

文章编号:1000-2278(2005)01-0062-09

纳米复合材料制备技术及最新进展

朱其永

(淮南师范学院化学生物系,232001)

摘要

综述了近年来国内外纳米复合材料制备技术最新进展情况,并对纳米复合材料制备技术的发展前景进行了展望。

关键词:纳米复合材料,制备,进展

中图分类号:TQ174.75*8 文献标识码:A

1 前言

纳米复合材料是由两种或两种以上的固相至少在一维以纳米级大小(1-100nm)复合而成的复合材料。由于分散相纳米微粒、纳米纤维、纳米薄膜所具有的四大效应,使得纳米复合材料表现出奇特的理化性能和力学性能,如高力学性能、耐高温性能、高灵敏性能、良好的非线性光学性能、高催化性能、优异的电磁性能等,预示了它们在机械、电子、信息、化工等领域广阔的应用前景,因而它的制备技术的发展也备受科学界的关注。本文论述了纳米复合材料制备技术最新进展情况,并对纳米复合材料制备技术的发展前景进行了展望。

2 无机纳米复合材料的制备技术

无机纳米复合材料是研究最早的纳米复合材料,其制备方法一般有溶胶-凝胶法、高能球磨法、气相沉积法、RF溅射法、无机晶体生长法等。

2.1 溶胶-凝胶(Sol-gel)法

溶胶-凝胶法是指金属醇盐或无机盐经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理而成为氧化物或其他固体化合物的方法^[1]。利用溶胶-凝胶法技术制备材

料具有制品的均一性好、化学成分可以有选择的掺杂、制品的纯度高、烧结温度比传统的固相反应法低200~500℃等优点。印度科学家发展协会的Kundu等人,采用溶胶-凝胶法以 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{ClH}_{20}\text{O}_4$ 为原料制备纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料,首先制凝胶,干燥后在1000~1200℃进行热处理,形成含各种尺寸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的纳米复合材料。日本人采用该法制得了 $\text{SiO}_2/(\text{AlOOH})_n$ 、 SiO_2/AgCl -玻璃、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 结构单元尺寸为几纳米的复合材料。我国的鲁圣国等^[2]采用溶胶-凝胶法两步水解工艺制备了 SnS-SiO_2 纳米复合材料。

2.2 高能球磨法

高能球磨法是利用球磨机的转动或振动,使硬球对原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌,将其粉碎为纳米级微粒的方法。利用高能球磨法已成功制备出以下纳米复合材料:金属-金属复合纳米复合材料,金属-陶瓷纳米复合材料,陶瓷-陶瓷纳米复合材料^[3]。

2.3 化学气相沉积法

采用化学气相方法将纳米材料与基本材料均匀混合,然后沉积在基体上,经过二次热处理,就得到纳米复合材料。日本东北大学材料研究院有人采用 $\text{SiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ 系统,在硅/碳比为0~2.8和沉积温度1400~2000K的条件下,用该法制备了 SiC-C 纳米复合材料。

收稿日期:2004-09-21

基金项目:安徽省教育厅自然科学基金(批准号:2003KJ19ZC)和安徽省高等学校青年教师科研基金资助项目(批准号:2003jql60)

作者简介:朱其永,男,硕士,讲师

2.4 RF 溅射法

张立德等利用射频磁控溅射技术 (radio frequency magnetron cosputtering technique) 成功地获得了分散相粒径只有 3 ~ 5nm 的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{AsSiO}_2$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) 纳米复合材料。武汉工业大学的 Linhong Gao 等人采用直流电弧等离子体合成纳米尺寸的 TiN-Ni 粉末, 然后在高压真空设备中压制这种纳米粉末制作了 TiN-Ni 纳米结构复合材料^[4]。

2.5 无机晶体生长法

日本科学家已在 NaCl 晶体生长过程中形成了纳米相的 CuCl, 并测量了 CuCl 的双激子行为^[5]。

2.6 其他方法

辐射合成是一种较新的方法, 它与一些传统常用的方法结合使用, 就可在常温常压下制备一些纳米复合材料, 该法避免了由于高温高压对材料造成的有害影响。此外, Zhou 等采用机械融合法, 从元素的单质入手合成了 NiAl-TiC 纳米复合材料, 但这种方法往往不能使反应进行完全, 可能有单质残留。Correa-Duarte 等报道了在柠檬酸钠的存在下, 于水相中运用化学法, 合成了半导体纳米粒子 CdS-SiO₂ 复合材料。韩国科技研究所 Changsam.Kim 等人与韩国大学材料科学与工程系一起利用 Si₃N₄/SiC 纳米复合材料。我国高濂生等通过控制 pH 值, 运用简单的非均相沉淀方法, 制备出分散相粒径为 70nm 的 SiC- γ -Al₂O₃ 复合材料^[6]。张汝冰、李凤生用溶剂-非溶剂法使溶液变为过饱和而析出晶体, 高氯酸铵晶体包覆纳米级亚铬酸铜形成了复合粒子, 较好地解决了亚铬酸铜及高氯酸超细微粒易发生团聚的问题^[7]。陈学刚等^[8]在石油渣油中加入二茂铁, 通过热缩聚反应原位合成纳米级铁粒子均匀分散于炭基体中的新型复合材料。

3 有机/无机纳米复合材料的制备技术

有机/无机纳米复合材料正在成为一个新兴的极富生命力的研究领域, 吸引着众多研究者^[9,10]。这种材料有别于通常的聚合物/无机填料体系, 并不是无机相与有机相的简单加合, 而是由无机和有机相在纳米至亚微米范围内结合形成, 两相界面间存在着较强

或较弱化学键(范德华力、氢键)。其中有机相可以是塑料、尼龙、有机玻璃、橡胶等; 无机相可以是金属、氧化物、陶瓷、半导体等, 复合后将会获得集无机、有机、纳米粒子的诸多特性于一身的具有许多特异性的新材料。有机/无机纳米复合材料的制备方法主要有溶胶-凝胶法、插层复合法、辐射合成法和共混法等。

3.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法除了制备氧化物、II-IV 族半导体纳米材料及无机纳米复合材料外, 还可用来制备有机/无机纳米复合材料^[11,12]。

3.1.1 有机聚合物存在下形成无机相

有机/无机纳米复合材料最直接的合成路线就是将有机聚合物溶解于合适的共溶剂中, 由此制备溶胶, 进一步凝胶化形成无机相。如果条件控制得好, 在凝胶的形成与干燥过程中, 不发生相分离, 即制得有机/无机纳米复合材料。在复合材料中, 聚合物与无机网络间既可以是简单的包埋, 也可以有化学键存在。Novak 等人通过溶胶-凝胶过程得到了有机聚合物均匀地包埋于三维二氧化硅网络中的透明性很好的复合材料^[13]。为了提高聚合物在无机相中分散的均匀性, 采取在无机相与有机相之间引入化学键的办法。在无机相和有机相间引入化学键通常是采取在预先形成的含有三烷氧基硅烷基的聚合物存在下, 进行溶胶-凝胶反应的办法。由于 C-Si 键对水解反应是惰性的, 因此实验不会改变烷氧化物从 Si 中心水解的速率, 悬吊的硅烷基很容易组合到无机结构中。含有端基为三乙氧基硅烷基的聚四氢呋喃低聚物 (-75℃) 的复合物已有报道^[14]。我国在采用此方法合成有机/无机复合材料方面也有报道^[15], 黄智华等在四氢呋喃溶液中制得了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸(3-三甲氧基硅烷基)丙酯的聚合物, 再在此溶液中以正丁醇钛为前体进行溶胶-凝胶反应, 得到浅黄色透明的有机/无机复合材料。漆宗能、陈艳等通过硅酸乙酯在聚酰胺酸的 N,N-二甲基乙酰胺溶液中进行溶胶-凝胶反应, 制备出不同二氧化硅含量的聚酰亚胺/二氧化硅复合薄膜材料。采用上述方式合成有机-无机纳米复合材料, 直接、简便, 在两相间引入化学键可以提高两相的互溶性, 使聚合物在无机相中分散得更均一, 因而提高了材料的性能, 但是只有很

少的聚合物在三组分的溶胶-凝胶溶液中是可溶的,因此限制了这一方法的应用。

3.1.2 无机溶胶与有机聚合物共混

这种方式首先是采用金属醇盐水解,再对水解产物进行胶溶而制成溶胶或者对通过无机盐而得到的溶液进行胶溶而得到溶胶,之后选择好共溶剂,使溶胶与聚合物在共溶剂中共混,最后再凝胶化制得复合物。Suzuki等^[16]用异丙醇铝同水在80~90℃回流,再加入胶溶剂乙酸胶溶得到了澄清的溶胶,将3%的聚乙烯醇(PVA)水溶液同该溶胶以一定比例混合凝胶化反应,得到的凝胶在真空下干燥而得到了聚乙烯醇/Al₂O₃复合物。刘桂霞等^[17]采用这种方法制得了阳离子聚氨酯/CeO₂纳米复合材料。童昕^[18]等通过正硅酸乙酯分别在聚甲基丙烯酸甲酯乳液和四氢呋喃溶液中的溶胶-凝胶反应制备出不同的聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅复合材料。

3.1.3 无机相存在下单体聚合

早在1984年,Schmidt就用三乙氧基硅烷R'Si(OR)₃作为反应前体(其中R是可以聚合的有机官能团,如环氧官能团),通过光化学处理或热处理,使有机网络在已形成的无机网络中形成,从而得到有机/无机复合物^[19]。漆宗能、赵竹弟等^[20]对苯乙烯-马来酸酐共聚物-聚硅氧烷纳米尺度复合材料进行了研究。他们将含有γ-缩水甘油丙基醚三甲氧基硅烷的水解物、苯乙烯、马来酸酐和少量引发剂的混合溶液在适当的条件下制成凝胶,再经热处理,得到浅黄色的有机/无机复合材料。唐有祺小组的张隽等^[21]分别在交联剂丙烯酸和烯丙基乙酰丙酮的存在下,以正丁醇钛为反应前体制成溶胶,再加入甲基丙烯酸甲酯单体,以过氧化苯甲酰为引发剂进行自由基聚合反应而得到了PMMA/TiO₂有机/无机复合材料。

3.1.4 有机相与无机相同步形成互穿网络

为使溶解性不好的聚合物也能形成两相互溶有机/无机纳米复合物,人们在方法上进行了改进,采用有机相与无机相同步形成互穿网络的方式,制得透明的含有在典型的溶胶-凝胶溶液中不溶的聚合物的有机/无机复合材料。Novak等^[22]发明了一种有趣的方法来形成有机/无机互穿网络。除了传统的自由基路线,他以溶液开环复分解聚合作为有机聚合的方法,该反应同溶胶-凝胶反应所限制的反应条件一致

(如碱性或酸性的溶液性质)。复合物的合成是通过环烯烃单体的开环复分解聚合同金属醇盐的水解缩合同步进行来实现,这一方式的优点是制成的复合材料具有更好的均一性,且不溶性的有机聚合物也有可能参与有机-无机复合网络中来;其困难之处在于很难找到反应条件一致的有机聚合和无机水解缩合这两个反应。

3.1.5 合成不收缩的胶体

以上各种方法都存在一个共同的特点,就是在制凝胶的干燥过程中,由于无机溶胶形成中释放出的水和醇类等的蒸发而引起收缩,从而引进了相当大的应力,阻碍材料在某些方面的应用。为了解决收缩的问题,Novak等合成了一系列四烷基原硅酸酯的衍生物作为反应前体,这些衍生物中含有可聚合的烷氧基团。在溶胶-凝胶过程中,这些硅氧烷衍生物的水解缩合释放出4mol可聚合的醇,在适当的催化剂存在下(自由基或开环复分解聚合),用理想配比量的水和相应的醇作为共溶剂,使溶液中所有的组分都参加反应,得到无机网络或有机聚合物。由于溶剂和释放出的醇都参与了聚合,因此避免了因挥发而造成的大规模的收缩。复合物的机械性能可以通过在两相间引入交联键来得到提高,无机组分的含量由四烷基原硅酸酯前体的配比所决定,其含量在10%~15%范围内。采用这一方式的优点是复合物均匀而不收缩,缺点是反应前体必须特殊合成。

3.2 插层复合法

插层复合法是利用层状无机物(硅酸盐粘土等)作为主体,将有机高聚物作为客体插入主体的层间,从而制得有机/无机纳米复合材料^[23,24]。

3.2.1 单体插入-原位聚合法

先将有机高聚物单体和层状无机物分别溶解到某一溶剂中,充分溶解(分散)后混合、搅拌,使单体进入无机物层间,然后在合适的条件下使有机高聚物的单体聚合。Blumstein等人通过气相或液相吸附将丙烯腈和甲基丙烯腈嵌入到钠基和钙基蒙脱土的层间域,这种以单层的单体蒙脱土(montmorillonite)复合再经自由基引发聚合,形成夹层聚合物-蒙脱土复合物。Kato等将有机粘土矿物浸入到苯乙烯单体中,制备出了苯乙烯-十八烷基三甲基蒙脱土复合物。Usudi等^[25]研究了酰烷在不同氨基酸改性蒙脱土中的

嵌入反应及其在层间域中的原位开环聚合反应。X 射线衍射和透射电镜分析表明,蒙脱土晶片均匀地分散到了聚己内酰胺中,形成一种聚合物-蒙脱土纳米复合材料。中国科学院化学所对尼龙-6/蒙脱土体系进行了研究,并且首创了“一步法”复合方法。因为小分子的有机高聚物单体比有机高聚物大分子小的多,较易插入无机层间,所以这一方法适用范围较广。郭存悦等^[24]将后过渡金属乙烯齐聚催化剂 2-异丙基-双亚胺吡啶铁络合物 $[(2-ArN=C(Me)_2C_3H_3N)FeCl_2]$ ($Ar=2-C_6H_4(i-Pr)$)负载于蒙脱土(MMT)层间,在以甲基铝氧烷(MAO)为唯一助催化剂的条件下,先将乙烯生成 α -烯烃,然后通过茂金属催化剂 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ 原位共聚制备剥离型聚乙烯/蒙脱土(PE/MMT)纳米复合材料。该催化体系聚合活性高,复合材料稳定性好,其拉伸强度及热稳定性均有所提高。廖明义等^[25]将单体插层原位聚合法引入到通用橡胶聚合中,采用阴离子聚合制备了丁二烯橡胶/蒙脱土纳米复合材料。

3.2.2 高聚物溶液直接插入法

将高聚物大分子和层状无机物一起加入某溶液,搅拌使其分散在溶液中,并实现层间插入。这一方法的最大好处是简化了复合过程,制得的材料性能更稳定。PEO(聚环氧乙烷)/蒙脱土即用这一方法制得,溶液中 PEO 及其他水溶性聚合物如主链型季铵盐聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙二醇和甲基纤维素等也可嵌入到其他层状无机物如 V_2O_5 、 MoS_2 、 TiS_2 和 $FePS_3$ 等夹层中。章永化合成了不同侧链季铵盐的共聚物嵌入到蒙脱土夹层中制得有机/无机纳米复合材料。现有报道将聚合物溶液插层于无机超导材料 $NbSe_2$ 层间,制得聚合物基超导导线或薄膜^[26]。

3.2.3 高聚物熔融直接插入法

将层状无机物和高聚物混合,再将混合物加热软化到软化点上,实现高聚物插入层状无机物层间。前两种方法都必须有合适的溶剂才能实现,而许多有机-无机插层型体系无法找到合适的体系,使用这种方法就能方便地实现。Vaia 等^[27]首次将烷基铵蒙脱土与聚苯乙烯粉末混合,并将它们压成球团,随后在高于聚苯乙烯玻璃化转变温度($90^{\circ}C$)下加热球团,从而制备出了二维纳米结构的聚苯乙烯-有机蒙脱石复合材料。他们还采用这种方法将 PEO 嵌入到粘土矿物

的层间域,从而形成新的聚合物电解质纳米复合材料。除 PEO 和聚苯乙烯之外,人们还研究了聚酰胺、聚酯、聚醚、聚碳酸酯、磷腈聚合物和聚硅烷的直接熔融嵌入反应。马晓燕等^[28]利用十六烷基季铵盐对累托石(REC)进行了有机化处理,采用不同填充量(2、5、8份)的 REC 及有机累托石(ORECB)与热塑性聚氨酯弹性体(TPUR)进行熔融共混,制备了粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料。

3.3 辐射合成法

殷亚东等利用辐射合成法制备了聚丙烯酸丁酯-苯乙烯-银纳米复合材料(通过反相微乳液法)。该法中有机单体与金属盐在水相或乳液中以分子级别混合,用 γ 射线辐照,使单体聚合同金属离子还原,制得有机/无机纳米复合材料,该法分散相粒子分散均匀。中国科学技术大学的郝凌云等^[29]采用紫外辐照法成功合成了 CdS-聚丙烯酰胺(CdS-PAM)纳米复合材料。徐国财等^[30]将环氧丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、丙烯酸丁酯、光引发剂和纳米 SiO_2 等在高速研磨机上充分分散紫外光可固化体系,然后在紫外光固化机上固化成纳米复合材料,整个固化过程在 2s 内完成,通过这种方法合成的 SiO_2 纳米复合材料的性能研究表明,利用紫外光固化技术合成复合材料是可行的^[30]。

3.4 纳米粒子直接分散法

纳米粒子直接分散法是首先合成出各种形态的纳米粒子,再通过各种方式与有机聚合物混合。所需纳米粒子的制备方法很多,总体上可以分为物理方法、化学方法。其中物理方法主要有物理粉碎法、蒸发冷凝法;化学方法包括化学气相沉积法、沉淀法、模板反应法、微乳液法、胶态化学法、水热合成法。一般来说,化学方法在微粒粒度、粒度分布及微粒表面控制方面有一定的优越性。就分散的方式而言,也是多种多样的,典型的分散方法如下:(1)溶液共混:把基体树脂溶解于适当的溶剂中,然后加入纳米粒子,充分搅拌溶液使粒子在溶液中分散混合均匀,除去溶剂或使之聚集制得样品,例如,利用反相乳液法制得 CdS 半导体纳米微粒,用溶液共混法将其嵌入到聚合物中制成具有发光特性的聚合物-半导体纳米材料;(2)乳液共混:与溶液共混方法相似,只是用乳液代替溶液;(3)熔融共混:这一方法与通常的熔融共混基本相似;

(4)机械共混:有报道在三头研磨机中将纳米管与超高分子量聚乙烯粉研磨 2h 制得功能纳米复合材料^[34,35]。

纳米微粒直接分散法可用来制备无机聚合物纳米功能复合材料。如 SiO₂-聚吡咯复合材料的制备:制备含分散的 SiO₂ 微粒(典型粒径 20nm)的胶体,加入单体和作为氧化剂的 (NH₄)₂S₂O₈ 或 FeCl₃, 电磁搅拌,一定温度下聚合, SiO₂ 纳米微粒作为沉淀聚吡咯的高表面的胶体基质,而沉淀的聚吡咯又将 SiO₂ 微粒胶粘在一起形成了纳米复合物^[36]。在含其他氧化物微粒如 SnO₂、ZrO₂、Y₂O₃、TiO₂ 等体系,只有 SnO₂ 实现了与聚吡咯的有效复合,这说明仅有高表面基质是不够的。与聚吡咯-SiO₂ 相比,聚吡咯-SnO₂ 具有更高的固态导电性。例如,尽管在较低的聚吡咯浓度 [38%(质量)] 下,聚吡咯-SnO₂ 表现出比聚吡咯-SiO₂ [聚吡咯浓度 61%-71%(质量)] 稍高的导电性,这是由于 SnO₂ 有比 SiO₂ 相对较高的固有导电性的缘故,而且用导电性的 Sb 掺杂 SnO₂ 合成的聚吡咯-SnO₂ 纳米复合体系导电率可高达 7S·cm⁻¹。采用上述方法,将单体换为吡咯和 1-(2-羧乙基)吡咯,以初始浓度 50:50 的吡咯,1-(2-羧乙基)吡咯进行共聚,合成了表面带有 -COOH 亲水基团的表面官能化的聚吡咯-SiO₂ 复合,及类似的 -NH₂ 表面官能化的聚吡咯-SiO₂ 复合^[37]。通过控制条件可能获得窄分布、高分散的、小微粒的纳米复合材料。这类材料可用于生物医学,作为可见凝集免疫测定中高显色的“标记器”微粒及应用于某种军事伪装。

聚酰亚胺是一类具有很好热性质的聚合物材料,可用于微电子器件。Kenneth 等^[38,39]研究了聚酰亚胺-AIN 纳米复合材料的热行为。将制得的 AIN 纳米微粒与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合形成悬浮液,室温下长时间搅拌,最终形成没有沉淀的稳定的溶液。所得 AIN/NMP 溶液加入到 4,4 氧联二苯二甲酸酐和 4,4 亚甲基二苯胺的 NMP 溶液中,室温纯 N₂ 气流下不断搅拌,得到 AIN 在聚酰胺酸(PAA)中的均匀分散体系,一定条件下热固化后得聚酰亚胺-AIN 复合材料,其中 AIN 平均粒径小于 10nm。

3.5 纳米微粒原位生成法

半导体微粒的尺寸减小到纳米范围会表现出量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道

效应等许多优越的性能。目前硫化物半导体纳米微粒与聚合物的复合多采用纳米微粒原位生成法,即无机相硫化物纳米微粒不是预先制备的,而是在反应中就地生成的,聚合物基质既可以是复合过程中合成的,也可以是预先制备的。对于硫属半导体 ZnS、CdS、PbS 与聚合物的复合,已得到苯乙烯-甲基丙烯酸/CdS 或 PbS^[40]、PS-P2VP(苯乙烯与 2-乙烯吡啶嵌段共聚物)/CdS^[41]、E-MMA(乙烯-15%甲基丙烯酸共聚物)/PbS 等体系^[42,43]。其制备方法包括金属离子在单体或含聚合物的溶剂中的分散,与 H₂S 反应生成相应金属硫化物,单体的聚合或溶剂挥发等几个步骤。以 E-MMA/PBS 复合为例,将离聚物 E-MMA 与 Pb 的醋酸盐或乙酰丙酮化物研磨,在 160℃ 蒸去乙酸或乙酰丙酮,得到 Pb 部分中性化的 E-MAA。将含 Pb 的 E-MAA 膜暴露于 H₂S,常压下 25℃ 至少 2h,得到 E-MAA 纳米 PbS 复合膜。E-MAA 是一个很好的基质,提供了良好的机械和光学特性,且赋予纳米尺寸的半导体微粒以很高的动力学稳定性。观察到离聚物中 PbS 分子的第一个允许激发态(X-A)的转变能量。可见,以离聚物为基质制备稳定的硫化物纳米微粒而形成的半导体聚合物复合物代表了一类不同于分子和块体特性的新材料,它们具有良好的非线性光学性,为红外和微波应用提供了新材料。

作为有机相的聚合物也可以使用商品聚合物薄膜,全氟羧酸离子交换膜(商品名 Nafion)以其特有的纳米级孔径成为无机-有机纳米复合的理想选材。Nafion 与无机氧化及硫化物复合的研究一直在进行^[44-46]。

对于氧化物复合,Mauritz 等研究了 SiO₂、SiO₂-TiO₂、SiO₂-Al₂O₃ 与 Nafion 的复合。以 SiO₂ 与 Nafion 复合的制备为例,先将 SiO₂ 膜预处理,使其具有离子交换性能,再与四乙氧基硅烷(TEOS)、甲醇等作用,Sol-gel 反应在膜中进行,最终原位生成 Nafion/SiO₂ 纳米复合材料。这里 Nafion 膜对 SiO₂ 纳米微粒的形成起到模板的作用。应力-张力曲线表明非取向样品表现出比横向和纵向样品都高的强度^[47]。对于硫化物复合体系,制备方法与上述方法相似,所不同的是用 H₂S 与通过离子交换进行 Nafion 膜的分散的金属离子反应生成硫化物微粒。研究表明 Nafion/CdS 纳米复合材料可用于光催化反应^[47],且该

材料还可以再结合适当的催化剂。结合 Pt 便是一例,可构成 Nafion/CdS/Pt 体系,该薄膜可在 H_2S/S_2^- 溶液中光催化产生 $H_2^{[4]}$ 。此纳米微粒与聚合物复合体系有如下优点:首先,光活性系统是固定的,故对流动系统的催化很有效;其次,膜系统可被移走以便对反应溶液作更精细的分析;第三,半导体微粒可再生,且分散于 Nafion 膜中的半导体微粒不絮凝或沉降,克服了溶剂分散的微粒体系不能应用于连续流动系统,微粒易絮凝或沉降等不足,且聚合物基质本身可通过离子交换特性浓缩溶液中的一些反应物,排斥其他的,起到一种控制作用。这种聚合物半导体纳米微粒复合薄膜光催化特性为太阳能的利用提供了一条途径。

3.6 前驱体法

Watkins 等^[4]开发了一种简单、实用、直接的聚合物/金属复合物的制备方法,他们选择二甲基环辛二烯铂(CODPtMe₂,简称 OM)作为金属有机前驱体,将前驱体 OM 溶于超临界流体二氧化碳(SCF CO₂)中,并注入到聚合物基质聚 4-甲基-1-戊烯(PMP)中成为 SCFCO₂/OM-溶胀基质,通过化学或热还原将前驱体还原为金属(M),减压移去溶液,即可得 PMP/Pt 纳米复合材料。Wang 和 Herron^[50]以聚乙烯吡唑(PVK)为基质,以 Cd₁₀S₄(C₆H₅)₁₂ 为前驱体,制备了 PVK/CdS 纳米复合材料。将一定量的 Cd₁₀S₄(C₆H₅)₁₂ 和 PVK 溶于吡啶,溶液旋转涂敷铝基体上形成薄膜,干燥后将薄膜加热至 175℃用 H₂S 处理 5min,薄膜由无色透明转变为黄色,CdS 粒径为 1.6nm。

3.7 LB 膜技术

LB 膜是利用分子间相互作用人为地建立起来的特殊分子体系,是分子水平上的有序组装体。LB 膜的制备原理简单地说就是利用具有疏水端和亲水端的两亲性分子在气-液(一般为水溶液)界面的定向性质,在侧向施加一定压力的条件下,形成分子的紧密定向排列的单分子膜。这种定向排列可通过一定的挂膜方式有序地、均匀地转移到固定载片上。LB 膜技术可用于制备纳米微粒与超薄的有机膜形成的无机、有机层交替的复合材料^[51]。一般主要采用以下两种方法^[52]:(1)利用含金属离子的 LB 膜,通过与 H₂S 等进行化学反应获得无机-有机交替膜结构;(2)已制备的纳米粒子的 LB 组装。前者能制备的材料是比较有限的,无机相多为金属硫化物,而后者是比较有前途的。

目前已发展了几种对已生成的纳米粒子的 LB 组装技术,例如 Fendler 及其合作者利用两亲性分子花生酸镉的亲水端电负性的羧酸根吸附具有正电性的 Fe₃O₄ 纳米微粒制备出具有三明治结构的有序的组合体^[53],二层花生酸镉夹一层 Fe₃O₄ 纳米粒子构成三明治结构的一个夹心层,每个夹心层平均为 8.9nm,所用 Fe₃O₄ 纳米粒子的尺寸为 5nm 左右;他们还开发了另一种气-液界面生成纳米薄膜的技术,此纳米薄膜可与模板单层膜一起转移到固定载片上,制备了含 CdS 的薄膜。此外还有利用气-液界面实现无机纳米粒子与有机表面活性剂的单分子膜的组装,利用微乳液法制备甲基丙烯酸包覆的 Fe₃O₄ 纳米粒子,然后以二乙烯基苯为交联剂将包覆在 Fe₃O₄ 外的甲基丙烯酸聚合,通过控制聚合度得到具有明确两亲性的复合成膜材料。将这种复合成膜材料在水面铺展,用 LB 膜技术制备复合薄膜材料,这种材料具有良好的机械强度和光学非线性响应。总之,用 LB 膜技术制备的复合材料既具有纳米微粒特有的量子尺寸效应,又具有 LB 膜的分子层次有序、膜厚可控、易于组装等优点,且通过改变 LB 膜的成膜材料、纳米粒子的种类及制备条件还可改变材料的光电特性,因此在微电子学、光电子学、非线性光学和传感器等领域有着十分广阔的应用前景^[54]。

无机/有机纳米复合材料是一个新兴的多学科交叉的研究领域,涉及无机、有机、材料、物理、生物等许多学科,如何能制备出适合需要的高性能、高功能的复合材料是研究的关键所在。目前已开发出纳米微粒直接分散、原位合成、前驱体法、插层复合法、LB 膜技术、溶胶-凝胶法、辐射合成法等多种较为温和而实用的合成方法,几种方法各具特色,各有不同的适应范围。如对易形成胶体或易制得纳米微粒的、易氧化、易团聚的可用前驱体法和纳米粒子原位合成法;层状无机物可用插层复合法与有机基质复合;LB 膜技术可制备有序的无机、有机交替膜;采用上述方法已制备出多种聚合物无机纳米复合材料,当然,已有的方法仍在不断改进,新的方法仍在不断被发现和采用,如 Selvan 等利用微孔浮液法制备金-聚吡咯纳米复合材料,其中金粒子的形成与吡咯的聚合同时发生,且金粒子在聚合物中分散性良好,粒径在 7-9nm

之间。我国蒋殿录等利用离子交换/化学聚合的方法成功地合成了非包覆聚苯胺/膨润土层状纳米复合材料^[54]。此外,还可以采用一些其他的制备方法,如气相沉积法、溅射法等。由于复合材料的性质优于单一组分,使用具有某种性能的无机、有机功能材料,采用恰当的方法将会获得性能更为优良的新材料。相信随着研究的不断深入和对机理了解的不断深化,无机-有机纳米复合材料领域必将有突破性的进展,根据实际需要人们将能设计并合成出更多性能优异的无机-有机纳米复合材料。

4 聚合物/聚合物纳米复合材料的制备

聚合物/聚合物纳米复合材料按合成方法的不同可分为三大类:分子复合材料、原位复合材料、聚合物微纤/聚合物复合材料^[55]。这三种方法实际上并无明显界限,都可用来制备聚合物/聚合物纳米复合材料。

4.1 聚合物/聚合物分子复合材料的制备

20世纪70年代,Helminek和高柳素夫几乎同时提出了分子复合的概念。所谓分子复合是指用刚性高分子链式微纤作为增强剂,将其均匀地分散在柔性高分子基体中,分散程度接近分子水平,得到高模量、高强度的聚合物/聚合物复合材料。分子复合材料与传统的纤维增强复合材料不同,它是少量的增强剂(刚性分子链)以分子分散的形式存在于基体中,这样以少量的用量就可以达到大量的纤维才能得到的增强效果,同时保持基体原有的冲击性能和加工性能,得到高强高模、加工性良好的新型复合材料。分子复合的微区尺寸较一般的纳米复合材料小,是更精细结构的纳米复合材料。为了最大限度地发挥复合效果,达到接近分子水平的分散程度,一般采用溶液共混共沉淀的方法制备分子复合材料。分子复合材料作为结构材料的应用和发展主要受到制备方法限制,不仅需要适当的共溶剂,而且只有在溶液浓度小于临界浓度不发生相分离时,才能达到预期效果,因此分子复合的研究方向应着重在功能材料方面。

Helminek等用聚苯并噻唑(PBT)作增强剂与聚苯并咪唑(ABPBI)基体复合成功地制备了模量

62Gpa,并耐550℃高温的超高性能分子复合材料,其综合性能超过铝合金,而密度仅为铝合金一半,有望作为航空航天材料。

Niwa等以PVC为基体,用电化学合成法获得了PPB/PVC分子复合材料膜,其导电率在 10^{-1} - 10^5 s \cdot cm $^{-1}$ 之间^[57]。日本学者绪光将10%的2-苯基-4-羟基苯甲酸(PPHB)、对羟基苯甲酸(PHB)溶解于SB、SIS中,然后使之聚合,得到耐高温的分子复合材料,其强度、弹性模量显著提高。

近年来,在聚合物分子复合材料领域研究最成功的课题组之一是美国阿克隆大学Harris和Cheng领导的课题组及德国汉堡大学Kricheldorf领导的课题组。Harris等人合成了一系列的尼龙6-聚酰亚胺-尼龙6三嵌段共聚物和尼龙6/聚酰亚胺接枝共聚物。通过微观结构分析证明了真正的分子复合材料是可以实现的。Kricheldorf等人通过合成一系列不同结构的芳香族聚酯类液晶聚合物,将这些聚酯液晶聚合物与热塑性树脂(聚己内酯)共混,得到了具有独特形态结构的亲液性共混物(lyotropic blend),仅加入2%-4%(质量)的硬段聚酯液晶,热塑性聚己内酯的模量和强度提高1-2倍。Lyotropic blend的形成机理和稳定化正在进一步研究中,这将是获得分子复合材料的又一新方法。另外,邱显堂等用刚性聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)作增强剂,以尼龙6柔性聚合物为基体合成了聚合物/聚合物分子复合材料。白宗武等用较低分子质量尼龙6作为基体树脂,以芳香族二醛和芳香族二胺原位缩聚形成刚性分子聚合物作为增强剂制备了分子复合材料,这种材料的模量比基体材料可提高50%^[58]。此外,Lindsey等以微量交联的聚乙烯醇(PVA)作基体,用电化学法就地使吡咯单体聚合,形成增强微纤,得到PPY/PVA原位分子复合材料。

4.2 聚合物/溶致性液晶聚合物原位复合材料的制备

原位复合制备聚合物/聚合物纳米复合材料是将热致性液晶聚合物与热塑性树脂进行熔融共混,用挤塑或注塑方法进行加工,加工过程中液晶微区沿外力方面取向形成微纤结构,在熔体冷却时微纤结构被固定下来。但微纤所引起的增强效果与估计值之间还有一定差距,还可以使刚性分子链溶解在柔性聚合物(或其单体)中,并且均匀地分散在聚合物基体中形成

原位分子复合材料,这种方法又称为原位聚合法。这里要注意的是,根据纳米材料当前的定义,只有当形成的微纤直径小于100nm时,该原位复合材料才能归属于纳米材料的范畴内。从目前发展情况来看,原位复合材料的发展前景不如原来估计的那样乐观,主要原因是微纤所起的增强效果有限。

4.3 纳米级聚合物微纤/聚合物复合材料的制备

可以利用模板聚合,将纳米级尺寸微孔的聚合物浸入另一种单体的氧化剂中,使单体溶胀于纳米微孔中,用一定的引发剂或一定的聚合方法使单体在微孔中形成微纤或中空的纳米管,从而形成增强的纳米级聚合物微纤/聚合物复合材料。早期,有文献报道将导电聚合物微纤嵌入无机物纳米孔道中合成聚苯胺微纤/硅铝酸盐功能纳米复合材料。它是采用模板聚合的方法在真空条件下使苯胺吸附于多孔的硅铝酸盐孔道中,再浸入氧化剂溶液中,苯胺在孔道中聚合形成微纤。基于同样的原理,关于聚合物纳米微纤/聚合物的合成目前已有文献报道^[9]。它利用模板聚合,将有纳米级尺寸微孔的某种聚合物薄膜浸入另一种单体和氧化剂溶液中,单体在微孔中聚合形成微纤或中空的纳米管。

纳米复合材料自问世以来,以其独特的结构和性能引起人们越来越多的重视,许多科研工作者开始从事纳米复合材料微观结构的研究,试图建立纳米复合材料微观结构与性能的联系,但纳米复合材料作为一个崭新的研究领域,对其研究可以说仍处于起步阶段,还需进一步加强。如何实现对纳米粒子的尺寸、形态及分布的控制,得到性能符合设计要求的纳米复合材料,是使纳米复合材料得到全面发展和应用的关键。此外,纳米复合材料的制备方法还不够成熟,开发新的制备方法将使纳米复合材料的潜力得以进一步发挥,应用领域进一步扩大。

参考文献

- 1 丁子上,翁文剑.硅酸盐学报,1993,21(5):443
- 2 鲁圣国,张良莹,姚熹等.硅酸盐学报,1997,25(3):275
- 3 梁玉平.材料工程,1994,(6):2
- 4 Linhong Gao. Journal of Materials science letters.1996,15:849
- 5 伊藤正.固体物理(日).1989,24:123
- 6 高濂生,王宏志,洪金生等.无机材料学报,1999,14(1):55
- 7 张汝冰,李凤生.火炸药学报,1999,22(1):45
- 8 陈学刚,宋怀河,陈晓红等.材料研究学报,2002,16(2):146
- 9 Gabrielson L,Edirisinghe M. J Mater Sci Lett.1996,15:1105
- 10 王丽萍,洪广言.功能材料,1998,29(4):243
- 11 曹立新,袁迅道等.应用化学,1998,15(3):1
- 12 王世敏,常俊丽,张刚升等.材料导报,1999,13(3):49
- 13 Novak B M, Ellsworth M, Wallow T et al. Polym Prepr, 1990,31:698
- 14 Huang H H, Wilkes G L, Carlson J G. Polymer, 1989,30:2001
- 15 陈艳,王新宇,高宗明等.高分子学报,1997,(1):73
- 16 Suzuki F, Onozato K. J Appl Polym Sci, 1990,39:371
- 17 刘柱霞,孙多先,洪广言等.应用化学,2003,20(3):266
- 18 童昕,唐涛,朱宁等.高等学校化学学报,2002,23(2):906
- 19 Schmidt H. J Non-Cryst Solids, 1989,112:419
- 20 赵竹第,高宗明,欧玉春等.高分子学报,1996,(2):228
- 21 张隽,罗胜成,桂琳琳等.物理化学学报,1996,(12):289
- 22 Ellsworth M W, Novak B M. J Am Chem Soc, 1991,113:2756
- 23 邓辉,施冬梅,杜仕国等.现代化工,2000,20(11):62
- 24 王家俊,益小苏.材料导报,1999,13(3):54
- 25 Usudi A et al. J Mater Res, 1993, 8(5): 1179
- 26 郭存悦,马志,张明革等.科学通报,2002,47(7):519
- 27 廖明义,朱结东,张春庄等.合成橡胶工业,2002,25(3):176
- 28 Kojima Y et al. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 683
- 29 Vaia R A et al. Chem Mater Res, 1993, 5: 1694
- 30 马晓燕,鹿海军,朱光明等.西北工业大学学报,2003,21(1):118
- 31 郝凌云,周勇.稀有金属材料与工程,2001,30(2):138
- 32 徐国财,邢宏龙,闽凡飞等.涂料工业,1999,29(7):3
- 33 徐国财,马家举,邢宏龙等.应用化学,2000,17(4):450
- 34 王铀,沈静妹.化工新型材料,1998,(1):8-12
- 35 Akkava J A, Kaplan D L. Chem Mater, 1997, 9: 1342
- 36 Armes S P, Maeda S, Gill M. Polym Mater Sci Eng, 1993, 70:352
- 37 Armes S P, Maeda S. Polym Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 1994, 35: 217
- 38 Gonsalves K E, Chen X H. Polym Mater Sci Eng, 1995, 73:285
- 39 Gonsalves K E, Chen X H. Polym Mater Sci Eng, 1994, 71:512
- 40 Gao M Y, Yang Y, Yan G B, et al. J Chem Soc. Chem Commun, 1994, 7: 2779
- 41 Miller M, Synthetic Metals, 1991, 41-43: 1159
- 42 Wang Y, Suna A, Mahler W et al. J Chem Phys, 1987, 87:

- 7315
- 43 Mahler W. Inorg Chem, 1988, 27: 435
- 44 Bordayo C, Davis S V, Moore R B. Chem Mater, 1995, 7: 192
- 45 Shao P L, Mauritz K A, Moore R B. Chem Mater, 1995, 7L 192
- 46 Mauritz K A, Stefanithis I D, Davis S V, et al. J Appl Poly Sci, 1995, 367: 417
- 47 Krishnan M, White J R, Fox M A et al. J Am Chem Soc, 1983, 105: 7002
- 48 Mau A W A, Huang C B, Kakuta Net al. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6537
- 49 Watkins J J, McCarthy T J. Polym Mater Sci Eng, 1995, 73: 158
- 50 Wang Y, Herron N. Chem Phys Lett, 1992, 200: 71
- 51 Zhao X K, Xu S, Fendler J H. J Phys Chem, 1990, 94: 2573
- 52 Gao M Y, Peng X G, Shem J C. Thin Solid Films, 1994, 248: 106
- 53 Zhao X K, Fendler J H. J Phys Chem, 1990, 94:3384
- 54 Fendler J H, Chem Rev, 1987, 87: 877
- 55 蒋殿录, 翁永良, 童汝亭等. 物理化学学报, 1999, (1):69
- 56 邓建国. 材料导报, 2000, 14(3):56~57, 73
- 57 Niwa O. J. Chem Commun, 1984: 817
- 58 白宗武, 冯威, 金日光等. 高分子通报, 1997, (1):37
- 59 Charles R Martin. Chem Mater, 1996, 8: 1739

PREPARATION TECHNOLOGY AND RESEARCH DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE

Zhu Qiyong

(Huainan Teachers College, 232001)

Abstract

The current preparation technology and research development of nanocomposite are introduced, and the development prospect of this technology has been forecasted.

Keywords: nanocomposite, preparation, development

Received date: Sep. 21, 2004

About the author: Zhu Qiyong, male, Lecturer

(上接第 61 页)

FORMULA DESIGN FOR BODY AND GLAZE OF ONCE FAST-FIRED GLAZED TILE AND THEIR PROPERTIES

Xu Yan Gao Yachun Li Meixia

(School of Light Industry, Hebei University of Science & Technology, Tangshan: 063020)

Abstract

In this research, optimum formulas for the body and glaze of once fast-fired glazed tile was obtained by making reference to their empirical recipes, conducting orthogonal experiments, using analytic instruments like SEM, rationalizing the choice of raw materials and adjusting the mol ratios of Al_2O_3 , K_2O and Na_2O . The glazing quality was greatly improved after the firing process adopted a "intensifying ladder" effectively combining slow fire and fast fire. The survey of DTA, ECA and SEM for the glazed tile's body and glaze revealed desired consistency in their thermal expansion coefficients, good mutual adaptability, well-controlled glazing quality with high glossiness and little blistering.

Keywords: glazed tile, once fire, formula of glaze and body, property of glaze and body

Received date: Sep. 11, 2004

About the author: Xu Yan, female, Master