

聚合物基无机纳米复合材料的制备方法

Ⅱ. 直接分散法和同时形成法

生 瑜^{1,2}, 朱德钦², 陈建定¹

(1. 华东理工大学材料工程学院, 教育部超细材料制备与应用重点实验室, 上海 200237

2. 福建师范大学高分子研究所, 福州 350007)

摘要: 聚合物基无机纳米复合材料制备的关键问题是无机纳米粒子在聚合物基体中保持其纳米尺度的分散, 本文主要讨论直接分散法、同时形成法制备聚合物基无机纳米复合材料的基本原理和技术要点。

关键词: 纳米复合材料; 有机-无机复合; 直接分散法; 同时形成法

在前文^[1]中总结了聚合物基无机纳米复合材料的复合形式和制备方法, 并对原位生成法的原理和方法作了详细介绍, 在本篇中将对直接分散法和同时形成法制备聚合物基无机纳米复合材料的原理和方法进行讨论。

1 直接分散法

所谓直接分散法是指先通过一定的方法制得纳米颗粒, 然后将纳米颗粒与聚合物组分(单体或聚合物)通过适当方法制得聚合物基无机纳米复合材料。这种方法是制备聚合物基无机纳米复合材料的方法中适用面最广的一种, 大多数纳米颗粒都可以通过此方法制备成相应的聚合物基纳米复合材料, 其基本流程如下。

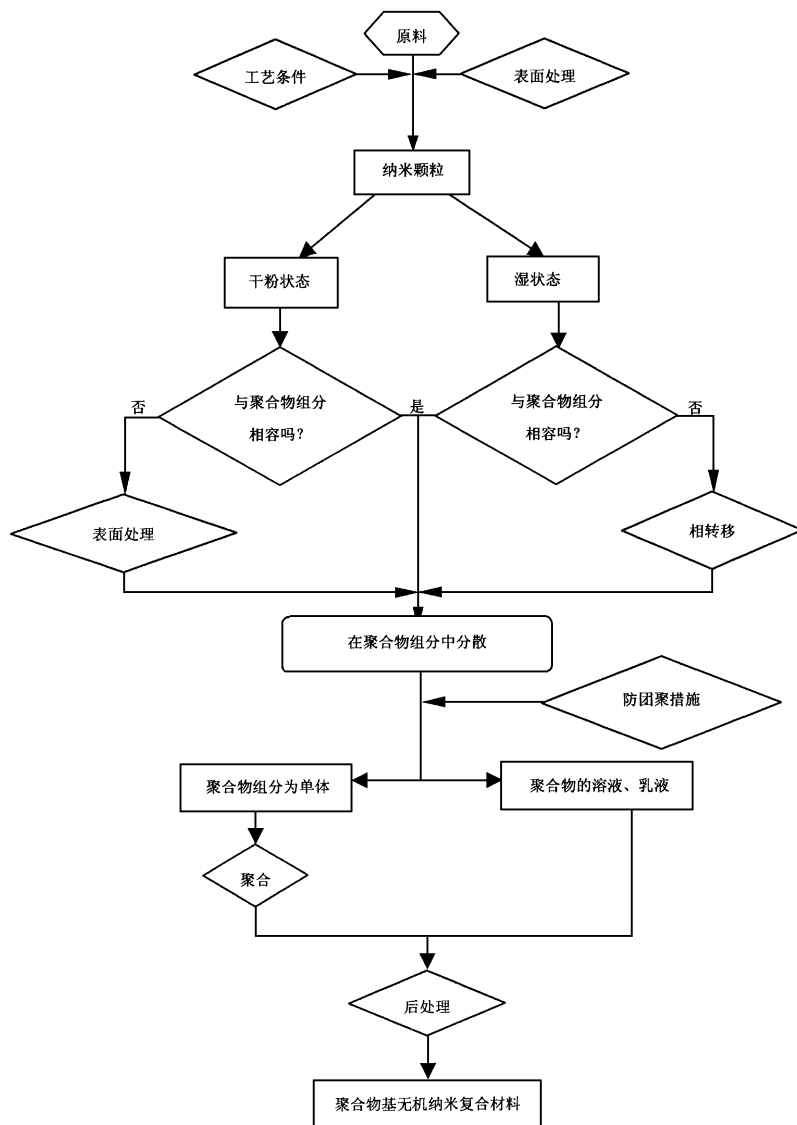
1.1 纳米粒子的制备方法简介

直接分散法是先制备纳米颗粒, 然后再制得其聚合物基纳米复合材料。因此有必要对纳米颗粒的制备方法作一简单介绍。

纳米粒子的制造是纳米材料学研究中的一项重要内容, 它涉及材料、物理、化学、化学工程等多门学科, 是一门边缘科学技术。常用的制备方法^[2]有气相法、液相法, 亦有直接使用高能机械球磨直接粉碎的固相法。气相法主要有低压气体中蒸发法(气体冷凝法)、活性氢-熔融金属反应、溅射法、流动液面真空蒸镀法、通电加热蒸发法、混合等离子法、激光诱导化学气相沉积(LICVD)、化学蒸发冷凝法(CVC)、爆炸丝法。液相法有沉淀法、喷雾水解法、水热法(高温水解法)、溶剂挥发分解法、溶胶-凝胶法(胶体化学法)。

以上这些制备方法若按有无化学反应, 又可分为物理法和化学法。物理法通常需要诸如高温、高压或高真空的条件, 导致高能耗和高成本, 且尺寸可控性差, 化学方法工艺简单方便, 许多方法条件相当温和, 是目前用得较多的制备手段。化学法按分散介质种类来分有气相法、液相法和固相法。化学气相法的介质可以是惰性气体和反应性气体, 它是以气体为原料, 通过反应成为物质的基

作者简介: 生瑜(1966年—), 男, 江苏泰兴人, 福建师范大学高分子研究所副研究员, 现在华东理工大学材料工程学院攻读博士学位。主要研究方向: 烷氧金属有机高分子、阻燃高分子材料、纳米复合材料。



本离子,使其凝结成晶核,在加热区内长大成颗粒,再进入低温区停止生长而得,是目前制备纳米材料的最有效途径之一。如激光诱导化学气相沉积(LICVD),化学蒸发冷凝法(CVC)。化学液相法的液体介质通常为水,有时也可为醇、醚、烃等有机溶剂,通过液相合成产物组分含量可以精确控制。主要方法有沉淀法、水热法、喷雾水解法和溶胶-凝胶法。在化学液相法中,纳米颗粒的团聚原因及其防止措施是研究重点之一^[3,4]。固相法的介质则有玻璃、沸石、氧化锆和多孔硅^[5]。

探索新的纳米颗粒的合成方法一直进行着,如反相胶束法(reversed micelles)^[6~11]。反相胶束是表面活性剂分散在有机溶剂中而形成的球形聚集体,表面活性剂的亲水端向内,形成一亲水性的内核。这种聚集体在有水和无水的情况下均能形成,但在有水存在时,因水在反相胶束中的增溶作用形成体积较大的表面活性剂的聚集体。当水与表面活性剂的摩尔比在 15 以下时,这种聚集体常称之为反相胶束;而当两者之比大于 15 时,称之为微乳液状液(microemulsions)。由于乳液中的分散相

的尺寸一般在纳米范围内,因此分散在非极性溶剂中的反相胶束中包含有水核,其大小为纳米尺度,而且水核的大小可以很方便地调节。如在以异辛烷为连续介质,双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)为表面活性剂的异辛烷/AOT/水的三元体系中形成的反相胶束中的水核半径 R_w 与水的含量 W 成正比,即 $R_w(?) = 1.5W^{[12]}$ 。这种烃类溶剂/AOT/水的三元体系有很多优点,可以以反相胶束作为“微反应器”,通过溶解在连续相中的反应物(如金属烷氧化合物)的扩散作用,使亲水性的无机粒子在其中反应生长,从而制备单分散性的纳米粒子。避免了传统液相法因制备纳米粒子时成核、生长、沉淀等过程的不可控制性而得到粒子颗粒度大且分布宽的缺点。反相胶束和微乳状液技术的另一个特点是根据其相图中的位置,微乳状液可以形成球形、圆柱形、片层形等各种结构,从而不仅可以控制纳米粒子的大小,又可以控制粒子的形状。在制备纳米颗粒的过程中,有效地控制纳米颗粒的粒径及其分布,对制备聚合物基无机纳米复合材料是至关重要的,因为颗粒的粒径及其均一性对纳米复合材料的功性质如非线性光学性质有着重要的影响^[13,14]。在液相介质中常使用稳定剂(stabilizing agents)或封端剂(capping agents)来调节颗粒大小。多聚磷酸脂和硫醇是最常用的稳定剂。多聚磷酸脂^[15,16]一般由15个磷酸脂的单元所组成,它能很牢固地结合在金属粒子的表面,抑制活性生长点,造成粒子生长速度下降,同时因排斥和空间位阻效应以防止粒子间的团聚。硫醇^[11,13,17~21]也可以吸附在粒子的表面而终止粒子的生长,在某些反应中硫醇能与一些离子如 S^{2-} 、 Se^{2-} 存在竞争,从而控制粒径,同时硫醇亦可以作为表面活性剂降低粒子的表面能,阻止粒子间的团聚发生。

1.2 直接分散法策略及制备的关键技术

既然纳米颗粒存在着很强的团聚趋势,而且一旦发生团聚是不能在常规的加工方法中重新获得纳米尺度的分布,因此直接分散法中的首要问题是如何保持颗粒的纳米尺度,同时能在聚合物组分中均匀分散而制备符合要求的聚合物基无机纳米复合材料。

直接分散法制备聚合物基无机纳米复合材料主要分为:(1)纳米颗粒分散在聚合物中,聚合物可以是溶液^[22~26]或熔体^[27],也可以将纳米颗粒直接和聚合物粉体用机械方法分散制得^[28];(2)纳米颗粒也可以分散在单体中,然后进行本体聚合^[29~31]、乳液聚合^[31~34]、氧化聚合^[35~49]和缩聚^[50,51]。

用本方法制备聚合物基无机纳米复合材料时,一般纳米颗粒以两种形式提供,干粉状态和湿状态(主要是分散在适当的介质中),气相法制备的纳米颗粒一般是以干粉状态提供,而液相法制备的纳米颗粒可以通过干燥而成干粉状态,也可以分散于适当的分散介质中以湿状态提供,特别是一些在空气中极易被氧化的金属纳米颗粒,必须保存在适当的介质中。

对于干燥粉状的纳米颗粒,存在着在制备介质中重新分配的问题;而对于湿状态下的纳米粒子,若其分散介质恰好为制备聚合物基无机纳米复合材料的介质时,如聚合物的溶剂或单体,则可通过纳米颗粒与聚合物的溶液或单体混合而顺利地重新分散。在一般情况下,纳米颗粒的分散介质为水,当聚合物组分也是水溶性的时,如文献[24]中用四氯金酸盐和柠檬酸反应制得胶体金,可直接分散在聚乙烯醇的水溶液中制得纳米复合材料。但在大多数的情况下,两者的分散介质的极性不同,则存在纳米颗粒从一种分散介质中(一般为水)转移到另外一种分散介质中(一般为有机溶剂或单体)的所谓相转移问题。如文献[23]Dirix 等人在合成银纳米颗粒时,就采用相转移剂四辛基溴化胺,将溶于水中的还原剂 $NaBH_4$ 转移到甲苯溶液中,与溶于甲苯中的 CF_3COOAg 反应,并采用了十二硫醇作为表面改性剂得到了甲苯分散的 4.5nm 的银颗粒。若介质和表面改性剂选择不当,则会使纳米粒子团聚而导致制造失败。所以纳米颗粒的相转移和重新分散是直接分散法制备聚合物基无机纳米复合材料时必须解决的两个关键问题。

超细颗粒在介质中的分散过程通常包括以下三个步骤^[52]:(1)超细颗粒在介质中润湿;(2)团

聚体在机械力的作用下被打开成独立的原生粒子或较小的团聚体;(3)将原生粒子或较小的团聚体稳定,防止再发生团聚。

洁净固体表面的润湿过程是固/气界面的消失和固/液界面的形成的过程,润湿通常会放出热量,这种热量称为润湿热。润湿热越大,纳米颗粒越易在介质中分散。影响润湿热的因素很多,如:固体与液体的性质,形成固液界面时的相互作用,固体颗粒的细度,固体或液体中杂质等。固体与液体极性相似时,润湿过程中的润湿热大。固体颗粒的细度对润湿热也有很大的影响,超细颗粒具有较高的比表面能,常使得润湿过程需吸热才能进行。

从固体在液体介质中分散的影响因素,可以看出为什么不能用常规的加工方法制备聚合物基无机纳米复合材料的原因。制备聚合物基无机纳米复合材料过程所采用的分散介质可以为单体、有机溶剂,或为聚合物的溶液、熔体,大多为憎水性的非极性介质,而无机、金属颗粒则为亲水性的强极性表面,与介质的极性相差很大,润湿热很小,两者的润湿过程不能自发的进行,需要相当大的外界推动力才行。特别是当无机、金属颗粒达到纳米尺度时,这种润湿过程变得更为困难。

为了使纳米颗粒能被分散介质润湿,达到在聚合物基体中均匀分散的目的,一般需对纳米颗粒表面进行改性处理,以降低其表面能。常用的改性剂一般为表面活性剂、偶联剂,如双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)^[22]、柠檬酸钠^[49]、十二硫醇^[24]、硅烷偶联剂^[28,32]、钛酸酯偶联剂^[27],通过表面活性剂、偶联剂的处理,降低了纳米颗粒表面极性,提高了纳米颗粒与高聚物基体的相容性,防止了纳米颗粒的团聚,效果良好。其它改性方法是在纳米颗粒表面引入可以与聚合物或单体反应的成分,如张晔^[30]等直接在聚合物组分——甲基丙烯酸甲酯中合成纳米溶胶,用具有不饱和双键的油酸作为表面改性剂,再将溶胶自由基引发聚合制成了纳米TiO₂粒子/聚甲基丙烯酸甲酯均匀分散体系,体系中溶胶的浓度 $\leq 0.032\%$ (mol)时,粒径为5~30nm,浓度 $\geq 0.032\%$ (mol),粒径分别为5~30nm和50—180nm两部分。再如欧玉春^[31]用羟基丙烯酸处理二氧化硅后,将其分散在甲基丙烯酸甲酯中进行本体聚合,制得聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅纳米复合材料。尽管二氧化硅纳米颗粒的起始粒径为16nm,聚合后的分散相粒径为130nm,纳米颗粒有所团聚,但二氧化硅在复合材料基体中分散均匀,界面粘结良好。除了用表面活性剂进行表面处理外,可以利用纳米颗粒的特性如酸性,与碱性的聚合物组分实现润湿复合。这些研究有二氧化硅、二氧化锡等纳米颗粒与苯胺^[36,43]、吡咯^[37~43]、4-乙炔吡啶^[35]在水溶液中进行氧化聚合,形成以纳米颗粒为核聚合物包在外层的纳米复合材料。

所有的粉末都是由一次粒子和它们的团聚体组成^[3]。一次粒子由晶粒构成,晶粒可以是单晶,也可以是多晶,具有较低的或没有多孔性。团聚体即二次粒子,为一次粒子形成“相互联系的孔的网络”,团聚体可以用湿法筛分法重新分散的“软团聚”,也可以是用湿法筛分法不能重新分散开来的“硬团聚”。在制备纳米粒子和聚合物基无机纳米复合材料的过程中,不可避免的会发生粒子的团聚,因此除了使用适当的表面处理剂减缓这一趋势,使它们即使产生了团聚,也属于是可以重新分散的软团聚,在制备过程中还必须采用高效分散机械促使纳米微粒在高粘弹性的聚合物基体中的分散。

纳米颗粒的表面改性在纳米颗粒制造时通常采用,在制备聚合物基无机纳米复合材料过程中也常要采用。分散效果较好的表面改性剂是高分子型超分散剂^[53~56]。目前成功地改性达到理想分散效果的表面改性剂已有不少,但多数属于商业机密,文献不予报道。

总之,用直接分散法制备聚合物基无机纳米复合材料的关键技术是纳米颗粒在聚合物基体中的呈纳米尺度的均匀分散。实际上纳米颗粒在介质中分散的三个步骤中最主要的内容是防止纳米

颗粒团聚的表面改性措施问题。

2 同时形成法

同时形成法指作为分散相的纳米颗粒和作为基体的聚合物是在制备的同一过程中生成的,但纳米颗粒是在单体聚合时优先形成的。与直接分散法预先制得无机纳米颗粒然后再在单体中分散、聚合有所不同。本方法实例不多,但有其特点。

Nakao^[57,58]、Naohisa^[59]分别用此方法合成了含有钯、铂、银、金纳米颗粒的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的纳米复合材料。如在 Naohisa 一文中,以自由基引发剂 AIBN 引发溶有三氟乙酸银的甲基丙烯酸甲酯进行自由基聚合,再在 120℃ 下通过适当时间热处理得到了 Ag/PMMA 的纳米复合材料。纳米银的颗粒粒径在 3~10nm。而在同样的反应物组成下,先聚合甲基丙烯酸甲酯然后将聚甲基丙烯酸甲酯和三氟乙酸银、AIBN 在甲苯中混合均匀,浇膜后在 120℃ 下热处理,在聚合物中却得不到银纳米颗粒。此外对聚甲基丙烯酸甲酯聚合过程动力学研究表明:在一定 AIBN 浓度下,体系中三氟乙酸银的浓度含量越高,聚合反应的诱导期就越长,而诱导期结束以后,甲基丙烯酸甲酯的聚合速率则不受三氟乙酸银的影响。因此可以推论:增长的聚合物自由基是银离子还原的主要化学种。在此方法中纳米银颗粒的形成过程是:银离子首先被聚合过程中增长的聚合物链自由基还原成金属银,然后以此为晶核形成大的银颗粒,这些银颗粒在热处理过程中扩散形成纳米银颗粒(3~10nm)。

3 结语

纳米科学技术将成为 21 世纪科学的前沿和主导科学,目前它正处于基础研究阶段,是物理、化学、生物、材料、电子等多学科交叉汇合点。纳米材料科学技术研究总的发展趋势是以纳米材料为中心,其高层次发展是纳米体系物理以及与其密切相关的纳米高科技应用;其普及层次发展是派生出纳米材料工程及其相关的应用领域。聚合物基纳米复合材料则属于纳米材料工程,- Z

vi 19. II. ⊙Z (12) 、 、
| ☳ ☳カ , II 』 ☳ 。 ⊙
テ 、 - , ② 』 : - * ^ - 。
⇒ :

[1] ⊖ ,レ , . τ ,2001,(4);9.
[2] ⊖ , . — ☳ . :☳ = ~,1997.
[3] ⊖ . Y₂O₃ τ テ バ ☳ テ . | : ,1999.
[4] ⊖ 13 , . ,1998,12(2);11.
[5] ⊖Wang Y, Herron N. J Phys Chem, 1987, 91;257.
[6] ⊖Yoshida M, Lal M, Deepak Kumar N, et al. J Mater Sci, 1997, 32;4047.
[7] ⊖Lianos P, Thomas J K. J Colloid Interface Sci, 1986, 117(2);505.
[8] ⊖Watzke H J, Fendler J H. J Phys Chem, 1987, 91;854.
[9] ⊖Kortan A R, Hull R, Opila R L, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112;1327.
[10] ⊖Koper G J M, Sagen W F C, Smeets J, et al. J. Phys. Chem., 1995, 99, 13291.

[11] ⊖ Steigerwald M L, Alivisatos A P, Gibson J M, et al · J Am Chem Soc, 1988, 110, 3046.

[12] ⊖ Petit C, Lixon P, Pileni M P · J Phys Chem, 1990, 94, 1598.

[13] ⊖ Alivisatos A P, Harris A L, Levinos N J, et al · J Chem Phys, 1988, 89(7), 4001.

[14] ⊖ Kyrianiidou-Leodidou T, Caseri W, Suter U W · J Phys Chem, 1994, 98, 8992.

[15] ⊖ Henglein A · Chem Rev, 1989, 89, 1861.

[16] ⊖ Weller H · Angew Chem Int Ed Engl, 1993, 32, 41.

[17] ⊖ Nosaka Y, Yamaguchi K, Miyama H, et al · Chem Lett, 1988, 605.

[18] ⊖ Swayambunathan V, Hayes D, Schmidt K H, et al · J Am Chem Soc, 1990, 112, 3831.

[19] ⊖ Nosaka Y, Ohta N, Fukuyama T, et al · J Colloid Interface Sci, 1993, 155, 23.

[20] ⊖ Fischer C H, Henglein A · J Phys Chem, 1989, 93, 5578.

[21] ⊖ Herron N, Wang Y, Eckert H · J Am Chem Soc, 1990, 112, 1322.

[22] ⊖ Yoshida M, Lai M, Deepark Kumar N, et al · J Mater Sci, 1997, 32, 4047.

[23] ⊖ Dirix Y, Bastiaansen C, Caseri W, et al · Adv Mater, 1999, 11(3), 223.

[24] ⊖ Bastiaansen C, Caseri W, Parribere C, et al · Chimia, 1998, 52(10), 591.

[25] ⊖ Baraton M, Merhari L, Wang J Z, et al · Nanotechnology, 1998, (9), 356.

[26] ⊖ Majetich S A, Carter A C · J Phys Chem, 1993, 97, 8727.

[27] ⊖ , 「 ⑤, イ , . ㄣ > , 1997, (3), 106.

[28] ⊖ ⑤, ㄨ , . ㄣ vi 19, 1998, 26(1), 1.

[29] ⊖ , ++ . ⑤⊕ . τ ㄣ (七) , 1994, (4), 69.

[30] ⊖ づ , ㄨ , . , 1998, 12(3), 291.

[31] ⊖ ⊕ I , O , . τ , 1997, (2), 199.

[32] ⊖ Bourgeat-Lami E, Lang J · J Colloid Interface Sci, 1998, 197, 293.

[33] ⊖ ⑤, , ++ , . τ ㄣ (七) , 1995, 11(6), 49.

[34] ⊖ ② , VII . ⑫ vi 19. = ㄣ || .

[35] ⊖ Barthet C, Hickey A J, Cairns D B, et al · Adv Mater, 1999, 11(5), 408.

[36] ⊖ Gill M, Mykytiuk J, Amnes S P, et al · J Chem Soc · Chem Commun, 1992, 108.

[37] ⊖ Maeda S, Amnes S P · J Colloid Interface Sci, 1999, 159, 257.

[38] ⊖ Maeda S, Amnes S P · Chem Mater, 1995, 7, 171.

[39] ⊖ Maeda S, Gill M, Amnes S P, et al · Langmuir, 1995, 11, 1899.

[40] ⊖ Butterworth M B, Corradi R, Johal J, et al · J Colloid Interface Sci, 1995, 174, 510.

[41] ⊖ Amnes S P, Maeda S, Gill M · Polym Mater Sci Eng, 1993, 70, 352.

[42] ⊖ , づ , , . ガ ㄣ , 1998, 15(2), 52.

[43] ⊖ Neoh K G, Tan K K, Goh P L, et al · Polymer, 1999, 40, 887.

[44] ⊖ Ray S S, Biswas M · Mater Res Bull, 1998, 33(4), 533.

[45] ⊖ Bhattacharya A, Ganguly K M, De A, et al · Mater Res Bull, 1996, 31, 527.

[46] ⊖ Amnes S P, Gottesfeld S, Beery J G, et al · Polymer, 1991, 32(13), 2325.

[47] ⊖ Maeda S, Amnes S P · Synth Met, 1995, 73, 151.

[48] ⊖ Flitton R, Johal J, Maeda S, et al · J Colloid Interface Sci, 1995, 173, 135.

[49] ⊖ Marinakos S M, Shultz D A, Feldheim D L · Adv Mater, 1999, 11(1), 34.

[50] ⊖ Gonsalves K E, Chen X H · Polym Mater Sci Eng, 1994, 71, 512.

[51] ⊖ Gonsalves K E, Chen X H · Polym Mater Sci Eng, 1995, 73, 285.

[52] ⊖ ㄣ , , , . , 1995, (5), 13.

[53] ⊖ Simms J A, Spinelli H J · J Coating Tech, 1987, 59(752), 125.

[54] ⊖ Hashiba M, Okamoto H, Nurishi Y, et al · J Mater Sci, 1989, 24, 873.

[55] ⊖ Janardhan R, Kannan M V K, et al · J Coating Tech, 1990, 62(788), 69.

- [26] ⊖ Schwarz H H, Richau K, Apostel R. *Macromol Symp*, 1997, 126, 95.
 [27] ⊖ Nam S Y, Lee Y M. *Journal of Membrane Science*, 1999, 157, 63.
 [28] ⊖ Lee Y M, Oh B K. *Journal of Membrane Science*, 1993, 85, 13.
 [29] ⊖ Oh B K, Wang W J, Lee Y M. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59, 227.
 [30] ⊖ Lee Y M, Oh B K. *Journal of Membrane Science*, 1996, 113, 183.
 [31] ⊖ Lee Y M, Oh B K. *Macromol Symp*, 1997, 118, 425.

Polyelectrolyte Membranes for Pervaporation

ZOU Jian, SUN Ben-hui, CHEN Cui-xian

(1. *College of Material Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing* ⊖ 100029, *China*;
 2. *Department of Chemical engineering, Tsinghua University, Beijing* 100084, *China*)

Abstract: In this present paper, the development of polyelectrolyte pervaporation membranes was reviewed. Definitions, characters, and preparations of polyelectrolyte and polyelectrolyte complex were covered. Preparations and separation performances of some important polyelectrolyte membranes developed in recent years were introduced in more details.

Key words: Polyelectrolyte; Polyelectrolyte complex; Pervaporation; Membrane material

(上接第 12 页)

- [56] ⊖ Kalvanasundaram K, Borgarello E, Duonghong D, et al. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1981, 20, 987.
 [57] ⊖ Nakao Y. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, 826.
 [58] ⊖ Nakao Y. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 171, 386.
 [59] ⊖ Naohisa Y. *Chem Lett*, 1998, 316(4), 305.

Preparation Strategy of Polymer-based Nanocomposite

SHENG Yu^{1,2}, ZHU De-qin², CHEN Jian-ding¹

(1. *State Key laboratory of Education Ministry on Application and Preparation of Ultrafine Materials, Department of Material Science and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237;
 2. *Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou* 350007)

Abstract: Keeping the dispersion state of inorganic nanoparticles in their primary dimension in the polymer base is the key problem in the preparation of polymer-based nanocomposites. In this series of two reviews, the combination form between inorganic nanoparticles and polymer base and preparation method of polymer-based nanocomposites are sorted. The fundamental principle and key techniques of direct dispersion method and simultaneous formation method are discussed in this review.

Key words: Nanocomposite, Organic-inorganic composite, Direct dispersion method, Simultaneous formation method