镀覆:把4g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.4g柠檬酸钠溶解于60g水中,充分溶解后得到混合溶液,然后加入步骤(3)得到的活化微球,于70℃,300r/min的转速下搅拌,边搅拌边滴加10g 30%次亚磷酸钠水溶液,滴加结束继续反应60min后,过滤,完成一次表面化学镀覆;

[0121] 将化学镀覆后的微球重新分散到上述混合溶液中,重复上述镀覆步骤1次,依次经过滤、洗涤、干燥,得到表面镍层厚度为80nm的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球。

[0122] 实施例4:

[0123] (1) 氨基化改性:在通氮气的条件下,将0.5g γ -缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷,分散到50g无水乙醇中,加入0.15g二乙胺,于60℃反应20h后,经减压蒸馏,得到氨基硅烷偶联剂;将1g平均粒径为13nm的二氧化硅分散到100g丙酮中,加入0.12g制备的氨基硅烷偶联剂,于80℃反应20h后,经两次离心-乙醇洗涤、干燥,得到氨基化二氧化硅纳米颗粒;

[0124] (2) 包覆:称取3g平均粒径为5.8 μm 的高交联度有机硅聚合物微球和0.15g步骤(1)得到的氨基化二氧化硅纳米颗粒于50g去离子水中,混合均匀后,滴加稀盐酸调节其 $\text{pH}=4.0$,常温搅拌60min后,过滤后水洗、干燥,得到包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球;

[0125] (3) 活化:将步骤(2)得到的包覆有氨基化无机纳米颗粒的高交联度有机硅聚合物微球加入到50g比格莱钨活化剂PL-5中进行活化,得到表面吸附胶体钨的微球,过滤水洗后,加入10g 1%次磷酸钠水溶液中,室温下,以100r/min的转速,搅拌10min,经两次过滤-水洗后,得到活化微球;

[0126] (4) 镀覆:把4g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,0.4g柠檬酸钠溶解于60g水中,充分溶解后得到混合溶液,然后加入步骤(3)得到的活化微球,于80 $^{\circ}\text{C}$,300r/min的转速下搅拌,边搅拌边滴加10g 30%次亚磷酸钠水溶液,滴加结束继续反应60min,过滤,完成一次表面化学镀覆;

[0127] 将化学镀覆后的微球重新分散到上述混合溶液中,重复上述镀覆步骤2次,依次经过滤、洗涤、干燥,得到表面镍层厚度为120nm的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,该复合微球的扫描电镜图如图3所示。

[0128] 实施例5:

[0129] 实施例5与实施例4基本相同,其不同之处在于:在步骤(4)中,完成一次表面化学镀覆后,将镀覆一次的微球,分散到5.5g AuCl_3 溶解于90g的水溶液中,于35 $^{\circ}\text{C}$ 下,以300r/min转速进行搅拌,边搅拌边滴加饱和亚硫酸钠溶液至不再出现气体为止,滴加结束继续反应60min后,过滤、洗涤、干燥,得到表面金属层(镍层和金层)厚度为100nm的高交联度有机硅聚合物/金属复合微球,该复合微球的扫描电镜图如图4所示。

[0130] 对比例1:

[0131] 称取3g平均粒径为6.0 μm 的高交联度有机硅聚合物微球和0.1g 15nm的二氧化硅于50g去离子水中,混合均匀后滴加稀盐酸调节其 $\text{pH}=6.0$,常温搅拌60min后,过滤水洗;将水洗后的粒子加入到50g比格莱钨活化剂PL-5中进行活化,然后把得到表面吸附胶体钨的微球经两次过滤-水洗后,加入10g 1%次磷酸钠水溶液中,室温下,以100r/min的转速,搅拌10min,经两次过滤-水洗后,得到活化微球;然后把3g硝酸银溶解于90g水中,滴加25%氨水至沉淀消失,将活化微球加入银氨溶液中,于55 $^{\circ}\text{C}$ 300r/min搅拌下,滴加30g 10%葡萄糖溶液,滴加结束后继续反应60min,完成表面镀覆;将镀覆后的微球重新分散到上述溶液中,重复上述镀覆步骤1次,过滤、洗涤、干燥,得到表面镍层厚度为50nm的复合微球,如图5所示。

[0132] 对比例2:

[0133] 称取3g平均粒径为6.3 μm 的高交联度有机硅聚合物微球水洗后加入到50g比格莱钨活化剂PL-5中进行活化,然后把得到表面吸附胶体钨的微球经两次过滤-水洗后,加入10g 1%次磷酸钠水溶液中,室温下100r/min搅拌10min,经两次过滤-水洗后,得到活化微球;然后把5g硝酸银溶解于90g水中,滴加25%氨水至沉淀消失,将活化微球加入银氨溶液中,于55 $^{\circ}\text{C}$ 300r/min搅拌下,滴加20g 20%葡萄糖溶液,滴加结束后继续反应60min,完成表面镀覆;将镀覆后的微球重新分散到上述溶液中重复上述镀覆步骤2次,后依次经过过滤、洗涤、干燥,得到表面银层厚度为100nm的复合微球,如图6所示。

[0134] 通过比较实施例与对比例的扫描电镜图,可以得知,实施例与对比例相比,实施例

通过在纳米颗粒表面进行氨基改性,并将该纳米颗粒吸附到有机硅聚合物微球上后再进行化学镀,可以使得复合微球表面金属层分散性好、包覆更均匀,粘附力更强,不易掉落,更为紧致。对比例1通过在高交联度有机硅聚合物微球表面吸附一层无机纳米颗粒,使得微球表面粗糙,再对该微球进行化学镀,所得复合微球表面有较为均匀的金属层,但无机纳米颗粒与高交联度有机硅聚合物微球的结合力较弱,且微球与金属层结合力较弱,表面金属颗粒易掉落;对比例2直接在高交联度有机硅聚合物微球表面镀金属,金属层在微球表面粘附不牢固,易掉落。

[0135] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

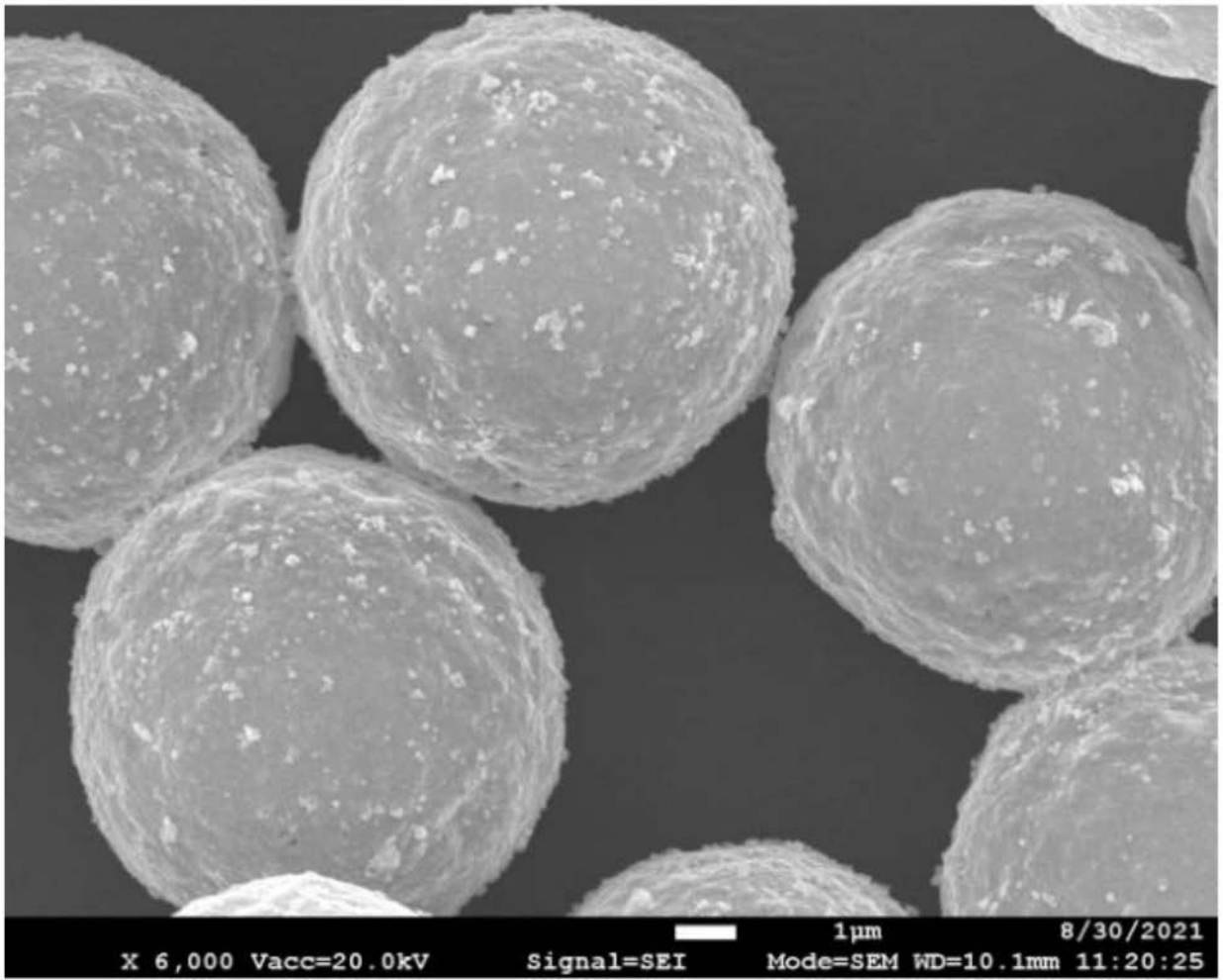


图1

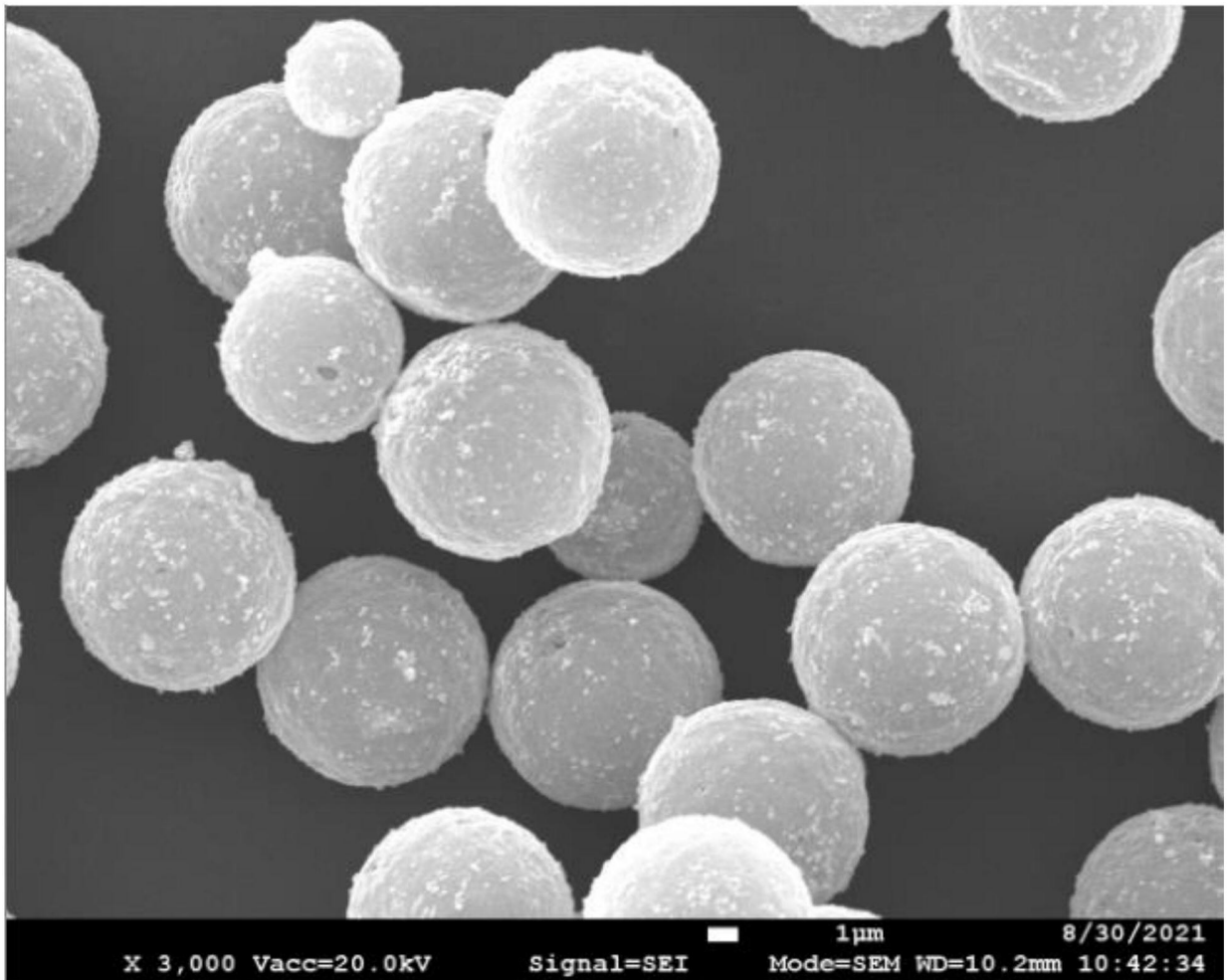


图2

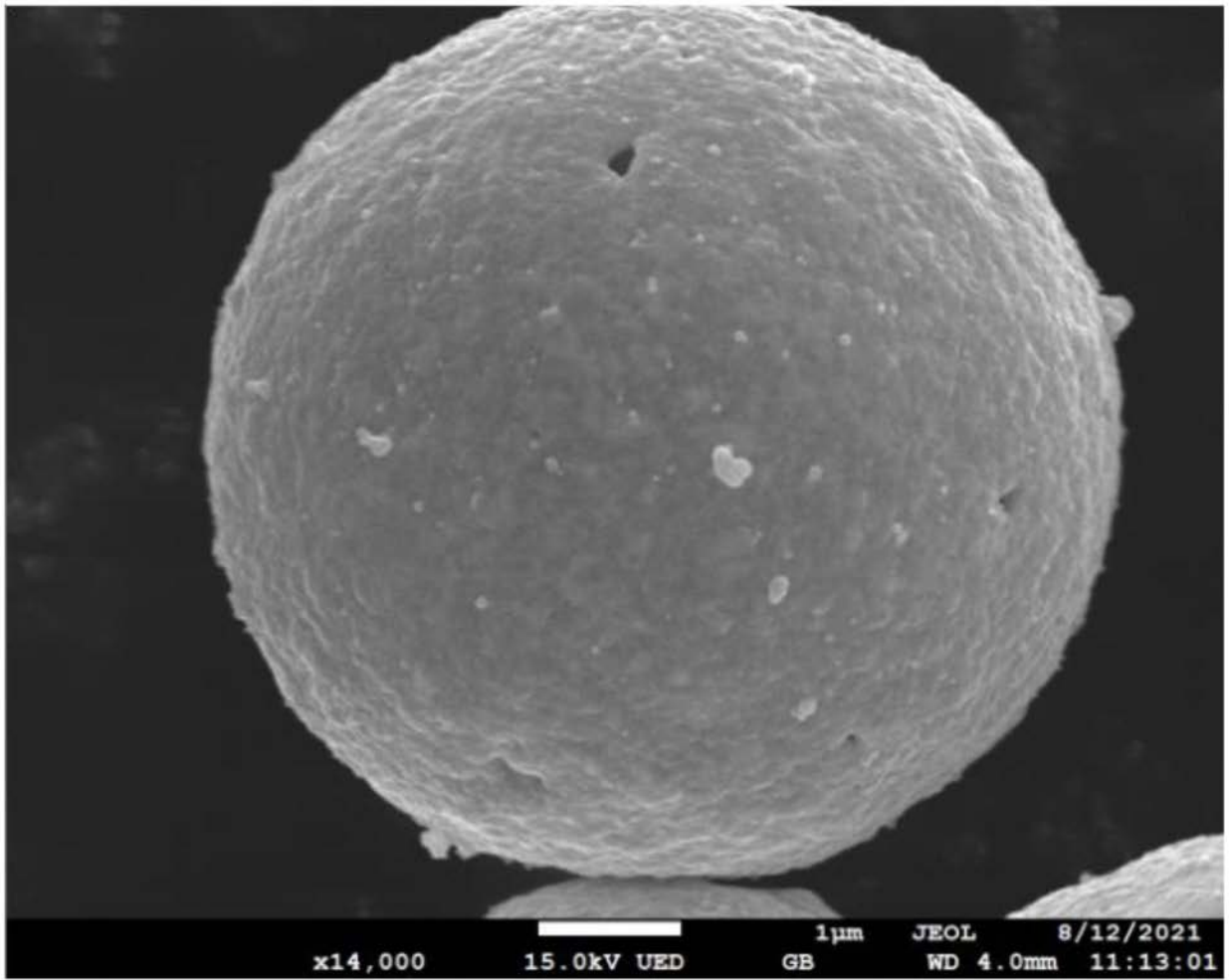


图3

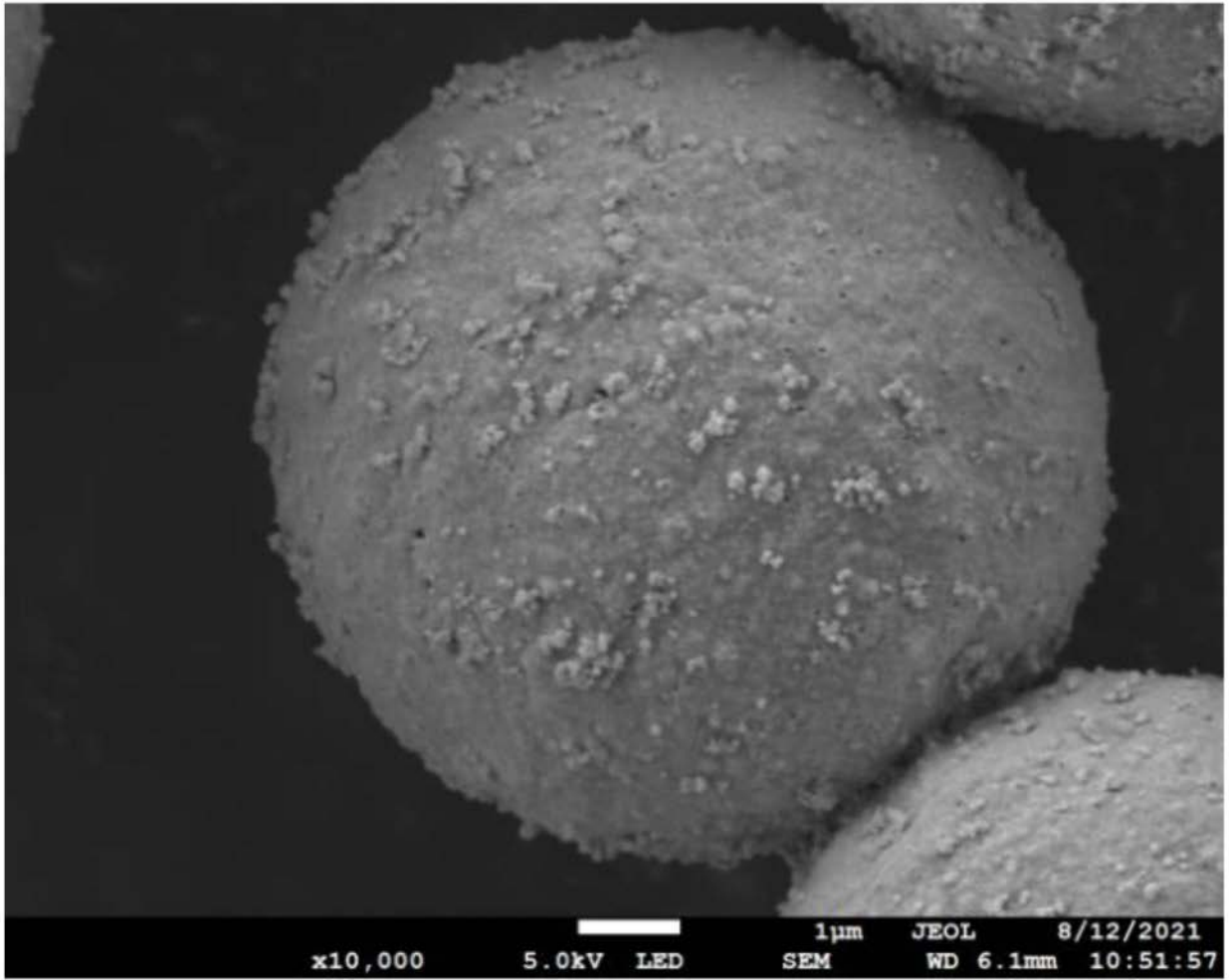


图4

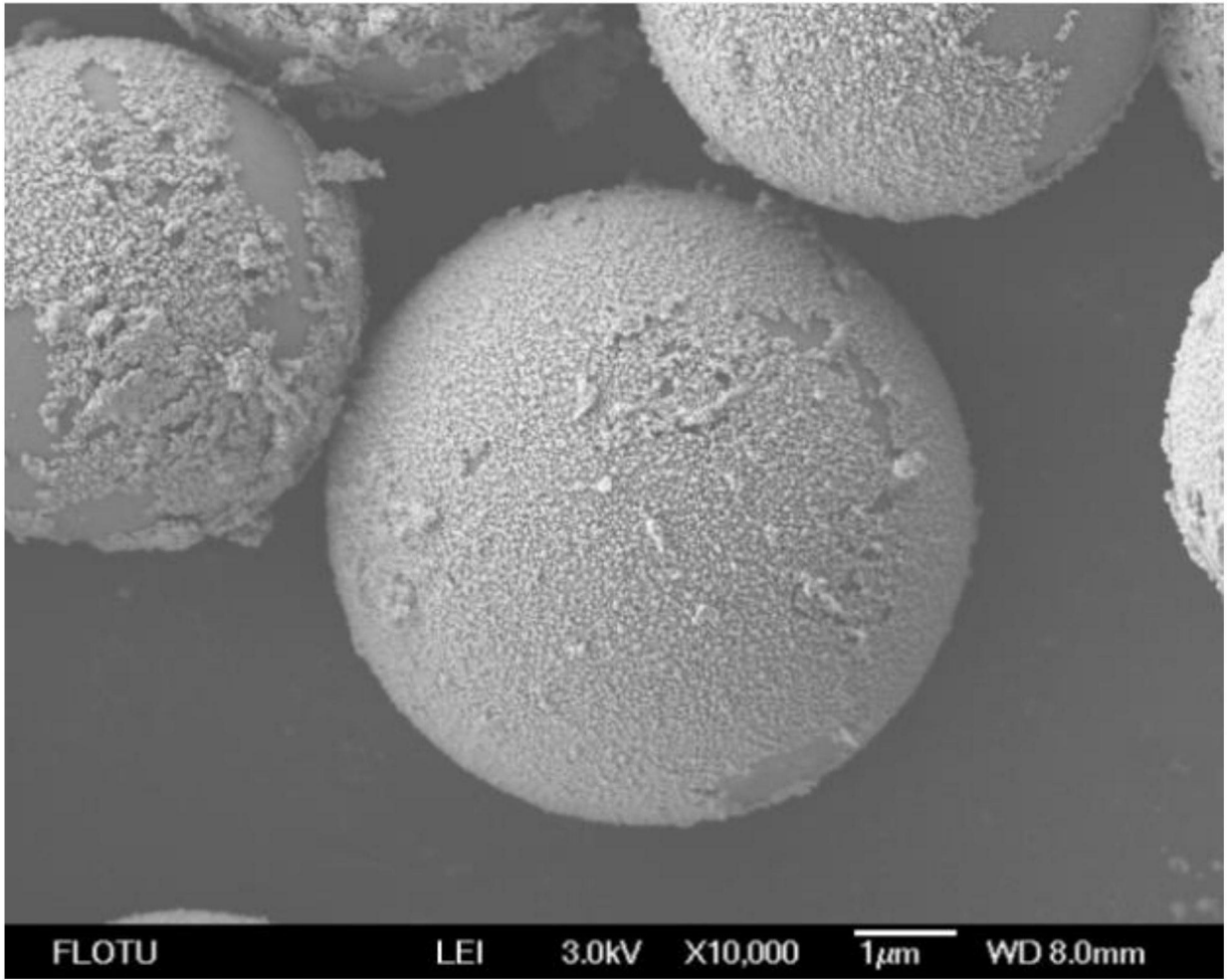


图5

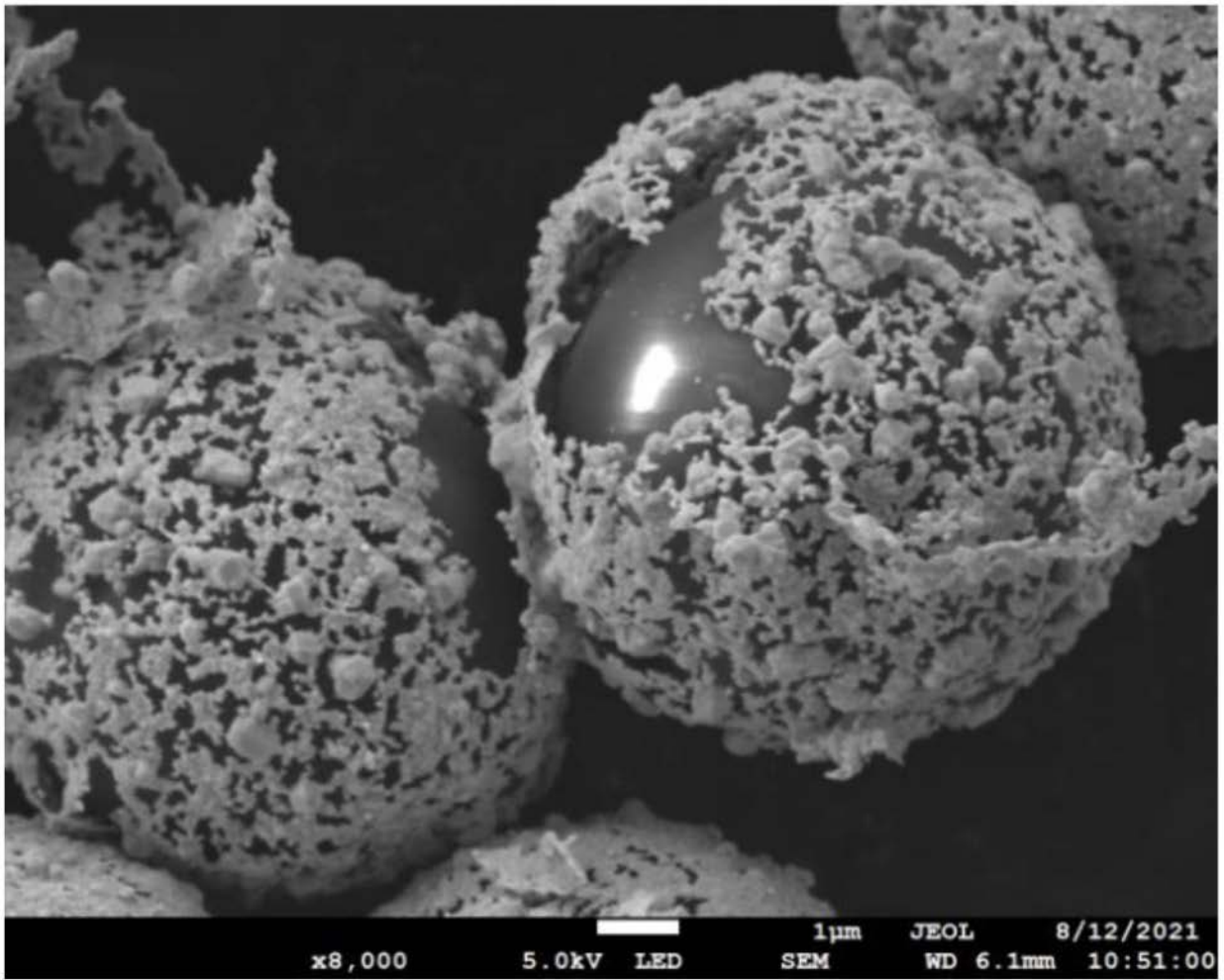


图6