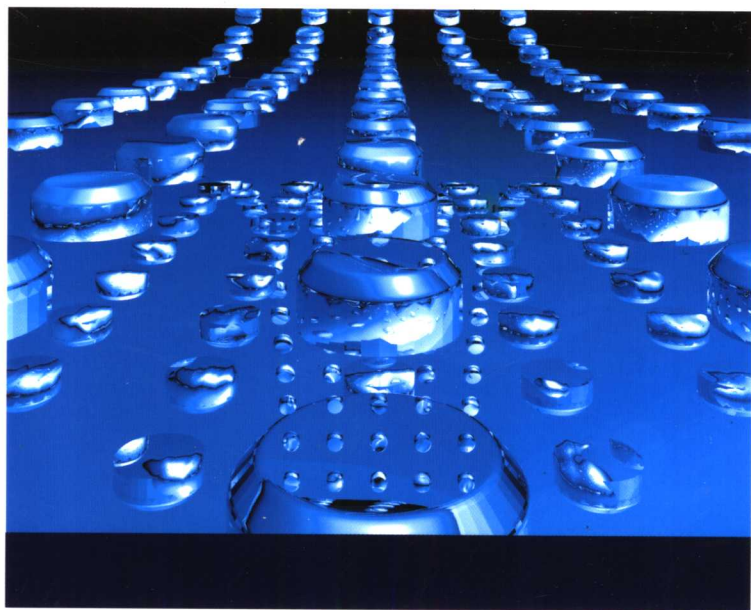


吴璧耀 张超灿 章文贡 等编著

有机-无机杂化材料 及其应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

有机-无机杂化材料及其应用

吴璧耀 张超灿 章文贡 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机-无机杂化材料及其应用/吴璧耀, 张超灿, 章文贡等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005.5

ISBN 7-5025-7128-0

I. 有… II. ①吴…②张…③章… III. ①有机材料-杂化
②无机材料-杂化 IV. TB32

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 050793 号

有机-无机杂化材料及其应用

吴璧耀 张超灿 章文贡 等编著

责任编辑: 邢 涛

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 郑 捷

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18½ 字数 360 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7128-0

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

杂化材料是继单组分材料、复合材料和梯度功能材料之后的第四代材料。杂化材料是一种均匀的多相材料,其中至少有一相的尺寸和维度在纳米数量级,纳米相与其他相间通过化学(共价键、螯合键)作用与物理(氢键等)作用在纳米水平上复合,即相分离尺寸不超过纳米数量级。与具有较大微相尺寸的传统复合材料比较,它在结构和性能上有明显的区别。目前已成为高分子化学和物理、物理化学和材料科学等多门学科交叉的前沿领域,受到各国从事材料科学研究人员的广泛重视。

目前杂化材料的研究与开发还处于起步阶段,有待进一步研究的理论和实际问题还很多。例如形成各种有机物(主要是高聚物)-无机物杂化材料的杂化机理;有机物与无机物的界面、键合型式、界面的稳定性、界面在剪切力作用下的行为;材料的结构与性能、各种功能性的开发以及原料种类、含量、杂化条件等对成品材料性能的影响等,都是很重要的研究课题。杂化材料的应用前景极为广阔。其物理力学性能优良,韧性好,热稳定性好,使其适于用做结构材料;优异的光学性能将使其在光学尤其是非线性光学领域大有用武之地;采用不同的杂化组分可赋予杂化材料优良的电性能,适用于开发电器、电子、光电产品。随着人们对杂化材料组成、制备、结构与性能的深入研究及新的功能杂化材料的开发应用,它作为一种性能优异的新型材料,必将发挥更大的作用。

为了适应国内从事材料科学方面研究的科技工作者的需求,我们组织了国内从事该研究领域的专家学者,基于其在该领域的研究成果,结合国内外有关杂化材料方面的前沿与经典的理论,编撰了《有机-无机杂化材料及其应用》一书。

参加本书各章节编写的撰稿人为:第1章和第3章由吴璧耀撰写,第2章由熊丽君撰写,第4章由祝宏、刘永琼撰写,第5章由张超灿撰写,第6章由章文贡撰写,第7章由潘志权撰写,第8章由沈风雷、闻获江撰写。全书由吴璧耀、章文贡和张超灿审阅。

由于作者水平有限,书中若有不当之处,敬请广大读者批评指正。

作者

2005年3月于武汉

目 录

1 有机-无机杂化材料合成化学	1
1.1 溶胶-凝胶法	1
1.1.1 溶胶-凝胶化学	1
1.1.2 过渡金属醇盐的水解	2
1.1.3 以化学键作用的有机-无机杂化材料的合成	4
1.1.4 组分间以次价键作用的有机-无机杂化材料的合成	6
1.2 插层复合技术	8
1.2.1 层状硅酸盐的结构特征与插层剂的选择	8
1.2.2 聚合物-层状硅酸盐纳米杂化材料的制备	12
1.3 无机粒子的表面改性	13
1.3.1 表面吸附法改性	13
1.3.2 离子交换法改性	16
1.3.3 利用形成共价键的方法改性	16
1.3.4 无机粒子表面的接枝聚合改性	19
1.4 电化学法	24
1.4.1 电化学合成的基本原理	24
1.4.2 电化学聚合	25
1.4.3 有机-无机杂化材料的电化学合成	27
1.5 自组装法	27
1.6 有机-无机杂化材料的表征	28
1.6.1 振动光谱法	28
1.6.2 荧光光谱法	30
1.6.3 核磁共振法	31
1.6.4 小角 X 射线散射法	31
1.6.5 电子显微镜法	32
1.6.6 原子力显微镜法	33
1.6.7 表面分析能谱法	34
参考文献	35
2 光学材料	38
2.1 引言	38

2.2 非线性光学材料	38
2.2.1 非线性光学效应	38
2.2.2 非线性光学效应的应用	41
2.2.3 有机非线性光学材料	42
2.2.4 聚集态设计	54
2.2.5 二阶非线性光学材料的应用	60
2.3 透明材料	62
2.3.1 有机-无机纳米杂化光学透明材料的合成方法	62
2.3.2 有机-无机纳米杂化光学透明材料的应用	63
参考文献	64
3 电子材料	66
3.1 引言	66
3.2 有机导电材料的分子设计原理	66
3.2.1 共轭聚合物的合成与掺杂	66
3.2.2 离子导电性高分子的结构与特性	70
3.3 电子材料的性能测定	73
3.3.1 电子导电材料的性能测定	73
3.3.2 离子导电材料的性能测定	77
3.4 离子导电型有机-无机杂化材料	87
3.4.1 质子导电型有机-无机杂化膜材料	87
3.4.2 Li 离子导电型有机-无机杂化膜材料	90
3.5 有机共轭型聚合物-无机杂化电子材料	92
3.5.1 有机聚合物-纳米碳管杂化材料	92
3.5.2 有机导电聚合物-无机氧化物杂化材料	93
3.6 有机-无机杂化材料在电子器件方面的应用	95
3.6.1 电致发色器件	95
3.6.2 基于有机分子-高 T_c 超导材料结构的电化学与光学器件	96
3.6.3 染料敏化纳米晶太阳能电池 ncDSCs	97
参考文献	99
4 生物材料	104
4.1 引言	104
4.2 生物材料的分子设计原理	106
4.2.1 天然生物材料的分级结构	106
4.2.2 生物矿化与有机基质调制	107
4.2.3 生物相容性	107
4.2.4 溶胶-凝胶法	108

4.3 酶的固定	110
4.3.1 载体偶联法	110
4.3.2 肽键法	111
4.3.3 烷化法	111
4.3.4 离子键结合法	112
4.3.5 物理吸附法	112
4.3.6 交联法	113
4.3.7 微小格子型包埋法	113
4.3.8 微胶囊型包埋法	114
4.3.9 溶胶-凝胶复合物法	115
4.3.10 固相酶的优缺点和应用	115
4.4 医用材料	116
4.4.1 透明质酸与胶原蛋白复合材料	116
4.4.2 聚乳酸-甲壳素复合材料、壳聚糖-明胶网络-羟基磷灰石复 合材料和消旋聚乳酸-羟基磷灰石-脱钙骨复合材料	119
4.4.3 生物活性玻璃陶瓷	124
4.4.4 小肠黏膜下层	127
4.4.5 医用纯钛及其钛合金的表面改性	129
4.4.6 可生物降解脂肪-芳香族共聚聚酯	133
4.4.7 硅橡胶	138
4.4.8 肝素	142
参考文献	145
5 结构材料	148
5.1 引言	148
5.1.1 金属结构材料	149
5.1.2 高强度工程塑料	153
5.1.3 结构工程陶瓷	156
5.1.4 复合结构材料	158
5.1.5 纳米技术在结构材料中的进展	159
5.1.6 结构材料的发展趋势	160
5.2 结构材料的设计	161
5.2.1 金属结构材料的设计	162
5.2.2 高分子结构材料的设计	163
5.2.3 陶瓷结构材料的设计	166
5.2.4 复合结构材料的设计	168
5.2.5 计算机辅助材料设计	170

5.3 有机-无机杂化材料在结构材料中的应用	174
5.3.1 有机-无机杂化玻璃	175
5.3.2 聚合物/硅酸盐有机-无机纳米杂化材料	176
5.3.3 其他有机-无机杂化结构材料	180
参考文献	181
6 有机-无机杂化发光材料	184
6.1 发光与发光材料	184
6.1.1 发光与荧光	184
6.1.2 发光材料分类	184
6.1.3 发光机理	184
6.1.4 发光特性	186
6.1.5 发光材料制备	187
6.1.6 发光材料应用	188
6.2 有机-无机杂化发光材料概述	189
6.2.1 杂化发光材料特点	189
6.2.2 杂化发光材料分类	189
6.2.3 杂化发光材料发光原理	190
6.2.4 杂化发光材料制备	192
6.2.5 杂化发光材料应用	195
6.3 无机基质的杂化发光材料	195
6.3.1 二氧化硅基质的杂化发光材料	195
6.3.2 层状结构无机基质的杂化发光材料	197
6.3.3 介孔分子筛基质的杂化发光材料	199
6.3.4 多孔硅基质的杂化发光材料	201
6.3.5 其他无机基质的杂化发光材料	202
6.4 有机物基质的杂化发光材料	203
6.4.1 有机聚合物-无机纳米发光材料	203
6.4.2 金属配合物-有机聚合物的杂化发光材料	209
6.4.3 稀土高分子配合物发光材料	212
6.5 有机-无机杂化基质的荧光材料	217
6.6 其他杂化基质荧光材料	224
参考文献	224
7 催化剂	228
7.1 绪论	228
7.1.1 催化剂的发现、发展和在化学工业中的地位	228
7.1.2 催化剂理论的发展	229

7.1.3	近代用于催化剂研究的物理方法	230
7.1.4	催化剂的分类	230
7.2	金属催化剂	230
7.2.1	金属催化作用模型	230
7.2.2	烃类的表面催化反应	234
7.2.3	氨的合成反应	240
7.2.4	乙烯环氧化反应	241
7.2.5	费-托合成	244
7.3	酸碱催化	246
7.3.1	Lewis 酸碱理论	246
7.3.2	固体酸、碱催化	253
7.4	分子筛催化剂	257
7.4.1	分子筛的结构	258
7.4.2	分子筛催化剂的特点	259
7.5	配位催化	260
7.6	有机-无机杂化负载型催化剂	267
7.6.1	有机-无机杂化负载钛系催化剂	267
7.6.2	有机-无机杂化材料锚固金属催化剂	268
7.6.3	多金属含氧酸盐负载催化剂	269
7.6.4	负载型相转移催化剂	269
	参考文献	270
8	磁性材料	272
8.1	磁性材料的分子设计原理	272
8.1.1	原子的磁矩	272
8.1.2	拉摩旋进与抗磁性	274
8.1.3	材料中原子的电子态与磁性	274
8.1.4	材料磁性概述和分类	275
8.1.5	磁畴与磁化	276
8.2	铁磁体的理论模型	277
8.3	典型的有机-无机杂化铁磁材料	279
8.3.1	无机插层杂化磁材料	279
8.3.2	聚合物-无机颗粒杂化磁材料	281
8.3.3	电子给体-受体杂化磁性材料	281
	参考文献	284

1 有机-无机杂化材料合成化学

有机-无机杂化材料是复合材料中的一个新的研究开发的领域。这种材料兼有有机材料与无机材料的特性，并能通过材料功能的复合，实现性能的互补与优化。该材料有机相与无机相间的界面面积很大，界面相互作用强，从而使常见的尖锐清晰的界面变得相对模糊，微区尺寸通常为纳米级，有时还可以达到分子级复合的水平。由于材料在结构上的这种特点，所以与传统意义上的复合材料有很大的区别，表现出许多独特的性能。目前有机-无机杂化材料的制备方法很多。但主要可以分成溶胶-凝胶法、插层复合技术、无机粒子的表面改性、电化合成法与组装法等五种。本章主要讨论有机-无机杂化材料的制备方法，并介绍目前常用的结构表征手段。

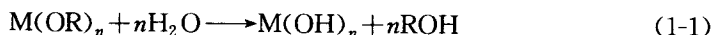
1.1 溶胶-凝胶法

1846年，Ebelmen发现正硅酸酯在空气中水解时会形成凝胶，从而开创了溶胶-凝胶(sol-gel)化学的新纪元。所谓溶胶-凝胶法是以金属烷氧化物为先驱体，通过这种先驱体的水解与缩醇化反应形成溶胶，最后通过缩聚反应形成凝胶制品的一种方法。这是一种制备金属氧化物材料的湿化学方法。由于该法在制备高分散性多组分材料(如多组分陶瓷、有机-无机杂化材料)方面所具有的独特优点，所以溶胶-凝胶化学，特别是过渡金属醇盐的溶胶-凝胶化学受到研究人员的广泛重视。

1.1.1 溶胶-凝胶化学

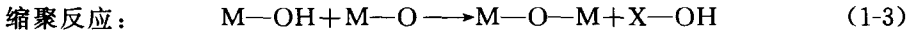
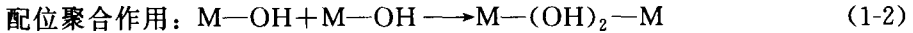
溶胶-凝胶法制备金属氧化物的过程，实质上是利用金属烷氧化合物水解形成的无机金属氢氧化物的可缩聚性，在受控条件下实现聚合反应的过程。从机理上分析，该反应可以分成以下两个反应。

① 水解反应 许多金属烷氧化合物如正硅酸酯、钛酸酯、烷氧基铝化合物等，在水存在下能迅速水解形成相应的氢氧化物。其化学反应可用式(1-1)表示。



② 缩聚反应 水解形成的金属多羟基化合物具有缩聚性，它可以通过形成羟桥的配位聚合作用(olation)与形成氧桥键的缩聚反应(oxolation)实现缩

合，经过形成溶胶的阶段，最后形成金属氧化物凝胶。



从反应机理上认识，这两种反应均属于双分子亲核加成反应。亲核试剂的活性、金属烷氧化合物中配位基的性质、金属中心的配位扩张能力和金属原子的亲电性均对该反应的活性产生影响。配位不饱和性定义为金属氧化物总配位数与金属的氧化价态数的差值，它反映了金属中心的配位扩张能力。

表 1-1^[1]列出了部分金属醇盐的电负性、离子半径、配位不饱和性与相对活性。由表 1-1 可以看出：金属原子的电负性越小，离子半径越大，最佳配位数 N 越大，配位不饱和性越大，则金属醇盐的水解活性越强。同时表 1-1 表明：电负性的大小并不是决定金属醇盐水解活性的惟一标准，而配位不饱和性却在一定程度上反映出这类化合物的水解活性。由于其他金属醇盐的配位不饱和性比正硅酸酯大得多，所以水解活性也要比正硅酸酯高得多。因此 为了成功地制备 TMA 复合溶胶与凝胶，必须控制不同的 TMA 的水解活性。

表 1-1 金属醇盐的电负性、离子半径、最佳配位数与配位不饱和性

金属醇盐	电负性	离子半径/nm	最适配位数	配位不饱和性
$\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1.74/1.90	4.0	4	0
$\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1.89/1.93	6.0	6	2
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1.32 ^① /1.54 ^②	6.4	6	2
$\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1.29 ^① /1.33 ^②	8.7	7	3
$\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1.17 ^① /1.12 ^②	10.2	8	4
$\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	/1.61 ^②		6	3

① Sanchez C, Ribot F. Mater Chem., 1994, 18: 1007.

② Wen J, Wilkes G L. Chem. Mater, 1996, 8: 1667.

1.1.2 过渡金属醇盐的水解

1.1.2.1 过渡金属醇盐溶液性质

在溶液中过渡金属醇盐（TMA）往往是以单体和多种缔合物平衡的形式共存。例如在 $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的异丙醇溶液中， $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 以二聚体方式存在。TMA 化合物的缔合度与溶液的浓度、温度等物理因素有关，降低溶液的浓度、提高体系温度均有利于缔合体的解缔合。而溶剂的类型、金属原子的氧化态、常用配位数以及烷氧基的体积也对 TMA 的缔合程度有很大的影响。

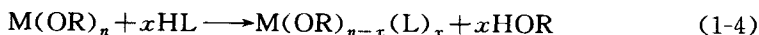
金属原子半径越大，其配位能力越强，缔合度越大；烷氧基的体积越小，空间位阻越小，其缔合度也越大。如 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 以 $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_{2\sim 3}$ 齐聚物的形式存在，而 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 以单体形式存在。缔合后金属中心的配位得到部分满足，这可导致其水解缩聚活性降低。但是烷氧基的体积大小对 TMA 的水解缩聚活性的影响是双方面的：一方面当基团体积大的烷氧基与中心金属原子结合时，由于空间

位阻,阻碍亲核试剂对金属原子的进攻,TMA的水解速度减慢;但另一方面,基团的空间位阻增大将减少TMA的缔合度,使中心金属原子的配位数得不到满足,水解活性增大。

溶剂的类型对TMA的缔合度有明显的影响。TMA溶解在母醇或其他亲核性溶剂中时将发生溶剂化现象。这时溶剂分子中亲核性原子的孤对电子进入金属配位层,发生溶剂分子对TMA的亲核加成反应,因此溶剂化现象会导致TMA缔合度的降低。如室温下在非极性溶剂如环己烷中, $Zr(OR)_4$ 以 $[Zr(OR)_4]_n$ ($n < 4$)形式存在,但在醇中却是以溶剂化的二聚体 $[Zr(OR)_4 \cdot ROH]_2$ 形式存在。

当金属醇盐溶解在非母醇溶剂中时,会发生醇交换反应。该反应速度很快,在室温即可很快达到平衡。这时沸点高、空间位阻大的高级醇取代基将取代TMA中的沸点低、空间位阻小的低级醇取代基。由于烷氧基对金属醇盐水解活性的影响,所以利用烷氧基的置换反应可以得到不同活性的前驱体。例如将 $Ti(O^iPr)_4$ 在 t -AmOH中回流可得到 $Ti(Ot-Am)_4$,可降低前驱体的水解活性。

强螯合性配体可与过渡金属中心原子发生配位并扩张其配位数,从而达到对金属醇盐分子改性的目的,该化学反应如式(1-4)。



常用的强螯合型配体有有机羧酸、 β -二酮及其衍生物、多羟基配体及 α -羟基酸或 β -羟基酸等。

有机羧酸的羧基与金属原子可形成离子-共价键,而且羧基上的另一个氧也可以参与配位形成桥式配位或螯合。这样羧酸与金属原子形成了螯合、桥式配位和单配位等三种配位方式。例如在 $Ti(On-Bu)_4$ 中加入HOAc将发生放热反应,形成透明的溶液。分析表明其中部分OAc以双齿配体配位连接在Ti上,既有螯合键又有桥式配位键,Ti的配位从4增加到5或6。由于OAc的亲核性强于OR,且略高于水,OAc较OR稳定,所以水解时OR首先被水解,而OAc则在大量水存在下慢慢水解,从而减低了前驱体的水解活性。此外作为双齿配体OAc取代OR后使金属原子配位扩张,这也是水解活性降低的一个因素。除了醋酸以外其他有机羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸等也会产生类似的改性效果。

β -二酮及其衍生物是常用的强螯合配体,它常以烯醇式与二酮式平衡共存。与TMA作用时以烯醇式与TMA发生醇交换反应,而另一个羰基也与同一个金属原子发生加成配位,形成稳定的螯合六元环,不能形成桥式配位。例如往 $Ti(O^iPr)_4$ 中加入物质的量之比1:1的乙酰丙酮(acac)时,将发生放热反应,该体系也由无色转变为棕色。分析表明这时acac连接在Ti上,Ti的配位数扩展到5。此外乙酰乙酸乙酯、烯丙基乙酰丙酮、乙烯基乙酰丙酮、甲基丙烯酸(乙酰乙酰氧基)乙酯等 β -二酮螯合剂也都用于金属醇盐的改性,使TMA的活性降低。

1.1.2.2 过渡金属醇盐的水解

金属醇盐在酸性条件下水解时,反应初期形成氢氧桥键的低聚物,当水解反

应进行完全后,开始发生形成稳定氧桥键的缩聚反应。根据酸的浓度和氧的配位情况(末端或桥接),M-OH可以发生不同程度的质子化,从而降低了缩聚反应速度。因此随着反应体系中质子浓度的变化可以观察到连续变化的产物形态。即在高的质子浓度下水解产物为细状纤维,当它达到宏观尺度便形成透明的凝胶;在适中的质子浓度下形成不透明的凝胶;在低的质子浓度下水解则形成沉淀。

对于高活性的TMA,即使加入极少量的水分也会由于体系局部浓度过高而发生凝胶,从而析出沉淀。故在制备TMA溶胶时,必须均匀、缓慢地加入水分。为了解决这个问题,可利用酸与醇的酯化反应原位释放出来的水分用于TMA水解。在 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 中加入物质的量之比大于1:1的HOAc时,除了与Ti发生配位反应与烷氧基的取代反应以外,过量的醋酸还会与释放出的醇发生酯化反应形成酯与副产水。由于这时体系中的水分是在反应过程中缓慢、均匀地释放出来的,形成的凝胶颗粒尺寸小有利于光的衍射,所以可得到透明的凝胶。利用环境中的水分使金属醇盐溶液在不断搅拌下缓慢均匀吸收水分,也可以达到类似的效果。Mauritz^[2]将有机聚合物与钛酸正乙酯按配比配好的溶液置于湿度为60%的封闭系统中水解,从而避免了产生沉淀。

由于多金属组分凝胶具有潜在的应用价值,故混合金属醇盐体系的溶胶-凝胶过程的研究也备受关注。对于多组分金属凝胶体系,其溶胶-凝胶过程还与金属醇盐的相对活性有关。反应活性大的组分先水解缩聚,而后是低活性组分的水解,这种反应活性的差别可导致杂化材料发生宏观相分离。如 $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ 与TEOS共水解时,由于两者的活性差别, $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ 首先水解沉淀,从而导致共水解缩合反应的失败。为了得到均匀的多金属组分凝胶,必须控制不同金属醇盐的相对活性和反应条件。根据金属醇盐的性质,通常有以下几种方法来达到控制水解反应速度的匹配问题。

① 配体改性 通过配体对活性大的金属醇盐分子的改性,降低水解活性,从而达到匹配两者的活性的目的。

② 化学控制缩聚 反应活性大的金属醇盐通过酸醇酯化反应原位释放水分进行水解,当达到部分水解时加入水和低活性组分水解产物使其完全水解,从而达到控制水解与缩合的目的。

③ 分段水解缩合 低活性的金属醇盐首先部分水解和缩聚后,再与后加入的高活性组分进行共水解与缩合。这样由于高活性组分可迅速与已部分水解的低活性组分反应,从而进入部分形成的低活性组分网络中形成均匀的多组分凝胶。

1.1.3 以化学键作用的有机-无机杂化材料的合成^[3]

有机相与无机相间以化学键作用的有机-无机杂化材料,作为起始组分的前驱体中应至少有一种具有两种以上功能的官能团。具有双官能性的起始组分可以是有机改性凝胶前驱体(有机改性醇盐)、无机官能团化有机大分子或有机官能

团化无机纳米分子簇。组分间的化学键可以是金属-碳键 (M-C)、金属-氧-硅-碳键 (M-O-Si-C) 与金属-配位基键 (M-L)。M-C 键的水解稳定性与金属原子的种类有关。当 M 为 Si、Sn、Hg、Pb 或 P 时 M-C 键对水解稳定, 而由其他金属形成的 M-C 键对水解不稳定。这时只能利用对水解稳定的 M-O-Si-C 或 M-L 作为无机-有机相间的连接桥梁。

(1) 通过有机改性前驱体合成有机-无机杂化材料 把有机基团引入无机 SiO_2 网络最常用的方法是采用有机硅烷前驱体 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$, 而对于过渡金属-氧所形成的无机网络体系, 可采用不饱和配体改性金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_{n-m}(\text{L})_m$ 。

有机硅烷前驱体可以是两个或三个烷氧基的有机取代基烷氧基硅烷, 其中有有机取代基可以是任何有机基团。对于非水解、非聚合性的取代基团, 它在整个水解缩合物中仅起网络修饰体的作用; 而非水解性的可聚合基团可以起到网络形成体作用。三官能度的烷氧基硅烷 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ 通常作为网络修饰体用于在无机网络中引入有机基团。通过对溶胶-凝胶过程的精心控制使 R' 均匀分布在无机网络中, 从而为杂化材料带来新的功能, 如疏水性、光学、机械、分离或电性能等。这类新型的功能性有机-无机杂化材料是当前研究的热点。在作为网络形成体的 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ 中, 最常用的有机可聚合基团有乙烯基、环氧基或甲基丙烯酰氧烷基等。它们可通过光引发或热引发聚合, 达到交联的目的。通过这种方式可改变杂化凝胶的机械、光学或电学性质^[5]。

(2) 通过可聚合性配体改性过渡金属醇盐合成有机-无机杂化材料 过渡金属 M-C 键的离子性较强, 水解时易于断裂, 所以不能通过 M-C 的方法来修饰这类杂化材料。含过渡金属有机-无机杂化材料的合成关键在于可聚合配体的使用。主要使用的可聚合性配体有不饱和羧酸、可聚合 β -二酮衍生物等。例如部分水解的钛酸四丁酯 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=1$) 的齐聚物用不饱和羧酸肉桂酸配位后, 分子簇在 BPO 的作用下与苯乙烯共聚得到棕色透明的聚合物。该聚合物不溶于有机溶剂, 而且对水很稳定。丙烯酸和甲基丙烯酸也可以用做可聚合的有机配体。吴璧耀^[6]等以丙烯酸、甲基丙烯酸为聚合配体改性钛酸四丁酯, 改性后的前驱体水解形成的溶胶能与 MMA 发生光引发聚合得到均匀透明的杂化膜, 傅里叶红外光谱发现在整个制备过程中丙烯酸和甲基丙烯酸上的羧基与钛相连。

研究发现羧基的配合能力较差^[7], 水解时极易被破坏, 使得在溶胶状态下就有大量的化学键被破坏。但使用 β -二酮类配体等强螯合性配体 (乙烯基乙酰丙酮或烯丙基乙酰丙酮等) 改性可避免水解时发生配位键的破坏。 β -二酮与金属间的螯合作用可以提高材料热性能和产生热致变色。但由于乙烯基和烯丙基的聚合活性较低, 材料的聚合度较低。为解决配体的强螯合性和聚合基团的高聚合活性的问题, 可选择甲基丙烯酰氧基水杨酸 (MASA) 或甲基丙烯酸 (乙酰乙酰氧基) 乙酯 (AAEM) 为功能性配体。这种助剂既有 β -二酮的强螯合性, 又有丙烯酸酯单体的高聚合活性。

具有能与无机网络上羟基反应的官能化大分子也可以合成有机-无机杂化材料。这种官能团可以是高分子或低聚物本身所带的官能团如羟基、羧基等；也可以是通过偶联剂与大分子反应使大分子官能化的功能高分子，例如聚乙二醇、端羧基聚丁二烯、三乙氧基硅烷基封端的大分子等。

(3) 官能化的无机金属-氧分子簇合成的有机-无机杂化材料 具有特定结构的 Si-O 分子簇可通过有机网络连接起来。Hoebbel^[8] 用乙烯基或 Si-H 使硅氧分子簇官能化。最常用的分子簇是乙烯基或 Si-H 官能化的双四环硅酸，分子簇间的偶合是通过氢硅烷加成获得的。

Sn-C 键对水稳定，有机基团可以通过 Sn-C 键连接到 Sn-O 分子簇上。BuSn(Oi-Pr)₃ 的水解 ($H_2O/Sn > 3$) 将形成结晶 $[(BuSn)_{12}(\mu_3-O)_{14}(\mu_2-OH)_6]OH_2(HOi-Pr)_4$ 。结晶由 Sn-O-OH 分子簇组成，具有等量的五配位和六配位的锡原子。其他一些 M-C 键对水稳定二价金属如 Hg 和 Pt 等，也可以利用这种方法合成杂化材料。而对于过渡金属 M-C 离子性较强、易被水解破坏的金属醇盐，可以通过 M-O-Si-C 与有机组分结合或形成 M-L-C 的方式制备有机-无机杂化材料。

1.1.4 组分间以次价键作用的有机-无机杂化材料的合成^[4]

该类有机-无机杂化材料两种组分间无化学键作用，只有弱的次价力。这时次价力的作用（特别是氢键）对它形成纳米复合结构起关键作用。依据溶胶-凝胶反应及有机聚合的组合顺序，有多种合成途径。根据引入的有机组分为小分子或聚合物，得到的杂化材料分别为小分子掺杂有机-无机杂化材料和聚合物-无机杂化材料。

1.1.4.1 小分子掺杂有机-无机杂化材料

掺杂在溶胶-凝胶基质中的有机小分子主要是各种有机染料，包括激光染料、荧光染料、光致变色染料、烧孔活性染料及非线性光学染料。掺杂方法有预掺杂法和后掺杂法。预掺杂是将染料加入到由金属醇盐水解后形成的溶胶中，通过凝胶化使其均匀地分散在无机网络中；而后掺杂则将多孔的无机干凝胶浸在染料溶液中，利用毛细管现象使染料均匀地分布在凝胶中。而染料在基质中所处的微环境及染料和基质间的相互作用是决定染料分散程度和材料最终性能（光响应、可逆性及稳定性等）的关键因素。

1.1.4.2 有机相在无机凝胶中原位形成

(1) 有机单体在无机干凝胶中原位聚合 纯无机溶胶-凝胶基质通常具有互相连通的多孔结构，孔径在 1nm 和 10nm 之间。通过把多孔基质浸渍在含有乙烯基单体 (MMA、St 等) 和引发剂的溶液中，然后通过 UV 光辐射或加热使之聚合，可得到大尺寸的可调折射率的透明块状材料。这种材料可应用于光学器件，其折射率取决于孔隙的大小和形状、两相的折射率差与有机-无机相的比例

有关。通过调节干凝胶的孔隙率可以大范围地对各组分含量加以调节,从而有利于对杂化材料的性能调整。但由于单体与聚合物间密度的差异,这种方法会在材料中引起机械应力和光学缺陷。

(2) 有机单体在层状凝胶间嵌入聚合 反应条件溶胶-凝胶反应产物的形态和结构有很大的影响。例如在 $\text{VO}(\text{On-Pr})_3$ 正丙醇溶液水解时,当水解率大于100%后几个小时内产生由带负电荷的红色触变性的有序结构凝胶,这是一种局部取向凝胶,其结构式为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。这种有序凝胶也可以通过偏钒酸盐溶液酸性水解而获得。将层状凝胶浸在有机单体溶液中可达到嵌入的目的,嵌入的驱动力来自于阳离子交换、酸碱作用、氧化还原作用或溶解平衡。单体嵌入后通过原位聚合形成聚合物。由于钒原子所表现出的氧化还原性质,它将参与电子转移过程,并起到类似纤维素氧化酶的作用,使有机单体氧化聚合。Kanatidis等通过原位嵌入和聚合,已把许多单体如苯胺、吡咯、噻吩及其衍生物的聚合物嵌入到 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中^[9,10]。这些单体首先被嵌入到凝胶中并取向排列,同时发生与钒原子的氧化还原作用 $[\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}]$ 进行氧化聚合,得到有序的层状结构材料,单层的导电聚合物层夹在半导体 V_2O_5 层间。该杂化材料具有导电性。

(3) 无机相在有机相中原位生成 当无机填料填充在聚合物中时,可改善所形成的复合材料的物理力学性能。传统的填充方法是将聚合物或预聚物和无机填料相混合。由于聚合物的黏度较大以及填料颗粒自身的聚集作用,影响了填料粒子在聚合物的分散,从而对复合材料的性能产生不良的影响。如果利用溶胶-凝胶法在聚合物中原位产生无机分子簇,从而达到把无机填料颗粒填充在聚合物中的目的,则可以克服这一缺陷。

对于可溶性高聚物,典型的方法是把聚合物与金属醇盐溶解在共溶剂中,然后加入水和催化剂来引发水解和缩聚反应。如果条件控制得当且两相间形成氢键作用时,可获得纳米杂化材料。Landry等采用不能与无机网络产生共价键作用的聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇(PVA)、聚二甲基丙酰胺(PDMA)、双酚A聚碳酸酯(PC)、聚丙烯酸(PAA)、聚酰胺(PAM)、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物 $[\text{P(MMA-co-MAA)}]$,将它们溶解在适当的溶剂中并依次加入TEOS、水和催化剂(HCl或 NH_4OH),然后在适当温度下涂膜可得到一种杂化膜。用FTIR、DMTA和NMR表征材料的结构与相互作用,发现在这类材料中氢键的形成是得到均匀的杂化材料的关键。

对不溶性的聚合物如聚酰亚胺及共轭聚合物等,可通过可溶性聚合物前体进行杂化,然后经后处理转化的方式制备。由于共轭聚合物具有大的离域 π 电子,所以显示出导电性和三阶非线性光学性质,从而获得具有导电性或三阶非线性光学性质的有机-无机杂化材料。

(4) 有机-无机互穿网络的原位合成和非收缩性溶胶 为了制备具有良好光学性能的块状复合材料,必须控制材料的均匀性、纳米相的大小和形状。而在化

学性质不同的有机-无机两相要均匀分散,单靠氢键是不够的,而且许多聚合物更是难溶于水-醇介质中,在凝胶化开始就发生沉淀,从而导致不可控制的相分离。为了使不相容的两相也能形成纳米杂化材料,必须采用两相同步形成网络的方法。在溶胶-凝胶过程中能同时进行的有机聚合单体的自由基加成聚合和水性开环易位聚合。利用水性开环易位聚合可以把不溶的环烯烃聚合物均匀地引入无机网络中,并达到形成纳米分散的互穿网络的目的。该反应的关键是匹配有机网络与无机网络的生成速度。由于有机聚合与无机聚合的机理不同,所以可以通过分别控制其反应速度的方式获得最佳的分散状态。通过调节亲核催化剂(如NaF)的类型可以匹配水性开环易位聚合反应和水解缩聚反应,而通过改变引发剂的用量也可以使自由基加成聚合与金属醇盐的水解缩聚反应速度相匹配。

1.2 插层复合技术

1.2.1 层状硅酸盐的结构特征与插层剂的选择

1.2.1.1 层状硅酸盐的结构特征^[11]

在自然界中广泛存在的黏土矿是由硅氧四面体晶片与铝氧八面体晶片按不同的

比例组合成的。硅氧四面体及其晶片的结构如图 1-1 所示。就俯视图而言,多数黏土矿物中硅氧四面体的排列为六角形的硅氧四面体网络。硅氧四面体累加的个数越多,硅氧四面体网络尺寸越大。这种四面体网络称为硅氧四面体晶片。

铝氧八面体及其晶片的结构如图 1-2 所示。在这种八面体中 6 个顶角点为氢氧原子团,铝、铁或镁原子居于八面体的中心。当八面体晶片的中央位置由 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等 3 价离子占据 2/3 而留下 1/3 空位时,这种晶片称为二八晶片。如果其中心位置全部被 Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 等离子所占据,则称其为三八晶片。

高岭石是由一片硅氧四面体晶片和一片铝氧八面体晶片相结合构成单元晶层,所有的硅氧四面体的顶尖都指向铝

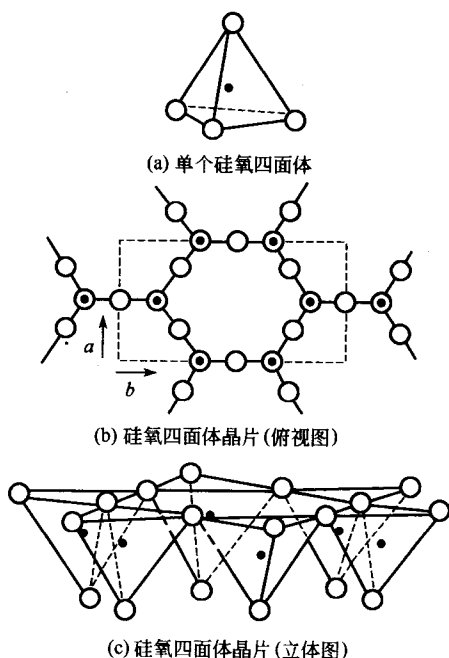


图 1-1 硅氧四面体及其晶片

○ 氧; • 硅