

纳米材料改性塑料的研究进展

孙向民^{1,2} 汪 信¹ 杨绪杰¹

(1. 南京理工大学, 南京 210094; 2. 山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要 综述了国内外纳米材料改性塑料的最新进展,介绍了无机纳米材料改性塑料常见的制备方法、制备的关键技术及纳米材料改性塑料的性能特点与表征方法。无机纳米材料改性塑料具有优异的物理力学性能、热稳定性、电性能及加工性能,在许多领域具有广阔的应用前景。

关键词 纳米粒子 塑料 纳米复合材料 改性 表征 应用

纳米材料是颗粒尺寸小于 100 nm 的超细材料。它具有小尺寸效应、大比表面积效应、体积效应和量子隧道效应^[1],这些效应使其某些性质会发生质的变化,呈现与物质宏观状态下差异很大的特性,用纳米粒子改性的复合材料如金属/金属、陶瓷/陶瓷、金属/陶瓷、有机聚合物/无机纳米粒子、聚合物/有机纳米粒子、有机陶瓷等在光学、热学、电学、磁学、力学及化学等方面发生巨大的变化^[2]。纳米材料的应用为聚合物材料的改性开辟了一条新的途径,也为设计、制备高性能、多功能塑料奠定了基础。

1 纳米材料改性塑料常见的制备方法

1.1 插层法

插层法是采用层状无机物(如粘土、云母、石墨、层状金属氧化物等)作为无机相,将有机相单体插入到无机相的层间进行原位聚合或将聚合物直接插入层间形成复合材料的方法^[3]。根据插层形式不同又可分为以下几种方法:①插层聚合法 即先将有机单体嵌入到无机相片层中,再在热、光、引发剂等作用下进行聚合获得纳米复合材料。该方法的本质是插层和原位聚合的结合。聚合反应可使片层间距扩大甚至解离,使层状填料在聚合物基体中达到纳米尺寸分散,这样不仅大大增加了两者之间的界面面积,而且同时无机相与聚合物之间形成强的化学键,从而使材料的性能得到明显提高。美国康奈尔大学、密歇根大学、中国科学院化学研究所等^[4]在这方面做了大量的研究工作,成功研制了以聚酰胺(PA6、PA66)、聚酯(PET、PBT)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氨酯(PUR)等为基材的一系列纳米复合材料,并实现了部分纳米复合材料的工业化生产。②溶液插层法 即在溶液或乳液中借助溶剂将聚合物嵌入到无机片层间,然后再除去溶剂制得纳米复合材料。该方法的关键是寻找合适的单体和相容的聚合物-粘土-溶剂体系,由于用该方法制备纳米复合材料要除去大量的溶剂,且不易回收,所以对环境保护不利。③熔体插层法 即将聚合物加热至高于其软化温度,在静止条件或剪切力作用下直接插层进入无机片层间形成纳米复合材料。该法不需要溶剂,适合大多数聚合物。

试验结果表明^[5],插层聚合法、溶液插层法、熔体插层法所得到的纳米复合材料具有相同或相似的结构和性能。近

年来具有不需要溶剂、制备工艺简单、材料来源丰富、价格低廉、对环境无污染等优点的熔体插层法已引起人们的极大兴趣。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将烷氧金属化合物或金属盐等前驱物(水溶性盐或油溶性醇盐)溶于水或有机溶剂中形成均质溶液,溶质发生水解反应生成纳米级粒子并形成溶胶,再与聚合物缩聚形成三维网状结构的凝胶,经干燥除去低分子物以制备纳米复合材料的方法^[6]。该方法根据制备方法的不同又可细分为以下几种方式:①将前驱物溶于聚合物溶液中,在催化作用下前驱物水解成半互穿网络,再形成溶胶、凝胶。②将前驱物和单体溶解在溶剂中,使前驱物水解和单体聚合同时进行,聚合物靠原位生成而嵌入无机物网络中。③在聚合物或单体中引入能与无机组分形成化学键的基团,增加有机与无机组分之间的相互作用。目前,前驱化合物主要为硅酸酯类化合物,其它还有 Al、Ti、Zr、V 和 Mo 等的烷氧化合物。

溶胶-凝胶法制备纳米复合材料的特点^[7]是:无机、有机分子有选择地掺杂,两相分散均匀;可通过控制反应条件、有机与无机组分的比例,使制备的纳米复合材料从无机物改性的塑料转变到有机物改性的无机材料;工艺过程温度低,材料纯度高,有机相与无机相可以分子间作用力、共价键结合,甚至因聚合物交联而形成互穿网络。但该法也存在许多缺陷,主要问题在于:凝胶干燥过程中,由于溶剂等低分子物的挥发,常常导致材料收缩影响力学性能;前驱物价格昂贵且有毒;无机组分局限于 SiO₂ 和 TiO₂;因找不到合适的溶剂,制备 PS、PE、PP 等常见品种的纳米材料改性塑料困难。尽管如此,该法仍是目前应用较广,且是制备纳米复合材料较完善的方法之一。

1.3 共混法

共混法也叫直接生成法,它是制备聚合物/无机粒子纳米复合材料的方法中应用较广的一种,也是制备纳米复合材料最简单的方法,适合各种形态的纳米粒子^[8]。它首先合成出各种形状的纳米粒子,然后通过各种方式将其与有机聚合

物混合。此法按共混方式可分为溶液共混法、乳液共混法、熔融共混法和机械共混法。因为此法是直接将纳米粒子与聚合物材料共混,所以在利用此法制备纳米复合材料时,首先要解决纳米粒子的团聚问题,使干态纳米粒子均匀分散在体系中。由于无机纳米粒子具有亲水的强极性表面,而且表面能极大,很容易团聚成几百纳米甚至微米尺寸,从而丧失纳米粒子特有的功能和作用。虽然通过一定的物理方法如超声波分散法、机械搅拌分散法可将纳米粒子大的团聚体打开展形成较小的团聚体或纳米粒子,但不能完全使之稳定或避免团聚。因此在加入聚合物材料前必须对纳米粒子进行表面处理以降低表面能。目前常采用表面覆盖改性、局部活性改性、外膜层改性、机械化学改性等几种处理方法。常用的改性剂有柠檬酸钠、十二硫醇等。

共混法的特点^[9]是工艺简单、合成分步进行、粒子的形态及尺寸大小可以控制,通过控制条件可获得窄分布、高分散、小微粒的纳米复合材料。其关键技术是控制纳米粒子以纳米尺寸均匀分散在聚合物基体中。

1.4 原位聚合法

原位聚合法是先使纳米粒子在单体中均匀分散,然后在一定的条件下进行聚合反应,形成纳米复合材料的方法。这一方法的特点是纳米粒子在聚合物中分散均匀,纳米粒子的纳米特性不受损害,同时一次聚合成型,不需要热加工,避免了热降解,保证了整个基体各种性能的稳定。应用该方法已成功地研制了许多聚合物/纳米粒子复合材料,如 PMMA/SiO₂、PS/Al₂O₃ 等。

目前这一技术大多用在功能复合材料的制备中。人们在研究乙烯、丙烯、氯乙烯中加入纳米粒子进行原位聚合方面做了许多工作,我国在将纳米碳酸钙用于氯乙烯的原位聚合方面已取得较好的结果,目前正逐步实现工业化应用。

1.5 LB 制膜法

LB 制膜法是利用具有疏水端的两亲性分子在气-液(一般为水溶液)界面的定向性质,在侧向施加一定压力(大于几十个大气压)的条件下,形成分子的紧密定向排列的单分子膜,从而制备纳米微粒与超薄的有机膜形成无机、有机层交替复合材料的方法^[10]。LB 制膜技术主要采用以下两种方法^[11]:一是利用含金属离子的 LB 膜,通过与 H₂S 等进行化学反应获得无机-有机交替膜结构;二是已制备纳米粒子的 LB 组装。前者能制备的材料较少,无机相多为金属硫化物,而后者较有前途。利用 LB 技术可以实现单层内分子的紧密堆积及多层(可达几百层)的有序排列,也能实现有机薄膜的功能化,且可以通过改变 LB 膜的成膜材料、纳米粒子的种类及制备条件来改变材料的光电特性。

LB 技术的缺点是 LB 膜中单层与基板、层与层之间较弱的范氏作用力使该膜的热、力学性能较低,限制了 LB 技术的应用。

1.6 分子自组装法

分子自组装(MSA)法是利用阴阳离子的静电作用为驱

动力制备单层和多层有序膜的方法^[12]。在 MSA 膜中,单层与基板及层与层之间极强的静电作用使该膜的热、力学稳定性较 LB 膜有极大提高。同时由于该方法操作简单,且膜的厚度可以很方便地控制,现已成为材料的研究热点之一。1983 年 Netzer 首次用自组合法在处理过的硅板上以 CH₂=CH(CH₂)₁₄SiCl₃为原料制备了多层硅氧烷薄膜^[13]。经过近 20 年的不断研究和探索,这种技术已日趋完善,并在实际中得到了广泛的应用。目前,利用 MSA 法,已成功合成了各种类型的聚合物纳米复合膜,如聚苯乙炔(PPV)/CdSe 多层复合薄膜等。

2 纳米材料改性塑料的性能特点

纳米材料改性塑料的方法很多,改性后的塑料形式也有多种,但总的来看,纳米材料改性塑料与相应的常规增强塑料相比具有优异的物理力学性能、热稳定性、电性能及优异的加工性能^[14]。

2.1 强度高和耐热性好

塑料中添加少量的纳米粒子使有机物基体与无机物分散相在纳米尺寸上复合,所得的纳米材料改性塑料能够将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、可加工性及介电性完美地结合起来。例如含 3%~5% 粘土的纳米材料改性塑料,其刚性、强度、耐热性等与常规玻纤或矿物增强的复合材料(质量分数一般在 30% 左右或更高)性能相当。而且,纳米材料改性塑料的相对密度较低,比强度和比模量高又不损失其冲击强度,能够有效地使制品减重,方便运输。

2.2 高阻隔及自熄灭性

以聚合物/硅酸盐纳米复合材料为例,由于聚合物基体与粘土片层的良好结合,通过控制纳米硅酸盐片层的平面取向,可使改性后的塑料制品表现出良好的气体(包括水蒸气)阻隔性^[15]。例如在聚酰亚胺(PI)/蒙脱土纳米复合材料中,当加入的蒙脱土为 2% 时,其氧气透过率为纯 PI 的 1/2,水蒸气的透过率降低了 1/3 以上^[16]。此外,有些纳米材料改性塑料还具有很高的自熄性,是理想的阻燃材料,如 J. Gillman 等研究的 PA6/粘土纳米复合材料,当粘土含量为 5% 时,其热量峰值(评价材料火灾安全性的关键因素)与纯 PA6 相比可以下降 50% 以上^[17]。其原因可能是无机粘土层起到绝热作用,阻止 PA6 分解产物放出,从而提高了 PA6 基体的阻燃性。

2.3 优异的电性能

众所周知,高分子聚合物材料导电性很差。这一点阻碍了高分子材料在许多领域中的应用。纳米材料的开发应用,使得高分子材料的导电性能得到了很大的改善。如将高介电性能的纳米陶瓷材料(TiO₂、SrTiO₃)分散到 PS、PVC 中,可以得到具有较低的介电损耗角正切和在高频下仍能保持较高介电常数的复合材料^[20]。

2.4 优异的自清洁、杀菌、除异味功能

抗菌材料是近年来人们研究的热点。最先研究使用的

抗菌材料一般为有机锡、酸、酚等化学物质合成的有机抗菌材料,这种抗菌材料的缺点是安全性、化学稳定性差,药效期短,高温下易分解出有毒物质。纳米材料在这方面的应用,为抗菌材料的发展开辟了一条崭新的途径。将纳米材料添加到塑料中,制成的纳米材料改性塑料在自清洁、杀菌、除异味等方面表现出不同寻常的特殊功效,这一点引起了人们的广泛关注并已得到应用。如魏丽乔研制的纳米材料改性抗菌塑料具有很好的抗菌作用^[21]。又如用纳米材料改性的抗菌塑料可制成具有除菌消毒功能的洗衣机,以及具有自清洁、杀菌、除异味功能的电冰箱等。随着纳米材料的不断开发,这一方面的应用会更加完善和广泛。

2.5 优良的加工性能

由于纳米材料改性塑料是将纳米尺寸的填料分散到有机聚合物基体中而成的新型塑料,其熔体强度高、粘度低、结晶速度快,具有优良的加工性能^[18]。如 PA6 纳米复合材料可广泛应用于注塑制品、薄膜、单纤维纺丝制品及造粒、混炼复配等^[19]。又如超高分子量聚乙烯纳米复合材料,解决了超高分子量聚乙烯不易加工的难题。

3 纳米材料改性塑料的结构表征方法

纳米材料改性塑料的性能与纳米粒子在聚合物基体中的分散水平有着密切的关系。由于纳米材料的尺寸效应、大的比表面积及强的界面相互作用,使得纳米粒子间的自聚作用非常显著,所以一般加入到聚合物基体中的纳米材料很难达到纳米分散水平,而只是属于微观复合材料,很难使基体材料的性能得到质的改变。所以采用何种分析表征方法对纳米材料改性塑料的结构和纳米粒子的分布情况进行分析表征,找出纳米粒子的加入量及加入形式与纳米材料性能的关系,对纳米材料改性塑料的开发研究非常重要。目前,一般采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、超细粒度分析仪(TSM)观察分析纳米粒子的分散情况;采用广角X射线衍射(WAXD)、差示扫描量热法(DSC)、小角激光散射(SALS)等分析方法研究纳米复合材料的结晶行为。

白杵有光等^[22]将 ϵ -己内酰胺在十二烷基氨基酸蒙脱土中插层聚合,制得PA6/粘土复合材料NCH;并用常规共混方法制备了PA6/粘土复合材料NCC。由XRD测定了NCH中蒙脱土含量与粘土层间距离的关系。结果表明,粘土层间距随着聚合时单体含量的增加而增加,而NCC中粘土片层间距几乎不随蒙脱土含量变化而改变。可以认为在NCH中粘土片层被聚合物分子链撑开,并以纳米尺寸分散在PA6基体中,形成纳米复合材料。

M. Takixawa 等^[23]采用TEM、AFM等观测蒙脱土片层在PA6基体中的分散状况,发现蒙脱土片层均匀分散在PA6基体中,其片层厚度仅为10~50 nm,达到纳米尺寸的分散,形成聚合物基粘土纳米复合材料。李强^[24]利用WAXD分

析了原位聚合方法制备的PA6/蒙脱土纳米复合材料的晶型变化情况,试验发现,蒙脱土的引入对PA6的晶型有很大影响,蒙脱土在PA6结晶过程中起到了异相成核作用,具有促进 γ 晶型生长的作用。

4 结语

纳米材料改性塑料是一种全新的高技术新材料,它可以由纳米粒子与基体聚合物通过不同的复合方法制得;但同样的材料由于制备方法不同可以得到不同性能的改性塑料,所以选取合适的制备方法对纳米材料改性塑料的性能非常重要。同时,纳米粒子在聚合物中的分散状态也是影响材料性能的关键因素。

目前,纳米材料改性塑料的研究仍处于初始阶段,制备方法、测试方法、分析表征方法都不是很完善,特别是纳米粒子与聚合物界面及微观结构的表征、结构与最终产品性能的关系等都有待继续深入研究。只有在理论上分析研究透彻,才能为这种新型功能材料的应用开发打下坚实的基础,使更多的纳米材料改性塑料由实验室转向工业化。

随着人们对纳米材料改性塑料的组成、制备、结构与性能的不断深入研究,纳米材料改性塑料作为一种新兴的功能材料,在科技高度发展的今天一定能够发挥其巨大的作用,成为材料领域的奇葩。

参考文献

- 1 林鸿溢.材料导报,1992(6):42
- 2 严东生.无机材料学报,1995,10(1):1
- 3 陈夕,等.国外塑料,1995(3):5
- 4 Shang S W, et al. J Mat Sci, 1994(29):2406
- 5 Kojima Y, et al. Appl Polym Sci, 1994(51):683
- 6 Vaia R V, et al. Chem Mater, 1995(5):1694
- 7 Novak B M. Adv Mater, 1993,5(6):422
- 8 奇云.现代化工,1993(8):38
- 9 张立德,等.纳米材料科学.沈阳:辽宁科技出版社,1994.
- 10 严东生,等.材料新星—纳米材料科学.长沙:湖南科学技术出版社,1997.
- 11 李毕忠.化工商品科技,1999,22(2):10
- 12 Kypriandin T, et al. J Phys Chem, 1994(98):8992
- 13 Nakamura H, et al. Appl Phys, 1996,79(8):15
- 14 Eli. Polymer, 1997,38(15):3855
- 15 Morikawa A, et al. Polym J, 1992,24(1):107
- 16 Morikawa A, et al. J Mater Chem, 1992,2:679
- 17 Lan T. Proc ACS Div Polym Mater Sci Eng(PMSE), 1994,71:527
- 18 Suzuki M, et al. Am Ceram Soc, 1993,78(1):83
- 19 Kwon H W. IEEE Trans Magn, 1996,32(5):4398
- 20 Higuchi M, et al. J Mat Sci, 1992,27:5795
- 21 魏丽乔,等.第二届中国抗菌材料发展大会论文集,北京,2002.
- 22 白杵有光,等.プラスチック,1995,46(9):31
- 23 Takixawa M, et al. Chem Phys Lett, 1999,302:146
- 24 Liu C, et al. Science, 1999,286:1127

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE PLASTICS MODIFIED WITH NANOMATERIAL

Sun Xiangmin^{1,2}, Wang Xin², Yang Xujie²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Shandong Non-metallic Materials Institute, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Some new advance in the research of the plastics modified with nanomaterial at home and abroad was introduced. some preparation processes, materials behaviors and characterizations of several types of nanocomposites were reviewed. The nanocomposite possesses good mechanical properties, thermal resistance, electric properties and good processability, and will be extensively applied in future.

KEYWORDS nanoparticle, plastics, nanocomposite, modification, characterization, application

法推出车用 PA6/ABS 新合金

法国罗地亚工程塑料公司最近新推出了一种高度相容的注塑级 PA6/ABS 合金,牌号 TechnyLALloy,以标准或新一代 PA6 为连续母体树脂,ABS 为改性剂。合金兼有结晶型树脂和无定型树脂性能,适用于汽车内饰件、消费品、家用电器外壳、运动器具、家具、玩具等。

此次开发成功得益于高性能的相容剂,其中 ABS 的作用是使制品外观好,易着色,而 PA6 使材料具有良好的耐热性、耐化学药品性和力学性能。这种新型合金的密度低,可取代 PC/ABS、PC/PBT 和线型 PC 在某些领域的应用。另外,它的加工流动性好,而且具有良好的噪声阻尼性。该合金共有 4 个牌号: KC216、KC226、KC241、KC256。前两个牌

号是未改性牌号,分别含 10% 和 15% 的玻纤。用 KC216 替代 PC/ABS 做汽车仪表板可减重 6%,而且加工更容易,还能提高制品的耐化学药品性和耐热性。(毅佳)

功能性聚苯乙烯新品种研制成功

青岛科技大学与齐鲁石化公司通过可控自由基聚合合法联合开发了功能性聚苯乙烯新品种。可控自由基聚合合法开发功能性聚苯乙烯新品种属新材料合成技术,该技术在纳米凝胶微球作橡胶加工性能改性剂、高档核壳型微胶涂料和刚性粒子增韧改性剂的应用方面取得了突破,提高并赋予了聚苯乙烯新的性能和功能,开辟了新的应用领域,可使之用于制备高档涂料、油墨、橡胶加工和塑料增韧改性,并在染料、生物化学、医学等众多领域有广阔的应用前景。(笠)

广州番禺光耀星瀚塑料有限公司

广州番禺光耀星瀚塑料有限公司、广州番禺光耀塑料有限公司同出一脉,分别位于广州南沙和番禺大石;是集研究、开发、生产为一体的塑料专业生产厂家。公司产品主要有两大类:1. 改性工程塑料(主要进行阻燃、增强、增韧、耐候等方面的改性,应用于汽车、通讯、家电、家具、仪器仪表等领域);2. 电缆料(有聚烯烃化学交联绝缘料及屏蔽料、聚乙烯电缆护套料、聚乙烯硅烷交联电缆料及管材料、聚氯乙烯电缆料、低烟无卤阻燃电缆料等)。年总生产能力约 4 万吨。

公司技术力量雄厚,拥有一支以高级工程师/博士领衔、经验丰富的技术开发队伍;并与华南理工大学、上海电缆研究所等科研院所密切合作,紧跟材料技术的发展方向。公司先后被授予民营科技企业、广州市高新技术企业等荣誉。

公司质量管理体系通过 ISO 9001 国际认证,部分改性工程塑料产品(ABS、HIPS、PA6、PBT、PP 等)通过美国 UL 认证(认证号 E 237153)。

公司不断发展壮大,诚邀国内外各路精英加盟;天高任鸟飞!

诚 聘

在改性工程塑料市场营销、产品开发或技术支持方面有独到见解的专业人士(有两年以上相关工作经验、高分子及相关专业本科以上学历人士优先录用)

有意者请将个人简历邮寄或传真本公司,合则约见。

地址: 广州番禺南沙西部工业区

邮编: 511458

传真: 020 - 84980096

电话: 020 - 84981855