

# 新型超分子纳米复合材料在文物保护中的应用前景展望

王云峰

**摘要:**超分子纳米复合材料是近年来材料学领域研究的热点, 其具有纳米材料特有的量子效应和层状材料结构性质可调控的独特优势, 在材料学、化工、环保、医药、军事和信息科学等领域有广泛的应用。本文结合超分子纳米复合材料的特点与文物保护领域的需求, 做了简单的介绍和展望。

**关键词:**超分子 纳米复合材料 层状材料

## 一、概 述

纳米技术是在原子或分子尺度上(1~100nm)构建物质的科学与技术, 纳米超分子材料及其应用是近两年来一个热门的研究领域。这类化合物具有许多特殊的性能, 在新功能材料(如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离、生物传导材料)、分子器件和芯片、功能材料开发中显示了诱人的应用前景<sup>[1]</sup>。

层状化合物是指具有层状结构、层间离子具有可交换性的一类化合物。利用层状化合物主体在强极性分子作用下所具有的可插层性和层间离子的可交换性, 将一些功能性客体物质引入层间空隙并将层板距离撑开从而形成层柱化合物, 其具有丰富的光、电、磁、离子交换、择形吸附和催化等性能, 引起了研究者的高度重视。

水滑石类化合物(Hydrotalcite like compound), 其主体成分一般由两种金属的氢氧化物构成<sup>[2]</sup>, 因此又称其为双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, 简称为LDH)。层板由金属-氧八面体构成, 层间含有阴离子和水分子, 粒径介于2~100nm, 具有典型的纳米材料的特异性能如小尺寸效应、表面效应和量子限域效应等。

以层状金属氢氧化物为主体骨架在其层间引入功能性分子, 主体材料可以满足客体分子体积匹配、电性匹配和空间构型匹配等条件而形成超分子纳米复合材料, 并且在一定条件下可以实现可控插层与释放, 是一类极具应用前景的复合功能材料。

典型的LDH化合物是镁铝碳酸根型水滑石 $Mg_6Al_2(OH)_{16}4H_2O$ , 其结构非常类似于水镁石 $Mg(OH)_2$ , 由 $MgO_6$ 八面体共用棱形成单元层, 位于层上的 $Mg^{2+}$ 可在一定范围内被 $Al^{3+}$ 同晶取代, 使得 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $OH^-$ 层带有正电荷。层间有可交换的阴离子 $CO_3^{2-}$ 与层板上的正电荷平衡, 使得这一结构呈电中性。由于层板和层间阴离子通过氢键连接, 使得层间阴离子具有可交换性。此外, 在氢氧化物层中同时存在着一些水分子, 这些水分子可以在不破坏层状结构的条件下去除。

LDHs 的化学组成可表示为:  $[M_I^{II} M_{II}^{III} (OH)_2]^{X+} (A^{n-})_{X/n} \cdot mH_2O$ , 其中  $M^{II}$  可为  $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等二价金属阳离子;  $M^{III}$  为  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$  等三价金属阳离子;  $M^{II} / M^{III} = 2 \sim 4$ ;  $A^{n-}$  为阴离子, 如  $CO_3^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $OH^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $C_6H_6(COO^-)_2$  等无机和有机离子以及络合离子;  $n$  为阴离子的电荷数。不同的  $M^{II}$  和  $M^{III}$ 、不同层间阴离子  $A^{n-}$  便可形成不同的类水滑石。

LDHs 化合物本身具有层状结构和纳米量级, 具有独特的物理和化学性能, 具有酸碱双功能性、良好的耐热和阻燃性能、紫外阻隔性能、选择性红外吸收性能、离子交换和吸附性能、独特的记忆效应、组成和结构的可调控性及由此产生的物理和化学性质的可调控性等, 使其具有广阔的应用范围, 有作为文物保护修复材料的潜在优势和前景。

## 二、应 用

### 1. LDHs 作为红外吸收材料在文物保护中的应用

在文物保护中, 部分场合会需要进行保温措施, 白天太阳光照射到地面的能量有 98% 集中在 0.3~3 微米的波长范围, 因此必须提高保温材料在这一部分波长的透过性, 这就要求分散在保温材料中无机粒子具有很小的半径。而到夜间, 地面吸收的能量又以长波红外线向外辐射传导出去, 这部分能量的波长 98% 集中在 3~80 微米, 对这部分波长的热能, 要使保温材料具有较强的阻隔性质, 这需要分散在保温材料中的无机填料对这部分波长有很好的吸收能力。为提高保温材料的保温能力, 各国科学工作者广泛采用加入具有红外吸收功能的无机填料的方法, 以阻隔夜间地面的红外辐射, 减少热能丧失, 提高保温效果。以往采用的保温剂主要是滑石粉、高岭土、硅藻土等含硅的无机天然矿物质, 因其红外吸收效果差, 故需大量添加才能显现作用, 并且受天然形成环境和条件制约, 天然无机保温材料的结构完整性及粒子尺寸难以控制, 添加过量对保温材料的透光性和物理机械性能会产生致命影响, 且难以去除金属杂质, 导致保温材料降解。

对于选择性红外吸收材料, 达到保温效果的最佳红外吸收范围是  $1400 \sim 400\text{cm}^{-1}$ , 其中  $1100\text{cm}^{-1}$  附近是散热红外最强的辐射区域, LDHs 在这一范围有很好的吸收效果, 在  $1000 \sim 400\text{cm}^{-1}$  范围的吸收是由层板上金属-氧键及层间阴离子所引起的, 在  $1370\text{cm}^{-1}$  处还可观察到由层间碳酸根吸收导致的强特征吸收谱带。且其红外吸收范围可以通过调变组成加以改变<sup>[3]</sup>:

(1) 调变层间阴离子可以增加 LDH 在最佳范围的红外吸收: 利用层间阴离子的可调控性, 将其他有强红外吸收能力的阴离子引入层间。

(2) 调整镁铝比可以增加阴离子含量, 同时还可以改变 Mg-O 和 Al-O 键的数量, 因为金属-氧键也可在最佳红外吸收范围有吸收, 所以也可增加 LDH 的红外吸收范围。

(3) 由于金属离子红外吸收能力的不同, 改变骨架金属离子也可调整 LDH 的红外吸收范围。

此外还可调控 LDHs 的晶粒尺寸, 制备纳米量级的 LDH, 一方面提高保温材料的透光性, 另一方面可用较低的添加量达到较好的保温效果, 这样通过一系列的调整, 可将 LDH 合成为很好的红外阻隔材料, 同时还可能赋予材料许多新的性能。

近年来, 国外出现了 LDHs 材料应用于保温材料的报道, 并取得了良好的效果。以日本公司生产的 DHT-4A 为例: 将 DHT-4A 加入 PE 薄膜中, 其红外阻隔能力和保温性能比通常使用的 PE/滑石粉保温材料明显提高, 这表明 LDH 的确可用于保温材料中, 从而提高起到红外阻隔能力达到保温目的。

## 2. 作为紫外吸收和阻隔材料

在太阳光谱中,按波长从短到长可以分为三个部分,即紫外线、可见光和红外线。紫外线是指波长为200~400nm的射线,其能量约占太阳光线总能量的6%,属于太阳光线中波长最短的一种。紫外线又可以分为三个部分,分别为长波紫外线UVA(320~400nm)、中波紫外线UVB(290~320nm)、短波紫外线UVC(200~290nm),其中UVC大部分被大气的臭氧层阻隔或吸收,通过大气层到达地球表面的紫外光的波长主要在290~400nm,约占到达地面太阳光谱的5%。

一般认为在户外大气环境下光是引起高分子材料老化降解的主要因素,而且,主导高分子材料最初光化学进程的是太阳光谱中的近紫外光波段,光稳定剂是用来防止或延缓高分子材料发生光降解老化的稳定剂。由于紫外光是引起高分子材料发生光老化的最主要因素,所以光稳定剂有时也称紫外线吸收剂,是一类能够吸收或反射紫外光的物质,它们的存在犹如在材料和光辐射之间设立了一道屏障,使光不能直接射到材料内部,从而有效地抑制光老化进程。

LDHs经煅烧后表现出良好的紫外吸收和散射效果<sup>[4]</sup>。利用表面反应还可以进一步强化其紫外吸收能力,使之具备物理和化学两种作用。大量实践证明,以其作为光稳定剂,效果明显优于传统材料,可广泛应用于塑料、橡胶、纤维、化妆品、涂料、油漆等领域。

## 3. 阻燃应用

LDHs为层状无机功能材料,由于其特殊的结构和组成,受热分解时吸收大量热,能降低材料表面的温度,使塑料的热分解和燃烧率大大降低;分解释放出的水和二氧化碳气体能稀释、阻隔可燃性气体;分解后的产物为碱性多孔性物质,比表面大,能吸附有害气体特别是酸性气体,同时其与燃烧时塑料表面的炭化产物结合生成保护膜,切断热能和氧的侵入。因而具有阻燃抑烟双重功能<sup>[5]</sup>。

利用LDH结构的可设计性,还可调变其阻燃性能:

(1) 调整镁铝比可以增加层间碳酸根或层间水的含量,从而提高材料阻燃性能。

(2) 调控LDHs的晶粒尺寸,制备超细级产品,从而提高材料阻燃性能。前人的实验表明:阻燃剂粒径大小直接影响它所填充的塑料产品的性能。添加量一定时,粒径减小,制品的机械性能指标上升,阻燃效果变好,表现出明显的依顺性。据报道,世界上因火灾事故而死亡的人中,90%以上是因为高分子材料燃烧中散发出的烟雾和毒性气体使人窒息而死,并非明火烧身。正因如此,高分子材料燃烧中的抑烟问题越来越得到人们的重视,并成为阻燃研究中不可回避的问题,而LDHs的高抑烟性有望解决这一问题。

## 4. 改善无机材料力学性能

将LDHs纳米粒子作为填料改性聚合物,使之体现纳米材料和高聚物的双重优点,从而达到制备高性能复合材料的目。纳米复合材料的整体性能并不是其组分材料性能的简单相加,还涉及复合效应问题,实质上是分散相与基体所形成的界面相互作用、相互依存、相互补充的结果,表现为纳米复合材料的性能在其组分材料基础上的线性和非线性的综合。在聚合物中加入无机填料往往会使得材料的冲击强度下降,非金属纳米材料作为工业填料,使用到塑料、橡胶等高分子材料中起到改善力学性能作用,这是纳米材料应用的重要的方面之一。实验表明将LDHs纳米粒子分散在PVC中

构成的纳米复合材料,其抗拉强度和杨氏模量显著改善。据报告,黄锐等利用双辊开炼及模压制得了 LDPE/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料,与 LDPE 相比,含 5wt% 的 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的拉伸强度提高了 112%,拉伸断裂伸长率提高了 25%,缺口冲击强度提高 103%,材料综合性能的提高可以认为是由于纳米粒子比表面积大、表面层原子数量大,可以充分地与聚合物吸附键合,从而对力学性能有所改善;欧玉春等人利用纳米 SiO<sub>2</sub> 填充 PA6,用量在 5% 时,复合材料性能大幅度全面上升,冲击强度提高 18 倍,拉伸强度提高 10%,伸长率提高 1.5 倍,弹性模量提高 10%。根据上述所列举的塑料等高聚物纳米复合材料的性质,可见天然高分子聚合物与无机纳米材料的复合将在力学性能上取得较大的改善。

### 5. 光催化

由于 LDH 骨架中金属离子有着多种多样的组成并且具有特殊的类水滑石空间结构。正好符合有机反应中均相或者多相催化剂的要求,而且从 LDH 可以得到层状金属氧化物 LDO,所以 LDH 在催化剂与催化剂前驱体的应用方面令人瞩目,尤其是环保仿生或者绿色催化剂正在成为一个新的研究热点。Guo 等研究了钨系多金属氧酸盐柱撑的 LDH 合成与光催化活性,并推测了光催化的反应机理。Sels 等用钨酸盐交换反应的 MgAl 或 NiAlLDH 作为温和溴化反应的仿生催化剂,具有低成本和多功能,并且在温和条件下比单质溴具有更高的溴化效率,且易于工业化,可发展成为一种清洁高效的溴化剂和环氧化媒介。Choudary 等首次利用钨酸盐交换反应的 MgAlLDH 作为叔胺在水中氧化反应的绿色催化剂,催化效率高,生产过程简单,并且在水相体系下作用,具有很高的潜在商用价值。

### 6. 缓释作用

一系列治疗心血管病的药物——镇静剂、止痛药等,都是羧酸或是羧酸衍生物。目前药物活性分子的插入与可控释放也是一个研究热点。LDH 特殊的层板结构可以提供一个相对稳定不受外界干扰并且具有一定形状和大小选择性的主体结构,如果客体分子满足体积、电性和空间构型匹配等条件就会发生插入或者俘获现象而形成新的纳米复合材料。从超分子的观点上来看,即形成所谓的超分子纳米复合材料。在一定条件下可以用 LDH 来输运某些特殊功能的离子或分子,并且可以通过控制某些条件,诸如中介的 pH、环境的离子浓度与种类等,使客体从主体层板中释放出来,实现某种特殊功能,另一方面可以有目的地合成 LDH 来满足某些特殊功能的离子或分子插入或转移的需要,因为 LDH 骨架离子的选择范围非常大并且合成方法简便易行,使此方法备受关注。

### 7. 新型 PVC 稳定剂

LDHs 或 LDO 都可以捕捉 HCl,从而可以做稳定剂。与传统稳定剂如硬脂酸钙相比具有如下优点:①对 HCl 的捕捉容量大,是硬脂酸钙的 4 倍;②可以避免塑料的黄化变色,与 B. H. T 等稳定剂配伍性好;③避免了硬脂酸的危害,无腐蚀、无酸气、不外逸;④大大降低了水的携带量;⑤可以显著提高塑料的耐候性和耐热性;⑥它可以与聚合反应中的 Ziegler-Natta 催化剂的残余物质中可产生酸性腐蚀的部分反应,从而降低其腐蚀。

## 8. 新型杀菌材料

因 LDH 特殊的化学组成, 其对多种微生物和菌类的生长有显著的抑制作用, 用于塑料、农膜, 器物表面可防止表面赘生物的形成, 用于建筑涂料或防护材料可避免生产霉菌。LDH 类杀菌材料与 ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及含银盐的杀菌材料相比具有如下优点: 有效杀菌成分高度分散, 杀菌效率高; 在合成材料中分散性好, 力学性能优异; 耐光和耐候性能好, 不易脱色。

LDH 和 LDO 在功能高分子材料方面的应用将使阴离子型层状材料的应用领域得以极大的拓展, 使其应用不仅局限于传统的催化、吸附、离子交换等方面, 是应用上质的飞跃。层状材料在功能高分子材料方面的成功探索提高了其应用价值, 并促进了由普通无机填料向功能性填料的发展。

## 三、结 论

LDHs 类材料结构的可调控性决定了它不仅具有提高保温材料的保温性能、改善阻燃性能及提高 PVC 热稳定性的能力, 而且还赋予复合材料许多新的性能: 将有机紫外吸收剂插入 LDHs 层间, 以选择性加强紫外吸收能力, 防止由紫外光引起的树脂老化, 提高材料的光稳定性及使用寿命; 将某些导电离子引入 LDHs 层间, 赋予材料抗静电性能等。这样采用上述所有手段将得到集多种功能于一体的高性能材料。纳米层状材料的成功探索促进了由普通无机填料向功能性填料的发展, 由于功能材料在社会生活中的应用日益广泛, 相信纳米复合材料在文物保护领域会得以广泛引用, 因此, 对纳米层状材料的要求将会大大提高, 这无疑会促进纳米层状材料更深入的研究和迅速发展。

## 参 考 文 献

- [1] 王栋, 万立骏, 王琛, 等. 纳米科学研究中的扫描探针显微学. 过程工程学报, 2005, 5: 2.
- [2] James A, Schwarz. Methods for Preparation of Catalytic Materials. Chem. Rev, 1995, 95: 477—510.
- [3] 赵芸. 层状双金属氢氧化物及氧化物的可控制备和应用研究. 北京化工大学学位论文.
- [4] 邢颖. 超分子结构紫外阻隔材料的插层组装及结构与性能研究. 北京化工大学学位论文.
- [5] 杜以波, 段雪. 阴离子型层柱材料研究进展. 化学通报, 2000, 5: 20—24.

---

作者单位: 王云峰, 中国文物研究所

联系方式: 北京市北四环东路高原街2号, 邮编100029