

· 综述 ·

网络效应和界面效应对聚合物纳米复合物力学性能的影响

鞠维龙^{1,2} 姚 晔^{1,2} 苏允兰^{1,2*} 王笃金^{1,2}

(¹中国科学院化学研究所 中国科学院工程塑料重点实验室 北京分子科学国家研究中心 北京 100190)

(²中国科学院大学 北京 100049)

摘要: 由于聚合物纳米复合物在理论上能够完美结合无机纳米粒子与有机聚合物基体的双重优势,因而可以实现比传统高分子材料更加优异的光学、电学、力学等性能,从而广泛应用于各个工程领域。其中,力学性能是实现上述多功能化应用的基础。由于纳米粒子具备突出的刚性和比表面积,向聚合物基体中引入纳米粒子被认为是改善聚合物纳米复合物拉伸性能的有效方法。然而,复杂的影响因素导致至今尚未完整建立复合体系相互作用与拉伸性能之间的直接关系。本文从粒子-粒子相互作用和粒子-聚合物相互作用出发,系统总结了纳米粒子网络效应和界面效应等因素对聚合物纳米复合物拉伸强度与断裂伸长率(延展性)之间动态平衡的影响。旨在帮助研究者们加深对构效关系的理解,在主动构筑微观结构的基础上实现兼具高强度高延展性聚合物纳米复合物的制备。

关键词: 聚合物基纳米复合物; 纳米粒子网络效应; 界面效应; 拉伸性能

Effects of Network Structure and Interfacial Interaction on Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites

JU Wei-long^{1,2}, YAO Ye^{1,2}, SU Yun-lan^{1,2*}, WANG Du-jin^{1,2}

(¹Key Laboratory of Engineering Plastics, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Compared with traditional polymer materials, polymer nanocomposites (PNCs) show significant promise for combining the dual advantages of inorganic nanoparticles (NPs) and organic polymer matrices, which exhibit superior optical, electrical, and mechanical properties compared with traditional polymer materials. Consequently, PNCs have been utilized in a wide range of engineering fields. Among these properties, mechanical performance is the foundation for enabling multifunctional applications. Owing to their high stiffness and specific surface area, the incorporation of NPs is an effective method for enhancing the tensile properties of PNCs. However, the complex factors influencing these nanocomposites have hindered the establishment of a comprehensive direct relationship between intermolecular interactions and tensile performance. This review systematically summarizes the effect of nanoparticle networks and interfacial interactions on the dynamic balance between tensile strength and ductility in PNCs from the perspectives of particle-particle and particle-polymer interactions. By providing a deeper understanding of the structure-property relationships, this study aims to guide the rational design of microstructures for fabricating high-performance PNCs that simultaneously possess both high strength and high ductility.

Keywords: Polymer nanocomposite; Nanoparticle network effect; Interfacial interaction; Tensile property

2025-12-09 收稿, 2026-01-22 录用, 2026-03-11 网络出版

* 通信联系人: 苏允兰, E-mail: ylsu@iccas.ac.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.361

引用:鞠维龙,姚晔,苏允兰,王笃金.网络效应和界面效应对聚合物纳米复合物力学性能的影响.高分子通报, 2026, 39(4), 545-558.

Citation: Ju, W. L.; Yao, Y.; Su, Y. L.; Wang, D. J. Effects of network structure and interfacial interaction on mechanical properties of polymer nanocomposites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(4), 545-558.

日新月异的科技发展给传统材料行业带来了前所未有的挑战与机遇,单一品类的复合材料因存在明显的性能局限性难以满足现代工业对材料日益多元化的应用需求。在此背景下,为突破性能瓶颈、拓展应用边界,聚合物纳米复合物受到学术界和工业界的重点关注并呈现出蓬勃发展的态势。通常,当填料至少有一维尺度在1~100 nm范围内的复合材料被归类于纳米复合材料。理论上,该类材料能够完美结合无机纳米粒子和有机聚合物基体的双重优势,实现热稳定^[1,2]、电磁^[3,4]、阻燃^[5]、光学^[6]、气体阻隔^[7,8]等性能的跨越式提升。因而,设计并制备高性能化、多功能化的聚合物纳米复合物成为交通、医疗、包装等领域的热点课题。

由于纳米粒子的刚性和比表面积等性能十分突出^[9],引入聚合物基体后将纳米复合物的拉伸强度、模量和断裂伸长率(延展性)等宏观力学性能产生直观而显著的影响^[10,11],这也是前文所述各种功能化应用的基础。在聚合物纳米复合物力学性能的研究领域中,强度和延展性之间存在一种此消彼长的竞争关系^[12]。传统理论主要聚焦于纳米粒子的刚性效应和团聚体结构对材料拉伸强度的增强作用^[13],往往忽视了随着粒子含量的增加,延展性通常会显著降低的问题,这严重限制了聚合物纳米复合物在超强高延展性应用场景中的发展。鉴于实现聚合物纳米复合物超强高延展性改性的迫切需求及影响因素的复杂性,本文系统梳理了纳米粒子的形貌、分散状态和粒子含量等粒子-粒子相互作用以及氢键、相容剂、偶联剂改性、接枝分子链长和接枝密度等粒子-聚合物相互作用对聚合物纳米复合物拉伸性能的影响规律^[14,15],旨在综合评估各参数在协调强度与延展性等方面发挥的作用,深化对纳米粒子网络效应和界面效应在应力场下改善分散、传递载荷、耗散能量、诱导银纹等机制的理解,进而通过微观结构的精准设计与调控,为制备兼具高强度与高延展性的聚合物纳米复合物提供理论依据。

1 粒子-粒子相互作用

粒子-粒子相互作用主要包括范德华力、静电、空间位阻/聚合物桥联以及氢键作用等,是决定聚合物纳米复合物中纳米粒子分散状态的关键因素,同时也是形成三维纳米粒子网络结构的基础。具有不同形貌的纳米粒子在聚合物基体中会自发形成不同的分散状态并随粒子含量的增加在体系中通过粒子-粒子聚集体的直接接触^[16,17]、纳米粒子表面聚合物玻璃化层的逾渗^[18]或聚合物接枝纳米粒子表面接枝分子链间的缠结^[19,20]等方式形成网络结构,此时对应的纳米粒子含量称为逾渗阈值。一般情况下,纳米复合物的逾渗阈值越低,表明该类纳米粒子越易形成网络结构,纳米复合物的力学性能增幅预计更高。逾渗网络结构的形成是当前增强纳米复合物力学性能的主流手段。借助流变学的线性频率扫描可以准确地测定体系的逾渗阈值,配合透射电子显微镜(TEM)、小角X射线散射(SAXS)或小角中子散射(SANS)等方法对纳米粒子分散状态的表征结果^[21-23],可以在纳米复合物的粒子-粒子相互作用和宏观力学性能间建立起直接的关联。

1.1 纳米粒子的形貌与尺寸等因素的影响

纳米粒子根据在三维空间的尺度大小可大致划分为3类:如果只有一个维度在纳米尺度为一维纳米粒子,如纳米纤维、碳纳米管^[24,25];如果只有2个维度在纳米尺度为二维纳米粒子,如层状硅酸盐、氧化石墨烯等^[26,27];如果3个维度在纳米尺度为三维纳米粒子,如二氧化硅、二氧化钛^[28-30]。纳米粒子的尺寸和形貌等因素会对聚合物纳米复合物的拉伸性能产生不同程度的影响。首先是一维纳米粒子,该类纳米粒子的显著特征为较大的长径比。Patterson等^[31]的研究结果表明,芳纶纳米纤维的大长径比使其能够分散于聚合物基体中并形成机械互锁(mechanical interlocking)结构,导致该类纳米复合材料的拉伸强度提高28%、断裂伸长率提高10%。Yildirim等^[32]采用

掺杂多壁碳纳米管的聚乙烯醇纳米纤维作为增强相,对环氧树脂基体进行改性,在1 wt%粒子含量下实现拉伸强度提升23%。扫描电子显微镜(SEM)结果表明,纳米纤维桥联与拔出效应的共同作用导致环氧树脂的断裂机制由脆性断裂转变为韧性断裂,断裂伸长率提高44%左右。关于二维和三维纳米粒子,Aslam等^[33]系统比较了氧化锌、氧化铜、氧化石墨烯(GO)及还原氧化石墨烯(RGO)纳米片对聚乙烯醇(PVA)基纳米复合薄膜拉伸性能的影响。与三维纳米粒子相比,RGO对PVA基纳米复合薄膜拉伸强度的改善效果最为突出,仅需添加0.02 wt%的纳米粒子,复合薄膜的拉伸强度即可提高80%左右,这可归因于RGO在低粒子含量下对PVA具有较强的成核作用,提高了体系的结晶能力(结晶温度从纯PVA的115.1 °C升高至157.8 °C,结晶度从22.2%升高至41.9%)。然而,这也导致该类纳米复合材料的延展性不及三维纳米粒子填充体系。

面对日渐复杂的应用环境,各行业对聚合物纳米复合材料的需求日益提高,单一种类纳米粒子的引入往往难以满足多功能化的需求。因此,一些研究开始寻求多种类纳米粒子联合改性的方法,以便充分发挥各维纳米粒子的优势,制备新型聚合物纳米复合物^[12,34]。如图1所示,Kumar等^[35]借助超声辅助物理混合法,利用多壁碳纳米管(MWCNTs)与二氧化钛(TiO₂)纳米粒子之间的相互作用(如物理吸附或MWCNTs表面的一COOH与TiO₂表面的一OH之间形成的化学键—COO—)制备了TiO₂纳米粒子修饰的MWCNTs杂化粒子,并将其分散进环氧树脂基体

中制备复合物以研究拉伸性能的变化。透射电子显微镜(TEM)结果显示,MWCNTs表面的TiO₂纳米粒子可发挥物理间隔作用,有效阻止MWCNTs之间因范德华力而重新团聚。因此,杂化纳米粒子可在环氧树脂基体中实现均匀分散并高效阻碍裂纹的扩散与生长,迫使裂纹发生偏转或分叉等行为。同时,一些横跨裂纹两端的MWCNTs亦能发挥桥联作用。在上述各种因素的综合作用下,聚合物纳米复合物的拉伸强度与纯环氧树脂相比得到显著提高(80%),粗糙的断口形貌也揭示该类杂化聚合物纳米复合物从脆性断裂转变为韧性断裂,断裂伸长率也同步提高10%左右。

由此可见,一维纳米粒子在同步提高聚合物纳米复合物强度和延展性等方面具备明显优势:自身高抗拉伸性的引入可大幅提高纳米复合物的拉伸强度;高长径比引发的桥联效应可横跨裂纹两端并延缓其发展,延展性也得到增强。但仍需对其尺寸和分散进行精准的调谐。Zare等^[36]指出,使用大尺寸的碳纳米管会减少粒子浓度并削弱复合材料的强度。此外,若碳纳米管在聚合物基体中形成团聚体,则其在屈服点之后会作为应力集中源引发拉伸性能的损伤^[37]。

1.2 纳米粒子分散状态的影响

纳米粒子在加入聚合物基体后,会因制备工艺参数^[38]及相容性差异^[39-41]而形成不同的空间分布形态,如均匀分散态或团聚体。即便在其他条件一致的情况下,不同的分散状态往往导致复合材料在宏观拉伸性能上表现出明显区别。Hagita等^[42]采用粗粒化分子动力学模拟,系统研究了球形纳米粒子的分散状态(聚集体

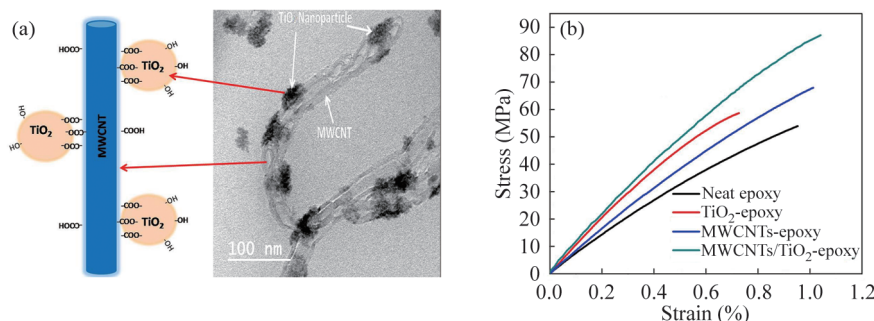


图1 (a) MWCNTs和TiO₂纳米杂化结构的TEM图;(b)纯环氧树脂以及填充有TiO₂、MWCNTs和MWCNTs/TiO₂杂化粒子的纳米复合物的应力-应变曲线^[35](2018 Elsevier 版权许可)

Figure 1 (a) TEM image of hybrid nano structure formed by MWCNTs and TiO₂ nanoparticles; (b) The stress-strain curves of neat epoxy and different nanocomposites incorporated with TiO₂, MWCNTs and MWCNTs/TiO₂ hybrid nano structure (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright (2018) Elsevier)

(aggregated)和均匀分散(dispersed))对具有紧密交联聚合物网络的纳米复合材料单轴拉伸性能的影响。拉伸强度方面(图2a),当粒子-粒子间存在相互吸引作用时,球形纳米粒子的聚集程度随之提升并导致该类聚合物纳米复合物的拉伸强度达到最大值。并且,不同类型的分散状态对拉伸性能的影响在应变初期差异最为明显,球形纳米粒子间存在相互排斥作用的均匀分散体系的拉伸强度值最低。此外,在聚合物纳米复合物进行单轴拉伸的过程中,聚集体和均匀分散2种分散状态会经历不同的动态结构演变并直接导致材料延展性的差异。对比图2(b)和2(c)可知,聚集态纳米粒子在拉伸过程中会逐渐经历团簇的破坏过程(通过相邻纳米粒子数量随应变的增加而减少得到证实),并导致大应变下聚合物纳米复合物的应力软化现象,这意味着材料在该应变区域内通过可控的内部结构破坏来耗散能量,延展性得到一定程度的增强;反之,均匀分散纳米粒子的结构受单轴应变的影响较小,在低于200%的应变历程内基本以仿射变形为主。尽管上述模拟实验支持聚集态纳米粒子的存在对聚合物纳米复合物拉伸性能的增幅更大,但相关结果仍存在一定程度的争议^[43],该部分内容将在下一小节“逾渗理论”进一步讨论。

除了均匀分散态和聚集态外,二维纳米粒子(如蒙脱土、黏土等的片层结构)的剥离程度亦将对聚合物纳米复合物的拉伸性能产生显著影响。Zheng等^[44]发现在明胶/蒙脱土(MMT)纳米复合物中,当MMT质量分数达到17 wt%时,聚合物纳

米复合物拉伸强度的极大值较未改性聚合物提升约80%。究其原因,TEM和X射线衍射(XRD)结果表明,该类材料内部形成了插层或部分剥离的结构,明胶分子链插入MMT片层之间,促进体系在断裂过程中发生韧性转变,断裂伸长率最大可提高60%左右。将有机黏土与聚合物共混制备的聚合物纳米复合物亦可实现片层剥离的状态,空间受限作用与物理交联密度降低的协同作用导致聚酰胺1012/黏土纳米复合材料具备更高的拉伸强度^[45]。除了强度的提高,该类聚合物纳米复合物常伴随着延展性的同步增强。Bandyopadhyay等^[46]的研究结果指出,剥离的黏土层在拉伸过程中会沿应变方向发生取向,促进黏土层产生重叠现象,提高能量耗散的效率,最终实现延展性的同步增强。综上所述,若是纳米粒子在聚合物基体中的空间分布形态能够在应力场下通过滑移或取向等方式提高应力耗散的效率,则纳米复合材料整体可表现出拉伸强度和延展性的同步提高。

有关聚合物纳米复合物拉伸性能的报道中存在一个有趣的现象:诸多聚合物纳米复合物的拉伸性能等宏观性能达到最佳状态时所对应的纳米粒子质量分数均为1%^[47,48],而该值与聚合物基体和纳米粒子的种类无关。目前尚无文献对该现象进行系统报道,初步猜测可能与纳米粒子的分散状态有关。

1.3 纳米粒子含量的影响

材料设计与性能优化的另一个核心环节在于对纳米粒子含量的精确调控。逾渗理论认为,随着粒子含量增加,体系内部逐渐通过粒子-粒子

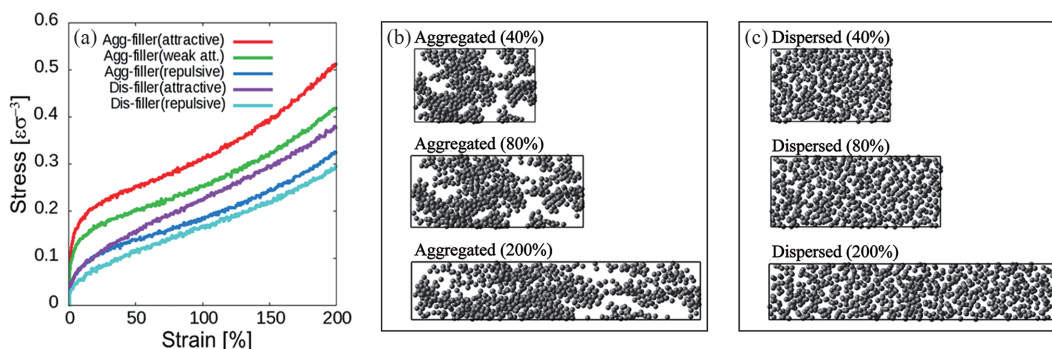


图2 (a)初级结构不同的聚合物纳米复合物的应力-应变曲线;团聚状态(b)和均匀分散状态(c)的纳米粒子的结构演化切片图像^[42] (2016 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 (a) The stress-strain curves of various polymer nanocomposites with different primary structures; The sliced pictures of configuration evolution for aggregated nanoparticles (b) and dispersed nanoparticles (c) (Reprinted with permission from Ref. [42]; Copyright (2016) American Chemical Society)

相互作用或聚合物链桥联形成一个贯穿/渗透整个纳米复合材料的连续空间骨架,即三维粒子网络,来最优化应力传播路径是聚合物纳米复合物实现拉伸性能提升的关键^[49-51]。该理论将聚合物纳米复合物中形成三维网络结构所需的最小粒子含量定义为逾渗阈值^[52]。通常,逾渗阈值越低,表明该类纳米粒子在聚合物基体中越易形成网络结构,复合材料拉伸性能的增幅可能越大。关于逾渗阈值和三维纳米粒子网络的测定和表征,目前使用最为广泛的方法为流变学的小振幅振荡剪切频率扫描测试。如图3(a)所示,随着粒子含量的增加,粒子-粒子相互作用逐渐占据主导,逾渗网络形成并完善。当复合材料的流变行为表现为储能模量(G')超过损耗模量(G''),并在低频区出现与频率无关的平台时(图3b),即标志着逾渗网络的形成,此时对应的纳米粒子含量即为体系的逾渗阈值。正如前文所述,纳米粒子的分散状态与逾渗阈值之间的关系仍存在一定程度的争议。Domenech等^[20]的结果显示,在聚丙烯(PP)/有机改性蒙脱土(OMMT)纳米复合物中添加一定量的马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)作为相容剂可促使OMMT的分散状态从微米级团聚体转变为剥离的分散态(详见图3c)。流变结果表明,OMMT处于剥离分散状态时纳米复合物的逾渗阈值为2 wt%左右;而处于团聚状态时纳米复合

物的逾渗阈值约为9 wt%,说明剥离的OMMT分散体在更低的粒子含量下即可形成网络结构并将对聚合物纳米复合物的拉伸性能产生更为显著的影响。然而,Zhao等^[53]的结果与之存在明显不同,该工作涉及的未改性胶体 SiO_2 (原文将其命名为Nissan-ST)在聚(2-乙炔基吡啶)中分散均匀,但该体系的逾渗阈值却最大;反观具备一定分形结构的气相 SiO_2 纳米粒子(原文命名为TS-60)和聚苯乙烯接枝二氧化硅(PS-g- SiO_2)纳米粒子的逾渗阈值更低,表明其更容易形成逾渗网络结构,对拉伸性能的改善更加高效。由此可见,纳米粒子的分散状态并不能直接反映聚合物纳米复合物逾渗阈值的高低,从粒子-粒子相互作用强弱的角度分析可能更具说服力:若纳米粒子的分散状态有利于增强粒子-粒子相互作用,则逾渗网络将在更低的粒子含量下形成,聚合物纳米复合物拉伸性能的增幅预计将会更高。

在明确了粒子-粒子相互作用对逾渗阈值的影响及测定方法后,Song等^[54]的研究为进一步理解纳米粒子网络对材料拉伸性能的增强机制提供了重要依据。该工作借助同步辐射X射线纳米计算机断层扫描技术原位研究了硅橡胶/ SiO_2 纳米复合物的粒子网络在拉伸过程中的动态结构演化。如图4所示,尽管三维纳米 SiO_2 粒子网络结构在随应变增加的过程中从均匀分布状态逐渐演

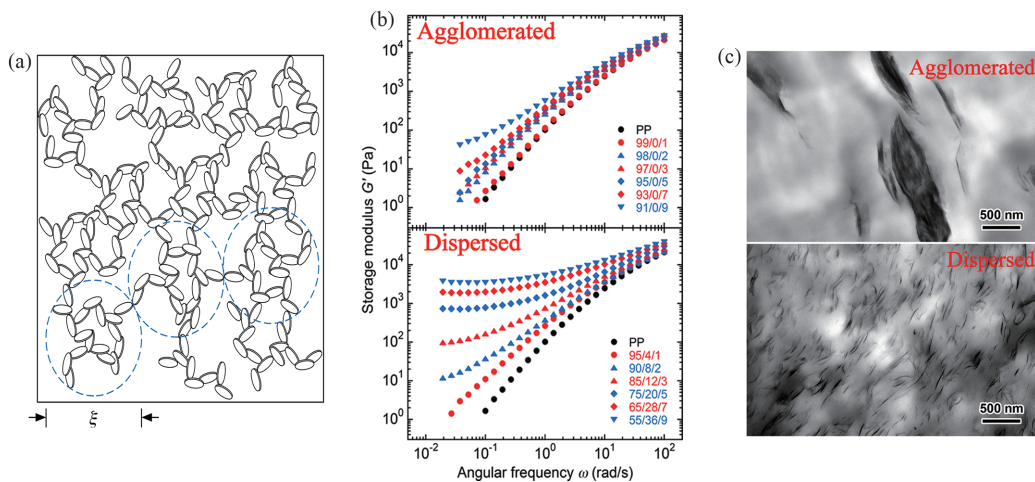


图3 (a) OMMT 纳米粒子逾渗网络的示意图(虚线圆圈代表特征尺寸为 ζ 的 OMMT 纳米粒子聚集体);(b)处于聚集状态和分散状态的 PP/OMMT 纳米复合物在线性黏弹区内储能模量的角频率依赖性;(c)处于聚集状态和分散状态的 PP/OMMT 纳米复合物的明场 TEM 图^[20] (2014 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 (a) The scheme of threshold network structure of OMMT nanoparticles (Dotted circles represent clusters of OMMT with characteristic size ζ); (b) The angular frequency dependence of the storage modulus in the linear viscoelastic regime for PP/OMMT nanocomposites with agglomerated and dispersed state; (c) The bright-field TEM images of PP/OMMT nanocomposites with agglomerated and dispersed state (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright (2014) American Chemical Society)

变为沿拉伸方向排列的束状结构,但其连通性却未明显下降。这表明纳米粒子网络在拉伸过程中可发挥动态交联点的作用,可逆的破坏与重构能够高效耗散能量,从而使纳米复合物的拉伸强度从0.2 MPa增加至10.1 MPa,断裂伸长率亦增长749倍。综合对比前文所述各类改性方法,该工作利用纳米粒子体积分数增加至15.4%时, SiO₂纳米粒子直接接触形成的可逆三维网络成功制备了拉伸强度和延展性增幅最大的聚合物纳米复合物,进一步展示了纳米粒子网络效应在拉伸性能增强方面的潜力。除了上述刚性纳米粒子直接接触形成网络结构的方法之外, Ouyang等^[55]利用微乳液聚合物法制备了一种有机软纳米粒子,可代替炭黑或二氧化硅等刚性粒子用于降低纳米复合物的质量。当粒子含量超过临界值时,聚合物链从粒子间隙被耗尽,粒子间产生耗尽吸引力,形成直接接触的网络。该法与传统桥联网络的不同之处在于,该体系内的粒子-聚合物相互作用极弱,粒子基本不干扰基体链的缠结动力学,网络模量主要反映粒子自身的弹性响应。由此可见,若是采取其他方法(如接枝/增容改性一维高长径比或二维可剥离纳米粒子以及两者的联用等)加强对纳米粒子网络的主动设计与高效构筑,以便在更低粒子含量下最大化粒子-粒子相互作用将成为

制备兼具高强度与高延展性聚合物纳米复合物的优势途径。

2 粒子-聚合物相互作用

在系统阐明纳米粒子的形貌和分散状态等粒子-粒子相互作用对聚合物纳米复合物拉伸性能的影响规律之后,本部分内容将重点关注聚合物纳米复合物的另一关键效应——界面效应。该效应源于纳米粒子巨大比表面积所致的粒子-聚合物相互作用,在纳米粒子与聚合物基体之间形成“界面层”或“束缚层”,对聚合物纳米复合物的宏观拉伸性能产生显著影响。界面层是指聚合物纳米复合物中纳米粒子表面与聚合物基体之间的过渡区域,具有不同于粒子和本体聚合物的化学组成、分子结构和物理性能(如模量、链段运动等),厚度通常为几纳米到几十纳米,是应力传递和性能增强的关键区域^[56-58]。目前,通过示差扫描量热(DSC)技术测量界面区域聚合物的玻璃化转变温度偏移、固体核磁共振(NMR)技术测量弛豫时间以及X射线光电子能谱(XPS)技术分析界面区域的化学组成和元素价态等方法可以对纳米复合物的界面层进行解析^[59,60]。

粒子-聚合物相互作用是构建界面层的基础,包括物理吸附和化学键合相互作用,其形式主要为范德华力、氢键、静电作用、分子链缠结以及共价键等。上述多种相互作用的协同或竞争,共同构筑了厚度、强度各异的界面层。通常情况下,较强的界面结合赋予了界面层更高的模量,导致纳米复合物的拉伸强度随之获得明显提升。此外,界面层的存在可强化应力在聚合物-粒子间的传递并通过诱导界面区的链段滑移与银纹的形成有效耗散应力,纳米复合物的延展性得到改善。但过量的刚性界面的存在会限制聚合物基体链的塑性流动,进而损伤延展性。深入探究界面层的形成过程、动力学特征及其在应力场下的载荷传递机制是理解并主动调控粒子-聚合物相互作用的关键科学基础,对实现聚合物纳米复合物的性能优化具有指导意义。

2.1 界面效应的影响

正如前文所述,粒子-聚合物相互作用的存在导致界面层的模量与分子链的运动能力等物理性质显著区别于本体聚合物,从而使整个聚合物纳米复合物在拉伸过程中表现出非均质的力学行

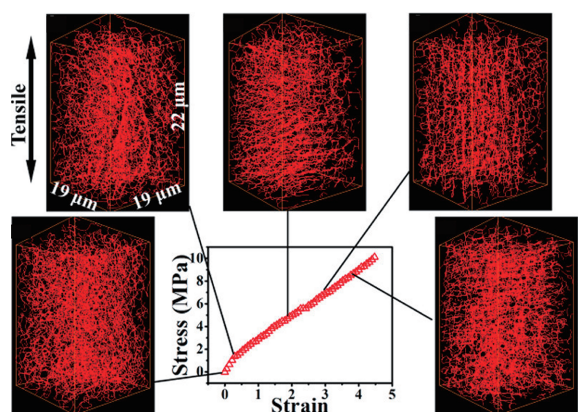


图4 二氧化硅纳米粒子网络在不同应变下(0, 0.5, 2.0, 3.0和4.0)发生动态结构演变的X射线三维重构图像;同步展示了相应的应力-应变曲线,拉伸方向为垂直方向^[54](2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 The X-ray three-dimensional reconstruction imaging for the dynamic evolution of silica network at different tensile strains (0, 0.5, 2.0, 3.0 and 4.0); also shown is the corresponding engineering stress-strain curve, the tensile direction is vertical (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright (2017) American Chemical Society)

为。Reda 等^[61]通过分子动力学模拟研究了具有相互吸引作用的聚氧乙烯(PEO)/SiO₂ 纳米复合物的界面(interphase)区域与基体(matrix)区域在应力场和温度场下的响应特性。如图5所示,界面区域的刚度始终高于基体区域,这可归因于界面区域内分子链较低的运动能力,但两者的弹性模量均随着应变的增加而急剧下降,归因于形变过程中减小的有效质量密度。图中涉及的本体(bulk)区域的曲线为纯PEO聚合物的结果,常被用作对照组以突出纳米粒子的引入对聚合物的影响。此外,界面区的力学行为对温度场表现出更大的依赖性:随着温度的升高,两者的模量趋于一致。除了非均质力学响应带来的拉伸性能增强,界面区在实现基体向纳米粒子应力传递的过程中发挥关键作用。因此,应力场下界面区的动态结构演化行为不仅直接影响聚合物纳米复合物的宏观拉伸性能,更与其在极端变形条件下的损伤衍化等密切相关。在此基础上,深入理解界面失效的微观机理成为揭示聚合物纳米复合物整体力学行为与破坏模式的关键所在。Sadeghpour 等^[62]指出,界面滑移几乎主导了聚合物纳米复合物在应力场下的失效过程。当界面滑移沿纳米粒子-聚合物基体界面扩展时,作用于聚合物纳米复合物的面

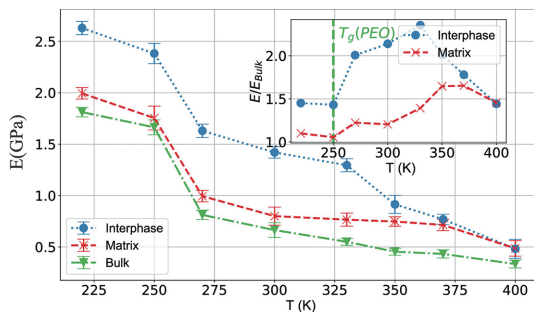


图5 PEO/SiO₂ 复合物的界面(interphase)区和基体(matrix)区域的储能模量对温度的依赖性;同步展示了PEO本体(bulk)体系的数据。误差棒由5组非关联构型计算得到。插图展示了界面区和本体区的 $E(T)/E_{\text{bulk}}(T)$ 趋势。插图中的虚线表示PEO本体模型的 T_g ^[61] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 The temperature dependence of the Young's modulus for the interface and matrix regions in PEO/SiO₂. Data about the bulk PEO systems are also shown. Error bars are computed over several (here five) uncorrelated configurations. The inset shows $E(T)/E_{\text{bulk}}(T)$ for interphase and matrix regions. The dashed line in the inset denotes the T_g of the bulk model PEO chains (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright (2024) American Chemical Society)

外剪切应力不仅会降低由基体向填料传递的最大应力值,还会引发界面剪切位移的不连续性从而产生超出基体与填料本身的附加应变。这不仅会削弱纳米粒子对聚合物纳米复合物的应力增强效果,特定条件下甚至会导致材料力学性能的劣化。因此,本文将在接下来的内容里讨论增强界面效应的主流方法。

2.2 物理吸附相互作用

正如上文分析,界面层在载荷传递过程中承载着关键功能。为实现聚合物纳米复合物拉伸性能的进一步提升,在界面层引入各类粒子-聚合物相互作用来加强界面结合,是一项行之有效的策略。Lalia 等^[63]向聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PH)共聚物基体中添加与之具有物理吸附相互作用的纳米晶纤维素(NCC),制备得到的纳米复合物薄膜在NCC质量分数为2%时即可实现拉伸性能的最大化,与未改性基体相比,其拉伸模量提升超过75%。然而,NCC引起的结晶度升高导致材料的断裂伸长率下降37%左右。Yu 等^[64]选用木聚糖(Xylan)和魔芋葡甘聚糖(KGM)2种代表性的半纤维素与2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基氧化纤维素纳米纤维(CNF)进行复合制备聚合物纳米复合物膜,以研究粒子-聚合物间的氢键相互作用对拉伸性能的影响。SEM结果显示,KGM与CNF间因氢键相互作用而互相缠结。反之,无明显氢键相互作用的Xylan则倾向于聚集在CNF复合物薄膜的表面。上述结构差异导致KGM/CNF纳米复合物的拉伸强度和断裂伸长率较Xylan/CNF分别提升约40%和600%(粒子含量均为10 wt%)。

由于大多数无机纳米粒子与有机聚合物基体之间存在固有的不相容性,聚合物基体中的纳米粒子更倾向于以团聚体的形式存在,导致界面相的比例和强度均明显下降。常规方法多采用向聚合物纳米复合物中添加一定量的相容剂来改善纳米粒子的分散和界面相互作用强度^[65]。Davijani 等^[66]以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为相容剂使其包覆于单壁碳纳米管(SWNT)表面后可实现SWNT均匀分散的状态,SWNT的长径比增加6倍(图6a和6b),界面层所占比例亦获得极大程度的提高,这导致纳米复合物的拉伸强度最高可增加3.7倍。但界面层对延展性的影响却随粒子含量发生动态变化:如图6(c)所示,1 wt%的增容SWNTs因具有良好的分散状态和增强的界面效

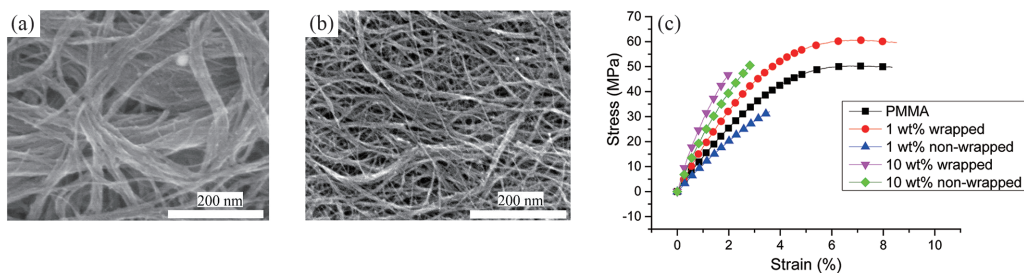


图6 未经 PMMA 包覆(a),以及经 PMMA 包覆后(b)的 SWNT 的 SEM 图像;(c) PMMA/SWNTs 纳米复合物在不同粒子含量下的应力-应变曲线^[66] (2017 Elsevier 版权许可)

Figure 6 SEM images of SWNT without PMMA wrapping (a) and SWNT wrapped by PMMA(b); (c) The stress-strain curves of PMMA/SWNTs nanocomposites with different particle loading (Reprinted with permission from Ref. [66]; Copyright (2017) Elsevier)

应导致纳米复合物的强度和延展性均提高 15% 左右;若粒子含量进一步提高(10 wt%),过量的刚性界面层会显著抑制聚合物基体链的塑性流动,断裂伸长率迅速下降 77%。Lin 等^[67]通过化学接枝和物理吸附在纤维素纳米晶(CNCs)表面构筑 PEO/PS 双分子层来对体系进行增容。使用增容粒子填充改性后,不仅界面相互作用得到明显增强,而且表面改性未完全阻断纳米粒子-粒子间的相互作用,保留了部分三维网络结构,使纳米复合物的拉伸性能提高 200% 左右。由此可见,提升聚合物纳米复合物宏观拉伸性能的有效策略在于:在保留粒子-粒子相互作用主导的网络结构的基础上,强化粒子-聚合物相互作用以保障界面应力的高效传递。但界面效应对纳米复合物延展性的影响需要综合考虑结晶性能和粒子含量等因素,过量的刚性界面会限制聚合物基体链的运动能力进而引发断裂伸长率的下降。

2.3 化学键相互作用

种类繁多的商用偶联剂为研究者们调控纳米粒子与聚合物基体的界面相互作用提供了多样化的选择。Işın 等^[68]采用缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)对 SiO₂ 表面进行改性并与脂环族环氧树脂进行复合制备纳米复合材料。增容剂 GPTMS 的存在既提高了纳米粒子的分散性也增强了粒子-聚合物之间的界面相容性,纳米复合材料的拉伸强度最大可提升约 90% 左右,但断裂伸长率下降 27%。偶联剂除了用于增容粒子-聚合物界面相互作用外,还可用于增加二维片状纳米粒子的剥离程度。Ha 等^[69]利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对 MMT 进行表面改性并与环氧树脂基体进行复合。XRD 结果显示,修饰后的 MMT 层

间距增加 55% 以上,并导致纳米复合材料的拉伸强度和延展性协同增长(拉伸强度增加 32%,断裂伸长率增加 233% 左右)。

通常认为通过化学接枝(“grafting-to”和“grafting-from”)的方法在纳米粒子表面修饰与聚合物基体化学性质一致的聚合物分子链可有效改善其分散性^[70-73]。除了分散性的提高,采用该策略制备的接枝分子链还可通过物理缠结等作用直接影响界面层的物理特性:如增加界面层厚度、诱导银纹衍化和提高载荷传递效率等^[74]。分散性和界面特性的协同优化使化学接枝成为调控聚合物纳米复合物拉伸性能的重要手段。Wang 等^[75]通过粗粒化分子动力学模拟,系统研究了纤维素纳米晶(CNCs)表面接枝的聚乳酸(PLA)分子链长度对 PLA 基聚合物纳米复合物拉伸性能的影响。通过逐层分子刚度(layer-by-layer molecular stiffness)模拟发现,PLA 链段在 CNCs 界面附近的运动能力明显受限,且这种效应在向基体内部延伸的过程中逐渐增强,导致界面层厚度最大可达 10 nm(未接枝 PLA/CNCs 体系的界面层厚度约为 3 nm)。如图 7 所示,在拉伸性能方面,较长的接枝分子链可以通过缠结作用高效诱导界面区的链段滑移与银纹的形成,导致聚合物纳米复合物的屈服应力和延展性分别提高 12% 和 100%。图 7(c)展示了 2 种 PLA 基聚合物纳米复合物的裂纹扩展机制:当 CNCs 未接枝 PLA 时(接枝链长用 n 表示,即 $n=0$),裂纹倾向于在纳米粒子与聚合物基体的界面处产生,并且 PLA 基体链的取向程度较低;若是 CNCs 接枝 PLA 长链($n=100$),则纳米复合物展示出更强的界面结合力和更高的基体分子链取向,断裂现象得到显著延缓。

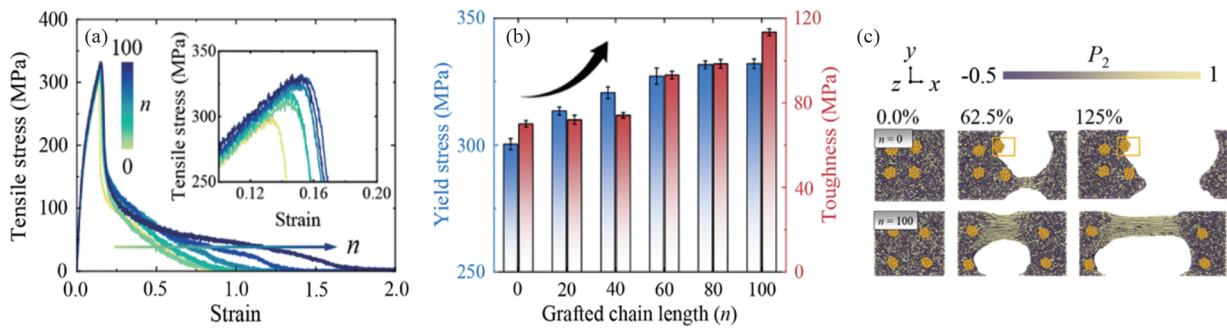


图7 PLA/CNCs 纳米复合物在具有不同接枝分子链长度 (n) 下的(a)应力-应变曲线和(b)屈服应力及韧性; (c)不同应变下 PLA/CNCs 纳米复合物($n=0$ 和 100) 的快照, 其颜色代表轴向链取向参数 P_2 , 黄色圆点代表 CNCs 纳米粒子^[75] (2025 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 (a) The stress-strain curves and (b) yield stress and toughness of PLA/CNCs nanocomposites with different grafting chain length (n); (c) Snapshots of PLA/CNCs nanocomposites ($n=0$ and 100) at different strains with color denoting the axial chain alignment parameter P_2 , the orange dots indicate CNCs nanoparticles (Reprinted with permission from Ref. [75]; Copyright (2025) American Chemical Society)

接枝密度对聚合物纳米复合物拉伸性能的影响则呈现出明显的非单调依赖性。Liu 等^[76]以聚乙烯(PE)/PE-*g*-GO 纳米复合物为模型体系, 系统研究了接枝密度对拉伸韧性的影响。如图8所示: 当接枝密度较低时, 纳米粒子以团聚体结构为主, 体系的断裂韧性最差; 随着接枝密度的提高, 纳米粒子依靠接枝分子链之间的缠结形成网络结构, 粒子-粒子相互作用达到最大化。同时, 处于中等接枝密度的接枝分子链亦可与聚合物基体分子链产生缠结作用, 形成“浸润”状态的界面相^[77]。此时, 良好的粒子-聚合物相互作用可高效传递应力并诱导银纹的形成。在网络效应和界面效应的协同作用下纳米复合物的断裂韧性达到

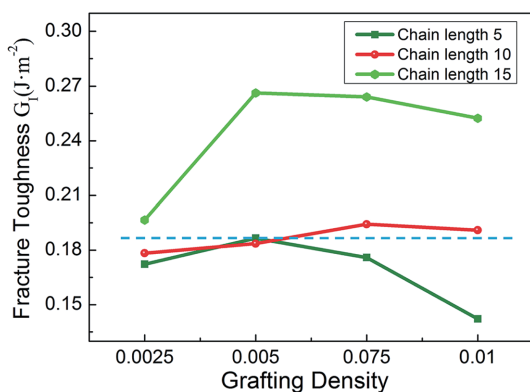


图8 断裂韧性随接枝密度的变化^[76] (2016 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 8 Variation of fracture toughness at different grafting density (Reprinted with permission from Ref. [76]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

峰值; 当接枝密度过高, 接枝分子链的空间位阻效应会将基体链排除在接枝层之外, 形成“去浸润”状态^[77], 阻碍应力在聚合物基体与纳米粒子之间传递, 造成断裂韧性有所下降。接枝密度对拉伸强度的影响具有相似的规律性^[78]。Altorbaq 等^[79]的结果同样支持上述结论, 当采用高接枝密度时, “去浸润”界面相的存在甚至导致聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)接枝 SiO_2 与未改性 SiO_2 对 PEO 基体拉伸强度的增幅相似。除了利用接枝分子链与聚合物基体链之间的缠结作用, Shao 等^[80]利用氧化石墨烯的环氧基团与壳聚糖的氨基直接在界面相区域发生交联反应, 强化的界面效应大幅增加了聚合物纳米复合物的拉伸性能, 仅需 1 wt% 的 GO, 即可将拉伸强度从 43.2 MPa 提高至 104.2 MPa, 增幅达 141%。同时, SEM 结果表明, 交联后的复合膜断面出现明显褶皱, 且粗糙度随 GO 含量增加而上升, 这揭示了材料韧性的同步增强。该现象可归因于交联界面层能够高效地将应力从聚合物基体传递至 GO 片层, 从而有效抑制裂纹萌生。此外, Wan 等^[81]将一种新型的单链纳米粒子(SCNPs)引入线性聚合物链中构筑全聚合物纳米复合材料。利用分子内交联的 SCNPs 的可变形能力和 SCNPs 与聚合物基体之间的软界面黏附作用可有效提升纳米复合物的力学性能。

至此, 本文已经将各种影响聚合物纳米复合物拉伸性能的关键因素进行了系统而清晰的总结。为量化各参数对拉伸性能的增强效果, 表1根据粒子-粒子相互作用和粒子-聚合物相互作用

表1 不同种类的相互作用对聚合物纳米复合物拉伸性能的影响

Table 1 The effect of different interactions on the tensile properties of polymer nanocomposites

改性方法	纳米复合物组成成分	粒子质量分数(%)	拉伸强度增幅(%)	延展性增幅 ^a (%)	参考文献	
一维粒子	PVA/MWCNTs	1	23	+44	[32]	
二维粒子	明胶/MMT	17	80	+60	[44]	
粒子-粒子 相互作用	二维粒子	尼龙 1012/黏土	5	-20	[45]	
	二维粒子	PBSA/黏土	3	28	+60	[46]
粒子联用	环氧树脂/MWCNTs/TiO ₂	1	80	+10	[35]	
粒子网络	硅橡胶/SiO ₂	15.4(体积分数)	4900	+74900	[54]	
物理吸引作用	PH/NCC	2	75	-37	[63]	
氢键作用	KGM/CNF	10	40	+600	[64]	
粒子-聚合 物相互作用	相容剂改性	PMMA/SWNT	10	370	-77	[66]
	偶联剂改性	环氧树脂/GPTMS/SiO ₂	2	90	-27	[68]
接枝改性	PE/PE-g-GO	—	—	+50	[76]	
接枝改性	PEO/PMMA-g-SiO ₂	2.5	120	—	[79]	
界面交联	壳聚糖/氧化石墨烯	1	141	—	[80]	

^a“+”表示升高,“-”表示降低,“—”表示该文献未展示具体数据

用进行分类,总结了不同体系的拉伸强度和延展性增幅。关于拉伸强度的提高:在粒子-粒子相互作用范畴内,一维/三维粒子联用以及三维纳米粒子网络结构的形成最为有效,环氧树脂/MWCNTs/TiO₂复合物和硅橡胶/SiO₂复合物在粒子质量分数为1%和体积分数为15.4%时的拉伸强度可分别提高80%和4900%;在粒子-聚合物相互作用范畴内,界面交联是增强界面效应最直接高效的方法,壳聚糖/氧化石墨烯复合物在粒子质量分数为1%时拉伸强度可提高141%。关于延展性的提高:在粒子-粒子相互作用范畴内,一维纳米粒子的高长径比导致其可通过桥联效应或拔出效应延缓裂纹的发展,从而在增强延展性以及增韧方面具有较大的潜力。进一步地,若体系内部可形成纳米粒子网络并能够通过滑移或取向等方式高效耗散应力,则增强延展性以及增韧效果更佳,硅橡胶/SiO₂复合物在粒子体积分数为15.4%时延展性可提高74900%;在粒子-聚合物相互作用范畴内,虽然良好的界面效应在一定程度上可以将载荷从聚合物基体转移至纳米粒子,从而阻止裂纹萌生,提高韧性。但过量的刚性界面会产生巨大的受限作用,从而阻碍聚合物基体链的塑性流动,造成延展性随粒子含量增加而下降。

3 总结

模量、强度、延展性和韧性等拉伸性能的提升是聚合物纳米复合物实现多功能化、大规模化

应用的基础。由于纳米粒子具备优异的刚性和比表面积,对其微观结构的精准控制是实现聚合物纳米复合物拉伸性能跨越式提升的关键。但复杂的影响因素导致该领域至今尚未完整建立复合体系相互作用与拉伸性能增强之间的直接关系。

本文总结了近年来关于聚合物/纳米粒子复合体系拉伸性能机理的研究,发现由粒子-粒子相互作用主导的纳米粒子网络效应和由粒子-聚合物相互作用主导的界面效应对复合物拉伸性能的增强起到协同优化的作用。具体如下:(1)粒子-粒子相互作用方面:具备一定分形结构的纳米粒子在随着粒子含量增加的过程中会在聚合物基体内部形成一个贯穿/渗透整体的逾渗网络,可大幅提高应力传递、耗散的效率,复合物的拉伸性能也随之提升。多维粒子联用(尤其要注意一维纳米粒子的高长径比在增强纳米复合物延展性方面的优势)、片层粒子剥离、粒子结构的定制化排列、接枝分子链间的缠结或粒子表面玻璃化层的接触均会提高纳米复合物形成粒子网络的能力,使其能够以更低的粒子含量实现更大的拉伸性能增幅;(2)粒子-聚合物作用方面:通过物理吸附、构筑氢键、相容剂/偶联剂改性、接枝长链分子和设计交联反应等手段可在保持粒子-粒子相互作用网络的情况下加强界面效应,强化应力在粒子-聚合物间的传递并通过诱导银纹产生延缓裂纹发展,达到提高强度和延展性的目的。但刚性界面所占比例需要仔细评估,以避免严重的受限作用对聚合物基体链运动能力的抑制,造成聚合物纳

米复合物的延展性下降。值得注意的是, 接枝密度对拉伸性能的影响具备明显的非单调性: 仅在中等接枝密度的情况下, 接枝分子链与聚合物基体链之间才能形成有效缠结(“浸润界面”), 起到强化拉伸性能的作用。

在上述结论的启发下, 我们相信通过在一维高长径比纳米粒子(如碳纳米管或纤维等)或二维可剥离纳米粒子(如MMT或黏土等)表面接枝聚合物分子长链来主动促进粒子网络的形成, 并辅以适量的界面交联反应来强化界面应力传递, 将是一种制备兼具高强度与高延展性聚合物纳米复合物的有效方法。希望这些结果可以对复合体系拉伸性能的研究起到借鉴作用, 更清晰地描述复合体系中相互作用对拉伸性能的影响。以此, 对复合体系微观结构与宏观拉伸性能的关系提供理论支持。

参考文献

- 1 Gilman, J. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 15(1-2), 31–49.
- 2 Tang, Y.; Hu, Y.; Song, L.; Zong, R. W.; Gui, Z.; Chen, Z. Y.; Fan, W. C. Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2003**, 82(1), 127–131.
- 3 Li, N.; Huang, Y.; Du, F.; He, X. B.; Lin, X.; Gao, H. J.; Ma, Y. F.; Li, F. F.; Chen, Y. S.; Eklund, P. C. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. *Nano Lett.*, **2006**, 6(6), 1141–1145.
- 4 Du, F. M.; Scogna, R. C.; Zhou, W.; Brand, S.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity. *Macromolecules*, **2004**, 37(24), 9048–9055.
- 5 Du, M. L.; Guo, B. C.; Jia, D. M. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42(6), 1362–1369.
- 6 de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Guimaraes, T. R. Structural and optical properties of polypropylene–montmorillonite nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, **2007**, 447(1-2), 261–265.
- 7 Bharadwaj, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, **2001**, 34(26), 9189–9192.
- 8 Gundogdu, O.; Roso, M.; Stevens, G. C.; Tüzün, U. Nanoparticle structural organisation and scaffolding in organic media. *Granul. Matter*, **2008**, 10(2), 123–132.
- 9 Miller, B.; Imel, A. E.; Holley, W.; Baskaran, D.; Mays, J. W.; Dadmun, M. D. The role of nanoparticle rigidity on the diffusion of linear polystyrene in a polymer nanocomposite. *Macromolecules*, **2015**, 48(22), 8369–8375.
- 10 Chan, C. M.; Wu, J. S.; Li, J. X.; Cheung, Y. K. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, **2002**, 43(10), 2981–2992.
- 11 Reif, J.; Rafiee, J.; Wang, Z.; Song, H. H.; Yu, Z. Z.; Koratkar, N. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*, **2009**, 3(12), 3884–3890.
- 12 Shan, L.; Tan, C. Y.; Shen, X.; Ramesh, S.; Zarei, M. S.; Kolahchi, R.; Hajmohammad, M. H. The effects of nano-additives on the mechanical, impact, vibration, and buckling/post-buckling properties of composites: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, **2023**, 24, 7570–7598.
- 13 Gusev, A. A. Micromechanical mechanism of reinforcement and losses in filled rubbers. *Macromolecules*, **2006**, 39(18), 5960–5962.
- 14 Knauert, S. T.; Douglas, J. F.; Starr, F. W. The effect of nanoparticle shape on polymer-nanocomposite rheology and tensile strength. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2007**, 45(14), 1882–1897.
- 15 Kutvonen, A.; Rossi, G.; Puisto, S. R.; Rostedt, N. K. J.; Ala-Nissila, T. Influence of nanoparticle size, loading, and shape on the mechanical properties of polymer nanocomposites. *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137(21), 214901.
- 16 Payne, A. R. Effect of dispersion on dynamic properties of filler-loaded rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1965**, 9, 365.
- 17 Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Cassagnau, P.; Chaumont, P.; David, L.; Zydzowicz, N. Viscoelastic properties and morphological characterization of silica/polystyrene nanocomposites synthesized by nitroxide-mediated polymerization. *Polymer*, **2005**, 46(23), 9965–9973.
- 18 Aranguren, M. I.; Mora, E.; DeGroot, J. V. Jr; Macosko, C. W. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. *J. Rheol.*, **1992**, 36(6), 1165–1182.
- 19 Akcora, P.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Lewis, S.; Schadler, L. S.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Sandy, A.; Narayanan, S.; Ilavsky, J.; Thiyagarajan, P.; Colby, R. H.; Douglas, J. F. “Gel-like” mechanical reinforcement in polymer nanocomposite melts. *Macromolecules*, **2010**, 43(2), 1003–1010.
- 20 Domenech, T.; Zouari, R.; Vergnes, B.; Peuvrel-Disdier, E. Formation of fractal-like structure in organoclay-based polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, **2014**, 47(10), 3417–3427.

- 21 Oberdisse, J. Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices. *Soft Matter*, **2006**, 2(1), 29–36.
- 22 Musino, D.; Genix, A. C.; Chauveau, E.; Bizien, T.; Oberdisse, J. Structural identification of percolation of nanoparticles. *Nanoscale*, **2020**, 12(6), 3907–3915.
- 23 Tatou, M. N.; Genix, A. C.; Imaz, A.; Forcada, J.; Banc, A.; Schweins, R.; Grillo, I.; Oberdisse, J. Reinforcement and polymer mobility in silica–latex nanocomposites with controlled aggregation. *Macromolecules*, **2011**, 44(22), 9029–9039.
- 24 Antoniou, P. A.; Stamoulis, K. P.; Georgantzinis, S. K. Progressive damage and failure analysis of CNT-reinforced laminated nanocomposite structures: a multiscale modeling framework. *Eng. Fail. Anal.*, **2025**, 173, 109452.
- 25 Laha, T.; Chen, Y.; Lahiri, D.; Agarwal, A. Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2009**, 40(5), 589–594.
- 26 Haraguchi, K.; Li, H. J. Mechanical properties and structure of polymer-clay nanocomposite gels with high clay content. *Macromolecules*, **2006**, 39(5), 1898–1905.
- 27 Lee, S. R.; Park, H. M.; Lim, H.; Kang, T.; Li, X. C.; Cho, W. J.; Ha, C. S. Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. *Polymer*, **2002**, 43(8), 2495–2500.
- 28 Ziraki, S.; Zebarjad, S. M.; Hadianfard, M. J. A study on the tensile properties of silicone rubber/polypropylene fibers/silica hybrid nanocomposites. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2016**, 57, 289–296.
- 29 Osman, M. A.; Rupp, J. E. P.; Suter, U. W. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, **2005**, 46(5), 1653–1660.
- 30 Sun, H. T.; Zhu, J. Low-dimensional nanomaterials and their assembled structures and interfaces for energy applications. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, 7(24), 27797–27800.
- 31 Patterson, B. A.; Malakooti, M. H.; Lin, J. J.; Okorom, A.; Sodano, H. A. Aramid nanofibers for multiscale fiber reinforcement of polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 161, 92–99.
- 32 Yıldırım, F.; Ataberk, N.; Ekrem, M. Mechanical and thermal properties of a nanocomposite material which epoxy based and reinforced with polyvinyl alcohol nano fibers contained multiwalled carbon nanotube. *J. Compos. Mater.*, **2021**, 55(10), 1339–1347.
- 33 Aslam, M.; Kalyar, M. A.; Raza, Z. A. Investigation of structural and thermal properties of distinct nanofillers-doped PVA composite films. *Polym. Bull.*, **2019**, 76(1), 73–86.
- 34 Mirmohseni, A.; Zavareh, S. Preparation and characterization of an epoxy nanocomposite toughened by a combination of thermoplastic, layered and particulate nano-fillers. *Mater. Des.*, **2010**, 31(6), 2699–2706.
- 35 Kumar, A.; Kumar, K.; Ghosh, P. K.; Yadav, K. L. MWCNT/TiO₂ hybrid nano filler toward high-performance epoxy composite. *Ultrason. Sonochem.*, **2018**, 41, 37–46.
- 36 Zare, Y.; Rhee, K. Y. Analysis of critical interfacial shear strength between polymer matrix and carbon nanotubes and its impact on the tensile strength of nanocomposites. *J. Mater. Res. Technol.*, **2020**, 9(3), 4123–4132.
- 37 Esmacili, A.; Ma, D.; Manes, A.; Oggioni, T.; Jiménez-Suárez, A.; Ureña, A.; Hamouda, A. M. S.; Sbarufatti, C. An experimental and numerical investigation of highly strong and tough epoxy based nanocomposite by addition of MWCNTs: tensile and mode I fracture tests. *Compos. Struct.*, **2020**, 252, 112692.
- 38 Rangaswamy, H.; Harsha H, M.; Gowdru Chandrashekarappa, M. P.; Pimenov, D. Y.; Giasin, K.; Wojciechowski, S. Experimental investigation and optimization of compression moulding parameters for MWCNT/glass/kevlar/epoxy composites on mechanical and tribological properties. *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 15, 327–341.
- 39 Ashraf, M. A.; Peng, W. X.; Zare, Y.; Rhee, K. Y. Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.*, **2018**, 13(1), 214.
- 40 Zare, Y.; Rhee, K. Y.; Hui, D. Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites. *Compos. Part B Eng.*, **2017**, 122, 41–46.
- 41 Zhu, B.; Wang, Y. M.; Liu, H.; Ying, J.; Liu, C. T.; Shen, C. Y. Effects of interface interaction and microphase dispersion on the mechanical properties of PCL/PLA/MMT nanocomposites visualized by nanomechanical mapping. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 190, 108048.
- 42 Hagita, K.; Morita, H.; Doi, M.; Takano, H. Coarse-grained molecular dynamics simulation of filled polymer nanocomposites under uniaxial elongation. *Macromolecules*, **2016**, 49(5), 1972–1983.
- 43 Song, H. Z.; Zheng, L. W. Nanocomposite films based on cellulose reinforced with nano-SiO₂: microstructure, hydrophilicity, thermal stability, and mechanical properties. *Cellulose*, **2013**, 20(4), 1737–1746.
- 44 Zheng, J. P.; Li, P.; Ma, Y. L.; Yao, K. D. Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposite. I. Preparation and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86(5), 1189–1194.

- 45 Wu, Z. G.; Zhou, C. X.; Qi, R. R.; Zhang, H. B. Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83(11), 2403–2410.
- 46 Bandyopadhyay, J.; Sinha Ray, S. Mechanism of enhanced tenacity in a polymer nanocomposite studied by small-angle X-ray scattering and electron microscopy. *Polymer*, **2010**, 51(21), 4860–4866.
- 47 Xue, J. X.; Zhou, Y. K.; Qu, S. Q.; Xiao, Y.; Bian, H. G.; Li, L.; Wang, C. S. Preparation and characterization of electrospun cellulose nanocrystals-reinforced *trans*-1, 4-polyisoprene nanocomposite elastomeric fiber membranes. *Mater. Today Commun.*, **2024**, 38, 107705.
- 48 Jouya, H.; Talaeipour, M.; Hemmasi, A. H.; Bazayr, B.; Dufresne, A. Effect of graphene oxide addition on the characteristics of nanocomposite films made of graphene oxide and nanocellulose obtained from recycled pulp. *Wood Fiber Sci.*, **2025**, 57(1), 27–40.
- 49 Le, M. T.; Huang, S. C. Thermal and mechanical behavior of hybrid polymer nanocomposite reinforced with graphene nanoplatelets. *Materials*, **2015**, 8(8), 5526–5536.
- 50 Zare, Y.; Rhee, K. Y. Tensile modulus prediction of carbon nanotubes-reinforced nanocomposites by a combined model for dispersion and networking of nanoparticles. *J. Mater. Res. Technol.*, **2020**, 9(1), 22–32.
- 51 Yang, J.; Han, C. R.; Duan, J. F.; Xu, F.; Sun, R. C. Interaction of silica nanoparticle/polymer nanocomposite cluster network structure: revisiting the reinforcement mechanism. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117(16), 8223–8230.
- 52 Zhu, J. H.; Wei, S. Y.; Li, Y. T.; Sun, L. Y.; Haldolaarachchige, N.; Young, D. P.; Southworth, C.; Khasanov, A.; Luo, Z. P.; Guo, Z. H. Surfactant-free synthesized magnetic polypropylene nanocomposites: rheological, electrical, magnetic, and thermal properties. *Macromolecules*, **2011**, 44(11), 4382–4391.
- 53 Zhao, D.; Ge, S. F.; Senses, E.; Akcora, P.; Jestin, J.; Kumar, S. K. Role of filler shape and connectivity on the viscoelastic behavior in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, **2015**, 48(15), 5433–5438.
- 54 Song, L. X.; Wang, Z.; Tang, X. L.; Chen, L.; Chen, P. Z.; Yuan, Q. X.; Li, L. B. Visualizing the toughening mechanism of nanofiller with 3D X-ray nano-CT: stress-induced phase separation of silica nanofiller and silicone polymer double networks. *Macromolecules*, **2017**, 50(18), 7249–7257.
- 55 Ouyang, X. K.; Luo, J. T.; Li, T.; Zhu, Y. H.; Yu, W. C.; He, J. L.; Zhang, P. F.; Liu, G. X. The second network of soft-nanoparticles in linear polymers of the same chemistry. *Polymer*, **2023**, 283, 126216.
- 56 Wagner, H. D.; Vaia, R. A. Nanocomposites: issues at the interface. *Mater. Today*, **2004**, 7(11), 38–42.
- 57 Li, Z. L.; Young, R. J.; Kinloch, I. A. Interfacial stress transfer in graphene oxide nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(2), 456–463.
- 58 Zare, Y. Modeling approach for tensile strength of interphase layers in polymer nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 471, 89–93.
- 59 Ciprari, D.; Jacob, K.; Tannenbaum, R. Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties. *Macromolecules*, **2006**, 39(19), 6565–6573.
- 60 Wang, S. J.; Luo, Z.; Liang, J. J.; Hu, J.; Jiang, N. S.; He, J. L.; Li, Q. Polymer nanocomposite dielectrics: Understanding the matrix/particle interface. *ACS Nano*, **2022**, 16(9), 13612–13656.
- 61 Reda, H.; Tanis, I.; Harmandaris, V. Distribution of mechanical properties in poly(ethylene oxide)/silica nanocomposites *via* atomistic simulations: from the Glassy to the Liquid State. *Macromolecules*, **2024**, 57(9), 3967–3984.
- 62 Sadeghpour, E.; Guo, Y. B.; Chua, D.; Shim, V. P. W. Micro-scale computational modeling of graphene-based nanocomposites—Influence of filler-matrix interface failure. *Mech. Mater.*, **2020**, 150, 103584.
- 63 Lalia, B. S.; Samad, Y. A.; Hashaikh, R. Nanocrystalline-cellulose-reinforced poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanocomposite films as a separator for lithium ion batteries. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 126(S1), E442–E448.
- 64 Yu, J.; Zhu, Y. L.; Ma, H. Z.; Liu, L.; Hu, Y. L.; Xu, J. H.; Wang, Z. G.; Fan, Y. M. Contribution of hemicellulose to cellulose nanofiber-based nanocomposite films with enhanced strength, flexibility and UV-blocking properties. *Cellulose*, **2019**, 26(10), 6023–6034.
- 65 Meesorn, W.; Shirole, A.; Vanhecke, D.; de Espinosa, L. M.; Weder, C. A simple and versatile strategy to improve the mechanical properties of polymer nanocomposites with cellulose nanocrystals. *Macromolecules*, **2017**, 50(6), 2364–2374.
- 66 Bakhtiary Davijani, A. A.; Chang, H. B.; Liu, H. C.; Luo, J.; Kumar, S. Stress transfer in nanocomposites enabled by poly(methyl methacrylate) wrapping of carbon nanotubes. *Polymer*, **2017**, 130, 191–198.
- 67 Lin, N.; Dufresne, A. Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites. *Macromolecules*, **2013**, 46(14), 5570–5583.
- 68 Işın, D.; Kayaman-Apohan, N.; Güngör, A. Preparation and characterization of UV-curable epoxy/silica

- nanocomposite coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2009**, 65(4), 477–483.
- 69 Ha, S. R.; Ryu, S. H.; Park, S. J.; Rhee, K. Y. Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, **2007**, 448(1-2), 264–268.
- 70 Gargari, J. E.; Shakeri, A.; Kalal, H. S.; Khanchi, A.; Rashedi, H. Synthesis and characterization of silica-polyvinyl imidazole core-shell nanoparticles via combination of RAFT polymerization and grafting-to method. *Polym. Adv. Technol.*, **2017**, 28(12), 1884–1891.
- 71 Prucker, O.; Rühle, J. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles. *Macromolecules*, **1998**, 31(3), 602–613.
- 72 Jiang, F. J.; Meyer, W. H.; Zhang, J. L. Dense poly(4-vinyl pyridine) brushes grafting from silica nanoparticles via atom transfer radical polymerization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, 436, 302–308.
- 73 Ju, W. L.; Li, S. F.; Su, Y. L.; Wang, D. J. Controllable synthesis of a well-defined polypropylene grafted silica nanoparticles and its effect on crystallization behavior of polypropylene. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(11), 1411–1421.
- 74 Hakimelahi, H. R.; Hu, L.; Rupp, B. B.; Coleman, M. R. Synthesis and characterization of transparent alumina reinforced polycarbonate nanocomposite. *Polymer*, **2010**, 51(12), 2494–2502.
- 75 Wang, Y.; Xia, W. J. Molecular insights into interfacial dynamics and toughening mechanisms for poly(lactic acid)-grafted cellulose nanocrystal composites. *Macromolecules*, **2025**, 58(10), 5318–5328.
- 76 Liu, F.; Hu, N.; Zhang, J. Y.; Atobe, S.; Weng, S. Y.; Ning, H. M.; Liu, Y. L.; Wu, L. K.; Zhao, Y. X.; Mo, F. H.; Fu, S. Y.; Xu, C. H.; Alamusi, Yuan, W. F. The interfacial mechanical properties of functionalized graphene-polymer nanocomposites. *RSC Adv.*, **2016**, 6(71), 66658–66664.
- 77 Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gignes, D.; Bertin, D.; Boué, F.; Jestin, J. Polymer-grafted-nanoparticles nanocomposites: dispersion, grafted chain conformation, and rheological behavior. *Macromolecules*, **2011**, 44(1), 122–133.
- 78 Moll, J. F.; Akcora, P.; Rungta, A.; Gong, S. S.; Colby, R. H.; Benicewicz, B. C.; Kumar, S. K. Mechanical reinforcement in polymer melts filled with polymer grafted nanoparticles. *Macromolecules*, **2011**, 44(18), 7473–7477.
- 79 Altorbaq, A. S.; Alkhodairi, H.; Mendez, N. F.; Schadler, L. S.; Müller, A. J.; Kumar, S. K. Crystallization kinetics and mechanical properties of miscible polymer blend nanocomposites: linear versus grafted systems. *Macromolecules*, **2022**, 55(18), 8210–8221.
- 80 Shao, L.; Chang, X. J.; Zhang, Y. L.; Huang, Y. F.; Yao, Y. H.; Guo, Z. H. Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, 280, 989–992.
- 81 Wan, H. X.; Li, S.; Wang, Y. C.; Chen, Z. D.; He, J. W.; Li, C. H.; Liu, G. X.; Liu, J.; Wang, X. D.; Russell, T. P.; Zhang, L. Q. All-polymer nanocomposites having superior strength, toughness and ultralow energy dissipation. *Nano Energy*, **2023**, 118, 108925.