

摘 要

本文采用“溶液还原法”制备了一种新型的聚合物基金属梯度复合材料(MPGCF)—PVA/铜梯度复合膜。通过扫描电子显微镜观察了梯度复合膜的形态结构并研究了其形态结构与电化学条件之间的关系。然后在此基础上,探讨了梯度复合膜的形态结构与力学性能之间的关系。结果通过扫描电镜发现,合成的MPGCF具有以下特征:金属相在膜的厚度方向上呈梯度分布,膜的一侧为致密的金属,另一侧为不含金属的聚合物基体,两侧的中间为聚合物和金属互相贯穿的过渡层。电化学条件对金属梯度结构的影响的分析结果表明,PVA作为基体时具有较大的亲水性,离子容易从电解质溶液中向膜内渗透、迁移。另外它作为基体的另一个突出的优点是制备的溶胀复合膜(SCF)中的溶剂与电解液中的溶剂相同都是水,克服了以前膜内外不同溶剂之间扩散的问题,结果使得电流最终趋于一种稳态,因此可以更好实现用电化学条件来控制MPGCF的形态结构;硬质石墨材料的多孔的结构和石墨本身的结构性能特点使得碳作为阴极材料时有利于溶胀复合膜(SCF)与电极表面的结合以及膜的剥离,因此是作为阴极的理想材料;电化学条件中的干燥程度和电压能够明显的影响离子在膜内的迁移,从而对MPGCF的形态结构造成较大的影响;而提高反应温度和增大电解液中铜离子的浓度也有利于铜在膜中的沉积生长。对制备的MPGCF进行拉伸实验并结合扫描电镜观察发现,金属相的存在使膜的最大伸长比减小,脆性增加,然而少量的金属相对聚合物的结构破坏不大同时能够起到“物理交联点”作用,从而使材料的拉伸强度增大,但随着膜中金属相比例的增加,聚合物基体的聚集态结构将遭到破坏,使得基体的力学性能大幅变差,而金属在基体中的“树枝状”的形态结构也决定了其强度必然不高,结果金属相比例的增加又将使MPGCF的拉伸强度降低。

关键词:金属电沉积 梯度 聚合物 复合 力学性能

ABSTRACT

In this article, the micromorphological structure of PVA-copper gradient composite film (MPGCF) obtained from the electrochemical reduction of a swelling cathode films (SCFs) was studied by the scanning electronic microscope and the relationship between the micromorphological structure of the composite film and the electrochemical conditions such as the weight ratio of PVA to CuCl_2 , the material of the electrode, the concentration of the medium solution, the drying time of SCF, the power Voltage, the time of the electrochemical reaction etc, investigated. Furthermore, on the basis of them, the relationship between the mechanical properties and the micromorphological structure was also discussed. The MPGCFs observed by SEM have such characteristics as the concentration of the deposited metal varied gradiently across the section of the film. One side is deposited phase, which is mainly composed of predominant metal and minimal polymer; and the other is undeposited phase, which is polymer matrix and hardly contains metal; and between the two side is the transition phase, where the polymer and metal interpenetrated. The analytic results of the effects on the micromorphological structure of the film by the electrochemical conditions showed that the carbon is apt to improve the boundary combination between the SCFs and the surface of the cathode and the separation of the films, and that the micromorphological structure of the MPGCFs is greatly affected by the drying and the power voltage, which remarkably affluence ion

move in swelling cathode film, and that higher temperature and concentration of Cu^{2+} in the medium solution are also advantageous to the deposition of Cu in SCFs. The plot of deformation behavior of MPGCFs showed that the maximum stretch ratio decreases and the brittleness increases due to the existence of the metal phase, and that the strength trend of the composite films is first up and down followed with the content of metal phase because of the change of the role of the metal phase from acting as the physical cross-linking to weakening the films due to destroying the whole structure of the polymer.

Keywords: electrodeposite, gradient, polymer, composite, mechanical properties

Che Yanke (materials science)

Supervisor: Prof. Jianguo Tang and Prof. Yanzhi Xia

第一章文献综述

1.1 引言

材料的复合化是材料发展的必然趋势之一。20 世纪 60 年代以来, 由于高科技的发展, 对材料性能的要求越来越高, 单质材料很难满足性能的综合要求和高指标要求。复合材料因具有可设计性的特点而受到各发达国家的广泛重视, 因而发展很快, 尤其在航空航天工业上已经开发出许多性能优良的先进复合材料^[1]。

复合材料是由两种或两种以上异质、异形、异性的材料复合而成。一般是由基体组元与增强体和功能体组成。可以分为结构复合材料和功能复合材料。聚合物金属复合材料是复合材料的一个重要分支^[2], 即是由聚合物基体和金属功能单元组分组成, 大多属于功能复合材料。这里的金属包括金属单质及其化合物, 因而具有很大的设计自由度。即通过对两组分的选择, 组分分布设计以及工艺条件的保证等, 可使原组分材料优点互补, 呈现出出色的综合性能。这里的金属相在聚合物中具有不同的几何形状, 如颗粒状(零维, 以 0 表示), 纤维状(一维, 以 1 表示), 片膜状(二维, 以 2 表示)和网络状(三维, 以 3 表示)。按聚合物与金属相的连接方式可分为 3-0 型, 3-1 型, 3-3 型和 2-2 型聚合物基金属复合材料^[1]。

另外, 近年来发现当功能体尺寸(金属相)减小到纳米尺寸时, 其原有宏观物理性质会发生变化, 从而使复合材料的电学、光学、光化学和非线性光学等出现异常行为。目前纳米复合材料已成为研究的热点。

聚合物基金属复合材料具有质地轻, 强度高, 耐腐蚀, 隔热, 吸音, 设计和成型自由度大等特点, 因而可以用于电、光、磁、热、电子和光电子等优异性能的功能材料, 其传统的制备方法主要分为两类, 一类是金属填充聚合物^[2,5], 另一类是聚合物的表面金属化^[6,7,8]。近几年来, 聚合物基金属复合材料制备新技术的发展很迅速, 例如以在材料合成过程中于基体中产生弥散相且与母体有良好相容性, 无重复污染的特点的原

位复合技术^[25,26]；以组分、结构及性能逐渐改变为特点的梯度复合技术^[9,27] (in-situ)，分子自组装技术^[28]以及超分子复合技术^[29]等。

1.2 聚合物基金属复合材料的制备方法

1.2.1 3-1型、3-0型即填充聚合物的金属相为一维和零维

金属和高聚物由于两者性能特征的巨大差异，各有各的不同用途。将金属与聚合物组合而得到的金属填充聚合物材料，一方面可以赋予聚合物金属的优点，大大改善聚合物的热、电性能，另一方面又能保持塑料的某些优点（低成本、易加工、耐腐蚀等），因此，在要求材料具有高硬度、高模量、导热、导电、抗静电、电磁屏蔽等性能的应用中有较大潜力。目前，有金属填充的聚合物已广泛用于各工业部门，用途包括：电子、电力行业用的电磁波屏蔽材料；用于核反应堆的辐射屏蔽材料；磁带；复印机墨粉；航空用的一些高性能轻质零部件等^[19]。这里填充到聚合物中的金属相常以细微粉末状、粒状长形纤维等形态，甚至是以纳米尺寸分散于基体材料中，组成导电复合材料。其种类如表 I 所示^[1]：

表 1 导电复合材料的种类

体系	类别	品种	主要特点
金属系	金属粉	铜 银 镍 铁 铝	易氧化变质 银的价格昂贵
	金属氧化物	ZnO, PbO, TiO ₂ , SnO, V ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ 等	导电性较差
	金属纤维	铝镍铜不透铜纤维	价格昂贵,加工困难,导电性好

该类材料制备方法比较简单，多数是通过机械共混法、溶液共混法，以及在共混的基础上为了解决界面因素的影响而发展起来的偶联技术等^[12]。尽管金属填充聚合物具有优良的导电性能和屏蔽性能，然而金属填料的加入也会带来一些新问题。金属填料的密度较高，按球形粒子考虑，理论上的渗流阈值为 $\phi_c=0.38$ 。即材料由绝缘体变为导体时导电填料的临界体积。加入如此多的量，复合材料的密度将显著提高，大的球形金属填料的加入也将降低材料的抗拉强度、冲击韧性。为了减少填充金

属的量并增加导电复合体系强度，现在逐渐开始使用金属纤维、镀金属纤维、薄片状金属和带状金属^[10]为了增强填料和基体的相容性，长将纤维状金属与粉末状金属并用。东邦人造丝公司^[10]用化学气相沉积法在玻璃纤维上镀镍，用 PPO 树脂进行表面处理再与 PVC 复合制得的复合材料具有优良的屏蔽性能。镀镍的云母再 PP、ABS 和 PBT 等树脂中只需填充 15%（体积比），EMI 屏蔽效果就好于 30Bd，有如用 30%的镀银玻璃球，可以制备表面电阻率低于 1Ω 的复合材料。体积电导率也高达 $10^6\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，与铜接近，而相对密度只有铜的一半。

谭松庭等^[13,14,15]以不锈钢纤维和铜纤维为导电填料，分别填充了 ABS、HIPS、和 PP 树脂基体。制得导电复合材料研究了金属纤维含量及工艺条件对复合材料电性能和力学性能的影响。结果表明，保证金属纤维有较大的长径比并在树脂中有良好的分散状态是制造性能优良的导电复合材料的关键。另外他们还以不锈钢纤维为填料，分别与 ABS、PP 两种聚合物复合制得了电磁屏蔽用导电性高分子复合材料。通过研究复合材料的屏蔽性能与纤维含量的关系，发现结晶性的 PP 基体比无定形 ABS 基体所需的纤维临界填充量低。同时，SSF/PP 的屏蔽效果高于 SSF/ABS 复合材料；此外，结果还表明这类复合材料对电磁波的屏蔽效果以吸收损耗为主，反射损耗量较小。

Bettele^[30]的研究人员也研究了纤维填料在导电性复合材料中的应用。实验用长径比为 16.7:1 的铝纤维碾压进聚丙烯中，然后模压成 3mm 厚的试样。当填充量为 10% 时，变为导体。而对于长径比为 12.5:1 的铝纤维，当体积填充量为 12%，无论母体为热塑性还是热固性的聚酯，都产生了导电性。当纤维长径比增加到 24:1 时，临界体积填充量下降为 7%。对铝纤维填充的复合材料，当用挤出法成型时，纤维的形状收到严重的破坏。铝本身极容易碾压变形，结果使得制备导电性复合材料所需的临界填充浓度增加。Chen 等^[31]名这些纤维填料在熔融和挤出模塑过程中收到很大的破坏，出现滚团现象。他报告如采用聚碳酸酯为母体要达到体积电阻率为 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 时需要 23% 的体积填充浓度，直径为 $8\mu\text{m}$ ，长 6mm

的不锈钢纤维（长径比 750）当填充体积分数为 1% 时，制成的复合材料其体积电阻率为 $0.70\Omega\cdot\text{cm}$ ，可塑性相当好。但在混和挤出过程中容易断裂。

综上所述，不同形态的金属填料的加入使复合材料具备了导电性、导热性、电磁屏蔽等功能，从而使这类材料得到了广泛的应用。然而同时也有很多的问题没有解决，如金属粒子的加入，将导致复合体系粘度上升，使原来很容易通过挤出、注射而成型的聚合物变得不能挤出和注射成型。还有的是聚合物及填充相本身的问题，例如铜会使一些聚合物降解；两相的界面因素对力学性能的影响等等。这些都有待于进一步的研究，解决。

1.2.2 聚合物基纳米复合材料

纳米尺寸的金属及其化合物作为第二相构成的复合材料与传统材料相比有一个显著的特征：相间和界面效应^[63]。该效应强烈的影响材料的机械和电性能，往往能使材料具有意想不到的性能。同时，由于纳米级的金属及其化合物具有独特的物理性能如超顺磁性^[18,19,32]，尺寸依赖性的光吸收特性（量子尺寸效应）^[20,21,22]，化学反应活性和催化等，将其作为功能相与聚合物组成复合材料往往能保留这些宝贵的性质。而聚合物基体则能有效地防止纳米粒子的团聚，并且保留基体的优良机械性能等。因而，受到全世界广泛的重视，成为研究的热点。

以超顺磁性的聚合物基金属纳米复合材料为例，介绍一下其研究进展情况：

Zioloetal^[23]在聚合物基体中得到纳米尺寸的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子是在商业离子交换树脂中制的。具体方法如图 1 所示：

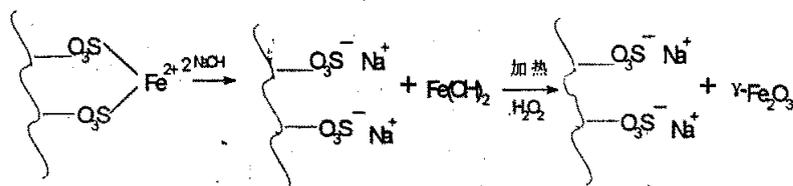


图 1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子在离子交换树脂中制备方法

制得的纳米粒子直径大约为 10nm。这里，聚合物基体可阻止纳米粒子的团聚以及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的形成。并且制备的含 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的树脂可进一步制成纤维。

Sohn 和 Cohen^[24]报道了含超顺磁性金属氧化物纳米簇的光学透明共聚物的制备。首先将含有 FeCl_3 的共聚物浇铸成膜，然后用 NaOH 处理。磁性纳米晶体的形成是由共聚物的微区结构来控制。得到的粒子的平均尺寸为 5nm，并且分布窄。

导电聚合物/纳米超顺磁性复合材料得制备情况。Nguyen 和 Diaz^[33]将纳米尺寸得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 嵌入 PPy 中。他们用 N-丙基磺酸钠吡咯与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混在一起聚合，得到黑色聚合物粉末，该产物在绝大多数有机溶剂中不溶且它的导电性较低，大约 $6 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子形成机理如图 2 所示：

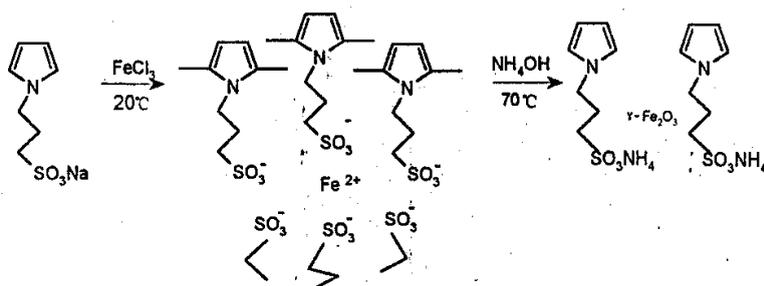


图 2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子形成机理

纳米粒子的尺寸是 9nm。对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PPy}$ 复合材料进行磁性测试发现随着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的增加，有明显得磁性饱和值。Kryszewki et^[32]在铁流体的存在下使苯胺聚合，得到了 PANi 与具有超顺磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子组成的复合材料。结果发现，复合材料中的 Fe_3O_4 最大的含量为 32%， Fe_3O_4 平均尺寸为 12—14nm。通过对 PANi/ Fe_3O_4 纳米复合材料的磁性研究发现，该材料具有超顺磁性。其磁性曲线如图 3 所示。

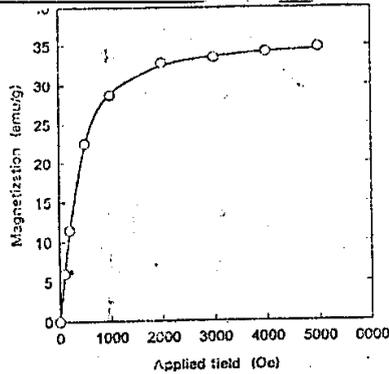


图 3 PANi/ Fe_3O_4 纳米复合材料的磁性曲线

1.2.3 层状复合材料

1.2.3.1 真空沉积法^[34,35,36] (vacuum deposition)

传统的真空涂层法有溅射、蒸发以及等离子体加强的化学气相沉淀法 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 等用该法制备双层或者多层复合材料有一突出优点, 即可通过改变工艺条件来控制沉积膜的表面形态结构、厚度等。沉积的对象可以是金属, 也可以是聚合物或两者同时进行沉积, 因而是一种很有前途的方法, 发展较快。

Akro kamoto^[34] 采用直流等离子溅射法, 以高纯度的金为溅射原, 氩气和甲烷作为气体混合物制备了具有光学和电学特性的金-烃复合薄膜, 其中甲烷的等离子聚合我和溅射的金原子在基片上同步形成。试验装置如下图。并且发现在低电压下 (300v), 通过改变甲烷的分压, 可: (1) 改变样品的表面微结构 (2) 金粒子分散在烃薄膜中。(3) 可以控制其光学和电学性能 (4) 样品的结构可是现从含烃的金膜到含金的聚合物膜转变。

Pacific Northwest Laboratory (PNL) 的 John Affinito 等^[35] 发展了两种新的聚合物膜真空沉淀工艺: 一种是聚合物多层工艺 (PML), 该技术是将单体流体真空闪蒸, 然后浓集成液体薄膜, 接着使之辐射交联成固体膜; 第二种是液体多层工艺, 该技术是将液相预聚物直接涂层直接真空涂层, 然后辐射交联成膜。这两项技术应用范围广泛, 可用来沉淀任意可辐射交联单体, 并且沉淀速度快, 线性速度可以达到 500linear

助工序，先使其表面亲水。

近年来，ATOTECH 公司发展了塑料镀覆技术^[37]，先是推出不需要铬酸/硫酸粗化，而是在膨胀剂中的膨胀处理，再在高锰酸钾刻蚀的方法产生微观的粗糙表面，为随后的活化和金属化提供最佳条件，后来推出了不需要化学镀的 FUTURON 的新工艺。将塑料电镀技术推进了一大步。RUTURON 工艺与传统工艺区表如表 2:

表 2 RUTURON 工艺与传统工艺区表如下表:

工艺	步骤流程图
传统工艺	除油→粗化→六价铬还原→预浸→钚锡活化→除去氢氧化锡→化学沉镍（或铜）→预镀镍→电镀
FUTU 工艺	除油→粗化→六价铬还原→预浸→FUTURON 活化→CU-LINK→铜置换锡→电镀

与传统工艺相比，完全省去化学镀镍（铜）和预镀镍。FUTURON 新工艺适用于 ABS 或 ABS 混和物上的电镀。

导电聚合物上的直接电镀 该类聚合物具有导电性，不需要特殊的镀前处理，可直接进行电镀。聚吡咯（PPy）代替贵金属在聚合物载体上进行预涂层，然后利用 PPy 膜的导电性将铜电沉积在该涂层上。用这种方法^[38]制备印刷线路板，其 PPy 涂层具有长效稳定性。比如放置 16 个月后，电阻仅仅从 220Ω 增加到 370Ω。铜在 PPy 表面生长分为两步：成核和树枝生长。剥离强度为 1000N/m，还可通过选择掺杂剂，电沉积条件和后处理工艺提高。

(2) 循环伏安法是制备聚合物基金属层状复合材料的另一种有效方法。Pawel^[39]等用该法在电极表面上制备了普鲁士蓝型（六氰基铁）金属与导电聚合物的多层杂化复合膜。电化学沉积前，首先在一块抛光布上用精制的氧化铝水淤浆对玻璃碳电极进行或抛光活化，然后在含 0.5mol.dm⁻³KCl 和 1.0mol.dm⁻³HCl, 2mol.dm⁻³NiCl₂ 和 K₃[Fe(CN)₆]和苯胺（分为 0.05, 0.22, 或 0.30mol.dm⁻³三个级别）的电解质溶液中，

用循环伏安法在玻璃碳电极 (GC) 产生 NiHCNFe/PANI 的复合膜, 随着电势的循环改变, 聚苯胺和六氰基铁金属层便依次生成, 其中, 正电势扫描时, 产生 PAN 层, 负电势扫描时, 产生金属层。聚苯胺可以作为多环氧化还原中心, 金属 (如六氰基铁 (+2, +3), 六氰基镍 (+2)) 作为导电的基体。并且发现制备得到的复合材料并非铁镍与导电聚合物简单的混合物, 它们之间存在较强的静电力, 用原子显微镜观察发现复合膜的形态结构是粒状的, 但其结构相当紧密, 电化学条件改变能引起形态结构的变化。

Yun Heum Park^[40]等用预先涂 PAN 膜的铂工作电极, 在乙腈/水混和溶液, 通过电化学聚合制备了 PAN/PAN 复合膜。在 Pt 电极上制备的 PAN/PAN 复合膜的最大电导率为 0.1S/cm。该值比用同样方法制备的 PAN/Py 复合膜要高一个数量级。

1.2.3.3 化学原位法[

化学原位法通常是利用氧化还原的化学反应将含金属离子膜表面还原。郑玉斌^[41]是将 PAN 和金属盐分别溶解在 DMF 中, 得到含有不同金属离子的 PAN 溶液。然后, 将 PAN 溶液均匀地浇铸在玻璃表面。常压下 60℃ 干燥 48h, 减压下 50℃ 干燥 48h。干燥后的 PAN 膜在 NaBH₄ 水溶液中还原处理, 于不同条件下得到一系列表面金属层均匀的薄膜。该法所得的膜的电导率在 10⁻³~10S/cm 之间。

1.2.3.4 仿生法 (Biomimetics)

生物材料的优良特性为复合材料设计展示了诱人的前景。材料仿生的内容主要包括材料结构仿生, 材料功能仿生, 材料的过程仿生等。

目前, 从不同层次进行材料的结构仿生已经进行到比较深的层次, 较宏观的的层次已经有多项报道。我国的一些高校也做了一些比较好的工作。如李恒德、崔福斋等人对人骨的结构, 性能及损伤观察分析, 在此基础上研制了生物相容性良好的羟基磷灰石涂层及生物活性涂层, 进而设计并制备了羟基磷灰石/胶原德纳米复合材料和 Al₂O₃/纤维增强树脂层状仿生复合材料, 材料的韧性等性能显著提高

另外，模拟生物环境进行材料制备也取得了一定进展。T.kokubo^[42]等用聚合物作为基体，采用仿生工艺，使磷灰石在聚合物基体表面上生长，形成磷灰石—聚合物复合材料。该类材料是在SBF（模拟人体流体）下生长的。与人体的骨头等器官结构性质非常接近，因而具有重要的意义。并且，通过改变二元工艺条件能够进一步提高磷灰石层与基层的键合力以及在复杂形状的基体上生长。生物材料的优良特性为复合材料设计展示了诱人的前景。材料的仿生内容主要包括材料结构仿生，材料的功能仿生，材料的过程仿生等。

1.3 聚合物基金属复合材料的发展趋势^[60,61]

聚合物基金属复合材料属功能复合材料，具有设计自由度大的优势，有极广泛的应用领域，发展前景不可限量。从其发展历程来看，它是从低级向高级形式发展，即按功能 → 多功能 → 机敏 → 智能形式升级。目前其已发展为门类繁多的复合材料学的一个重要分支，在结构材料，功能材料，高功能材料方面的发展成形。在高科技领域（如光电材料）具有不可取代地位。并且在机敏材料的研制上已有实质性的进展，具有实用的可能。可以断言，它必然向更高层次智能化方向发展^[62]。

1.4 聚合物基金属梯度复合材料

梯度功能材料（FGM）的概念是由日本的新野正之和平井敏雄等人在1986年提出的^[9]。即是选择两种不同性质的材料，通过连续地改变两种材料的组成和结构，使其内部的界面消失，呈现连续、平稳变化的非均质材料。图5为其概念图。

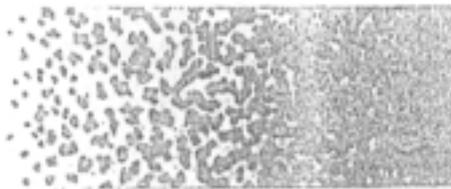


图5 梯度材料重典型的组织结构特征

FGM 最初的目的是解决航天飞机的热防护问题, 在面对高温氧化环境的一侧使用陶瓷类的结构材料, 以赋予材料的耐热、抗氧化特性; 在需要强制冷却的一侧使用金属材料, 以赋予材料高热传导性和足够的机械强度; 再通过结构控制技术使两侧的组分结构呈现连续和准连续的变化, 以积极地缓和热应力。在这种材料模式的引导下, 十多年来热应力缓和型梯度材料的研究取得了很多的进展。今天, 梯度的概念不在仅仅限于热应力缓和功能, 其应用领域越来越广泛。如高效率热电变换型梯度材料、生物活性梯度材料、光学过滤梯度材料、波阻抗连续变化型梯度材料以及电学结构、磁学结构、植物结构梯度功能材料等等。可以预见, 梯度材料在 21 世纪的科技发展中将发挥越来越重要的作用。表 3 列出了梯度功能材料的应用领域^[49]。

表 3 梯度功能材料的应用

功能	应用领域	考材料组合所期望的效果
核的功能	第一壁及其有关材料 电绝缘材料、等离子体 测试控制用窗口材料	耐辐射、耐热应力、低 Z 性、电绝缘性、透光性、 耐放射性
接合材料	陶瓷发电机、耐磨机械 构件、耐热机械构件、耐 腐蚀机械构件	陶瓷与金属、玻璃与金属、 塑料与金属、异种金属、 异种塑料
医学、生 物功能	人造齿、人造骨、人 造关节、人造器官	控制陶瓷的气孔分布、陶 瓷与塑料、陶瓷与金属、 生物用有机材料的梯度成 分控制
电磁性能	陶瓷滤波器、陶瓷振荡 器、磁盘、永磁材料、 三维复合电子元件、硅 半导体化合物等	压电体、磁性体、金属和 硅与化合物半导体的梯度 成分

传感功能	固定件整体化传感器、与媒体匹配好的音响传感器 声纳媒声波诊断仪	传感器材料与固定件材料间的组成、压电体的梯度组成
光学功能	高能激光帮、大口径 GRIN 透镜、光盘	光学材料的梯度分布
化学功能	功能高分子膜、催化剂	金属、陶瓷、塑料 玻璃、蛋白质、水泥

目前, 梯度复合材料的制备方法有很多^[53,54,55,56], 但绝大部分都集中在金属、陶瓷复合材料上; 而对聚合物基金属复合材料的研究较少。聚合物基金属梯度复合材料即功能相的金属及其化合物呈梯度形态分布于柔性良好的聚合物基体中形成。

最近几年, 各国科学家尤其是日本学者在聚合物金属材料的性能制备又进行了新的研究。

Funabashi^[43]等人应用离心力合成了金属粒子填充的环氧树脂梯度复合材料; 并对用镍粒子、铜粒子以及二者混合物填充的样品进行了密度和电导率测量。粒子的体积分布, 从对样品的密度测量中推倒出。结果发现离心力导致了粒子在样品中的梯度分布, 且粒子的大小对其分布影响显著。而样品的电导率沿着所施加的离心力方向而变化。并对填充有不同大小粒子的样品建立了粒子体积含量的加和定律。

Haraguchi, Kazutoshi^[44]等人的研究表明, 聚合物金属氧化物的梯度复合材料, 当其金属氧化物含量高时, 表现出可塑性好, 不容易产生裂纹, 即使受热或长期使用后在表面均无裂纹产生的优良特性。而金属氧化物在复合材料中的含量从材料表面到本体呈连续变化, 含量高时为 5—100wt%, 含量低时为 5—50wt%。制备时先要配制含聚合物和烷氧基金属的均匀溶液, 然后把均匀溶液加到有机高分子或无机碱材料中,

在含水和/或烷氧基金属聚合反应催化剂的大气环境下，保持一段时间，然后作干燥和加热处理。

Haraguchi^[45]等人还研究了具有耐热、机械力学性能和粘附力的金属氧化物—聚合物梯度复合材料的制造方法。从聚酰胺，聚烯烃，聚酯，聚氯乙烯，丙烯酸树脂，聚乙烯共聚物，热塑性弹性体，聚乙缩醛，含氟聚合物中选取一种以上，将其在醇盐溶液中浸润，并在醇盐均匀分布以前除去部分醇盐，然后在能将聚合物溶胀的溶剂、水/催化剂（酸或碱）中浸润，最后，将其置于有催化剂的气相中，便合成了金属氧化物—聚合物梯度复合材料。

在国内，tang^[46,47,48,50,51,52]等设计了溶液还原法（solution reduction—synthesis, SRS）制备聚合物基金属梯度复合膜，其基本形态呈梯度分布。一侧含有致密的金属，另一侧为不含金属的聚合物基，中间为过渡层，其梯度结构已被显微镜照片和 SEM 照片证实。该法的优点是：复合膜的机械性能由聚合物决定，膜的功能性与金属决定；调节金属在该复合膜中的品种，含量和形态结构可改变其功能性质和物理机械性质。这在制备聚合物基金属复合材料的手段和理论方面有一定突破性。具体做法是将聚合物和预还原的金属盐溶于同种溶剂中，然后将膜涂在电极表面上，再将这一电极放到含有该类金属离子的电解质溶液中，由于聚合物对该类金属离子具有一定的溶解，因此金属离子能够扩散到电极表面并在膜中生长。

参考文献

1. 吴人洁。复合材料。天津：天津大学出版社，2000。
2. Bhattacharya S K. Metal-Filled Polymers: Properties and Applications. New York and Basel: Marcel Dekker, Inc. 1986, 27.
3. 吴人洁。下世纪我国复合材料的发展与机遇，复合材料学报，2000，17(1): 1-4
4. Cabin R W, Nature, 1996, 382-405
5. 周祚万，卢昌疑。氧化锌晶须及其复合材料的应用，化工新型材料 1998，26(11): 13-15
6. American Chemical Society. Metallization of Polymers, Washington DC, 1990
7. 郑玉斌，张善举，柯杨船等。聚合物表面金属化的研究：I. 导电性能的研究，功能高分子学报，1996，9(4): 561-564
8. 伍学高等。塑料电镀技术。成都：四川科学技术出版社，1995
9. 新野正之，平进敏雄，渡边龙三。倾斜机敏材料，日本复合材料学会志，1987，13: 257
10. 熊传溪，闻获江。低熔点金属与聚合物原位复合的构思，材料科学与工程，1999，7(2): 55-59
11. 向明。粉体填料在高分子材料中的应用，中国非金属矿土业导刊，2000，5
12. 丁建夫。金属-聚合物复合体系的界面及界面修饰，南京大学化学系，15-20
13. 谭松庭，章明秋，容敏智，等。金属纤维填充聚合物复合材料的导电性能与电磁屏蔽性能，材料工程，1999，(12): 3-5
14. 谭松庭，章明秋，容敏智，等。金属纤维/聚合物导电复合材料的性能研究，材料工程，1998，(12): 15-17

15. 谭松庭, 章明秋, 曾汉民。表面改性和复合工艺对金属纤维/聚合物复合材料性能的影响, 高分子材料科学与工程。2001, 15(7): 44-46
16. 马晓燕, 梁国正, 贾巧英。晶须在复合材料中的应用, 材料导报, 2001, 15(7): 44-46
17. 唐建国, 胡克鳌, 刘海燕, 等。聚合物基金属复合材料的研究进展, 高分子通报, 1999, 4: 40-47
18. Nguyen A M T, Diaz A F, *Advanced Materials*. 1994, 11:858
19. Ziolo R F. *Science*, 1992, 257:279
20. Rectz M T. *Science*, 1995, 267:367
21. Hagelt A, Gratzek M. *Chemical Review*. 1995,95:49
22. Sankaran V, Yue J, Cohen R E, Schrock R R and Silbey R J. *Chemical Materials*,1993,1133
23. Ziolo R f,Giawnelis E P, Weinstein B A, O'Horo M P, Ganguly B N,MEHROTRA v, Russe M W, Huffman D R. *Science*,1992,257:219
24. Sohn B H, Cohen R E. *Chem. Mater*. 1997,9:264
25. Kiss G. In situ composites: blends of isotropic polymers and thermotropic liqued crystalline polymers. *Polym Eng Sci* 1987,27:410
26. Joseph J R, et al.Growth morphology and reinforcement potential of low molecular weight crystals in amorphous polymeric matrices. *J Appl Polym Sce*,1968,12,1151
27. 张联盟, 袁润章。Ni₃Al对TiC的润湿性及Mo添加的影响,复合材
料学报, 1995, 12(4): 22
28. Liu Y, Wang A, Claus R O. *App Phys Lett*,1997,71(16):2265
29. White sides G M ,Mathias J P,et al .Molecular self-assembly and nanochemistry:A chemical strategy for the synthesis of nonstructures. *Science*, 1991,A203:272.
30. Bigg D M. *Composites*, 1997,10:95

31. Chen K H. *Advances in the Astronomical Society*, 1983, 1487
32. Kryszewski M, Jeszka J K. Nanostructured conducting polymer composites-superparamagnetic particles in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 1998, 94:99
33. Nguyen M T, Diaz A. *Adv Mater*, 1994, 6: 858
34. Akio O, Toshikazu N, Masaaki Y, et al. Structure of gold-hydrocarbon composite thin films deposited using low-voltage plasma sputtering method. *Thin solid Films*, 1996, 281-282:390-392
35. John A, Peter M, Mark G, et al. Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application. *Thin solid Films*, 1995, 270: 43
36. Quek C H, Khor K A, Cheang P. Influence of processing parameters in the plasma spraying of hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings. *Journal of Materials Processing Technology* 1999, 89-90:550-555
37. 陈亚, 苗艺。塑料直接镀新工艺, *材料保护*, 1997, 30 (9) :15-16
38. Uribe F A, Valerro J, Gottesmid S. *Synthetic Metals*, 1993, 3760:55-57
39. Pawel J K, Krzysztof M, Marcin A M, et al. Electrochemical preparation and characterization of hybrid films composed of prussian blue type metal hexacyanoferrate and conducting polymer. *Electro Chimica Acta*, 2001, 46: 4065-4073
40. Yun H P. preparation of conducting polyacrylonitrile/polyaniline composite films by electrochemical synthesis and their electroactivity. *Synthetic Metals*, 2001, 118:187-192
41. Kokubo T, Kim H, Miyaji F, Takadama H, Ceramic-metal and Ceramic-polymer composites prepared by a biomimetic process. *Composites: Part A* 1999, 30: 405-409
42. Funabashi, Mahahiro. *Nippon Kikai Gakkai Gakkai Ronbun Shu, A-hen*, 6316097, 1022-1027
43. JP Patent 082834253

44. JP Patent 09087526
45. Tang J G, HU K A, Zhou Y, et al. Relationship Between Structures of Polyacrylonitrile-Copper Gradient Composite film and Electrochemical-Reaction Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, 69: 1159-1165
46. Tang J G, Hu K A, Guo D, et al. Micromorphological structure and its forming mechanisms of polyacrylonitrile-based copper gradient composite film. *Journal of applied polymer science*, 1999, 74: 1927-1932
47. Tang J G, Hu K A, Liu H Y, et al. Synthesis of 10 nanometric copper clusters in a polymer matrix by a solution-reduction synthesis (SRS). *Journal of applied polymer science*, 2000, 76: 1857-1864
48. 师昌绪。新型材料与材料科学。北京：科学出版社，1998，1-16
50. 唐建国，刘海燕，等。聚合物基金属复合材料的研究进展，*高分子学报*，1999，(4)：40-47
51. 唐建国，胡克鳌，刘海燕，等。聚合物-金属离子共溶液的制备与梯度复合材料的合成，*高分子材料科学与工程*，1999，15(5)：66-68
52. 刘海燕，唐建国，郭栋。溶液还原法制备聚合物基金属梯度复合膜，*材料科学与工程*，1999，17(4)：22-25
53. 张宇民，赫晓东，等。梯度功能材料，*宇航材料工艺*，1998，28(5)：5-10
54. Mortensen A, Sureshs. Functionally graded metals and metal-ceramic composites. Part I. Processing: *International Materials Reviews*, 1995, 40(6): 239-265
55. 黄旭涛，严密。功能梯度材料：回顾与展望，*材料科学与工程*，1997，15(4)：33-38
56. 陈方明，朱诚意。梯度功能材料的研究现状及发展，*电镀及涂饰*，2000，19(6)：42-48
57. Okada M. Strategy of materials research for sustainable development. In

- Proceedings of the third international conference of ecomaterials.
Trukuba,1997,232
58. 姜晓霞, 沈伟。化学镀理论及实践。北京: 国防工业出版社, 2000, 1-20
 59. 杨辉, 卢文庆。应用电化学。北京: 科学出版社, 2001, 133-149
 60. 徐智谋, 张联盟。新型功能梯度材料研究现状及发展方向, 材料导报, 2000, 14(4): 13-15
 61. 张幸红, 韩杰才, 等。梯度功能材料的制备技术及其发展趋势, 宇航材料工艺, 1998, 8(1): 52-54
 62. 姚康德, 许美萱, 等。智能材料-21世纪的新材料。天津: 天津大学出版社, 1996, 313
 63. Dutton T, Wonterghen B V, Saltiel S, Chestnoy N V, Rentzepis P M, Shen T P, Rogvin D. Journal of Physical Chemistry, 1990,94:1100
 64. Andrezej L, Izabela S, Waclaw G. Copper transport properties in polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and poly(acrylonitrile). Solid State Ionics, 2001,143: 425-432.
 65. Andrezej L, Izabela S. Polyacrylonitrile-sulfolane-CuX₂(X=Cl,Br) solid polymer electrolyte. Solid State Ionics, 2001,140: 361-367
 66. Andrezej L, Izabela S, Iwona M. Impedance studies on polyacrylonitrile-CuX₂-DMSO(X=Cl,Br,CF₃SO₃) solid polymer electrolyte. Solid State Ionics, 1999,120: 135-139

第二章 实验材料、方法及测试

2.1 实验材料

(1) 制备含有铜盐的高分子溶液的实验材料

采用工业级的聚乙烯醇 (PVA, 淄博合成纤维厂) 做聚合物基体, 去离子水做溶剂, 分析纯的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为金属离子源。

(2) 制备电解液溶液的实验材料

采用分析纯的 H_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 配制不同浓度的电解质溶液, 其中 H_2SO_4 用来调节 PH 值

(3) 电极材料

实验中采用阳极是采用含磷的铜板自加工而成; 阴极材料我们实验了两种: 一种是以硬质石墨为材料, 自己设计后, 由青岛石墨加工厂加工而成, 另一种是以普通钢加工而成, 但不耐腐蚀, 易生锈。

2.2 制备方法

采用课题组前面已经建立起来的电化学方法合成样品。但对实验装置及主要的电化学条件都作了较大的改进。整个过程包括以下三个步骤:

(1) 金属盐-水三元溶液的制备

将定量的 PVA 加到一定体积的已溶有铜盐的水中, 于 90°C 的油浴中加热, 搅拌直到成为均匀的浓溶液为止。在反应器上装有一回流冷凝装置。

(2) 涂膜

在碳电极的表面进行涂膜之前, 需要水洗、打磨、干燥的处理, 然后将加热的聚合物-金属盐-水三元溶液定量地均匀涂在电极的外表面, 并尽快用玻璃棒将之赶平, 在真空干燥箱内自然干燥 10 小时以上, 干燥箱内的温度保持在 30°C 。干燥后的膜内仍然含有一定量的水, PVA 有一定的溶胀性, 离子可以在膜内迁移, 我们将之称为溶胀的阴极膜 (SCF, Swelling Cathode Film), 并以此作为下面电化学还原反应的阴极。

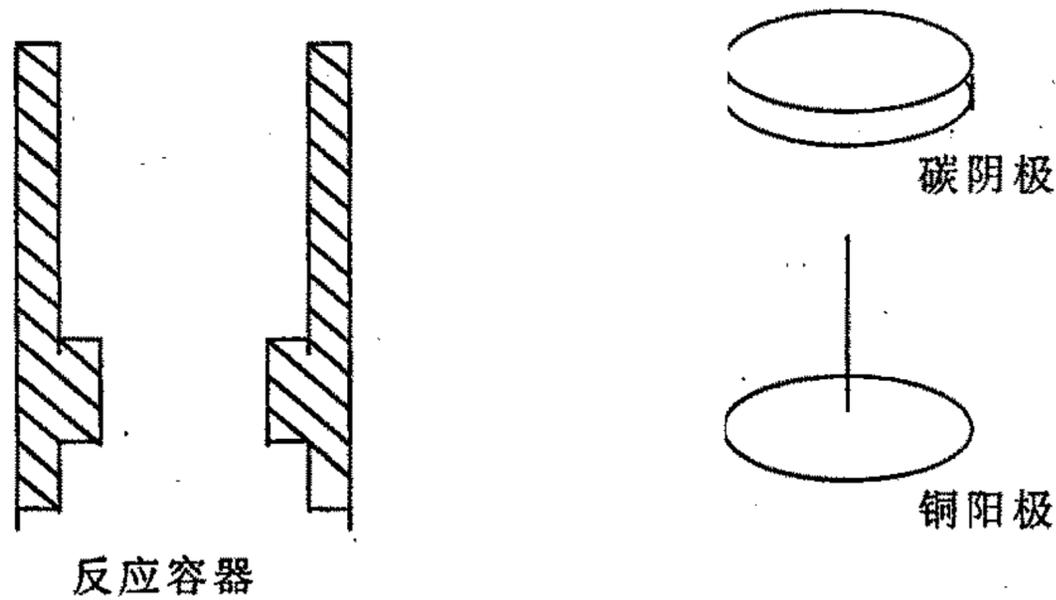
(3) 电化学合成

将上述制备的涂有 SCF 的碳电极于自制的铜片阳极、电解液溶液、支流稳压电源、电流表组成电化学合成反应的装置。控制合适的电压、温度等条件, 反应 4 小时左右, 取出阴极, 经水洗后于自然条件下干燥, 然后从电极上剥下膜, 放入干燥箱内继续干燥, 即得到了样品-聚合物基金属复合膜 (MPGCF)。

2.3 实验装置

进行电化学反应的主要装置，如图 2-1 所示。

组装前



组装后：

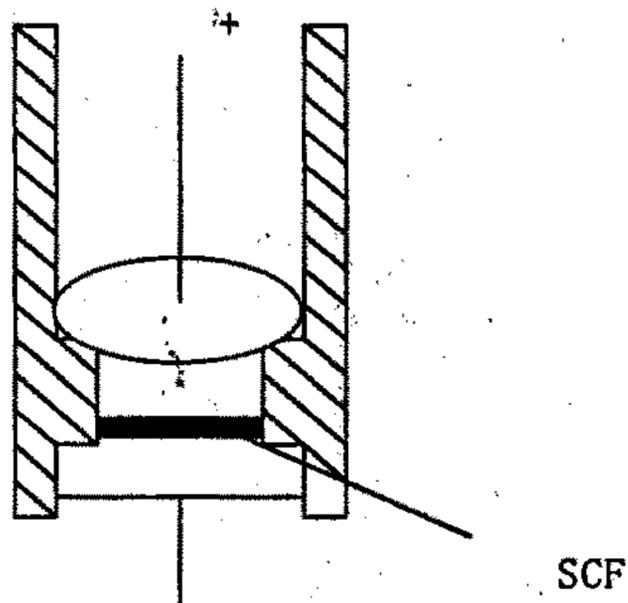


图 2-1 电化学反应实验装置图

采用该装置有两个好处：一是溶胀阴极膜的制备过程简化了，膜的平整性、均匀性有了很大的提高；二是在组装时采用了套装的形式，密封效果好，可长时间在较高温度下工作，从而克服了以前用惰性电极材料长时间工作失效的问题。

2.4 测试

(1) 电化学反应过程中电流的测试

电化学反应过程中电流的测试是由串联在电路中的电流表测量的。

(2) 制备的 MPGCF 试样的形态结构的表征

用 XTL-II 型照相体视显微镜观察并照相。具体过程如下：先将试样掰成细长条，用 502 胶粘贴到载玻片上，放于体视显微镜上进行观察并照相。沉积铜相在膜断面上分布情况分别由以下参数表征：

$$H\% = (H_1 + H_2) / H_{\text{总}} * 100\%$$

$$H_1\% = H_1 / H_{\text{总}} * 100\%$$

其中 H% 是沉积铜相的膜断面宽度占膜断面总宽度的百分数，H₁% 为沉积层的铜相所占的百分数，H₁ 为膜断面沉积层的宽度；H₂ 为膜断面过渡层宽度；H_总 为膜断面的总宽度。

用电子显微镜 (SEM) 观察并照相。具体操作过程：先将试样掰成细条状，用两面胶将其粘到样品台上，并真空镀金，然后在扫描电子显微镜上观察并照相。

(1) 试样的力学性能表征

具体操作是：将试样制备成宽 0.7cm 的小细条，然后在 INSTRON 万能材料试验机上进行拉伸实验测试，从而得到材料的各种力学性能指标。

表 2-1 实验所用仪器览表

仪器名称	仪器型号	生产厂家
扫描电子显微镜	JSM-T300	Jeol Ltd, Tokyo, Japan
连续变倍体视显微镜	XTL-II	北京电子光学设备厂
真空干燥箱	ZK-82A	上海市实验仪器厂
电热鼓风干燥箱	ZB101-1	山东淄博仪表厂
数字酸度计	PHS-3C	国营杭州万达仪器仪表厂
单盘精密天平	DT-100	北京光学仪器厂
支流稳压电源	WYJ-3	上海新港仪表分厂
恒温磁力搅拌器	HWCB-2	温州市医疗电器厂
电流表		哈尔滨电表仪器厂
万能表	500	上海第四电表厂
INSTRON 万能材料试验机	FZY-0102	Japan

第三章 MPGCF 的形态结构及其与电化学条件之间的关系

3.1 MPGCF 的形态结构

仍按以前的划法^(1,2,3)，根据 MPGCF 的截面上铜金属的分布大致分为沉积层、过渡层和未沉积层。其中沉积层中沉积了大量的金属铜，在铜金属晶体之间贯穿着极少量的聚合物。在过渡层中，聚合物和金属互相贯穿，并随着向膜内的延伸，金属相的含量逐渐减少。而在未沉积层中，几乎没有金属，全部都是由聚合物基体组成。图 3-1-1，是新制备的聚乙烯醇/铜梯度复合膜的扫描电镜照片。根据聚合物和金属晶体的形态结构的不同，从照片上，可以清楚的看到金属铜在聚合物基体 (PVA) 中的形态结构分布。在靠近阴极的一侧，也就是在照片的右侧，沉积的铜相紧密的堆积，只有极少量的聚合物贯穿在其中，金属相占有绝对的优势，这一部分即为沉积层。随着向膜内方向沉积延伸，金属铜逐渐变疏，其过程类似于树冠的生长，“树枝”逐渐越长越细，逐渐变成“树梢”，而树枝之间的距离也越来越大。形成这样的树枝状结构是因为金属铜在膜内的生长是由扩散控制，金属离子完全扩散到阴极沉积较为困难，而在已经形成的晶体棱角处还原生长则更为容易，这样便造成了晶体呈树枝状生长。这一层即为过渡层。继续向照片的左侧看，则膜中金属相从只有一些零星的小颗粒铜晶体到完全没有，这时膜全部是由聚合物组成，这便是未沉积层了。另外，在照片上的未沉积层有很多的裂纹，这是在做电子扫描电镜检测时由于发射出来的电子集中打在聚合物的一点上，将聚合物打裂了的缘故。而在沉积层则不会发生这样的情况，因此也能用来判断金属与聚合物的区别。



图 3-1-1 复合膜梯度结构的扫描电镜照片

电化学条件：电压为 1V，温度 30℃，PVA/CuCl₂=25: 20，
电解时间为 4h

下边是各层的形态结构的电子扫描显微镜的照片。图 3-1-2 是沉积层放大了 10000 倍的照片。从照片上可清晰地看到金属铜晶体颗粒紧密堆积，颗粒尺寸都小于 1 μm ，而且大小均匀。同时，还可以发现在金属晶体的空隙中贯穿着丝状的聚合物，聚合物和金属晶体没有相分离的现象，两者纠缠黏结在一起。我们对金属晶体继续放大，如图 3-1-3 所示，晶体铜的颗粒都明显小于 1 μm ，即使存在大于 1 μm 的大颗粒铜晶体，也是比较小的小颗粒组成，有些小颗粒甚至可以达到纳米级。用扫描电镜的电子能级谱仪对着这区域进行扫描，得到了非常清晰的铜峰，如图 3-1-4 所示，这进一步证明了大量的铜的存在；另外，用肉眼也能观察到在靠近电极的一侧覆盖着橙黄色的一层致密的铜。

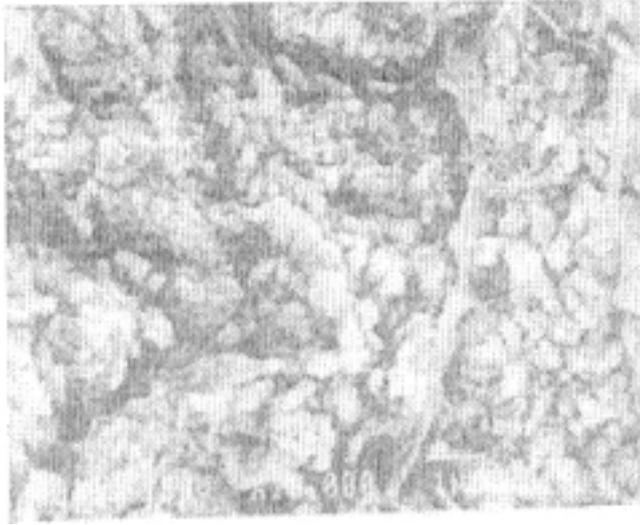


图3-1-2 沉积层扫描电镜照片



图 3-1-3 晶体铜的扫描电镜照片

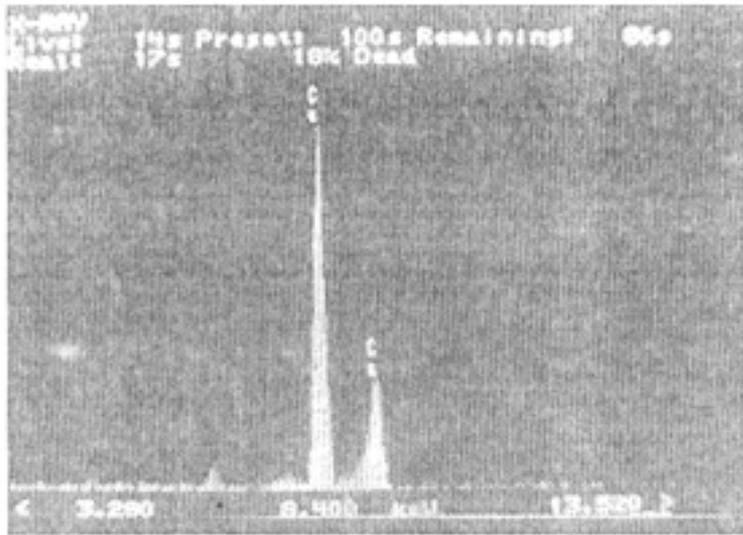


图 3-1-4 扫描电镜的电子能级图

图 3-1-5 是过渡层放大 10000 倍的电镜照片，在图上能够清晰看到铜晶体在 PVA 基体中的树枝状结构。从金属铜与聚合物含量的对比来看，在该层里总的来说两者大致相当，从图 3-1-1 的趋势上看，随着向膜内延伸的方向，金属逐渐减少。图 3-1-6 是过渡层与未沉积层的过渡部分的照片，在这里，金属的含量由很少变为没有。还可以看到在照片上由发白的地方，那是在聚合物将铜晶体包容起来的缘故，所以看不出金属晶体的形状。

从沉积层和过渡层的扫描电镜照片上看，聚合物和金属相两个体系互相的贯穿纠缠在一起，不能分割，从而进一步的验证了我们以前提出的金属相与聚合物的网络互穿结构。^[1,2,3]可以推断，这种结构必然引起材料性能的变化，如力学性能，可溶解性等。MPGCF 的溶解实验的结果如图 3-1-7 所示，在前三天内，MPGCF 损失很多，损失量达 21%，而后来则基本上没有什么损失，显然开始几天溶解的是未沉积层的聚合物基体，而由于金属与聚合物的这种结构阻止了聚合物的溶解，所以后来复合膜基本上不

再继续溶解。



图 3-1-5 过渡层放大 10000 倍的电镜照片



图 3-1-6 过渡层与未沉积层的过渡部分的电镜照片

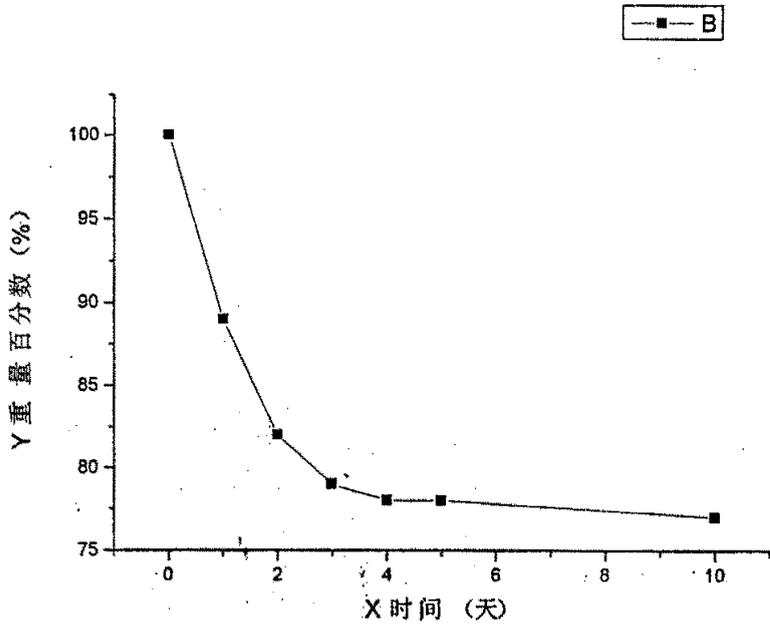


图 3-1-7 复合膜的溶解曲线

图 3-1-8 是未沉积层的扫描电镜照片。在该层里明显的没有金属铜的颗粒，而全部都是由聚合物组成。但是在该照片上，存在一个直径大约为 10 μm 大颗粒铜晶体，这与前面的分析相矛盾，因为在这里是不应该出现这样的大颗粒铜晶体。它出现在这里是因为涂膜时不均匀，在膜中存在小气泡，或者是此处存在其他的缺陷。

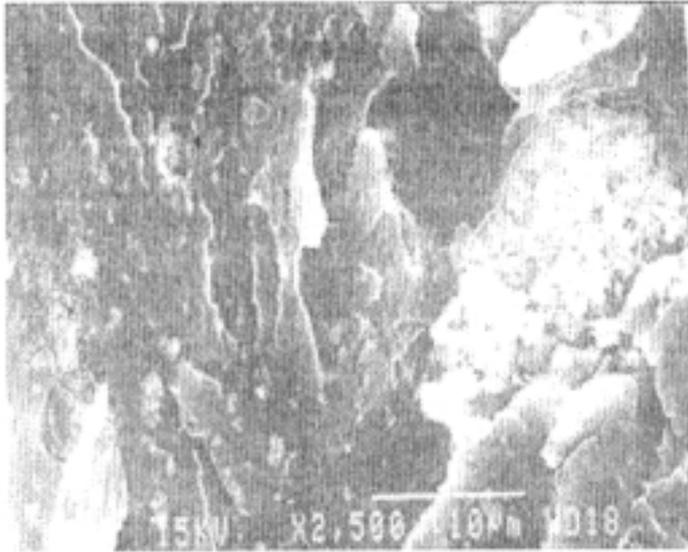


图 3-1-8 是未沉积层的的扫描电镜照片

通过以上的讨论，可知在新制备的聚合物基金属复合膜中，实现了金属铜在聚合物基体中（PVA）是呈梯度分布的，大体上我们可以将其分为沉积层、过渡层和未沉积层三部分。在沉积层和过渡层中，金属相和聚合物基体两体系互相贯穿纠缠在一起，形成一种“网络互穿结构”

3.2 金属离子的沉积历程和离子在膜中移动模型

3.2.1 金属离子的沉积历程

金属铜在 PVA 中的生长是通过金属离子迁移到阴极上还原沉积实现的。铜离子有两个来源：一是膜中本身溶解或带有的铜离子，二是电解液中的铜离子从电解液中渗透到膜中然后向阴极迁移、还原沉积。关于电解液中的铜离子向 SCF 中渗透、迁移可以用以下的实验现象来得到证实。用没有溶解铜盐的高聚物溶液涂膜，再干燥 20 小时左右，然后再进行电化学的沉积，结果发现：尽管起时膜中没有铜离子，但仍然可以在聚合物中实现金属铜的沉积，因此可以断定铜离子在电场力的作用下能够从电解液中渗透到 SCF 中，并且在膜中发生迁移。通过以上的讨论可知，金属铜在膜中的沉积包含以下几个过程：

(1) 溶解的铜离子在电场力的作用下向阴极迁移，到达阴极后还原成金属铜，形成晶核，然后再不断的生长。

(2) 液中的铜离子在电场力的作用下向膜内渗透，并在膜中向阴极迁移。

(3) 上发生氧化反应，铜被氧化生成铜离子进入电解液，不断补充失去的铜离子，维持电解液中的浓度不变。

(4) 迁移的金属离子在已形成的晶核上还原沉积，实现铜不断的向膜内生长。

可见这与一般的水溶液中阴极还原不同，其还原过程更加复杂，而且因为金属离子在 SCF 中迁移困难，必然使得金属沉积得形态结构和一般得金属电沉积层的形态结构有很大的不同。

3.2.2 金属离子在膜中的迁移模型

在以前的工作中发现并不是在所有的聚合物中都可以实现金属的沉积生长，而多数情况下离子无法在聚合物基体中实现迁移、还原沉积。通过对以前的工作中得到的 PAN/铜梯度金属复合膜和新制备的 PVA/铜梯度复合膜的基体结构分析发现，在 PVA 和 PAN 中都含有能与金属铜离子络合的基团^[19,20]，如羟基，氰基。在 PVA-Cu²⁺膜的红外光谱图^[19]上发现 PVA-Cu²⁺络合膜与 PVA 膜的红外吸收仅在 1140cm⁻¹ 处有一定的差异，1140cm⁻¹ 的吸收峰为结晶区域内形成氢键的 C-O 振动峰，其吸收强度随 Cu²⁺ 的加入变弱，表明 Cu²⁺ 与 PVA 的络合作用使 PVA 的结晶度降低。

由上所述可知高分子链中的羟基与铜离子有络合作用，这种络合作

用的存在，可以使铜盐解离成离子，因而使得高聚物能够溶解一定量的铜盐；同时，由于用于电化学沉积的膜是溶胀膜（SCF），膜中含有一定量的溶剂，也能够溶解一部分铜盐。而且，少量溶剂的存在对高分子链段的运动十分的有利，因而也就有利于铜离子在膜中的迁移。鉴于以上的因素，我们提出了离子在膜中迁移的两种模型：

(1) 铜离子与高分子链中的羟基络合，使盐解离，在电场力的作用下不断由左向右移动，如图 3-2-2-1 示

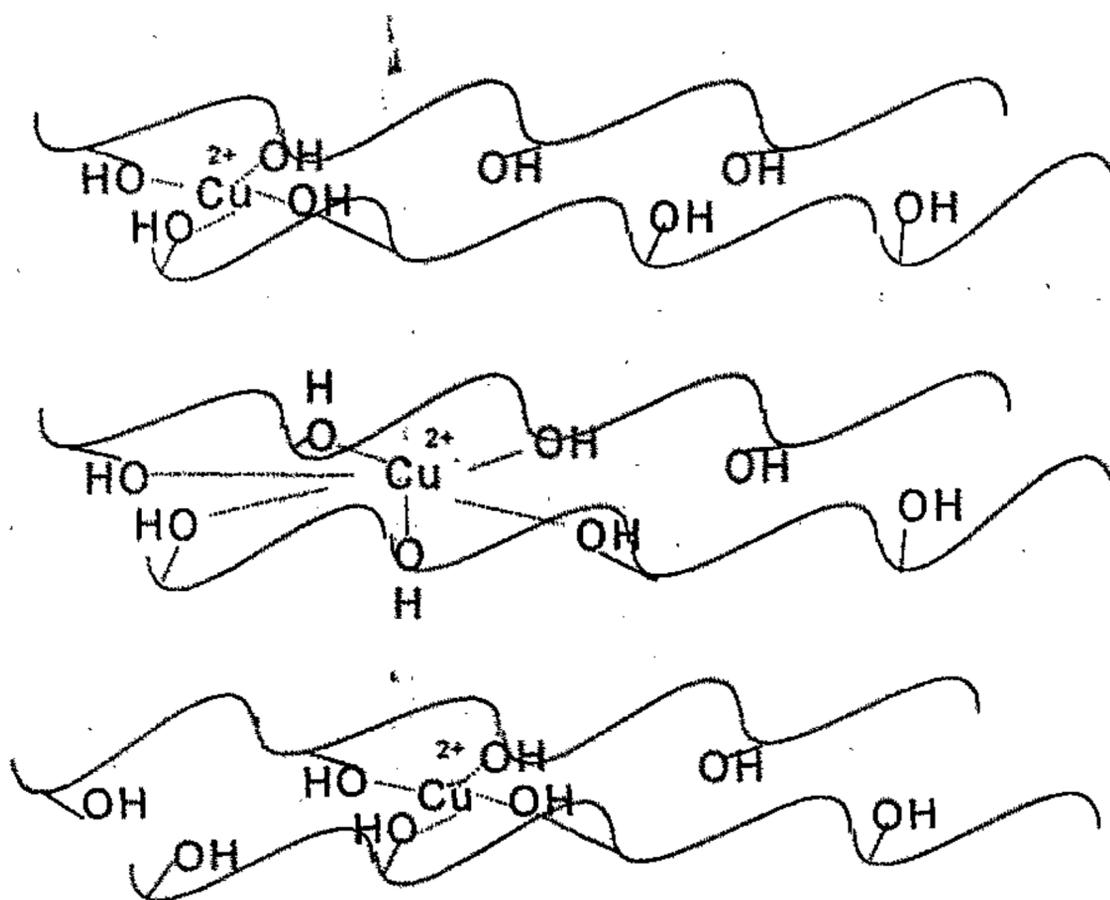


图 3-2-2-1 离子迁移示意图

(2) 溶剂电离的铜离子在电场力的作用下，通过链段的运动不断向阴极迁移。如下图 3-2-2-2 示。

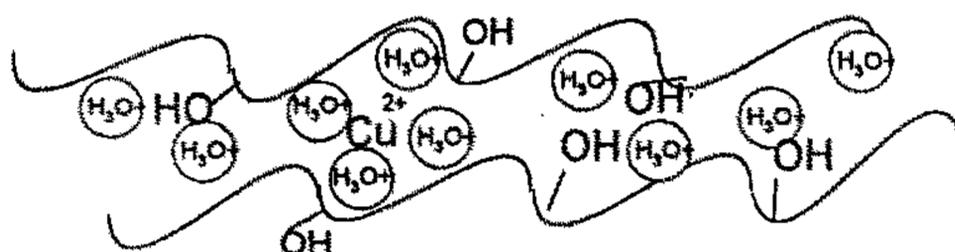


图 3-2-2-2 离子迁移示意图

其中模型 (1) 起主要的作用，因为当膜干燥到一定的程度，膜内的溶剂的含量不多，很难形成连续的离子迁移通道。同时，只有与金属离

子发生络合作用的聚合物基体中能够实现金属相的沉积成长的实验现象也证明了这一点。然而同时发现当干燥程度很高的时候,金属相也无法到达阴极还原沉积。这说明当没有溶剂存在的时候,链段运动困难,在这种情况下离子很难或无法发生迁移运动。因此,进行适当的干燥程度和含有能够和金属离子络合的基团的聚合物基体是实现金属相在聚合物基体中呈梯度结构分布的必要条件。这些离子运动模型对与各种电化学条件对电流的大小的影响,继而对形态结构的影响能够作出比较合理的解释。

通过以上的讨论可推知,铜相在膜内的生长机理是通过铜离子迁移到阴极表面,得到电子还原未铜单质,形成核,这是形成沉积层的第一步,在膜的阴极一侧成核的机会并不均等,常导致膜内沉积层分布不均。第二步是随着电化学反应的继续进行,成核的位置自由生长,且沉积铜相在膜内沿水平方向及垂直方向作三维生长,从而使阴极得以延伸,直至变为“岛”,随着反应的进行,孤立的“岛”相互接触从而形成沉积层,过渡层和未沉积层的梯度结构。而在成核和核生长的过程中,沉积相与聚合物分子互相纠缠贯穿,从而形成了聚合物和金属互穿的复合结构。

3.3 MPGCF 的形态结构与电化学还原条件的关系

3.3.1 电极材料对 MPGCF 形态结构的影响

选用不同的电极材料(阴极)对涂膜后的干燥及电化学沉积能产生不同的影响。电极材料不同时,电极与 SCF 的界面结合程度便不相同,因此对最终合成的膜结构产生不同程度的影响。并且不同的电极材料对涂膜的均匀性和剥膜的难易也有很大的影响,从而间接对 MPGCF 的形态结构产生影响。在本论文中,我们采用了钢电极和石墨电极两种不同的电极材料。经实验发现,当用钢作为阴极材料时,由于它本身结构致密,吸水性和渗透性很差,部分渗出的溶剂积聚在电极和膜之间造成 SCF 与电极之间的结合较差,容易滑移,显然不利于铜离子均匀地迁移到电极表面沉积,并且在电化学沉积完成以后,由于铜沉积在钢的表面,两者的结合力很大,造成剥膜很困难,甚至发生铜相从膜中拉出。而用硬质石墨作为阴极时,既克服了电极材料(金属)容易被腐蚀的缺点,又实现了膜与电极材料二者界面紧密结合,使剥膜容易。这是因为硬质石墨本身的多空结构,使石墨具有良好的吸水性及渗透性。在膜的干燥过程中,渗透在膜与石墨界面的溶剂可以直接渗入石墨电极的内部,并且这些空隙可导致石墨电极与膜二者界面紧密结合,更重要的是沉积的金属铜与石墨电极的结合力很小,剥膜很容易,不会出现剥膜后铜滞留在电极上的现象。因此硬质石墨是获得具有连续、均匀沉积层结构的 MPGCF 的理想电极材料。

3.3.2 涂膜的预干燥方式及程度对 MPGCF 形态结构的影响。

高分子溶液在涂膜后进行干燥的方式和程度对后来 MPGCF 的制备和结构影响很大。不同的干燥方式对涂膜的是否均匀有很大的影响。表 3.3.1 列出了不同的干燥方式对膜的影响。

表 3.3.1 不同的干燥方式对膜的影响。

压力	温度 (°C)	结构
常压	20-30	紧密, 极少有气泡
	50	膜内多气泡
真空	室温	多气泡
	50	气泡很多、膜被破坏

另外, 由于碳电极在使用前要进行水洗、打磨、吹干等操作, 所以刚处理好的碳电极是热的, 如趁热涂膜也容易造成膜内多气泡。只有当电极冷却以后, 冷的电极能够吸收高分子溶液的热量, 从而减少气泡的产生。然而, 当电极过冷时, 又会使高分子溶液因骤冷而引起黏度增加, 流动性变差, 结果造成涂膜不均匀。因此, 碳电极的温度不宜过高或过低。

膜的干燥程度直接关系到膜中溶剂的含量。当干燥程度低时, SCF 中的溶剂含量较高, 由前面提出的金属离子在膜内移动模型可推断出当膜内溶剂较多时, 被溶剂溶剂化了的离子的含量将增加, 更重要得是由于溶剂的存在降低了高分子链之间的相互作用, 有利与链段的重排。这些都有利于金属铜离子在 SCF 中的迁移, 因此起始时还原电流较高, 如图 3-3-1。由于干燥程度低时, 铜离子容易在 SCF 中迁移, 结果制备的 MPGCF 中沉积层比例也较大, 但是金属晶体的颗粒较大, 颗粒大小分布也不均匀。当干燥程度过高时, 膜内的含有的溶剂将降低, 这样膜内溶剂溶解的铜离子含量将变少, 它引起的更大影响是溶剂的减少将引起链段的重排困难, 从而离子在膜内的运动也将变得困难。模型 1 和模型 2 的两种离子的迁移方式都将受到影响, 因为两种迁移方式都与高分子的链段运动有关。溶剂的过量减少对离子的运动还可能由一个影响: 随着大量溶剂的挥发, 可能会有铜盐的析出, 这些盐分散在 SCF 中也会对离子的运动产生阻碍。离子在 SCF 中迁移的速度降低, 必然也将影响 MPGCF 的形态

结构。

图 3-3-1 是预干燥时间对电流的影响关系图。如图所示, 不同干燥时间的 SCF 进行电化学还原得到的电流随时间的变化规律基本相同, 在前 25 分钟内点率随时间增加明显的降低, 但 25 分钟以后, 电流趋于平稳, 不再随时间变化, 并且电流的大小基本相同, 这说明离子从电解液中向膜内迁移速度决定了稳定电流的大小。不同的是, 干燥程度较小的 SCF, 起始电流明显较高。这与前面分析的结果一致。

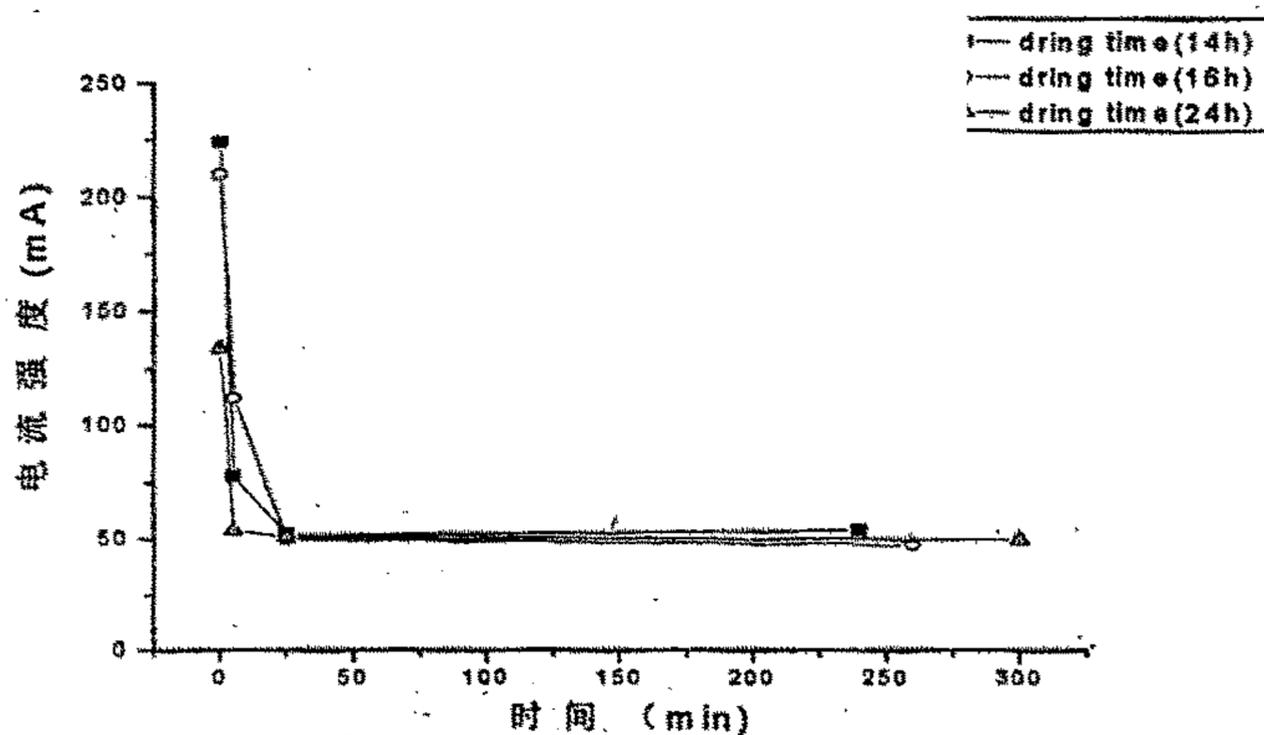


图 3-3-1 预干燥时间对电流的影响。

电化学条件: 电压为 1V, 温度 30℃, PVA/CuCl₂=25: 20, 电解时间为 4h

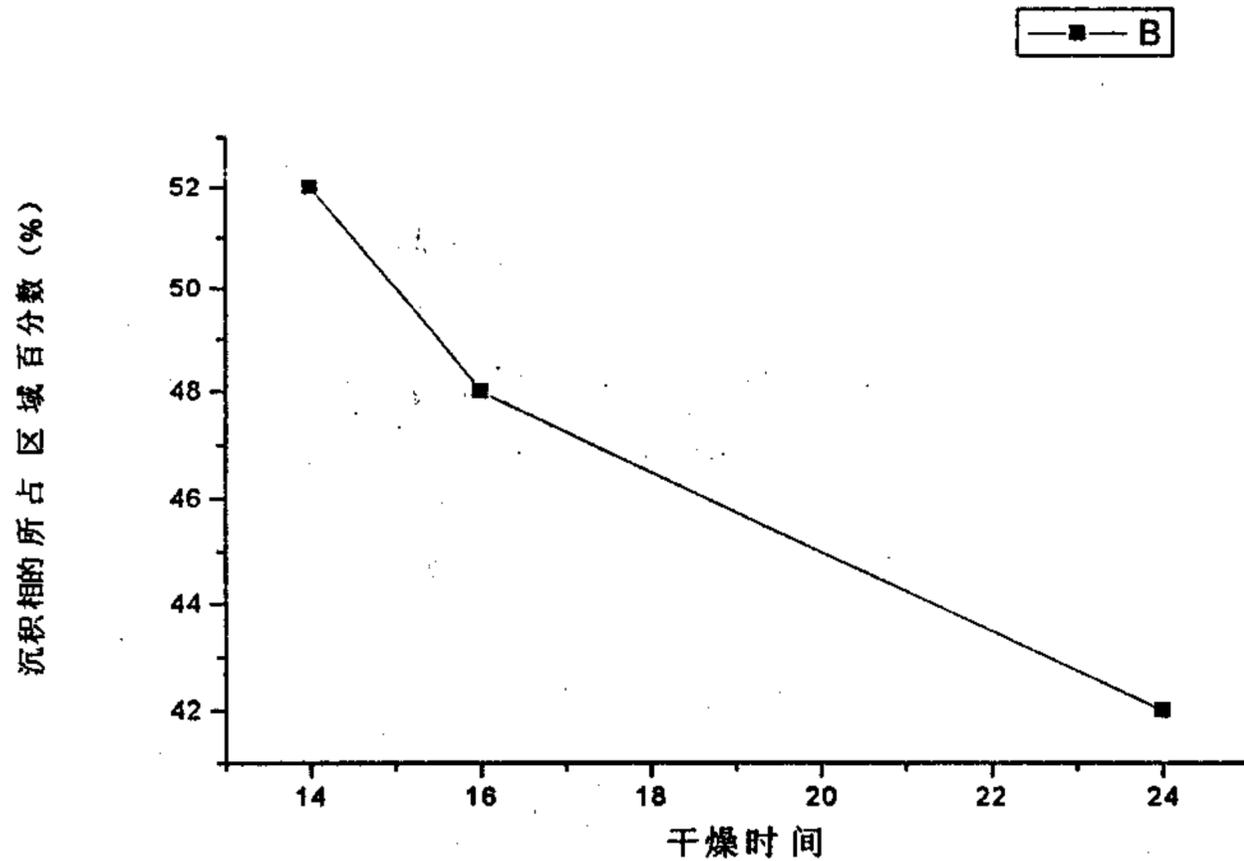


图 3-3-2 预干燥时间对 MPGCF 沉积相结构的影响

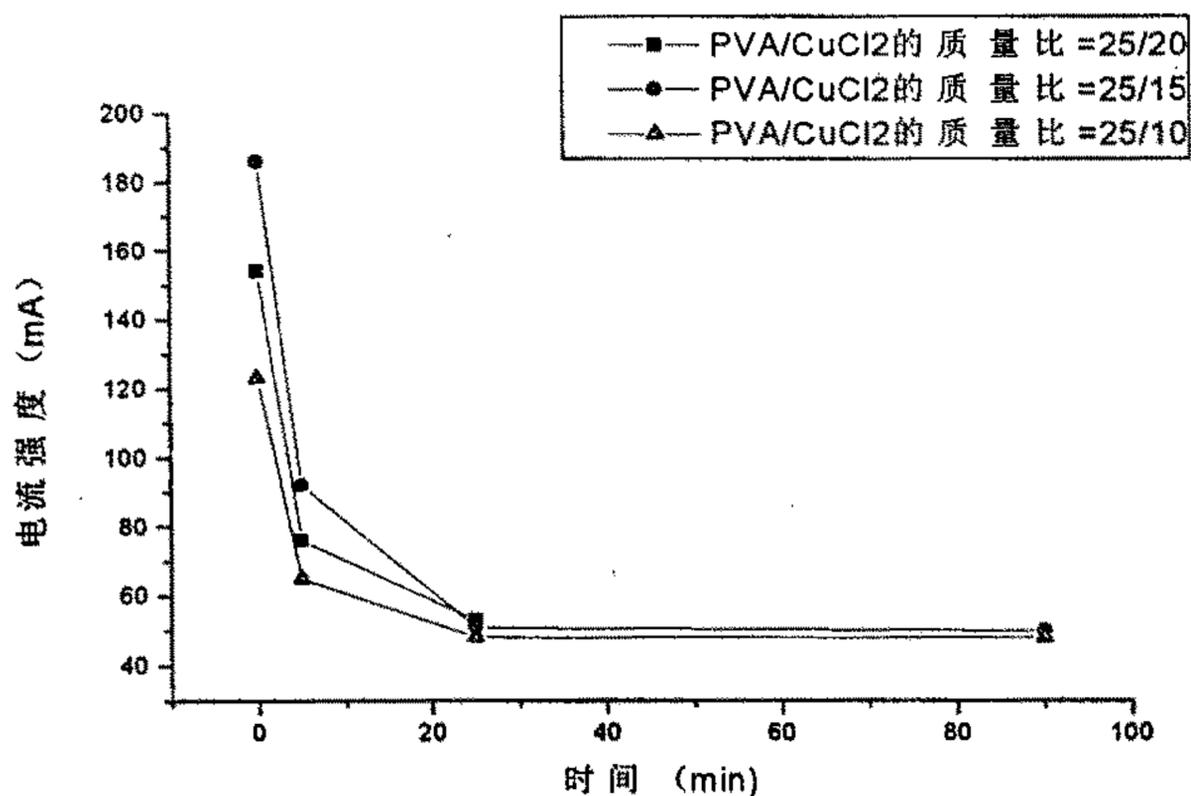
电化学条件：电压为 1V，温度 30℃，PVA/CuCl₂=25: 20，
电解时间为 4h

图 3-3-2 是不同预干燥时间对 MPGCF 沉积相形态结构的影响关系图。可见干燥程度较高，在 MPGCF 截面上的沉积层（包含过渡层）所占的比例就越低。这不难理解，一方面是因为膜中溶剂的减少导致膜内离子浓度的减少，最终得到还原沉积的离子便少；另一方面，溶剂的减少将引起离子在 SCF 内的迁移困难（前面已讨论），这也导致沉积的离子减少，同时溶剂的减少还必然引起高分子链相互作用的增强，从而引起分子链堆积更加紧密，这样在聚合物基体中产生新的金属相就更加困难。因此干燥程度较高时，很难实现金属相在聚合物基体中较好的梯度分布。而当干燥程度低时，MPGCF 的截面上的沉积层比例明显较高。这是因为离子在膜内容易迁移，同时，由于小分子的溶剂容易运动有利于金属相向膜内延伸生长的缘故。但此时从沉积层的电镜照片上可以看到沉积层中的金属晶体颗粒较大，其直径在 10μm 左右，有的甚至更大，这是不利的。

经过实验验证, 预干燥时间在 10-36 小时范围内都可以得到具有不同程度梯度分布的 MPGCF, 但对干燥 14-20 小时的 SCF 进行电化学沉积时能够得到铜相梯度分布较好, 而且金属晶体颗粒比较均匀的 MPGCF。

3.3.3 高分子溶液中 PVA/CuCl₂ 的质量比对 MPGCF 形态结构的影响

由前面的分析得知, MPGCF 的形态结构形成的前提保证是金属离子在 SCF 内的迁移运动。因此凡是能够影响金属离子迁移的因素也必然将对 MPGCF 的形态结构产生一定的影响。由于铜离子能够与 PVA 中的羟基发生络合而溶解在聚合物中, 因此高分子溶液中的 PVA/CuCl₂ 质量比将影响膜内铜离子的含量。图 3-3-3 是高分子溶液中 PVA/CuCl₂ 相对质量比与还原电流的关系图。总的来看, 不同的 PVA/CuCl₂ 质量比的试样在相同的实验条件下进行电化学沉积得到的电流随时间变化的曲线形状相似。都是在前 25 分钟之内明显的下降而后趋于平衡。这是由于起始时 SCF 中已经含有相当的铜离子, 它们在电场力的作用下, 迁移到阴极发生还原沉积, 随着时间的增加, SCF 中原有的离子不断的减少, 所以电流与时间的曲线上表现为逐渐下降, 与此同时, 电解液中的铜离子不断向膜内渗透、迁移, 最终消耗与补充达到平衡, 就表现出电流大小基本不变。随着 PVA/CuCl₂ 质量比的减小, 膜内铜离子含量就不断增大, 那么进行电化学还原时膜内在电场里作用下进行迁移的载流子就多, 虽然玻璃化温度也随之升高, 链段柔顺性下降, 但是载流子数目增多的因素占主要地位, 所以电流仍表现为增大, 如图所示。然而在图中发现当 PVA/CuCl₂ 质量比很小时, 还原电流又会下降。这是由于 SCF 中过多的铜盐存在, 虽然膜中解离的金属离子数目增多, 但是也将使聚合物分子链链段柔性下降^[5, 6], 铜离子的迁移运动将发生困难, 此时这种不利因素占主要地位, 因此导致了电流的下降。



图

3-3-3 高分子溶液 PVA/CuCl₂ 相对质量比对电流的影响

电化学条件：电压 1V，干燥时间 16H，反应温度 30℃

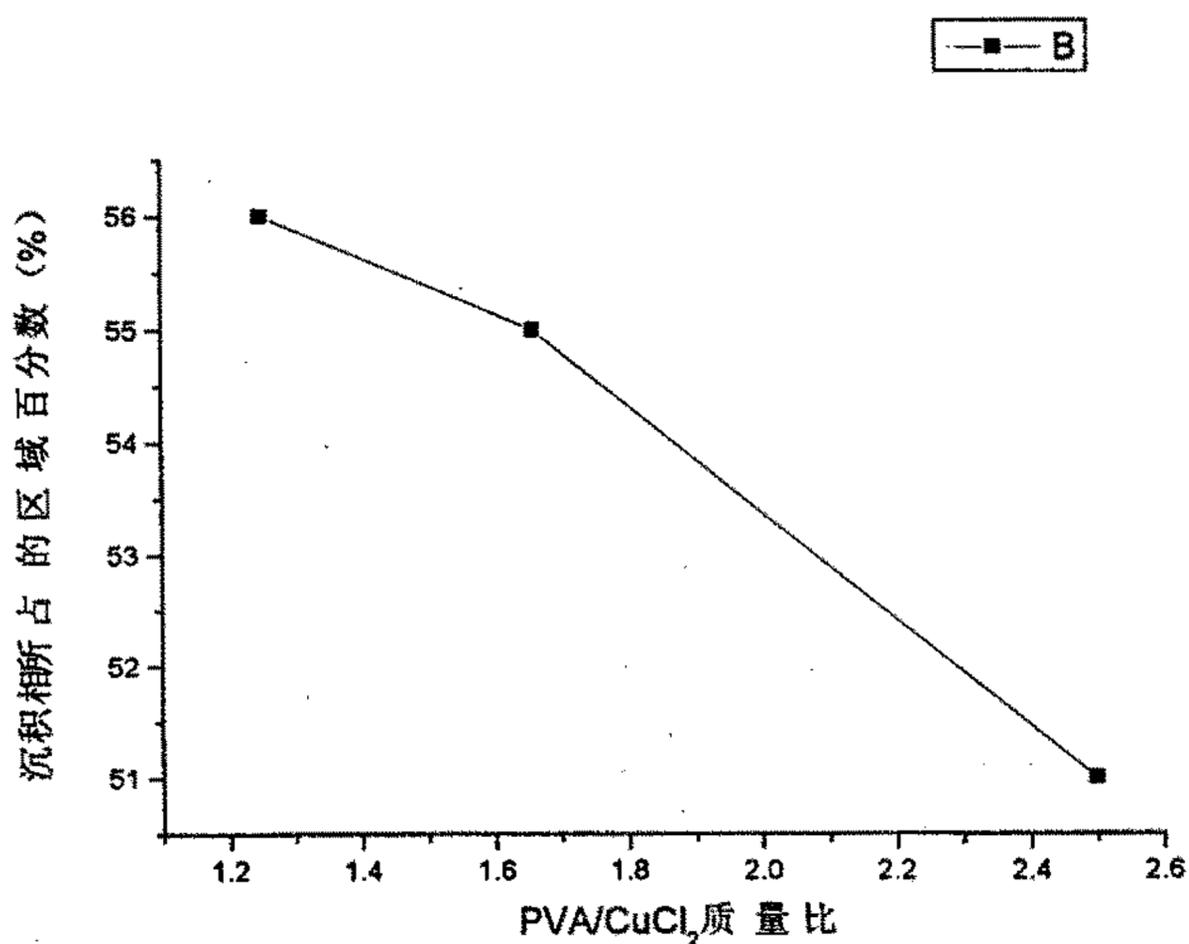


图 3-3-4 不同的 PVA/CuCl₂ 质量比对 MPGCF 的沉积相形态结构影响

电化学条件：电压 1V，干燥时间 16H，反应温度 30℃

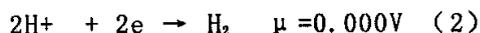
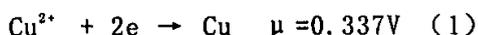
图 3-3-4 是不同的 PVA/CuCl₂ 质量比对 MPGCF 的沉积相形态结构影响的关系图。可以看出, 随着 SCF 中 PVA/CuCl₂ 质量比的增大, 截面上沉积相的比例呈下降的趋势, 这可能与铜晶体的起始成核数有关。当 SCF 中铜离子含量高时, 在电化学沉积的起始阶段, 膜中的铜离子迁移到阴极得到电子而还原为单质, 形成晶核的数目便较多, 而且比较密集, 这样就有利于后来晶体的生长, 而且金属相在膜中的分布液比较均匀。

通过以上的讨论, 在制备高分子溶液时, CuCl₂ 含量可以适当的提高, 这样有利于 MPGCF 的梯度结构分布。

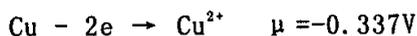
3.3.4 电压对 MPGCF 形态结构的影响

电压是影响 MPGCF 形态结构的一个重要因素。电压的大小, 关系到 SCF 中自由离子的运动和电解液中的铜离子向膜内渗透的难易问题。电压越大, SCF 中和电解液中的离子受到的电场力就越大。自由离子运动就越容易, 然而电压过大时容易引起不希望的副反应。我们知道, 进行电化学沉积时, 体系中将发生一下反应:

阴极发应:



阳极反应:



其中 $2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ $\mu = 0.000\text{V}$ 是副反应, 当电压超过氢的析出电压时便会生成氢气, 在膜上我们会发现有许多的气泡, 膜的结构遭到了破坏。当电压很低时, 如低于 0.6v, 铜离子又不会发生还原。因此电压有一定的选择范围。经实验发现, 电压在 0.8-1.2v 范围内可行。

图 3-3-5 是施加不同的电压与还原电流的关系图。显然, 当电压较高时无论起始电流还是达到平衡时的电流都明显高于电压低时的电流,

由此可见，电压对铜离子在 SCF 中的迁移运动的影响很大。不难推断出它对 MPGCF 形态结构的影响也很大。电压高时，铜离子更容易在 SCF 中迁移，因而更容易达到阴极还原沉积，所以制备的 MPGCF 的沉积层也必然比例较大，反之当电压较低时，MPGCF 的沉积层的比例将减小。

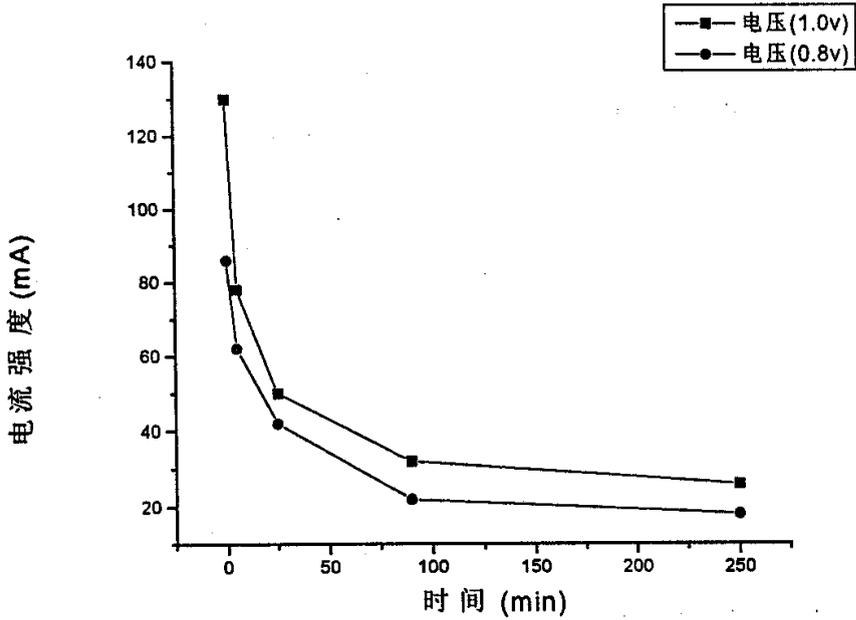


图 3-3-5 电压对还原电流的影响

电化学条件：温度 30℃，PVA/CuCl₂=25：20，电解时间为 4h，

干燥时间 18h

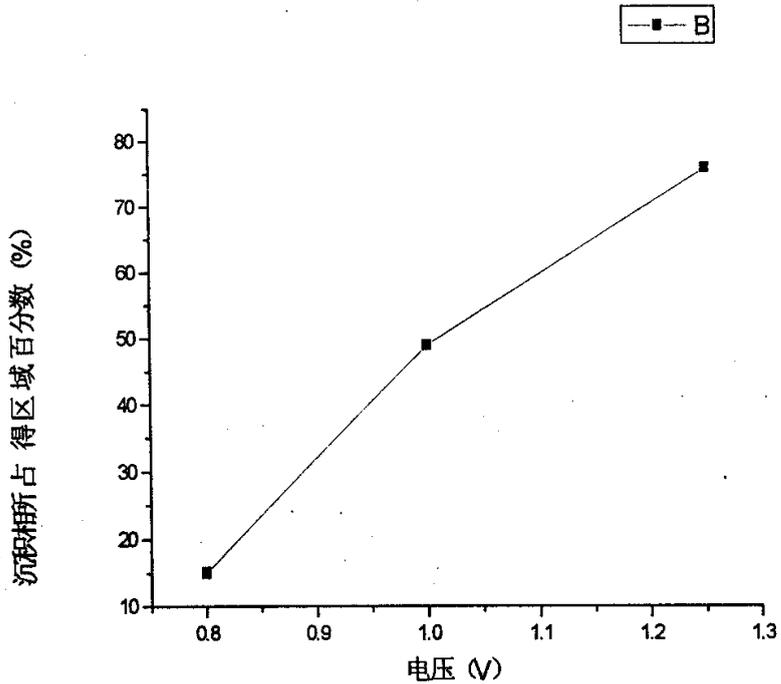


图 3-3-6 不同的电压对 MPGCF 形态结构的影响关系

电化学条件：PVA/CuCl₂=25: 20，燥时间 16H，反应温度 30℃，
反应时间 4H

图 3-3-6 是不同的电压对 MPGCF 形态结构的影响。当电压为 1.2v 以上时，截面上的沉积层（包括过渡层）的比例甚至可达 80%之多。同时，还发现当电压为 1.2v 时，沉积层中的铜晶体的颗粒较大，尤其在过渡层与未过渡层的交界处，如图 3-3-7 所示，铜晶体的颗粒很大，直径远大于 10 μ m。这可能是由于电压较大的时候，大量的铜离子迅速在已形成的晶体上还原沉积，高分子子链段将被生成的金属相挤开，这样，随着晶体的不断生长，颗粒就会变的原来越大。而电压较低时如 1.0v，形成的晶体颗粒比较细而均匀，梯度分布也较好。

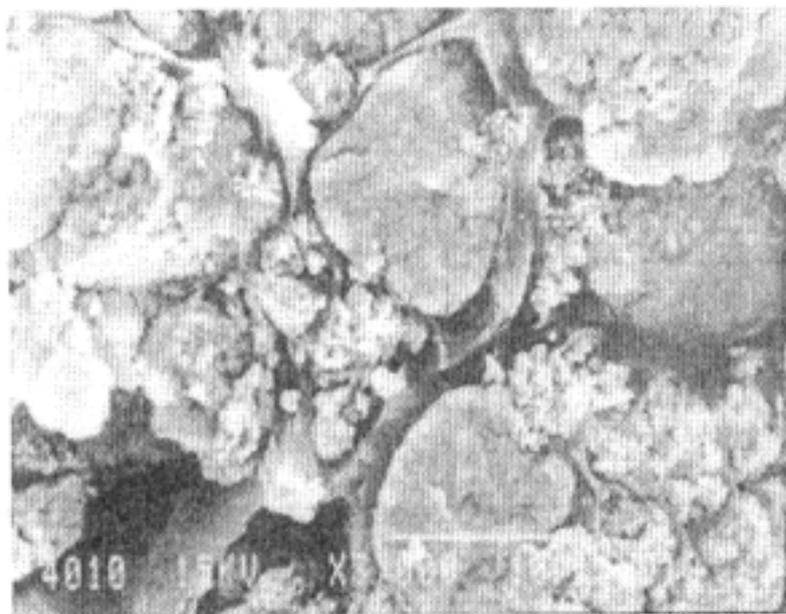


图 3-3-7 电压为 1.2v 时沉积层的电镜照片

3.3.5 电解液中铜离子浓度对 MPGCF 形态结构的影响

电解液中的铜离子是电化学沉积所需要的铜离子来源之一。它的另一个来源是 SCF 中本身所带有的。随着电化学沉积的进行，电解液中的铜离子源源不断的向膜内渗透迁移，从而保证金属相在聚合物基体中的沉积生长。因此，电解液中的铜离子浓度对 MPGCF 的形态结构的形成也有一定的影响。图 3-3-8 是不同铜离子浓度的电解液与还原电流的关系示意图。

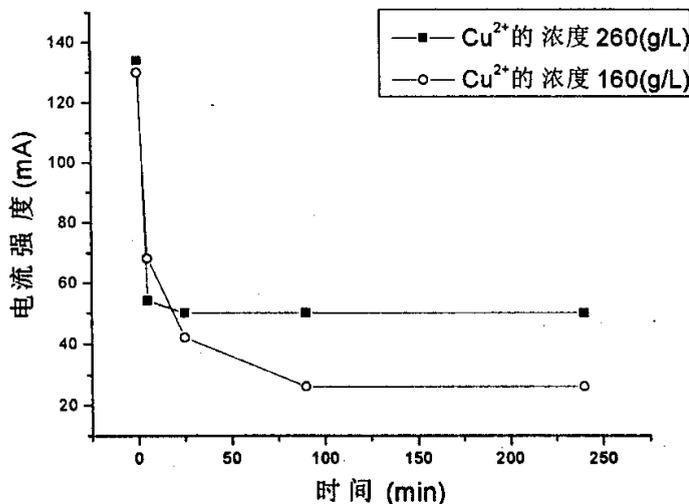


图 3-3-8 不同铜离子浓度的电解液与还原电流的影响

电化学条件：温度 30℃，PVA/CuCl₂=25: 20，电解时间为 4h，干燥
时间 18h，电压 1(v)

显然，电解液中铜离子的浓度越大，离子迁移达到平衡时的电流强度越大。而起始 25 分钟内，试样在不同电解液中还原的电流强度基本相同，因为起始时的电流强度的大小主要是由 SCF 中所含的金属离子浓度决定的；平衡时的电流强度的大小取决于电解液中的金属离子向膜内渗透、迁移的速度。当电解液中的铜离子浓度较大时，铜离子在单位时间内向膜内渗透的离子的数目便越多，其表现即为电化学还原时电流增大。反之当电解液中的铜离子浓度低时，单位时间内向 SCF 中渗透的离子数目便少，因此，电流强度就小。从这里可以看到，电解液中的铜离子向 SCF 中的渗透与在 SCF 中迁移一样都是一个很缓慢的过程。

由于电解液中铜离子的浓度对其在膜内的迁移速度有影响，因此也将影响到 MPGCF 的形态结构，可以推出，电解液中的铜离子浓度越大，沉积层在 MPGCF 中所占的比例也越大。这也与实验结果相吻合。但是，应该注意的是，当电解液中的铜盐的浓度达到饱和时，在电化学还原的

过程中由于介质溶液中溶剂的挥发，将导致铜盐的析出，析出的铜盐堆积在膜的表面，可能会对离子向膜内的迁移不利，因此，可以通过提高电解质溶液的浓度来适当提高和改变沉积层的在截面上的比例或者是形态结构，但溶液不能达到饱和溶液。

3.3.6 反应温度对 MPGCF 形态结构的影响

在通常的电化学反应中，升高电解液的温度，一方面能降低阴极极化，导致结晶变粗，另一方面由于提高了阴极电流密度的上限，又可以增大电流极化，有利于形成细晶镀层。所以在合适的反应温度范围内，升高温度有利于得到良好的镀层，而且能提高溶液的电导率，促进阳极的溶解，提高阴极电流效率。本实验中，是将含有金属盐的高分子溶液涂于电极的表面成膜，再将其干燥至一定的程度后，才放入电解液中形成回路进行电化学还原反应。那么在外加电压作用下，其沉积过程将比通常的反应更为复杂，电极极化因离子迁移缓慢而显得更高，所以情况与通常的电化学反应有所不同；其离子在膜内的迁移行为应与在固体电解质中迁移的行为有相似之处。理论上，随温度的升高，高分子链段获得更大的能量，运动更容易，链段的柔顺性增加势必导致金属离子在聚合物基体中的迁移也更容易。因此在电化学沉积时，电流应该随着温度的升高而增大。另外，在高分子电解质中，并非所有的盐都解离或者处于解离状态，而对电荷的迁移起到有效的作用，而是有相当的处于未电离的状态^[8]。温度的升高，会促进盐解离，这也有助于提高电流的大小。

图 3-3-9 是反应温度与还原电流的关系图。可见实验结果与理论分析的结果是一致的，起始的电流随着温度增大增大，而平衡电流则基本不变化，这是因为离子受到膜与电解液界面的限制的缘故，可能温度对界面的变化影响不大。

图 3-3-10 是反应温度对 MPGCF 形态结构的影响。由图可知沉积层(包括过渡层)在截面上的比例变化不大。

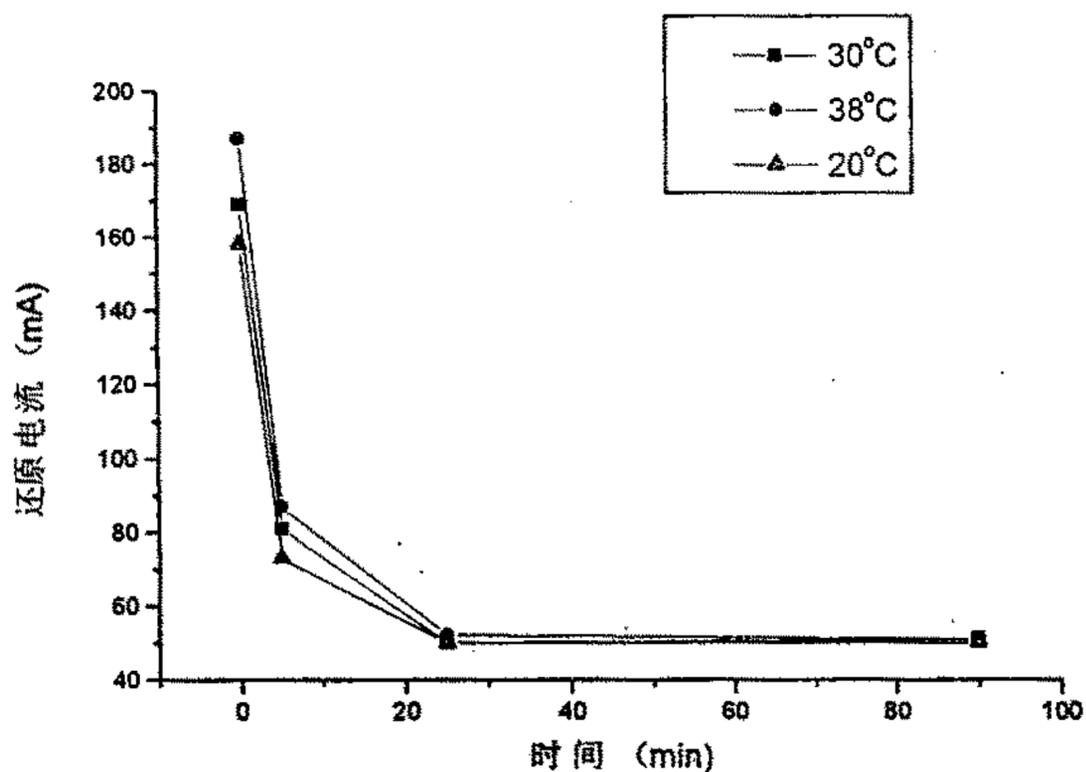


图 3-3-9 反应温度对还原电流的影响

电化学条件: PVA/CuCl₂=25: 20, 电解时间为 4h, 干燥时间 18H,
电压 1(v)

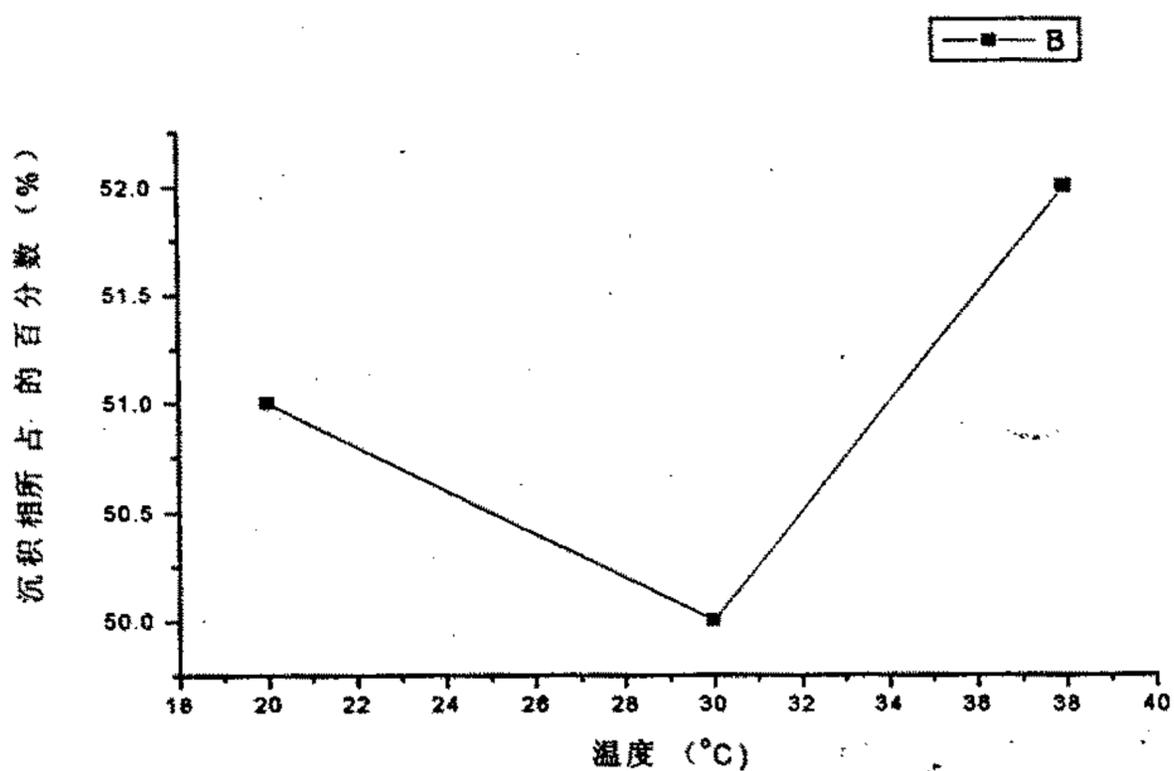


图 3-3-10 反应温度对 MPGCF 形态结构的影响

电化学条件: PVA/CuCl₂=25: 20, 电解时间为 4h, 干燥时间 18H,
电压 1(v)

3.3.7 反应时间对 MPGCF 形态结构的影响

随着反应时间的增加，铜离子沉积的数量就越多。所以反应时间增加，金属相在 MPGCF 的比例比例也将增大，但是在实验中发现，随着时间的增加，只有过渡层在不断的增大，而沉积层没有什么变化。图 3-3-11 是反应 6 小时得到的试样的截面结构的电镜照片。过渡层象是一棵棵大树在膜内生长，其比例远远大于沉积层。这与前面反应 4 小时的情况不同。

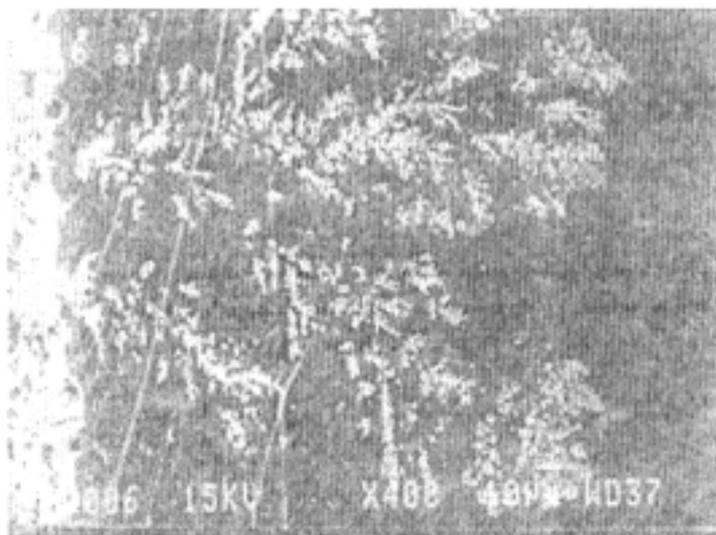


图 3-3-11 反应 6 小时得到的试样的截面结构的电镜照片

实验条件 电压：1.0v；预干燥时间 18H；PVA/CuCl₂ 质量比=25:20

反应温度：30℃

小结

由以上论述可知，石墨是理想的阴极材料。各种电化学发应条件直接影响着 MPGCF 的形态结构。其中电压和干燥程度对形态结构有较大的影响是主要的影响因素，而适当提高 PVA/CuCl₂ 质量比能够增大沉积层的比例；提高电解液中的离子浓度和反应温度也有利于金属在聚合物中的沉积生长。

3.4 亲水性聚合物基金属梯度复合材料的特点

由前面的讨论知道聚乙烯醇与以前所用的 PAN 基体一样都含有能与铜离子络合的基团,能够实现金属相在膜内的沉积生长,但聚乙烯醇本身具有更大的亲水性,其成膜性和力学性能也相对较好,因此制备的 MPGCF 在许多方面具有一定的优势。

(1)虽然聚乙烯醇在较低的温度下不溶解,但是它仍然具有很大的亲水性。当膜与电解液接触时,在它们界面上将有更多的羟基聚集,这有利于电解液中的铜离子由电解液向膜内的渗透,保证了金属相后期的沉积生长;而聚丙烯腈遇水将硬化,也就是说氰基是疏水基团,显然不利于铜离子向膜内的渗透,虽然聚丙烯腈的第三单体丙烯磺酸钠具有亲水性,但是含量有限对离子的迁移影响不是很大,因此在电化学反应的后期还原电流下降很大。

(2)由前面的讨论可知以 PVA 作为基体时,在电化学反应一段时间后电流的大小便趋于稳态,而且稳态电流的大小主要受到电压和电解液浓度的影响;而以 PAN 作为基体时电流却很难达到一个稳定的状态。这可能是由于以 PAN 作为基体时,膜内存留的溶剂是 N,N-二甲基甲酰胺。当膜与电解液接触时,由于扩散作用 N,N-二甲基甲酰胺可能会向电解液中扩散造成一种不稳定性,从而导致了电流的不稳定性。而以 PVA 作为基体时,膜内的溶剂是水,膜内外的溶剂是一样的,因此不存在这种扩散作用,最终电流能够达到稳态。电流的大小呈稳态的好处是可以更好的用电化学条件来控制复合膜的形态结构。

(3)以 PVA 为基体的梯度复合膜与 PAN 基梯度复合膜在制备的过程中另一个重要区别就是在电解质溶液不需要加酸,因此不必考虑氢离子对 MPGCF 形态结构的影响,并且可以将还原电流的大小与铜离子的还原直接联系起来,从而能够定性的判断金属相沉积量的大小。

(4)由于聚乙烯醇具有亲水性好等特点,铜离子容易向膜内渗透、迁移,因此较容易实现铜的沉积,实验的重现性好。另外膜的剥离很容易,几乎每次都能成功。另外由于聚乙烯醇的成膜性和韧性等力学性能要优

于 PAN，因此在制备的 MPGCF 的力学性能方面也有了较大的改善。关于 MPGCF 的力学性能将在下一章中讨论。

参考文献

1. Jianguo Tang, Keao Hu, Shaohai Fu, et al. Journal of applied polymer science, 1998, 69:1159-1165
2. 刘海燕, 唐建国, 郭栋。溶液还原法制备聚合物基金属梯度复合膜电化学问题研究。材料科学与工程, 1999, 68: 22-25
3. Jianguo Tang, Keao Hu, Haiyan Liu, et al. Journal of applied polymer science, 2000, 76:1857-1864
4. 剧金兰, 顾庆超。高分子固体电解质设计的新概念。高分子通报, 2, 1-7
5. 丁黎明, 董绍俊, 汪尔康。高分子固体电解质研究进展。电化学, 1997, 3 (4): 349-361
6. 杨兰生, 单忠强, 邹建梅。固体聚合物电解质。天津大学学报, 1995, 28 (4): 503-507
7. 土田英俊, 户岛直树, 西出宏之。高分子络合物的电子功能, 北京: 北京大学出版社, 1982。
8. Jianguo Tang, Keao Hu, Dong Guo, et al. Journal of applied polymer science, 1999, 74:1927-1932
9. Andrezej L, Izabela S, Waclaw G. Solid State Ionics, 143 (2001) 425-432
10. Andrezej L, Izabela S. Solid State Ionics, 140 (2001) 361-367
11. Andrezej L, Izabela S, Iwona M. Solid State Ionics, 120 (1999) 135-139
12. Lewandowski A, Stepniak I, Solid State Ionics, 111 (1998) 99.
13. Lewandowski A, Stepniak I, Majchzak I, Solid State Ionics, 120 (1999) 135
14. Lewandowski A, Stepniak I, Solid State Ionics, 128 (2000) 145
15. Biteux G, Fournier J, Issotier D, Marichy G. Synthetic etals, 1999, 102:1234-1235

16. Teruhisa K, Satosi G, Takahiro Y, Kousin T. Journal of Electroanalytical Chemistry 1999, 456:121-129
17. Akande A R. Composite Structure , 2000, 54:143-147
18. 杨金华, 刘白玲。聚乙烯醇与铜离子的配位反应及其对生物降解性影响的研究。高分子材料科学与工程, 1997, 13 (5): 40-45
19. 瞿英杰, 徐军, 周宁, 等。S-P 薄膜强度与韧性的提高及原理探索。石油化工, 2000, 31 (11): 894-896
20. Rabie S M, obarram M A. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40:1163-1176

第四章 MPGCF 的力学性能

聚合物材料典型的力学性能是具有粘弹性行为，即同时具有粘性流体和弹性固体的行为。其模量与形变与金属材料有很大的不同。正是由于两类材料具有各自的特点，所以两者复合在一起时，必然互相影响。这里我们用的聚合物基体是聚乙烯醇，它具有一定的结晶度，其拉伸行为应具有一般结晶聚合物的特点，如拉伸过程中发生弹性形变、屈服、发展大形变以及应变硬化等。与金属铜相比，它具有形变大、拉伸强度低等特点。由于制备的 MPGCF 中具有该两类连续相的不同材料，因而其拉伸行为也表现出不同的性质。

4.1 膜中 Cu^{2+} 的含量对复合膜力学性能的影响

我们制备的 MPGCF 中不可避免的含有没有被还原的 Cu^{2+} 。从膜呈绿色可以断定铜离子的存在。由于 Cu^{2+} 于分子链中的羟基具有络合的作用，因此它对聚合物膜力学性能有一定的影响。下表 4.1 中是制备的两种含有不同 Cu^{2+} 量的膜试样。其具体的制备过程是：将含有不同量的 Cu^{2+} 的 PVA 溶液涂在碳电极上成膜，常温下干燥 20 小时后，剥膜，然后放在玻璃器皿中充分干燥 6 天以上。

4.1 含有不同量 Cu^{2+} 的膜试样

	水*	PVA*	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *
试样 1	74.6	20.8	4.6
试样 2	68.8	17.4	13.8

*是指每 100 克高聚物溶液中的含量（克数）

对干燥好的试样进行拉伸实验，其结果如图 4-1，4-2 所示。从图 4-1 上可清楚看出聚合物在拉伸时发生明显的弹性变形、屈服、和发展形变，其形状与典型的一般高聚物的拉伸曲线基本吻合，只是没有明显的应变硬化部分，可见当膜中的铜离子含量较少时对膜的影响也较小，与聚合物基体的力学性能相似。随着铜离子的含量增加，试样能够承受

的最大载荷也将增大, 如试样 2 拉伸实验得到的数据所示, 其最大载荷增加到 150.4N, 这可能是因为铜离子与聚合物分子链中的羟基发生络合, 增大了分子链之间的相互作用力, 从而引起拉伸强度增大。然而同时, 络合也导致了膜的脆性增加, 与试样 1 比较, 其最大载荷时的伸长率从 23.07% 降低到 12.47%。从其拉伸曲线如图 4-2 所示, 也可发现膜在刚发生了屈服之后就发生了断裂, 没有发展大形变, 这说明其脆性明显增加。在刚性方面, 根据公式 $E = \sigma / \varepsilon = (F/A) / (\Delta l/l_0)$ 以及测得的数据可以得到试样 1 和试样 2 的模量分别为 $E_1 = 1.16 \times 10^4$ 公斤/cm² 和 $E_2 = 2.68 \times 10^4$ 公斤/cm², 可见, 金属离子的加入大大增大了材料的初始模量。因此铜离子的加入能够增大膜的拉伸强度, 但同时降低了材料的韧性, 增大了脆性。在制备的 MPGCF 中还发现, 当复合膜中残余的铜离子量较多时, 膜很脆, 易折断。而膜中的铜离子较少时, 则韧性表现较好, 多次弯曲不发生折断。膜中残余的铜离子的多少可由膜的颜色粗略估计。另外, 配置高分子溶液时铜离子含量很高时, 会引起聚合物溶液的黏度过大, 造成涂膜困难, 涂膜多气泡等缺陷, 从而间接 MPGCF 的力学性能产生不利影响。下面是拉伸实验中的仪器参数。

XXZ Corporation Main

Stroot Anytown, U. S. A

l-15mm s-1.0cm

10m/min

Test type: Tensile instron Corpotation

Operator name: x series lx Automated materials testing System

Sample identification chel(sample 2) Sample Type: ASTM

Machine parameters of test:

Sample Rate(pts/sec): 10.000

Humidity(%): 50

Crosshead Speed(mm/min): 10.000

Temperature(deg, F): 73

Dimensions: spec. 1

With(mm) 7.0000

Thickness(mm): 1.0000

Spec gauge len(mm) 15.000

Grip distance (mm) 25.000

表 4.2 试样 1 拉伸实验的力学数据

Specimen Number	Load at max. load(N)	%strain at max. load(%)	load at cursor point 1(N)	%strain at cursor point 1(%)	load at cursor point 2(N)	%strain at cursor point 2(%)
1	133.7	23.07	79.34	10.01	115.2	16.29
Main	133.7	23.07	79.34	10.01	115.2	16.29
Standard Deviation						
Minimun:	133.7	23.07	79.34	10.01	115.2	16.29
Maximun:	133.7	23.07	79.34	10.01	115.2	16.29

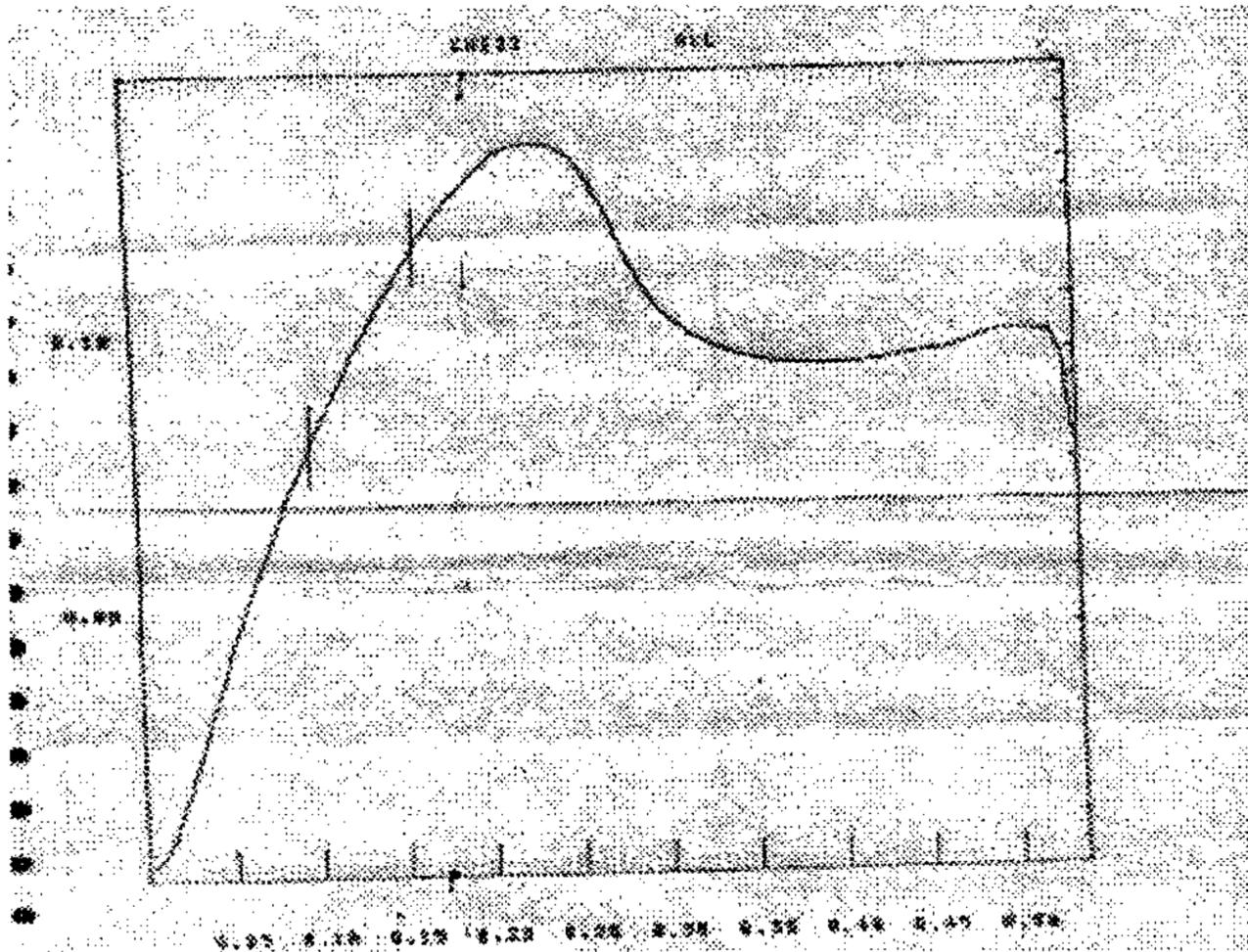


图 4-1 试样 1 的拉伸试验曲线

表 4.3 试样 2 拉伸实验的力学数据

Specimen Number	Load at max. load(N)	%strain at max. load(%)	load at cursor point 1(N)	%strain at cursor point 1(%)	load at cursor point 2(N)	%strain at cursor point 2(%)
1	150.4	12.47	90.11	4.694	124.7	7.714
Main	150.4	12.47	90.11	4.694	124.7	7.714
Standard Deviation						
Minimun:	150.4	12.47	90.11	4.694	124.7	7.714
Maximun:	150.4	12.47	90.11	4.694	124.7	7.714

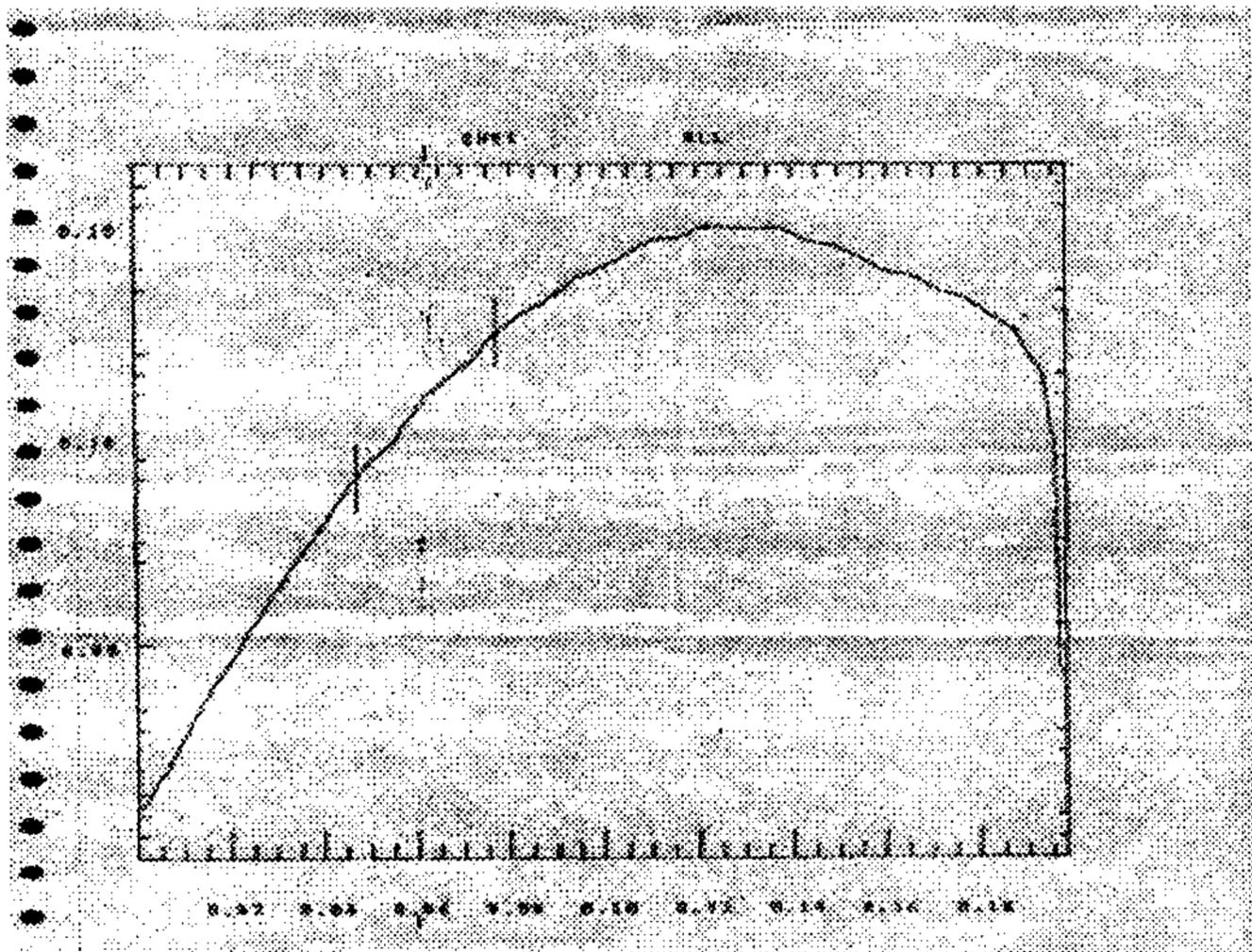


图 4-2 试样 2 的拉伸试验曲线

4.2 电还原的铜金属含量及形态结构对 MPGCF 的力学性能的影响

从前面的分析中知道 MPGCF 中存在聚合物和金属两个连续相。由于两类材料的力学性能有着很大的差别，因而金属相在聚合物基体中的含量和形态结构的变化不可避免的会引起 MPGCF 力学性能的不同。表 4.7 中的试样是在梯度显微镜下选出的，它们的形态结构大致相似，金属在聚合物中都呈“树枝状生长”，但含量不同。对它们进行拉伸实验得到的图象如图 4-4, 4-5, 4-6 所示。

表 4.7 含有不同金属相比例的试样

试样	电化学条件	结构特点
试样 3 (2)	电压: 1V; 干燥时间: 16H; PVA/铜盐=38/15 (每 150 克水)	膜内沉积的铜内部较少 只在表面沉积一层
试样 4 (33)	电压 1V; 干燥时间: 16H; PVA/铜盐=38/20 (同上)	膜内沉积较多, 分布较 均匀
试样 5 (4)	电压: 1.25V; 干燥时间 16H PVA/铜盐=38/20 (同上)	膜内沉积多, 而且颗 粒分布不均

*在梯度显微镜下放大的倍数为 200 倍。

当梯度复合膜中有少量的金属沉积时，材料仍能发生屈服，如图 4-4 所示。其形状类似图 4-2，最大载荷下的伸长率也接近，然而其最大载荷增大到 167.0N。因而金属相对聚合物的强度具有一定的增强作用。随着金属相的在基体中含量的增大，MPGCF 的强度却又发生下降。如试样 4 和试样 5 的拉伸中的最大载荷分别为 144.4N 和 118N。尤其是试样 5，强度明显下降，脆性明显增大。从其拉伸曲线上，如图 4-6 所示，可以看到试样 5 并没有发生明显的屈服就被拉断，因此，试样 5 拉伸时发生的是脆性断裂，大量的金属相对梯度复合膜的强度的影响是负面的。在图 4-5 上，也没有明显的屈服，但在拉伸曲线上有一段平移线，这是由于试样在拉伸时发生滑脱造成的。将后段曲线平移后，发现屈服并不明显，因而试样也是发生脆性断裂，与试样 5 不同的是，它的最大载荷为 144.4N，不仅大于试样 5 的最大载荷，还稍高于试样 1，也就是说金属相对复合膜的强度仍有增强的作用。刚性方面，三个试样的刚性依次为：

$E_3=2.81 \times 10^4$ 公斤/cm², $E_4=2.24 \times 10^4$ 公斤/cm², $E_4=1.57 \times 10^4$ 公斤/cm², 与承受的载荷的大小一致。

通过以上的讨论, 我们得到以下的结果:

(1) 由于大部分金属相在聚合物基体中的形态是呈树枝状, 与金属块中晶体作规整排列不同, 因而其强度并不能比聚合物高多少, 所以也就不能大幅度的增大复合膜的拉伸强度。

(2) 由于金属在拉伸的过程中小于聚合物, 因此可以推断在拉伸的过程中首先在金属相上产生裂纹, 然后随着裂纹向膜内的延伸, 试样拉断。这可以解释为什么 MPGCF 脆性增加, 以及在最大载荷下的拉伸率都大致相同的原因。

(3) 当聚合物基体中沉积的金属相比较少时, 金属相对 MPGCF 强度具有增强作用。这可能是由于金属沉积较少时, 对聚合物基体不会有很大破坏, 而形成的树状的金属相结构与聚合物纠缠胶结在一起, 形成一种近似的网络互穿结构。金属相可从当物理交联点的作用。这点可以从复合膜的断裂面形貌的电镜照片得到证实。图 4-7 是试样 3 的截面电镜照片。

(4) 随着金属相的增加, 如试样 5, 金属相补满了整个膜, 并且颗粒也较大。复合膜的强度变小。这可能是由于过多的金属相严重破坏了聚合物基体的分子链的排列和堆砌, 因为聚合物的拉伸强度下降, 而金属相本身在聚合物中的形态结构又决定了其强度不可能很高, 因此具有该结构的 MPGCF 的拉伸强度降低, 韧性变差。

(5) 聚合物中的金属相的含量与梯度复合膜的拉伸强度, 模量关系大致如图 4-3 示:

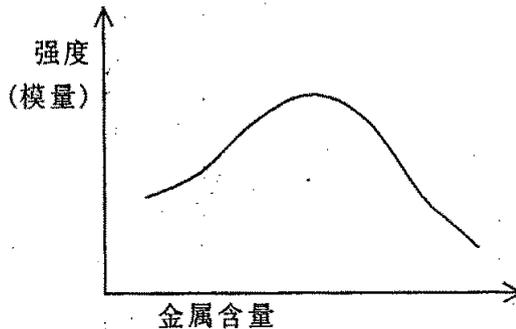


图 4-3 梯度复合膜的拉伸强度（模量）与金属相含量的关系

表 4.4 试样 3 拉伸实验的力学数据

Specimen Number	Load at max. load(N)	%strain at max. load(%)	load at cursor point 1(N)	%strain at cursor point 1(%)	load at cursor point 2(N)	%strain at cursor point 2(%)
1	167.0	13.58	115.9	6.005	147.2	9.265
Main	167.0	13.58	115.9	6.005	147.2	9.265
Standard Deviation						
Minimun:	167.0	13.58	115.9	6.005	147.2	9.265
Maximun:	167.0	13.58	115.9	6.005	147.2	9.265

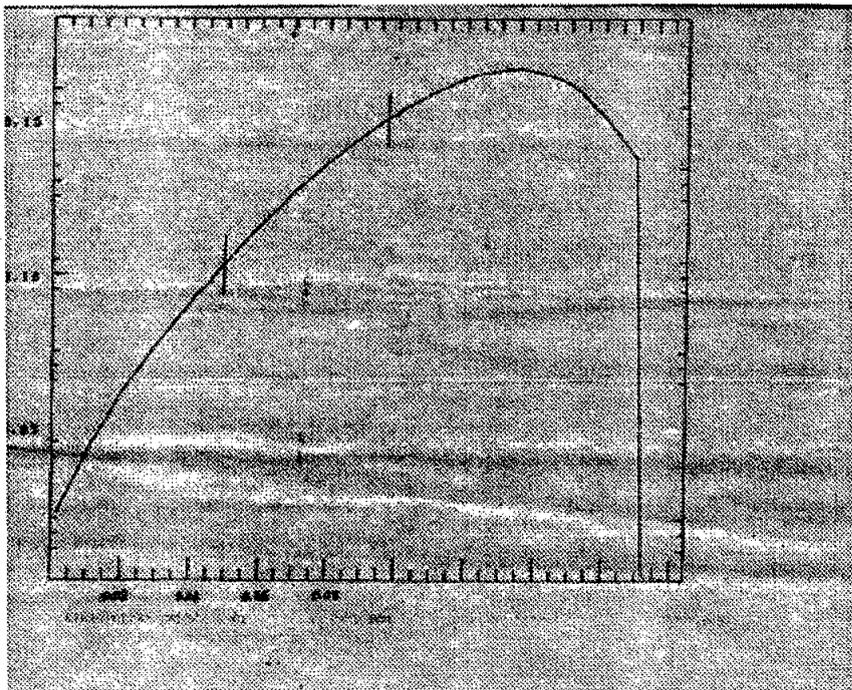


图 4-4 试样 3 的拉伸试验曲线

表 4.5 试样 4 拉伸实验的力学数据

Specimen Number	Load at max. load(N)	%strain at max. load(%)	load at cursor point 1(N)	%strain at cursor point 1(%)	load at cursor point 2(N)	%strain at cursor point 2(%)
1	144.4	12.53	79.71	4.829	105.8	6.834
Main	144.4	12.53	79.71	4.829	105.8	6.834
Standard Deviation						
Minimun:	144.4	12.53	79.71	4.829	105.8	6.834
Maximun:	144.4	12.53	79.71	4.829	105.8	6.834

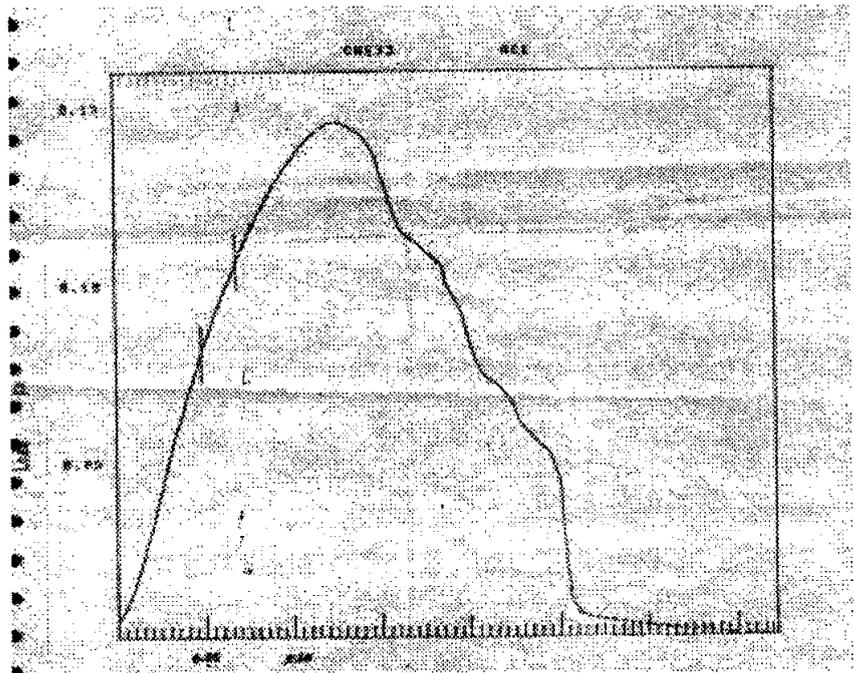


图 4-5 试样 4 的拉伸试验曲线

表 4.6 试样 5 拉伸实验的力学数据

Specimen Number	Load at max. load(N)	%strain at max. load(%)	load at cursor point 1(N)	%strain at cursor point 1(%)	load at cursor point 2(N)	%strain at cursor point 2(%)
1	118.0	14.80	60.11	5.592	96.48	9.148
Main	118.0	14.80	60.11	5.592	96.48	9.148
Standard Deviation						
Minimun:	118.0	14.80	60.11	5.592	96.48	9.148
Maximun:	118.0	14.80	60.11	5.592	96.48	9.148

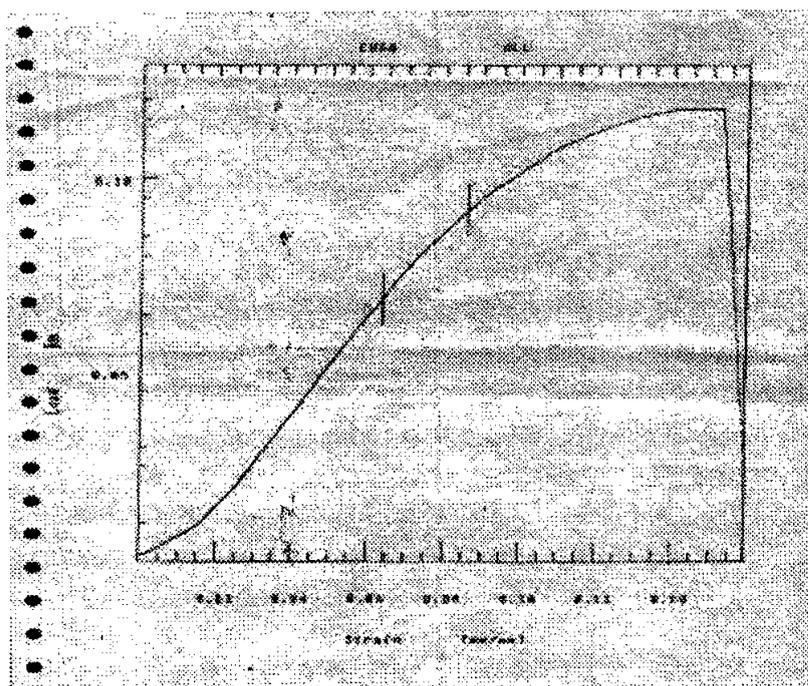


图 4-6 试样 5 的拉伸试验曲线

图 4-7 为试样 2 的断面电镜照片从照片上看，含有金属相的一侧的聚合物断面凹凸不平，金属铜晶体嵌在聚合物中，两者互相贯穿。金属相在拉伸的时候能够起到物理交联点的作用，与没有金属相的一侧的断面相比较，不难推断出金属相的这种增强作用。

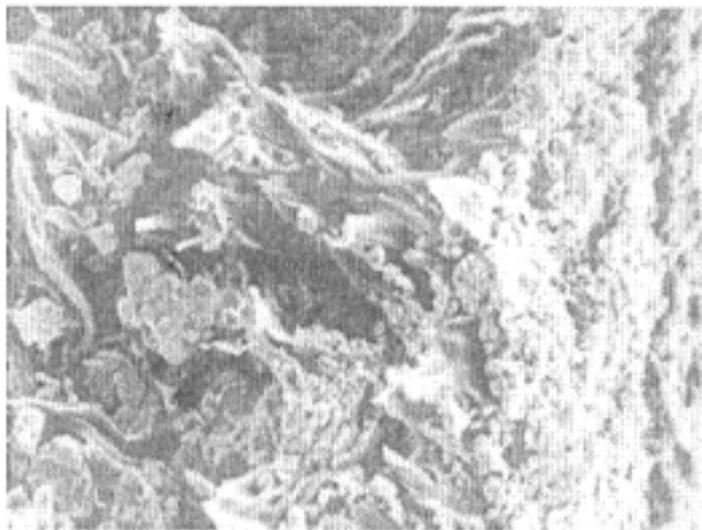


图 4-7 试样 3 的断面电镜照片

电化学条件：电压为 1V，温度 30℃，PVA/CuCl₂=25:20，电解时间为 4h，干燥 16h

小结

通过以上的讨论，我们知道：(1) 膜中残余的铜离子对 MPGCF 的力学性能有直接和间接的影响，过量的铜离子会使膜的脆性增加，韧性变差，同时也在一定的程度上提高膜的拉伸强度。(2) 沉积的金属相含量和形态结构对聚合物的力学性能有很大的影响。拉伸时，首先在金属相上发生断裂，因此将降低 MPGCF 的伸长率，增加脆性。在强度方面，少量的金属沉积可起到物理交联点作用能够增加增加复合膜的强度，但是大量的沉积又将破坏基体的结构而使强度降低。另外，形态结构也将对强度和形变有影响。

参考文献

1. 何曼君, 陈维孝, 董西侠。高分子物理, 复旦大学出版社, 1981, 295-320
2. 于同隐等。高聚物的粘弹性, 上海科技技术出版社, (1986), 第五章。
3. 沃德. I. M. 固体高聚物的力学性能, 科学出版社, (1980), 第十章
4. 尼尔生. L. E. 高聚物的力学性能, 上海科学技术出版社, 1965。
5. Mark. J. E, et al. Physical Properties of Polymers, American Chemical Society Washington, DC, 1984 .
6. Li. Q, Sun. H. Y, et al. Interface properties between a lithium metal electrode and a poly(enthylene oxide) based composite polymer electrolyte. Journal of Power Sources, 2001, 94:201-205
7. Valeva. V, Ivanova. J, Pastrone. F. Interfacial debonding of two-phase composite with periodic structure. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 1999, 31:91-98.

第五章 结论

本文研究了用“溶液还原法”制备出一种新型的聚合物基金属复合材料—PVA/铜梯度复合材料。结果发现：

(1)制备的 PVA/铜梯度复合材料中的铜在膜厚度的方向上呈梯度分布：沉积层→过渡层→未沉积层。在沉积层结构中，大量的金属铜占有绝对的优势，仅在铜金属晶体之间贯穿着极少量的聚合物。在过渡层中，聚合物和金属互相贯穿，并随着向膜内的延伸，金属相的含量逐渐减少。总之，在沉积层和过渡层中，聚合物基体与沉积金属呈互相贯穿的相结构，几乎没有金属，都是由聚合物基体组成。

(2)含有与金属离子络合作用的基团的聚合物基体是实现金属在膜中还原沉积的必要条件，以聚乙烯醇作为基体的另一个优点是聚乙烯醇具有很强的亲水性，这种性质有利于电解液中的铜离子向膜内的渗透、迁移，因此保证了金属相后期的沉积生长。另外以聚乙烯醇制备的 SCF 的内外溶剂相同都是水，因此克服了由不同溶剂相互扩散引起的离子迁移的不稳定性，结果使还原电流达到一种稳态。

(3)金属相在聚合物基体中的形态结构直接受电化学反应条件的影响，还原电流的大小能够直接的反映出铜离子沉积量的大小。其中干燥程度和电压的大小对金属相的沉积结构和颗粒大小影响很大，是主要的影响因素；而适当提高 PVA/CuCl₂ 质量比能够增大沉积层的比例，增加电解液中的离子浓度和升高温度也有利于金属的沉积，从而提高沉积层在膜内所占的比例。另外还发现电化学还原电流达到稳态时的大小主要受到电压和电解液浓度的影响。

(4)硬质石墨由于本身具有多空性的结构以及它与铜的结合力小的特点可使 SCF 与电极表面的紧密结合，MPGCF 容易从电极上剥离，是制备 MPGCF 较理想的电极材料。

(5)MPGCF 中金属相的结构对其力学性能也有很大的影响，随着金属相的比例增大，MPGCF 的最大伸长比减小，脆性增加，而拉伸强度则随

金属相所起作用的不同先升高后下降。因为少量的金属相对聚合物的结构破坏不大同时能够起到“物理交联点”作用，从而使材料的拉伸强度增大，但随着膜中金属相比比例的增加，聚合物基体的聚集态结构将遭到破坏，使得基体的力学性能大幅变差，而金属在基体中的“树枝状”的形态结构也决定了其强度必然不高，结果金属相比比例的增加又将使 MPGCF 的拉伸强度降低。

致谢

首先，我要感谢我的导师唐建国教授。唐老师知识渊博，治学严谨，在我三年的研究生学习生活中，他注入大量的心血。在我论文期间，唐老师虽然因工作需要赴德访问，后赴美访研，但仍通过电子邮件尽心尽力地对我的毕业论文进行方案、实验、论文撰写与修改等业务的指导，行使着导师的职责。唐老师，不仅在学术上严格要求我，而且在思想上，生活上也给予了我无微不至的关怀与帮助，使我在三年的学习生活中受益匪浅，各方面的能力提高很大。在此，我谨向唐老师致以诚挚的敬意和感谢！

同时，我也要感谢夏延致教授，在唐老师访研期间，夏老师在百忙中义不容辞的担负起在校导师的职责，对我的论文的完成工作提供了大量的支持和帮助，在日常生活中给予我恩师般的关心与爱护，再次，我向夏老师致以深深的谢意！

本课题组的刘海燕老师在我的论文各个环节给予了我真诚的关心、帮助和精心的指导，保证了我的论文研究工作的顺利进行，再次向刘老师表示真诚的感谢！

另外，王瑶老师，我的同学李秀涛、杨东江等给予了我很多帮助，还有我的师弟王东青，于国强等也帮我很多忙，在此一并表示深深的谢意！

车延科

2003/5/15