

- 47: 60—68.
- [2] Haslett C. Granulocyte apoptosis and its role in the resolution and control of lung inflammation. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 1999, **160**: S5—S11.
- [3] Ward C, Dransfield I, Chilvers ER et al. Pharmacological manipulation of granulocyte apoptosis: potential therapeutic targets. *TIPS*, 1999, **20**: 503—509.
- [4] Cox G. IL-10 enhances resolution of pulmonary inflammation in vivo by promoting apoptosis of neutrophils. *Am. J. Physiol.*, 1996, **271**: L566—L571.
- [5] 汪承亚, 盛瑞兰, 汪凡等. 吖啶橙/溴乙锭双荧光染色检测细胞凋亡的形态学方法. *中国病理生理杂志*, 1998, **14**(1): 104—106.
- [6] Kunkel E J, Jung U, Bullard D C et al. Absence of trauma-induced leukocyte rolling in mice deficient in both P-selectin and intercellular adhesion molecule. *J. Exp. Med.*, 1996, **182**: 57—65.
- [7] Ishii Y, Hashimoto K, Nomura A et al. Elimination of neutrophils by apoptosis during the resolution of acute pulmonary inflammation in rats. *Lung*, 1998, **176**: 89—98.
- [8] Stancovski I, Baltimore D. NF- κ B activation: the I κ B kinase revealed. *Cell*, 1997, **91**: 299—302.
- [9] Donaldson LF, Hanley MR, Villablanca AC. Inducible receptors. *TIPS*, 1997, **18**: 171—181.
- [10] Ward C, Chilvers ER, Lawson MF et al. NF- κ B activation is a critical regulator of human granulocyte apoptosis in vitro. *J. Biol. Chem.*, 1999, **274**: 4 309—4 318.
- [11] Manna S K, Aggarwal B B. Lipopolysaccharide inhibits TNF-induced apoptosis: role of nuclear factor- κ B activation and reactive oxygen intermediates. *J. Immunol.*, 1999, **162**: 1 510—1 518.
- [12] Schottelius A J G, Mayo M W, Sartor R B et al. Interleukin-10 signaling blocks inhibitor of κ B kinase activity and nuclear factor- κ B DNA binding. *J. Biol. Chem.*, 1999, **274**(45): 31 868—31 874.

EFFECT OF POLYMORPHONUCLEAR NEUTROPHILS APOPTOSIS REGULATED BY NF- κ B IN ACUTE LUNG INJURY

Liu Yanmei* Wang Dianhua* Li Chenli† Wang Huijuan†

(* Department of Pathophysiology, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017;

† Department of Histology and Embryology, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017)

Key words NF- κ B, neutrophils, apoptosis, acute lung injury

·成果简介·

纳米粒子的分散及其有机复合材料的复合技术

徐国财 马家举 邢宏龙

(淮南工业学院化学工程系, 淮南 232001)

[关键词] 纳米粒子, 纳米复合材料, 纳米作用能

有机纳米复合材料一般包括聚合物基有机纳米复合材料和聚合物基无机纳米复合材料, 聚合物基无机纳米复合材料是集有机组分和无机纳米组分于一体的一种新型的功能高分子材料, 是当今高分子材料科学最优先发展的方向之一^[1]。它主要有三种制备方法, 即溶胶-凝胶法、嵌入法和纳米粒子填

充法, 就材料制备方式和性能来讲, 三种方法各有优点和局限, 这方面已有多篇文献进行了论述。比较而言, 纳米粒子填充法具有下列优点, 一是在聚合物基体中可有目的有选择地引入单一或复合纳米组分, 二是聚合物基体本身的可选择空间较大, 因此开展纳米粒子填充法制造聚合物基无机纳米复合材料

本文于 2001 年 2 月 14 日收到。

有着重要的科学意义。

在纳米复合材料中,无机纳米组分虽用量少(0.5%—10%),但由于纳米粒子粒径小,比表面大,表面能高,极易形成粒径较大的聚集体,使纳米组分难以发挥其独特作用。纳米粒子在复合材料中一旦发生相分离,其性能仅相当于传统复合材料中的填料作用。因此纳米组分在聚合物(或聚合物前驱体)中的分散是纳米复合材料制备过程的关键。

1 纳米粒子的分散原理

纳米粒子分散就是将纳米粒子的团聚体分离成单个纳米粒子或者是为数不多的纳米粒子的小团聚体均匀分布在有机介质中的过程。这是一个复杂的难度较大的工艺操作,当把纳米粒子侵入有机介质时,因纳米粒子表面能大,很容易产生侵湿,如果纳米粒子因侵湿而使表面构成有机膜或者带有双电层或者形成聚合物吸附层等,都会对纳米粒子的初步分散产生积极效应,但对纳米粒子的深度分散则应考虑纳米粒子的分散与团聚的平衡性。

1.1 纳米粒子的侵湿

纳米粒子的侵湿实际上是一个固-气界面消失,固-液界面形成的过程,在恒温恒压下,此过程所引起的体系自由能变化为:

$$\Delta G = \sigma_{SL} - \sigma_{SV}$$

由于纳米粒子的表面因缺少邻近配位的原子,极不稳定,具有很高的活性^[2],很容易与其他原子结合,而与气体原子的结合远没有与多原子有机分子的结合稳定,即纳米粒子的表面自由能比固-液界面的自由能大,故 $\Delta G < 0$,这是一个热力学上自发的侵湿过程。由于有机分子的配位原子不同,有机分子的结构不同,使得这种侵湿的自发程度不同,从这点上讲,必须选择自发侵湿程度大的有机化合物作为纳米粒子表面改性剂。

1.2 纳米粒子的团聚与分散

纳米粒子特别的易团聚性,是因纳米粒子间存在着有别于常规粒子(或颗粒)间的作用能,暂且称之为纳米作用能(F_n),定性地讲,这种纳米作用能就是纳米粒子的表面因缺少邻近配位的原子,具有很高的活性而使纳米粒子彼此团聚的内在属性,其物理意义应是单位表面积纳米粒子具有的吸附力,它是纳米粒子几个方面吸附的总和:纳米粒子间氢键、静电作用产生的吸附;纳米粒子间的量子隧道效应、电荷转移和界面原子的局部耦合产生的吸附;纳米粒子巨大的比表面产生的吸附,纳米作用能是纳

米粒子易团聚的内在因素。要得到分散性好、粒径小、粒径分布窄的纳米粒子,必须削弱或减小纳米作用能。当采取适当方法对纳米粒子进行分散处理时,纳米粒子表面产生溶剂化膜作用能(F_s)、双电层静电作用能(F_r)、聚合物吸附层的空间保护作用能(F_p)等。在一定体系里,纳米粒子应是处于这种作用能的平衡状态,

$$F_n \leftrightarrow F_s + F_r + F_p$$

当 $F_n > F_s + F_r + F_p$ 时,纳米粒子易团聚;

当 $F_n < F_s + F_r + F_p$ 时,纳米粒子易分散。

要使纳米粒子分散,就必须增强纳米粒子间的排斥作用能:(1)强化纳米粒子表面对分散介质的侵湿性,改变其界面结构,提高溶剂化膜的强度和厚度,增强溶剂化排斥作用;(2)增大纳米粒子表面双电层的电位绝对值,增强纳米粒子间的静电排斥作用;(3)通过高分子分散剂在纳米粒子表面的吸附,产生并强化立体保护作用。

2 纳米粒子的分散技术

2.1 物理分散

(1)超声分散 超声分散是降低纳米粒子团聚的有效方法,利用超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等作用,可大幅度地弱化纳米粒子间的纳米作用能,有效地防止纳米粒子团聚而使之充分分散,孙静等人^[3]研究表明,经过合理地超声分散工艺,使纳米氧化锆的平均粒径下降了一倍多。Lu^[4]将纳米 CrSi_2 粒子(平均粒径 10 nm)加入到丙烯酸-苯乙烯共聚物的四氢呋喃溶液中,经超声分散而得到包覆高分子材料的纳米晶体。利用超声分散技术将纳米粒子分散到电镀液中还可以制备金属基功能复合涂层。

(2)机械搅拌分散

机械搅拌分散是简单的物理分散,对于产生机械化学效应的特殊分散体系,可以达到有效的分散效果。但实际上机械分散方法只能作为辅助的分散方法。

2.2 化学分散

(1)化学改性分散

化学改性分散就是通过化学反应赋予纳米粒子表面一定的有机化合物膜,提高纳米粒子在有机基质中的分散性。通常有两种化学改性的方式:一是利用有机物的末端基团与纳米粒子表面基团进行化学改性的方法,Green 等人^[5]研究了末端为羟基的聚乙二醇在纳米 Al_2O_3 表面的接枝反应,以增强

纳米 Al_2O_3 的可分散性;另一方式是利用可聚合的有机小分子在纳米粒子表面活性点上聚合反应的改性方法,聚合反应的机理可以是自由基、阴离子、阳离子等聚合。Espiard^[6]研究了丙烯酸乙酯在纳米 SiO_2 表面上的活性点上的接枝聚合反应,获得了具有良好分散性的 SiO_2 纳米粒子。

(2)分散剂分散

分散剂分散主要是通过分散剂改变纳米粒子的表面电荷分布来达到分散效果的。刘颖等人^[7]的研究表明,利用阴离子表面活性剂能得到稳定性很好的纳米 Fe_2O_3 (平均粒径 10 nm) 分散体系。表面活性剂的结构不同,可以形成水基分散体系或是有机分散体系,而非离子表面活性剂却难以得到相对稳定的分散体系。这可能是阴离子表面活性剂在纳米粒子表面生产吸附,改变了纳米粒子的表面电荷分布,对纳米粒子起到了空间立体保护作用,有效地防止纳米 Fe_2O_3 形成团聚体。使用偶联剂诸如铝酸酯、功能性硅烷等改性纳米粒子分散性,也会起到积极的作用^[8]。

3 纳米有机复合材料的成型技术

3.1 物理成型技术

纳米粉体与高分子材料的混合方法往往是通过机械搅拌方法实现的。没有经表面改性的纳米材料与高分子材料的机械混合分散是无法制备出真正的纳米复合材料的,只有表面经过改性的纳米材料与高分子材料的混合才有可能制备出纳米复合材料。吴唯等人^[9]采用表面改性的纳米 SiO_2 ,与橡胶(EPDM)、塑料(PP)等组分通过高速混合机上预混合、双螺杆挤出机上熔融共混,挤出造粒。制得既增韧又增强的 PP/纳米 SiO_2 /EPDM 纳米复合材料。有研究表明这种复合技术对材料的加工性能产生了不良影响。

将纳米组分首先制成有机悬浮体,再将这种悬浮体与高分子材料混合,经充分分散可制备纳米复合材料。Dirix 等人^[10]将高密度聚乙烯加到纳米银/二甲苯的悬浮体中,经减压脱气,热熔至均匀溶液再铸模或者熔融挤出或者固相拉伸而得到一维取向的纳米复合材料。

3.2 化学成型技术

利用有机组分的化学反应,使纳米粒子嵌在有机基体中。其反应原理包括缩合反应、聚合反应、交链反应,通常是将纳米组分/聚合物前驱体/引发剂混合体系通过加热固化成型。Neoh 等人^[11]利用

34% (w) SiO_2 的水基悬浮体与含有引发剂的苯胺溶液混合搅拌,经聚合得到电活性 SiO_2 -聚苯胺的纳米复合材料,利用相似方法亦可得到 SiO_2 -聚吡咯纳米复合材料,用于金属材料表面的装饰。Rong 等人^[12]将纳米银粒子的氯仿/丙酮的均匀悬浮体加到环氧树脂溶液中,经搅拌和超声分散后,用氨的衍生物作为固化剂,获得 Ag/环氧树脂的纳米复合材料。通过微观结构研究发现,这种银粒子在环氧树脂基体中具有自组装行为。利用纳米粉体与高分子溶液或者高分子前驱体溶液混合经化学反应制备纳米复合材料。OU 及其同事^[13]将纳米 SiO_2 分散在己内酰胺的 90℃ 溶液中,以正氨基己酸为引发剂经在位聚合获得高硬度尼龙-6/ SiO_2 纳米复合材料,研究发现表面被改性的 SiO_2 能更有效地增强尼龙-6 的力学性能。

3.3 辐射固化成型技术

紫外光辐射固化技术是一种新型的环境友好固化技术^[14],具有聚合速率快、百分之百的聚合转化率、固化材料质量高等诸多优点,已成功地应用于涂料、粘合剂、光刻胶等领域^[15,16],国外有人^[17]利用紫外光固化技术制得了玻璃纤维增强的有机复合材料。

徐国财等人^[18]将环氧丙烯酸酯等齐聚体和活性稀释剂、光引发剂、纳米 SiO_2 等经高速研磨机充分分散,形成稳定的分散体系,在紫外光固化机上 1 秒钟内固化形成复合材料。固化材料的力学性质和光学性质的测试表明,这种复合材料具有纳米复合材料的特征。研究表明这种方法具有以下特点:(1)复合材料的性质,兼有两种组分协同效应的综合性能,赋予紫外光固化材料较高的力学性能,特殊的光、电、磁等性能;(2)聚合材料的选择性,可自由地选择作为基体的聚合物前驱体,可以是环氧树脂型、聚氨酯型、聚酯型、聚醚型以及丙烯酸酯型等;(3)纳米材料的选择性,可以是纳米金属粉体、氧化物粉体、含氧酸盐纳米粉体等及其相应的混合型纳米材料;(4)固化方法快捷灵活,能快速固化成型,有效防止纳米分散体系在固化过程中可能的凝聚;能直接定型加工纳米复合材料或在某种载体上直接涂覆成型这种纳米复合材料,以达到设计目的;(5)分散容易,由于紫外光可固化体系是有机化合物稀溶液,同时表面改性的纳米材料具有较强的分散性,无需借助有机溶剂分散等手段可直接将纳米粉体分散于这种溶液中得到均匀的纳米分散体系。

4 结束语

随着对纳米粒子的表面结构的认识,以及纳米材料在制造过程中进行的物理或化学表面改性的发展,可以认为,纳米粒子的硬团聚将有望得到基本解决。以分散方法制备纳米复合材料将成为主要的制备方法,紫外光固化技术将可能成为纳米复合材料重要的复合手段。

参 考 文 献

- [1] 董建华. 高分子材料科学的发展动向与若干热点. 材料导报, 1999, 13(5):2.
- [2] 张立德. 纳米材料科学. 长沙:湖南科学技术出版社, 1998.
- [3] 孙静, 高濂, 郭景坤. 分散剂用量对几种纳米氧化锆粉体尺寸表征的影响. 无机材料学报, 1999, (3):464.
- [4] Lu J, Liu B, Yang H et al. Surface modification of CrSi_2 nanocrystals with polymer coating. J. Materials Science Letters, 1998, 17:1 605—1 607.
- [5] Green M L, Rhine W F, Calvert P et al. Preparation poly(ethylene glycol) grafted Alumina. J. Mater. Sci. Letters, 1993, 12:1 425.
- [6] Espiard P, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of Silica. Grafting Process onto Silica. Polymer, 1995, 36(23):4 391.
- [7] 刘颖, 王长葆, 王建华. Fe_3O_4 超细粉分散体系的制备. 功能材料, 1999, 30(1):24.
- [8] 郭卫东, 唐颂超, 周达飞等. 纳米 SiO_2 在 MMA 单体中在位分散聚合的研究. 材料导报, 2000, 14(10):71.
- [9] 吴唯, 徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究. 高分子学报, 2000, (1):94.
- [10] Dirix Y, Bastiaansen C, Caseri W et al. Preparation, structure and properties of uniaxially oriented polyethylene-Silver nanocomposites. J. Materials Science, 1999, 34:3 859.
- [11] Neoh K G, Tan K K, Goh P L et al. Electroactive polymer- SiO_2 nanocomposites for metal uptake. Polymer, 1999, 40: 887.
- [12] Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Liu Hong et al. Synthesis of Silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxy resin. Polymer, 1999, 40:6 169.
- [13] Ou Uchun, Yang Feng, Yu Zhongzhen. A new conception on the toughness of nylon 6/Silica nanocomposite prepared via situ polymerization. J. Polymer Science — Polymer Physics, 1998, 36:789.
- [14] 施文芳, 黄宏. 辐射固化涂层技术的最新进展. 化学通报, 1997, (4):1.
- [15] 徐国财, 邢宏龙. 纳米 SiO_2 在紫外光固化涂料的应用研究. 涂料工业, 1999, 29(7):3.
- [16] 徐国财. 紫外光固化粘合剂的发展. 化学与粘合, 1999, (1):34.
- [17] Adrian L, Alerander M, douglas C. Solid state studies on the effect of fillers on the mechanical behavior of photocured composites. Polymer, 1998, 39(20):4 757.
- [18] 徐国财, 马家举, 邢宏龙等. 原位分散紫外光固化米 SiO_2 纳米复合材料的性质. 应用化学, 2000, (4):450.

DEVELOPMENT IN DISPERSION OF NANOPARTICLES AND IN PREPARATION OF INORGANIC-ORGANIC NANOCOMPOSITES

Xu Guocai Ma Jiaju Xing Honglong

(Department of Chemical Engineering, Huainan Institute of Technology, Huainan 232001)

Key words nanoparticle, nanocomposite, nanoaction