

综 述

纳米 SiO₂ 的表面处理及其在聚合物基纳米复合材料中的应用进展单 薇¹, 廖明义^{2*}

(1. 大连理工大学 高分子材料系, 大连 116012;

2. 大连海事大学 机电与材料学院材料系, 大连 116026)

摘要: 简要介绍了纳米二氧化硅(SiO₂) 粒子的制备方法、结构和特性, 对近年来国内外纳米 SiO₂ 的表面处理方法及聚合物 SiO₂ 纳米复合材料的制备方法进行了阐述, 并针对不同改性方法和制备方法的特点加以分析比较; 讨论了 SiO₂ 粒子的分散机理和增强机理, 并对未来的研究内容及方向提出展望。

关键词: 纳米 SiO₂; 表面改性; 纳米复合材料; 合成; 进展

引言

纳米 SiO₂ 在工业上通常称为“超微细白炭黑”, 以往是以普通填料的身份广泛应用于橡胶工业。近年来, 随着现代电子显微技术和计算机科学的应用与发展, 人们逐渐从微观粒子角度对 SiO₂ 粒子进行研究与开发, 并制备出聚合物 SiO₂ 纳米复合材料(PSN)。PSN 是指 SiO₂ 粒子以纳米级(1~100nm) 分散在聚合物基体中的一种新型的复合材料。由于 SiO₂ 粒子具备独特的纳米尺度, 并且可与聚合物基体产生强烈的界面粘结作用, 使得只要加入很少量的 SiO₂ 粒子(1wt~10wt%), 就可获得较之原聚合物基体或普通的复合材料更为优异的力学^[1,3]、光学、热学和磁性能等, 因而也受到国内外材料界的日益关注, 并被誉为未来世纪最具发展潜力的材料之一。

作为无机相的纳米 SiO₂ 粒子如何在作为有机相的聚合物基体中均匀分散, 至今还是一个具有挑战性的课题, 而粒子在聚合物基体中的分散状态将会对复合材料的性能产生至关重要的影响。本文对近年来国内外纳米 SiO₂ 粒子的表面处理及其在制备 PSN 中的研究进展分类进行了综述, 对不同的改性方法和合成方法进行了比较, 并对目前的理论研究加以总结, 且对未来的研究提出展望。

1 纳米 SiO₂ 粒子的制备方法

纳米 SiO₂ 的制备方法主要有干法和湿法两种, 干法包括气相法和电弧法, 湿法包括沉淀法和凝胶法。以下主要介绍沉淀法和气相法。

沉淀法是制备白炭黑较为传统的方法, 工业上通常是利用可溶性的硅酸盐以酸分解制得不溶性的 SiO₂。普通沉淀法制备的纳米 SiO₂ 初级粒子的尺寸为 30~45nm。每平方纳米的表面约有 5~12 个羟基。如果在生产中预先除去原料中的杂质, 再分段加酸和加入缓释剂及表面控制离子生成和生长, 该工艺即为化学直接合成法, 被认为是改良的沉淀法, 该法生产的 SiO₂ 粒径可以达到 15~20nm。

气相法又称热解法或燃烧法, 分为四氯化硅分解法, 硅砂和焦炭的电弧加热法, 有机硅化合物分解法

* 通讯联系人

等。目前,工业上广为采用的是四氯化硅氢氧焰水解制备纳米 SiO_2 的技术,该法是将精制的氢气、空气和硅化物蒸汽按一定比例进入水解炉进行高温水解,生成 SiO_2 气溶胶,经聚集器收集而得到纳米 SiO_2 粒子。气相法 SiO_2 的初级粒子尺寸为 $5 \sim 40\text{nm}$ 。从性能上看,分为亲水性和疏水性的两种,前者每平方纳米的表面大约有 $3 \sim 4.5$ 个羟基,后者含有 $1.5 \sim 4.5$ 个羟基。

制备 PSN 通常使用气相法白炭黑,这是由于沉淀法白炭黑通常粒径较大不适宜制备纳米复合材料,虽然改良的沉淀法白炭黑的原始粒子也可以达到 $15 \sim 20\text{nm}$,但在其表面较高含量的羟基作用下很易形成聚集体颗粒而产生微米级的结构,因而无法表现出纳米材料独有的特性,所以沉淀法白炭黑多以普通填料的身份增强聚合物基体。气相法白炭黑表面的羟基含量较少,在聚合物基体中的分散状态要优于沉淀法白炭黑,并且气相法纳米 SiO_2 粒子超小的粒径和超大的比表面积也使得由其制备的复合材料能够从真正意义上体现出纳米材料的特性,所以在纳米复合材料的研制开发上多采用气相法白炭黑。

2 纳米 SiO_2 粒子的结构和特性

纳米 SiO_2 的分子状态呈三维链状结构或称三维网状结构、三维硅石结构等,如图 1^[3] 所示,其表面存在残键和不同键合状态的羟基,且因缺氧而偏离了稳态的硅氧结构,故纳米 SiO_2 的分子简式可表示为 SiO_{2x} (x 为 $0.4 \sim 0.8$)^[4]。纳米 SiO_2 的表面主要有 3 种类型的羟基:相邻羟基,隔离羟基和双羟基。相邻羟基,在相邻的硅原子上,它对极性物质的吸附作用十分重要;隔离羟基,主要存在于脱除水分的白炭黑表面;双羟基,在一个硅原子上连有两个羟基。由于以上 3 种羟基使得纳米 SiO_2 粒子表面作用强,易团聚而形成二次结构,这种聚集结构可能存在硬团聚和软团聚,软团聚可以在剪切力的作用下,再次被分散成一次结构,但硬团聚则是不可逆的。气相法纳米 SiO_2 的分子结构呈三维立体状,因此结构比较紧密,一次结构的内部构成具有相对的物理和化学稳定性。沉淀法纳米 SiO_2 的分子状态则是二维的线性结构,导致其结构疏松,存在毛细管现象,空气易侵入形成硬团聚,造成使用性能下降,失去纳米粒子特性,这再次说明气相法 SiO_2 比沉淀法 SiO_2 更适合于制备纳米复合材料。

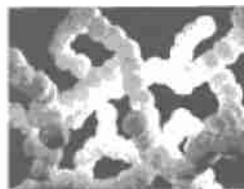


图 1 气相法白炭黑的三维结构

Figure 1 The space structure of fume silica

纳米 SiO_2 粒子所具备的纳米效应,使得 SiO_2 纳米复合材料具有如下特性:

- (1) 光学特性 纳米 SiO_2 粒子的小尺寸效应和表面效应赋予其紫外光吸收,红外光反射的光学特性,对波长在 400nm 以内的紫外光吸收率达 70% 以上,对波长在 800nm 以上的红外光反射率也达 70% 以上,因此控制纳米 SiO_2 粒子的粒径可制备对不同波段光敏感性不同的橡胶。
- (2) 补强特性 纳米 SiO_2 的体积效应和宏观量子隧道效应使其产生逾渗作用,即深入到材料的不饱和键附近,并与其电子云发生作用,与材料的大分子结合成立体网状结构,此外,纳米粒子进入聚合物缺陷内使基体应力集中发生改变,吸收一定的变形功,不致发展为破坏性开裂,因而纳米 SiO_2 粒子能够提供比传统 SiO_2 粒子更为优异的补强增韧功能,并大幅度提高材料的耐磨性、耐水性、光稳定性和热稳定性等。

3 纳米 SiO_2 的表面处理

由于纳米 SiO_2 粒子的粒径小比表面积大,并且表面富含羟基,因此本身就极易团聚形成聚集体颗粒,当将其作为填料添加到聚合物基体当中时,更由于无机刚性粒子与有机相的结构差别较大,相容性差,进一步导致纳米 SiO_2 粒子无法以一次结构的形式均匀分散在聚合物基体当中,而是形成团聚体结构,成为复合材料当中的缺陷态,不仅无法起到增强作用,反而会损害聚合物基体本身的性能。所以要对纳米 SiO_2 粒子的表面进行改性,消除或减少 SiO_2 粒子表面羟基的数量,使粒子由亲水变为疏水,以达到与聚合物充分相容的目的。改性可分为化学改性和物理改性,以下便分类加以介绍。

3.1 化学改性方法

3.1.1 辐照接枝聚合改性 该法是将单体和纳米 SiO_2 粒子按照一定比例混合后溶于适当溶剂,经⁶⁰Co

γ -射线辐照在粒子表面接枝上聚合物。采用该法接枝到 SiO_2 粒子表面的聚合物主要有聚苯乙烯、聚丁基丙烯酸酯、聚乙烯醋酸酯、聚乙烯丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸酯等。接枝聚合物的分子链与基体聚合物分子链的缠结作用显著增强了纳米 SiO_2 粒子与聚合物基体间的相互作用,因此,改性后的纳米 SiO_2 粒子对复合材料可起到增强增韧作用。Rong等^[5]在 SiO_2 粒子表面辐照接枝PMMA并与聚丙烯制得纳米复合材料,当粒子的体积含量为3.31vol. %时,复合材料的拉伸强度,杨氏模量较之纯聚丙烯分别增加了10%,19%,且断裂伸长率也略有增加。Zhang等^[6]将聚丙烯酰胺(PAAM)接枝到纳米 SiO_2 粒子表面,并制得环氧树脂纳米复合材料时发现,PAAM可以参与到环氧树脂的固化过程中,于是粒子与环氧树脂之间形成化学键,且在 SiO_2 粒子的含量为2vol. %,复合材料的抗磨损性能就有了较大提高。

3.1.2 表面包覆聚合物改性法 该法是在纳米 SiO_2 粒子表面均匀地包覆上聚合物层^[7],使得 SiO_2 粒子与聚合物层形成一种核-壳的结构。表面包覆有聚合物层的纳米 SiO_2 粒子凭借较小的粒径可以渗入到聚合物单体中,从而有利于采用原位聚合的方法制备纳米复合材料。例如,在 SiO_2 粒子表面包覆聚叔丁基丙烯酸酯^[8]: SiO_2 粒子先采用 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)进行改性,然后以偶氮二异丁腈作为引发剂,在2-丙醇溶液中,采用原位聚合的方法对纳米 SiO_2 粒子进行表面包覆,包覆后的纳米 SiO_2 粒子可以长时间稳定的存在于乙醇溶液中。实验发现包覆上的聚合物的含量随着单体的浓度及纳米 SiO_2 粒子上MPS接枝含量的增加而增加,但接枝到粒子上聚合物的比例不超过14.5%(wt)。

3.1.3 偶联剂改性法 SiO_2 粒子的表面改性最常用的处理剂是硅烷偶联剂^[9],它是一种双官能团物质,一端可与有机组分产生物理或化学作用,另一端可与无机组分的前驱体进行水解和缩聚。通过硅烷偶联剂的桥梁作用,无机组分与有机组分以化学键相连,从而提高两者的相互作用,增加纳米粒子在聚合物基体中的相容性。李莹等^[10,11]分别采用硅烷(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷,KH550)、钛酸酯和铝酸盐三种偶联剂对纳米 SiO_2 粒子进行表面改性并制备尼龙6/ SiO_2 纳米复合材料时发现,后两者与粒子之间形成的是氢键作用,而KH550含有的氨基则可参与尼龙6的聚合反应,在 SiO_2 粒子表面生成接枝型聚合物形成柔性界面层,当 SiO_2 含量为4.3%(wt)时,复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度分别增加了18.5%,43.4%,18.8%。这是因为柔性层的存在促进了 SiO_2 表面附近聚合物基体的屈服和塑性变形,从而导致力学性能提高。

硅烷偶联剂在采用溶胶-凝胶法制备纳米复合材料中具有广泛的应用。Chen等^[12]研究聚酰亚胺/ SiO_2 纳米复合材料时,发现硅烷偶联剂的引入明显地增加了材料的力学性能,加入粒子15%(wt)时,含有偶联剂的复合材料的拉伸强度增加了65%,而未加入偶联剂的复合材料只增加了20%。

纳米 SiO_2 粒子在经过硅烷偶联剂改性后,也可以在其表面接枝聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯丙烯酸酯、聚丁基丙烯酸酯^[13],甚至聚芳酯型树枝状类分子^[14],这样可以进一步增加粒子的亲油性,并为粒子的功能化提供有效途径。

3.1.4 原子转移自由基聚合改性法 该法是以原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization,简称ATRP)为基础发展起来的可控活性聚合改性技术。通过分子设计可制备各种结构(梳状、星形、树枝状大分子等)、各种组成和功能化结构的聚合物改性粒子。引发体系主要为:作为引发剂的(有机)卤化物,作为催化剂的低氧化态过渡金属卤化物盐类及作为过渡金属配体的给电子化合物。该反应多使用乙烯类单体,如苯乙烯^[15,16]、(甲基)丙烯酸酯^[17,18]类等。以在纳米 SiO_2 粒子表面进行ATRP反应生成聚苯乙烯和聚丙烯酸苯甲酯共聚物^[19]为例说明:先用2-溴异丁酸盐对纳米 SiO_2 粒子改性,再将其作为引发剂引发苯乙烯进行ATRP,然后将接枝有聚苯乙烯分子链的 SiO_2 粒子作为引发剂引发丙烯酸苯甲酯再次进行ATRP反应,这样在粒子的表面就生成了具有结构可控的共聚物分子链。改性后的粒子可在聚合物基体里均匀分布,从而得到与聚合物相容得很好的纳米粒子。Böttcher等^[20]研究了采用ATRP法在纳米 SiO_2 粒子表面生成聚苯乙烯第一代和第二代产物的活性,发现虽然粒子表面在生成了第一代产物的情况下,仍有活性引发生成第二代产物,但是大约有10%~15%的第一代产物将失去活性,不能再引发生成第二

代产物。

3.1.5 稳定自由基聚合改性法 稳定自由基聚合(stable free radical polymerization, 简称 SFRP) 是利用稳定自由基控制自由基聚合的一种可逆反应。采用 SFRP 法进行均聚的单体主要是苯乙烯及其衍生物。当苯乙烯进行聚合时, 外加的稳定自由基 $X^\cdot$ 可与活性自由基 $P^\cdot$ 迅速进行失活反应, 生成“休眠种” $P-X$, $P-X$ 能可逆分解, 又形成 $X^\cdot$ 及 $P^\cdot$ 而进行链增长。例如, Bartholome 等^[21] 采用三乙氧基硅烷终端的烷氧基胺类化合物作为引发剂, 并将其接枝到纳米 SiO_2 粒子表面, 然后在粒子表面进行苯乙烯的 SFRP 反应, 发现 SiO_2 粒子表面接枝聚苯乙烯的密度为 $0.35 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。该法结合了可控自由基聚合的优点, 具有潜在的应用前景。

3.1.6 活性阴离子聚合改性法 活性阴离子聚合可以很好的用来制备近似于单分散性的均聚物, 各种嵌段和接枝聚合物, 该法即是通过阴离子聚合将聚合物接枝到纳米 SiO_2 粒子表面, 例如, Zhou 等^[21] 先将 1,1-二苯基乙烯(DPE)用烷基二甲基氯代硅烷进行功能化, 然后用 DPE 作为引发剂的前驱体, 并加入 n -丁基锂, 引发苯乙烯聚合, 制备了表面包覆有聚苯乙烯的纳米 SiO_2 粒子。另外, 还有报道称采用该法在硅酸盐粘土表面直接接枝聚合物(例如聚苯乙烯^[23])。

3.2 物理改性方法

物理改性是采用粉碎、磨擦等方法, 利用机械应力对粒子进行表面激活, 改变其表面的晶体结构, 使分子晶格发生位移、内能增大等, 以对其进行表面改性。通常, 在液态材料中, 可采用超声波发生器分散 10min 左右; 或采用高速搅拌机(1000r/min 以上) 搅拌 15min 左右; 也可采用球磨机分散, 需球磨 10h 以上。在固态材料中, 一般尽可能早地把纳米 SiO_2 添加到固态材料中, 采用球磨机, 密炼机或多次压延等方法, 确保粒子在体系中均匀分散。此外, 还有高能量表面改性法, 它是利用高能电晕放电、紫外线、等离子体或辐射处理等引发聚合而实现表面改性。一般的化学方法难以引发粒子表面含有的少量结合羟基, 但该方法可使这些结合羟基产生具有引发活性的基团(自由基、阳离子或阴离子), 进而引发单体在其表面上聚合。但是, 该法技术复杂、成本较高, 还基本处在研究实验阶段。

3.3 不同改性方法的比较

以上几种化学改性方法, 虽然手段各异, 但从本质上讲, 都是经在 SiO_2 粒子表面接枝、包覆聚合物, 或经硅烷偶联剂改性, 来消除或减少粒子表面的羟基, 从而减少粒子在聚合物基体当中的团聚。对于硅烷偶联剂改性而言, 该法较为简单可行, 目前已有多种硅烷偶联剂广泛地应用于 SiO_2 粒子的表面改性。但是当体系中形成团聚体时, 由于偶联剂只能与团聚体外表面的粒子进行反应, 导致团聚体内部仍然是结构松散的 SiO_2 聚集体, 这将成为材料的缺陷部位, 因而在受到外力时, 无法有效地承接和传递应力, 结果在缺陷部位发生断裂, 导致材料力学性能下降。所以在硅烷偶联剂改性中, 应采用超声波分散、电磁搅拌等尽量减少团聚体的存在。当采用聚合物接枝聚合改性时, 由于接枝单体较小的分子量, 可使其易渗透到 SiO_2 粒子团聚体的内部, 同时与内部和外部粒子上的活性点发生反应, 将聚合物接枝到粒子表面, 防止粒子团聚。但是在接枝过程中, 无法避免均聚反应的发生, 所以在最终的体系中会有一定量均聚物存在, 这对材料的性能会造成一定影响。此外, 接枝密度的大小同样会影响材料的力学性能, 通常认为接枝密度不宜过大, 其大小与具体的接枝聚合物和基体聚合物的结构有关。

即使不同的分散方法也会对复合材料的性能产生很大影响, 例如采用超声波或球磨机对纳米 SiO_2 粒子进行分散时, 可发现前者比后者能为复合材料提供更为优异的红外吸收性能^[24]。

物理改性比化学改性简单, 但效果不是非常明显。通常, 在对纳米 SiO_2 粒子的改性过程中, 并不单纯使用物理改性法, 而是将其作为化学改性法的辅助手段, 这样才会使纳米 SiO_2 粒子在聚合物基体中获得较好的分散状态。

4 聚合物 SiO_2 纳米复合材料的研究进展

SiO_2 在聚合物中最主要的用途之一即用作橡胶补强剂, 即白炭黑, 但传统的白炭黑增强橡胶无论从

分散状态还是从材料性能上看,都不能与聚合物基纳米复合材料相媲美。从纳米角度认识 SiO_2 , 研究 PSN 的结构和性能是近年来开展的, 研究发现将纳米 SiO_2 添加到聚合物基体中可制备出各种纳米复合材料, 其性能如机械强度、抗冲击性、导电性、耐热性和抗氧化性等较之原聚合物或传统的增强材料都有较大提高。以下将按照不同的制备方法进行介绍。

4.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(sol-gel)是制备 PSN 较传统的方法。该法是以无机盐或金属醇盐的反应前体经水解和缩合反应逐渐凝胶化, 再经过相应的后处理而在基质中原位生成 SiO_2 的方法。 SiO_2 的反应前体主要是四乙氧基硅烷(TEOS), 目前已知的这类聚合物基质主要有^[25~27]: 环氧树脂、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丁二烯、丁苯橡胶、丁基橡胶、硅橡胶、丁腈橡胶等。

Bandyopadhyay 等^[28] 采用酸催化, TEOS 在丙烯酸类橡胶中的水解和缩合反应, 制备了丙烯酸橡胶/ SiO_2 纳米复合材料, 当 TEOS 的含量为 50%(wt) 时, 复合材料的拉伸强度增加了 457%, 300% 定伸模量增加了 381%。Chiang 等^[29] 研究环氧树脂/ SiO_2 纳米复合材料时, 发现该复合材料表现出较高的热稳定性和优异的阻燃性, TEOS 的含量为 20wt% 时, 复合材料热失重为 5% 时的分解温度就由 281℃ 上升到 350℃。力学性能也有很大提高, 其中弯曲强度增加了 50%, 弯曲模量增加了 94%。

Ikeda 等发现在 SBR^[30], BR^[31] 硫化橡胶体系里, 交联网络的密度对生成粒子的粒径及力学性能具有一定影响, 交联密度越大, 生成粒子的尺寸越小。力学测试表明大粒径的 SiO_2 粒子对材料力学性能的增强效果要好于小粒径的 SiO_2 粒子, 这是由于凝胶过程中, SiO_2 交联网络缩水, 一些 SBR 分子链会残留在粒子表面, 而粒径较大的粒子更容易捕捉到分子链, 所以与聚合物基体的相互作用也就越强。

4.2 单体原位聚合法

单体原位聚合(in situ polymerization)是将纳米 SiO_2 粒子在单体中分散均匀后, 引发单体进行聚合, 其特点是既能使纳米 SiO_2 粒子均匀分散在聚合物中, 又保持了粒子的纳米属性, 而且原位聚合法通常是一次聚合成型, 无需进一步热加工, 因此避免了热加工带来降解的影响, 保证了 SiO_2 纳米复合材料各种性能的稳定。该法常采用超声波振荡来促进粒子在体系中的分散^[32]。

Chen 等^[33] 研究了聚氨酯/ SiO_2 纳米复合材料, 发现添加 3%(wt) 的纳米 SiO_2 粒子时, 复合材料的硬度增加了 245%, 玻璃化转变温度升高了 15℃, 但同时复合材料的粘性也有所增加。紫外线光固化法也被引入原位聚合的工艺中, 制备了环氧丙烯酸酯等一系列热固性聚合物纳米复合材料^[34]: 先将纳米 SiO_2 粒子分散在紫外光可固化的溶剂中, 采用超声波振荡, 机械搅拌的方法促进 SiO_2 粒子的分散, 同时, 加入聚合单体, 在紫外光的引发下原位聚合制备纳米复合材料。发现当粒子含量为 3%(wt) 时, 拉伸强度约增加了 64%, 杨氏模量约增加了 123%。此外, 复合材料在 400K 下的热稳定性也有所提高。Luna-Xavier 等^[35] 用阳离子引发剂 2, 2'-偶氮二异丁基脒盐酸盐和一种非离子表面活性剂, 通过原位聚合的方法制备了聚甲基丙烯酸甲酯/ SiO_2 纳米复合乳胶粒子, 发现不同的粒子尺寸形成不同的乳胶粒子形态, 电镜表明对于粒径较大的 SiO_2 粒子(230nm 和 340nm), 纳米复合材料形成一种较为稳定的核-壳结构, 而对于粒径较小的 SiO_2 粒子(68nm), 纳米复合材料则形成一种悬钩状的形态。

4.3 共混法

共混法是将纳米 SiO_2 与聚合物直接进行分散混合而得到的纳米复合材料的方法。该法又分为溶液共混法和熔融共混法。

4.3.1 溶液共混法 该法是在聚合物溶液中加入纳米粒子, 充分搅拌溶液, 反应一定时间后, 再除去溶剂制得。由于纳米粒子易团聚, 所以如何选用合适的方法将纳米粒子分散是此法的关键。

Zhou 等^[36] 研究了丙烯酸基聚氨酯/ SiO_2 纳米复合材料, 发现当 SiO_2 的含量为 5%(wt) 时, 复合材料的拉伸强度增加了 68%, 杨氏模量增加了 62%, 此外, 复合材料的硬度、抗磨损性和抗划伤性都有很大提高。Yuan 等^[37] 在研究硅橡胶/ SiO_2 纳米复合材料时发现, SiO_2 粒子的比表面积会对材料的力学性能产生直接影响, 当粒子的含量为 5%(wt) 时, SiO_2 粒子的粒径为 7nm($523.6\text{m}^2/\text{g}$) 的复合材料的极限应力是粒

径为 40nm (57.5m²/g) 的 2.38 倍,这是由于填料的比表面积越大,与基体之间的相互作用越强的原因。

溶液法中也可辅助一些特殊的处理方法来改善粒子在体系当中的分散,例如,Zhang 等^[39]将聚环氧乙烷(PEO)水溶液与 1%(wt)的纳米 SiO₂ 粒子的胶体溶液相混合后,采用液氮迅速冷冻,在冷冻状况下干燥 72h,再在真空炉中加压干燥,制备了 PEO/SiO₂ 纳米复合材料。发现即使在很低的粒子含量(0.5%(vol))下,复合材料的性能也有明显变化,低频区,材料的弹性模量和损耗模量随着粒子的含量的增加而显著增加。“冷冻干燥”的优点是可避免在常温干燥蒸发溶剂时纳米粒子团聚。

4.3.2 熔融共混法 熔融共混是将纳米 SiO₂ 粒子与聚合物基体混合,再将混合物加热到聚合物的软化温度以上,然后在螺杆挤出机中熔融挤出制备纳米复合材料。此法的关键依然在于防止纳米 SiO₂ 粒子团聚。

石璞等^[39]在聚丙烯中添加 2%的纳米 SiO₂ 制得的复合材料,其 V 形缺口冲击强度提高了 90%,弯曲强度提高了 23%,拉伸强度提高了 5%,拉伸模量增加了 25%。Rong 等^[40]将纳米 SiO₂ 通过辐照接枝聚苯乙烯改性后,与聚丙烯混合制得纳米复合材料。结果发现粒子含量为 0.65%(vol)时,复合材料的拉伸强度就由 33.5MPa,增加到 38.5MPa,但是粒子含量继续增加,拉伸强度无明显变化。Garcia 等^[41]用双螺杆挤出机制备了尼龙 6/SiO₂ 纳米复合材料,添加 14%(wt)的 SiO₂ 粒子,杨氏模量由 2.7MPa 增加到 3.9MPa,复合材料的储能模量和损耗模量也有所增加,阻尼下降。电镜照片表明,纳米 SiO₂ 粒子在尼龙 6 中分散均匀,平均粒径约为 30nm。

4.4 不同制备方法的比较

以上几种制备方法无论从生产工艺还是从工业可行性上看,可谓各有千秋。sol-gel 法的反应条件比较温和,并且相对于传统的共混法,纳米 SiO₂ 粒子在聚合物中的分散更加均匀,所以粒子与聚合物分子链之间的相互作用也要更强一些^[42]。但是,在凝胶过程中由于溶剂和水分子的挥发易导致材料发生脆裂,此外,sol-gel 技术是通过水解和缩合反应完成的,因此反应速度慢,反应周期长,而且反应过程中所生成的小分子的排出困难,易在制品中产生气孔或气泡而降低制品的质量。单体原位聚合法有利于单体和 SiO₂ 粒子一次性聚合成型,与参与反应均是聚合物的 sol-gel 法和共混法相比,原位法简化了生产工艺,也为采用阴离子聚合工艺制备嵌段类接枝类聚合物和通用橡胶类纳米复合材料提供有效途径。通常采用单体原位聚合法需要对纳米 SiO₂ 粒子进行表面改性,否则粒子极易在聚合物中团聚,影响产品性能。溶液共混法与原位聚合法、sol-gel 法相比,更加简单易行,容易实现工业化,同样,纳米 SiO₂ 粒子表面也需要进行改性,此外,溶液法需要大量的有机溶剂,如甲苯等,这对环境会产生不良影响。熔融共混法则不需要使用任何溶剂,而且过程也比较简单,从目前的科技水平和工业设备上看来更有利于投入到工业化生产,该法的缺点依然是难也使纳米 SiO₂ 粒子均匀分散在体系中,因而也给产品的稳定性带来新的问题,此外,由于 SiO₂ 粒子较小的粒径和较大的比表面积,往往会增加聚合物体系的粘度,从而增加了加工的难度,并且催化剂和固化剂的活性也会有所降低,从而导致交联度降低。

5 理论研究

关于聚合物/无机颗粒纳米复合材料的理论研究,大多是根据微米级材料的相关理论进行定性分析,纳米级粒子性能的量化成果还极少,且不成熟。目前关于这方面的理论研究主要集中在纳米粒子的分散原理和纳米粒子与聚合物基体的相互作用机理方面。

5.1 纳米粒子的分散原理

纳米 SiO₂ 粒子高度分散于聚合物体系中,必然要增加体系的总界面,这就要求外界对体系做功,增加体系的总能量,并让这部分能量以界面能的形式保存于体系之中,使纳米粒子在介质中不断地进行布朗运动,这样纳米粒子之间以及与其它颗粒之间不断发生碰撞,克服了 SiO₂ 粒子间的引力,防止其凝聚,保持了体系的稳定。与此相反,体系的界面能若无法克服粒子间的引力,就会产生团聚现象,而体系界面减少(即体系自由能降低)的过程是自发稳定过程,所以可认为该分散相是热力学不稳定体系^[43]。

纳米粒子无论改性与否,当分散于聚合物基体中时都存在一个浸润的过程,于化顺等^[41]研究了固体粒子进入液体的条件及影响因素,提出要使固体粒子完全浸湿,所需的能量由下式确定:

$$\Delta G^* = \Delta G_{\theta=2R} - \Delta G_{\min} = \sigma_g \pi R^2 (1 - \cos \theta) \tag{1}$$

式中, σ_g 是液一气的表面张力; R 是固体粒子的半径; θ 是浸湿角。若仅考虑重力、浮力及界面张力作用时,要使粒子完全进入液体,对粒子的密度和尺寸有一定的要求。若密度已知,则粒子的临界尺寸可表示为:

$$R_c = \sqrt{\frac{3\sigma_g}{4(2\rho_p - \rho_l)g}} (1 - \cos \theta) \tag{2}$$

式中, ρ_p 、 ρ_l 分别表示固体颗粒和液体的密度。只有粒子尺寸大于临界值时,粒子才能在自身重力作用下完全进入液体中,而小于该临界值的粒子不能完全进入。这与粒子尺寸越小越难进入液体的公认事实是一致的。

Friedlander^[43]发现炭黑、SiO₂、二氧化钛以及很多过渡金属氧化物的纳米粒子链具有相似的弹性力学属性。在拉力作用下,纳米粒子链会沿受力方向伸直;拉力解除后,粒子链会重新卷曲成团,从而发现纳米粒子链具有类似高分子链的弹性力学属性。随后,又发现纳米粒子链形成的网络也具有类似的属性。这一属性对纳米粉体在高聚物中的分散有重要影响。由于纳米粒子链只有受到拉力时才能伸展与处理剂接触,这就有可能造成处理剂在单个纳米粒子链还没来得及伸展之前就把整个团聚体包裹起来。团聚体表面一旦被处理剂包覆,就很难被再次分散开,而以团聚体的状态保存在最终产品中,因其密度远小于原生粒子密度,所以团聚体的存在就会成为产品的缺陷,极大地影响产品性能,这与上述硅烷偶联剂改性的分析一致。

5.2 纳米粒子的增强增韧机理

纳米 SiO₂ 粒子增强增韧橡胶的机理至今没有十分经典的解释,通常认为纳米粒子的粒径越小,表面原子数越多,非配对原子也越多,且存在许多悬空键,具有不饱和性质,易与其它原子相结合,因而可与高聚物分子紧密结合(化学键相连接或产生物理缠结作用),有效地传递所承受的外力,引发基体屈服变形,并消耗大量的冲击能,从而补强增韧高聚物。在 SiO₂ 粒子与橡胶的混炼过程中, SiO₂ 粒子团聚体经过剪切、挤压、拉伸而破裂,随后抽成纳米粒子链,并与橡胶分子链产生缠结和吸附作用,当张力解除时,粒子链会在范德华力的作用下形成次价键,以至于会重新无规卷曲成团聚体,但这已不再是原来的团聚体,而是无机/有机的分子链束水平的复合团聚体,其结构比较紧密,并且链与链之间相对伸展,这对橡胶增强具有十分重要的意义。

采用扫描电镜观察这种复合团聚体结构时发现^[49],在小放大倍数下看到的复合团聚体是由更小的、能在更高放大倍数下看到的团聚体组成。由于复合团聚体近似球形,因而各部位受力均匀。当受到大于某一特定值的外力作用时,一方面复合团聚体能随着基体变形并通过自身的屈服变形吸收大量的变形功;另一方面由于复合团聚体中无机粒子与高分子之间存在差异,当受到外力作用时,会产生大量银纹,消耗大量能量;同时,当银纹遇到纳米粒子链时,会发生支化和转向,起到较好的补强增韧作用。此时复合团聚体由球形变成扁球形,并沿拉伸方向取向,如图 2(b) 所示,由此产生补强作用:(1) 已屈服变形的复合团聚体互相交错或桥搭,呈“品”字形,扩展到整个屈服区,形成整体屈服变形,避免应力集中而引发的脆性断裂;(2) 裂纹遇到扁球形复合团聚体时会发生偏转,偏转到不利于裂纹发展的方向(即与拉力同向),延长裂纹路径,加大能量的消耗,起到较好的补强增韧作用,即“复合团聚体”补强机理。

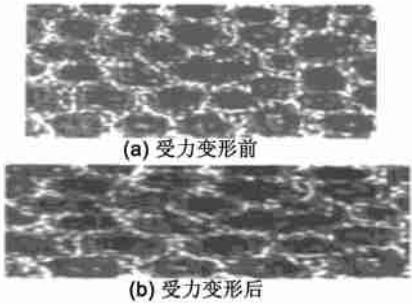


图 2 理想化的复合团聚体受力状况
Figure 2 The ideal condition of complex aggregate

假设以结构疏松的 SiO₂ 团聚体形式分散于橡胶基体中,其模量小,当受到静压强时,团聚体发生变形所需的功非常小,此时冲击能量的消耗主要由弹性高分子承担;若 SiO₂ 粒子以单分散的形式分散于橡

胶基体中,其模量大,在静压强作用下, SiO_2 粒子不能产生塑性形变,高分子达不到屈服应力就发生脆性断裂。由此可见,高分子链与 SiO_2 粒子链组成的复合团聚体对橡胶的补强增韧起着关键的作用。

6 结束语

纳米 SiO_2 粒子在 高分子材料领域中的研究和应用仍处在起步阶段,有许多瓶颈问题有待于进一步的研究和解决,以如下问题为例:

(1) 针对制备像纳米复合材料这类较为特殊的材料而言,纳米 SiO_2 粒子的表面特性、纯度、粒度分布和表面官能团的稳定性等,都会对制备工艺及最终复合材料的性能产生影响,考察这些影响以及如何消除不利影响需要进一步地深入研究;

(2) 纳米 SiO_2 粒子如何在聚合物基体中均匀分散,至今仍然是非常有挑战性的课题,尽管目前已有 很多关于粒子表面改性的方法,但是在制备聚合物纳米复合材料方面所取得的成绩还不是十分令人满 意,并且很多改性方法还停留在实验室研究阶段;

(3) 由于传统通用橡胶的制备多采用实验条件较为苛刻的阴离子聚合工艺,因此制备橡胶/ SiO_2 纳米 复合材料也多集中在溶胶-凝胶法,这对橡胶类纳米复合材料的发展是有一定限制的,若能将 SiO_2 粒子进 行有效处理后再引入到阴离子聚合体系中实现聚合,这对工业而言将具有更大的现实意义;

(4) 尽管国内外很多的科研工作者对纳米复合材料的结构和性能、分散机理和增强增韧机理方面进 行了广泛研究,但总体来说,这一方向的理论研究起步较晚,在很多方面无法得到统一的解释,对于纳米 SiO_2 在聚合物基体当中的分散形态及如何影响复合材料的性能等,更需要深入研究。

此外,目前对 PSN 的研究比较注重于改善复合材料的机械性能方面,而对于其它性能,如光、电、磁等 方面研究得相对较少,而纳米 SiO_2 在这些方面同样具有很大的潜能,研究方向多元化相信会带给人们意 想不到的结果。

参考文献:

- [1] Shang S W, Williams J W, Soderholot K J M. J Mater Sci, 1995, (30): 4323.
- [2] Shang S W, Williams J W, et al. J Mater Sci, 1992, (27): 4949.
- [3] 庄清平. 橡胶工业, 2004, (51): 138.
- [4] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002, 88.
- [5] Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, et al. Polymer, 2001, 42(1): 167.
- [6] Zhang M Q, Rong M Z, Yu S L, et al. Wear, 2002, 253(9-10): 1086.
- [7] 宇海银, 顾家山, 关明云, 等. Chin J Chem, 2003, 21: 1297.
- [8] Sondi I, Fedynshyn T H, Sinta R, et al. Langmuir, 2000, 16(23): 9031.
- [9] Yang F, Nelson G L. J Appl Polym Sci, 2004, 91(6): 3844.
- [10] 李莹, 于建, 郭朝霞. 高分子学报, 2003, 2: 235.
- [11] Li Y, Yu J, Guo Z X. Polym Int, 2003, 52(6): 981.
- [12] Chen B K, Chiu T M, Tsay S Y. J Appl Polym Sci, 2004, 94(1): 382.
- [13] Rong M Z, Zhang M Q, Pan S L, et al. Polym Int, 2004, 53(2): 176.
- [14] 郭朝霞, 李莹, 于建. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1139.
- [15] von Weme T, Patten T E. J Am Chem Soc, 2001, 123(31): 7497.
- [16] von Weme T, Patten T E. J Am Chem Soc, 1999, 121(32): 7409.
- [17] Shen Y Q, Zhu S P, Zeng F Q, et al. Macromolecules, 2000, 33(15): 5427.
- [18] Famer S C, Patten T E. Chem Mater, 2001, 13(11): 3920.
- [19] Pyun J, Matyjaszewski K, Kowalewski T, et al. J Am Chem Soc, 2001, 123(38): 9445.
- [20] Bittcher H, Hallensleben M L, Stefan Nuß, et al. Polym Bull, 2000, 44(2): 223.
- [21] Bartholme C, Beyou E, Bourgeat-Lami E, et al. Macromolecules, 2003, 36(21): 7946.
- [22] Zhou Q Y, Wang S X, Fan X W, et al. Langmuir 2002, 18(8): 3324.
- [23] Zhou Q Y, Fan X W, Xia C J, et al. Chem Mater, 2001, 13(8): 2465.

[24] 黄玉强, 张彦奇, 华幼卿. 中国塑料, 2003, 17(1): 25.

[25] Landry C J T, Coltrain B K, Landry M R, et al. Macromolecules, 1993, 26(14) : 3702.

[26] Wen J Y, Wilkes G L. Chem Mater, 1996, 8(8): 1667.

[27] Ying G H, Chang I L, Jung F L. J Appl Polym Sci, 2000, 78(6): 1179.

[28] Bandyopadhyay A, Bhowmick A K, Sarkar M D. J Appl Polym Science, 2004, 93(6): 2579.

[29] Chiang C L, M. MA C C , Wu D L , et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41(7): 905.

[30] Ikeda Y, Tanaka A, Kohjiya S. JMater Chem, 1997, 7(8): 1497.

[31] Ikeda Y, Kohjiya S. Polymer, 1997, 38(17): 4417.

[32] Liu W T, Tian X Y, Cui P, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 91(2): 1229.

[33] Chen X C, Wu L M, Zhou S X, et al. Polym Int, 2003, 52(6): 993.

[34] Xu G C, Li A Y, Zhang L D, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 90(3): 837.

[35] Luna-Xavier J L, Guyot A, Bourgeat-Lami E. J Colloid and Interface Science, 2002, 250(1): 82.

[36] Zhou S X, Wu L M, Sun J, et al. Progress in Organic Coatings, 2002, 45(1) : 33.

[37] Yuan Q W, Mark J E. Macromol. Chem Phys, 1999, 200: 206.

[38] Zhang Q, Archer L A. Langmuir, 2002, 18(26): 10435.

[39] 石璞, 晋刚, 吴宏武, 等. 中国塑料, 2002, 16(1): 37.

[40] Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, et al. Polymer, 2001, 42(7): 3301.

[41] Garc ' a M, Vliet G V, Cate M G J T, et al. Polym Adv Technol, 2004, 15(4): 164.

[42] Tong X, Tang T, Zhang Q L, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 83(2): 446.

[43] 左美祥, 黄志杰, 张玉敏, 等. 化工新型材料, 2000, 28(11): 22.

[44] 于化顺, 闵光辉, 陈熙琛. 复合材料学报, 2000, 17(3): 113.

[45] Friedlander S K. J Nanoparticle Reseach, 1999, 1: 9.

[46] 张立群, 王益庆, 王一中, 等. 北京化工大学学报, 2000, 27(2): 10.

Modification of Nanosilica Particles and Research Advances of Polymer /Silica Nanocomposites

SHAN Wei¹, LIAO Ming-yi²

(1. Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Institute of Material and Micro Electronic Mechanical System, Dalian Maritime University, Dalian , 116026, China)

Abstract: In this paper, the preparation methods, structure and characteristics of nanosilica particles are briefly introduced; research advances of nanosilica surface modification and preparation of polymer /silica nanocomposites are reviewed, and comparisons are made based on different surface modification and different preparation methods; the dispersion mechanism and enhance mechanism of nanosilica are discussed; some suggestions for research in the future are also proposed.

Key words: Nanosilica; Surface modification; Nanocomposites; Preparation; Research advances