

· 综述 ·

聚合物/纳米复合材料的制备、性能及其应用展望

姜利祥 何世禹

(哈尔滨工业大学空间材料与环境工程实验室 哈尔滨 150006)

陈平 盛磊

(北京空间机电研究所 北京 100076)

文 摘 介绍了纳米粒子的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应等特性,聚合物/纳米复合材料的概念和结构性能;综述了聚合物/纳米复合材料的几种常用制备方法;总结了由于纳米粒子的存在聚合物/纳米复合材料在力学、光、电、磁等方面呈现出常规材料不具备的特性,并结合其特性展望了聚合物/纳米复合材料的应用前景。

关键词 纳米粒子,聚合物/纳米复合材料,特性,制备,应用

Preparation, Properties and Application Prospect of Polymer Nanocomposites

Jiang Lixiang He Shiyu

(Space Materials and Environment Engineering Lab., Harbin Institute of Technology Harbin 150006)

Chen Ping Sheng Lei

(Beijing Institute of Space Mechine and Electricity Beijing 100076)

Abstract Characteristics of nanoparticles such as surface effect, small size effect, quantum size effect and etc, conception and structure properties of polymer nanocomposites are introduced. Several methods of preparing polymer nanocomposites are reviewed. Mechanical, optical, electrical and magnetic characteristics of the polymer nanocomposites are summarized, which are much different from traditional materials. Based on their characteristics, future applications of the polymer nanocomposites are prospected.

Key words Nanoparticle, Polymer nanocomposite, Characteristic, Preparation, Application

1 前言

纳米复合材料是指分散相至少有一维尺寸在 1 nm ~ 100 nm 量级的复合材料^[1,2],因其分散相尺寸介于宏观与微观之间的过渡区域,给材料的物理和化学性能带来特殊的变化,正日益受到关注^[3]。基

体材料对于纳米粒子的结构具有稳定作用,根据基体材料的不同,可将纳米复合材料分为无机/纳米复合材料和聚合物/纳米复合材料。无机基包括玻璃(多孔玻璃、分子筛、溶胶-凝胶玻璃)和陶瓷等,聚合物基则包括单聚物、共聚物和聚合物的混合。聚

收稿日期:2001-08-30

姜利祥,1971年出生,博士研究生,主要从事纳米粒子改性聚合物及其复合材料的制备和性能研究及其在空间环境因素作用下的损伤行为的研究工作

宇航材料工艺 2002年 第2期

— 1 —

合物/纳米复合材料的性能不仅与纳米粒子的结构性能有关,还与纳米粒子的聚集结构和其协同性能、聚合物基体的结构性能、粒子与基体的界面结构性能及加工复合工艺等有关。目前国内外许多科研工作者都在通过高科技手段,采用纳米新技术及先进的制造工艺,将纳米材料用于聚合物及其复合材料的改性中,以提高其性能,并取得了许多可喜的研究成果。本文仅对聚合物/纳米复合材料的制备、性能及应用作一综述。

2 纳米粒子的特性

纳米粒子仅由数目极少的原子、分子组成,结构不同于体相材料,粒子表面层占的比例很大,表面原子是既无长程有序又无短程有序的非晶层,实际上更接近气态(类气态结构),而粒子内部结晶完好。粒子结构的特殊性使其具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等特性。当粒子尺寸减小到纳米级时,材料的物理、化学性能就会发生巨大的变化。

2.1 表面及界面效应

粒子直径减少到纳米级,不仅引起表面原子数的迅速增加(如表1所示),而且纳米粒子的表面积、表面能都会迅速增加^[4]。这主要是因为处于表面的原子数较多,表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同所引起的。表面原子周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与其它原子相结合而稳定下来,故具有很大的化学活性,晶体微粒化伴随这种活性表面原子的增多,其表面能大大增加。这就使纳米粒子在化学反应、塑性变形和磁性等方面表现出与一般材料不同的特性。

表1 纳米粒子尺寸与表面原子数的关系

Tab.1 Relationship of the size of nano-particles with the number of atoms on surface

纳米粒子尺寸 d/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

2.2 小尺寸效应(体积效应)

当纳米粒子的尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物

理尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近原子密度减小,磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点等都较普通粒子发生了很大的变化。如光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移,由磁有序态向磁无序态、超导相向正常相转变等。

2.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽现象均称为量子尺寸效应^[5]。根据久保理论公式: $\delta = 4E_f/3n \propto V^{-1}$, δ 为能级间距; E_f 为费米能级; n 为一个超微粒的总导电电子数; V 为超微粒的体积。宏观物体包含无限个原子(即 $n \rightarrow \infty$),能级间距 $\delta \rightarrow 0$,而纳米粒子包含的原子数有限, n 值很小,这就导致 δ 有一定的值,即能级间距发生分裂。当能级间距大于热能(KT)、磁能(μH)、静电能(edE)、光子能量($h\omega$)或超导态的凝聚能时,就会导致纳米粒子热、磁、光、电以及超导性与宏观特性有着显著的不同。

以上三种效应是纳米粒子的基本特性,它使纳米粒子呈现许多奇异的物理、化学性能,如金属为导体,但纳米金属微粒在低温由于量子尺寸效应会呈现电绝缘性;纳米磁性金属的磁化率是普通金属的20倍;化学惰性的金属铂制成纳米微粒(箔黑)后,却成为活性极好的催化剂等。若将它们填充到聚合物中,纳米粒子与聚合物之间将发生强烈的相互作用,形成具有优异性能的聚合物/纳米复合材料。

3 聚合物/纳米复合材料的制备

3.1 共混法

共混法是指首先制备纳米粒子,然后再通过各种方式与有机聚合物混和。由于纳米粒子的高表面能,直接混和到聚合物中往往团聚严重;为此需对粒子表面进行有效处理,在粒子表面包覆一层低分子量的表面活性剂或聚合物稳定剂如PVA、DDP^[4](二烷基二硫代磷酸盐)等,使其获得稳定分散。用这种方法制备的粒径为10 nm左右的TiO₂/PP复合体系熔融挤出薄膜半透明,机械性能比纯PP树脂有较大提高;还可以对纳米粒子表面进行化学改性,如吸附单体后引发聚合、化学接枝高分子量聚合物或在片层、多孔无机微粒的夹层或坑道中嵌入聚合物给粒

宇航材料工艺 2002年 第2期

子外覆一层有机壳层,改性后的粒子与聚合物相容性大大增强,复合材料可获得优异的性能;还有选用极性溶剂,利用形成的双电层产生静电斥力,可获得良好的分散性^[6]。一般用于改进力学性能的纳米粒子用量很小, Heikens 等在制备粒径为 35 nm 的 Al_2O_3 , 基体为 PS、SAN、PC、PP 的复合材料时,先将纳米粒子与溶液共混,制得 30% (体积分数) 的复合体,再将该复合体与基体混和,配成相应体积分数的复合材料。熊传溪等^[7]通过将 Al_2O_3 混于含苯乙烯单体的聚苯乙烯溶液中,用本体聚合制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 纳米复合体系。此种方法可以方便地进行配比,而且大大降低了成本和工艺上的难度。共混法的优点在于纳米粒子与材料的混合分步进行,纳米粒子的形态、尺寸易控制;缺点是纳米粒子易团聚,解决均匀分散是关键。

3.2 层间插入法

该法已成为制备聚合物/纳米复合材料的有效途径之一。将聚合物(或其单体)或插层剂插入具有层状结构的无机物中(如硅酸盐类粘土、磷酸盐类、过渡金属氧化物等),然后使单体在片层之间聚合成高分子制得纳米复合材料。层状无机物的特点是结构呈层状,层间结构紧密但存在空隙,每层厚度和层间距离尺寸都在纳米级。按聚合物插入层间的方法不同可分为插入聚合法、溶液插入法、熔融插入法。

3.2.1 插入聚合法

插入聚合法是将聚合物单体和层状无机物分别溶解到某一溶剂中,充分溶解(分散)后再混合到一起进行搅拌,使单体进入无机物层间,然后在合适的条件下使单体聚合,从而获得纳米复合材料。PI/粘土、PA6/粘土复合体系^[8]是此种方法的典型;其中 PA6/粘土复合体系的制备过程为已内酰胺与层状粘土混和,然后已内酰胺聚合成 PA6,粘土以单层分散,每层厚约 1 nm,长约 100 nm。中科院化学所首创“一步法”复合制备 PA6/粘土复合体系,即将粘土层间阳离子交换、已内酰胺插入层间、单体原位聚合在同一稳定胶体分散体系中一步完成,许多聚合物基复合材料可以采用这一方法。因为小分子的聚合物单体比聚合物大分子小很多,较容易插入无机物的层间,使用范围较广;并且根据需要,不同单体插入后既能形成线型聚合,又能形成网状聚合,形成的复合材料性能范围更广。

宇航材料工艺 2002 年 第 2 期

3.2.2 溶液插入法

溶液插入法是将聚合物大分子和层状无机物一起加入到某一溶液中,搅拌使其分散,并实现聚合物层间插入。Guillermo Jimenez^[9]将聚己内酰胺(PLC)溶于氯仿中制得溶液,再将蒙脱土加入,使 PLC 分子嵌入蒙脱土片层中,除去氯仿,制得 PLC/蒙脱土纳米复合材料;PEO/蒙脱土、PEM/蒙脱土复合体系以及 PEO/ V_2O_5 等体系也采用这一方法制得^[10]。这一方法的最大特点是简化了复合过程,制得的材料性能更稳定。

3.2.3 熔融插入法

熔融插入法是先将聚合物与层状无机物混合,再将混合物加热到软化点以上,实现聚合物在层状无机物层间的插入。美国康奈尔大学 Glannelis 等^[11-13]首先采用了这一方法,已实现 PEO/蒙脱土、PS/蒙脱土等复合体系的制备,此外还使用了聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯等聚合物进行熔融插入。前两种方法都必须有合适的溶剂才能实现,而许多聚合物/纳米复合体系无法找到合适溶剂,采用熔融插入法解决了这一问题,并且熔融插入法不污染环境,可直接加工,易于工业化生产。

3.3 反应器就地合成法

反应器就地合成法是指首先在单体溶液中分散纳米粒子(超声波分散、机械共混等),然后进行聚合,形成粒子分散良好的纳米复合材料;或者在柔性聚合物中先溶解刚性棒状聚合物单体,然后引发单体聚合,形成刚性聚合物纳米粒子在聚合物基体中以纳米级分散的复合材料。例如利用带有羟基的丙烯酸酯表面处理剂对 SiO_2 进行表面处理,然后将甲基丙烯酸甲酯(MMA)加入反应器,一边搅拌,一边加入处理过的 SiO_2 粉末以及引发剂,应用本体聚合法制备 PMMA / SiO_2 纳米复合材料。利用此种方法还成功制备了 PS/ Al_2O_3 ^[7]、PI/ SiO_2 、EVA/ SiO_2 ^[14]、第三代环氧树脂粘接剂^[15]等。这种方法反应条件温和,分散均匀,但其使用有较大的局限性。

3.4 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶工艺的基本原理是:金属烷氧化物或金属盐等前驱体与聚合物溶解在相同的溶剂里,在聚合物存在的前提下,由于前驱体的水解和缩聚反应形成溶胶—凝胶网络。如果条件控制得当,在凝胶形成与干燥过程中聚合物不发生相分离,即可

获得纳米复合材料。用溶胶—凝胶法制备纳米复合材料必须使两相之间形成良好的界面结合,若将聚合物溶液与前驱体简单混和将产生相分离,粒子大小不均,可以采取以下途径:

(1)加入含有双官能团的有机化合物分别与聚合物或其前驱体和溶胶—凝胶前驱体反应,形成聚合物与溶胶—凝胶网络之间的化学键合^[16];

(2)改性聚合物单体或前驱体化学链结构使之与溶胶—凝胶前驱体化学键合;

(3)使用偶联剂。

采用溶胶—凝胶法制备的纳米复合材料如 SiO₂—PVP^[17]、SiO₂—聚(N,N—二甲基丙烯酰胺)。

溶胶—凝胶法反应条件温和,原料为低粘度溶液,有机、无机分子之间混和均匀,粒子粒径小,分布均匀,可在两相之间引入稳定的化学键合增强两相的相互作用;但是前驱体大都是正硅酸烷基酯,价格昂贵而且有毒,干燥过程中由于溶剂、小分子的挥发,使材料内部产生收缩应力,致使材料脆裂,很难获得大面积或较厚的纳米复合材料。

科研工作者在纳米复合材料的制备方面做了许多研究工作,还有用模板合成法制备纳米结构材料^[18],用单凝胶法制备聚合物/金属超微粒子纳米复合材料等例子,可以根据不同的需要采用不同的制备方法。

4 聚合物/纳米复合材料的性能与应用

由于聚合物/纳米复合材料既能发挥纳米粒子自身的特性及粒子间的协同效应,又具有聚合物材料本身的优点,使得它们在力学、催化、光、电、磁、敏感等方面呈现出常规材料不具备的特性,故具有广阔的应用前景。

4.1 力学性能

由于分散相具有大的比表面积和与基体间更好的界面结合,聚合物/纳米复合材料通常比同组分的常规复合材料具有更好的力学性能。在纳米粒子表面覆盖一层单分子层的界面活性剂,采用共混法制备粒径为 10 nm 左右的 PP/TiO₂ 复合体系,熔融挤出的薄膜半透明,机械性能比纯 PP 树脂有较大提高,弯曲模量、冲击强度,热变形温度分别提高 20%、40% 和 70℃^[19]。黄锐等人^[20]用 SiC/Si₃N₄ 纳米粒子与低密度聚乙烯(LDEF)熔融共混,当 SiC/Si₃N₄ 用量为 5% 时,LDEF 的冲击强度、拉伸强度均

成倍提高,延伸率也有所增加。熊传溪等人^[7]用原位填充法研究了 Al₂O₃ 纳米粒子填充 PS,当 Al₂O₃ 的体积含量为 15% 时,复合材料的冲击强度为纯 PS 的 4 倍。漆宗能等人^[21]用溶胶—凝胶法制备了以三维网络和纳米相分离形式存在的苯乙烯—马来酸酐共聚物/聚硅氧烷纳米复合材料,其力学性能和耐热性能较苯乙烯—马来酸酐共聚物有大幅度提高,且透明、不溶于丙酮。欧玉春等人^[22]利用原位生成法制备了 PA6/SiO₂ 纳米复合材料,当 SiO₂ 用量为 5% 左右时,与纯 PA6 相比,冲击强度提高 17~18 倍,拉伸强度提高 10%,延伸率提高 1.5 倍,模量提高 10% 左右,纳米粒子的加入使 PA6 基体既获得增强又获得增韧,克服了一般复合材料强度、模量提高伴随韧性下降的问题。另外,丰田中央研究所和宇部兴产公司开发成功的 4% (质量分数) PA6/粘土纳米复合体系,其拉伸强度提高了 50%,拉伸模量提高近 100%,而且冲击强度基本不降低,热变形温度提高约 90%,吸水性降低,热膨胀减小。丰田公司将它用于制造皮带罩等汽车部件。

此外,大量实验证明,两种纳米粒子并用可产生明显的协同作用。用超微 CaCO₃ 和超微滑石粉填充 HDPE^[23],随着填充量的加大,冲击强度、伸长率不断增大;这可能是两种无机纳米粒子与有机相相互作用,粒子间也相互吸附、键合,因此表现出强烈的协同作用。纳米粒子与其他增强相一起填充聚合物也可以产生协同效应,如在碳纤维/环氧树脂基复合材料中加入 Al₂O₃ 纳米粒子,使得材料的杨氏模量、弯曲强度、断裂韧性、层间剪切强度都大大提高。

4.2 催化性能

利用纳米粒子的催化特性,并用聚合物作为载体,既能发挥纳米粒子的高催化性和选择催化性,又能通过聚合物的稳定作用使之具有长效稳定性^[24,25]。常用的纳米粒子催化剂主要是金属离子(Pt、Rh、Ag、Ni、Fe),另外一些金属氧化物,如 TiO₂ 等具有光催化性能。这些粒子可以负载在多孔树脂上或沉积在聚合物膜上,从而得到聚合物/纳米复合材料催化剂,如 Ni/PEO 用作烯烃催化氢化等。

4.3 磁学性能

磁性纳米粒子由于尺寸小、具有单磁畴结构,矫顽力很高,用它制作磁记录材料可以提高记录密度、信噪比,也可制成各种磁卡,还可以制成磁流体,广

泛应用于电声器件、阻尼器件、旋转密封等领域。一般要求与聚合物复合的纳米粒子采用单磁畴针状微粒,且不能小于超顺磁性临界尺寸(10 nm)。FeBO₃和FeF₃等少数透明磁体的磁性都非常微弱,Ziolo等^[26]制备的纳米 γ -Fe₂O₃/聚合物复合材料的磁性至少比它们高出一个数量级,可望在磁光系统中得到实际应用。

4.4 电学性能

利用纳米粒子的电学特性,可以制成导电涂料、导电胶等,例如用纳米银代替微米银制成导电胶,可以节省银的用量;还可以用纳米微粒制成绝缘糊、介电糊等。另外可用于静电屏蔽材料,日本松下公司应用Fe₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、ZnO等具有半导体特性的氧化物纳米粒子制成良好静电屏蔽的涂料,而且可以调节其颜色;在化纤制品中加入金属纳米粒子可以解决其静电问题,提高安全性。利用不同电学特性的聚合物与不同电学特性的纳米粒子制得的纳米复合材料具有许多新的电性能。PEO/Na⁺—蒙脱土或PEO/Li⁺—蒙脱土的导电率与PEO盐电解质接近,但热稳定性更好,在更宽的温度范围保持良好的离子导电,而且还克服了PEO盐电解质存在的形成离子对问题,可在固体电池中作聚合物电解质。PS/MoS₂纳米复合材料在平行于MoS₂层状平面方向的电导率接近MoS₂,与MoS₂的半导体特性相一致,而垂直方向电导率与绝缘体接近,两个方向导电性相差10⁸倍,这种各向异性的电学特性非常引人关注。

4.5 光学性能

利用纳米复合体系的光学性能可以制成如下材料。

(1)优异的光吸收材料。日光中到达地面的紫外线根据其波长分为UV—A(400 nm~320 nm)区、UV—B(320 nm~280 nm)区、UV—C(280 nm~190 nm)区。纳米ZnO粒子具有很强的吸收紫外线功能,对UV—A和UV—B均有屏蔽作用,又能有效吸收红外线,此外还具有渗透、修复功能。用作美容美发护理剂中的活性因子,不仅能大幅度提高护理效果,还可避免因紫外线辐射造成对皮肤的伤害。纳米SiO₂粒子是一种抗紫外线辐射材料,比表面积大,能在涂料干燥时很快形成网络结构,同时增加涂料的强度和降低粗糙度;因此在各类涂料中添加纳米SiO₂粒子可使其抗老化性能、强度成倍地提高,

宇航材料工艺 2002年 第2期

粗糙度成倍地降低,涂料的质量和档次自然升级。纳米TiO₂粒子在UV—A、UV—B、UV—C区均表现出良好的吸收性能。日本的资生堂应用10 nm~100 nm的TiO₂粒子作为防晒成分添加于化妆品中,其防晒因子SPF可达11~19,有效地防止了紫外线对皮肤的伤害,并且具有无毒、性质稳定等优点^[27]。含有吸收紫外线的纳米粒子透明涂层涂在塑料制品表面,可以防止塑料老化,添加于用作食品包装的聚乙烯薄膜中,可以防止紫外线分解食物中的维生素和芳香族化合物,保护食物中的营养成分。某些纳米粒子具有很强的吸收中红外频段的特性,加入纤维后可以对人体释放的红外线起到很好的屏蔽作用,且可以增加保暖作用,减轻衣服的质量。

(2)隐身材料。纳米粒子对不同波段的电磁波有强烈的吸收作用,包括红外线、雷达波,且其尺寸远小于红外线和雷达波波长,透过率较高,所以反射信号大大降低,起到隐身作用。例如纳米粒子氧化铝、氧化铁、氧化硅等对中红外波段具有良好的吸收特性;纳米级的硼化物、碳化物,包括纳米纤维,也能应用在隐身材料方面。金属、铁氧体等纳米粒子与聚合物形成的0—3型复合材料和多层结构的2—3型复合材料,能吸收和衰减电磁波和声波,减少反射和散射,这在电磁隐形和声隐形方面有重要的应用。

(3)光通讯材料。如聚酰亚胺/TiO₂纳米复合材料用作波导管^[28]。

(4)非线性光学材料。许多纳米无机粒子具有大的三阶非线性光学系数,如纳米PPV/SiO₂复合材料^[29]。

(5)光电材料。利用半导体聚合物和纳米粒子复合材料的光诱导电化学反应,可以制备光致变色材料,彩色显示材料等,例如Colvin等人^[30]利用PPV/CdSe纳米复合物的电致发光效应制备了发光二极管,发光的颜色取决于CdSe粒子的尺寸和所施加的光压,这种电压可调的光源已在显示器技术中有了很重要的应用。聚苯胺/TiO₂、WO₃、CdS纳米粒子构成光致变色体系,用于光记录^[31];MEH—PPV/纳米TiO₂制备固体高分子激光二极管等^[32,33]。

4.6 敏感性能

由于纳米粒子表面积大,表面活性高,对周围环境极其敏感,可广泛用作敏感材料。环境(温度、气氛、光、湿度等)的变化会引起纳米粒子电学、光学等

— 5 —

行为的变化,而且纳米粒子在基体中的聚集结构也会发生变化,引起粒子协同性能的变化,因此可望利用纳米粒子制成敏感度高的小型化、低能耗、多功能传感器。如气体传感器、红外线传感器、压电传感器、温度传感器和光传感器等。

4.7 耐摩擦磨损性能

由于纳米粉末可以渗入并填充到机器耐磨表面的微孔中,所以将耐磨和具有润滑作用的纳米粉末掺入油脂之中可用于机器防护,能降低噪声,大幅度提高机器的使用寿命。清华大学采用液晶聚合物与聚四氟乙烯通过原位复合技术制成高耐磨纳米复合材料^[34,35]。液晶聚合物的液晶微区在受热的情况下产生热迁移,形成微纤结构,微纤直径约 50 nm ~ 60 nm,微纤结构在冷却固化时被原位固定形成网状结构,并将聚四氟乙烯基体包络起来,与纯聚四氟乙烯相比其耐磨性提高了 100 多倍。

4.8 隔阻性能

一般的阻燃填料加入 PA6 都会在增强阻燃能力的同时降低力学性能。Gilman 等人^[36]制备了 5% PA6/粘土纳米复合材料,机械性能大大优于纯 PA6。经过测试其阻燃能力也获得很大提高。通过 TEM 观察 PA6/粘土呈复合层状结构,粘土层起到了绝热作用,而且阻止了 PA6 分解产物的放出,从而提高了 PA6 基体的阻燃性。在纳米 SiO₂ 粒子的表面包覆一层有机材料,使之具有亲水性,将它添加到密封胶中很快形成一种网络硅石结构,即提高了粘接效果,由于颗粒尺寸小,更增加了胶的密封性。聚合物/无机物插层型纳米复合材料的隔阻性能比纯聚合物和一般共混物都有显著提高^[11]。研究表明,粘土含量仅占 2% 就能使隔阻性能提高一倍。主要是由于均匀地分散在聚合物基体中的无机物层阻挡了水气分子的通过,水气分子必须绕过无机物层,沿曲折的通道通过聚合物/无机物插层型纳米复合材料。美国康耐尔大学,日本宇部工业集团与丰田中央研究所等都在重点关注此特性开发包装材料。

5 结语

聚合物/纳米复合材料作为一种新型材料,在力学、光学、电学、磁学、热学等领域表现出广泛的应用前景,需要人们对其进行更深入的研究。一方面是对纳米体系基本理论的研究,发现新现象、新效应,开拓纳米材料的应用前景;另一方面是通过纳米合

成,纳米添加对传统材料进行改性,开发新型的纳米材料,扩大纳米材料的应用领域。总之,聚合物/纳米复合材料必将在国防、工业、民用等重要领域显示出它的巨大魅力。

参考文献

- 1 Calvert P. Materials science-rough guide to the nanoworld. *Nature*, 1996; 383 (6 598): 300, 301
- 2 Giannelis E P. A new strategy for synthesizing polymer-ceramic nanocomposites. *JOM - J MIN MET MAT S*, 1992; 44 (3): 28 ~ 30
- 3 Judeinstein P, Sanchez C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multi-disciplinarity. *J. Mater. Chem.*, 1996; 6 (4): 511 ~ 525
- 4 Xu T, Zhang Z J, Zhao J Z et al. Study on the structure of surface-modified MoS₂ nanoparticles. *Mater. Res. Bull.*, 1996; 31 (4): 345 ~ 349
- 5 张立德,牟季美著. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 61
- 6 Chen Xiaohu et al. Insitu. synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels. *Adv. Mater.*, 1994; (6): 481
- 7 熊传溪,闻狄江,皮正杰. 超微细 Al₂O₃ 增韧增强聚苯乙烯的研究. *高分子材料科学与工程*, 1994; (4): 69 ~ 72
- 8 Usuki A, Kojima Y et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 1993; (8): 1 179 ~ 1 184
- 9 Jimenez G, Ogata N, Kawai H et al. Structure and thermal/mechanical properties of poly (epsilon-caprolactone)-clay blend. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997; 64 (11): 2 211 ~ 2 220
- 10 Wu J H, Lerner M M. Structural thermal and electrical characterization of layered nanocomposites derived from na-montmorillonite and polyethers. *Chem. Mater.*, 1993; 5 (6): 835 ~ 838
- 11 Giannelis E P. Layered silicate-epoxy nanocomposites. *Adv. Mater.*, 1996; (8): 29
- 12 Vaia R A, Ishil H, Giannelis E P. Synthesis and properties of 2-dimensionnal nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, 1993; 5 (12): 1 694 ~ 1 696
- 13 Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W et al. New polymer electrolyte nanocomposites-melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates. *Adv. Mater.*, 1995; 7(2): 154 ~ 156
- 14 Shang S W, Williams J W, Soderholm K J M. Using the bond energy density to predict the reinforcing ability of a composites. *J. Mater. Sci.*, 1992; (27): 4 949 ~ 4 954
- 15 宋国君,舒文艺. 聚合物基纳米复合材料. *材料导报*, 1996; (4): 59 ~ 60

- 16 Beaudry C L, Klein L C. Sol-gel process of silica/poly (vinyl acetate) nanocomposites. *Polymers and Polymer Composite*, 1995;(3):431~432
- 17 Toki M, Chow T Y, Ohnaka T et al. Structure of poly (vinylpyrrolidone)-silica hybrid. *Polym. Bull.*, 1992;29 (6):653~660
- 18 苏育志, 龚克成. 纳米结构材料的模板合成方法. *材料科学与工程*, 1999;(4): 17~21
- 19 伊藤征司郎. 超微粒子を作る. *表面*, 1987;(25): 562~569
- 20 黄锐, 徐伟平. SiC/Si₃N₄ 纳米粒子增强增韧低密度聚乙烯性能研究. *塑料工业*, 1997;(3): 106~110
- 21 赵竹第, 高宗明, 漆宗能等. 苯乙烯-马来酸酐共聚物/聚硅氧烷纳米尺度复合材料的研究. *高分子学报*, 1996;(2): 228~233
- 22 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面结构. *高分子材料科学与工程*, 1998;(2): 12~15
- 23 陈夕, 黄丽, 徐定宇. 纳米材料的进展及其在塑料中的应用. *国外塑料*, 1995;(3): 5~12
- 24 Mayer A B R, Mark J E. Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers as tailored catalyst systems. *Colloid Polym. Sci.*, 1997;275 (4): 333~340
- 25 Mayer A B R, Mark J E. Polymer-protected, colloidal platinum nanocatalysts. *Polym. Bull.*, 1996,37 (5): 683~690
- 26 Hidefumi Hirai, Michitaka Ohtaki, Makoto Komiyama. *Chemistry letters*. 1986: 269
- 27 Ziolo R F, Giannelis E P, Weinstein B A et al. Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline gamma-Fe₂O₃ a new optically transparent magnetic material. *Science*, 1992;257 (5 067): 219~223
- 28 Yoshida M Y, Lal M, Deepak Kumar N, Prasad P N et al. TiO₂ nano-particle-dispersed polyimide composite optical waveguide materials through reverse micelles. *J. Mater. Sci.*, 1997;32 (15): 4 047~4 051
- 29 Wung C J, Pang Y, Prasad P N, Kasasz F E et al. Poly (para-phenylene vinylene) silica composite-a novel sol-gel processed nonlinear optical material for optical wave-guides. *Polymer*, 1991;32 (4): 605~608
- 30 Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semi-conducting polymer. *Nature*, 1994; 370 (6 488): 354~357
- 31 Hiroshi Yoneyama. Wpiting with light on polyaniline films. *Adv. Mater.*, 1993;5 (5): 394~396
- 32 Lawandy N M, Balachandran R M, Gomes A S L, Sauvain E et al. Laser action in strongly scattering media. *Nature*, 1994;368 (6 470): 436~438
- 33 Schwartz Benjamin J, Fumitomo Hide, Diaz-Garcia Maria A, Heeger Alan J. In: *Polymeric Materials Science and Engineering*. Fall Meeting ORLANDO, FLORIDA, 1996;(75): 451
- 34 赵安赤. 液晶聚合物及原位复合技术在塑料改性中的应用. *塑料*, 1995;(4): 1~9
- 35 赵安赤. 液晶聚合物/氟塑料合金耐磨机理研究. *塑料*, 1997;(2): 8~15
- 36 Gillman J W, Kashiwagi T, Lichtenhan J D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach. *SAMPE J.*, 1997;33 (4):40~46

(编辑 任涛)

高温材料熔点测定

本成果研制的测定装置由高频感应加热设备、熔点炉、光学高温计、真空机组等组成。可以用于测量 3 000℃ 以下高温材料的熔点。感应加热设备的功率为 15 kW, 工作频率为 300 kHz~500 kHz; 熔点炉内装有涡流集中器, 它改变感应圈内磁力线的分布, 使发热体和感应线圈很好的耦合, 所测样品便可快速升温, 炉内的真空度不低于 5.332×10^{-3} Pa。发热体架于涡流集中器内孔中间, 与涡流集中器感应而发热, 加热内部坩埚, 坩埚内放置待测样品。在样品坩埚上钻出黑体洞, 当熔化发生时, 黑体洞消失, 此时用光学高温计测得的样品温度便是该样品的熔点。

· 李连清 ·