

纳米技术在高聚物中的应用及其进展

周卫平 朱光中 翟泽军
(惠州大学化学系,惠州 516015)

摘要:讨论了纳米技术在高聚物中的应用。纳米技术可使高聚物增加韧性、强度和稳定性,可以改善高聚物的加工性能、抗老化性能或使材料功能化。但应用中也存在着一些问题,例如纳米无机粒子在高聚物中的分散问题及介面粘接问题等,对这些问题作了分析并提出相应的解决对策,讨论了其研究新进展及工业化进程中需重点关注的问题。

关键词:纳米技术;高聚物;纳米无机粒子;纳米复合材料

中图分类号:TQ03-39

文献标识码:A

Applications and advances of nano-technique in high polymer

ZHOU Wei-ping, ZHU Guang-zhong, ZHAI Ze-jun

(Department of Chemistry, Huizhou University, Huizhou 516015, China)

Abstract: The use of nano-technique in high polymer is discussed. Nano-technique can improve performance of high polymer in their toughness, intensity and stability. It can also improve processing properties, anti-ageing and other functions of high polymer. But some problems exist in the applications yet, such as dispersion and interface binding among nano-inorganic particles in high polymer. These problems and relevant countermeasures are proposed based on the analysis. The recent research progress and some major problems in industrialization are also studied.

Key words: nano-technique; high polymer; nano-inorganic particle; nano-composites

纳米科学是研究千万分之一米到十亿分之一米内,原子、分子和其他类型物质的运动和变化的科学。在这一尺度内对原子、分子进行操作和加工称为纳米技术。将纳米技术用于高聚物,可以得到一般工程塑料所不具备的优异性能。纳米材料的发展大致上可分为 3 个阶段:第一阶段主要是研制各种纳米颗粒粉体、合成块体(包括薄膜)及对其进行表征;第二阶段主要是利用已挖掘出来的纳米材料的奇特的物理、化学和力学性能设计纳米复合材料;现在则已进入以纳米颗粒以及纳米丝、管为单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系。我国在纳米材料方面的研究过去多数集中在金属和陶瓷领域,对纳米聚合物复合材料的研究则主要是在近几年开始成为热点。纳米尺度的合成成为人类按照自己的意愿设计和探索新材料提供了新的途径和新的思路,它的迅速发展将在 21 世纪促使几乎所有工业领域的产业发生一场革命性的变化。

1 纳米技术在高聚物中的应用

在三大合成材料中,合成树脂、合成纤维和合成橡胶的比例分别为 70%、25% 和 4%,其中合成树脂的年增长率约在 6% 以上。根据今后 10 年中国石油化工市场发展趋势预测报告,预计 2005 年和 2010 年合成树脂需求量分别为 2 445 万 t 和 3 270 万 t,合成橡胶的需求量约分别为 112 万 t 和 142 万 t。这些高聚物材料需应用大量无机粉体作为填料,以便达到降低成本及改善材料某些性能的目的。纳米技术的发展使得这一领域的研究进入了一个新的阶段。聚合物/纳米无机粒子复合材料可以把无机材料的强度、模量、尺寸稳定性以及光电性能与高分子材料的韧性、可加工性和介电性质更巧妙地结合起来,它对塑料工业的发展必将产生重大而深远的影响,因而引起了这一学科领域的广泛关注。

收稿日期:2002-01-16

基金项目:广东省重点科技攻关项目(C11105)和惠州市科技项目

作者简介:周卫平,女,1953 年生,硕士,教授,中国阻燃学会理事,从事无机材料及阻燃剂的合成、橡塑材料的阻燃和改性及综合利用研究。

1.1 使高聚物增加韧性和强度

由于单一均聚物的强度和韧性往往难以满足新材料高性能化的时代需求,所以对高聚物的增强增韧改性研究一直为这一领域的学者所普遍重视。传统的使高聚物增强增韧的方法主要有以无机粉体作为填料与高聚物共混、共聚,使用橡胶或热塑性弹性体作为增韧剂等。由于大粒径分散相易形成缺陷,所以用无机粉体填充高聚物,虽然通常可以降低材料成本,提高刚性、耐热性和尺寸稳定性,但随之往往会使材料冲击强度、断裂伸长率下降,即韧性下降。往硬塑料中加入橡胶弹性粒子,可提高其冲击强度,但同时拉伸强度则下降。

纳米技术的出现为高聚物的增强增韧改性提供了一种全新的方法和途径。小粒径分散相表面缺陷相对较少,非配对原子多。纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随其粒径的变小而急剧增大,表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同,具有很大的化学活性。晶体场的微粒化、活性表面原子的增多,使其表面能大大增加。这主要是因为表面原子的周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与其他原子相结合而稳定下来,因而可以和高聚物基材紧密结合,相容性比较好。当受外力时,粒子不易与基材脱离,能较好地传递所承受的外应力。同时在应力场的相互作用下材料内部会产生更多的微裂纹和塑性变形,能引发基材屈服,消耗大量冲击能,从而达到同时增强增韧的目的。

1.1.1 利用纳米 CaCO_3 提高高聚物的冲击强度和拉伸强度

徐伟平^[1]、任显诚^[2]、王旭^[3]、胡圣飞^[4,5]等人分别研究了用纳米 CaCO_3 增强高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)和聚氯乙烯(PVC)的强度和韧性,发现纳米 CaCO_3 (25%)/HDPE 复合材料(即 CaCO_3 的质量分数为 25%)的最大冲击强度比纯 HDPE 高 70%;纳米 CaCO_3 (4%)/PP 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度比纯 PP 提高约 70% 和 10%;纳米 CaCO_3 (10%)/PVC 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度为纯 PVC 的 123% 和 313%。并发现纳米 CaCO_3 对 PVC/SBS 体系可起到增强、增韧及提高断裂伸长率的三重效果。

1.1.2 利用纳米改性蒙脱土提高材料的伸长率和热稳定性

章永化^[6]、乔放、李强、漆宗能^[7]等人分别研究了用纳米改性蒙脱土提高聚苯乙烯(PS)、ABS 和尼龙-6(PA6)等高聚物材料的性能,发现用嵌入聚合法

制备纳米改性蒙脱土(4%)/PS 复合材料,其冲击强度、拉伸强度分别比纯 PS 提高约 60% 和 30%;用熔融共混法制备纳米改性蒙脱土(4%)/ABS 复合材料,其断裂伸长率较纯 ABS 提高 1 倍,耐热温度提高 5℃,燃烧速度下降 20%;用插层法制备纳米改性蒙脱土/PA6 复合材料,其伸长率由 5% 增至 147%。上述材料的热稳定性、尺寸稳定性和阻燃性能均有所提高。

1.1.3 利用纳米 SiO_2 提高材料的冲击韧性、强度和耐热性

用溶胶-凝胶法制备的纳米 SiO_2 /聚酰亚胺(PI)复合材料,其拉伸强度和断裂伸长率分别在 SiO_2 质量分数为 10% 和 30% 时达到最高值,且具有更高的热稳定性和模量;用就地分散聚合法制备的纳米 SiO_2 /聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料,其拉伸强度、弹性模量先降后升,伸长率则先升后降;用纳米 SiO_2 改性刚性不饱和聚酯(PU),其冲击韧性可提高 60%,拉伸强度、弯曲强度、耐热性均得到提高。

根据大量的实验事实,可认为纳米无机粒子对高聚物的增强增韧改性机理:一方面是纳米无机粒子填充进入高聚物的缺陷内,使基体的应力集中发生了改变,引发粒子周围树脂屈服变形(包括空化、银纹化、剪切带作用),吸收一定的变形功实现增韧;另一方面,纳米无机粒子增大基体树脂裂纹扩展阻力,钝化裂纹扩展效应,最终终止裂纹,不致在高聚物复合材料内部形成破坏性裂缝。

1.2 改善高聚物的加工性能

某些高聚物如黏均分子量在 150 万以上的超高分子量聚乙烯(UHMWPE),虽然具有优良的综合使用性能,但由于其黏度极高,导致成型加工困难,从而限制了推广应用。利用层状硅酸盐片层间摩擦系数小的特点,将 UHMWPE 与层状硅酸盐充分混合,制成纳米黏土/UHMWPE 复合材料,可有效减少 UHMWPE 分子链的缠结,降低黏度,起到良好的自润滑作用,从而大大改善了其加工性能。

1.3 改善高聚物的抗老化性能

高聚物的抗老化性能直接影响到它的使用寿命和使用环境,尤其是对于农用塑料和塑料建材,这是一个需要高度关注的指标。太阳光中的紫外线波长为 200~400 nm,而 280~400 nm 波段的紫外线能使高聚物分子链断裂,从而使材料老化。纳米氧化物对红外、微波有良好的吸收特性,在纳米氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化锆中可观察到常规材料根本看不到的发光现象。将纳米 SiO_2 和 TiO_2 适当混配,可大

量吸收紫外线,从而使材料抗老化。实验证实 PP 中加入 0.3% 的 UV-TAN-P580 纳米 TiO_2 , 经过 700 h 日光照射后,抗张强度仅损失 10%。

1.4 使高聚物材料功能化

1.4.1 利用纳米金属粒子、纳米金属氧化物使材料导电、抗菌、增强增韧及提高耐磨损性

金属纳米粒子具有异相成核作用,能诱发形成某些赋予材料韧性的晶型。用低熔点金属纳米粒子填充 PP,发现它在 PP 中可起到导电通道和增强、增韧的作用,同时其低熔点亦改善了复合材料的加工性能^[8]。王洪涛等人^[9]用纳米铜粉填充聚甲醛(POM),发现可使 POM 的耐磨损性有较好改善。这主要是因为纳米粒子在基体中得到良好的分散而充分发挥其承载作用,同时较快地填平磨痕,使转移膜平整。

国内小鸭集团用纳米银粉/聚合物复合材料制造洗衣机。一方面银离子接触反应造成微生物固有成分的破坏或产生功能障碍而灭菌;另一方面高氧化态银的还原势极高,易产生原子氧而灭菌。因而该洗衣机不但耐磨擦、耐冲击、韧性增加,而且抗菌,光洁度高。纳米 ZnO 在光照下能自行分解出自由电子,从而激活氧气成为化学活性极强的活性氧而杀死病菌,国内已据此生产抗菌冰箱。

1.4.2 利用纳米 TiO_2 提高材料的强度、耐热温度和介电常数

王庭慰^[10]、汪信^[11]等人分别用纳米 TiO_2 处理 PS/二乙烯苯共聚物和高抗冲聚苯乙烯(HIPS),发现纳米 TiO_2 /PS/二乙烯苯共聚物复合材料的耐热性能、介电常数明显提高,可考虑用作微波通讯材料;纳米 TiO_2 (2%)/HIPS 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弹性模量达最大,且材料的硬度、耐热温度、阻燃性能均有提高。

2 存在的问题及解决对策

在制备纳米无机粒子/高聚物复合材料的过程中,由于纳米分散体系存在巨大的界面自由能,极易发生团聚,常规的界面偶联或聚合复合方法不足以消除纳米无机粒子与有机高分子之间的高界面能差,纳米无机粒子常常团聚成大颗粒,从而难以得到真正意义上的纳米复合材料。因此如何使纳米无机粒子在高聚物基材中达到纳米尺度的分散,如何使纳米无机粒子-高聚物界面形成良好的粘接,这是将纳米技术应用到高聚物中,制得新型高性能、多功能纳米复合材料的两个关键问题。一旦达不到纳米尺

度的分散或界面相容性差,无法形成良好的粘接,则纳米技术的小尺寸效应、表面和界面效应将体现不出来。

2.1 纳米无机粒子在高聚物基材中的分散

由于纳米无机粒子间具有很强的自聚作用,即使通过化学方法得到的初级粒子尺寸达到纳米级,但这些初级粒子仍很有可能发生自聚,成为几百纳米甚至更大尺寸的团粒,因此纳米无机粒子本身的保存稳定性是一个问题。另一方面,需要引起足够重视的是国内目前用于粉体表面处理的设备和工艺远远落后于无机粉体纳米化的研究进展。微小粒径的粉体颗粒在传统的高速捏合机中没等到与表面处理剂进行充分的接触、包覆或化学反应,就已因为表面能高或因高速运动碰撞下相互摩擦,产生静电而凝聚成团。这种凝聚在一起的团粒不仅不能被后续的混炼工序和成型工艺打开,而且会一直存在于最终的产品中,成为填充材料中最为薄弱的环节,成为引起材料破坏的致命缺陷,影响产品的性能和外观。因此,虽然塑料行业对于纳米技术在高聚物中的应用表现出极大的热忱,国内已有数十家企业开始生产提供纳米碳酸钙,然而纳米无机粒子在塑料行业是否能真正得到大规模的推广应用,首先取决于纳米无机粒子在高聚物中的分散问题能否解决,相关的工艺和设备能否跟上,同时还取决于新材料与传统材料的性能价格比是否具有显著的优势。目前国内已有一些单位正在研究开发将无机粉体制备与表面处理相结合的工艺和设备。对于纳米无机粒子,边生成,边进行表面处理,一方面可以有效地防止其自聚,有利于保存稳定性;另一方面有利于在高聚物基体中的分散,这实在是十分必要的。

2.2 纳米无机粒子-高聚物的界面粘接

纳米无机粒子的表面层往往带有官能团,如 CaCO_3 含有 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} ,这些表面层内官能团带有的电荷决定了粒子表面的电性,而电荷类型及大小直接影响到粒子间的相互作用。改善无机粉体和高聚物有机基体界面相容性,从而获得良好的界面粘接的传统处理方法是对无机材料进行表面改性处理。即通过对无机材料的表面进行化学修饰,改变粒子表面的物理、化学性质。如改变粒子的表面原子层结构和官能团、表面疏水性、电性、化学吸附和反应特性等,以消除表面电荷,降低粒子的表面能和表面极性,提高无机相粒子和有机相基体的亲和力。这方面的最新研究现在已发展到利用在相界面形成化学键连接来控制纳米分散相原位生成,从而在纳

米尺度上统一解决分散相尺寸和界面相容性问题。

2.2.1 表面改性处理

填料经过表面改性处理,由亲水性转为亲油性,通过化学反应或通过分子链相互缠绕使填料与高聚物基材之间的粘接强度大大提高。电镜照片已经证实了表面处理后两相界面由于存在过渡区而显得模糊。如果在聚合物链和纳米无机粒子中不存在可用化学键结合的基团,那么这种表面改性处理就显得尤为重要。在表面处理过程中,表面处理剂的选择及两相界面的结构和强度设计均是非常重要的环节。例如对于热固性塑料和热塑性塑料,其界面的强度设计是不同的。热固性塑料不需要考虑反应完成后的分子位移,因此界面强度越大越好;热塑性塑料要考虑材料熔融加工时的流动性,分子应有一定位移,黏度不能太大,因而界面强度并非越大越好。这种界面结构和强度设计的不同,导致了选择表面处理剂的不同。我们通常会选用硅烷偶联剂来处理热固性塑料中的玻璃纤维,以形成粘接强度极高的两相界面,但往往会选用钛酸酯或铝酸酯偶联剂来处理热塑性塑料中的粉体填料。

鉴于表面改性处理剂的重要性,许多学者对此进行了大量的研究。罗忠富等人^[12]研究了表面处理剂对纳米无机粒子/高聚物复合材料性能的影响,认为现有表面处理剂对材料的冲击强度影响较大,与未经表面处理的情况相比,表面处理(含表面处理剂 2%~3%)纳米 $\text{CaCO}_3/\text{HDPE}$ 复合材料的冲击强度约可提高 1 倍。但对纳米 CaCO_3 与 HDPE 两相界面粘接作用改变不大,表现在处理后对材料的弹性模量、弯曲性能影响较小。并提出由于包裹在纳米 CaCO_3 粒子表面的偶联剂分子之间的作用力和有机长键的位阻效应已不能忽略,所以表面偶联剂的单分子层理论模型对纳米粒子不再适用。

任显诚等人^[2]用具有较长烷基链的表面处理剂 A 对纳米 CaCO_3 进行表面处理,使其表面能降至接近 PP 的表面能,有利于在非极性 PP 中的分散。清华大学高分子研究所的研究结果表明,使用复合偶联剂处理改性重钙,并采用特殊的表面界面技术,可使 HDPE 复合材料在重钙填充量达 50% 的情况下,缺口冲击强度比纯 HDPE 高 5 倍以上。

总之,对不同的纳米无机粒子和不同的高聚物基体,选择适当品种及含量的表面处理剂和表面处理技术,以尽可能降低无机粒子较高的表面能,改善与高聚物的相容性,得到最佳的改性、分散效果,是这方面研究的主要目的。

2.2.2 化学键连接

为了更有效地防止纳米无机粒子的聚集,人们考虑把有机高分子链直接连在无机粒子表面上。即无机-有机相界面不是靠表面处理进行化学修饰来改善相容性,而是靠形成化学键来连接。该方法可以通过这样两种方式来实现:一是将引发剂接在无机粒子表面或将其表面作为催化剂载体,让高分子从粒子表面上生长出来;二是将单体接在粒子表面上并与其他自由单体进行共聚。要同时使纳米无机粒子与高聚物链上的特有基团发生化学键联结,则聚合物的化学结构必须加以选择,最好是带有极性并可与纳米无机粒子形成共价键、离子键或配位键结合的基团。

共价键一般指由两个原子通过共用电子对而产生的一种化学键。制备共价键型纳米复合材料最典型的方法是溶胶-凝胶法。如聚甲基丙烯酸酯-二氧化硅原位纳米复合,它是由反应物 $\text{R}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 开始的,其中 R 是可聚合单体。无机相由 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基团水解和缩合生成的体型硅酸盐形成,而有机相由 R-聚合而成的高分子形成,有机-无机相之间以 C-Si 共价键相连。控制两相反应速率可得到具有优良光学性质的透明材料,有望用于光学器件。

配位键实际上是一种特殊的共价键。两个原子形成共价键所需要的共用电子对,由其中一个原子所单独供给。配位键型纳米复合材料典型的制备方法有溶剂聚合法。它是将无机半导体(如镉盐)、无机离子导体等,溶于带有配位基团的有机单体溶剂中,有机单体通过配位键与无机功能组分形成加合物,然后有机单体聚合成高分子基体。这类材料有望发展成为光电导体、电致发光、快离子导体等功能性器件。

离子键是通过正负电荷的静电引力作用而形成的化学键。如果在聚合物链上和纳米无机粒子上同时带有异号电荷,便可形成这种离子键而使其复合稳定。聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料是最有工业化希望的离子键型纳米复合材料。层状硅酸盐矿物由表面带负电的约 1 nm 厚的片层,并靠与片层间可交换阳离子的静电作用堆积而成。层间可交换阳离子与插层剂(有机阳离子)进行离子交换,从亲水性变为亲油性,并使层间距增大。插层剂最好具有可参与单体聚合或与聚合物反应的基团,从而起到桥梁作用,使有机高聚物基体通过插层剂与硅酸盐片层表面相结合并插进层间形成纳米复合材

料。PLS 纳米复合材料的优势在于质量轻、强度高,具有优异的阻透性能。

综上所述,由化学键连接而得到的纳米无机粒子/高聚物复合材料,由于可以将无机功能材料以纳米量级均匀分散在有机高分子基体中,从而表现出一系列纳米效应,呈现出全新的物理特性,是极有发展前景的新型高性能,多功能复合材料。

3 展望

纳米复合塑料、橡胶和纤维的改性、纳米功能涂层材料的设计和应用、纳米材料在能源和环保等方面的开发应用均已取得一定成果。在纳米无机粒子/高聚物复合材料的研究方面,虽然进展迅速,但真正实现商品化、工业化的品种还不多。现已有商品出售的纳米无机粒子主要是碳酸钙、蒙脱土、气相二氧化硅或其他层状硅酸盐。从行业分工来看,纳米无机粒子的制备属于粉体工业,而高聚物复合材料的制备主要属于塑料工业。纳米无机粒子要进入高聚物得到理想的应用,真正实现大规模产业化,关键在于两个行业的有效结合。这个结合点目前是目前产生最多的部位,有许多基础工作要做。粉体制备工作者必须要对不同高聚物复合材料对不同纳米无机粒子的各种要求有深刻理解。从研究发展的深度来看,纳米无机粒子/高聚物复合材料的发展将进入到分子设计的水平。对高聚物进行合理的分子及材料设计,包括其骨架、功能基团、结构、物性和状态设

计,在此基础上对纳米粒子的形态、尺寸分步进行控制,解决纳米无机粒子在高聚物中的分散及界面结合问题,以求得到稳定的具有高性能、多功能的纳米无机粒子/高聚物复合材料。

参考文献

- [1] 徐伟平,黄锐,乐碧华,等.纳米级 CaCO_3 填充 HDPE 复合材料的研制[J].中国塑料,1998,12(6):30~34
- [2] 任显斌,白兰英,王贵恒.纳米级 CaCO_3 粒子增韧增强聚丙烯的研究[J].中国塑料,2000,14(1):22~26
- [3] 王旭,黄锐.纳米级 CaCO_3 复合材料性能研究[J].中国塑料,1999,13(10):22~25
- [4] 胡圣飞.纳米级 CaCO_3 对 PVC 增韧增强的研究[J].中国塑料,1999,13(6):25~28
- [5] 胡圣飞,彭少贤,应继儒,等.高强度聚氯乙烯共混材料研制[J].工程塑料应用,2000,28(2):1~2
- [6] 章永化,龚克成.嵌入聚合法制备聚苯乙烯-蒙脱土混杂材料[J].塑料工业,1998,26(3):111~113
- [7] 乔放,李强,漆宗能,等.聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究[J].高分子通报,1997(3):135~143
- [8] 熊传溪.LMPM/PP 复合材料中 PP 的晶型结构[J].中国塑料,1999,13(4):23~28
- [9] 王洪涛,刘维民,杨生荣,等.Cu 粉及纳米 Cu 粉填充聚甲醛的摩擦学性能研究[J].高分子材料科学与工程,1997,13(1):79~82
- [10] 王庭慰,陈逸范,鄂勇.高频低损耗 PS/ TiO_2 复合材料介电性能研究[J].工程塑料应用,1997,25(3):47~49
- [11] 汪信,陆路德,涂忠亮.纳米 TiO_2 填充改性 HIPS 废料的研究[J].工程塑料应用,2000,28(9):4~6
- [12] 罗忠富,黄锐,卢艾,等.纳米 CaCO_3 增韧增强 HDPE 复合材料的研究[J].中国塑料,2000,14(8):25~29

《全国粉体加工设备购销指南》

该书是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体信息网共同编辑出版的一部汇集粉体行业全貌的参考书。它是粉体设备企业的宣传窗口,也是用户了解掌握行业信息的工具书。该手册收录了 1041 家相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、送料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。该书定价 100 元(含邮费),购买者可通过邮局汇款。

中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

联系电话:010-64444105
转 840,839
64444090

联系人:张淑兰 胡世明