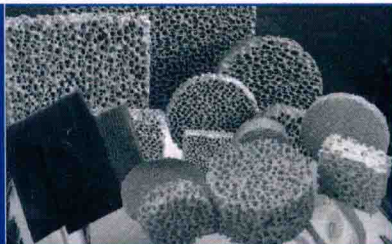


低密度泡沫材料的 制备与结构控制

单雯雯 著



DIMIDU PAOMO CAILIAO DE ZHIBEI YU JIEGOU KONGZHI



科学出版社

低密度泡沫材料的制备 与结构控制

单雯雯 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书集中介绍了泡沫密度均匀性的控制和表征,内容包括:绪论,TPX和TMPTA泡沫的制备及密度均匀性表征,泡沫密度梯度的形成机理分析,泡沫密度均匀性的控制及表征,金银双金属纳米粒子的制备及掺杂探索,最后是总结和展望。

本书可供从事核聚变及高温等离子体等相关专业的科研人员及研究生参考,也可供对人类能源发展前景感兴趣的读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

低密度泡沫材料的制备与结构控制 / 单雯雯著. —北京:科学出版社, 2017.6

ISBN 978-7-03-050145-5

I. ①低… II. ①单… III. ①多孔性材料-制备 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 239336 号

责任编辑: 昌盛 陈曰德 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2017 年 6 月第一次印刷 印张: 10 1/2

字数: 201 000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 聚变能	1
1.2 聚变点火	4
1.3 低密度多孔材料在 ICF 研究中的应用	5
1.4 多孔材料制备	8
1.4.1 多孔材料成型方法	8
1.4.2 低密度多孔材料制备	15
1.5 本课题选用 TPX 泡沫和 TMPTA 泡沫为研究对象的原因及其研究 进展	17
1.5.1 本课题选用 TPX 泡沫和 TMPTA 泡沫为研究对象的原因	17
1.5.2 泡沫密度均匀性的国内外研究概况	19
1.6 本课题研究工作的主要内容	20
参考文献	22
第 2 章 TPX 和 TMPTA 泡沫的制备及密度均匀性表征	24
2.1 引言	24
2.2 低密度 TPX 泡沫的制备	24
2.2.1 仪器与试剂	25
2.2.2 TPX 泡沫的制备原理	25
2.2.3 TPX 泡沫的制备	26
2.3 低密度 TMPTA 泡沫的制备	27
2.3.1 仪器与试剂	28
2.3.2 低密度 TMPTA 泡沫的制备原理	28
2.3.3 TMPTA 泡沫的制备	29
2.3.4 TMPTA 单体中官能团转化率及泡沫纯度的表征	31
2.4 靶材料密度均匀性检测方法及其对相应泡沫的表征	32
2.4.1 β 射线检测技术	32
2.4.2 CT 技术	35
2.4.3 X 射线照相技术	36
2.5 表征结果与分析	39

2.5.1	TMPTA 泡沫的密度均匀性表征	39
2.5.2	TPX 泡沫的密度均匀性表征	41
2.6	小结	43
2.7	相分离机理与低密度多孔材料制备	44
2.7.1	多孔材料制备的理论基础	44
2.7.2	旋节分解相分离机理的热力学分析	56
2.7.3	相分离的动力学模型和模拟方法	60
2.7.4	相分离后期相区尺寸增长的标度关系	62
2.7.5	小结	63
	参考文献	65
第 3 章	泡沫密度梯度的形成机理分析	67
3.1	引言	67
3.2	理论研究的主要内容	68
3.2.1	组分间相互作用参数的确定及相图的计算	68
3.2.2	尺寸有限体系中聚合物溶液的浓度分布	75
3.3	凝聚生长现象及其模拟研究	89
3.4	扩散受限团簇凝聚模型	92
3.4.1	Link-cell 方法	92
3.4.2	模拟方法	93
3.4.3	任意分布随机数的生成	94
3.4.4	团簇识别以及团簇运动、融合	95
3.5	单组分体系的模拟结果与讨论	96
3.5.1	凝聚体的自相似性	96
3.5.2	团簇的分形维数	100
3.5.3	粒子体积分数以及粒子尺寸及其分布对凝聚过程的影响	109
3.5.4	粒子迁移能力对凝聚过程的影响	112
3.6	二元粒子体系混合凝聚的模拟	113
3.6.1	不相容二元粒子体系	113
3.6.2	相容性对二元粒子体系凝聚行为的影响	116
3.6.3	竞争性对二元粒子体系凝聚行为的影响	119
3.7	小结	121
	参考文献	122
第 4 章	泡沫密度均匀性的控制及表征	124
4.1	引言	124
4.2	TPX 泡沫密度均匀性的控制	124

4.2.1 材料及设备	124
4.2.2 二元溶剂法低密度 TPX 泡沫制备过程中受热历史的选择	125
4.2.3 低密度 TPX 泡沫制备过程中溶剂的选择	131
4.2.4 低密度 TPX 泡沫制备小结	139
4.3 TMPTA 泡沫密度均匀性的控制	139
4.3.1 壁面材质的选择	139
4.3.2 紫外光能量的选择	141
4.3.3 不同密度 TMPTA 泡沫的密度分布测试结果	141
4.3.4 低密度 TMPTA 泡沫制备小结	143
4.4 低密度 TPX 泡沫在辐射输运靶上的应用及取得的初步成果	143
4.4.1 概念与内涵	143
4.4.2 辐射传输时间的测定	144
参考文献	145
第 5 章 金银双金属纳米粒子的制备及掺杂探索	147
5.1 引言	147
5.1.1 概念、内涵与应用前景	147
5.1.2 国内外研究现状	148
5.2 金银双金属纳米复合纳米粒子在琼脂-明胶泡沫中的掺杂	149
5.2.1 主要试剂与仪器	149
5.2.2 金种子的制备	150
5.2.3 金银双金属纳米复合粒子的制备	150
5.2.4 金银纳米复合粒子掺杂琼脂-明胶复合泡沫的制备	150
5.3 结果与表征	150
5.3.1 测试表征	150
5.3.2 结果与分析	151
5.4 小结	156
参考文献	157
第 6 章 总结与展望	158

第1章 绪 论

1.1 聚 变 能

能源是人类活动的物质基础.从某种意义上讲,人类社会的发展离不开优质能源的出现和先进能源技术的使用.在当今世界,能源的发展,能源和环境,是全世界、全人类共同关心的问题,也是我国社会经济发展的重要问题.随着社会的进步,人们生活水平的不断提高,对能量的需求量在急剧增加.目前人类社会可以利用的能源以蕴藏在地下的煤、石油、天然气等非再生矿物能源物质为主体,另外还有地热、太阳能、风能和潮汐能,以及核裂变产生的裂变能等.石油的蕴藏量不是无限的,其中容易开采和利用的储量已经不多,剩下的石油按现有生产水平估算,还可保证开采 40~50 年.剩余储藏量的开发难度越来越大,到一定程度就会失去继续开采的价值.天然气也只能持续开采 50~60 年.煤炭资源虽比石油多,但也不是取之不尽的.

另外,可以使用的地热、风能和潮汐能等能源的总量十分有限.太阳能虽然用之不竭,但代价太高,很难在短期内迅速发展和广泛使用.裂变能虽然为人们提供了一种新的能源,核裂变反应的安全性、对环境的污染以及放射性核废料的处理等问题极大地限制了核裂变能的实际应用.而且裂变能也不是用之不竭的.目前的裂变核能是由热中子堆产生的,即利用热中子轰击铀(uranium, U)同位素 ^{235}U 引起的核裂变的链式反应产生的.一个 ^{235}U 核裂变时放出的能量约为 200 MeV. ^{235}U 是天然铀中稀有的同位素,只占天然铀的 0.7% 左右.据估计,利用铀裂变产生的能量约为 $3.115 \times 10^{21}\text{J}$,至多只能供用 100 年左右.

因此,如果不改变目前的能源消费结构,人类很快就会面临非再生化石能源资源枯竭可能带来的危机,开发和利用新的能源已迫在眉睫,而受控热核聚变反应释放的聚变能(inertial fusion energy, IFE)便是候选能源之一^[1].

相对于核裂变,受控热核聚变有两个重大优点.一是地球上蕴藏的核聚变能远比核裂变能丰富得多.利用核聚变原理建造的发电站称为可控聚变能电站,这种电站的主要燃料是氘.氘大量存在于海水之中,特别是海洋表层 3 米左右的海水里.据测算,每升海水中约含有 0.03g 氘,所以地球上仅在海水中就有约 45 万亿吨氘.1 升海水中所含的氘,经过核聚变可提供相当于 300 升汽油燃烧后释放出的能量.我

们日常使用的水中也含有大量的氢,另外,从地壳中开采的氢也可以为聚变反应堆提供大量的燃料.据推算,利用氢聚变可以轻而易举地为人类提供 5000 万年之久的能源!可以说是真正意义上的取之不尽、用之不竭的能源.第二个优点是既干净又安全.诱发聚变反应的是不产生污染的激光或静电场,聚变反应本身不会产生放射性污染,尽管原料超重氢(氚, T)是放射性物质,但其潜在的放射危险却为原子能发电的千分之一.因此,聚变能是一种没有污染的干净能源,同时受控核聚变反应可在稀薄的气体中持续稳定地进行.如果发生故障,由于等离子体的温度下降,核聚变反应便会自动停止,不会失控.与利用核裂变的原子能发电相比,核聚变具有危险非常小的特征,核聚变反应堆甚至可以建设在大都市的近郊.

因此,核聚变能被看作是解决能源危机的希望之所在,而实现受控核聚变也是许多科学工作者孜孜不倦追求的目标.研究受控热核聚变必须解决两个基本问题:一是如何使等离子体达到高达一亿度的高温,即等离子体的加热问题;二是如何维持住高温等离子体,使其有足够长的时间进行核反应,即高温等离子体的约束问题.自然界中,恒星借助强大的引力场来约束等离子体,实验室能实现的约束方法如磁约束(magnetized confinement fusion, MCF)、静电约束、惯性约束(inertial confinement fusion, ICF)等.其中 MCF 和 ICF 是当前核聚变研究中主要的约束等离子体的方法.首先,我们来看看 MCF,即磁约束方式.所谓磁约束受控核聚变,就是利用一定的强磁场将高温等离子体进行约束和压缩,使之达到劳森判据,实现聚变反应.目前, MCF 研究的主流装置为托卡马克装置,所取得的成果在实验室条件下已接近于聚变点火条件.但是,它存在着许多难以解决的问题,主要表现在以下几个方面:①托卡马克装置结构复杂,造价昂贵.由于有复杂的各种磁路系统,以及苛刻的工作条件,托卡马克装置结构庞大,成本极高,例如 ITER 装置的造价高达 50 亿美元以上.②由于在强磁场中高温等离子体表现出各种宏观和微观不稳定性,如何实现稳态运行仍然是托卡马克装置面临的最大难题.③由于托卡马克是一个封闭性的装置,如何实现反应堆从加料到加热、反应、传热、除灰的连续运行也是一个极大的困难.

为了克服以上困难,且随着激光技术的发展,1963 年前苏联科学家巴索夫教授和 1964 年我国科学家王淦昌教授分别独立地提出了利用激光打在聚变燃料靶上来实现受控热核反应的构想^[2],由此开辟了实现受控热核聚变反应的新途径——惯性约束聚变(ICF).除了利用激光束外,还可利用相对论电子束、轻离子束和重离子束来驱动聚变反应.

激光惯性约束聚变的原理就是利用功率巨大的激光照射到靶上,将燃料向内压缩,靶材料形成的等离子体由于自身惯性还来不及向四周飞散就被加热到极高温度并发生聚变反应^[3-5].整个过程主要分四个阶段(图 1.1):靶丸表面吸收激光束

(和 X 射线)能量,在靶丸表面形成等离子体烧蚀层,见图 1.1(a);靶丸表面物质向外喷射,同时产生反作用力,使燃料向心压缩,见图 1.1(b);通过向心聚爆过程,燃料达到高温高密度状态,见图 1.1(c);燃料发生聚变反应并向外传播,靶丸解体,见图 1.1(d).

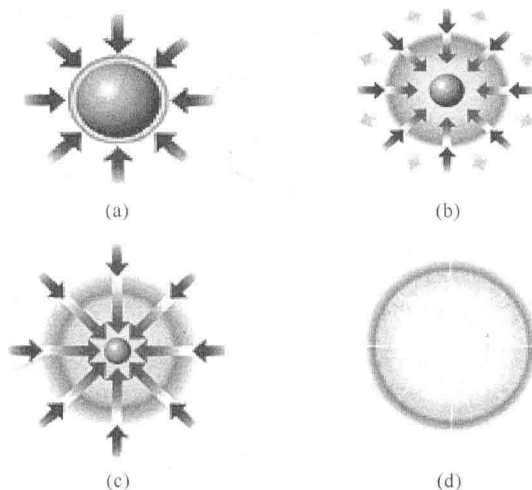


图 1.1 激光打靶过程示意图

实现激光核聚变有直接驱动法和间接驱动法两种方法.图 1.2 是直接驱动示意图,激光束直接作用在靶球表面;图 1.3 是间接驱动示意图,激光束照射在包围靶球的柱腔内表面,产生 X 射线再作用到靶球表面.两种驱动方式的靶丸都由作为气体容器的空心微球和球内的燃料气体组成.直接驱动有两个基本要求:一个是要求激光在电晕区通过碰撞过程有效地被吸收,避免产生过量超热电子,另一个是要求在烧蚀阵面附近的压力分布均匀(激光光束质量高),不均匀度小于 $1\% \sim 2\%$.直接驱动内爆的流体力学内爆效率比间接驱动内爆的要低.间接驱动则可放松对光学均匀性的要求,另外,间接驱动的实验结果因不依赖于 X 射线源,具有可推广性.

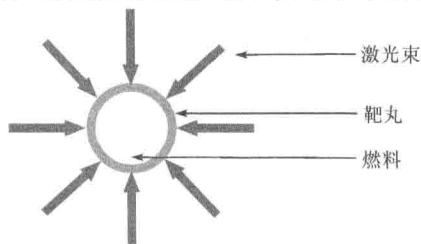


图 1.2 激光惯性约束聚变直接驱动示意图

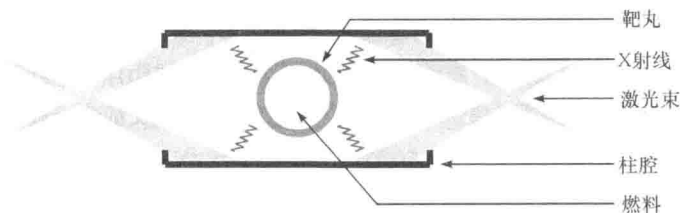


图 1.3 激光惯性约束聚变间接驱动示意图

1.2 聚变点火

聚变能作为一种能源,要求聚变反应中放出的能量要大于用以产生和维持等离子体继续进行核聚变所需的能量.聚变反应堆所要求的等离子体,其离子温度必须高到足以克服彼此间的库仑斥力.在聚变反应进行过程中,等离子体的能量通过不同途径不断地损失,例如,中性粒子从等离子体逃逸时会带走能量,热量通过热传导也会造成损失,当等离子体中的电子运动和能量状态发生变化时,多数情况下总会伴随着电磁波的辐射而使等离子体损失能量,即辐射能量损失.在这些能量损失过程中,一般说来,辐射能量损失过程是主要的,而且是不可避免的.能量辐射过程主要有以下几种:韧致辐射、线辐射、复合辐射和回旋辐射.在这些能量辐射过程中,引起等离子体能量损失的都是电子,电子在损失能量同时,离子将其能量传输给电子,因此,离子的能量也将不断减少.

聚变反应进行过程中,一方面核聚变在释放能量,另一方面高温等离子体又在损失能量使等离子体温度下降,那么,等离子体的温度、密度和约束时间应在什么条件下才能达到能量得失相当(也即能量收支平衡),使聚变反应自己持续下去呢?1957年,英国科学家劳森(Lawson)计算了高温聚变等离子体中的能量平衡问题,导出了在聚变堆中实现能量平衡使聚变能自持的必要条件,即劳森条件^[6]

$$n\tau = \frac{3T}{\frac{1}{4} \left(\frac{\eta}{1-\eta} \right) \langle \sigma v \rangle_{DT} E - \alpha T^{1/2}} \quad (1.1)$$

式中:

n ——等离子体的密度,单位为 cm^{-3} ;

τ ——约束时间,单位为 s ;

T ——等离子体的温度,单位为 K ;

η ——聚变反应堆输出总功率转化为电能的热功转换效率;

$\langle \sigma v \rangle$ ——反应速率参数,单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;

E ——聚变反应放出的能量, 单位为 MeV;

α ——韧致辐射引起的损失功率系数.

如果将聚变反应产生的带电粒子通过强磁场约束在等离子体内部, 用来加热等离子体. 补偿等离子体的能量损失, 以维持聚变反应所需的温度, 这样就毋需再从外界输入能量, 聚变反应也能自持地进行下去, 表征这个概念的科学技术语叫做聚变点火, 或称热核点火. 对于氘-氚(deuterium-tritium, D-T, 氢的两种同位素)反应, 点火条件为

$$n\tau = \frac{3T}{\frac{1}{4}\langle\sigma v\rangle_{\text{DT}} E_a - \alpha T^{1/2}} \quad (1.2)$$

式中:

E_a —— D-T 聚变反应中飞出来的 ${}^4_2\text{He}$ 的动能, $E_a=3.52\text{keV}$.

在 D-T 反应温度为 10keV , $\langle\sigma v\rangle\approx 10^{-16}\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 点火条件为

$$n\tau \geq 10^{14}\text{s}\cdot\text{cm}^{-3} \quad (1.3)$$

对于 D-D 反应, 反应温度为 100keV , $\langle\sigma v\rangle\approx 0.5\times 10^{-16}\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 点火条件为

$$n\tau \geq 10^{16}\text{s}\cdot\text{cm}^{-3} \quad (1.4)$$

劳森判据的另外一种形式以燃料的质量密度和靶丸半径的乘积表示, 用这一参数来讨论惯性约束问题将更为方便, 则对于 D-T 反应劳森判据为

$$\rho R > 0.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (1.5)$$

式中:

ρ ——燃料密度, 单位为 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

R ——靶丸半径, 单位为 cm.

但在惯性约束核聚变中, 为使反应产物 α 粒子能沉积在等离子体中进行燃料的自加热, 判据就要求比上面导出的判据更高一些. 因为在 10keV 的 D-T 等离子体中, α 粒子的射程约 $0.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 所以 D-T 反应的惯性约束核聚变的劳森判据取为 $0.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 是实现 D-T 反应的一组最低的条件. 实际上聚变条件要比这里的条件高得多, D-T 反应的最佳值约为 $3\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

1.3 低密度多孔材料在 ICF 研究中的应用

目前, ICF 实用化的一个“瓶颈”是其能量增益(释放的热核能量与驱动内爆的能量之比)太低. 而 ICF 的能量增益大小与靶丸的设计、制备和激光对靶丸的作用均匀性有关. 靶丸的组成、结构、表面粗糙度、球形度和同心度都与激光的吸

收、激光的耦合、聚爆的均匀性和对称性以及聚爆效率等有着密切的关系。因此, ICF 靶的研制和开发又是 ICF 研究的主要内容之一。

由于低密度微孔泡沫材料具有孔隙率高、比表面积大等特点, 具有独特的声、光、电、热性质, 不仅作为声阻抗材料、太阳能吸收材料、微电子材料、绝热材料、催化剂载体、气体过滤材料、低或超低介电常量材料等在众多工业领域得到广泛的应用, 在激光冲击波^[7]、激光-等离子体相互作用^[8]、惯性聚变能科学^[9](IFE) 和反应堆技术^[10]等高技术、军事科技领域也有广阔的应用前景。如: 低温靶的液态氘-氚(D-T)吸附材料^[11-13], 柱腔靶的填充材料^[14,15](图 1.4, 填充在金属柱腔中的聚合物泡沫可以将柱形对称的激光能量转化为球形对称的 X 射线能量, 从而提高辐照的对称性与均匀性^[16-19]), 多壳层靶的填充支撑材料(图 1.5, 内外壳层之间的支撑层密度越低越好, 支撑材料选择泡沫, 而且密度应该均匀, 最理想的情况是没有任何质量。这一空间是外壳层撞击内壳层前的加速区域, 密度过大就失去了双壳层的设计初衷)烧蚀靶的 X 射线均化材料^[20], 爆推靶的缓冲材料^[21], X 射

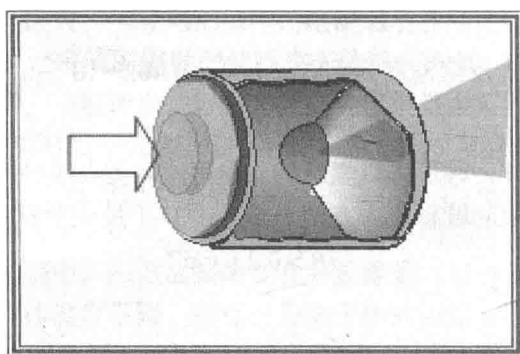


图 1.4 柱腔靶实验用靶结构示意图

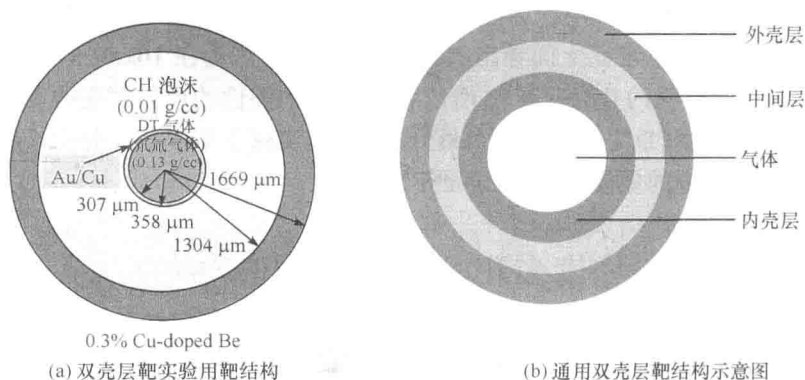


图 1.5 典型的双壳层靶结构

线透过转换研究以及等离子体相互作用研究等。另外,在磁约束聚变中还作为电磁内爆靶(Z-pinch 靶)动力学黑腔的重要组成部分。

对于 ICF 实验来说,由于激光能够穿透等离子体的密度存在临界值,密度大于该临界值时,激光发生反射,不能进入等离子体而达到靶丸的烧蚀层而被有效吸收,因而多孔材料的密度通常很低,一般小于 $100\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。具有特定密度的超低密度泡沫,允许频率为 ω 的激光穿透并相互作用产生等离子体。泡沫密度与激光频率之间的关系可以表示为

$$\omega = \left(\frac{e^2 n_{\text{cr}}}{\varepsilon_0 m_e} \right)^{1/2}$$

其中, e , ε 和 m_e 分别为基本电荷、介电常量以及电子质量。

为了满足诊断指示、屏蔽超热电子、增加外推进层惯性、改善压缩对称性等需要并改善靶材料性能,ICF 实验对多孔材料的化学元素组成有一定的要求,即需要在多孔材料中掺杂相应的元素。在间接驱动惯性约束聚变实验研究中,由于辐射对低原子序数的碳、氢(C、H)材料具有较高的烧蚀速率,可以产生较高的烧蚀压,因此靶丸烧蚀层材料通常采用低原子序数的 C、H 材料。然而,由于在间接驱动 ICF 实验中,辐射驱动源中除了软 X 射线辐射外,往往还包含一定量的硬 X 射线,而硬 X 射线比较容易穿透低 Z 的靶丸烧蚀层材料,直接预热靶丸内的燃料,影响靶丸的有效压缩,因此在低 Z 的 C、H 烧蚀层材料中需要加入一定量的中、高 Z 元素,有效地吸收驱动源中的硬 X 射线,抑制靶丸燃料中的预热效应。另外掺杂特定元素后的材料,还可以为靶物理诊断提供在实验过程中烧蚀压、烧蚀深度、温度、密度等特定的信息。此外,高功率激光引发的 D-D 反应显示了原子簇尺寸效应:串簇尺寸为 6nm 时,具有最大的核增益。这就要求多孔材料的骨架材料和孔径尺寸及其分布必须满足特定的要求,才能使物理实验取得成功。

在 ICF 物理实验研究中,低密度多孔材料的密度及微观结构中存在的非均匀性,可能对辐射输运、物质辐射不透明度以及电磁内爆等实验研究产生负面影响,如①加剧流体力学不稳定性^[22];②导致位置不同的原子的核外电子剥离时间起点不同,影响温度场及其维持时间等。反过来讲,在某些特殊条件下,可能需要低密度多孔材料具有特定的密度梯度及微观结构。

综上所述,我们不难发现 ICF 物理实验对低密度多孔材料的元素组成、密度分布以及微观结构都有特殊的要求。显然,满足特定条件的低密度多孔材料的制备及其结构控制研究是 ICF 靶材料研究的一个重要内容。

1.4 多孔材料制备

鉴于多孔材料在 ICF 领域的广泛应用,有必要对多孔材料的制备技术作一简单的回顾.过去数十年间,已经发展出多种多孔聚合物制备技术.比如,封闭微孔材料主要用于包装、建筑、绝缘材料;而食品包装,控制释放缓释体系,骨骼替代材料以及液体分离膜等则需要相互贯穿的开放孔隙结构,可以采取不同的制备方法.多孔材料的制备途径有多种,按照其成孔机理可分为冷冻干燥法、模板法、相分离法、浸析法及发泡法等.此外,采用热分解、拉伸以及辐射处理也可以在适当的聚合物中产生孔隙结构.利用粒子体系经过烧结也可以形成特定到孔隙结构.最后,本文将对与 ICF 物理实验用低密度多孔材料的制备密切相关的多孔材料成型方法作详细介绍.

1.4.1 多孔材料成型方法

1. 模板法

近年来在材料制备技术研究中,从仿生构思出发的模板技术引人注目.由于在模板法中,孔的大小和形状由模板决定,因而只要制得合适的模板就能控制孔的大小和形状.模板法适用于制备孔径在 2~50nm 及以上的无机和有机多孔材料.按照模板材料的不同,模板制备多孔材料又分为乳液模板法和表面活性剂模板法两类.此外,利用互穿聚合物网络、嵌段聚合物网络法制备多孔材料也可以归于模板法.

乳液模板法通过制备中间相乳液液滴模板,在聚合过程中,模板液滴均匀分散在聚合物连续相中;聚合完毕,去除模板,留下与模板结构相同或相似的孔洞液态胶体液滴.这种方法通常需要大量的有机溶剂(占反应体系总体积的 75%~90%),容易造成环境问题和溶剂残留. HIPEs(高内相乳液法/高中间相)即属于乳液模板法.

以无毒、无污染、来源较广的超临界 CO_2 替代有机溶剂的乳液模板制备工艺值得特别关注.其过程简述如下:

首先在高压容器内通过强力搅拌,制备稳定的 CO_2 -水超临界乳液,然后在一定温度下进行前驱体溶液的聚合反应;反应结束后,降压释放 CO_2 气体而在聚合物内留下孔洞结构.通过调节中间相乳液的体积分数及表面活性剂的类型、分子量与用量,可以获得具有不同孔形态和孔径可控的多孔结构.由于 CO_2 -水乳液液滴不是单分散的,获得的多孔结构呈现各向异性,因而不适于制备空间高度有序的多孔结构.

表面活性剂模板法是将具有一定浓度的表面活性剂溶于水或有机溶剂后,自组装形成具有特定结构的液晶相,如柱状相、层状相、六方相和立方相等有序结构,液晶的疏水胶束连续分散在溶剂相中(图 1.6). 将聚合单体和引发剂等分散在液晶模板的溶剂相中,并引发聚合,产生模板相与聚合物相的分离;根据模板与聚合物骨架的作用强弱采取溶剂萃取或高温煅烧除去模板,得到与模板尺寸相当的孔穴,从而制备出与模板具有相似有序结构的多种多孔材料。

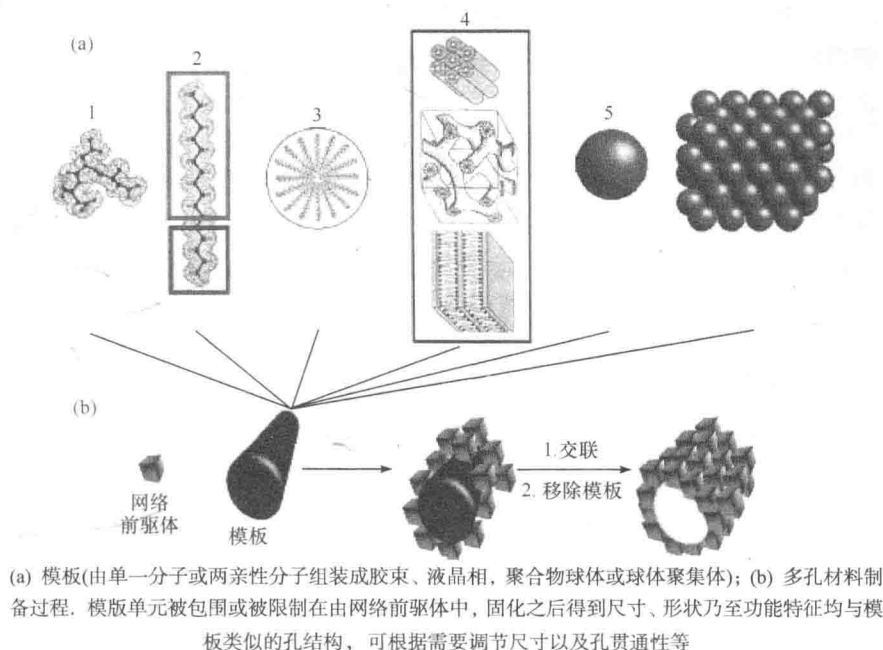


图 1.6 模板法制备多孔材料示意图

使用混合表面活性剂模板时,模板剂聚集态会随着聚合反应过程模板剂尺寸改变而变化,可以调节凝胶的形态及孔径,获得性能更令人满意的产品。

互穿聚合物网络(interpenetrating polymer-networks, IPN 或 IPNs)是由两种或两种以上聚合物通过网络互穿、交联缠结而形成的一类独特的聚合物共混物或聚合物合金. IPN 特有的强迫互容作用,能使两种性能差异很大或具有不同功能的聚合物稳定结合,从而实现组分之间性能的互补;同时 IPN 的特殊细胞状结构、界面互穿和双相连续等结构形态特征,又使得它们在性能或功能上产生特殊的协同作用,因此 IPN 用作功能材料具有独特的优点. 用聚合物互穿网络法制备多孔材料材料的一般工艺是:首先制备单一材料聚合物,然后配制与上述聚合物网络能够互穿交联的前驱体反应溶液,将一定重量的材料聚合物浸入前驱体溶液中,直至溶液全部被吸入凝胶;引发前驱体发生交联聚合,新形成的聚合物与原聚合物

发生互穿,形成互穿网络;此互穿网络聚合物经溶胀后再经冷冻干燥处理,得到具有一定孔隙度的多孔网络结构。

嵌段聚合物网络法制备多孔材料. Sannino 等提出以反相法(PIT)和凝胶洗除法(GLT)制备多孔材料. PIT 法是利用一种易与水互溶而又不使聚合物网络溶解的溶剂,迅速将水从已经溶胀的无孔凝胶中提取出来,使得聚合物基体内产生孔洞,继而形成连通的微观孔隙来获得多孔结构. GLT 法是将化学溶胶溶液分散于物理凝胶(如琼脂糖)基体相的缝隙处,再引发缝隙处的溶胶溶液发生化学交联,形成聚合物网络;将物理凝胶熔融除去,从而获得多孔网络结构。

2. 相反转(phase inversion)

相分离法是通过各种手段使得反应溶液或聚合物水溶液产生不同的聚集相,形成聚合物富集相和聚合物贫相而发生相分离,除去溶剂相而在聚合物基体内留下孔洞. 相反转过程的基础在于由聚合物、添加剂、溶剂等构成的二元、三元乃至多元混合物中组分之间的分离行为. 温度突变或易扩散的溶剂与非溶剂之间的交换都可能引发相分离过程. 相分离机理可以分为三种不同的类型. 第一种是改变聚合物溶液与环境的温度,发生热量交换,从而导致相分离发生,即热诱导相分离(TIPS)^[23]. 第二种是在原始聚合物溶液引入化学反应,从而导致相分离,这是反应诱导相分离(RIPS). 最后一种是将聚合物溶液与不良溶剂的蒸气或液体等接触,通过对不良溶剂吸附、溶剂的选择性挥发、溶剂与非溶剂相互扩散等质量传递过程,使得聚合物溶液的局部组成发生变化,从而导致相分离发生,即扩散诱导相分离(DIPS)^[24]. 通常所谓的溶液聚合相分离法可以归于反应诱导相分离法。

传统热致相分离法利用聚合物与某些稀释剂在高温(临界共溶温度以上)时形成均相溶液,降温时发生固-液或液-液相分离的特点,将聚合物在较高温度下溶解在适当的溶剂中形成均相溶液;然后冷却导致溶液相分离,形成富聚合物和富溶剂的双连续相;再将溶剂以适当的方式脱除得到开孔的聚合物多孔材料。

在溶液聚合过程中,生成的聚合物因发生物理交联或化学交联而不能溶解于溶剂,从而与溶剂发生相分离;当转化率较高时,形成聚合物连续基体相包含溶剂分散相的结构,在接下来的干燥过程中,溶剂挥发脱除,在聚合物基体内留下多孔结构. 如果聚合物交联密度过高,在聚合初期便发生相分离,形成单个聚合物微球,它们相互间联系不紧密,形成微球堆积体系,溶剂填充在球隙间,难形成孔结构. 因此,必须控制聚合条件如单体和溶剂类型、单体、溶剂比、交联剂和引发剂用量等,才有可能可以获得具有预期微观形貌的材料。

控制反应体系的升温速率,可以控制聚合物溶液发生相分离的时间,进而控

制孔形态和孔径等。研究发现升温速率对孔结构的影响很大,适当的升温速率可得到连通孔结构,而过高或过低的升温速率获得的多孔凝胶均为闭孔结构,通孔结构凝胶的温度刺激响应速率远高于闭孔结构凝胶。

需要特别指出的是,严格说来,通常所谓的溶胶-凝胶法可以归于相反转这一类性。因为溶胶-凝胶转变常和相分离密切相关,但凝胶与相分离形成的结构又有一定的区别。

胶体(colloid)的定义为一种分散相粒径介于 $1\sim 100\text{nm}$ (较为广义的认识也可将其上限尺寸扩展到 $10\mu\text{m}$)稳定的分散体系,溶胶(sol)和凝胶(gel)是胶体体系的两种状态。根据此定义,高分子溶液中,高分子线团(或链滴)的尺寸处于胶体中分散粒子的尺度范围,通常被归于胶体体系的范畴。溶胶实际上是一种特殊的分散形式,许多通常互不相容的连续相和分散相,在相区尺寸、溶剂品质、表面活性剂等恰当的条件下,分散相可以在连续相中形成均匀、稳定体系,从其外表来看和通常的真溶液无甚差别,但从其扩散速度、渗透能力等来看则属于胶体物质的范围,因此称之为溶胶。分散相可以是液相或固相,而连续相则可以是气相、液相甚至是固相的,分别称之为气溶胶、溶胶或固溶胶。液相为水时,还有一个专门的名词叫水溶胶(hydrosol)。

凝胶与溶胶一样,也是由两相组成的,所不同的是,其中胶体颗粒或高聚物分子互相联结,形成贯通整个体积的三维网状结构,在网状结构的孔隙中充满了液体,故凝胶不过是胶体的一种存在形式,按分散相的不同,也分为气凝胶、液体凝胶等,而且当水为其中一相时,称为水凝胶(hydrogel)。溶胶和凝胶的区别在于在溶胶中胶体粒子或大分子是独立的运动单位,可以自由运动,溶胶有很好的流动性,而凝胶失去流动性,凝胶的性质介于固体和液体之间,显示出弹性、强度等力学性质并具有一定的变形能力。

对于交联点是物理作用形成的物理凝胶而言,凝胶和溶胶在一定条件下可以相互转化。溶胶可以转变为凝胶,这个过程称为凝胶作用,反之,凝胶转变成溶胶的过程称溶胶作用。溶胶和凝胶的相互转化取决于交联点的形成及其消失。除离子浓度、外应力等影响因素以外,最主要的影响因素是温度。当温度降低时,一方面,胶粒的动能减小,胶粒之间的缠结不容易解除,胶粒与分散介质之间的相容性变差,容易互相连接起来形成网状结构,分散介质分子处于网眼结构的孔隙中,这时胶体呈凝胶状态。当温度升高时,胶粒的动能增大,分子的运动速度增快,且胶粒与分散介质的相容性改善,胶粒之间的交联点容易消失,有利于胶粒在介质中分散,网状结构不再存在,胶粒呈自由活动状态,这就是溶胶。

广义地说,凡是涉及从均匀分散体系变成贯穿整个体系的网络结构的方法都可以称之为溶胶-凝胶法。对于固体粒子分散体系,尽管分散相形态不变,但由于