

无机-有机复合膜^[5]

无机-有机复合膜的制备借鉴已有的无机膜和有机膜的制备方法，并进行发展，目前，已探索出如下一些成功的方法。

3.7.1 溶胶-凝胶法 (sol-gel) 法

如上所述，溶胶-凝胶法作为一种较低温度下的合成技术，原来主要被用于无机膜的制备。但如变换原料或反应体系，溶胶-凝胶法也被用于无机-有机复合膜的制备，并且成为目前一种主要的方法。因为这种方法有以下多种优点：

(1) 溶胶-凝胶法操作简单，现在工艺已比较成熟；

(2) 操作温度比较低，能够不破坏膜中的有机成分，这对原料中含生物活性物种的膜的合成尤为重要；

(3) 用溶胶-凝胶法制膜原料及其配比可以根据需要很灵活的进行选择，并且在起初的溶胶阶段，各组分能充分混合，从而制得性质、功能多样，各组分均匀分散的膜。

用溶胶-凝胶法制复合膜，原料和具体的操作方法有不少。最简单的是将能发生溶胶-凝胶反应的物质如无机醇盐分散到有机聚合物中，使其水解-缩合。这种方法溶胶-凝胶反应发生在聚合物中，所以称为原位溶胶-凝胶 (in situ sol-gel) 反应，生成的粒子在膜中分散的均一性和大小及粒径分布与选用的溶剂、水解-缩合条件、各组分的混合程度等有关，并且它们与有机聚合物之间没有共价键作用。

Zoppi et.al.将聚(酰胺-6-b-环氧乙烷)制成溶液，加入 TEOS，即 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ，混合后加入水或盐酸，酸的催化下，TEOS 在聚合物溶液中水解缩合，形成的溶胶转移到聚四氟乙烯 (Teflon) 圆片上，凝胶即形成无机硅/有机聚合物复合膜^[6]。

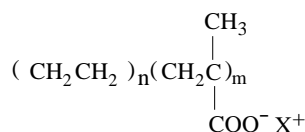
用同样的方法，Silveira et.al.制得聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) / SiO_2 复合膜，还考察了系统中的相分离机制：体系中 PMMA 含量低时，成核生长机制 (nucleation and growth) 有利，而 PMMA 与 TEOS 之比为中等值时，旋节分离 (spinodal decomposition) 机制占据优势^[7]。Zoppi et.al.制取聚合物/ $(\text{SiO}_2$ 或 TiO_2) 复合膜，由于 Ti 的醇盐水解更快更完全，所以聚合物/ TiO_2 膜脆性更大，相分离程度也大得多^[8]。

选用什么溶剂来溶解有机聚合物，对制成的膜的均一性有时有比较大的影响，如利用 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (TET) 在聚(酰胺-酰亚胺)中的原位溶胶-凝胶反应制膜，TET 的水解缩合反应不完全，会有部分残存的 Ti-OR、Ti-OH 基团，它们与有机聚合物中酰胺基团- CONH_2 可以形成氢键，如用四氢呋喃 (THF) 为溶剂，由于 THF 不会影响无机 Ti 组分与有机聚合物之间的氢键作用，所以制成的是均一透明的膜；而用 N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC) 为溶剂时，因为 DMAC 也能与- CONH_2 形成氢键，这样就削弱了 Ti 组分与有机聚合物之间的作用，因此生成的膜一般都有相分离^[9]。

在醇盐发生溶胶-凝胶反应后，有时还需进一步处理。如 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 加入聚酰胺酸 (PAA) 的溶液溶胶-凝胶反应后，还需要逐步加热，使 PAA 反应生成聚酰亚胺^[10]。

还有人用 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙氧基二硅氧烷部分代替 TEOS 进行原位溶胶-凝胶反应，由于它的分子中含比较多的有机基团，与单纯用 TEOS 相比，制得的复合膜柔韧性提高^[11]。

除了将聚合物制成溶液与醇盐混合外，也可以用聚合物膜为母体，以适当的溶剂溶胀后与醇盐液接触，让醇盐渗透进膜，在膜中水解-缩合。如甲基丙烯酸与乙烯随机半结晶共聚物膜 (surlynã) 用正丙醇溶胀后，加入 TEOS 和 H_2O 的混合液^[12]。聚合物膜的结构式为^[12]：



其中 X^+ 为 Na^+ 、 Zn^{2+} 等离子时，聚合物内部被认为存在几个纳米大小的离子簇（ionic clusters），而 TEOS 的水解缩合就发生在这些离子簇中，如图 3-7 所示：

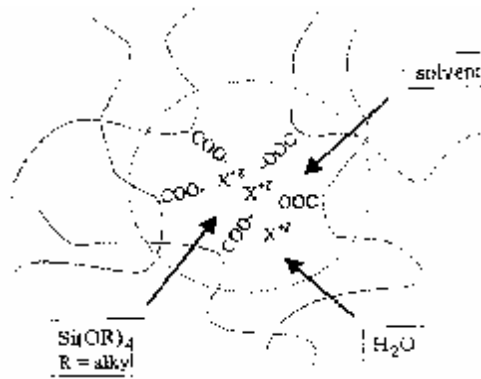


图 3-7 在纳米离子簇中发生原位溶胶-凝胶反应^[10]

除了原位溶胶-凝胶反应，目前利用较多的是烷氧基硅烷，即 $(R_1)_nSi(OR_2)_{4-n}$ ($n=1-3$) 的水解缩合反应，生成无机、有机复合物溶胶，再涂膜。体系中有时加入正硅酸酯，以提高膜的硅含量，进而提高其强度。这里 R_1 可能是小分子，如 Smaïhi et.al. 将 $Ph_2Si(OCH_3)_2/Si(OCH_3)_4$ (DPMOS/TMOS) 或 $PhSi(OCH_3)_3$ (PTMOS)/TMOS 在醇水溶液中形成的溶胶浇铸于多孔聚丙烯腈基体上，干燥得到复合膜。由于 DPMOS 分子中有两个烷氧基团，所以它与 TMOS 水解缩合只能得到线形链(图 3-8a)；而 PTMOS 含三个烷氧基团，它与 TMOS 共混，可得到三维网络结构（图 3-8b）^[14]：

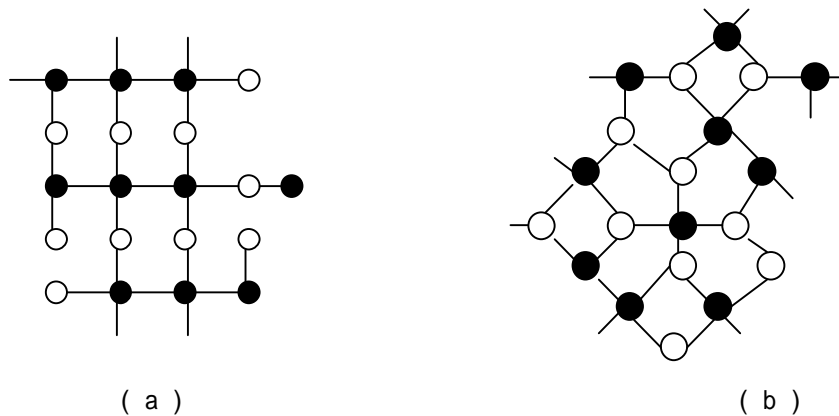
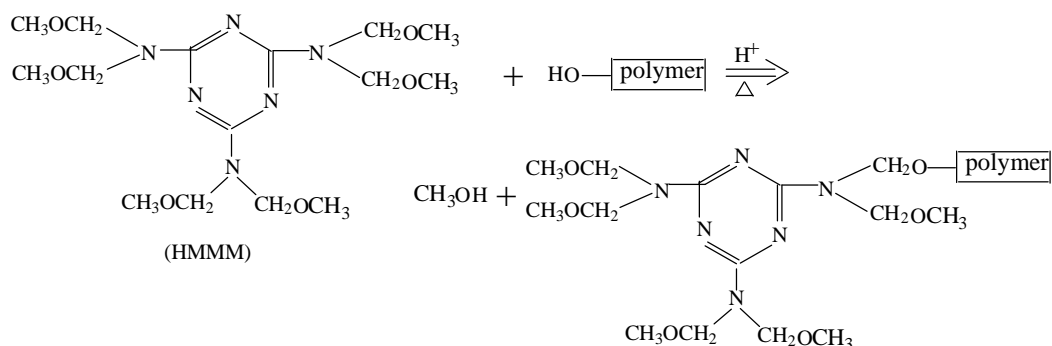


图 3-8 PTMO-TMOS (a) 和 DPMOS-TMOS (b) 材料的硅氧烷结构图解

以上成膜过程中都只有单纯的溶胶-凝胶反应，为进一步加强各原料之间的交联，改进膜的性能，有人正试图在溶胶-凝胶体系中引入其他类型反应。例如 Cho et. al. 以 MMA 甲基丙烯酸甲酯、TSM[3-甲氧基硅丙基异丁烯酸酯]和 TEOS 为原料，TEOS 和 TSM 水解缩合，形成溶胶-凝胶液，而 TSM 和 MMA 一定条件下，在上述溶胶-凝胶液中进行原位共聚（in situ copolymerization），得到有机聚合物相^[15]。这里水解缩合和原位共聚两种反应发生在同一

体系中。

Chen et.al.先合成侧基上既有-OH基又有-Si(OR)基团的聚合物，将它与 HMMM 共混，在强酸催化下，聚合物水解缩合，同时 HMMM 与其-OH 侧基反应^[16]：



这里 HMMM 不参与溶胶-凝胶反应，但它嵌入到无机-有机聚合物网络中，使生成的复合物对聚碳酸酯的粘附性增加，这种复合物结构见图 3-9^[16]：

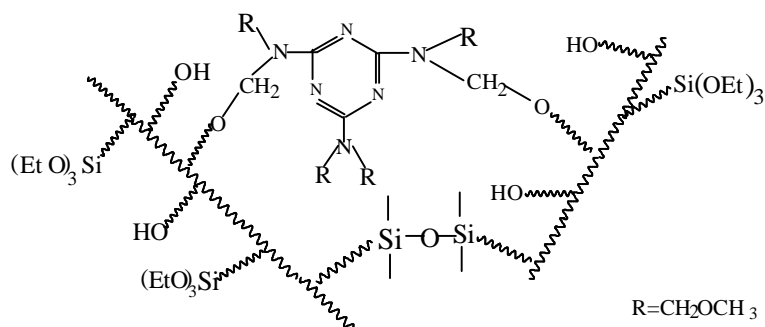
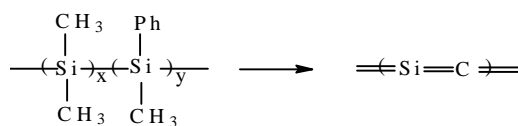


图 3-9 由 HMMM 和侧基含羟基和烷氧基硅聚合物的反应产物化学结构示意图

Sol-gel 反应和其他反应也可先后进行。如 Depre et.al.利用分子中含有双键的烷氧基硅烷为原料之一，sol-gel 反应后，加热或紫外光照射下双键交联^[17]；Popall et.al.先使烷氧基硅烷水解缩合，再于生成的硅氧烷上接上含双键的化合物分子，得到的产物再进行交联反应^[18]。

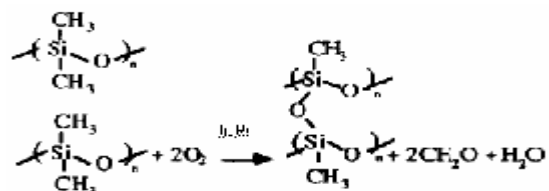
3.7.2 有机聚合物部分热解法

有机聚合物的热解即是它在高温环境下发生的降解过程。完全热解时（温度一般是 700-1000°C），聚合物中所有不稳定的共价键都会断裂，不稳定的元素都被蒸发移走，一般得到的是脆性产品。如果样品在高温条件下放置的时间太短或是温度偏低，它就只能部分热解，生成物中还会有有机成分存留下来，成为介于有机和无机材料之间的复合材料。它既保留了部分原来聚合物的弹性，热稳定性又大大提高。并且调节热解温度，可以控制产品中有机组分与无机组分的比例，从而调节其性能。如将 PSS(polysilastyrene)溶液铺于汞浴上或是涂于微孔玻璃管内表面上，在 UV 光照射下 PSS 交联成膜，干燥后，再使膜于氮气气氛中一定温度下热解。当温度较低时，PSS 热解后，侧链碳原子进入主链；温度较高（但小于 900°C）时，PSS 部分侧链断裂，甲基和苯基挥发；温度大于 900°C 时，得到的是 β-SiC，反应式如下^[19]：



将温度控制在 400-900°C 之间, PSS 的热解不完全, 这样得到的是有机-无机复合膜, 其元素组成 C/Si、H/Si、H/C 都介于 PSS 与 SiC 之间^[19]。

Stevens 等人将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的部分热解与氧化交联结合起来: PDMS 溶液涂膜, 于氮气中热解一段时间后, 温度下调, 通空气, 在氧气的作用下, 部分热解后的 PDMS 发生交联反应^[21]:

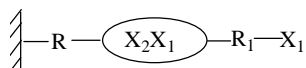


上述整个过程中部分热解会使聚合物失去不稳定的侧基, 形成一个微孔结构, 与未加热的硅橡胶相比, 热稳定性增加, 而氧化交联则使产物柔韧性和机械强度同时提高^[21]。

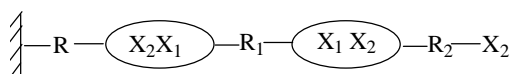
3.7.3 纳米技术共聚法 (Nanotechnological copolymerization method)

这种方法的原理是^[22]: 以多孔陶瓷膜为基体, 选用有两个活性基团 X_2 的化合物 (X_2-R-X_2) 作为底层剂 (primer), 一定条件下它与基体膜接触, 其中一个 X_2 基团与膜表面的 $-\text{SiOH}$ 等基团反应, 这样底层剂分子就通过化学键联接在膜表面上, 剩余一个活性基团, 此时膜表面的结构示意图如下: $\text{---}R-X_2$ 。

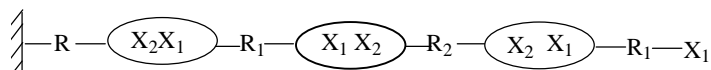
再选择至少两种单体: $X_1-R_1-X_1$ 、 $X_2-R_2-X_2$ 等, 每一个单体至少要具有两个相同的活性基团: X_1 , X_2 , X_3 ……, 它们之间能相互反应。先将第一种单体 $X_1-R_1-X_1$ 与上面的陶瓷膜孔表面接触, X_1 与底层剂的未反应的 X_2 作用, 生成



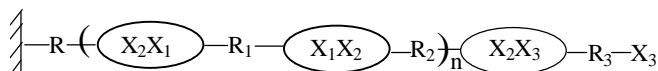
将残存的单体 1 清洗掉, 第二种单体, $X_2-R_2-X_2$ 接着与膜接触反应, 生成



将残余的单体 2 清洗掉后, 重复以上步骤, 直到得到需要的链长度。



还可以在指定的位置引入第 3、4……种单体 $X_3R_3X_3$ 、 $X_4R_4X_4$ ……:



控制重复反应的次数, 从理论上说就可以控制结合在陶瓷膜孔壁上的聚合物链的长度, 从而控制复合膜的孔径。所以这种方法在理论研究和实际应用上都会很有意义。

3.7.4 化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition) 法

CVD 是一种较为成熟的制膜方法, 主要用来制备无机膜, 但有些条件下可以在无机膜上引入有机基团。如将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷以氩气载带通过 Al_2O_3 膜, 气体吸附于膜孔内表面, 表面电晕放电激发 CVD 反应 (SPCP-CVD), 于是在 Al_2O_3 上覆盖一薄层 Si 组分。因为 SPCP-CVD 反应条件温和, 原料气的分解不完全, Si 组分上仍存有氨丙基团^[23]。

3.7.5 聚合物溶液沉积法 (solution deposition)

这种方法比较简单,即将有机聚合物溶液直接沉积在多孔陶瓷上,干燥使溶剂挥发,再加热成膜,如 Rezac et.al.用这种方法制备了聚酰亚胺/多孔陶瓷和聚碳酸酯/多孔陶瓷复合膜^[24]。为得到两相结合紧密的复合膜,聚合物的水力尺寸与无机膜孔径要相适应。如无机膜孔过大,则聚合物渗入到膜孔内部,使膜孔堵塞;如过小,有机物都堆积在无机膜表面,两相作用弱,干燥后易脱落。为此,一方面要选择合适的有机聚合物,另一方面,必要时需对无机膜进行改性。如 Moaddeb 先用 SiO_2 溶胶涂于 Al_2O_3 膜上,溶剂挥发后或 PH 值改变后, SiO_2 粒子沉积在 Al_2O_3 膜表面附近,使得无机膜孔径减小,孔径分布变窄,其结构如图 3-10^[24]:

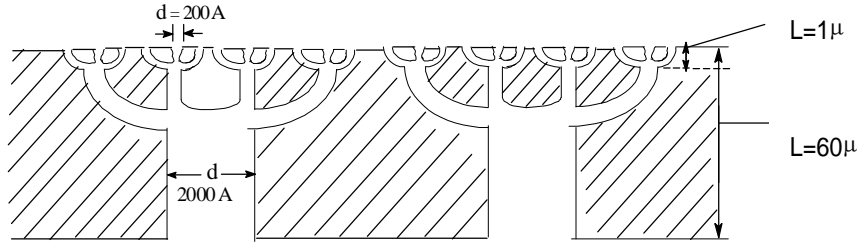


图 3-10 用 SiO_2 粒子沉积过后的 Al_2O_3 膜结构

再以这样的无机膜为基体,沉积有机溶液制膜^[25],这样制得的膜有机相与无机相之间主要为物理作用力。

3.7.6 等离子体接枝聚合 (plasma-graft polymerization technique)

等离子体聚合作为一种较新的聚合方法,目前主要用于有机高分子领域,但也有人开始试着用它来制备无机-有机复合膜。如用等离子体对无机多孔膜进行处理,在一定条件下,将单体与处理后的无机膜接触,单体就会在基体的孔壁上接枝聚合,生成与基膜通过共价键相连的线性聚合物,聚合反应可以通过在反应管中引入空气终止,最终可得到接枝程度不同的填充型复合膜。如 Kai et.al.以多孔玻璃膜为基体,丙烯酸甲酯为单体,采取直接等离子接枝(direct plasma grafting)和两步等离子接枝(two-step plasma grafting)的方法制备无机-有机复合膜^[26](图 3-11):

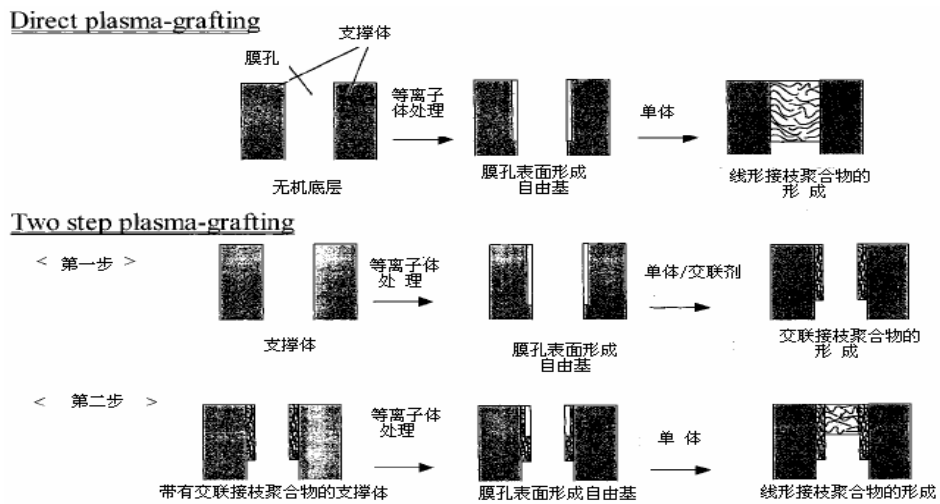


图 3-11 等离子体接枝聚合技术制膜过程图示

前一种方法单体直接在等离子体处理过的无机膜孔壁上接枝聚合；后一种方法分两步，第一步以单体和交联剂的混合物为原料，在多孔玻璃膜孔表面接枝聚合一薄层交联聚合物，第二步是在这一层交联聚合物上，单体聚合形成线形接枝聚合物^[25]。

3.7.7 其他方法

除了以上介绍的方法外，还有其他的方法可以制备无机-有机复合膜。如 Aranda et.al. 用旋转涂膜法 (spin coating) 将聚丁二烯沉积于结合了冠醚 Na 型蒙脱石表面^[27]；Quinn et.al. 将无机或有机氟化物与聚合物溶液直接混合，再浇铸于一多孔支撑体上制膜^[28]；Bottino et.al. 利用相转化法制备了聚(1, 1-二氟乙烯)/SiO₂ 复合膜^[29]。也有人利用蒙脱石等粘土与有机聚合物混合或化学键联制得复合膜^[30-31]。蒙脱石由层状硅酸平面组成，不易溶于有机溶剂，但如通过一定方式将蒙脱石层与层之间嵌入有机分子后，则其在有机介质中的层离与分散变得容易，如图 3-12^[30]：

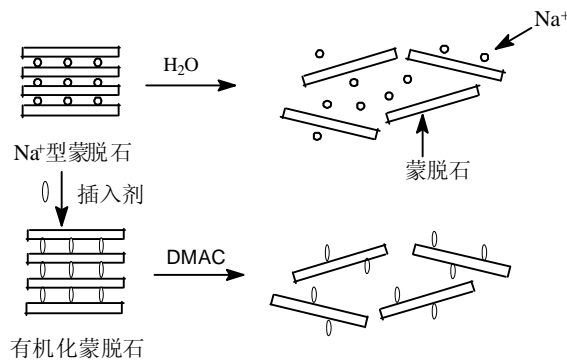


图 3-12 蒙脱石的分散行为