

聚合物接枝纳米颗粒及其相容性共混物流变学

阮英波^{1,2}, 刘琛阳^{1,2*}

(1. 中国科学院化学研究所 工程塑料院重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 聚合物接枝纳米颗粒(Polymer grafted nanoparticles, PGNPs)是一类重要的聚合物改性填料。由于表面聚合物链的存在,在一定条件下,PGNPs可以均匀地分散在聚合物基体中,形成“完全相容性”聚合物纳米复合材料。近年来,PGNPs填充聚合物体系的结构-性能关系研究已成为高分子学科的研究热点。本文主要概述了PGNPs的制备及其填充聚合物体系的结构-性能关系。从PGNPs的设计制备、PGNPs在聚合物基体中的分散行为、PGNPs纳米复合体系流变行为和纳米复合材料力学性能4个方面介绍了该领域已经取得的研究进展和现状,并展望该领域今后的发展前景和研究方向。

关键词: 聚合物接枝纳米颗粒; 纳米复合材料; 分散行为; 流变行为; 力学性能

引言

聚合物-无机填料复合是聚合物改性的重要手段,用于降低材料成本和提升聚合物材料的物理性能。体积分数不变的情况下,随球状填料直径变小,颗粒比表面积增大,颗粒-颗粒间距减小,复合体系性能表现出填充颗粒的尺寸效应,这是聚合物纳米复合材料在最近30年成为聚合物材料研究热点的重要原因。少量纳米颗粒的加入通常可以显著地提高材料的力学性能,功能性纳米粒子也赋予材料良好的导热和导电性能等^[1~3]。这些纳米粒子包括炭黑、二氧化硅、富勒烯、碳纳米管、石墨烯、蒙脱土、金属(氧化物)纳米球和纳米线等等。不同的纳米粒子具有不同的形状、尺寸和表面化学结构性性质等,这些性质会显著影响纳米粒子的性能。

聚合物纳米复合材料具有极其复杂的微观结构。其中,纳米粒子在聚合物基体中是否均匀分散是影响材料最终性能的关键因素^[4]。因为纳米颗粒如果发生团聚或者形成二次结构,将大大降低纳米材料的比表面积,无法最大化发挥颗粒的纳米效应;其次,对于非均匀分散体系,无法定量描述分散状态和所谓的“颗粒大小”,材料性能的可控性和重复性也变差。为了提高纳米粒子与聚合物的相互作用和相容性,改善它们在聚合物中的分散状态,通常需要对纳米粒子表面进行改性。而在众多改性方法中,最常用的是使用小分子或聚合物对纳米粒子表面进行化学修饰改性^[5]。其中,在粒子表面进行聚合物接枝形成聚合物接枝纳米颗粒(polymer-grafted nanoparticles, PGNPs)是最重要的一种表面改性手段^[6]。PGNPs表面大量聚合物接枝链的存在不仅可以有效屏蔽内核无机纳米粒子间的吸引相互作用,还能提高纳米粒子与聚合物基体间的亲和性,有效改善纳米粒子在聚合物中的分散状态。在一定条件下,PGNPs可以在相同聚合物基体中良好分散,形成所谓的“完全相容性”聚合物纳米复合材料^[7,8]。这类新材料不仅具有优异的性能,也提供了一类理想的模型系统,可以用来研究结构对聚合物-纳米填料相互作用的影响以及纳米颗粒良好分散状态的相关条件和机理。

本文拟综述PGNPs的制备及其填充聚合物体系的结构-性能关系。从PGNPs的设计制备、PGNPs在聚合物基体中的分散行为、PGNPs纳米复合体系流变行为和复合材料力学性能等角度,分析该领域已

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.022

收稿:2016-06-09;修回:2016-07-15;

基金项目:国家自然科学基金(No. 21374127);

作者简介:刘琛阳,现为中国科学院化学研究所研究员,中国流变学专业委员会委员,IUPAC聚合物结构与性能委员会委员。研究兴趣包括聚合物动力学与分子流变学,聚合物纳米复合材料流变学和流变测量学;

* 通讯联系人,E-mail: liucy@iccas.ac.cn.

经取得的研究进展和现状,并展望该领域的发展前景。

1 聚合物接枝纳米颗粒设计制备

聚合物接枝纳米颗粒(PGNPs)是指在纳米粒子表面接枝大量聚合物链得到的一类特殊纳米材料。根据内核的形状不同,可以把 PGNPs 分为聚合物接枝纳米球、聚合物接枝纳米柱和聚合物接枝纳米片三类(如图 1a 所示)。文献报道了多种制备聚合物接枝纳米颗粒的方法^[6, 9],这些方法大致可以分为两类:接枝化学的方法和嵌段共聚物自组装的方法。下面我们简要介绍这两种方法。

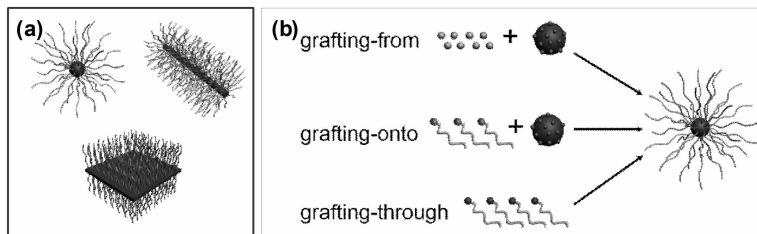


图 1 (a) 不同形状的 PGNPs 示意图, (b) 接枝化学方法制备球状 PGNPs 示意图

Figure 1 (a) Illustration of polymer-grafted nanoparticles with different shapes, and (b) schematic illustrations of grafting chemistry to prepare spherical PGNPs

1.1 接枝化学方法制备聚合物接枝纳米颗粒

接枝化学的方法主要包含以下三种合成策略:grafting-from 方法,grafting-onto 方法和 grafting-through 方法(如图 1b 所示)。Grafting-from 方法是在已有的纳米粒子表面引发单体聚合得到 PGNPs^[10]。如 Lin 等^[11]通过在官能化的 SiO_2 粒子表面引发 2,2,6,6-四甲基-4-吡啶基甲基丙烯酸甲酯(TMPM)单体聚合制备得到了 PTMPM 接枝 SiO_2 粒子。Shirai 等^[12]同样经粒子表面引发单体聚合的方法得到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)接枝的纳米 SiO_2 粒子。Grafting-onto 方法是将已合成的聚合物链通过链端的功能基团与纳米粒子表面的基团发生偶合反应接枝到纳米粒子表面。如 Tao 等^[13]通过点击化学反应将聚甲基丙烯酸环氧丙酯接枝在 TiO_2 纳米粒子表面,Lindenblatt 等^[14]则利用双键与 Si—H 间的反应将聚苯乙烯(PS)链接枝到聚硅氧烷凝胶纳米微球表面。Grafting-through 方法又称 arm-first 方法,通常用来制备带有交联内核的星型聚合物纳米粒子(球状 PGNPs)。这种方法通常是将含功能性端基的聚合物链与二乙烯基单体聚合原位交联生成内核从而得到 PGNPs^[15, 16]。通过控制线性聚合物与交联剂的投料比可以调节内核的大小和单个粒子上的接枝链数。此外,接枝化学的方法也可以用于制备柱状和片状 PGNPs,如聚甲基丙烯酸丁酯(PnBMA)接枝的单壁碳纳米管(SWCNT)^[17]、聚合物接枝石墨烯^[18]、聚合物接枝黏土^[19]等。

1.2 基于嵌段共聚物自组制备聚合物接枝纳米颗粒

嵌段共聚物的不同嵌段之间的热力学不相容性导致其会发生微相分离。随着各嵌段组成的变化,嵌段共聚物在本体状态下可以微相分离形成各种规整的结构,包括密堆积球状相(CPS)、体心立方球状相(S)、六方堆积柱状相(C)、双连续 gyroids(G)、层状相(L)等^[20, 21]。基于嵌段共聚物自组制备聚合物接枝纳米颗粒的基本思想可以简要概括如下:利用嵌段共聚物的自组装,在得到预期的微相分离形貌的基础上,选择性交联其中一相以固定其形貌,当交联微区为分散相时,则可以直接将其分散在未交连的连续相的良溶剂中来制备片状、柱状和球状等不同形貌的 PGNPs^[6, 22~24]。与接枝化学方法相比,通过嵌段共聚物自组制备 PGNPs 的方法可以更加容易得到系列化学组成类似、内核形状不同的 PGNPs,得到的 PGNPs 结构更加可控。

通过嵌段共聚物自组制备 PGNPs 的过程中,主要通过以下三种方式实现分散相的交联得到交联内核:(1)利用嵌段共聚物中某一嵌段所含可交联基团间的化学交联反应直接交联固定该相区制备

PGNPs。刘国军课题组最早利用嵌段共聚物的自组装及特定聚合物的光交联特性制备了纳米纤维^[25, 26]和纳米管^[27, 28]等不同结构的纳米材料。随后,陈永明课题组通过含可交联侧基的聚甲基丙烯酸酯氧基丙基三乙氧基硅烷-*b*-聚苯乙烯(PTEPM-*b*-PS)的自组装制备了系列不同形状的 PGNPs^[29]; (2) 以嵌段共聚物为结构导向剂(structure-directing agents), 利用其中特定嵌段与无机前驱体间的非共价相互作用, 在微相分离过程中, 无机前驱体选择性进入这一相区并发生原位化学反应固定这一相区得到有机-无机杂化 PGNPs。这一方面的工作首先是由 Wiesner 等^[30~32]所开创的; (3) 利用玻璃化温度较高的聚合物在较低温度下的非溶剂中呈玻璃态固定分散相相区得到 PGNPs^[33]。

在 AB 嵌段共聚物中加入均聚物 A 或 B 共组装是一种常用的改变组装相结构的方法, 通过控制均聚物的种类和加入量可以有效调控共组装结构^[34~36]。我们课题组与陈永明老师合作, 提出了基于嵌段共聚物与低分子量均聚物共组装制备结构精确可控 PGNPs 的方法, 可以精确调节 PGNPs 的内核形状、接枝链分子量和内核尺寸等结构参数^[37]。如图 2 所示, 使用同一 PTEPM-*b*-PS 嵌段共聚物, 该共聚物自组装落在片状结构区域。加入低分子量苯乙烯齐聚物(oS)改变 PTEPM/PS 体积比, 可调节组装产物至柱状结构或者球状结构。选择性交联 PTEPM 相区并将本体材料分散在 THF 中, 进一步除去共组装时加入的 oS, 就可以得到三种内核形状分别为片状、柱状和球状的 PGNPs。该系列样品除了内核形状外其它结构参数(内核质量分数、接枝链分子量、化学组成等)都完全相同。不仅可以实现对内核形状的精确调控, 我们还可以用类似的方法实现对 PGNPs 接枝链分子量和内核尺寸的精确调节并制备了多个系列的 PGNPs 样品。与基于嵌段共聚物自组装制备 PGNPs 方法相比, 共组装制备 PGNPs 的方法可以更精确调控 PGNPs 多个关键结构参数, 并且在对某个结构参数调节的过程中可以尽量保持其它结构参数不变。这些结构精确可控的 PGNPs 样品是非常理想的模型体系, 可供进一步研究 PGNPs 结构如何影响复合材料性能。

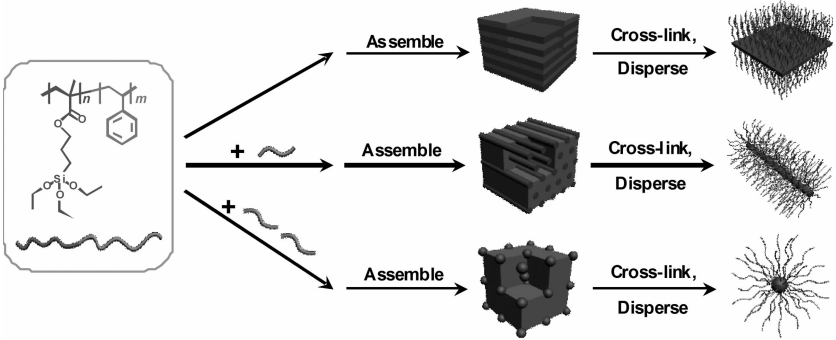


图 2 PTEPM-*b*-PS 与相应低分子量均聚物 oS 共组装制备不同形状 PGNPs 示意图^[37]

Figure 2 Schematic illustrations of fabrication of PGNPs with different shapes by the Assembly-Crosslink-Dispersion of PTEPM-*b*-PS block copolymer and the corresponding oligomers oS^[37]

2 聚合物接枝纳米颗粒的分散与表征

研究者对于 PGNPs 结构如何影响其在聚合物中分散状态的理论认识源于关于平面聚合物刷与聚合物“混合”和“润湿”的理论研究^[38~40]。通常认为, 如果基体聚合物分子链能够“渗入”接枝聚合物刷中, “润湿”接枝聚合物刷, 则二者的可利用构型空间(configurational space)均得到提高, 有利于 PGNPs 的分散。

Schmidt 等^[14, 41]制备了 PS 链接枝的聚硅氧烷凝胶颗粒, 并研究了该 PS 接枝纳米颗粒与 PS 基体的相容性。他们认为接枝链的分子量要大于基体聚合物链的分子量, 才能保证接枝颗粒的良好分散。近 10 年来, Kumar 等^[42~48]在 PS 接枝球状 SiO₂ 纳米颗粒的结构如何影响其分散状态及性能方面做了系统

性的工作。他们的研究表明,在纳米复合材料本体状态下,当接枝密度 σ 较高($0.1\text{chains}/\text{nm}^2$),接枝链与基体链的分子量之比 α 接近或大于 1 时,PGNPs 可以很好地分散在基体中(dispersed),形成热力学稳定的均匀分散结构;否则 PGNPs 会在基体中形成一些聚集结构,如串珠状结构(strings)、片状结构(sheets)和球状聚集体(spherical aggregates)等(如图 3a 所示)^[43]。同时发现随着退火的进行,这些聚集结构会发生进一步演化,形成更大的聚集体^[45],可见这种聚集结构是热力学不稳定的。他们还发现,PGNPs 在聚合物薄膜和本体状态下的分散状态会有明显差异性(见图 3b, c)^[44]。在一个类似的体系中,Justin 等^[49, 50]的研究也表明,只有当 $\alpha > 0.24$ 时,PS 接枝 SiO_2 纳米颗粒才能形成良好的分散体系。Archer 等^[51~53]的研究也发现增加 σ 和 α 有利于提高 PGNPs 在聚合物中的分散性能。

Green 等^[54, 55]研究则认为,接枝密度 σ 并非越大越好,当 σ 较小时,提高 σ 有利于改善分散性能,但 σ 太高,反而不利于 PGNPs 的分散,存在有利于分散的最佳 σ 范围,这与之前的研究结果类似^[56, 57]。Schadler 等^[58, 59]发现包含少量长接枝链和大量短接枝链的双分布型 PGNPs 更容易均匀分散在聚合物基体中,这是因为在分散的过程中,长链与基体缠结提高相互作用而短链屏蔽内核间的相互吸引,这一观点也得到了理论研究的支持^[60, 61]。

Composto 等通过理论计算与实验相结合的方法研究了聚合物接枝 Au 纳米棒(长径比 ~ 3.5)在相应聚合物中的分散状态。发现当 $\alpha > 0.5$ 时,Au 纳米棒可以很好的分散在聚合物中;当 $\alpha < 0.5$ 时,Au 纳米棒会出现聚集,且 α 越小聚集程度越大^[62]。进一步的研究表明,接枝密度 σ 和半径之比 R_{rod}/R_g (R_{rod} , R_g 分别为 Au 棒的半径和接枝链的回转半径)也会影响 Au 纳米棒的分散, σ 增大或 R_{rod}/R_g 减小都有利于 Au 棒的分散^[63]。最近,他们发现与均一接枝链(Homopolymer brush)和双分布型接枝链(Bimodal polymer brush)相比,混合型接枝链(Mixed polymer brush)更有利于纳米粒子在聚合物基体中的分散^[64]。此外,也有研究关注 PGNPs 形状对其在聚合物基体中的分散性能的影响^[65]。

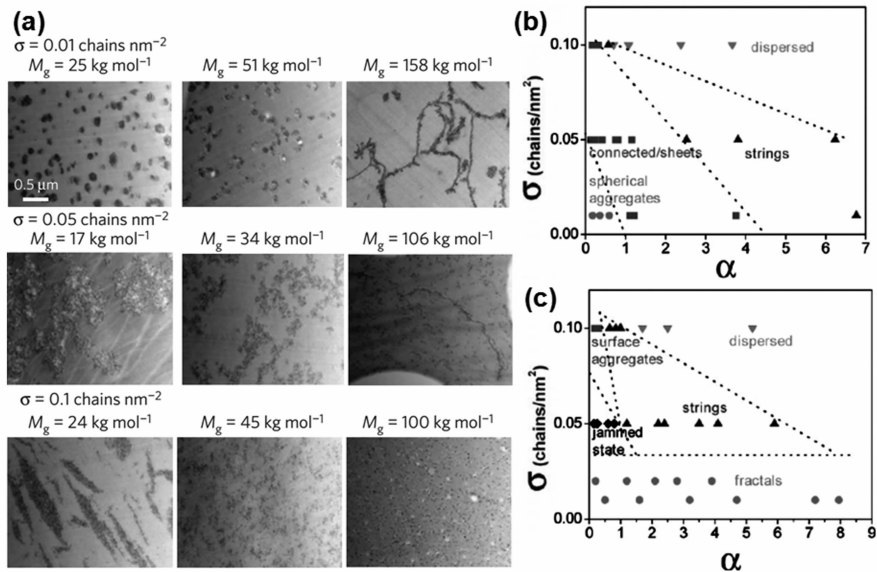


图 3 (a) 含不同接枝链分子量和接枝密度的 PGNPs 纳米复合材料的 TEM 图像。所有样品中 SiO_2 的加入量都为 5%(wt),基体分子量为 142kg/mol ; (b) 本体状态下的 PGNPs 分散相图; (c) 100nm 薄膜表面的 PGNPs 分散相图^[43, 44]

Figure 3 (a) TEM images of PGNPs in nanocomposites. In all cases 5%(wt) silica grafted with a variety of graft molecular weights, M_g , of a PS brush with varying grafting densities, σ , is mixed with PS matrices of $M=142\text{kg/mol}$; (b) Morphology diagram of the structures observed in the bulk samples; (c) Morphology diagram of the structures observed at the surface of 100nm thick films^[43, 44]

3 聚合物接枝纳米颗粒填充聚合物体系流变行为

纳米粒子填充聚合物体系由于粒子结构、粒子分散状态、基体化学性质、界面相互作用等差异性而表现出复杂的流变行为。这也成为了高分子科学的重要研究课题之一。这里我们将对聚合物接枝纳米颗粒填充聚合物体系的熔体流变行为研究进展做简要介绍。

3.1 纳米复合体系粒子网络

Kumar 等^[46]研究了 PS 接枝 SiO₂/PS 复合体系的结构及流变行为,从线性粘弹性数据可以看出随着 SiO₂ 含量的增加,纳米复合体系的低频熔体模量逐渐增加,当 SiO₂ 的质量分数超过某一临界值后,低频区出现了一个低频平台,表明此时体系中出现了网络结构。该临界值是纳米粒子在体系中形成网络的逾渗浓度,该浓度下纳米复合体系发生类液-类固转变。同时,他们还发现纳米粒子的分散状态会影响体系的逾渗浓度,与分散良好体系相比,纳米粒子分散不好体系具有更低的逾渗浓度。这种分散状态影响逾渗浓度及流变行为的现象在 PMMA 接枝 SiO₂/PMMA 复合体系^[45]表现的更加明显。如图 4 所示,粒子加入量都为 15%(wt)时,在 PGNPs 分散良好的完全相容复合体系(Miscible Blend)中没有观察到粒子网络的存在,其流变行为也不会随着退火时间的延长而变化。但在 PGNPs 分散不太好的体系(Immiscible Blend)中却形成了粒子网络,并且随着退火时间的延长,粒子网络会逐渐演化完善,模量进一步提高。可见在聚合物基体中分散不太好时,PGNPs 更容易形成粒子网络,具有更低的逾渗浓度。这是因为当 PGNPs 分散不太好时,通常会在体系中形成一些聚集结构,一旦这些聚集体彼此接触形成贯穿整个体系的网络,材料就会发生类液-类固转变,表现出类固体的性质;而分散良好体系中,因为 PGNPs 是均匀分散的,只有当粒子浓度足够高(粒子间距非常近)时,纳米粒子才能彼此联通形成遍布整个体系的网络结构。

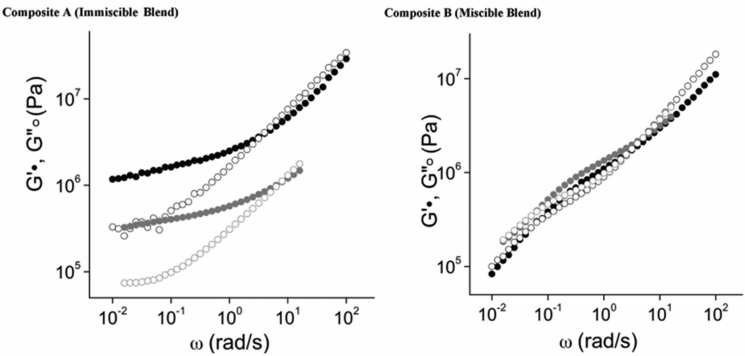


图 4 相容复合材料和不相容复合材料在 160℃ 线性流变测试。应变 5%，粒子加入量 15%(wt)，红色数据点和黑色数据点分别是退火 2 天和 30 天后的测试结果^[45]

Figure 4 Linear rheology measurements for immiscible (composite A) and miscible (composite B) composites at 160℃ with 5% strain amplitude. Red symbols are for 2 d and black symbols are for 30 d annealed samples. Particle loading is 15%(wt) in both composites^[45]

关于纳米粒子填充聚合物体系中会出现网络结构的报道有很多,综合现有文献结果,纳米粒子在复合材料体系中形成网络的方式主要可以概括为以下两种:(1)粒子-粒子网络:纳米粒子通过粒子间相互作用形成网络,聚合物基体不参与网络构筑,如 SiO₂ 纳米粒子填充橡胶体系^[66]; (2)粒子-聚合物杂化网络:纳米粒子通过聚合物媒介形成网络。粒子-聚合物杂化网络又包含以下两种可能性:(1)粒子通过表面的玻璃化层聚合物形成网络,如 Long 等^[67]和 Roumeli 等^[68]认为在纳米粒子填充聚合物体系中,聚合物链会吸附在纳米粒子表面形成受限玻璃化层,当粒子间玻璃化层彼此交叠时,可以形成逾渗网络,复合材料力学性能会有显著提高;(2)粒子间通过桥连聚合物链形成网络,如 Zukoski 等^[69]在聚乙二醇

(PEG)/SiO₂ 复合材料中发现 PEG 分子量会影响网络的形成,他们认为,这是因为纳米粒子是通过 PEG 链的桥连效应形成网络的,PEG 分子量太低时无法有效桥连形成网络结构。

对于聚合物接枝纳米颗粒填充聚合物体系,纳米粒子形成网络主要有以下三种可能性^[70]:(1)纳米粒子通过接枝聚合物链与基体聚合物链间的缠结形成网络(如图 5a 所示),在很低浓度下就能形成网络,且逾渗浓度受接枝链分子量和基体分子量影响;(2)PGNPs 通过接枝链间的桥连效应形成网络(如图 5b 所示),逾渗浓度受接枝链结构影响;(3)PGNPs 通过内核表面的玻璃化层间相互作用形成网络(如图 5c 所示),因为纳米粒子表面的玻璃化层厚度通常只有几个纳米^[67, 68],因此只有粒子间距较小时玻璃化层才能彼此交叠,所以逾渗浓度应该较高。实验方面,Schärrtl 等^[41]研究 PS 接枝聚倍半硅氧烷纳米粒子在线性 PS 基体中的流变行为时,发现随着 PGNPs 浓度增加,体系会因为接枝链间的排斥作用而发生类液-类固转变。与“干刷”(dry brush)体系相比,“湿刷”(wet brush)体系接枝链更舒展,排除体积更大,在更低浓度下就会发生类液-类固转变。他们进一步研究表明,接枝密度越大、接枝链越长,PGNPs 的膨胀越明显,粒子间相互作用越强,体系的逾渗浓度越低^[71]。Green 等^[72]基于聚二甲硅氧烷(PDMS)接枝 SiO₂/PDMS 体系的研究也表明接枝链越膨胀,粒子间排斥相互作用越大,PGNPs 的有效体积分越大,体系更容易发生液-固转变,具有更低的逾渗浓度。Kumar 等^[43, 73]研究聚合物接枝 SiO₂/聚合物复合材料时认为体系中的网络结构是 SiO₂ 粒子间通过接枝聚合物链相互作用形成的。可见,对于 PGNPs 填充聚合物体系,纳米粒子通常是通过接枝链间桥连作用形成网络的。

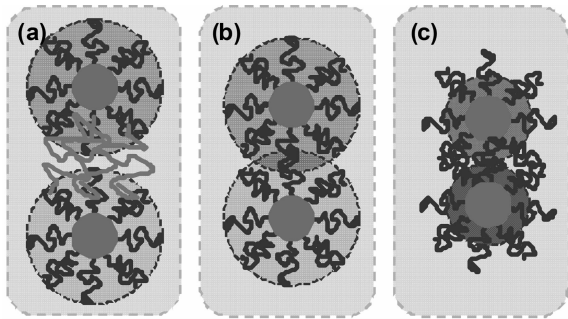


图 5 纳米复合材料中粒子网络示意图

(a) 通过基体链桥连,(b) 通过接枝链桥连和,(c) 通过玻璃化层桥连

Figure 5 Illustration of network formation in nanocomposites by (a) matrix chains bridges, (b) grafted chains bridges, and (c) glassy bridges

粒子网络的平台模量的大小反应了粒子网络的强度。根据逾渗理论^[74],当粒子浓度 φ 超过逾渗浓度 φ_c 时,逾渗网络的强度满足关系 $G'_0 = k(\varphi - \varphi_c)^\nu$, k 和 ν 分别为比例系数和标度值。Surve 等^[75, 76]通过蒙特卡洛模拟研究了纳米粒子通过聚合物桥连形成凝胶网络的弹性行为,他们认为这种聚合物桥连凝胶(polymer-bridged gelation)是熵弹性凝胶(entropic gels),这类网络体系具有普适的标度关系, $\nu = 1.79$ 。反之,由于纳米粒子间存在强的吸引相互作用而形成的能弹性凝胶(energetic gels)体系具有更高的标度值。他们同时总结了文献中的实验数据,发现对于被认为是熵弹性的体系,得到了一个普适的标度值 $\nu = 1.88$,与理论模拟结果相近;而能弹性体系的标度值则高得多。Filippone 等^[77]分析大量聚合物纳米复合体系的实验数据后发现标度值 ν 依赖于粒子-聚合物间相互作用:粒子-聚合物间具有良好亲和性的体系具有更低的 ν 值,反之则 ν 值更大。

3.2 纳米复合体系松弛动力学

Schärrtl 等^[41]在研究 PS 接枝聚倍半硅氧烷纳米粒子在线性 PS 基体中的松弛动力学行为时,发现复合体系存在三个松弛过程(如图 6a 所示)。高频区的松弛过程是聚合物链段松弛,中频区的松弛过程是聚合物整链松弛,对于低频区的松弛过程,作者认为是 PGNPs 的结构松弛。Inoubli 等^[78]在聚丙烯酸丁酯(PBA)接枝 SiO₂/PBA 共混体系中也观察到了次级松弛过程,他们认为是 PGNPs 在聚合

物基体中的扩散导致的。

具有硬段内核和软段壳层的嵌段共聚物胶束(copolymer micellar)的结构与 PGNPs 非常类似,所不同的是嵌段共聚物胶束的内核是通过物理相互作用固定的,而不像 PGNPs 通常具有一个无机或化学交联的有机内核。Watanabe 等^[79]详细研究了具有玻璃化 PS 内核的 PS-*b*-PBD(聚丁二烯)嵌段共聚物胶束在不同分子量 PBD 基体中的粘弹性,发现体系存在两个松弛过程:快的松弛对应于壳层链的松弛,慢的松弛过程对应于胶束的扩散。类似的两个松弛过程在 PS 内核的 PS-*b*-PI(聚异戊二烯)胶束/PI 均聚物体系^[80, 81]和 PBD 内核的 PBD-*b*-PS 胶束/低分子量 PS/增塑剂体系^[82]同样可以观察到。Schärtl 等^[83, 84]也研究了具有 PS 内核的 PS-*b*-PI 胶束/PI 均聚物体系的动力学行为。如图 6b 所示,介电松弛谱和流变测试得到的力学松弛谱上都可以看到链段松弛和端区松弛,而力学松弛谱上还可以看到一个更慢的松弛过程,作者认为是单个胶束的松弛,这与他们在 PGNPs 纳米复合体系观察到的松弛行为类似^[41]。

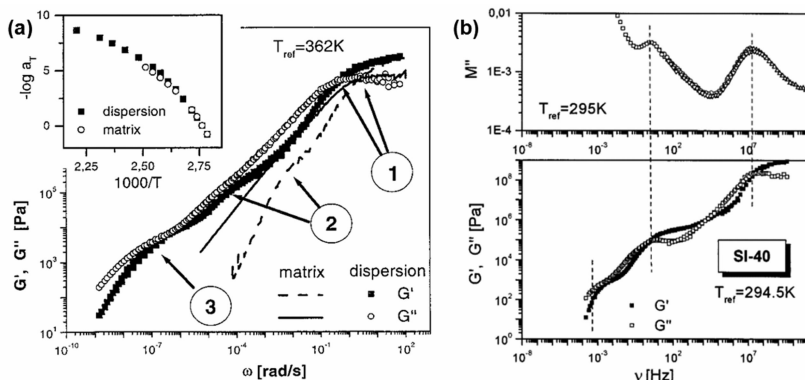


图 6 (a) PGNPs 在线性聚合物中的流变主曲线^[41]; (b) 微凝胶体系的介电模量虚部及剪切模量的频率依赖性^[83]

Figure 6 (a) The master curves of PGNPs in linear polymer^[41]; (b) Frequency dependencies of the imaginary part of the dielectric modulus and the components of the complex shear modulus of micelle^[83]

多臂星型聚合物 (Multiarm star polymer) 可以看成是具有软内核的球状 PGNPs。Vlassopoulos 等^[85, 86]在研究臂数 f 对多臂星型聚合物的松弛行为的影响时发现,当 f 较小时,只能看到臂的端区松弛,但当 f 非常大 (>64) 时,还可以看到一个比臂端区松弛更慢的松弛过程,作者认为是整个星型聚合物的结构松弛。作为一类特殊的柱状 PGNPs,柱状聚合物分子刷 (Bottle brush) 也表现出类似的松弛行为。Matyjaszewski 等^[87, 88]合成了系列聚合物分子刷并研究了其松弛行为,在其松弛曲线上同样可以看到三个松弛过程,分别对应于分子刷的链段松弛、端区松弛和整个分子刷的松弛。Bates 等^[89]在聚烯烃聚合物分子刷体系中同样观察到了分别对应于端区松弛和整链松弛的两个松弛过程。

Archer 等^[90]研究发现在缠结聚合物基体中加入低分子量聚合物接枝纳米颗粒,当 PGNPs 加入量低于某个临界值时,纳米粒子起到了有效增塑剂的作用,会降低体系粘度、玻璃化温度、缠结密度和聚合物链松弛时间。当基体也是低分子量聚合物时,PGNPs 浓度的很小变化就会带来分散体系流变行为的很大变化,如从简单的牛顿流体到剪切变稀流体的转变^[91]。此外,他们还研究了接枝链分子量、接枝密度等对体系松弛动力学的影响^[92]。Panagiotopoulos 等^[93]通过分子动力学模拟比较了纳米粒子接枝与否对纳米复合材料体系动力学影响,发现在高温下,与未接枝体系相比,接枝体系的粘度更高、扩散系数更小、链松弛更慢;而在低温下,接枝体系的松弛更快,因为此时接枝体系的粒子聚集和粒子-聚合物相互作用都更弱。

与 PGNPs 的松弛行为相似,基体聚合物链的松弛也受到研究者关注。Composto 课题组详细研究了线性聚合物链在 PGNPs 填充聚合物纳米复合材料中的扩散行为^[94~98]。对于球状 PGNPs,其它因素相同时,聚合物链的扩散速率随着内核尺寸的减小而变慢,因为粒子尺寸减小后粒子间距离变小,不利于聚合物扩散^[94]。在研究接枝链结构如何影响聚合物扩散的过程中他们发现粒子间的有效间距 (聚合物链

可运动空间)决定了聚合物链的扩散^[95]。此外,他们还研究了内核形状对聚合物链扩散行为的影响^[96, 98]。

纳米粒子的加入不仅会影响低频区的流变行为,还会影响聚合物的链段松弛行为和玻璃化转变温度。但目前关于纳米粒子的加入到底如何影响链段松弛和玻璃化转变还没有统一的认识,不同研究者基于不同体系会得出不一样的研究结果,有些甚至相互矛盾。如 Archer 等^[90]在 PBD 接枝 SiO_2/PI 体系中发现纳米粒子的加入会起到增塑剂的作用,会降低体系玻璃化温度和松弛时间。Bogoslovov 等^[99]通过介电松弛研究 $\text{SiO}_2/\text{聚乙烯醇(PVA)}$ 体系的链段动力学时发现纳米粒子的加入基本不改变链段松弛。Kumar 等^[100]在 $\text{SiO}_2/\text{聚-2-乙烯基吡啶(P2VP)}$ 体系中则发现纳米粒子的加入会降低链段运动能力,使体系玻璃化温度升高。Green 等^[101]发现通过改变粒子尺寸、接枝链分子量、纳米粒子加入量和接枝密度等可以调节 PS 接枝 Au 粒子/PS 体系的玻璃化温度是升高还是降低。Füllbrandt 等^[102]在 SiO_2/PVA 体系中观察到了两个链段松弛过程,作者认为分别对应于粒子表面链和本体链的松弛。可见,纳米复合体系的链段松弛动力学是一个非常复杂的问题。从已有的文献报道来看,纳米粒子的加入是否改变聚合物的松弛动力学行为(玻璃化转变温度)受多种因素影响。如粒子-聚合物相互作用^[103]、粒子在基体中的分散状态^[104]、接枝链是否被基体链“润湿”^[105]、纳米粒子间距^[106]、粒子表面是否包含接枝链^[92]等。目前还没有一个适用于各种体系、可以综合考虑众多影响因素的理论模型能很好描述纳米粒子对聚合物链的链段松弛行为和玻璃化过程的影响。

3.3 内核形状对流变行为的影响

迄今,已有的实验研究大多仅聚焦于某一特定形状的 PGNPs,而没有研究者系统地对不同形状的 PGNPs 填充聚合物体系流变行为的差异性,还不知道 PGNPs 的内核形状如何影响纳米复合体系的流变行为。这可能是因为化学组成相同而内核形状可控的系列 PGNPs 样品制备相对比较困难,增加了进一步研究的难度。所幸这种样品制备的困难在理论研究中并不存在,已有一些理论研究聚集纳米粒子的形状影响。

Starr 等^[107]用分子动力学模拟的方法研究了不同形状纳米粒子(球状、柱状和片状)的加入对复合材料流变行为的影响。发现与纯聚合物相比,无论哪种形状的纳米粒子的加入都会显著提高复合材料的熔体粘度,并且复合材料粘度会随着基体分子量的升高而增加,他们认为这种粘度的显著增加是聚合物链在纳米粒子间桥连效应导致的,基体分子量越高越有利于其在纳米粒子间桥连,桥连链所占比例也越大,体系粘度越高。同时发现,纳米粒子加入量相同时,柱状体系的粘度最高而片状体系的粘度最低,作者将片状体系粘度最低归结为片状纳米粒子更容易聚集取向。

Heine 等^[108]随后也借助分子动力学模拟研究了纳米粒子形状对分散体系流变行为的影响。研究结果表明,与球状纳米粒子相比,柱状和片状纳米粒子更容易发生取向,因为这样可以最小化粒子间的碰撞频率。纳米粒子的形状对分散体系粘度也有一定影响,这可能是不同体系的粒子取向差异导致的。他们还发现,与柱状和片状纳米粒子相比,球状纳米粒子的扩散要快得多。

以上理论研究工作都是关注未接枝的纳米粒子内核形状如何影响复合体系流变行为,而没有考虑纳米粒子表面包含接枝链的体系。目前,PGNPs 体系的形状效应还没有引起研究者们足够的重视,缺乏系统深入的研究。合成结构精确可控的不同形状 PGNPs 样品,在排除了纳米粒子的化学组成、空间分布、与基体相互作用等因素的差异的前提下,系统研究其形状变化如何影响纳米复合材料的流变行为,将是非常有意义的。

4 纳米复合材料力学性能

Kumar 等^[46, 47]在研究 PGNPs 结构如何影响其在复合材料中的分散行为的基础上,进一步调查了 SiO_2 类 PGNPs 分散情况对复合材料力学性能的影响。结果表明,在熔体条件下,与纯 PS 体系相比,

PGNPs 的加入可以提高熔体模量,并且 PGNPs 分散效果不好而形成大尺寸的聚集结构时体系的模量提高更多,因为此时 PGNPs 聚集形成团簇,更容易逾渗形成网络,逾渗阈值更低,因此具有更好的熔体增强效果。Jestin 等认为熔体模量的增强主要来自于短程内接枝纳米颗粒间相互作用的贡献^[49]。宋义虎与郑强研究组制备了 SiO₂ 颗粒表面接枝交联 PS 的核-壳颗粒,并分散在 PS 基体内。尽管相对于未接枝的 SiO₂ 填充体系,接枝 SiO₂ 的团聚得到了有效抑制,但是在相同含量条件下,接枝 SiO₂ 对熔体模量的增强效果更明显^[109, 110]。这也说明不仅是分散状态,基体自由聚合物链与接枝聚合物链间的相互作用同样对 PGNPs 在熔体条件下的增强效果产生影响。

而在玻璃态下情况则完全不同,如图 7 所示,5%(wt) SiO₂ 类 PGNPs 良好分散在 PS 中所得复合材料的杨氏模量、屈服应力和断裂应变与纯 PS 相比分别提高 52%、14% 和 257%,比分散效果不好时具有更好的增强作用^[48]。也就是说,在固体状态下,当纳米颗粒分散最均匀,基体与颗粒作用最强时,颗粒的增强效果最佳^[52]。综合以上聚合物分别处于熔体和固态条件下的结果可见,PGNPs 的分散性能改善后,复合体系在熔体状态下的模量相对较低,而在固体状态下的力学性能提高更多,这对材料的成型加工和使用都是有利的。

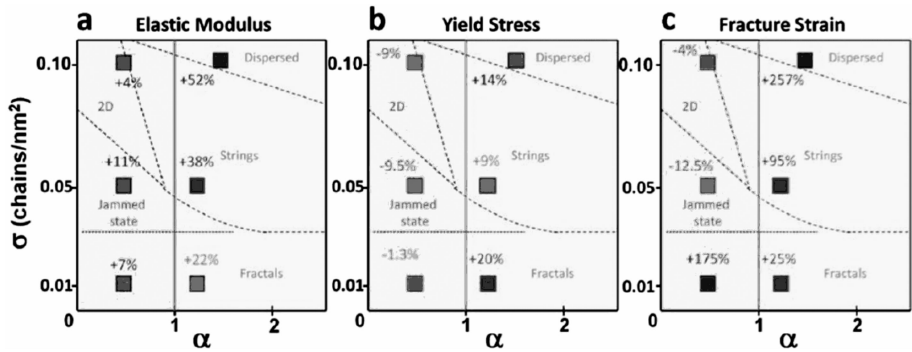


图 7 不同 σ 和 α 条件下复合材料的 (a) 弹性模量, (b) 屈服应力, 和 (c) 破坏应变与纯聚合物体系相比的增加百分比, 粒子加入量为 5%(wt)^[48]

Figure 7 Reinforcement percentage of the (a) elastic modulus, (b) yield stress, and (c) failure strain relative to the pure polymer depending on grafting density σ and grafted/matrix chain lengths ratio α . The loading of the silica core was 5%(wt)^[48]

Matyjaszewski 和 Bockstaller 及其合作者^[111~114]在聚合物接枝 SiO₂ 纳米粒子复合材料的断裂破坏行为方面做了大量的工作。他们首先研究了纯 PGNPs 体系(非线性聚合物基体)的破坏行为。从图 8 可以看出,当接枝链的分子量较低时,材料的破坏是脆性断裂(如图 8a 所示),随着接枝链分子量的增加,当接枝链长度超过某个临界值后,材料韧性显著增加,破坏过程中可以看到大量银纹的出现(如图 8c 所示)。这种材料韧性的提高源于相邻粒子接枝链间的缠结作用增加了破坏过程中的能量耗散和银纹形成^[111, 112]。在最近的研究中,他们发现双分布型 PGNPs 材料中由于少量长链的存在,可以显著提高材料的韧性,其韧性甚至可以达到表面完全接枝均一长链 PGNPs 材料的水平^[113]。这说明制备双分布型 PGNPs 是获得强而韧性无基体杂化材料的有效手段。此外,他们还研究了基体聚合物的存在对材料韧性的影响,发现加入的少量均聚物会分布在 PGNPs 之间的间隙位置,促进聚合物链间的缠结,使材料韧性提高^[114]。

5 结论与展望

借助接枝化学的方法或嵌段共聚物自组装的方法可以实现对 PGNPs 结构的精确可控调节,定制所需结构的 PGNPs。PGNPs 的结构决定其在聚合物基体中的空间分布,而 PGNPs 的空间分布又显著影响纳米复合材料的流变行为和力学性能。因此,可以通过改变 PGNPs 的结构调控其分散状态,进而调控

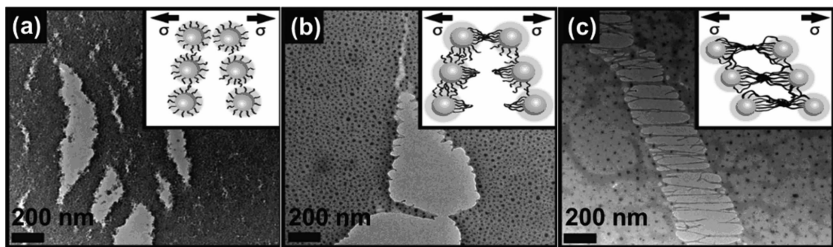


图 8 PS 接枝纳米粒子组装膜破坏过程的 TEM 图像:(a) $\text{SiO}_2\text{-PS}_{1\text{k}}$, (b) $\text{SiO}_2\text{-PS}_{15\text{k}}$, and (c) $\text{SiO}_2\text{-PS}_{80\text{k}}$ ^[111]

Figure 8 TEM images of crack formation of PS-grafted particle brush assemblies: (a) $\text{SiO}_2\text{-PS}_{1\text{k}}$, (b) $\text{SiO}_2\text{-PS}_{15\text{k}}$, and (c) $\text{SiO}_2\text{-PS}_{80\text{k}}$ ^[111]

聚合物纳米复合材料的性能。

通过接枝化学的方法制备混合型 PGNPs、嵌段型 PGNPs 和双分布型 PGNPs 等具有特殊结构 PGNPs 还存在一些问题,如合成过程比较繁琐、结构可控性不好等。与之相比,嵌段共聚物自/共组装的方法具有明显的优势,可以更容易地精确调节 PGNPs 的结构,有望得到更广泛的应用。

目前,关于 PGNPs 填充聚合物复合材料结构-性能关系的研究还主要集中在球状 PGNPs 体系。对于球状 PGNPs 的结构如何影响其分散状态和复合材料性能已经建立了一些规律性,但这些认识是否适用于非球状 PGNPs 体系还不清楚。不同结构 PGNPs 填充聚合物体系是否存在一些共同的规律,还有待进一步的研究。此外,通过对不同结构 PGNPs 填充复合材料的结构-性能关系研究,有助于我们进一步认识复合材料的增强机理。

PGNPs 间的核-核吸引相互作用与接枝链的熵排斥效应相互竞争,共同决定着其在复合材料中的空间分布。包含两种长度接枝链的双分布型 PGNPs 中的“长链”主要贡献构象熵而“短链”主要屏蔽粒子间吸引相互作用,通过改变双分布型 PGNPs 的结构,可以独立研究熵效应和焓效应及其对 PGNPs 分散状态的影响,进而精细调控复合材料的结构与性能。

PGNPs(特别是各向异性 PGNPs)在复合材料中的取向与组装会显著影响复合材料的性能。如果能通过外部干预等方式调控 PGNPs 的取向与组装结构,有望获得性能更加优异或具有特殊性能的聚合物纳米复合材料。

此外,现有研究大多关注接枝链与基体聚合物链具有相同化学结构的情形。当二者化学结构不同时,体系将变得更复杂,也给研究工作带来更大挑战。此时,两种聚合物间的亲和性以及 PGNPs 的结构如何影响纳米粒子的空间分布,如何影响复合材料的性能等,还缺乏系统深入研究。

参考文献:

- [1] Balazs A C, Emrick T, Russell T P. Science, 2006, 314, 1107~1110.
- [2] Paul D R, Robeson L M. Polymer, 2008, 49, 3187~3204.
- [3] Kumar S K, Krishnamoorti R. Annu Rev Chem Biomol, 2010, 1, 37~58.
- [4] Pandey Y N, Papakonstantopoulos G J, Doxastakis M. Macromolecules, 2013, 46, 5097~5106.
- [5] Krishnamoorti R. MRS Bull, 2007, 32, 341~347.
- [6] Chen Y. Macromolecules, 2012, 45, 2619~2631.
- [7] Fischer S, Salcher A, Kornowski A, Weller H, Forster S. Angew Chem Int Ed Engl, 2011, 50, 7811~7814.
- [8] Bieligmeyer M, Taheri S M, German I, Boisson C, Probst C, Milius W, Altstadt V, Breu J, Schmidt H W, D'Agosto F, Forster S. J Am Chem Soc, 2012, 134, 18157~18160.
- [9] Francis R, Joy N, Aparna E P, Vijayan R. Polym Rev, 2014, 54, 268~347.
- [10] Tsujii Y, Ohno K, Yamamoto S, Goto A, Fukuda T. Adv Polym Sci, 2006, 197, 1~45.
- [11] Lin H C, Li C C, Lee J T. J Power Sources, 2011, 196, 8098~8103.
- [12] Shirai Y, Shirai K, Tsubokawa N. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39, 2157~2163.

- [13] Tao P, Li Y, Rungta A, Viswanath A, Gao J, Benicewicz BC, Siegel RW, Schadler L.S. *J Mater Chem*, 2011, 21, 18623.
- [14] Lindenblatt G, Scharlt W, Pakula T, Schmidt M. *Macromolecules*, 2000, 33, 9340~9347.
- [15] Blencowe A, Tan JF, Goh TK, Qiao GG. *Polymer*, 2009, 50, 5~32.
- [16] Gao H, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2009, 34, 317~350.
- [17] Qin S H, Oin D Q, Ford W T, Resasco D E, Herrera J E. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 170~176.
- [18] Layek R K, Nandi A K. *Polymer*, 2013, 54, 5087~5103.
- [19] Mansoori Y, Atghia S V, Zamanloo M R, Imanzadeh G, Sirousazar M. *Eur Polym J*, 2010, 46, 1844~1853.
- [20] Matsen M W, Schick M. *Phys Rev Lett*, 1994, 72, 2660~2663.
- [21] Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29, 1091~1098.
- [22] Pergushov D V, Muller A H, Schacher F H. *Chem Soc Rev*, 2012, 41, 6888~6901.
- [23] Walther A, Muller A H. *Chem Rev*, 2013, 113, 5194~5261.
- [24] Hoheisel T N, Hur K, Wiesner U B. *Prog Polym Sci*, 2015, 40, 3~32.
- [25] Liu G J, Qiao L J, Guo A. *Macromolecules*, 1996, 29, 5508~5510.
- [26] Yan X H, Liu G J, Liu F T, Tang B Z, Peng H, Pakhomov A B, Wong C Y. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40, 3593~3596.
- [27] Koh K, Liu G J, Willson C G. *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 15921~15927.
- [28] Liu G. *Adv Polym Sci*, 2008, 29~64.
- [29] Zhang K, Gao L, Chen Y M. *Macromolecules*, 2007, 40, 5916~5922.
- [30] Templin M, Franck A, Chesne A D, Leist H, Zhang Y, Ulrich R, Schadler V, Wiesner U. *Science*, 1997, 278, 1795~1798.
- [31] Ulrich R, Du Chesne A, Templin M, Wiesner U. *Adv Mater*, 1999, 11, 141~146.
- [32] Garcia B C, Kamperman M, Ulrich R, Jain A, Gruner S M, Wiesner U. *Chem Mater*, 2009, 21, 5397~5405.
- [33] Qin J, Chen Y, Yan D, Xi F. *Macromolecules*, 2010, 43, 10652~10658.
- [34] Tanaka H, Hasegawa H, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1991, 24, 240~251.
- [35] Winey K I, Thomas E L, Fetters L J. *J Chem Phys*, 1991, 95, 9367~9375.
- [36] Dobrosielska K, Wakao S, Suzuki J, Noda K, Takano A, Matsushita Y. *Macromolecules*, 2009, 42, 7098~7102.
- [37] Ruan Y B, Gao L, Yao D D, Zhang K, Zhang B Q, Chen Y M, Liu C Y. *ACS Macro Lett*, 2015, 4, 1067~1071.
- [38] de Gennes P G. *Macromolecules*, 1980, 13, 1069~1075.
- [39] Milner S T, Witten T A, Cates M E. *Macromolecules*, 1988, 21, 2610~2619.
- [40] Ferreira P G, Ajdari A, Leibler L. *Macromolecules*, 1998, 31, 3994~4003.
- [41] Lindenblatt G, Scharlt W, Pakula T, Schmidt M. *Macromolecules*, 2001, 34, 1730~1736.
- [42] Kumar SK, Jouault N, Benicewicz B, Neely T. *Macromolecules*, 2013, 46, 3199~3214.
- [43] Akcora P, Liu H, Kumar S K, Moll J, Li Y, Benicewicz B C, Schadler L S, Acehan D, Panagiotopoulos A Z, Pryamitsyn V, Ganesan V, Ilavsky J, Thiyagarajan P, Colby R H, Douglas J F. *Nat Mater*, 2009, 8, 354~359.
- [44] Maillard D, Kumar S K, Rungta A, Benicewicz B C, Prud'homme RE. *Nano Lett*, 2011, 11, 4569~4573.
- [45] Akcora P, Kumar SK, Garcia Sakai V, Li Y, Benicewicz BC, Schadler LS. *Macromolecules*, 2010, 43, 8275~8281.
- [46] 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. *Macromolecules*, 2010, 43, 1003~1010.
- [47] Moll J F, Akcora P, Rungta A, Gong S, Colby R H, Benicewicz B C, Kumar S K. *Macromolecules*, 2011, 44, 7473~7477.
- [48] Maillard D, Kumar S K, Fragneaud B, Kysar J W, Rungta A, Benicewicz B C, Deng H, Brinson L C, Douglas J F. *Nano Lett*, 2012, 12, 3909~3914.
- [49] Chevigny C, Dalmas F, Di Cola E, Gimes D, Bertin D, Boueé Fo, Jestin J. *Macromolecules*, 2011, 44, 122~133.
- [50] Dalmas F, Genevaz N, Roth M, Jestin J, Leroy E. *Macromolecules*, 2014, 47, 2044~2051.
- [51] Srivastava S, Agarwal P, Archer L A. *Langmuir*, 2012, 28, 6276~6281.
- [52] Srivastava S, Schaefer J L, Yang Z, Tu Z, Archer L A. *Adv Mater*, 2014, 26, 201~234.
- [53] Mangal R, Srivastava S, Archer L A. *Nat Commun*, 2015, 6, 7198.
- [54] Sunday D, Ilavsky J, Green D L. *Macromolecules*, 2012, 45, 4007~4011.
- [55] Sunday D F, Green D L. *Macromolecules*, 2015, 48, 8651~8659.
- [56] Hasegawa R, Aoki Y, Doi M. *Macromolecules*, 1996, 29, 6656~6662.
- [57] Maas J H, Fleer G J, Leermakers F A M, Stuart M A C. *Langmuir*, 2002, 18, 8871~8880.
- [58] Li Y, Tao P, Viswanath A, Benicewicz B C, Schadler L S. *Langmuir*, 2013, 29, 1211~1220.
- [59] Rungta A, Natarajan B, Neely T, Dukes D, Schadler L S, Benicewicz B C. *Macromolecules*, 2012, 45, 9303~9311.

- [60] Martin T B, Jayaraman A. *Macromolecules*, 2013, 46, 9144~9150.
- [61] Jayaraman A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2013, 51, 524~534.
- [62] Hore M J A, Frischknecht A L, Composto R J. *ACS Macro Lett*, 2012, 1, 115~121.
- [63] Frischknecht A L, Hore M J A, Ford J, Composto R J. *Macromolecules*, 2013, 46, 2856~2869.
- [64] Ferrier R C, Koski J, Riggelman R A, Composto R J. *Macromolecules*, 2016, 49, 1002~1015.
- [65] Vaia R A, Maguire J F. *Chem Mater*, 2007, 19, 2736~2751.
- [66] Saxena A, Dasgupta D, Bhat S, Tiwari S, Samantara L, Wrobel D. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131, 40125.
- [67] Merabia S, Sotta P, Long D R. *Macromolecules*, 2008, 41, 8252~8266.
- [68] Roumeli E, Pavlidou E, Avgeropoulos A, Vourlias G, Bikiaris D N, Chrissafis K. *J Phys Chem B*, 2014, 118, 11341~11352.
- [69] Kim S Y, Meyer H W, Saalwächter K, Zukoski C F. *Macromolecules*, 2012, 45, 4225~4237.
- [70] Chen Q, Gong S, Moll J, Zhao D, Kumar S K, Colby R H. *ACS Macro Lett*, 2015, 4, 398~402.
- [71] Yezek L, Scharrtl W, Chen Y M, Gohr K, Schmidt M. *Macromolecules*, 2003, 36, 4226~4235.
- [72] McEwan M, Green D. *Soft Matter*, 2009, 5, 1705~1716.
- [73] Akcora P, Kumar S K, Garcia Sakai V, Li Y, Benicewicz B C, Schadler L S. *Macromolecules*, 2010, 43, 8275~8281.
- [74] Stauffer D, Aharony A. *Introduction to percolation theory*. 2003, London: Taylor & Francis.
- [75] Surve M, Pryamitsyn V, Ganesan V. *Phys Rev Lett*, 2006, 96, 177805.
- [76] Surve M, Pryamitsyn V, Ganesan V. *J Chem Phys*, 2006, 125, 64903.
- [77] Filippone G, Salzano de Luna M. *Macromolecules*, 2012, 45, 8853~8860.
- [78] Inoubi R, Dagreou S, Lapp A, Billon L, Peyrelasse J. *Langmuir*, 2006, 22, 6683~6689.
- [79] Watanabe H. *Acta Polym*, 1997, 48, 215~233.
- [80] Sato T, Watanabe H, Osaki K, Yao M L. *Macromolecules*, 1996, 29, 3881~3889.
- [81] Matsumiya Y, Watanabe H. *Macromolecules*, 2004, 37, 9861~9871.
- [82] Watanabe H, Matsumiya Y. *Macromolecules*, 2005, 38, 3808~3819.
- [83] Gohr K, Pakula T, Tsutsumi K, Scharrtl W. *Macromolecules*, 1999, 32, 7156~7165.
- [84] Gohr K, Scharrtl W. *Macromolecules*, 2000, 33, 2129~2135.
- [85] Pakula T, Vlassopoulos D, Fytas G, Roovers J. *Macromolecules*, 1998, 31, 8931~8940.
- [86] Vlassopoulos D, Fytas G, Pakula T, Roovers J. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13, R855~R876.
- [87] Neugebauer D, Zhang Y, Pakula T, Sheiko SS, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36, 6746~6755.
- [88] Pakula T, Koynov K, Boerner H, Huang J, Lee H-i, Pietrasik J, Sumerlin B, Matyjaszewski K. *Polymer*, 2011, 52, 2576~2583.
- [89] Dalsin S J, Hillmyer M A, Bates F S. *Macromolecules*, 2015, 48, 4680~4691.
- [90] Kim D, Srivastava S, Narayanan S, Archer L A. *Soft Matter*, 2012, 8, 10813~10818.
- [91] Srivastava S, Shin J H, Archer L A. *Soft Matter*, 2012, 8, 4097~4108.
- [92] Kim S A, Mangal R, Archer L A. *Macromolecules*, 2015, 48, 6280~6293.
- [93] Hong B, Panagiotopoulos A Z. *J Phys Chem B*, 2012, 116, 2385~2395.
- [94] Gam S, Meth J S, Zane S G, Chi C, Wood B A, Winey K I, Clarke N, Composto R J. *Soft Matter*, 2012, 8, 6512~6520.
- [95] Choi J, Hore M J A, Meth J S, Clarke N, Winey K I, Composto R J. *ACS Macro Lett*, 2013, 2, 485~490.
- [96] Choi J, Clarke N, Winey K I, Composto R J. *ACS Macro Lett*, 2014, 3, 886~891.
- [97] Choi J, Hore M J A, Clarke N, Winey K I, Composto R J. *Macromolecules*, 2014, 47, 2404~2410.
- [98] Lin C C, Ohno K, Clarke N, Winey K I, Composto R J. *Macromolecules*, 2014, 47, 5357~5364.
- [99] Bogoslovov R B, Roland C M, Ellis A R, Randall A M, Robertson C G. *Macromolecules*, 2008, 41, 1289~1296.
- [100] Harton S E, Kumar S K, Yang H, Koga T, Hicks K, Lee H, Mijovic J, Liu M, Vallery R S, Gidley D W. *Macromolecules*, 2010, 43, 3415~3421.
- [101] Oh H, Green P F. *Nat Mater*, 2009, 8, 139~143.
- [102] Füllbrandt M, Purohit P J, Schönhals A. *Macromolecules*, 2013, 46, 4626~4632.
- [103] Bandyopadhyaya R, Rong W Z, Friedlander S K. *Chem Mater*, 2004, 16, 3147~3154.
- [104] Fragiadakis D, Bokobza L, Pissis P. *Polymer*, 2011, 52, 3175~3182.
- [105] Bansal A, Yang H, Li C, Benicewicz B C, Kumar S K, Schadler L S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2006, 44, 2944~2950.
- [106] Mackay M E, Dao T T, Tuteja A, Ho D L, van Horn B, Kim H C, Hawker C J. *Nat Mater*, 2003, 2, 762~766.
- [107] Knauert S T, Douglas J F, Starr F W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45, 1882~1897.
- [108] Heine D R, Petersen M K, Grest G S. *J Chem Phys*, 2010, 132, 184509.

- [109] Yin X, Tan Y, Gao Y, Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2012, 53, 3968~3974.
- [110] Yin X Z, Q. T Y, Lin L, Song Y H, Zheng Q. *Acta Polym Sin*, 2012, 1335~1341.
- [111] Choi J, Dong H, Matyjaszewski K, Bockstaller M R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132, 12537~12539.
- [112] Choi J, Hui C M, Pietrasik J, Dong H, Matyjaszewski K, Bockstaller M R. *Soft Matter*, 2012, 8, 4072~4082.
- [113] Yan J, Kristufek T, Schmitt M, Wang Z, Xie G, Dang A, Hui C M, Pietrasik J, Bockstaller M R, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2015, 48, 8208~8218.
- [114] Schmitt M, Hui C M, Urbach Z, Yan J, Matyjaszewski K, Bockstaller M R. *Faraday Discuss*, 2016, 186, 17~30.

Rheology of Polymer Grafted Nanoparticles and Miscible Polymer Composites

RUAN Ying-bo^{1,2}, LIU Chen-yang^{1,2*}

(1. *CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*; 2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Polymer grafted nanoparticles (PGNPs) are very useful fillers for polymer nanocomposites. The so-called “completely miscible” polymer composites will be obtained by well dispersing the PGNPs with the controlled grafted length and density in the polymer matrix that is same to the grafted chains. This will provide a good model system for the studies on the structure-property relationships of nanocomposites with PGNPs. In this review, we summarize the recent progresses in preparation of PGNPs and the structure-property relationships of nanocomposites with PGNPs. We focus on preparation of PGNPs, dispersion state of PGNPs in polymer matrix, and rheological behaviors and mechanical properties of nanocomposites with PGNPs. We conclude this review with a brief outlook on some future directions.

Key words: Polymer grafted nanoparticles; Nanocomposites; Dispersion state; Rheological behavior; Mechanical property