

纳米粒子表面改性的研究进展

罗颖^{1,2} 容敏智¹ 章明秋¹

(1 中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

(2 中山大学聚合物复合材料及功能材料开放研究教育部重点实验室, 广州 510275)

文 摘 概述了无机纳米粒子表面改性的重要性,重点阐述了不同的表面处理方法及粒子与多种改性剂之间的相互作用机理。指出纳米粒子改性的目的在于降低粒子的表面能,改变粒子的表面极性,提高粒子与基体的亲和力,减少粒子间的团聚,促进纳米粒子在聚合物基体中的分散。

关键词 纳米粒子,表面改性,改性机理,复合材料

Research on Surface Modification of Nano-Particles

Luo Ying^{1,2} Rong Minzhi¹ Zhang Mingqiu¹

(1 Material Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(2 Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The importance in surface modification of inorganic nano-particle is summarized in this paper. The different surface modification methods and the simple interaction mechanisms between particle and many kinds of modifier are discussed in detail. By reducing the surface energy of particle and changing the surface polarity of particle, the main purpose of modification is to improve the affinity of particle to matrices and avoid aggregation of particles.

Key words Nano-Particle, Surface modification, Interaction mechanism, Composite

1 引言

无机纳米粒子的研究越来越受到世界各国的重视^[1],变换不同功能的无机纳米粒子,与种类繁多的聚合物进行匹配,能制备出多功能、高性能的复合材料^[2-3]。由于纳米粒子比表面能大、凝聚力强,易团聚,在聚合物基体内十分容易团聚^[4],这种团聚的二次粒子难以发挥其纳米效应,使材料达不到理想的性能。因此,为了提高纳米粒子在高聚物混合体系中的分散能力,增加纳米粒子与其他组分的结合力,需要对纳米粒子进行表面改性。

2 纳米粒子的表面改性

根据表面处理剂与颗粒之间有无化学反应,可

以分为表面物理改性和表面化学改性两大类。

2.1 表面物理改性

表面物理改性又叫吸附包裹改性。常用的吸附包裹改性剂一般为高分子材料,如高分子分散剂。与表面活性剂相似,高分子分散剂含有两类主要成分:一类是活性官能团,像—OH、—NH₂、—NR³⁺、—COOH、—COO⁻、—SO₃H、—SO³⁻、PO₄²⁻,这类官能团通过静电结合使分散剂固定在粒子的表面;另一类是可溶解的大分子链,如聚烯烃、聚酯、聚丙烯酸酯或聚醚,这些分子在由低到高不同极性的介质中都很适于分散。

许多纳米粒子表面层含有一些活泼官能团^[5],

收稿日期:2004-05-14

基金项目:国家自然科学基金项目(50273047);广东省自然科学基金团队项目(20003038);广东省科技计划项目(2001A1070201)

作者简介:罗颖,1979年出生,博士,主要从事高分子及复合材料的研究

如 SiO_2 或硅酸盐微粒表面有 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{OH}\dots\text{H}$ 、云母表面存在的 $\text{Al}-\text{OH}$ 基等,这些官能团往往是高分子分散剂吸附的场所。

表面物理改性采用的方法主要有两种:(1)在溶液或熔体中高分子沉积、吸附到粒子表面包裹改性;(2)单体吸附包裹后聚合。

2.1.1 在溶液或熔体中高分子沉积、吸附到粒子表面包裹改性

刘茜^[6]等采用聚乙二醇处理 SiC 粒子后可防止其发生团聚。郭薇等^[7]采用一种具有表面活性的非离子型高分子化合物,对 SiC 、 Si_3N_4 、 Fe 粉进行表面处理,这种分散剂在介质中可缓慢地移向超细粒子,最终一部分吸附于粒子表面,其余部分溶于介质。当它们完全展布于微粒表面时,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,阻止粒子间絮凝。 SiO_2 或硅酸盐粒子表面的硅醇基能吸附很多中极性(如 PS)和高极性的均聚物或共聚物。

2.1.2 单体吸附包裹后聚合

单体吸附包裹后聚合法是先把单体吸附在微粒表面,然后引发聚合,形成聚合物包覆层^[7]。如 Hiroshi^[8]把一系列金属微粉浸泡在含有聚电解质的吡咯、咪喃、噻吩、苯胺及其衍生物的溶液中,让上述单体吸附在其表面后,放入氧化剂溶液中聚合并在金属粉末表面包上一层导电聚合物。其中尚含有聚电解质如 PAA 、 PMMA 、 PVSA 、 PSSA 及其盐,主要作为导电聚合物的掺杂剂,所得材料保持了金属的高电导率,且外层的导电聚合物可防止它被氧化,因此保持了电导率的稳定性。另外, O Haver 等^[9]在粒子表面预先吸附生成低分子表面活性剂双层胶束,有机单体包溶在双层胶束中,发生聚合,粒子通过表面活性剂架桥而吸附聚合物。

在硅胶的存在下, Yoshinaga^[10]等利用自由基聚合乙烯类单体,例如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA),用 2,2-偶氮(2-脞基丙烷)氢氯化物(AAP)引发,生成 SiO_2 聚合物复合材料,其最终粒子大小为 470 nm。由于在硅胶表面的双电子层含有负电荷,因此引发剂 AAP 能够被富集于表面,而在硅粒子的表面产生自由基,并有效引发乙烯类单体的聚合。

杜惠等^[11-12]指出在有纳米粒子存在的情况下发生种子乳液聚合,将形成无机粒子被聚合物包裹

的核-壳结构。例如,含有 Fe_2O_3 纳米粒子(3~5 nm)和苯乙烯/丙烯酸/丙烯酸丁酯($\text{St}/\text{AA}/\text{BA}$)的乳胶粒子体系,最后的复合物尺寸是 80 nm。羰基的红外吸收峰的变化表明,在 Fe_2O_3 纳米粒子与其聚合物之间存在很强的相互作用力。

谈定生等人^[13]分别研究了不用表面活性剂处理以及用各种表面活性剂吸附处理后 MMA 在 TiO_2 表面聚合的情况,得到了以 TiO_2 为核,聚甲基丙烯酸甲酯为壳的复合粒子, TiO_2 粒子的表面由此得到改性。同时研究结果表明,在相同的聚合条件下,未经过表面活性剂吸附预处理, MMA 不易吸附在粒子表面,因为 TiO_2 粒子表面有 $-\text{OH}$ 基存在,与有机单体之间缺乏亲和性。当用含有亲水或亲油基团的表面活性剂对粒子进行吸附预处理后,单体和自由基被吸附在该吸附层而发生聚合反应得到聚合物。

Papirer 等^[14]通过建立吸附等温线来描述吸附硬脂酸的量与溶液的平衡浓度之间的关系。30 时,在纳米 CaCO_3 (50~100 nm)表面吸附硬脂酸的物理吸附等温线符合型吸附,即多层吸附等温线的行为。用热甲苯抽提经过上述处理的粒子 24 h 后,其化学吸附等温线符合型(Langmuir)吸附,即硬脂酸单层覆盖于 CaCO_3 粒子的表面。单分子层意味着硬脂酸的质量分数为 8%。由于在假设硬脂酸的横截面积是 0.21 nm^2 的情况下,计算出来的纳米 CaCO_3 的比表面积是 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ (与从氮气吸附所获得的数值相当符合),因此认为硬脂酸分子是直立于固体表面的。值得指出的是在粒子表面由 C_{18} 烷基链产生的保护层会引起表面能量的减少。接触角测试显示,随着被硬脂酸包覆的粒子表面的增加,表面能急剧减少。处理前,纳米 CaCO_3 含有很高的表面能,色散(γ^d)和极性(γ^p)表面能高于 $50 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 。当粒子被单层硬脂酸覆盖时,表面能量降到 $22 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 。

2.2 表面化学改性

表面化学改性可以在改性物和纳米粒子之间产生更强的相互作用力。化学处理的方法主要有四种:(1)表面活性剂法;(2)粒子表面接枝聚合法;(3)等离子体与辐照引发接枝聚合法;(4)力化学引发接枝法。

2.2.1 表面活性剂法

常用的表面活性剂有:硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂、硬脂酸、有机硅等。

2.2.1.1 偶联剂^[15]

偶联剂能改善聚合物与无机物之间的粘接强度,也能对界面区域产生改性作用,增强有机相与无机相的边界层。常用的偶联剂包括有机硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、锆铝酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂等。

Gunko等^[16]研究了用硅烷偶联剂包裹热解法 SiO_2 的特征。根据前处理的不同条件,接枝的硅烷偶联剂能够在不同程度上减少硅石的亲水性。

朱国亮等^[17]研究了钛酸酯偶联剂改性纳米 CaCO_3 粒子的最佳含量,以及偶联剂的加入对填充聚丙烯(PP)后材料力学性能的影响。研究表明:经偶联剂表面改性的纳米粒子较未改性的纳米粒子更能改善PP的力学性能,特别是冲击强度有较大提高。但是当掺入量较大时,由于团聚现象的大量出现,导致各项力学性能降低。通过TEM分析发现经过表面处理改性后的纳米粒子比未改性的纳米粒子在PP中具有更好的分散性,分散性的改善有利于诱导PP晶体的生成以及诱导基体发生剪切屈服形变,正是这种结构上的变化导致了力学性能的改善。

从理论上说,硅烷偶联剂适用于含硅较多的填料;单烷氧基型钛酸酯类偶联剂适合于不含游离水的干燥填料体系,可明显提高材料的冲击强度和断裂伸长率。

2.2.1.2 高级脂肪酸

高级脂肪酸及高级脂肪酸盐、酯等分子的一端为长链烃基,与聚合物分子链有一定的相容性;其另一端为极性基或金属盐,与无机填料有一定的化学作用。

杜振霞等^[18]用硬脂酸改性纳米 CaCO_3 ,IR分析显示改性纳米 CaCO_3 在 1581 cm^{-1} 处有新峰出现,为 RCOOCa 离子键峰,这证明有机酸通过离子键形式吸附在 CaCO_3 粒子的表面,即包膜剂与 CaCO_3 粒子间以离子键结合;TEM照片显示改性的纳米 CaCO_3 在环己烷中分散性能明显改善,颗粒呈单分散状态;随着表面活性剂含量提高,改性纳米 CaCO_3 沉降体积与液体石蜡润湿接触角均呈降低趋势,表明改性纳米 CaCO_3 的亲油性增强,在非极性介质中的分散性提高。

周吉高等^[19]分别用己二酸和硬脂酸来改性纳米Y-TZP粉末(10~20 nm,含有摩尔分数为97%宇航材料工艺 2005年第5期

的 ZrO_2 和摩尔分数为3%的 Y_2O_3)。通过纳米Y-TZP表面的—OH与硬脂酸中的—COOH反应而产生了共价键。由于在红外光谱中没有检测到自由羧基峰的存在,因此证实了在Y-TZP粒子的表面覆盖了一层脂肪族链。纳米Y-TZP粉体经过表面吸附硬脂酸后,能够悬浮于正己烷中而不能悬浮于水中,粉体由极性变为非极性;吸附己二酸后,在正己烷和水中都能够悬浮,极性减弱。

用表面活性剂处理纳米粒子,可明显改变粒子表面的性质,而且操作简单。但由于大多数表面活性剂与填料之间是非化学键的结合,故在加工过程中容易脱落而失去偶联作用。

2.2.2 表面接枝聚合

在无机粒子表面接枝聚合物分子比用表面活性剂或者偶联剂具有更大的优势。通过选择合适的接枝单体和接枝条件,聚合物接枝粒子将具有可调节的性能。通过在无机微粒表面偶联反应接上可直接聚合的有机基团(如乙烯基或含有乙烯基的有机基团),或可产生自由基的有机基团(如:—ROH、—RNH₂、—R—O—O—R),就很容易在无机物表面接枝上各种乙烯基聚合物。

2.2.2.1 在含有聚合物基团的粒子表面接枝聚合

在含有聚合物基团的粒子表面接枝聚合要求粒子表面具有能与单体共聚的活性基团,常用有机硅烷偶联剂作为表面改性剂,引入可聚合的活性官能团。

Espiard等^[2]研究了在乳液中用自由基在硅粒子上进行接枝的过程。粒子表面首先用硅烷偶联剂处理(例如MPMS),随后在过硫酸钾的引发下与丙烯酸酯乳液聚合。经硅烷偶联剂处理的 SiO_2 粒子分散于水中时发生轻微团聚,它们的平均直径为37 nm,而初始的粒子直径只有12~13 nm。这些粒子团聚体内部间隙使部分聚合物留在其中。实验证明未经硅烷偶联剂处理的硅粒子,接上的聚合物很容易被洗脱。

钱翼清等人^[20]用乳液聚合方法在纳米 SiO_2 粒子表面包覆PMMA,在烷基化纳米 SiO_2 (KH-570)/MMA乳液聚合体系中用过硫酸钾引发自由基聚合,得到 SiO_2 /PMMA核壳结构的复合粒子。用这种核壳粒子改性聚碳酸酯,使其韧性增加了10.5倍,熔体表现黏度降低了47.4%,热分解温度提高了

Ivan Sondi等^[21]用MPS偶联剂预先处理纳米 SiO_2 粒子,接着用偶氮类引发剂引发原位接枝丙烯酸叔丁酯。结果表明,接枝效率与粒子上预先接上的MPS的含量和单体的起始浓度有关。随着粒子上MPS含量的增加,粒子上聚合物的含量也增加,这因为MPS为粒子表面提供了反应性基团,因此接枝量受接枝偶联剂含量的影响;随着单体浓度的增加,聚合物的含量也增加,但接枝率不超过14%。

Oosterling等^[22]用 $\text{p}(m)$ -乙烯苯三氯硅烷与 SiO_2 粒子(平均直径为12 nm,比表面积为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$)表面反应,使 SiO_2 粒子功能化;接着用 t -丁基锂引发固定在 SiO_2 粒子表面的双键,在悬浮液中加入单体接枝聚苯乙烯和聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯)。前处理只消耗了 SiO_2 粒子上58%的 $-\text{OH}$,因此,为了破坏残留的 $-\text{OH}$,阻止它们干扰随后的阴离子聚合,反应产物需要用六甲基二硅烷来处理。随着先后加入两种或多种单体,最终形成末端接枝嵌段共聚物。

2.2.2.2 粒子表面接枝聚合法

在粒子表面引入具有引发活性的活性种(自由基、阴离子或阳离子等),再引发接枝聚合物。为了得到高接枝率的聚合物接枝无机粒子,最好从粒子上所含的引发基团引发接枝聚合。

常用并且有效的方法是利用无机粒子表面的极性基团与含还原性基团(如 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$)的偶联剂先进行化学结合,再利用这些引进的还原性基团引发适当的单体接枝聚合。Tsubokawa等^[23]对此做了深入的研究,如用含羟基、氨基的硅烷处理 SiO_2 粉体(粒径16 nm),在水中用 Ce^{4+} 处理可在其表面产生自由基引发丙烯酸酰胺接枝聚合。表面未接枝的 SiO_2 在水中只需一天即完全沉降,表面吸附PAM的 SiO_2 粒子经过二天也完全沉降,而表面接枝PAM的 SiO_2 粒子经一个月只沉降20%,说明它在水中能形成稳定的胶体分散。

Tsubokawa等^[24-29]系统地报道了通过从预先引入粒子表面的引发基团开始聚合,使不同聚合物接枝到细小 SiO_2 粒子和炭黑表面上。例如,在 SiO_2 粒子表面引入碳酸钾、酰基、苯酰基高氯酸盐以及过氧化酯或偶氮基团,分别引发阴离子、阳离子和自由基接枝聚合。

Tsubokawa等^[24]首先用4-三(甲氧基)甲硅烷

基-1,2,5,6四氢化邻苯二甲酸酐(TSPA)在粒子的表面引入酸酐基团,无机粒子包括 SiO_2 (16 nm), TiO_2 (120 nm),和镍锌铁酸盐(15 nm),接着用KOH中和这些酸酐基团,使得粒子表面接上 $-\text{COOK}$ 基团。随后进行的纳米粒子上接枝不同聚合物的结果显示,通过环氧化合物的共聚,含阴离子引发剂的纳米粒子具有很高的接枝率。Tsubokawa等^[25]也用TSPA在粒子上引入酸酐基团,并用硫酰氯及亚硫酰氯处理表面得到酰氯基团;最后在室温硝基苯中,通过高氯酸银与酰氯基团的反应,在粒子表面得到高氯酰酸(APC, $\text{CO}^+\text{CD}^{4-}$)。用 SiO_2/APC 引发苯乙烯聚合,接枝率达到64.5%。Tsubokawa等^[26-27]还用多种方法试图在 SiO_2 粒子上(16 nm)接上这种基团,结果有三种方法被证实是可行的。第一种是从硅烷醇基团和TSPA的反应所引入的酸酐基团出发,通过表面的酸酐基团与 N -二甲基(4-异丙苄基)氢过氧化物(DBHP)的反应引入过氧化酯(POE)基团;第二种是利用过氧化氢和氯甲基硅烷基团的反应;第三种是利用迈克尔加成反应,通过叔丁基过氧化-2-甲基丙烯酸酯基乙氧基碳酸酯(HEPO)与引入到 SiO_2 粒子表面的氨基的反应,在粒子表面产生过氧碳酸基团接到粒子上。实验数据显示,所有通过上述处理过的 SiO_2 粒子上所含的过氧化基团所引发接枝的 SiO_2 粒子,在有机溶剂中均具有稳定的胶态分散。

除过氧化基团外,含羧基、羟基或咪唑基团的偶氮化合物是另一种常用的自由基引发剂^[28]。已经发现如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈和 N -乙烯基碳硼烷等均能通过所连接的偶氮基团的引发,有效的接枝到 SiO_2 (16 nm)、 TiO_2 (120 nm)和氧化铁(15 nm)粒子上。这些聚合物接枝的纳米粒子在有机溶剂中具有稳定的分散性,且聚合物接枝的氧化铁在有机溶剂中的分散体是有类似磁性流体的行为。

2.2.3 等离子体与辐照引发聚合法

Fukano和Kageyama^[29-36]在不同的纳米粒子上,用辐照的方法引入苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯。这些粒子包括硅胶(比表面积 $480 \text{ m}^2/\text{g}$)、白炭黑(比表面积 $180 \text{ m}^2/\text{g}$)、硅酸酐(比表面积 $380 \text{ m}^2/\text{g}$)、沸石($\text{Na}_2\text{A}\cdot\text{D}_2\text{SiO}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$,比表面积 $116 \text{ m}^2/\text{g}$)和活性铝土(Al_2O_3 ,比表面积 $153 \text{ m}^2/\text{g}$)。他们发现接枝聚合物的数量最大可以达到30%。对于

化学性质相同的物质,接枝聚合物的含量与粒子的比表面积成正比;对于具有相同比表面积的物质,含氧化铝的化合物比只含有氧化硅的更容易接枝。

为了得到更程度的接枝, Fukano和 Kageyama^[29~36]在高真空条件下(低于 0.01Pa),进行辐照接枝。容敏智等^[37]试验了不需要高真空度和纯化单体的辐照接枝方法,通过共辐照将不同的聚合物接枝到纳米 SiO₂ 粒子的表面。测定了含溶剂或不含溶剂辐照得到的接枝或均聚的聚苯乙烯的相对分子质量。均聚物比接枝聚合物具有更高的相对分子质量,这是因为纳米粒子比一般粒子具有更强的移动能力,这使得聚合物链更容易在两个自由基之间终止。结果表明在含溶剂的聚苯乙烯体系中具有相对宽的相对分子质量分布,更容易发生自由基向溶剂的链转移。用 FTR 和 ESCA 方法用来表征纳米粒子和接枝聚苯乙烯之间的相互作用,证明了聚苯乙烯是通过 Si—O—C 和 Si—C 的化学键与 SiO₂ 结合。

2.2.4 力化学引发接枝

“机械力化学”是由 Wilhem Ostward 首次应用的术语^[38]。由于机械力的作用,导致颗粒出现晶格畸变、无定形化,同时可能伴随有游离基形成,表面自由能增大,外激电子放射及出现等离子区等现象,使颗粒处于亚稳的高能态,然后利用特定的设备和方法,使处于这种高能状态的粒子与基体树脂相结合,则超细粉粒可不经表面改性而直接“嵌入”到基体中。能对粉体物料进行机械力化学作用的粉碎设备有各种类型的球磨机、气流磨及高速机械冲击式球磨机等^[39]。

李勇等^[40]用球磨法制得炭黑接枝苯胺,并研究了影响因素,结果表明苯胺经高速球磨后产生活性链段,在引发剂分解的自由基作用下,活性链段的共轭电子与炭黑颗粒上的活性基团能够进行接枝反应。当用过硫酸铵作引发剂时,对提高炭黑与苯胺的接枝率有较大作用。炭黑与苯胺的接枝率受球磨反应时间的控制,最佳球磨反应时间在 15~18 h。炭黑与聚苯胺的质量分数比对接枝率也有一定影响。炭黑经苯胺接枝后在树脂中的导电性和分散性均有一定提高。

3 结束语

在经表面处理的纳米粒子用于聚合物填充时,应根据具体的情况,选择合适的表面改性方法,使改宇航材料工艺 2005年 第5期

性后的粒子在复合材料中发挥其最佳作用。

化学处理方法在促进纳米粒子和聚合物之间的混合方面效果更好。利用聚合过程中的单体渗透有利于团聚体的分散。由于有限的表征设备,几乎没有人研究接枝或胶囊化聚合物链的形态。此方面的研究,对于控制粒子在最后基体中的分散具有很重要的作用。纳米粒子周围的分子形态对其与基体聚合物链的缠结具有密切的关系,尤其是这些用溶剂混合产生的纳米复合物。因此,应该在优化表面处理效果时详细地考虑接枝或胶囊化链的长度、反应基团的数量及其所处位置。

许多文献都忽略了处理方法与已处理的纳米粒子之间的关系,即目前不同的表面改性方法只是集中于处理方法的本身,对它们在制备纳米粒子填充聚合物复合材料中的应用尚未深入研究。在以后的研究工作中,应主要探讨经处理的纳米粒子的微观结构对纳米复合材料的影响。

参考文献

- 1 陈夕,黄丽. 纳米材料的进展及其在塑料中的应用. 国外塑料, 1995; 13(3): 5
- 2 Espiard Ph, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 2. Grafting process onto silica Polymer, 1995; 36(23): 4 391
- 3 吴唯,徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究. 高分子学报, 2000; (1): 99
- 4 张立德,牟季德著. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 3
- 5 董发勤,万朴. 异形矿物的超细效应研究. 非金属矿, 1998; (1): 9
- 6 刘茜,高濂,严冬生. 无团聚 SiC 粒子复合 Sialon 陶瓷. 无机材料学报, 1992; 7(2): 281
- 7 罗忠富. 无机纳米粒子填充聚合物的研究进展. 功能高分子学报, 1998; 11(4): 555
- 8 Hiroshi A, Takayuki S, Toshiki G. Electrolysis apparatus using a diaphragm of a solid polymer electrolyte Eur Pat, 1981; (4): 27
- 9 Haver J H O, Harwell J H, Rear E A O. In situ formation of polystyrene in adsorbed surfactant bilayers on precipitated silica Langmuir, 1994; 10(8): 2 588
- 10 Yoshinaga K, Yokoyama T, Sugawa Y et al. Preparation of monodispersed polymer-modified silica particles by radical polymerization using colloid and introduction of functional groups on the composite surface Polym Bull, 1992; 28: 663
- 11 杜惠,刘凤歧. 包覆 Fe₂O₃ 超微粒的苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸丁酯核-壳型复合共聚物的性能研究. 高等学校

化学学报, 1998; (1): 148

12 孙长高, 孟宪铎. 乳液聚合法制备碳酸钙/聚苯乙烯复合粒子. 胶体与聚合物, 1999; 17(1): 43

13 谈定生, 严年喜. 聚甲基丙烯酸甲酯表面改性 TiO₂ 的研究. 上海大学学报 (自然科学版), 1996; 2(4): 425

14 Papirer E, Schultz J, Turchi C. Surface properties of a calcium carbonate filler treated with stearic acid. Eur Polym. J., 1984; 20(12): 1 155

15 陈宏刚, 项素云. 偶联剂及其应用. 塑料科技, 1996; (1): 15

16 Gunko V M, Voronin E E, Pakhlov E M et al. Features of fumed silica coverage with silanes having three or two groups reacting with the surface. Colloids Surf., 2000; A166: 187

17 朱国亮. 纳米粉体/聚丙烯复合材料的制备及力学性能的研究. 浙江大学硕士学位论文, 2002

18 杜振霞. 改性纳米碳酸钙表面性质的研究. 现代化工, 2001; 21(4): 42

19 周吉高. 纳米氧化锆粉体的表面改性研究. 无机材料学报, 1996; 11(2): 237

20 钱翼清, 赵平. 烷基化纳米 SiO₂/MMA 乳液聚合物的表征及对 PC 的改性效果. 复合材料学报, 2003; 20(1): 79

21 Ivan Sondi. Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer. Langmuir, 2000; 16(4): 9 031

22 Oosterling M L C M, Sein A, Schouten A J. Anionic grafting of polystyrene and poly(styrene-block-isoprene) onto microparticulate silica and glass slides. Polymer, 1992; 33(20): 4 394

23 Tsubokawa N, Maruyama K, Sone Y et al. Graft polymerization of acrylamide from ultrafine silica particles by use of a redox system consisting of ceric ion and reducing groups on the surface. Polym. J., 1989; 21(6): 475

24 Tsubokawa N, Kogure A, Sone Y. Grafting of polyesters from ultrafine inorganic particles: copolymerization of epoxides with cyclic acid anhydrides initiated by COOK groups introduced onto the surface. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1990; 28(7): 1 923

25 Tsubokawa N, Ishida H, Hashimoto K. Effect of initiating groups introduced onto ultrafine silica on the molecular weight of polystyrene grafted onto the surface. Polym. Bull., 1993; 31(4): 456

26 Tsubokawa N, Ishida H. Graft polymerization of methyl methacrylate from silica initiated by peroxide groups introduced onto the surface. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1992; 30(10): 2 241

27 Hayashi S, Takeuchi Y, Eguchi M et al. Graft polymerization of vinyl monomers initiated by peroxycarbonate groups introduced onto silica surface by Michael addition. J. Appl. Polym. Sci., 1999; 71(9): 1 491

28 Tsubokawa N, Kogure A, Maruyama K et al. Graft polymerization of vinyl monomers from inorganic ultrafine particles

initiated by azo groups introduced onto the surface. Polym. J., 1990; 22(9): 827

29 Fukano K, Kageyama E. Study of radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Radiation-induced polymerization of styrene adsorbed on several inorganic substances. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1975; 13(6): 1 309

30 Fukano K, Kageyama E. Study of radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Radiation-induced polymerization of methyl methacrylate adsorbed on several inorganic substances. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1975; 13(6): 1 325

31 Fukano K, Kageyama E. Study on radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Effect of pretreatment temperature of silica gel on styrene-silica gel system. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1976; 14(7): 1 743

32 Fukano K, Kageyama E. Study on radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Influence of H₂O on the styrene-silica gel system. Polym. Sci. Polym. Chem. J., 1977; 15(1): 65

33 Fukano K, Kageyama E. Study on radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Preirradiation polymerization of styrene-silica gel system. Polym. Sci. Polym. Chem. J., 1976; 14(9): 2 193

34 Fukano K, Kageyama E. Study on radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Polymerization of styrene and methyl methacrylate adsorbed on aerosil. Polym. Sci. Polym. Chem. J., 1976; 14(9): 2 183

35 Fukano K, Kageyama E. Study on radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Dose rate and temperature dependences in the styrene-silica gel system. Polym. Sci. Polym. Chem. J., 1976; 14(1): 23

36 Fukano K, Kageyama E. Radiation-induced polymerization of vinyl monomers adsorbed on inorganic substances. Temperature dependence and effects of additives on methyl methacrylate-silica gel system. Polym. Sci. Polym. Chem. J., 1976; 14(4): 1 031

37 Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. Polymer, 2001; 42(1): 167

38 丁浩, 刑锋, 冯乃谦. 天然沸石搅拌磨湿法细磨中机械化学效应的研究. 矿产综合利用, 2000; 6(6): 26

39 郑水林. 粉体表面改性. 北京: 中国建材工业出版社, 1995: 105

40 李勇, 路庆华. 球磨法炭黑固相接枝苯胺的研究. 化工矿物与加工, 2000; (10): 10

(编辑 吴坚)

宇航材料工艺 2005年 第5期