

文章编号: 1005-8893 (2000) 01-0062-03

# 聚合物基纳米复合材料<sup>\*</sup>

王卫华, 韶 晖

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 聚合物基纳米复合材料以其独特的性能受到人们的重视。主要介绍聚合物基纳米复合材料的制备方法、性能、应用及国内外研究现状。

关键词: 聚合物; 纳米; 复合材料

中图分类号: TQ 31; O 63

文献标识码: A

聚合物基纳米复合材料是由各种纳米单元与有机高分子材料以各种方式复合成型的一种新型复合材料, 所采用的纳米单元按成分可分为金属、无机物、高分子等; 按几何条件可分为球状、片状、柱状纳米粒子; 按相结构可分为单相及多相, 对多相高分子复合材料, 只要其某一组成相至少有一维的尺寸处在纳米范围内, 就可将其看成聚合物纳米复合材料。

由于纳米微粒尺寸小, 比表面积大, 表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增大, 表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特点, 从而使纳米粒子出现了许多不同于常规固体的新特性。将它与种类繁多的聚合物匹配、复合能制备出一类高性能、高功能的聚合物基纳米复合材料<sup>[1-5]</sup>。由于高分子基体具有易加工、耐腐蚀等优异性能, 且能抑制纳米单元的氧化和团聚, 使体系具有较高的长效稳定性, 充分发挥纳米单元的特异性能。因此, 这类复合材料的开发应用研究已成为跨世纪材料科学的研究热点, 是二十一世纪具有巨大发展潜力的复合材料。

## 1 聚合物基纳米复合材料的制备

聚合物基纳米复合材料涉及面较宽, 包括范围较广。近年来, 发展建立起来的制备方法多种多

样, 可以大致分为以下四类:

### 1.1 “就地”合成法

此法是利用聚合物特有的官能团对金属离子的络合吸附及基体对反应物运动的空间位阻, 或是基体提供了纳米级的空间限制, 从而原位反应生成纳米复合材料。

利用  $\text{SiO}_2$  的就地析出来增强弹性体是这一方法的典型实例<sup>[6]</sup>, 通常有三种技术。第一种是已成型的聚合物网络, 在正硅酸乙酯 (TEOS) 中溶胀, 然后利用 TEOS 水解生成  $\text{SiO}_2$  嵌于聚合物网络中起增强作用; 第二种是端羟基的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 与 TEOS 混溶, TEOS 的四个乙氧基同时与 PDMS 发生交联反应形成网络, 再水解生成  $\text{SiO}_2$ ; 第三种是乙烯基封端的 PDMS 与 TEOS 混溶, TEOS 水解生成  $\text{SiO}_2$ , 多官能团的硅烷继续交联形成  $\text{SiO}_2$  增强的弹性体。

### 1.2 直接共混法

此法是将制备好的纳米材料与聚合物直接共混, 可以是溶液形式、乳液形式, 也可以是熔融形式共混。例如 S. W. Shang<sup>[7]</sup> 在制备 EVA/ $\text{SiO}_2$  复合材料时, 采用了溶液共混的形式; M. Yoshida 等人<sup>[8]</sup> 利用反相胶乳制备出了纳米  $\text{TiO}_2$ , 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中与聚酰亚胺溶液共混,

\* 收稿日期: 2000-01-17

作者简介: 王卫华 (1969-), 女, 山东烟台人, 硕士, 主要从事聚合物纳米复合材料的开发及性能研究工作。

制得纳米  $\text{TiO}_2/\text{PI}$  复合材料; 中条澄<sup>[9]</sup> 用表面处理过的粒径约为 10 nm 的  $\text{TiO}_2$  粒子与 PP 熔融共混, 制成半透明、机械性能比纯 PP 提高的复合材料。

### 1.3 化学接枝法

这种方法就是利用无机纳米材料的表面基团, 使之与聚合物相产生化学键接, 形成接枝复合物。这一方法又可分为两条路线: 一是利用聚合物的末端基团与无机粒子表面基团反应, 将聚合物接枝到无机粒子表面<sup>[10]</sup>; 另一条路线是从无机纳米材料表面上的活性点引发单体聚合, 形成聚合物<sup>[11-13]</sup>。这一路线可以通过自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等方法实现。

### 1.4 插层原位聚合

这种方法是将聚合物单体插入到具有层状结构的硅酸盐粘土 (MTSs) 中, 在 MTSs 层间原位聚合, 同时聚合形成的大分子链又促使 MTSs 解理, 在聚合物基体中形成分散的纳米单元, 从而得到聚合物基纳米复合材料<sup>[14-15]</sup>。例如, Kato 等人将有机粘土矿物浸入到苯乙烯单体中, 制备出了苯乙烯—十八烷基三甲基铵蒙脱石层间化合物, 然后在氮气气氛条件下加热聚合, 得到聚苯乙烯—十八烷基三甲基铵蒙脱石层间化合物。

## 2 聚合物基纳米复合材料的性能及应用

纳米复合材料的尺寸介于分子与体相尺寸之间, 属于介观系统, 因此, 它所表现出来的性质也不同于体相。首先, 其电、光、磁等物理性质具有许多新奇的特性和新的规律。例如, 用聚苯胺和聚吡咯电活性聚合物嵌入到层状粘土矿物中, 可形成金属/绝缘体纳米复合材料, 这种纳米复合材料薄膜的导电性具有很高的各向异性。其次, 纳米复合材料具有庞大的比表面积, 表面能也高。因而具有显著的吸附性能, 可望在环保领域有重要应用。再次, 有些纳米复合材料的无机相中含有许多微孔, 通过控制适当的处理条件, 可以得到某一特定尺寸的微孔分布, 从而可用作超细过滤材料。另外, 有机/无机纳米复合材料以其优异的性能在塑料、橡胶工业中也具有广阔的应用前景。在无机含量远低于传统玻纤或矿物补强聚合物中填料含量时, 就能

获得优良的刚度、强度、热稳定性以及聚合物的可加工性和介电性能。总而言之, 通过选择原料和控制条件, 可以制得具有不同性能的有机/无机纳米复合材料, 广泛应用于汽车、飞机、电子、建筑、化工、生物、医学等领域<sup>[16, 17]</sup>。

## 3 国内外研究现状及水平

聚合物基纳米复合材料以其独特的性能受到世界各国的高度重视, 西方各发达国家纷纷采用各种各样的方法对其进行研究。德国的 Ph. Espiard 等<sup>[12]</sup> 在纳米  $\text{SiO}_2$  上进行了丙烯酸乙酯的接枝聚合研究; 美国加利福尼亚大学的 Thomas Browne 等<sup>[11]</sup> 做了在  $\text{SiO}_2$  上接枝 VAc 的实验; 麻省理工学院的 M. L. Green 等<sup>[10]</sup> 发表了在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上接枝聚乙二醇的论文; 日本的坪川纪夫、大北熊一等<sup>[18-20]</sup> 也对  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及炭黑纳米粒子的接枝聚合进行了较为系统的研究。虽然有关这方面的研究工作“精彩纷呈”, 但是, 到目前为止在理论基础方面尚未达到共识, 研究也仅限于实验室阶段。

国内有关聚合物基纳米复合材料的研究工作也已展开。陈艳等<sup>[21]</sup> 通过正硅酸乙酯在聚酰胺酸的 N, N'-二甲基乙酰胺溶液中进行溶胶—凝胶反应, 制备了不同二氧化硅含量的聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料。王一等<sup>[22]</sup> 对凹凸棒土进行纯化和活化后, 用原位聚合的方法合成纳米级尼龙 6/凹凸棒土复合材料。但是, 目前国内有关聚合物基纳米复合材料的研究工作尚处于起步阶段, 而且有时良好的性能与易成型加工性还未兼备。例如, 四川联合大学的黄锐等<sup>[23]</sup> 对纳米级  $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$  填充 LDPE 的性能进行了研究, 实验表明, 在纳米级  $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$  的质量分数为 5% 时, 缺口冲击强度达纯 LDPE 的 203%, 拉伸强度为纯 LDPE 的 212%, 但此时其熔体流动速率却大大下降, 仅为纯 LDPE 的 26%, 使材料的加工性能大大变差。

### 参 考 文 献

- [1] 陈夕, 黄丽, 徐定宇. 纳米材料的进展及其在塑料中的应用 [J]. 国外塑料, 1995, 3: 5-12.
- [2] 章永化, 龚克成. 有机—无机混杂纳米材料 [J]. 高技术通讯, 1995, 7: 56-58.
- [3] 黄丽, 徐定宇. 超微粒子在高分子材料改性中的应用 [J]. 塑料, 1995, 24 (6): 24-28.

- [4] Sur G S, Mark J E. Grafting of Polymer onto Filler Particles Used to Reinforced an Elastomer [J]. Polymer Bulletin, 1988, 20: 131—136.
- [5] 曾汉民. 高技术新材料要览 [M]. 北京: 中国科技出版社, 1993.
- [6] Mark J E, Pan S J. Reinforcement of Polydimethylsiloxane Networks by in-situ Precipitation of Silica: A New Method for Preparation of Filled Elastomers [J]. Makromol Chem, Rapid Commun, 1982, 3: 681—685.
- [7] Shang S W, Willams J W, Soderholm K J M. Using the Bond Energy Density to Predict the Reinforcing Ability of a Composite [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 4 949—4 956.
- [8] Yoshida M, Lal M, N. Deepak Kumar N, et al. TiO<sub>2</sub> nano-particle-dispersed Polyimide Composite Optical Waveguide Materials through Reverse Micelles [J]. J Mater Sci, 1997, 32 (15): 4 047—4 051.
- [9] 中条澄. 高分子—无机复合体 [J]. 高分子加工 (日), 1989, 38 (11): 540—546.
- [10] Green M L, Rhine W E, Calvert P, et al. Preparation of Poly (ethylene glycol) — Grafted Alumina [J]. Journal of Materials Science Letters, 1993, 12: 1 425—1 427.
- [11] Thmoas Bromne, Mark Chaimberg, Yoram Cohem. Graft Polymerization of Vinyl Acetate onto Silica [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44: 671—677.
- [12] Espiard Ph, Guyot A. Poly (Ethyl Acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: 2 [J]. Grafting Process onto Silica Polymer, 1995, 36 (23): 4 391—4 395.
- [13] Enomoto, Hiroyasu Nishida, Michio Komatsu. Preparation of Monodispersed Polymer—Modified Silica Particles by Radical Polymerization Using Silica Colloid and Introduction of Functional Groups on the Composite Surface [J]. Polymer Bulletin, 1992, 28: 663—668.
- [14] 曾戎, 章明秋, 曾汉民. 高分子纳米复合材料研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 1999 (1): 1—6.
- [15] Blumstein R, Blumstein A, Parikk K K. Polymerization of Monomolecular Layers Adsorbed on Montmorillonite: Cyclization in Polyacrylonitrile and Polymethacrylonitrile [J]. Applied Polymer Symposium, 1974, 25: 81—85.
- [16] Mark J E. Ceramic—reinforced Polymers and Polymer—Modified Ceramics [J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36 (24): 2 905—2 920.
- [17] 杨隽, 张潇, 董身毅. 有机—无机纳米复合材料的合成与性质 [J]. 化工新型材料, 1999, 27 (4): 3—5.
- [18] 坪川纪夫. 无机超微粒子表面へのグラフト重合の新展開 [J]. ポリマーダイジェスト, 1995, 6: 17.
- [19] 坪川纪夫. カーボンブツク表面へ導入した反応性官能基と各種ポリマーとのグラフト反応 [J]. 日本化学会志, 1993, 1 012—1 023.
- [20] 大北熊一. カーボンブツクのゲラト化 [M]. 东京: うバーダイジェスト社, 1983.
- [21] 陈艳, 王新宇, 高宗明, 等. 聚酰亚胺/二氧化硅纳米尺度复合材料的研究 [J]. 高分子学报, 1997, 1: 73—78.
- [22] 王一中, 董华, 余鼎声. 尼龙 6/凹凸棒土纳米级复合材料的合成 [J]. 合成树脂及塑料, 1997, 14 (2): 16—18.
- [23] 黄锐, 徐伟平, 郑学晶, 等. 纳米级无机粒子对聚乙烯的增强与增韧 [J]. 塑料工业, 1997, 25: 106—108.

## Polymer—nanoparticle Composites

WANG Wei—hua, SHAO Hui

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Polymer—nanoparticle composites have been valued for its special properties. This article introduces the preparation methods, properties, applications and the research state of polymer—nanoparticle composites.

**key words:** polymer; nanoparticle; composite