

高分子复合材料微加工

张成亮, 杨振忠*

(中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 高分子纳米复合是深入理解高分子链结构和宏观性能的关键, 直接影响着复合材料向尺寸微小化、控制精细化、复合功能化和系统集成化方向发展的进程, 涉及了高分子复合材料微加工中的诸多问题, 其中多组分多尺度空间分布和形态精细控制的物理与化学是两个关键科学问题。自 2000 年起, 我们围绕这两个关键问题展开系列研究, 主要面向复杂性复合颗粒和纳米孔复合膜两种典型形态结构, 发展了模板合成微加工方法, 实现对宏观形态的有效控制, 并且通过软物质(高分子凝胶和嵌段共聚物)特殊作用诱导组分定位生长控制微结构, 系统研究其物理与化学问题, 发展了多组分多尺度空间分布高效精确调控的方法, 同时实现了组分的空间分布和形态控制。

关键词: 高分子复合材料; 微加工; 微结构; 形状

引言

多尺度微结构和宏观形态控制是多相多组分高分子复合材料研究中的重要问题之一, 精确控制复合体系的多层次结构和复合空间位点, 一方面是联系高分子链结构和宏观性质的关键桥梁和决定步骤, 直接影响复合材料功能集成以及智能化的发展态势和进程; 另一方面, 从仿生学角度, 自然界中的病毒、细胞和花粉等就是这样一类材料, 其特征为: (1) 具有能够装载功能物质的空腔; (2) 壳层具有孔通道, 能够选择性在内外环境进行物质传输; (3) 外表面具有靶向识别增强作用的微突结构。

因此, 我们围绕中空结构和孔通道这两种特征结构展开了系统研究工作。目前, 该结构在许多领域展现了重要应用前景, 比如中空微球在光子增强散射、微腔反应器、隔热等方面具有重要意义; 孔材料在反应分离一体化和选择性分离物质等方面具有重要价值。在上述材料的研究中, 如何同时实现多层次结构和组分空间位点精确两种控制是关键问题, 对于材料制备、性能研究和实际应用均具有重要影响。因此, 发展高分子复合材料微加工, 深入研究其中的物理与化学问题, 具有重要意义。

目前, 在复合材料微加工的研究中, 大多只是针对某些特定方面加以研究, 没有综合考虑形态控制和组分空间精确控制, 已成为具有微纳结构的高分子复合材料在实际应用中的瓶颈问题, 亟待发展新方法, 深入研究其物理与化学问题, 以更有效解决如下关键问题: (1) 如何控制中空微球壳体组成、厚度和完整性; (2) 如何在壳体构造敏感通道保证物质可控装载和释放; (3) 如何简化过程并可放量制备, 为全面评价材料综合性能创造条件, 满足实际应用对材料量产要求。

为此, 我们围绕着复杂结构胶体颗粒和纳米孔复合膜两种重要的形态结构进行了深入研究, 提出了软物质(如高分子凝胶和双亲嵌段共聚物)通过特殊作用诱导物质优先定位生长控制微结构和模板合成结合控制宏观形态的基本方法, 揭示了其物理与化学机制, 为微纳结构高分子复合材料的多层次结构控制和复合功能化的设计合成和综合性能研究提供科学指导。该方法具有普适性, 并能放量制备材料, 为其实际应用奠定了物质基础。

收稿: 2011-07-31; 修回: 2011-08-23;

基金项目: 国家自然科学基金(50325313, 50733004, 20720102041);

作者简介: 张成亮(1978—), 男, 助理研究员, 主要从事复杂性胶体材料的制备和性质研究; 杨振忠(1968—), 男, 研究员, 主要从事多相多组份高分子复合材料尤其是高分子功能复合微球、有机/无机复合孔材料的可控制备和性质研究;

* 通讯联系人: E-mail: yangzz@iccas.ac.cn.

1 复合功能中空微球及其阵列体系

中空球顾名思义是指具有空腔的球体,其尺寸范围一般在微米到纳米范围内,壳层可以由有机、无机、金属、金属氧化物材料或者它们的复合物组成。因为空腔结构对光、电、热的特殊作用,使得中空球可以用作隔音材料、隔热保温材料、轻质填料、吸波隐身材料等,这在航空航天等高精尖领域具有重要潜在应用。另外,如果壳层具有可以连接内外环境的孔通道,就可以向空腔内装载各种功能物质,如药物、纳米颗粒等,再通过对壳层表面进行功能化,从而实现功能物质的可控释放^[1~5]。

经过数十年的发展,特别是近十年内,许多制备中空球的方法得到了发展,制得各种尺寸、各种组成的中空球。这些方法主要包括模板法^[6~8]、自组装法^[9~13]、乳液聚合法^[14~17]、喷雾干燥法^[18,19]、水/溶剂热合成法^[20~22]等。其中,模板法特别是基于核壳结构的模板法,是目前制备中空球最有效的方法之一,也是研究最为深入和广泛的一种方法,该方法与层层吸附技术(Layer-by-Layer)相结合取得很大的发展,可广泛制备均一尺寸的、稳定的聚合物、无机物、金属,以及生物大分子中空球。其基本思路为:以各种胶体颗粒为模板,通过表面作用(聚合反应、静电吸附、酸碱作用等)形成核壳结构(core-shell)胶体颗粒,用溶剂或高温烧结除去模板颗粒,即制得中空球。1998年,德国马普所的 M $\ddot{o}$ hwald、Caruso 等在此方面做出里程碑式的工作^[6]:将二维聚电解质逐层沉积的过程成功应用于三维胶体颗粒表面,除去模板胶体颗粒后得到中空球,方法灵活可控,只需改变电解质的种类和沉积层数,即可控制中空球的组成和厚度。随着研究的深入,此方法的普适性得到发展,沉积物除了聚电解质还可拓展到具有电荷的胶体颗粒,如各种功能性的纳米颗粒^[23~25]。虽然 LBL 法的适用范围广,但其缺点也显而易见:由于聚电解质微粒容易絮凝,该方法只能在低浓度下进行;在每一残余在溶液中的聚电解质必须经过反复离心清洗除去,以防止聚电解质微粒的絮凝;要得到所需厚度的球壳必须经过多次沉积过程,处理过程繁琐耗时;另外,静电组装要求所组装物质带电荷。

除了模板法,自组装法也是一种非常重要的制备中空球的方法,其基本思路是:利用双亲性嵌段共聚物在稀溶液中的自组装行为,制备中空球,此过程无需模板,所有过程都是自发行为,只需控制相关因素即可得到所需结构。Eisenberg、Wooley 等在这方面做出了很多重要的工作^[9,26~28],此外,复旦大学江明等针对传统自组装方法的缺点提出一种非常简单高效的思路:利用氢键作用使大分子在选择性溶剂中自组装成胶束,然后通过交联壳以及核壳间的分离,得到空心结构的聚合物中空球。该方法避免了嵌段共聚物的合成和化学方法除核过程,拓展了产物的组成,并简化了制备工艺^[10,11,29~32]。自组装法的缺点在于,对体系的要求严格,微量的杂质就可影响自组装行为,导致产物畸形,而且组装常需要在很稀的浓度条件下进行,因此,无法大规模制备。

1.1 基于实心聚合物模板

由上述分析我们可以知道,目前在多相多组分复合功能中空球的研究中关键问题是对组成/结构的精细控制和批量制备技术。我们从 2000 年以来围绕该关键问题开展了研究,发展了制备中空微球普适性新方法,首次提出了模板合成技术结合高分子凝胶软物质诱导功能物质定位生长新概念,揭示了其物理与化学机制,在国际上具有重要影响,已成为广泛使用的方法。

基本思路如图 1 所示:通过高分子化学反应,在分子微球模板中引入高分子凝胶软物质和相应的官能团,调控凝胶物理化学微环境,制备凝胶核/壳结构(如对聚苯乙烯颗粒进行磺化改性,得到核/壳高分子凝胶颗粒模板),利用高分子凝胶的可渗透性和容易与功能物质复合等特性在凝胶内进行其它组分的定位生长复合(如无机物的溶胶/凝胶过程制备二氧化钛)(见图 2a,b),制备新型有机/无机复合核/壳结构和相应的中空功能微球^[33,34]。与之前报道的层/层组装技术(LBL)相比,此方法只需一步便实现了壳厚和空腔尺寸在整个微球尺寸范围内连续调节,突破了传统方法在空腔尺寸不可控的关键问题,对于研究微腔散射振荡具有重要意义。由于定位生长复合,极大提高了转化产率接近完全,无需纯化分离而使步骤简单。我们系统研究了高分子凝胶诱导功能物质定位生长的物理与化学问题,指出如催化、静电吸附和离子交换等多重作用决定空间精确定位的生长过程机制。充分利用高分子凝胶强响应特性,电场

诱导球壳凝胶微结构涨落并通过溶胶/凝胶过程快速定型得到多孔结构(见图 2c), 提供了制备多孔结构新方法, 在空腔中装载功能物质并可控释放方面具有重要意义。该方法具有普适性, 高分子凝胶种类/微环境可调保证其可与宽泛组成的功能物质进行复合, 中空球的组成可在更宽范围内调节, 如二氧化硅、聚苯胺、金属氧化物等(见图 2d)。该工作发表后, 受到国际同行广泛关注, 目前已成为制备功能复合微球的一种重要基本方法^[3]。以此为基础, 可进一步衍生得到其它新型结构复合微球, 如在 2008 年德国应用化学杂志的 VIP 文章中报道了一例制备表面具有十二个突起的复合微球的方法, 就是我们基本方法的拓展^[35]。

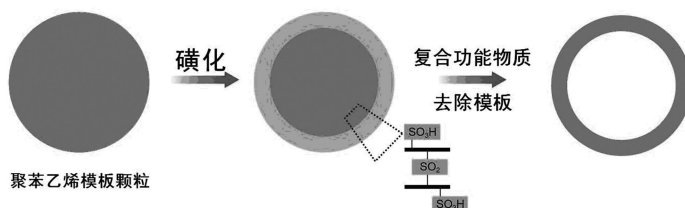


图 1 制备复合功能中空微球示意图

Figure 1 Schematic of the synthesis of composite functional hollow spheres

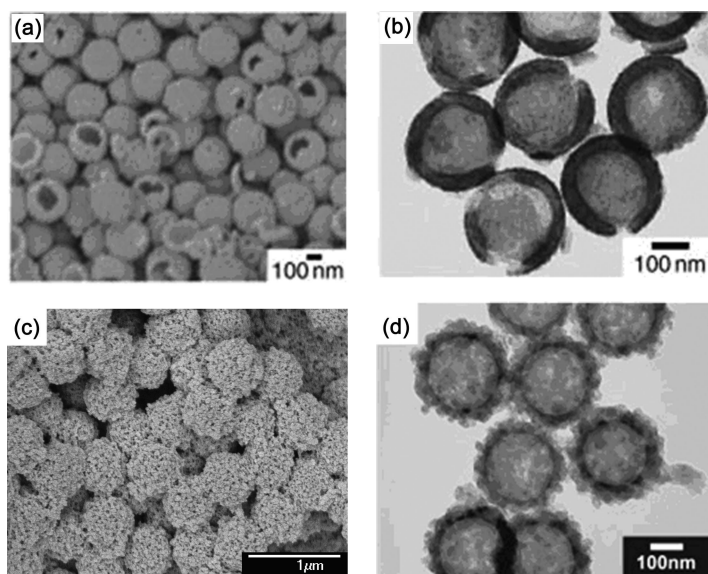


图 2 (a) 二氧化钛中空微球的 SEM 图片^[33]; (b) 二氧化钛中空微球的 TEM 图片^[33];

(c) 二氧化钛中空多孔微球的 SEM 图片^[33]; (d) 聚苯胺/二氧化硅复合中空微球的 TEM 图片^[34]

Figure 2 (a) SEM and (b) TEM images of titania hollow spheres^[33]; (c) SEM image of porous titania hollow spheres^[33]; (d) TEM image of PANi/silica composite hollow spheres^[34]

上述概念可进一步从单个胶体颗粒拓展到三维阵列。单分散聚苯乙烯胶体微粒通过组装有序堆积形成阵列蛋白石结构(opal), 通过磺化改性制备核/壳结构凝胶 opal, 核尺寸和凝胶壳厚在整个微粒尺寸范围内可调。相关工作以封面文章发表^[36]。在凝胶层内原位复合其它物质如聚丙烯酰胺, 即可制备具有 pH 响应特性的 opal 材料^[37], 如果复合二氧化钛, 并除去聚合物模板, 将显著调节带隙行为, 制得二氧化钛中空微球所组成的光子晶体材料(见图 3a)^[38]。进一步利用凝胶的软物质特性, 室温容易操作如压缩形变, 得到扁球阵列, 结合二氧化钛定位溶胶/凝胶过程, 制备了扁球状二氧化钛 opal 材料(见图 3b)^[39]。

1.2 基于聚合物中空微球模板

但是上述方法仍基于核/壳结构传统思路, 在去除核模板过程中产生的渗透压力容易导致壳层破裂或出现孔洞, 破坏了壳层完整性(见图 2a)。为解决该关键问题, 我们提出高分子凝胶中空微球模板原位

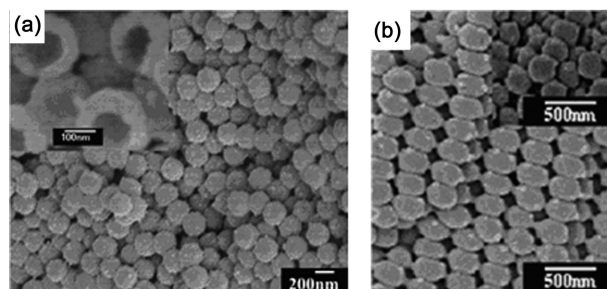


图 3 (a) 二氧化钛中空球 opal 的 SEM 图片^[38]; (b) 扁平二氧化钛 opal 的 SEM 图片^[39]

Figure 3 SEM images of responsive samples; (a) hollow titania spheres opal^[38]; (b) oblate titania opal^[39]

合成复合中空微球基本方法, 无需去除模板便可制得复合中空微球。由于凝胶壳层具有自修复特性, 保证了壳层的封闭性进而保证了复合壳层完整性。关键问题在于制备系列结构稳定的凝胶中空微球。我们发展高分子化学改性衍生复杂性结构高分子凝胶中空微球, 控制其它物质复合的空间位点分布制得复合功能中空微球, 组成与形态可控^[40, 41]。提出两类高分子凝胶中空微球新模板: (1) 类病毒结构: 内表面和通道具有凝胶物质的高分子中空微球 (见图 4a); (2) 对上述高分子中空球进行化学改性得到凝胶/聚合物/凝胶三明治结构中空微球 (见图 4b)。在类病毒结构高分子中空微球模板的内表面/通道/外表面不同位点可分步顺序复合生长物质, 得到多种形态复合中空球如仿病毒和荷叶表面的微突结构的中空微球 (见图 4c)。以三明治结构凝胶中空微球为模板在凝胶中进行物质如二氧化钛的复合生长, 衍生了双层中空微球 (见图 4d), 壳厚和层间距连续可调, 对于拓宽散射光波长范围进一步提高光能量利用率具有重要意义。此方法具有普适性, 可制备如聚苯胺^[40]、金属氧化物^[40]、酚醛树脂/碳^[42] 等功能物质复合中空球。

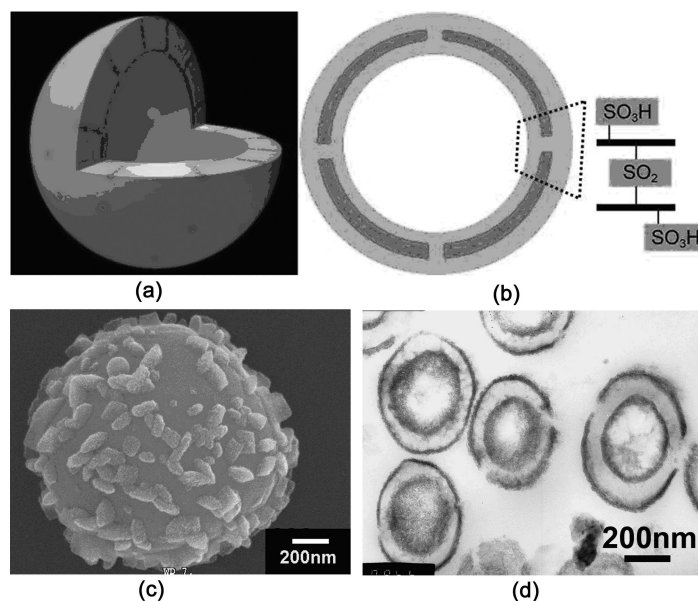


图 4 (a) 类病毒结构模型示意图; (b) 三明治结构模型示意图; (c) 表面具有微突结构的二氧化钛中空微球的 SEM 图片^[41]; (d) 双层结构二氧化钛复合中空微球的切片 TEM 图片^[40]

Figure 4 Schematics of two representative templates; (a) virus-like; (b) sandwich-like; (c) SEM image of surface-pillared titania hollow sphere^[41]; (d) cross-section TEM image of double-shelled titania hollow spheres^[40]

另外, 我们还以上述聚合物中空微球为模板 (见图 4a), 基于溶胀聚合技术, 在模板球的壳层中引入另一种聚合物网路, 从而制得具有互穿网络结构 (IPN) 的复合中空微球, 选择改性某一网络衍生官能团获得凝胶特性, 通过另一网络物理增强显著提高了凝胶中空微球模板的稳定性, 进一步与功能物质复合, 得到金属、金属氧化物、无机物等系列功能物质复合微球, 极大拓展了中空球的种类^[43~52]。如通过高分

子凝胶诱导低温生长制备晶型可控的二氧化钛高介电常数复合中空微球和导电性 ITO 复合中空球,具有重要的应用价值^[45]。选择除去 IPN 结构中的另一网络,可在壳层内衍生纳米连续孔结构。方法具有批量制备能力,已在实验室实现公斤级的合成。

2 Janus 颗粒

除了球形对称结构,我们对具有结构或化学组成非对称性的胶体颗粒也非常感兴趣,如 Janus 颗粒。Janus 这个词原意是指古罗马神话中的门神,他同时具有两张相反的脸,图 5 所示照片就是存放于梵蒂冈博物馆中的 Janus 神的雕塑半身像。1989 年法国科学家首次在文章中使用这个词来形容表面具有化学不对称性的胶体颗粒^[54]。1991 年法国著名科学家 de Gennes 在其诺贝尔获奖演说中详细介绍了这方面的研究进展,自此,Janus 颗粒开始引起科学界的广泛关注^[55]。最初,这种 Janus 胶体颗粒虽然在化学组成上具有不对称性,但在形貌结构上还是保持均一性,一般都是规整的球形。随着研究的拓展,同时兼具化学和结构不对称性的 Janus 胶体颗粒越来越成为研究的重点(见图 5)。正如磁铁同时具有两极一样,化学不对称性赋予 Janus 颗粒两种不同的甚至是相反的特性,而结构的不对称性使其具有自组装、靶位识别等特性。基于这些特性,Janus 颗粒在许多领域具有重要的潜在应用,如二次采油、电子墨水、光探针、纳米自推进系统、聚合物增稠等^[56~59]。

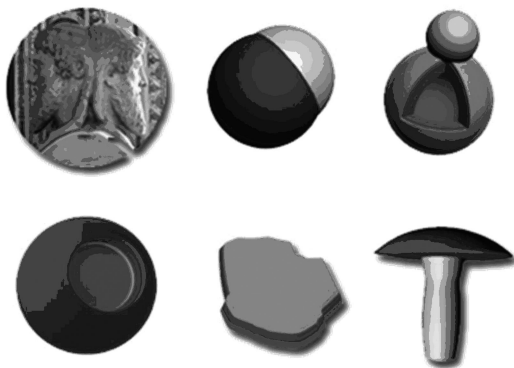


图 5 各种结构的 Janus 颗粒示意图

Figure 5 Schemes of Janus particles with various shapes

目前,Janus 颗粒的制备已成为胶体科学领域的研究热点,已报道的代表性方法有:界面保护法,相分离法,微流体法。这三种方法各有特点,下面将简单介绍。

界面保护法

这是最容易想到也是最直接的办法,简单来说就是利用某一界面将胶体颗粒分为两部分,然后分别对这两部分进行化学改性或者复合功能物质,去除保护界面后,就得到 Janus 胶体颗粒。界面类型多种多样,不但组成上千差万别,结构上也可分为二维(2D)和三维(3D)两种。2D 法简单直接,组成、结构精确可控,但产量极低,无法应用。于是,科学家们将此思路拓展到 3D 表面,相比于前者,其优势在于增加了 Janus 颗粒的产量。一般此方法都是基于 Pickering 乳液,如美国 UIUC 的 Granick 教授就在这方面做出了许多卓有成效的工作,其基本思路为:先以经改性具有双亲特性的二氧化硅颗粒为乳化剂,形成石蜡/水的水包油型 Pickering 乳液,此时,二氧化硅颗粒镶嵌在石蜡球表面,用相应的硅烷偶联剂改性裸露在外面的二氧化硅表面,去除石蜡即可得到 Janus 颗粒^[60]。

相分离法

研究发现,基于聚合诱导相分离原理能够制备各种非对称性结构的聚合物颗粒,如哑铃状结构^[61,62]。2006 年,美国 Harvard 大学的 Weitz 教授在此基础上进行发展,制备了具有化学组成和结构不对称性的胶体颗粒。其思路是:通过改变溶胀单体的种类,得到了各种组成的哑铃状聚合物,然后通过与相应的功能性聚合物反应,改变聚合物的表面性质,得到双亲性颗粒^[63,64]。另外,日本神户大学的 Okubo 教授利

用溶剂诱导相分离的方法也制得了 Janus 颗粒^[65]。

微加工法

微加工法是制备光电器件、生物芯片等的重要方法,具有很好的可操作性,于是有科学家将此方法用于制备 Janus 胶体颗粒,根据所使用方法的的不同,又可细分为:微流体法^[66]和电纺丝法^[67]。这种方法可以精确控制颗粒化学组成和结构,但其有两个关键问题无法解决:(1) 无法制备小尺度的颗粒;(2) 无法大批量制备。

2.1 双相 ATRP 接枝制备 Janus 颗粒

通过上述介绍我们知道,Janus 颗粒在诸多领域有着重要的应用前景,是目前材料和胶体科学领域的重要研究方向,目前其研究中的关键问题是:(1) 对组成和结构的精确调控;(2) 批量制备能力。针对此关键问题,我们结合前期工作基础,展开系列研究。

在我们前面介绍的界面保护法中存在一个致命的问题,即分散在液-液界面处的胶体颗粒会发生转动,Ganick 等采用石蜡凝固的方法将颗粒先固定在界面处,然后再对未被石蜡覆盖的部位进行改性^[60]。此方法虽然解决了转动的问题,但步骤繁琐。为此,我们设计了一种双相同时原子转移自由基聚合(ATRP)接枝制备 Janus 颗粒的方法,基本思路如图 6 所示:表面经过硅烷偶联剂改性具有苄基氯官能团的二氧化硅颗粒具有双亲性,可以稳定 W/O 型 Pickering 乳液,由于苄基氯的存在,可以使油相和水相中同时引发 ATRP 反应,从而在二氧化硅表面相对的两个区域分别接枝上聚苯乙烯(PS)和聚丙烯酰胺(PAM),形成 Janus 颗粒^[68]。对该颗粒表面特定区域可进行进一步的改性和功能复合,如在 PAM 区域吸附金属 Au 纳米粒子、顺磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子,以及原位还原复合 Ag 纳米粒子等,形成一系列的复合 Janus 颗粒。这个方法的实现极大地丰富了 Janus 颗粒的制备途径,实现了对组成的精确控制,为液-液界面制备 Janus 颗粒提供了很好的基础性结果。

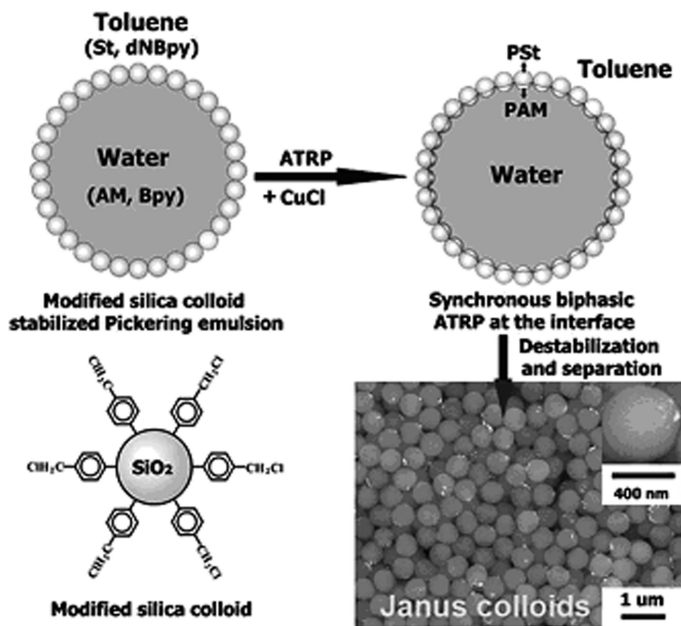


图 6 双相接枝制备 Janus 颗粒^[68]

Figure 6 Synthesis of Janus particles by biphasic grafting at a Pickering emulsion interface^[68]

2.2 化学刻蚀法制备非对称 Janus 颗粒

除了对组成的精确控制,结构控制也是我们关心的。为此,我们同样是基于 Pickering 乳液,设计了一个简单有效制备非球形 Janus 颗粒的方法^[69]。此方法的基本思路是:用改性后的二氧化硅颗粒稳定石蜡/水 Pickering 乳液,然后用刻蚀剂对未被石蜡保护的二氧化硅表面进行化学刻蚀,随着刻蚀时间的增加,颗粒从球形逐渐变为非球形,如蘑菇状(见图 7a)。此外,未被刻蚀的颗粒表面仍含有功能基团,可以进行表面接枝聚合,制备诸如带帽状、二聚体、纳米花状等一系列新结构的 Janus 颗粒(见图 7b-d)。

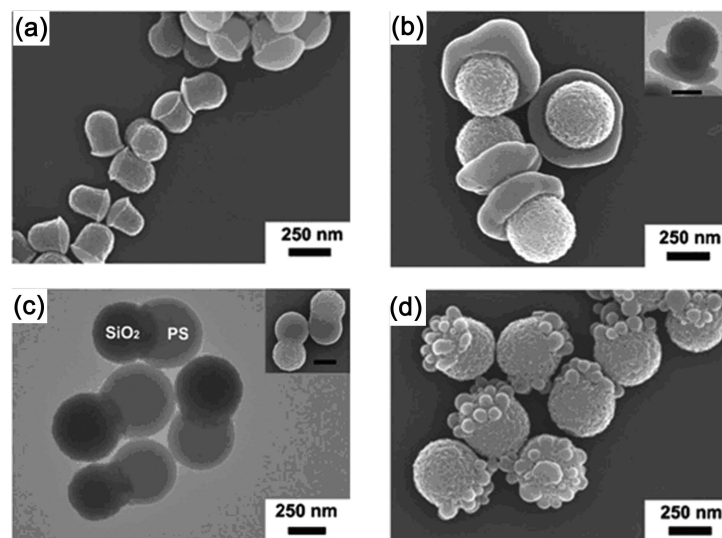


图 7 非对称 Janus 颗粒:(a) 蘑菇状;(b) 带帽状;(c) 二聚体;(d) 纳米花状^[69]

Figure 7 Janus particles with asymmetric shapes:(a) mushroom-like; (b) with a cap grown on the corona side; (c) dimer-like; (d) flower-like^[69]

2.3 批量制备 Janus 颗粒方法

虽然上述方法具有很好的组成和结构调控性,但其产量还是有限,无法批量制备。为此我们发展了两种批量制备 Janus 颗粒的方法。

(1)基于表面润湿-去润湿原理,利用种子乳液聚合技术,制得 SiO_2/PS 复合 Janus 颗粒(见图 8a),我们对此过程中的相关影响因素进行了研究,并推测得到形成机理。另外,通过无机表面刻蚀(见图 8b)、硅烷偶联剂改性以及功能物质复合,可将此体系拓展,制得其它组成的 Janus 颗粒^[70]。此方法具有很好的结构可控性,通过对无机部分刻蚀程度的控制可以实现 Janus 平衡性调控。和之前报道的方法相比,此方法具有批量制备能力,满足了应用研究的需要。此外,本研究也提出了高分子材料微加工中的新的物理与化学问题,如小尺度下的聚合诱导相分离动力学问题。

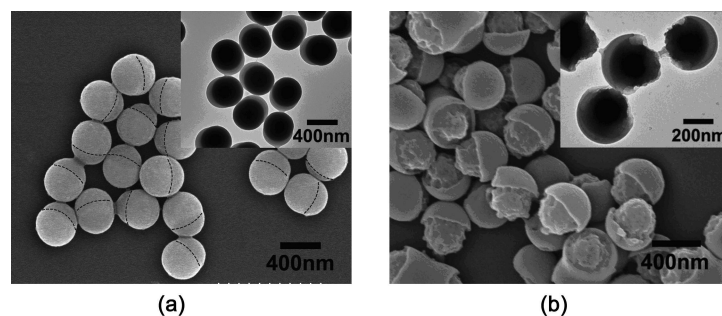


图 8 SiO_2/PS Janus 颗粒刻蚀(a)前和(b)后的 SEM 和 TEM(插图)图片^[70]

Figure 8 SEM and insert TEM images of SiO_2/PS Janus (a) before and (b) after etching^[70]

(2)基于多组分聚合物聚合诱导相分离原理,利用溶胀聚合技术,制得 PAN/PS Janus 中空球,通过官能团改性和凝胶诱导功能物质生长,可制得一系列 Janus 中空球,典型的有 SiO_2/PS 、 TiO_2/PS 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ Janus 中空球(见图 9)。重要的是,选用交联聚合物微球为模板,保证了材料的组成纯度。通过控制单体反应量,可以调节 Janus 颗粒两部分的比,从而调控其 Janus 平衡性。同样,此方法也具有批量制备能力。另外,我们选取磁性 Janus 中空球为例,研究其用于油水分离体系中的效果,结果表明:磁性 Janus 颗粒可有效地稳定油/水乳液,在界面上的空间取向可控,并能在磁场作用下驱动油滴^[71]。

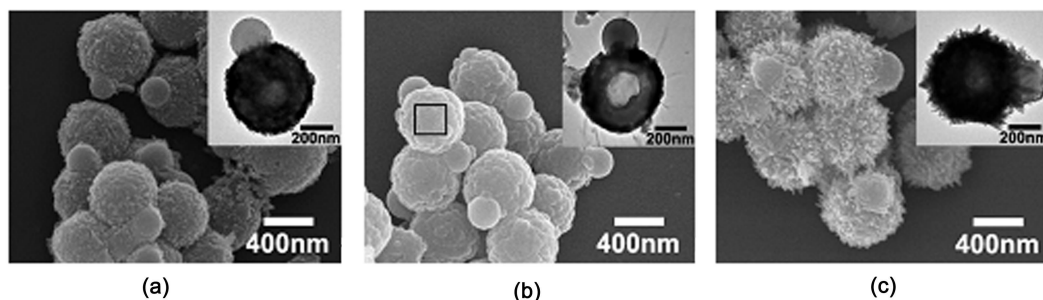


图 9 各种组成的 Janus 中空球 (a) SiO_2/PS ; (b) TiO_2/PS ; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ ^[71]

Figure 9 SEM and insert TEM images of various Janus hollow particles: (a) SiO_2/PS ; (b) TiO_2/PS ; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PS}$ ^[71]

2.4 结构的拓展

除了传统的球形 Janus 颗粒,我们对各种具有复杂结构的 Janus 颗粒也非常感兴趣,比如片、棒、环等。

Janus 中空球

我们利用界面溶胶-凝胶技术制得外表面亲水,内表面亲油的无机 Janus 中空球,并且在球壳上具有单孔结构(见图 10a)。此特殊结构可用于油水分离,当油水乳液经过由此 Janus 中空球所组成的填料柱时,乳液中的油相将被吸入 Janus 球的亲油空腔内,而水相则从填料柱下层排出,实现油水分离(见图 10b, c)^[72]。

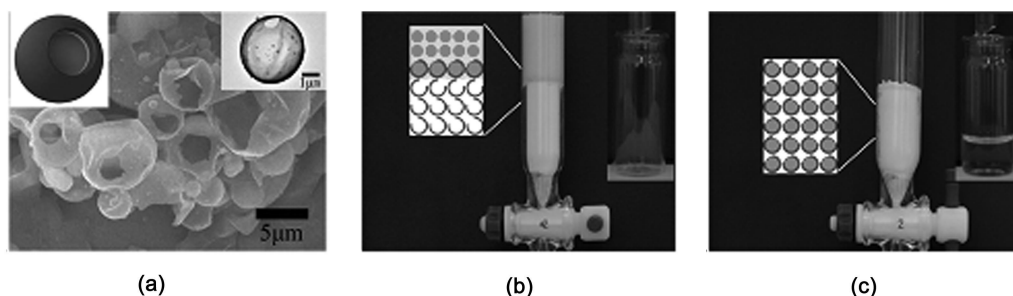


图 10 (a) 无机 Janus 中空球的 SEM 和 TEM(插图)图片; Janus 中空球用于油水分离(b)前和(c)后^[72]

Figure 10 (a) SEM and insert TEM images of inorganic Janus hollow spheres; (b) the toluene-water emulsion was added to the chromatography stacked with Janus hollow spheres; (c) water eluted while toluene was absorbed^[72]

Janus 片

如果将上述 Janus 中空球进行研磨,可以得到具有双亲性的 Janus 片层材料(见图 11a)。此片层材料可用于油水分离:以此 Janus 片为固体乳化剂稳定油水乳液(见图 11b),与传统固体乳化剂相比,Janus 片具有更强的界面特性,能对油滴紧密包覆,以至于即便去除连续相,油滴仍能保持稳定,得到所谓“干液滴”(见图 11c),最后,对此“干液滴”进行扰动破坏,即可分离出油相,并能实现 Janus 片的重复利用(见图 11d)^[73]。

Janus 环

我们以多孔氧化铝膜为模板,利用 ATRP 聚合技术,在其孔通道中制得聚苯乙烯纳米管,再通过官能团改性、功能物质复合等过程,可以拓展制得内外表面组成不同的复合双层纳米管,如 TiO_2/PS , PANi/PS 纳米管等(见图 12)。对上述纳米管进行超薄切片,即可得到相应组成的 Janus 环^[74]。

飞碟状 Janus 颗粒

通过调节乳液聚合中三相线处的界面张力,控制聚合物在油水界面处的铺展系数,可得到飞碟状结构的 Janus 颗粒,利用凝胶对功能物质在空间分布上的精确调控,拓展其组成和微结构。具体思路为:乳液聚合中,油相内因聚合诱导相分离,原位生成颗粒,并因 Pickering 效应而迁移到油/水界面,在界面张

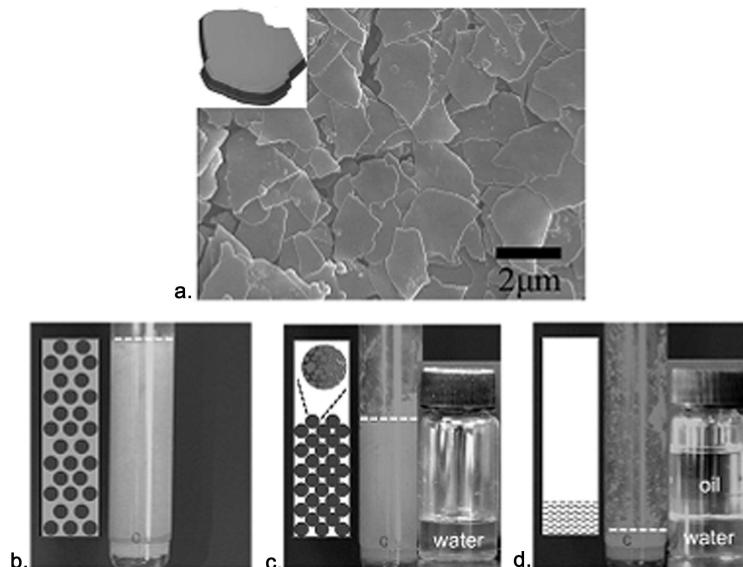


图 11 (a) 双亲性 Janus 片的 SEM 图片; (b-d) 油水分离示例^[73]

Figure 11 (a) SEM image of inorganic Janus nanosheets; (b-d) Oil/water separation from the emulsion stabilized with the Janus nanosheets^[73]

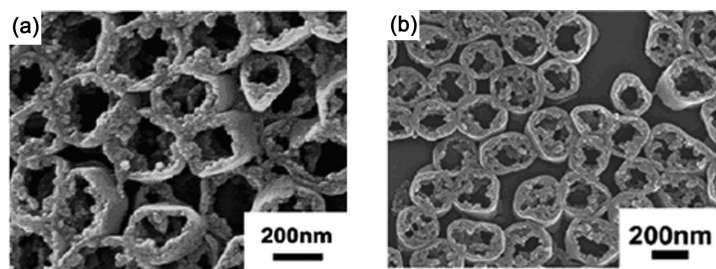


图 12 Janus 环的 SEM 图片: (a) TiO_2/PS ; (b) PANi/PS ^[74]

Figure 12 SEM images of (a) TiO_2/PS and (b) PANi/PS Janus nanorings^[74]

力的作用下使颗粒发生形变, 得到飞碟状颗粒, 在颗粒朝水相侧原位生长亲水物质如聚丙烯酰胺(PAM)便制得飞碟状 Janus 颗粒(见图 13)。通过复合功能物质如 Fe_3O_4 , SiO_2 证实了颗粒的 Janus 性质, 并拓展了组成^[75]。

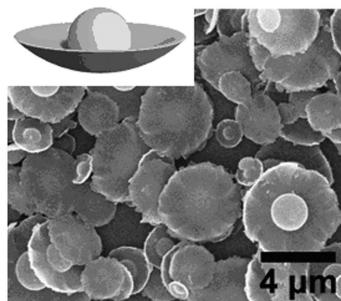


图 13 飞碟状 Janus 颗粒的 SEM 图片^[75]

Figure 13 UFO-like Janus particles^[75]

3 有序介孔复合膜和一维纳米结构材料

空腔提供了物质储存的场所, 但这还不够, 只有存在孔通道才能实现物质的传输。因此, 我们非常关

注孔材料,特别是有序介孔材料。有序介孔材料是以表面活性剂形成的超分子结构为模板,利用溶胶-凝胶、乳化或微乳化等物理化学过程,通过有机物和无机物之间的界面作用组装和协同化学反应生成的一类孔径在 1.3~30 nm 之间、孔径分布窄且具有规则孔通道结构的多孔材料^[2]。1992 年美国 Mobil 公司的 Kresge 等^[76]首次使用烷基季铵盐型阳离子表面活性剂为模板成功地合成了 M41S 型介孔分子筛,孔径可在 1.5~10 nm 之间进行调节,其单一的孔尺寸分布、高的比表面积($1000\text{ m}^2/\text{g}$)和孔隙率引起了广泛关注。由于它的孔尺寸在很大范围内可以调节,在实际应用中起着微孔材料不能替代的作用。更为重要的是,有序介孔材料除了具备纳米材料的性质外,还容易进行化学改性和异质复合,得到功能性材料。有序介孔材料的合成和功能化在大分子催化、生物分子的分离、分子器件等领域有着重要的应用前景,已成为人们感兴趣的热门研究领域之一^[77]。

有序介孔材料的研究自 1992 年起发展至今,形成了多领域高度交叉重要研究方向。宏观形态控制决定了其性质得以应用的关键。薄膜和颗粒是广泛研究的两种形态,一维介孔材料及其阵列体系的制备和性能研究仍充满挑战。我们首次以多孔氧化铝膜为模板,结合二氧化硅的溶胶/凝胶和嵌段共聚物的共组装过程,制备了有机聚合物/无机复合纳米有序结构的膜材料和相应得一维材料和阵列体系(见图 14)^[78],研究了模板孔道表面化学场对材料的形态影响,通过控制润湿性可得到纤维或管;嵌段共聚物组装微结构和纳米孔通道取向可调,介孔平行模板孔道或围绕孔道方向呈环状排列等。传统方法无法获得上述新型特殊纳米结构。本工作为物质在受限空间聚集态结构的研究和新型功能材料在纳米尺度分离提供了新方法,并得到实验证实。在该新方法启发下,相应的研究得到了快速发展。一年后,Stucky 等基于同样思路,报道了更小尺度空间对组装结构形态的影响^[79];日本科学家报道了类似复合膜,显示了纳米尺度分离纯化潜力^[80]。

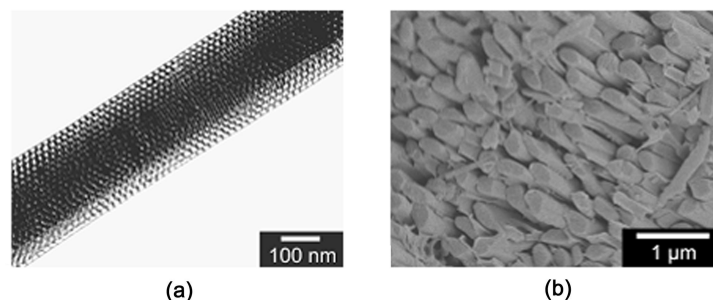


图 14 (a) 介孔结构二氧化硅管微观形态; (b) 介孔结构二氧化硅纤维阵列体系^[78]

Figure 14 (a) TEM image of mesoporous silica nanotube; (b) SEM image of mesoporous silica nanofiber arrays^[78]

在此工作基础上,我们和美国加州大学洛杉矶分校的卢云峰教授合作进一步研究了纳米受限空间效应对无机物和表面活性剂自组装模式的影响,制备了同轴层状、环状六方和其它多重纳米结构的一维有序无机纳米孔材料,初步讨论了纳米受限空间内自组装的机理和过程^[81]。开展了多重结构纳米有序孔材料复合体系的研究,利用蔗糖和无机物溶胶之间的自组装过程,制备了纳米孔二氧化硅和碳的复合体系,并通过直接碳化简便高效地制备了连续的纳米孔碳材料。该材料具有高的比表面积和孔隙率,在传感、分离、膜反应器、燃料电池等领域具有重要的应用价值^[82]。利用含有苯桥的硅氧烷和表面活性剂的自组装,可以得到介观尺度和分子尺度上同时有序的纳米孔复合材料,碳化后得到纳米孔碳材料,具有优异的储氢性能^[83]。利用不同纳米结构的有序纳米孔二氧化硅做模板,通过电沉积或化学沉积过程,发展了一种制备 Pd、Pt 等金属导体、CdSe 等半导体以及聚合物的三维纳米线网络的新方法,材料的组成和结构可控,有望在光电和热电装置、传感和高密度信息存储器等领域得到应用^[84]。

但是氧化铝膜固有脆性导致介孔复合膜易碎,严重限制了其应用。我们进一步以柔性聚合物如聚丙烯多孔膜代替氧化铝膜制备了柔性有机/无机介孔复合膜材料(见图 15),透明性好,并且实现了孔通道的尺寸均一和纳米化,将会在物质纳米尺度的有效高通量分离纯化、柔性显示和动力电池隔膜等方面具有潜在价值^[85]。此外,在对多重有序纳米孔材料的结构进行充分表征的基础上,我们对材料的性能进行

了初步研究,发现有序纳米孔二氧化硅膜具有超双亲性能,与功能性的纳米材料复合后可以得到具有超亲水性和/或超亲油性的功能性材料。该材料具有较好的透明性,在自清洁、杀菌、防雾、吸附、催化、吸波等领域均有良好的用途^[86]。

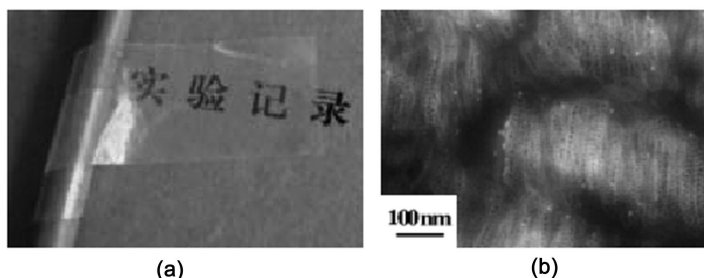


图 15 柔性有机/无机纳米孔复合膜:(a) 光学照片;(b) 切片 TEM 图片^[85]

Figure 15 PP/silica porous composite membrane:(a) optical image; (b) cross-section TEM image^[85]

4 结束语

高分子纳米复合功能材料具有优异的性能和有趣的物理与化学现象,因此日益受到科学界的重视。此领域研究的关键是:对材料的结构和组成在纳米尺度进行精确调控,即对高分子复合材料进行微加工。复杂性复合颗粒和纳米孔复合膜是两种典型的高分子纳米复合形态结构,近年来,我们围绕其开展系列研究工作,主要发展了模板合成微加工方法,并基于对其中涉及的物理与化学问题的系统研究,实现对宏观形态的有效控制,并且通过软物质特殊作用诱导组分定位生长实现对组成和结构的精确调控。基于此方法,我们成功制得了诸如双层复合中空微球;Janus 复合中空微球;Janus 片、环;有序介孔膜、棒、管材料等同时兼具结构和功能复杂性的高分子复合材料,此外,我们还对材料的性能进行了研究,展现出重要的应用前景。

参考文献:

- [1] Wilcox D L, Berg M, Bernat T, Kellerman D, Cochran J K. *Mater Res Soc Proc*, Vol. 372, 1995.
- [2] Meier W. *Chem Soc Rev*, 2000, 29(5): 295~303.
- [3] Lou X W, Archer L A, Yang Z C. *Adv Mater*, 2008, 20(21): 3987~4019.
- [4] Onaca O, Enea R, Hughes D W, Meier W. *Macromol Biosci*, 2009, 9(2): 129~139.
- [5] Wei W, Ma G, Hu G, Yu D, Mcleish Y, Su Z, Shen Z. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(47): 15808~15810.
- [6] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Science*, 1998, 282(5391): 1111~1114.
- [7] Shi X Y, Shen M W, Möhwald H. *Prog Polym Sci*, 2004, 29(10): 987~1019.
- [8] Zhang Y, Guan Y, Yang S, Xu J, Han C C. *Adv Mater*, 2003, 15(10): 832~835.
- [9] Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268(5218): 1728~1731.
- [10] Liu X, Jiang M, Yang S, Chen M, Chen D, Yang C, Wu K. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(16): 2950~2953.
- [11] Liu X, Jiang M. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(23): 3846~3850.
- [12] Du J Z, Chen Y M, Zhang Y, Han C C, Fischer K, Schmidt M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(48): 14710~14711.
- [13] Du J Z, Chen Y M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(38): 5084~5087.
- [14] Okubo M, Minami H. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275(10): 992~997.
- [15] Minami H, Kobayashi H, Okubo M. *Langmuir*, 2005, 21(13): 5655~5658.
- [16] Kowalski A, Vogel M. *USP* 4469825, 1984.
- [17] Ma G H, Omi S, Dimonie V L, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85(7): 1530~1543.
- [18] Bruinsma P J, Kim A Y, Liu J, Baskaran S. *Chem Mater*, 1997, 9(11): 2507~2512.
- [19] Kim S H, Liu B Y H, Zachariah M R. *Chem Mater*, 2002, 14(7): 2889~2899.
- [20] Peng Q, Dong Y, Li Y D. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(26): 3027~3030.
- [21] Ikeda S, Tachi K, Ng Y H, Ikoma Y, Sakata T, Mori H, Harada T, Matsumura M. *Chem Mater*, 2007, 19(17): 4335~4340.
- [22] Zhu H, Yao K, Zhang H, Yang D. *J Phys Chem B*, 2005, 109(44): 20676~20679.

- [23] Caruso F, Shi X Y, Caruso R A, Susha A. *Adv Mater*, 2001, 13(10): 740~744.
- [24] Caruso F, Caruso R A, Möhwald H. *Chem Mater*, 1999, 11(11): 3309~3314.
- [25] Cassagneau T, Caruso F. *Adv Mater*, 2002, 14(10): 732~736.
- [26] Zhang L, Yu K, Eisenberg A. *Science*, 1996, 272(5269): 1777~1779.
- [27] Shen H, Eisenberg A. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(18): 3310~3312.
- [28] O'Reilly R K, Hawker C J, Wooley K L. *Chem Soc Rev*, 2006, 35(11): 1068~1083.
- [29] Chen D, Jiang M. *Acc Chem Res*, 2005, 38(6): 494~502.
- [30] Duan H, Chen D, Jiang M, Gan W, Li S, Wang M, Gong J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(48): 12097~12098.
- [31] Dou H, Jiang M, Peng H, Chen D, Hong Y. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(13): 1516~1519.
- [32] Wang J, Jiang M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(11): 3703~3708.
- [33] Yang Z Z, Niu Z W, Lu Y F, Hu Z B, Han C C. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(17): 1943~1945.
- [34] Niu Z W, Yang Z Z, Hu Z B, Lu Y F, Han C C. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(12): 949~954.
- [35] Wang L K, Xia L H, Li G, Ravaine S, Zhao X S. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(25): 4725~4728.
- [36] Yang Z Z, Li D, Rong J H, Yan W D, Niu Z W. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287(9): 627~633.
- [37] Niu Z W, Li D, Yang Z Z, Hu Z B, Lu Y F, Han C C. *Chem Phys Chem*, 2003, 4(8): 865~868.
- [38] Rong J H, Ma J, Yang Z Z. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(20): 1786~1791.
- [39] Ji L J, Rong J H, Yang Z Z. *Chem Commun*, 2003, (9): 1080~1081.
- [40] Yang M, Ma J, Zhang C L, Yang Z Z, Lu Y F. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(41): 6727~6730.
- [41] Yang M, Ma J, Niu Z W, Dong X, Xu H F, Meng Z K, Jin Z G, Lu Y F, Hu Z B, Yang Z Z. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(9): 1523~1528.
- [42] Yang M, Ma J, Ding S J, Meng Z K, Liu J G, Zhao T, Mao L Q, Shi Y, Jin X G, Lu Y F, Yang Z Z. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(18): 1633~1639.
- [43] Ding S J, Zhang C L, Yang M, Qu X Z, Lu Y F, Yang Z Z. *Polymer*, 2006, 47(25): 8360~8366.
- [44] Zhang C L, Ding S J, Li J J, Xu H F, Sun L L, Wei W, Li C P, Liu J G, Qu X Z, Lu Y F, Yang Z Z. *Polymer*, 2008, 49(13/14): 3098~3102.
- [45] Xu H F, Wei W, Zhang C L, Ding S J, Qu X Z, Liu J G, Lu Y F, Yang Z Z. *Chem Asian J*, 2007, 2(7): 828~836.
- [46] Xu H F, Ding S J, Wei W, Zhang C L, Qu X Z, Liu J G, Yang Z Z. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285(10): 1101~1107.
- [47] Li J J, Ding S J, Zhang C L, Yang Z Z. *Polymer*, 2009, 50(16): 3943~3949.
- [48] Wei W, Zhang C L, Ding S J, Qu X Z, Liu J G, Yang Z Z. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286(8/9): 881~888.
- [49] Ding S J, Zhang C L, Qu X Z, Liu J G, Lu Y F, Yang Z Z. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286(8/9): 1093~1096.
- [50] Wang J, Zhang C L, Liu Z M, Ding K L, Yang Z Z. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(10): 787~792.
- [51] Miao S D, Zhang C L, Liu Z M, Han B X, Xie Y, Ding S J, Yang Z Z. *J Phys Chem C*, 2008, 112(13): 774~780.
- [52] Xie Y, Zhang C L, Miao S D, Liu Z M, Ding K L, Miao Z J, An G M, Yang Z Z. *J Colloid Interf Sci*, 2008, 318(1): 110~115.
- [53] Xie Y, Ding K L, Liu Z M, Li J J, An G M, Tao R T, Sun Z Y, Yang Z Z. *Chem Eur J*, 2010, 16(22): 6687~6692.
- [54] Casagrande C, Fabre P, Rapha² l E, Veyssié M. *Europhys Lett*, 1989, 9(3): 251~255.
- [55] de Gennes P G. *Rev Mod Phys*, 1992, 64(3): 645~648.
- [56] Perro A, Reculosa S, Ravaine S, Bourgeat-Lami E, Duguet E. *J Mater Chem*, 2005, 15(35/36): 3745~3760.
- [57] Walther A, Müller A H E. *Soft Matter*, 2008, 4(4): 663~668.
- [58] Wurm F, Kilbinger A F M. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(45): 8412~8421.
- [59] Wang C, Xu C, Zeng H, Sun S. *Adv Mater*, 2009, 21(30): 3045~3052.
- [60] Hong L, Jiang S, Granick S. *Langmuir*, 2006, 22(23): 9495~9499.
- [61] Sheu H R, Ei-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1990, 28(3): 629~651.
- [62] Sheu H R, Ei-Aasser M S, Vanderhoff J W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1990, 28(3): 653~667.
- [63] Kim J W, Larsen R J, Weitz D A. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(44): 14374~14377.
- [64] Kim J W, Lee D Y, Shum H C, Weitz D A. *Adv Mater*, 2008, 20(17): 3239~3243.
- [65] Ahmad H, Saito N, Kagawa Y, Okubo M. *Langmuir*, 2008, 24(3): 688~691.
- [66] Nie Z, Li W, Seo M, Xu S, Kumacheva E. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(29): 9408~9412.
- [67] Roh K H, Martin D C, Lahann J. *Nature Mater*, 2005, 4(10): 759~763.
- [68] Liu B, Wei W, Qu X Z, Yang Z Z. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(21): 3973~3975.
- [69] Liu B, Zhang C L, Liu J G, Qu X Z, Yang Z Z. *Chem Commun*, 2009, (26): 3871~3873.
- [70] Zhang C L, Liu B, Tang C, Liu J G, Qu X Z, Li J L, Yang Z Z. *Chem Commun*, 2010, 46(25): 4610~4612.
- [71] Tang C, Zhang C L, Liu J G, Qu X Z, Li J L, Yang Z Z. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 5114~5120.

- [72] Liang F X, Liu J G, Zhang C L, Qu X Z, Li J L, Yang Z Z. *Chem Commun*, 2011, 47(4); 1231~1233.
- [73] Liang F X, Shen K, Qu X Z, Zhang C L, Wang Q, Li J L, Liu J G, Yang Z Z. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(10); 2379~2382.
- [74] Zhou Q, Li J, Zhang C L, Qu X Z, Liu J G, Li J L, Yang Z Z. *Polymer*, 2010, 51(16); 3606~3611.
- [75] Wang Y H, Zhang C L, Tang C, Li J, Shen K, Liu J G, Qu X Z, Li J L, Wang Q, Yang Z Z. *Macromolecules*, 2011, 44(10); 3787~3794.
- [76] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Beck J S. *Nature*, 1992, 359(6397); 710~712.
- [77] Yang Z L, Lu Y F, Yang Z Z. *Chem Commun*, 2009, (17); 2270~2277.
- [78] Yang Z L, Niu Z W, Cao X Y, Yang Z Z, Lu Y F, Hu Z B, Han C C. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(35); 4201~4203.
- [79] Wu Y, Cheng G, Katsov K, Sides S, Wang J, Tang J, Fredrickson G, Moskovits M, Stucky G D. *Nature Mater*, 2004, 3(11); 816~822.
- [80] Yamaguchi A, Uejo F, Yoda T, Uchida T, Tanamura Y, Yamashita T, Teramae N. *Nature Mater*, 2004, 3(5); 337~341.
- [81] Wang D H, Kou R, Yang Z L, He J, Yang Z Z, Lu Y F. *Chem Commun*, 2005, (2); 166~167.
- [82] Pang J B, Li X, Wang D H, Wu Z W, John V T, Yang Z Z, Lu Y F. *Adv Mater*, 2004, 16(11); 884~886.
- [83] Pang J B, John V T, Loy D A, Yang Z Z, Lu Y F. *Adv Mater*, 2005, 17(6); 704~707.
- [84] Wang D H, Luo H, Kou R, Gil M P, Xiao S, Golub V O, Yang Z Z, Brinker C J, Lu Y F. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(45); 6169~6173.
- [85] Ma J, Yang Z L, Wang X C, Qu X Z, Liu J G, Lu Y F, Hu Z B, Yang Z Z. *Polymer*, 2007, 48(15); 4305~4310.
- [86] Ma J, Yang Z L, Qu X Z, Yang Z Z. *Chin Sci Bull*, 2006, 51(21); 2572~2575.

Polymer Composites Micro-Process

ZHANG Cheng-liang, YANG Zhen-zhong^{*}

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Nanoscale functionalization for polymers is crucial to further understand essential correlation between polymer chain structure and macroscopic properties, which direct influence capability and trend to functionalize polymer materials. It is urgently required to further investigate physics and chemistry of the micro-process. Since 2000, we have been focused on polymer composites micro-processing and physics and chemistry therein. Two representative macroscopic morphologies are mainly concerned; complex composite particles and nanoporous composite membrane. We have developed new template synthesis approaches to precisely control their macroscopic morphologies, meanwhile to assist a favorable growth and spatial distribution of desired components with soft matter (polymer gels or block copolymers) by specific interactions. The physics and chemistry during the micro-process has been elucidated.

Key words: Polymer composites; Micro-process; Microstructure; Morphology