

聚合物纳米复合材料发展现状(节选)

hc360 慧聪网化工行业频道 2005-01-11 15:37:04

摘要：综述了聚合物纳米复合材料的发展现状。聚合物纳米复合材料的力学性能、气体阻隔性能、阻燃性能和导电性能大幅提高，市场应用潜力巨大。但由于成本等方面的原因，其应用市场发展不尽人意。随着技术的不断发展，聚合物纳米复合材料的应用将会逐步拓广。

关键词：聚合物 纳米复合材料 应用 市场 发展现状

the development status of polymer nano-composites abstract

the development status of polymer nano-composites was reviewed in this article. the properties of polymer nano-composites, such as mechanical property, gas barrier property, flame retardancy and electrical conductivity, were significantly improved. the market potential of polymer nano-composites is very huge. the development of application market of polymer nano-composites is not satisfied at this time as the product cost is too high. with the development of technology, the application of polymer nano-composites will be more and more widespread.

key words: polymer; nano-composite; application; market; development status

与常规填料相比，纳米填料用量大幅度降低，同时可提高聚合物材料的力学性能、气体阻隔性能、阻燃性能和导电性能，因此其在塑料领域具有巨大的应用潜力。

一、聚合物纳米复合材料的发展现状

1.1 聚合物纳米复合材料的市场应用状况

聚合物纳米复合材料还处于发展阶段，但根据预测，纳米复合材料将会迅速发展，成为近 10 年来对塑料工业影响最大的技术。聚合物通过熔融复合或者原位聚合技术利用 2%~5%的纳米填料进行增强改性，即可大幅度改善其热学-力学性能、气体阻隔性能和阻燃性能，而且可以获得比常规填料增强的聚合物材料高得多的耐热性能、尺寸稳定性和导电性能。

聚合物纳米复合材料已经在汽车和包装领域获得应用^[1]。通用汽车公司最新推出的“悍马 (hummer) 12”越野车的车身使用了重达 3 kg 的纳米复合材料作为饰件、中心桥、

嵌板和盒路保护。尽管目前经济效益不佳，发展速度低于预期。但是根据在美国旧金山召开的 nanocomposites 2004、在美国芝加哥召开的 spe antec 2004 和在比利时布鲁塞尔召开的 nanocomposites 2004 三大纳米复合材料技术会议总结的信息，全球对聚合物纳米复合材料的研究和开拓市场的热情极为高涨，这将推动聚合物纳米复合材料的快速发展。

1.2 聚合物/纳米粘土复合材料

市场预测和研究公司^[2] business communications 的调查报告统计 2003 年全球聚合物纳米复合材料市场为 2450 万磅，价值 9080 万美元，并且预测到 2008 年将以年均 18% 的速度增长，增至 21110 万美元。即使聚合物纳米复合材料市场发展遇到一些障碍，但 business communications 预测其部分应用将以 20%/年的速度增长。

研究与开发和商业化生产中主要的纳米填料是层状硅酸盐纳米粘土和纳米云母，其次是碳纳米管和片状石墨。其他一些纳米填料也在积极研究之中，例如合成粘土、多面体低聚半氧硅烷（poss）和天然纳米填料（亚麻纤维和大麻纤维）。

研究最广泛的、首先商业化应用的纳米填料是纳米粘土和碳纳米管。为了获得较好的分散状态和最终产品的综合性能，纳米填料都必须经过表面改性剂进行化学改性。纳米粘土和碳纳米管均能改善聚合物材料的结构性能、热学性能、气体阻隔性能和阻燃性能。碳纳米管还能增强导电性能。

迄今为止，纳米粘土由于其价格低廉（2.23~5.25 美元/磅）而获得最为广泛的应用，一般用于通用树脂（如聚丙烯、热塑性弹性体、聚酯、聚乙烯、聚苯乙烯和尼龙）改性。目前，纳米粘土主要是纳米蒙脱土。纳米蒙脱土是一种层状硅铝酸盐，单片直径为 1 微米，比表面积为 1000 : 1。生产纳米蒙脱土的两大厂商为：nanocor 公司，建有 nanomer 生产线；southern clay products 公司，建有 cloisite 生产线。这两家公司都与树脂供应商、表面活性剂生产商以及树脂加工商、汽车制造商和包装材料生产商建立了联盟。相关企业进行的研究都申请了专利，并获得了商业成功。

gerneral motors 公司已经在应用聚合物纳米复合材料方面领先一步。gerneral motors 公司首次采用纳米复合材料是用于生产 2002 年款的“通用游猎（gmc safari）”和“雪佛兰星旅（chevrolet astro）”的辅助台阶，使用纳米复合材料制备的辅助台阶比目前汽车使用的塑料材料轻 20%，而且更耐用，也更有利。2004 年 1 月，该公司推出的“雪佛兰英帕拉（chevrolet impala）”的车身使用纳米复合材料制备，质量减轻了 7%。该车型使用的纳米热塑性弹性体材料是由 gerneral motors 公司与 basell north america 和 southern clay

products 合作生产的。目前，general motors 公司每年使用 660 000 磅的纳米复合材料，这是世界上使用聚烯烃基纳米复合材料最大的应用。

nanocor 公司和两家特种树脂加工商联合商业化生产纳米复合树脂母料，用于改善材料结构和气体阻隔性能。

二、新型聚合物纳米复合材料

noble polymers 公司新生产出聚丙烯纳米复合材料，并代替玻璃纤维增强聚丙烯用来制备本田 2004 款 acura tl 高级轿车的座椅后背。玻璃纤维增强聚丙烯加工困难，外观有缺陷，易折断。而聚丙烯纳米复合材料的密度仅为 0.928 g/cm^3 ，力学性能优异、产品外观和可回收性提高。该公司报告说其生产的聚丙烯纳米复合材料还将用来制备轻型卡车的中央控制盖，以及由于质量轻和价格低，将代替 20% 的玻璃纤维增强聚丙烯在办公家具领域的应用。

最近，polyone 公司向市场投放了均聚聚丙烯/纳米粘土复合材料，其硬度和抗冲击性能较纯均聚聚丙烯有较大提高。该公司表示通过其专利工艺，其生产复合材料克服了以前纳米粘土分散和剥离不完全的难题，从而在综合性能上达到或超过许多工程热塑性塑料。该复合材料还具有质量轻、加工性能好、低成本，产品外表美观。polyone 公司还提供商品名为“nanoblend”的纳米浓缩物。纳米浓缩物的基础树脂包括均聚聚丙烯、改性聚丙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯和共聚聚乙烯，其中纳米粘土的质量分数为 40% 左右。该公司表示用其均聚聚丙烯/纳米粘土复合材料制备托盘和货垫已接近商业化。由于该材料的尺寸可控性好，有利于自动化装配，有望替代某些工程塑料。另外，该材料还具有质量轻、回收循环时间短和优异的抗冲击性能、耐化学药品性，正被考虑用来制备一次性消费用品。同时，“nanoblend”纳米浓缩物也被考虑用来制备汽车内部和外部的热塑性弹性体部件，主要原因是尺寸稳定性好、质量轻、硬度高但不丧失冲击强度。“nanoblend”纳米浓缩物将被用于制备薄膜，以增强气体阻隔性、硬度、导热温度和控制添加剂（如杀虫剂和染料）的释放和迁移。在吹塑包装领域，“nanoblend”纳米浓缩物也被考虑用来提高气体阻隔性和降低制品壁厚和循环时间。其中，降低壁厚和循环时间对于注射模塑容器来说也很有吸引力。其他工业领域也在考虑使用“nanoblend”纳米浓缩物以提高产品阻燃性能。

通用汽车公司和 southern clay products 公司公布的数据表明使用纳米粘土可以大幅度增强汽车用热塑性弹性体部件。但是，使用纳米粘土增强热塑性弹性体并不容易：加工

初期由粘土结块引起的问题通过优化粘土在挤出机中的进料位置、螺杆设计、螺杆转速、温度和压力得到解决。加工问题解决之后，热塑性弹性体纳米复合材料在性能稳定、低温延展保持、消除虎皮纹、减少涂料分层和改善缝合线外观、着色性、抗划性、耐污性、可回收性等方面较传统滑石粉填充热塑性弹性体均有较大提高。另外，还降低了填充用量，这就意味着可使制品密度降低 3%~21%；而且制品质量降低，就意味着用于固定的胶粘剂用量减少，从而降低了成本。

许多纳米复合材料适合应用的汽车外部、内部部件包括仪表盘、摇臂盖、发动机罩衬里、护栅、座椅泡沫、门内衬、水平和垂直车身、发动机罩、进气孔、燃料室和燃料管。此外，通用汽车公司还将使用碳纳米管复合材料来代替目前常用的热固性结构复合材料。

聚合物气体阻隔技术也由纳米粘土得到提高。三菱气体化学公司和霍尼韦尔特种聚合物公司^[3]都在利用 nanocor 公司的纳米粘土作为多层聚酯瓶和用于食品包装薄膜的阻隔层。三菱气体化学公司生产的商品为“imper m”的尼龙纳米复合材料，已经在欧洲得到商业化应用，用来制备多层聚酯啤酒瓶和其他酒精类饮料，并已被考虑用来制备小容积碳酸类软饮料瓶。“imper m”的其他有望在 6 个月内得到实施的商业应用是用于包装熟肉和乳酪的多层热固性容器和用于包装薯条和调味番茄酱的柔性多层薄膜。霍尼韦尔公司生产的商品名为“aegin”的尼龙 6 纳米复合材料已经用于制备高阻隔聚酯啤酒瓶，并考虑用来代替乙烯-乙醇共聚物在薄膜和包装袋方面的应用。2003 年底，hite brewery 公司向市场投放了 1.6l 啤酒瓶，该啤酒瓶为三层结构，其中阻隔层为霍尼韦尔公司生产的尼龙 6 纳米复合材料，可以是啤酒的上货保质期增加至 26 周。该公司还在致力于将尼龙 6 纳米复合材料作为乙烯-乙醇共聚物的替代品制备薄膜，并且生产成本低于乙烯-乙醇，阻隔性能、抗穿刺性能和透明性却好于乙烯-乙醇。

美国军队和美国宇航局联合 triton systems 公司致力于将纳米粘土作为乙烯-乙醇薄膜的阻隔增强剂使用。研究已取得阶段性成果，将乙烯-乙醇和质量分数为 3% 的 southern clay 公司生产的纳米粘土作为芯层加在两层聚丙烯层之间制成了热固性食品包装盒，将食品的上架时间在无需冷冻条件下提高至 3~5 年，而且包装盒具有良好的透明性、加工性能和可回收性能。

美国 alcoa csi 公司正开发用于啤酒、果汁和碳酸类软饮料的塑料瓶盖的共挤出生产线。这种塑料瓶盖是由一层尼龙 6 纳米粘土复合材料和一到两层含有氧气清除剂的聚乙烯醇组成，在湿度极大（95%~96%）的条件下，具有比其他阻隔材料更出色的性能。

南韩的 Ig 化学公司已经开发出高阻隔单层吹塑容器。该容器由高密度聚乙烯和 3%~5% 的纳米粘土制成，可用来包装甲苯和轻质烷烃流体。该公司报告说与纯高密度聚乙烯容器相比，该容器的烷烃容积渗透可降低 40% 左右。

自从 1990 年代初期，汽车燃料部件（如连接器和过滤器）已经使用含有尼龙 12 和碳纳米管的内层阻隔层。目前，美国 hyperion catalysis^[4] 致力于将碳纳米管与其他树脂（如改性尼龙和氟树脂）复合用于汽车燃料系统。该公司正开发一种氟树脂/碳纳米管复合材料用于制备汽车燃料连接器的 o 形圈。在电子工业领域，通用电气公司生产的电脑硬盘驱动器零部件使用碳纳米管增强聚碳酸酯制备，产品的导电性能提高，表面平滑。

最近，特种聚合物生产商 foster 公司研究表明尼龙 12 弹性体中添加高含量（13.9%）的纳米粘土可使阻燃等级达到 ul 94 v-0。该公司于 2001 年首次将尼龙 12/纳米粘土用于生产管材和薄膜。

德国南方化学公司向市场投放了改性纳米粘土，商品名为“nanofil”，可作为阻燃剂。该公司最近开发了无卤乙烯-乙酸乙烯共聚物电缆料。该电缆料含有 3%~5% 的新型“nanofil se 3000”纳米粘土，其力学性能大幅提高，挤出平稳，并且挤出速度提高。

在其诸多特性中，纳米粘土可以作为成核剂用以控制塑料泡沫气室结构和增强塑料泡沫的性能，提高其作为包装材料的绝热性能。加拿大多伦多大学力学和工业工程系的研究人员^[5]研究了化学发泡的低密度聚乙烯/木纤维复合物的挤出性能，添加 5% 的纳米粘土后，复合物的气室尺寸减小，气室密度增大。燃烧时，改性后的复合物表现出很好的阻燃性能。

美国俄亥俄州大学的化学工程系的研究人员发现少量的使用聚甲基丙烯酸甲酯表面接枝改性的纳米粘土可以降低使用二氧化碳发泡的聚苯乙烯的气室尺寸，同时增大气室密度。该大学的另一项研究表明使用 5% 纳米粘土改性聚氨酯泡沫也可降低气室尺寸，增大气室密度。

路易斯安娜州立大学的力学工程系的研究报告指出添加 4%~5% 的纳米粘土可以增加环氧树脂复合泡沫塑料的弹性模量。改性后的环氧树脂材料可作为三层复合物建筑材料的芯层材料。

三、聚合物纳米复合材料的发展前景

影响纳米复合材料发展的一个重要因素是纳米填料的产量很小，从而造成其成本居高不下。随着纳米填料产量的逐渐增多，其价格必将大幅降低，从而降低最终复合材料的生产成本。中国的纳米填料生产发展极为迅速，这必将扩大纳米填料的市场规模，为纳米复

合材料的发展提供基础。

影响纳米复合材料发展的另一个因素是纳米复合材料的性能还需提高。例如,纯纳米复合材料并不具备足够高的阻燃性能,不能满足电器领域和许多对阻燃性能要求严格的应用的要求。进一步提高纳米复合材料的综合性能,是纳米复合材料拓宽应用领域的必经之路。

尽管纳米复合材料的商业应用领域屈指可数。但是随着技术的突飞猛进,纳米复合材料的应用领域必将有大的改观。

参考文献

- [1] esther d amico.chasing nanocomposites[j].chemical week,2004,(10):6
- [2] 宋玉春.纳米技术点亮化学工业未来[j].化工文摘,2004,(2):46
- [3] 杨庆泉,宋勇志,李齐芳.聚合物/无机纳米复合材料研究进展[j].合成树脂及塑料,2004,21(3):81
- [4]王蕾.纳米专利技术发展新趋势[j].化工文摘,2004,(3):45
- [5]康兴川,蔡涛,金滢.聚合物成炭阻燃新进展[j].合成树脂及塑料,2004,20(5):72