

聚合物基纳米复合材料的制备研究进展

张 蒙 徐 阳*

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122)

摘 要 概述了聚合物基纳米复合材料的制备方法及最新的研究成果,着重介绍了新型纳米材料碳管和石墨烯在制备聚合物基复合材料中的性能特点和应用。针对目前聚合物基纳米复合材料的制备及应用状况,对纳米复合材料未来的发展趋势进行了展望。

关键词 聚合物基纳米复合材料,碳纳米管,石墨烯

Preparation and research progress of polymer-based nanocomposite

Zhang Meng Xu Yang

(Key Laboratory of Eco-Textiles(Jiangnan University),Ministry of Education,Wuxi 214122)

Abstract The present status of research and technological development in the field of polymer-based nanocomposites preparation were reviewed.The characteristic and applications of carbon nanotubes and graphene were emphatically introduced.According to the preparation and application status of nanocomposites in present,the future development trend of this filed was prospected.

Key words polymer-based material nanocomposite,carbon nanotube,graphene

随着科学技术的不断发展,多元材料复合化已经成为当今新材料领域的发展趋势之一。在过去的十几年里,随着各种精密仪器的不断发展,纳米科学也取得了飞速的发展^[1]。纳米材料是纳米科学研究的基础,由于纳米材料的尺寸效应,使其在物理化学和生物医药等领域都表现出了极大的应用潜力。自 1984 年纳米复合材料的概念提出后^[2],接着是富勒烯的发现、原子力显微镜的发明以及碳纳米管(CNTs)的制造,纳米技术日益成熟,纳米复合材料的研究也吸引了国内外科研工作者的注意^[3]。聚合物基纳米复合材料是指各种纳米单元与有机聚合物以各种方式复合而成的材料,由于聚合物和纳米粒子之间强的界面作用,使其在力、热、光、电等领域表现出比传统复合材料更为优异的性能^[4]。聚合物基纳米复合材料的研究一方面为聚合物的改性提供了新思路,另一方面也为复合材料的设计提供了更多的可能^[5]。笔者对聚合物基纳米复合材料的设计方法及应用领域进行了叙述,特别对新型纳米材料 CNTs 和石墨烯进行了叙述,并对其未来的发展趋势进行了展望。

1 聚合物基纳米复合材料的制备

1.1 共混法

共混法是制备聚合物/无机纳米粒子复合材料最常用的方法。它是将无机纳米微粒直接分散于聚合物基体中制得复合材料。常用的无机纳米粒子有 SiO₂、CaCO₃、TiO₂、Al₂O₃ 以及 Fe₃O₄ 等。

Avella 等^[6]通过熔融共混法制备了全同立构聚丙烯(IPP)/纳米 CaCO₃ 复合材料,研究了经过马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)和脂肪酸(FA)两种涂层剂处理的 CaCO₃ 纳米粒子对复合材料表面形貌、杨氏模量和透气性的影响。结果表明,相对 FA 涂层处理的 CaCO₃ 纳米粒子,经过 3%(wt,质量分数)的 MAPP 处理的 CaCO₃ 纳米粒子分散更加均匀,所得复合材料的杨氏模量更高,透气性好,用于食品包装材料更有助于食品的保鲜^[7]。

谢众等^[8]采用溶液共混的方法,以甲基磺酸(MSA)作为溶剂,将 PBO 和 TiO₂ 粒子分别溶于 MSA 中,然后按照不同 TiO₂ 质量分数把两个体系共混后经旋转涂膜进行复合,再经水洗去除 MSA,

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37 号)

作者简介:张蒙(1994-),女,硕士研究生,研究方向为功能纳米材料。

联系人:徐阳(1964-),男,教授,主要从事功能纺织品研究。

制得聚亚苯基苯并二噁唑(PBO)/纳米 TiO_2 复合材料。研究了超声功率和超声时间对 TiO_2 粒子在 MSA 基质中分散性的影响。结果表明,纳米 TiO_2 粒子和 PBO 基体通过物理作用连接成为复合整体,其热分解温度随 TiO_2 含量的增加而增高;当 TiO_2 /MSA 体系中超声功率为 250W,超声时间为 15min 时, TiO_2 粒子在 MSA 中的分散性最佳,所制备的 PBO/纳米 TiO_2 复合材料兼具纳米 TiO_2 粒子的紫外屏蔽性能,同时抗老化性能也得到了提高。

1.2 自组装技术

自组装技术是指分子及纳米颗粒等结构单元在平衡条件下,通过非共价键作用自发缔结成热力学上稳定的、结构上确定的、性能上特殊的聚集体的过程。这里的非共价键是指以氢键作用、静电作用、表面张力及毛细管力等为主要代表的自组装驱动作用^[9]。利用自组装技术可以制备出膜层间具有有序结构的二维或三维材料,实现大分子薄膜的光电磁以及生物等功能。

Zhang 等^[10]通过层层自组装的方式制得聚乙炔基吡咯烷酮(PVP)/(DEN-COOH)复合膜。测试结果证明 PVP 与 DEN-COOH 之间是通过氢键驱动的作用自发形成的确定结构。进一步研究发现,在一定条件下将复合膜中的 DEN-COOH 除去,可以获得具有微孔结构的薄膜,这为制备多微孔膜提供了一种新方法。

Zhang 等^[11]利用层层自组装的方式,选择 SiO_2 胶体粒子作为模板,表面吸附一层 PVP,然后再加入间甲酚醛树脂使二者之间形成氢键作用,自组装形成一层复合膜包覆在粒子表面,从而制备了具有三维空间结构的 PVP/间甲酚醛树脂微胶囊,最后再将模板胶体粒子去除即可得到三维结构的复合薄膜。根据这一原理,可将其用作药物缓释的载体,在生物医药领域具有潜在的应用价值。

1.3 插层复合法

插层复合法是制备聚合物基纳米复合材料的重要方法。它是将聚合物插入具有层状结构的无机物中,利用强外力作用使片层间距扩大产生分离,从而使聚合物和片层无机物以纳米尺度进行复合。根据插层复合的方式可分为溶液插层法、熔融插层法和插层聚合^[12]。溶液插层法利用有机溶剂溶解聚合物和分散无机物,插入后溶剂挥发形成复合;熔融插层法工艺较简单,将聚合物加热到熔点或玻璃化转变温度以上,在强剪切力的作用下使聚合物大分子链直接插入片层之间;插层聚合法是将催化剂引

入无机黏土层间,然后进行聚合形成纳米复合材料。以上三种方法各有特点,在实际应用过程中应该根据聚合物以及无机物的性质合理选择。

1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备超细材料的方法之一,从上世纪 80 年代就开始用于聚合物/无机纳米复合物的制备。它的原理是使用烷氧金属或金属盐等前驱物和有机聚合物的共溶剂,在聚合物存在的前提下,使共溶剂体系中的前驱物水解和缩合^[13],生成纳米级粒子并形成溶胶,溶胶经溶剂挥发或加热等处理转变为凝胶,从而得到聚合物基纳米复合材料。

Catauro 等^[14]通过溶胶-凝胶法在钛合金上涂覆了一层氧化锆(ZrO_2)/聚己内酯(PCL)薄膜。其制备过程是把丙醇锆($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)作为无机前驱体溶于乙醇/乙酰丙酮溶液中,将其与溶有 PCL 有机前驱体的三氯甲烷进行混合搅拌,形成均质溶液。体系反应 48h 后在钛基上进行溶胶涂层,最后在一定温度下经热处理蒸发溶剂形成 ZrO_2 /PCL 凝胶薄膜。对其表面形貌及生物性能进行研究的结果表明, ZrO_2 /PCL 凝胶薄膜表面形貌良好,经过 ZrO_2 /PCL 薄膜涂层后的钛合金具有更好的生物相容性,在医学领域方面具有重要应用。

1.5 辐射合成法

辐射合成指的是在电离辐射作用下单质及化合物的分子被射线电离和激发生成离子和自由基,引起化学反应,从而形成新的有机化合物的过程,这种方法适合于制备聚合物/纳米金属复合材料。它是将聚合物单体与金属盐在分子级别混合,在电离辐射作用下产生大量的自由基,从而引发单体的聚合以及金属离子的还原,所得复合产物即为聚合物/纳米金属复合材料。除金属粒子之外,其他纳米颗粒如硫化物、金属氧化物也可用此方法进行复合^[15]。

2 聚合物/CNTs 纳米复合材料

自从 1991 年 CNTs 被正式认识并命名以来,这种具有特殊性能的一维纳米材料就受到了广泛的关注。它是一种具有优异热力学、电学性能的材料,随着复合材料应用领域的不断扩大,CNTs 在增强导电以及化学方面具有重要的应用价值^[16]。近年来,随着聚合物基纳米复合材料的不断发展,聚合物/CNTs 复合材料的研究取得了一些成果^[17]。但是一方面由于 CNTs 的表面能大^[18-19],容易形成团聚出现分散不均匀的现象;另一方面,由于 CNTs 的取向度不易控制,作增强材料时不能达到最优水平,

所以在实际应用中仍然具有一定的局限性^[20-21]。

Ratnam 等^[22]通过共混法制备了 PVC/环氧天然橡胶 (ENR)/CNTs 复合材料,创新性的把 CNTs 用作增强材料复合 PVC/ENR,研究了复合体系的结构特征以及力学性能,并进一步研究了电子束辐照对复合材料性能的影响。结果表明,加入 2%(wt,质量分数)的 CNTs 会造成 PVC/ENR 共混体系拉伸强度的下降,这可能是由于 CNTs 在 PVC/ENR 共混基质分散不均造成的;而经过电子束辐照之后,PVC/ENR/CNTs 体系的力学性能有所提高,这是因为经电子束辐照后产生光交联,大大改善了 CNTs 在基质中的分散性,从而提高了其力学性能。

3 聚合物/石墨烯纳米复合材料

石墨烯是一种天然存在于自然界中的物质,但是难以剥离出片层结构。直到 2004 年 Novoselov 等^[23]在实验室里通过简单的机械剥离第一次制备出具有一层碳原子厚度的石墨烯之后,石墨烯在传感器、导电材料等方面展示了很好的应用前景^[24-25]。近年来,随着聚合物基纳米复合材料制备技术的日益进步和发展,人们将石墨烯应用于聚合物复合材料的加工过程中,制备出了很多性能优异的聚合物基石墨烯纳米复合材料。

Han 等^[26]通过熔融共混法制备了聚苯乙烯/石墨烯纳米复合材料,并对材料的结构和形貌以及可燃性进行了研究。结果表明,当石墨烯含量为 5%(wt,质量分数)时,复合体系的阻燃效果最好,最大放热率降低为纯聚苯乙烯的 50%。Zhao 等^[27]通过原位聚合法制备了聚苯胺/石墨烯/CNTs 复合材料。由于聚苯胺与石墨烯都是良好的导电材料,二者具有协同作用,与不含石墨烯的聚苯胺和聚苯胺/CNTs 相比具有更高的相对比电容,导电性能更好。同时,将 CNTs 和石墨烯两种纳米材料复合,可使整个材料体系的稳定性得到大大提高。

4 结语

纳米技术在复合材料方面的应用逐渐走向成熟。以聚合物为基体与各种纳米材料进行混合,可以取长补短获得优异的材料。随着石墨烯、CNTs 等新型纳米材料生产技术的不断进步,将其用作聚合物增强复合材料也更加普遍。但是由于纳米粒子的比表面能较大,在分散时容易出现不均匀,反而会对材料的性能造成影响。因此应该研究纳米粒子和

聚合物之间新的复合方法和使用新的活性剂,使复合材料的性能达到最优,进而不断扩大聚合物基纳米复合材料的应用领域。

参考文献

- [1] Nasir A, Kausar A, Younus A. Polymer/graphite nanocomposites; physical features, fabrication and current relevance [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(7): 750-770.
- [2] Hoffman D W, Roy R, Komarneni S. Diphasic xerogels, a new class of materials; phases in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67(7): 468-471.
- [3] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites; preparation, properties and uses of a new class of materials [J]. *Materials Science & Engineering R Reports*, 2000, 28(1/2): 1-63.
- [4] Nguyen T P. Polymer-based nanocomposites for organic optoelectronic devices. A review [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(4): 742-752.
- [5] Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites [J]. *Science*, 2007, 318(5847): 80-83.
- [6] Avella M, Cosco S, Lorenzo M L D, et al. iPP based nanocomposites filled with calcium carbonate nanoparticles; structure/properties relationships [J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 234(1): 156-162.
- [7] Avella M, Avolio R, Pace E D, et al. Polymer-based nanocomposites for food packaging applications [M]. Bagchi D, *Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences*. UK: Wiley-Blackwell, 2013: 212-226.
- [8] 谢众, 庄启昕, 毛晓阳, 等. 溶液共混法制备 TiO_2/PBO 纳米复合材料 [J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(3): 642-647.
- [9] Cai Z, Liu Y J, Teng J, et al. Fabrication of large domain crack-free colloidal crystal heterostructures with superposition bandgaps using hydrophobic polystyrene spheres [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10): 5562-5569.
- [10] Zhang H Y, Fu Y, Wang D, et al. Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer assembly of dendrimer and poly(4-vinylpyridine) and micropore formation by post-base treatment [J]. *Langmuir*, 2003, 19(20): 8497-8502.
- [11] Zhang Y, Guan Y, Yang S, et al. Fabrication of hollow capsules based on hydrogen bonding [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(10): 832-835.
- [12] 杨庆泉, 赵军锋, 李齐方. 物理插层复合在聚合物/蒙脱土纳米复合材料制备中的应用 [J]. *工程塑料应用*, 2004, 32(4): 71-73.
- [13] 葛建华, 王迎军, 郑裕东, 等. 溶胶-凝胶法在聚合物/无机纳米复合材料中的应用 [J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(3): 442-445.
- [14] Catauro M, Bollino F, Papale F. Preparation, characterization,

