

作者介绍:见本刊 1999, 5(3), 30

无机纳米材料对聚合物改性的研究进展

凤 雷, 李道火

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽 合肥 230031)

摘 要 介绍了纳米材料的一些特性,概述了无机纳米复合材料的物理性能、增韧增强机理及应用研究状况。

关键词 无机纳米粒子;聚合物;复合材料;填料

聚合物的改性主要是通过添加填料、组分使聚合物的刚性、耐热性、耐候性及化学特性得到改善。改性技术的不断进步促进了填料的超细化。大量研究及生产实践证明,在相同的填充条件下,超细填充体系的力学性能高于普通填料填充体系,即超细体系的填充改性效果更好,改性效率更高,因此超细填料获得了广泛的应用。纳米粒子的出现是制造技术的一大突破,它的出现对高性能陶瓷、合金、塑料等复合材料的研制和开发产生了重大影响。由于纳米材料的纳米尺寸效应、大的比表面积、表面原子处于高度活化状态、与聚合物强的界面相互作用产生声、光、电、磁等性质,将其应用于聚合物的改性,开发新型的功能复合材料具有十分重要的意义。

1 无机纳米粒子复合材料研究

纳米粒子的粒径是指在性能上出现与原固体完全不同的粒径,其尺寸上限与研究的物理、化学特性、材料种类有关,通常将粒径在 1~100nm 范围内并且能够观察到体积效应或表面效应的颗粒称为纳米粒子^[1]。纳米粒子是处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域,是一种典型的介观系统。

气相法生产的 SiO₂ 和炭黑可能是最早出现的纳米粒子,而纳米粒子的大量出现则是在 1984 年德国的 Gleiter 教授首先制成了纳米金属粉末^[1]。纳米粒子是由数目较少的原子或分子组成的原子群或分子群,其表面原子是既无长程有序又无短程有序的非晶层,而在粒子心部,存在结晶完好、周期性排布的原子。正是由于纳米粒子的这种特殊结构类

型,导致了纳米粒子特殊的表面效应和体积效应,并由此产生许多与块体样品不同的物理化学性质^[2]。

1.1 表面效应

表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的减小而急剧增大后引起性质上的变化。由于粒径的减小,表面原子数的增加,导致表面能和表面结合能的迅速增加。同时由于表面原子周围缺少相邻原子,存在许多悬空键,容易与其它原子相结合而稳定下来,故具有很高的化学活性。因此纳米粒子的表面效应将是一种主要影响化学特性的因素。

1.2 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指纳米粒子尺寸减小、体积缩小、粒子内的原子数减少而造成的效应^[3]。体积效应的一个表现是当粒子尺寸下降到一定值时粒子内部原子数目减少,费米能级附近的电子能级由准连续能级变为分立能级。此时处于分立能级的电子将给纳米粒子带来一系列特殊性质,如高的光学非线性、超导电性和光催化特性。

填充型复合材料的性能与填料的粒径、表面物理化学状态及添加量有关,但由于纳米粒子粒径极小,因而它与通常的填充改性又有很大的不同。以往填料加入到塑料中的一般规律是随着填料含量增加,材料的强度降低,模量增大,热变形温度提高,尺寸稳定性增加。相同填料含量下,加入粒径小的填料,材料强度高,且材料的强度随含量升高而有下降的趋势。纳米复合材料可以是晶内纳米复合(即纳米晶粒进入到较大的相晶粒之中),也可以是晶间纳米复合(即纳米晶粒分布于较大母相晶粒的晶界之上),它适用于陶瓷、金属和高分子材料,已经取得了令人可喜的成果。

苏好等^[4]发现,添加 0.5% 的无机纳米粒子与炭黑填充到 PVC(聚氯乙烯),填充后的 PVC 的拉伸强度增加 3MPa,冲击强度提高 56%,同时其熔体

流动性也有所改善, SEM 观察到纳米材料的加入有利于炭黑在 PVC 基体中的分散。

张云灿等^[5]对聚烯烃 CaCO₃ 复合体系的研究表明,其它条件相同时,随 CaCO₃ 粒径的减小及分布的变窄,复合材料的冲击强度明显提高,且其拉伸强度和弯曲强度也呈增大趋势。

潘伟等^[6]研究了 SiO₂ 纳米粉对硅橡胶复合材料的导电机理、压阻及阻温效应后指出,随着 SiO₂ 纳米粉的增加,压阻效应越来越显著,在一定压力范围内,材料电阻随压力呈线性增加。同时, SiO₂ 纳米粉的加入使复合材料的电阻随温度增加而增加。

周歧发等^[7]研究了纳米粒子 PbTiO₃ 填充环氧树脂体系,发现复合材料的紫外吸收边向高波方向移动,复合材料的光散射、光透过率也随固化电场的增加而变化。国外科研人员^[2]利用纳米 TiO₂ 对各种波长光的吸收带宽化和蓝移的特点,将 30~40nm 的 TiO₂ 分散到树脂中制成薄膜,成为对 400nm 波长以下的光有强烈吸收能力的紫外线吸收材料,从而作为食品保鲜袋。

郭卫红等^[8]研究了纳米级 SiO₂ 填充 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)体系的力学和光学性能。当 SiO₂ 用量为 5% 左右时, PMMA 的弯曲强度和冲击强度皆提高,但拉伸强度降低,透光率下降,光学损耗增加。

黄锐等^[9]研究了平均粒径为 20nm 的 SiC/Si₃N₄ 粒子填充 LDPE (低密度聚乙烯)的性能,实验证明,纳米级 SiC/Si₃N₄ 粒子对 LDPE 有较大的增强增韧作用,冲击强度提高 203%,伸长率提高 500%。

E·G·Kenneth 等^[10]研究了聚酰亚胺-AIN 纳米复合材料,其中 AIN 平均粒径小于 10nm,制得的新材料具有更高的热导性和较低的热延展性,优化了聚合物的性能。

叶林忠^[11]研究了 1.8 μ m, 100nm 及 10nm 等 3 种轻质 CaCO₃ 对 PVC 的增韧作用。结果表明, 10nm 的 CaCO₃ 对 PVC 的增韧作用最好。

熊传溪等^[12]探讨用纳米 Al₂O₃ 对聚苯乙烯进行增强增韧改性,取得了较好的结果。他们发现, Al₂O₃ 粒径小于 100nm 时,对 PS (聚苯乙烯)有很好的增强效果。当粒径小于 50nm 后, Al₂O₃ 的加入还使 PS 的韧性提高。且粒径越小, Al₂O₃ 对 PS 的增强、增韧效果越好。S·W·Shang 等^[13,14]系统研究

了乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)/SiO₂ 复合材料,得到了类似的结果,即粒径越小,复合材料的拉伸强度越高,说明填料粒径越小,它对基体的增强效率越高。

凤雷等^[15]报道了用平均粒径为 10nm 左右的非晶纳米 Si₃N₄ 对聚甲醛(POM)的改性,加入 3% 的纳米材料后,聚甲醛的冲击强度和拉伸强度达到最大值,分别为原先聚甲醛的 260% 和 125%,并给出了强度与填充量的对应关系。

朱德亮用 30~300nm 的 SiC 添加聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)所得复合材料表明,随着温度的升高,复合材料的低温相对电阻率表现出逐渐增大的趋势,复合材料的断裂韧性随着 SiC 粒子粒径的增大而增大。

作为纳米粒子,其种类、形状、粒度、表面特性、分散状态对填充体系的性能都有影响。高濂等^[16]用聚乙二醇表面活性剂处理纳米级 SiC 粒子,发现纳米级 SiC 粒子中团聚体的分散状况与表面活性剂的用量、分子量、pH 值、浸泡时间有直接关系。TEM 照片显示,合理的粒子表面处理能有效地改善 SiC 的表面状态,使团聚体解聚成独立的颗粒和小团聚体。郭薇等^[17]采用一种具有表面活性功能的非粒子型高分子化合物,对 SiC、Si₃N₄、Fe 粉进行表面处理,这种分散剂可缓慢地移向超细粒子,当它们完全展开于微粒表面时,即形成一层保护膜,对粒子间的各种缔合力起到减弱或屏蔽作用,阻止粒子间凝聚。

2 聚合物改性的机理研究

弹性体增韧聚合物虽然在工业上已取得了巨大成功,但它提高韧性的同时,却使刚度、强度和使用温度大幅度降低。1988 年,李东明等^[18]用断裂力学分析能量耗散的途径,在国内首次提出用刚性粒子填充聚合物提高增韧、增强特性的新途径。目前,研究无机纳米粒子对聚合物的改性,也大多集中在提高增韧与增强即拉伸强度与冲击强度的特性上。Masao^[19]对 7nm, 40nm 和 105 μ m 的 SiO₂ 填充 PP (聚丙烯)体系进行了研究,发现在相同填充量下, SiO₂ 粒径越小,复合材料的拉伸强度越高。对这一结果, Masao 用修正后的分散强度理论 (dispersed strength theory) 作了解释,如下式

$$\tau_c = \tau_m (1 - V_f^{2/3}) + \frac{Gb}{k(d) \left\{ \left(\frac{4\pi}{3f} \right)^{1/3} - 2 \right\} \cdot d/2}$$

式中 τ_c ——复合材料的剪切屈服强度;
 τ_m ——基体树脂的剪切屈服强度;
 V_f ——填料的体积填充分数;
 G ——基体树脂的剪切模量;
 b ——Burger 向量;
 d ——填料颗粒的直径;
 $k(d)$ ——颗粒聚集参数,与填料粒径有关。

实验结果表明,对 7nm 和 40nm 两种粒子,随填充量的增加, τ_c 逐渐增大。而对 105 μm 粒子随填充量的增加, τ_c 逐渐下降。在相同填充量的情况下,粒径越小,复合材料的拉伸强度越高,说明粒径越小,它对基体的增强效率越高。

S. W. Shang 等^[13~14]研究了 EVA/SiO₂ 复合材料,用 14nm 的 SiO₂ 填充 EVA,得到了类似的结果。他认为复合材料的拉伸强度及杨氏模量与颗粒基体间的粘接功有关,并给出了如下关系式

$$\sigma_{Y,C} = C \cdot \exp(-K_{\sigma,C} / W_a)$$

式中 $\sigma_{Y,C}$ ——复合材料的拉伸强度;
 C ——常数;
 $K_{\sigma,C}$ ——与填料的含量及粒径有关的参数;
 W_a ——粘接功,与分散力、氢键及极化力有关。

实验结果表明, $K_{\sigma,C}$ 随填料含量的增加而变大,粒径的减小而减小。且颗粒越细, $K_{\sigma,C}$ 随含量的变化越不明显,即良好的界面粘合是复合材料具有好的物理力学性能的保证之一。许多通常在熔融或液体状态下不能混合的物质组分,如金属和聚合物能在纳米级尺度下合金化,从而生成一系列新型材料。也就是说,原本不相容的两种物质在纳米尺度下具有了一定的相容性,因而界面间有了良好的粘合。

关于纳米粒子聚合物的增强作用,通常认为,填料粒径越小,粒子的比表面积越大,表面的物理和化学缺陷越多,粒子与高分子链发生物理或化学结合的机会越多。熊传溪^[12]根据 Al₂O₃ 对 PS 的增强作用结果,拟合出一个 Al₂O₃ 的粒子半径与复合材料的强度的近似关系式

$$\tau_{\max} = 35 \left[1 + \frac{2.71}{1+r^2} \right]$$

式中 r ——粒子的半径;
 τ_{\max} ——一定粒径的 Al₂O₃ 加入 PS 中后所能得到的最高强度

我们曾对纳米粒子的 Si₃N₄ 填充 POM 进行研究得出:一般材料的实际强度远低于由化学键计算得出的理论值,这是因为材料本身存在许多缺陷(微裂纹等)一旦受到外力冲击,这些裂纹会扩展,其能量就转化成产生新裂纹的表面能。当裂纹超过一定长度时,开裂速度就大大加快。在聚合物中掺入纳米颗粒实际上起了蓄能作用,颗粒的大小、形貌、数量、表面特性、粒子分布以及聚合物的分子结构、复合和成型工艺对冲击强度都有重大影响。纳米粒子表面有大量的缺陷态,不仅具有蓄能作用,而且与分子链之间有较强的范德华力作用,纳米粒子填充进入了高分子聚合物的缺陷内,使基体的应力集中发生了改变。我们从 Si₃N₄/POM 复合材料的 SEM 照片^[15]证实纳米粒子在聚合物中分散均匀,塑料的空洞明显减少。因此,纳米粒子的增韧增强改性机理认为具有以下过程:(1)无机纳米粒子的存在产生应力集中效应,易引发周围树脂产生微开裂,吸收一定的变形功;(2)无机纳米粒子的存在使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,最终终止裂纹,不致发展为破坏性开裂;(3)随着纳米粒子粒径的减小,粒子的比表面积增大,填料与基体接触面积增大,材料受冲击时产生更多的微裂纹,吸收更多的冲击能。但若填料用量过多,微裂纹易发展成宏观开裂,反而造成复合材料性能下降。

3 结 论

无机纳米粒子/聚合物复合材料的不断涌现,以及大量的研究结果的报道,使我们看到了这类复合材料所具有的优良的力学性能。纳米粒子对聚合物的增强增韧可看成是刚性粒子增韧方法的延伸和发展,由于目前一些纳米粒子表面处理剂仍然采用传统的偶联剂,故纳米粒子在基体中的分散均匀程度可能成为影响复合材料性能的关键因素。随着纳米科学技术的不断发展,各类功能性纳米材料的生产成本将不断降低,纳米复合材料将成为我国具有发展前景的一类高性能、高功能聚合物基新型复合材料。

【参考文献】

- [1] 赵修建译·超微粒子导论[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1991.
- [2] 罗忠富,黄锐·无机纳米粒子填充聚合物的研究进展[J]. 功能高分子,1998,(4):555.

- [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳辽宁科学技术出版社, 1994.
- [4] 苏妤, 黄锐, 蔡碧华, 等. 纳米级无机填料在炭黑填充聚氯乙烯中的作用[J]. 中国塑料, 1998, 12(4): 22~26.
- [5] 张云灿, 潘恩黎, 韩艳茹, 等. 烷氧焦磷酸酯型钛酸酯复合处理 CaCO_3 改善聚烯烃冲击韧性的研究[J]. 中国塑料, 1994, 8(1): 17~22.
- [6] 潘伟, 翟普, 刘立志, 等. SiO_2 纳米粉对硅橡胶复合材料的压阻、阻温特性的影响[J]. 材料研究学报, 1997, 11(4): 397~401.
- [7] 周歧发, 邹秦, 张良莹, 等. PbTiO_3 微粉与环氧树脂精细复合材料的制备与特性[J]. 材料科学进展, 1992, 6(2): 169~173.
- [8] 郭卫红, 李盾, 苏诚伟, 等. 纳米级 SiO_2 填充 PMMA 体系[J]. 塑料工业, 1998, 26(5): 10~14.
- [9] 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, 2(3): 106~107.
- [10] 王丽萍, 洪广言. 无机-有机纳米复合材料[J]. 功能材料, 1998, 29(4): 343~347.
- [11] 叶林忠, 李玮, 潘炯玺. CaCO_3 增韧 PVC 材料的性能研究[J]. 合成树脂及塑料, 1995, 12(4): 43~45.
- [12] 熊传溪, 闻荻江, 皮正杰. 超微细 Al_2O_3 增韧增强聚苯乙烯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, (4): 69~72.
- [13] Shang S W, Williams W J. Using the bond energy density to predict the reinforcing ability of a composite[J]. J Mater Sci, 1992, 27: 4949~4956.
- [14] Shang S W, Williams J W. Work of adhesion influence on the rheological properties of silica filled polymer composites. J Mater Sci, 1995, 30: 4323.
- [15] 凤雷, 李道火. 非晶纳米 Si_3N_4 对 POM 的增强与增韧研究[J]. 量子电子学, 1994, (4).
- [16] 高濂, 王浩, 刘茜, 等. 纳米 $\text{SiC}-\alpha-\text{Sialon}$ 复相陶瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 1996, 16(6): 694~698.
- [17] 郭薇, 贾丽萍, 朱静. 超细粉的分散及粒度分布研究[J]. 材料科学进展, 1992, 6(4): 320.
- [18] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12~15.
- [19] Masao Sumita, Yasutoshi Tsukumo, Keizo Miyasaka. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles [J]. J Mater Sci, 1993, 18: 1758~1764.

Development of Polymer Improved by Inorganic Nanomaterials

Feng Lei, Li Daohuo

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Academia Sinica, Anhui Hefei 23031 China)

Abstract In this paper, some unique properties are introduced. The physical properties, toughening and strengthening mechanism, prospective of application of inorganic nanoparticles composites are described.

Key words inorganic nanoparticle; polymer; composite; filling.