

聚合物改性中纳米复合新技术

贺 鹏, 赵安赤

(清华大学高分子研究所, 北京 100084)

摘要: 聚合物改性的研究近年来十分活跃, 纳米复合技术的问世为聚合物改性开辟了崭新的途径, 并且对于推动高分子材料的功能化和高性能化具有重要意义。本文介绍了近年来纳米技术的发展, 并综述了纳米复合材料的特性和制备方法, 论述了纳米材料在聚合物改性中的应用。

关键词: 纳米复合材料; 超微粒子; 分散; 改性

引言

纳米材料学是近年来刚刚兴起并受到普遍关注的一个新的科学领域。它涉及到凝聚态物理、化学、材料、生物等许多领域的知识, 该学科的诞生和发展开辟了人们认识自然、改造自然的新途径, 势必对凝聚态物理学和材料学产生深远的影响。纳米复合材料的概念是本世纪 80 年代中期才提出来的^[1]。一般来说, 纳米复合材料是指材料显微结构中至少有一相的一维尺度达到纳米级的材料。纳米材料已被公认为是 21 世纪重点发展的新型材料之一, 世界各国先后对这种材料给予极大重视, 纷纷将其列入近期高科技开发项目, 例如^[2] 美国的“星球大战”计划, 西欧的“尤里卡”计划, 我国的“863 规划”和“九五计划”等都将其列入重点研究开发课题。1994 年 10 月, 第二届国际纳米材料会议在德国举行, 这标志着纳米材料已成为材料科学研究的焦点, 有关这方面的研究与开发在全世界范围内正迅速展开。科学界人士断言: “纳米科学带给人类的影响将像产业革命、技术革命, 抗菌素以及核武器那样深远”。目前国内外许多科学工作者都在通过高科技手段, 采用纳米新技术及先进的制造工艺, 将纳米材料用于聚合物的改性中, 以提高高分子材料的性能, 并取得了许多可喜的研究成果。

1 纳米粒子的特性

“纳米”是长度计量单位。一“纳米”(nm)是一米的十亿分之一(10^{-9} m)。纳米粒子是指平均粒径小于 100nm 的粒子。其中平均粒径为 20nm~100nm 的称为超细粉, 平均粒径小于 20nm 的称为超微粉。当任何材料用高科技手段被细化到纳米量级时, 该材料的物化性能就会发生巨大的变化, 产生出一些奇异的物化现象, 呈现出与常规材料完全不同的性质。纳米粒子因其尺寸变小, 而具备许多新的特性。

1.1 表面与界面效应^[3,4]

纳米微粒尺寸小, 表面能高, 比表面积大, 位于表面的原子占相当大的比例。如表 1 与图 1 所示

作者简介: 贺鹏 (1975-), 1993 年 9 月免试进入北京航空航天大学材料科学与工程系学习。1997 年 9 月考入清华大学高分子研究所攻读硕士学位, 从事纳米粒子应用改性研究。

表 1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸 /nm	表面原子所占比例
10	20
4	40
2	80
1	99

固体颗粒的比表面积与粒径的关系可由下式表示^[5]:

$$S_w = K / (dD)$$

式中 S_w 为粒子的比表面积 (m^2/g), K 为形状因子, 对于球形 立方体粒子 $K=6$, d 为粒子的理论密度, D 为粒子的平均直径。

由上式可知, 随着粒径减少, 粒子的比表面积急剧变大。高的比表面积, 使处于表面的原子数增多。这样, 粒子上的表面原子因缺少近邻配位的原子以及高的表面能, 使这些表面原子具有很高的活性, 极不稳定, 容易与其他原子结合。并且表面原子的活性也会引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化, 从而给予纳米粒子低密度、低流动速率、高吸气性、高混合等特性。

1.2 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导的相干长度或透射深度等特征尺寸相当或更小时, 晶体周期性的边界条件将被破坏, 非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减少, 导致声、光、电、磁、热及一些化学特性会发生变化, 呈现出新的小尺寸效应。例如, 光吸收显著增加并且产生吸收峰的等离子共振频移; 磁有序向磁无序态转变; 超导相向正常相的转变; 声子谱发生改变等。这些小尺寸效应为实用技术开拓了很多新领域。如纳米尺度的强磁性颗粒, 当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时, 具有甚高的矫顽力, 可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等。通过改变颗粒尺寸, 控制吸收边的位移, 还可制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料, 可用于电磁波屏蔽、隐性飞机等。

1.3 量子尺寸效应

日本科学家久保 (Kubo)^[6]给量子尺寸效应下了如下定义: 当粒子尺寸下降到最低值时, 费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。根据著名的久保公式:

$$W = E_f / (3N)$$

式中 W 为能级间距; E_f 为费米能级; N 为总电子数。宏观物体包含无限个原子 (即 $N \rightarrow \infty$), 于是 $W \rightarrow 0$, 即宏观物体的能级间距几乎为零, 而纳米微粒包含的原子数有限, N 值很小, 导致 W 有一定的值, 即能级间距发生分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、光子能量或凝聚态能时, 就会导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观的特性的显著不同。

上述 3 个效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性。它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质, 出现一些“反常现象”。例如, 金属为导体, 但纳米金属微粒在低温下的量子尺寸效应会导致绝缘性; 特磁性物质进入纳米尺寸 (约 5nm), 由于多磁畴变成单磁畴而显示出极高的矫顽力, 化学惰性的金属铂制成纳米微粒后即成为活性极好的催化剂等等。

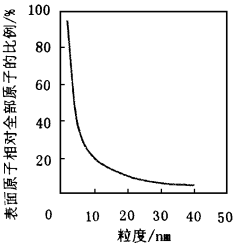


图 1 表面原子数占全部原子数的比例和粒径之间关系

2 纳米粒子的表面改性

纳米粒子粒径小,表面能大,因此容易发生团聚,影响它在聚合物中均匀分散,致使复合材料的性能变差。为了增加纳米粒子与聚合物的界面结合力,提高纳米粒子分散能力,需要对纳米粒子的表面进行改性。主要是降低粒子的表面能态,消除粒子的表面电荷,提高粒子与有机相的亲合力,减弱粒子的表面极性。

一般来说,纳米材料的表面改性可大致分为以下 6 种^[7]。

(1)表面覆盖改性 利用表面活性剂覆盖于粒子表面,赋予粒子表面新的性质。常用的表面活性剂有硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、硬脂酸、有机硅等。

(2)机械化学改性 这是一种运用粉碎、摩擦等方法利用机械应力对粒子表面进行激活,以改变其表面晶体结构和物理化学结构。这种方法使分子晶格发生位移,内能增大,在外力的作用下活性的粉末表面与其他物质发生反应、附着,以达到表面改性的目的。

(3)外膜改性 在粒子表面均匀地包覆一层其他物质的膜,使粒子表面性质发生变化。

(4)局部活性改性 利用化学反应的粒子表面接枝带有不同功能基团的聚合物,使之具有新的功能。

(5)高能量表面改性 利用高能电晕放电、紫外线、等离子射线等对粒子表面改性。

(6)利用沉淀反应进行改性 利用有机或无机物在粒子表面沉淀一层包覆物,以改变其表面性质。

3 现有纳米复合材料的常用制备方法

3.1 溶胶-凝胶法(sol-gel)^[8]

sol-gel法是超细材料中应用已久的古老方法,从 80年代开始用于有机纳米复合物(ONIC)的制备。其基本原理如下: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,在共溶剂体系中使前驱物水解和缩合。如果条件控制得当,在凝胶形成与干燥过程中聚合物不发生相分离,即可获得 ONIC。sol-gel法的特点在于,该方法反应条件温和,分散均匀,甚至可达到“分子复合”的水平。目前 sol-gel法是应用最多,也比较完善的方法之一。但它也有一些缺点,如前驱物大都是正硅酸烷基酯,价格昂贵而且有毒;干燥过程中由于溶剂、小分子的挥发,使材料内部产生收缩应力,致使材料脆裂,很难获得大面积或较厚的 ONIC等。

3.2 反应器就地合成法(in situ synthesize)

反应器就地合成法是指首先在单体溶液中分散纳米粒子,采用的方法有超声波分散、机械共混等,然后进行聚合,形成纳米粒子良好分散的纳米复合材料的一种制备方法。例如^[9]利用带有羟基的丙烯酸酯表面处理剂对 SiO_2 进行表面处理,然后将 MMA 加入反应器,一边搅拌,一边加入处理过的 SiO_2 粉末以及引发剂,应用本体聚合法制备 $\text{SiO}_2/\text{PMM A}$ 纳米复合材料。这种方法反应条件温和,分散均匀,但其使用有较大的局限性。

3.3 层间插入法

层间插入法是 ONIC 制备中的重要方法,许多无机化合物如硅酸盐类粘土、磷酸盐类、石墨、金属氧化物、二硫化物等,具有典型的层状结构,可以嵌入有机物,通过合适的方法将聚合物插入其中,便可获得 ONIC。根据插层形式不同可分为 3 类。

(1)插层聚合 首先将单体或插层剂插层于具有层状结构的硅酸盐中,然后单体在硅酸盐片层之间聚合成高分子。在此过程中,单体不断插入聚合使片层之间进一步扩大甚至解离,最终使层状硅酸盐填料在聚合物基体中达到纳米尺度的分散,从而获得纳米级复合材料。其代表有粘土/PA6 体系^[10]。其制备过程为己内酰胺与层状粘土混合,然后己内酰胺聚合成 PA6,粘土以单层分散,每层厚约 1nm,长约 100nm。这种产品已工业化,用于汽车制品。

(2)溶液插层 可以在聚合物溶液中直接把聚合物嵌入无机物层间。例如 Guillermo Jimenez^[11],将聚己内酰胺(PCL)溶于氯仿中制得溶液,再将蒙脱土加入,使 PCL 分子嵌入蒙脱土片层中,除去氯仿,制得蒙脱土/PCL 纳米复合材料。

(3)熔体插层 将聚合物用熔融法直接插入片层中,制得纳米复合材料。

现在在这方面的研究开展得很多,中国科学院的漆宗能利用此法制备了粘土/硅橡胶^[2],蒙脱土/苯乙烯^[13]等一系列纳米复合材料。总体上说插层法工艺简单,原料丰富,便宜。特别是熔体插层不需要溶剂,可直接加工,易于工业化应用。

3.4 共混法

共混法是指首先制备纳米粒子,然后再通过各种方式与有机聚合物混合。其典型方法有 3 种。

(1)溶液共混^[14] 即在聚合物溶液中加入纳米粒子,充分搅拌溶液,使之分散均匀,再除去溶剂制得。因纳米粒子易团聚,所以如何选用合适的方法将纳米粒子分散是此法的关键;

(2)乳液共混 与溶液法相似,只是用乳液代替溶液,主要适用于聚合物难于溶解的情况;

(3)熔融共混 先对纳米粒子进行表面处理,防止其团聚,再加入聚合物中,在熔融状态下共混,此法的关键在于防止团聚。

总的来说,共混法的优点在于纳米粒子与材料的合成分步进行,可控制纳米粒子的形态、尺寸。但缺点在于粒子易团聚,均匀分散困难,如何保证均匀分散是该法关键所在。

3.5 母料法

母料法也可说是一种折中的作法。Heikens^[15]在制备粒径为 35nm 的 Al_2O_3 ,基体为 PS/SAN/PC/PP 的复合材料时,采用了此方法。他先利用溶液共混法,制得 30% (Vol) 的复合体,再将此复合体与基体混合,配成相应体积分含量的复合材料。这种方法克服了溶液共混的缺点。因为一般改进力学性能,纳米粒子用量很小,所以此法可以方便的进行配比,而且大大降低了成本和工艺上的难度。

4 纳米粒子在聚合物改性中的应用

纳米粒子以其独特的性能与聚合物复合后,使聚合物的性能得到很大提高,主要表现在以下几个方面。

4.1 提高热性能

聚酰亚胺是一类具有很好耐热性质的聚合物材料。为进一步提高其热性能, Kenneth^[16,17],研究了 PI(聚酰亚胺)-ALN(氮化铝)纳米复合材料的热性能。他将制得的 ALN 纳米微粒与 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)混合形成悬浮液,室温下在超声和搅拌的共同作用下,最终形成稳定的乳液。再将 PMDA 和 ODA 以 1:1 的比例加入 NMP 中,室温搅拌 5h,生成 PAA 的 NMP 溶液。再将乳液与溶液相混合,在室温下搅拌 10h,制得 ALN/PAA/NMP 的黄色乳液,一定条件下热固化后得到 ALN/PI 的纳米级复合材料,其中 ALN 的平均粒径小于 10nm。

无机纳米微粒 ALN 作为一种高热导性 ($320W/(m\cdot^{\circ}C)$) 和低热延展性 ($3.5 \times 10^{-5}C^{-1}$, $<200^{\circ}C$)

的材料加入 PI基体后,使 PI的硬度大大增加,热膨胀系数降低,热导系数大大增加,具体数据如表 2,图 2所示

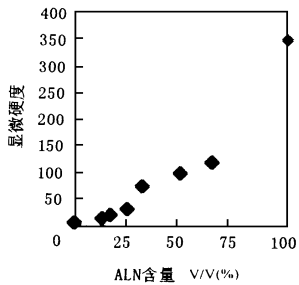


图 2 ALN 含量-材料硬度

可见 ALN /PI复合材料大提高了 PI的热性能,而且正是因为 ALN的小粒径 (< 10nm),才使得生成的复合材料性能稳定、均一。

一般的阻燃填料加入 PA6

后,都会在增强阻燃能力的同时,使力学性能下降。为了提高 PA6阻燃性能,Gilman^[18]等人研究了纳米材料的阻燃性。其选用的粘土含量为 5%的粘土 /PA6复合材料和纯 PA6都来源于 UBE公司。产品性能为:粘土 /PA6与纯 PA6相比,拉伸强度提高 40%;拉伸模量提高 68%;弯曲强度提高 60%;弯曲模量,冲击强度提高了 126%。总之粘土 /PA6在机械性能上大大优于纯 PA6。Gilman利用锥式热量计,测定了两种物质在热流为 35KW /m²时 HRR(热释放速度),发现粘土 /PA6的最高 HRR只有纯 PA6的 32%,而且其 CO和烟尘的产生量也与纯 PA6相同。即在机械性能的提高的情况下,阻燃性能也获得了很大提高。通过 TEM观察发现,粘土 /PA6是复合层状结构,粘土层起到了绝热作用,而且阻止了 PA6分解产物的放出,从而提高了 PA6基体的阻燃性。

4.2 改善力学性能

无机填料作为添加剂填充基体,通常是为了降低制品成本,提高刚性、耐热性和尺寸稳定性。而 这些性能的提高往往带来体系冲击强度、断裂伸长率的下降。一般说来这两方面是不可兼顾的,但 纳米粒子的出现改变了这一状况。

以前所使用的无机填料一般粒径较大,与基体的结合较差,当基体在受到外力作用时,填料与 基体脱离,形成空化效应,产生应力集中,从而引发裂纹导致整个材料破坏。而使用纳米粒子填充, 粒子的尺寸下降,粒子的表面积增大,因而填料与基体接触面积增大,而且纳米粒子表面活性中心 多,可以和基体紧密结合,相容性比较好。当受外力时,粒子不易与基体脱离,而且因为应力场的相 互作用,在基体内产生很多的微变形区,吸收大量的能量。这也就决定了其既能较好地传递所承受 的外应力,又能引发基体屈服,消耗大量冲击能,从而达到同时增韧和增强的作用。但这一应用也有 一定的局限性,因为纳米粒子在基体中所起的作用也只是最大限度地挖掘基体本身的潜能,所以 纳米粒子的增韧只能针对本身具有一定韧性的基体。

纳米粒子在基体中的微观结构一般可分为三种^[19]。(1)无机粒子在聚合物中形成链式的第二

表 2 ALN /PI纳米复合材料的热性能

ALN(vol. %) (℃)	热导系数 (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	CTE ^a (10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹)	T _d
ALN	320	3. 5	—
65	—		6. 21
515			
50	1. 84		14. 7
512			
32	—		17. 7
525			
25	0. 65		50. 4
511			
17	—		51. 4
510			
13	—		57. 7
515			
PI	0. 16~ 0. 22	80	510

^a TGA和 TMA的加热速率都为 5℃ /min; TGA为 95%失重时

聚集态,在这种情况下,如果结合良好,则这种形态结构有很好的增强效果,无机粒子如同刚性链条一样对聚合物起增强作用;(2)无机粒子以无规的分散状态存在,有的聚集成团,有的个别分散,这种分散形式既不能增强,也不能增韧;(3)无机粒子均匀而个别的分散在基体中,在这种情况下,无论是否有良好的界面结合,都会产生明显的增强、增韧效果。所以在实际工作中,都希望能获得第三种结构。这也决定了如何解决分散问题,成为纳米粒子发挥巨大潜力的关键问题。

正是因为纳米材料的上述特点,在这一方面展开了大量的研究。

4.2.1 MAN/PP^[20,21] PP作为聚烯烃中一种综合性能较好的材料,广泛用于包装、建筑、汽车等行业。进一步提高其性能是更广泛使用PP的关键所在。Kurokawa等人利用三甲基-3-三甲氧基硅烷 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (MTMS)处理疏水性绿土(SAN),制成粘土纳米粒子MAN,再将MAN 3%与PP溶于甲苯在120℃时搅拌30min,除去溶剂,在注射机上注射成型。其力学性能如表3所示。

表 3 PR Talc/PR MAN/PP的性能

性能	PP	Talc/PP ^a	MAN/PP ^a
密度 /g·cm ⁻³	0.91	0.92	0.93
拉伸强度 /MPa	31	35	39
弯曲强度 /MPa	38	45	53
弯曲模量 /MPa	1500	1900	2100
IZOD冲击强度 /KJ·m ⁻²	2.0	2.1	3.4
HDT/℃	120	—	130

^a无机粒子含量: 3(wt)%。

表中Talc(滑石粉)/PP为微米级复合材料,由表中可以看出MAN/PP与PP和Talc/PP比较起来,整体性能获得很大的提高。

4.2.2 无机粒子/PE 黄锐^[22]等人研究了μm级CaCO₃、TiO₂和nm级SiC/Si₃N₄粒子填充LDPE,他们先用钛酸酯对SiC/Si₃N₄进行表面处理,然后通过混炼的方面获得复合体系,其实验数据如下图3~5。

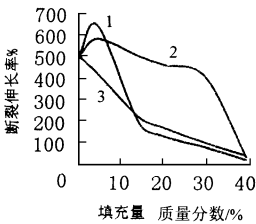
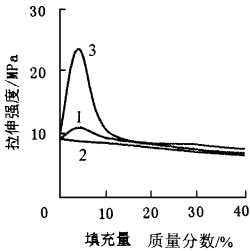
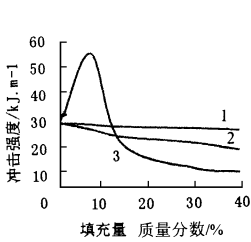


图 3 冲击强度与填充量的关系 图 4 拉伸强度与填充量的关系 图 5 断裂伸长率与填充量的关系
1-CaCO₃; 2-TiO₂; 3-SiC/Si₃N₄ 1-CaCO₃; 2-TiO₂; 3-SiC/Si₃N₄ 1-CaCO₃; 2-TiO₂; 3-SiC/Si₃N₄

由图中,可看出,当SiC/Si₃N₄的用量为3%左右时,基体LDPE的力学性能得到了全面的提高,而μm级粒子,却未对基体产生明显作用。

4.2.3 SiO₂/PA6^[23] 欧玉春等人利用in situ的方法,制备了SiO₂/PA6纳米复合材料,其中SiO₂的粒径分布为(50~110)nm,而且分散均匀。通过测定,当SiO₂用量在3%左右时,复合材料的性能比纯PA6大大提高,冲击强度提高17~18倍,拉伸强度提高10%,延伸率提高1.5倍,模量提高10%左右,由以上数据可以看出,纳米粒子的加入,使PA6基体既获得增强又获得增韧,可以说是全面提高了基体的力学性能。

4.2.4 Al₂O₃粒子系列^[13] Heikens在研究粒径对模量的影响时,制成了一系列以Al₂O₃为填充

的体系,基体包括 PS PG SAN PP 对这四种基体的研究获得了相同的实验结果,以 PS为代表,Heikens使用了五种粒径的 Al_2O_3 粒子进行填充,结果如图 6所示

由图可见,不同粒子对模量都有增加的作用,但纳米粒子的增加作用最强。作者解释为,包在粒子外层的聚合物,因粒子的存在而变形,形成了高模量层,高模量层的产生是因为粒子加入基体后周围的分子取向,从而导致密度增加,根据 $E \propto d^3$,所以 E 增加,同样量的纳米粒子和普通粒子,纳米粒子的表面积大,与聚合物充分的吸附、键合。所以其模量也就大于普通粒子。

4.3 增强耐磨性

聚合物与聚合物通过原位复合技术也可以制成纳米复合材料。清华大学采用液晶聚合物与聚四氟乙烯制成的“高耐磨聚四氟乙烯合金”^[24],由于液晶聚合物的液晶微区在受热的情况下产生热迁移,形成微纤结构,微纤直径约 50~60nm,冷却固化时这种微纤结构被原位固定下来,形成网状结构将聚四氟乙烯基体包络起来,极大地破坏和限制了聚四氟乙烯典型的“带状”磨损,因此大大提高了耐磨性,与纯聚四氟乙烯耐磨性相比提高了 100 多倍。

除以上这些体系外,还有 Shang 对 EV A/SiO_2 ^[25]体系的研究等等,总的说来纳米粒子在改进聚合物力学性能方面的研究已广泛开展起来,但如今的研究还有很大的局限性,即复合体系单一,工业化程度差,绝大部分都只是在实验室中研究,没有完全推广实用。

4 其它性能

由于纳米粒子具有许多光电方面的奇异性,所以其在改进聚合物的光电性能,以获得功能聚合物基复合材料方面也是大有用处。如在聚氯乙烯(PVC)中加入硅氧基纳米微粉,由于纳米粒子的小尺寸效应,使纳米粒子的微孔可以吸收紫外光,同时由于硅氧基化合物的特性,对紫外光可以全反射,因此避免了 PVC 吸收紫外光产生降解,所以耐老化性可以提高 50%。Wang^[26]等人将离聚物 E-MAA 与 Pb 的醋酸盐或乙酰丙酮化物研磨,在 160℃ 蒸去乙酸或乙酰丙酮,得到 Pb 部分中性化的 E-MAA 将含 Pb 的 E-MAA 膜暴露于 H₂S 中,常压 25℃ 下 2h 以上,得到 PbS/E-EAA 纳米复合膜。根据实验可知,随着粒径减小,带隙兰移,最终接近 PbS 分子的第一允许激发态($X \rightarrow A$)的转变能量。Kumar Giri^[27]研究了 Fe/PE 体系的磁性,在制备复合材料过程中,作者使用了高能球磨法,他将 PE 和 40 μm 的 Fe 粒子放在一起。在高能球磨下磨 200h,为了避免过热,每磨 30min 停 15min 冷却,最终他获得了 (5~10) nm 的 Fe 粒子均匀分散在 PE 中,最后比较 Fe/PE 纳米复合体系和 Fe/PE(Fe 粒子为 40 μm) 的微米复合体系,他发现,前者的矫顽力为 2300e 远远大于后者的 360e。在这一方面的研究很多,一般来说纳米粒子给聚合物基体带来特殊功能,而聚合物基体提供给纳米粒子以良好的力学性能,两者相得益彰。从而导致了这一类功能材料的巨大发展

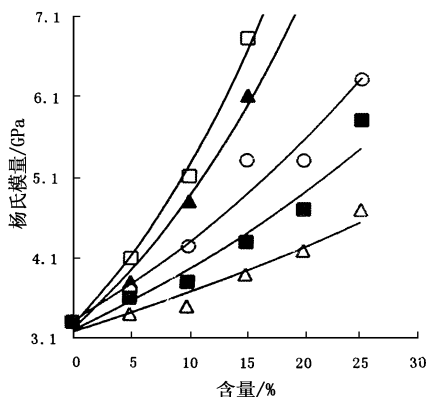


图 6 填充粒子为 0.035 μm (□), 0.4 μm (▲), 4 μm (○), 30 μm (■), 和 100 μm (△)的 PS 的杨氏模量

5 小结

虽然目前聚合物基的纳米复合材料已得到了广泛的发展,但仍然存在着几个问题。

(1)要达到精确的调节和控制粉末组成和化学剂量比以及粒子的粒度和形状都还有相当大的困难。

(2)要制造成分准确、粒度均匀、表面官能团稳定的高质量超微粉还有一定困难,其收集与存放也存在问题。

(3)在纳米粒子的表面改性,进行粒子设计要涉及到几个原子层界面与性质的控制,与有机相间有效结合需要进一步探索。

(4)纳米粒子在聚合物中的分散方法还有待进一步的摸索和研究。

制备开发和应用聚合物基的纳米复合材料,是当前高科技材料部门的重要课题,也是工业部门值得重视的课题,不言而喻,聚合物基的纳米复合材料在今后的工业和建筑等国民经济的重要领域中必将显示出它的巨大魅力。

参考文献:

- [1] Roy R. Science, 1987, 238 1664.
- [2] 陈夕,黄丽,徐定宇.国外塑料,1995(3): 5~ 12.
- [3] Cavicchi R E, Silsbee R H, Phys Rev Lett, 1984, 52 1453.
- [4] Ball P, Garwin L. Nature, 1992, 355: 761.
- [5] Andrieviski R A. J Mater Sci, 1995, 29 614.
- [6] 张立德,牟季美.纳米材料,辽宁: 辽宁科学技术出版社,1994, 10.
- [7] 谷元.化工进展,1994, 1, 33~ 41.
- [8] David Levy. Adv Mater, 1995, 7 120.
- [9] 欧玉春,杨锋,庄严,漆宗能.高分子学报,1997, 2 199~ 204.
- [10] Usuki A, et al. J Mater Res, 1993, 8 1179~ 1184.
- [11] Guillermo Jimenez, No Boo Cyata, J Appl Polym Sci, 64, 11 2211~ 2220.
- [12] 漆宗能,等.高分子学报,1998, 2 149~ 153.
- [13] 漆宗能,等.高分子学报,1998, 2 129~ 133.
- [14] Akkava A J, Kaplan L D, Chem Mater, 1997, 9 1342.
- [15] Vollenberg P H T, Heikens D. Polymer, 1989, 30 1656~ 1662.
- [16] Kenneth E, Gonsalves, Xiaohe Chen, Polym Mater Sci Eng, 1997, (71): 512~ 521.
- [17] Xiaohe Chen, Kenneth E, Gonsalves, J Mater Res, 1997, (12): 1274~ 1286.
- [18] Gilman JW, Kashiwagi T, SAMPE J, 33(4): 40~ 46.
- [19] 欧玉春.高分子材料科学与工程,1998, (2): 12~ 15.
- [20] Kurokawa Y, et al. J Mater Sci, 1996, (31): 4307~ 4310.
- [21] Kurokawa Y, et al. J Mater Sci Lett, 1997, (16): 1670~ 1672.
- [22] 黄锐,等.塑料工业,1997(3): 106~ 108.
- [23] Yuchun Ou, J Appl Polym Sci, vol 69 355~ 361.
- [24] 赵安赤,等.塑料,1995, 6 7~ 10.
- [25] Shang S W, et al. J Mater Sci, 1995, (30): 4323~ 4334.
- [26] Wang Y, et al. J Chem Phys, 1987, (87): 7315~ 7322.
- [27] Anit Kumar Giri, J Appl Phys, 1997, (81): 1348~ 1350.

Nanometer Composite Technology and Application in Polymer Modification

HE Peng, ZHAO An-chi

(*Institute of Polymer, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract The research in polymer modification is very active. The birth of the Nanometer composite technology initiates the new method of the polymer modification and is important to improve the functional and high-powered development of polymer. This paper introduces the progress of Nanometer technology and reviews the characteristics and preparation methods of Nanocomposite. In the end, The paper discusses the application of Nanometer materials in the Polymer Modification.

Key words Nanocomposite; Ultra-particle; Dispersed; Modification

(上接第 67页)

[50] Schubert U, Arpac E, Glaubit W, et al. Chem Mater, 1992, 3: 291.

[51] Chen Y W, Klemperer W G, Park C W. Mat Res Soc Symp Proc, 1992, 271.

[52] Caris C H M, van Elven L P M, van Herk A M, et al. British Polymer J, 1989, 21: 133.

[53] 张晔,周贵恩,李磊,等.材料研究学报, 1998, 12(3): 291~ 294.

[54] Chatry M, In M, Henry M, et al. Fr Pat No. 91-11-333, 1991.

[55] Chatry M, In M, Henry M, et al. J Sol-Gel Sci & Techno, 1994, 1: 233.

Progress on Organic/Inorganic Hybrid Materials by Sol-gel Process

—— 1. Organic/Inorganic Hybrid Materials with Chemical Bond Between Phases

WANG Jia-fang, ZHANG Wen-gong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teachers' University, Fuzhou 350007, China*)

Abstract In this paper, based on the synthesis methods, the organic/inorganic hybrid materials with chemical bonds between two phases by Sol-gel process are reviewed, and the future development trends are forecasted.

Key words Sol-gel process; Organic/inorganic hybrid materials; Chemical bond