

纳米颗粒的化学改性方法研究现状

陈云华, 林 安, 甘复兴

(武汉大学 资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘 要: 纳米技术应用中往往存在纳米颗粒的团聚问题以及颗粒与介质间的相容性问题。为了使纳米颗粒分散性好而且和介质相容性好, 人们采用了各种方法。化学法改性是常用的方法。文中介绍了几种研究较多并广为应用的对纳米材料进行改性的化学方法。

关键词: 纳米; 团聚; 改性; 分散

中图分类号: TG156.8; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)02-0005-07

Current Status of Chemical Modification Methods for nano Particles

CHEN Yun-hua, LIN An, GAN Fu-xing

(College of Resource & Environ Mental Science of Wuhuan, Wuhan University, wuhan 430079)

Abstract: In the application of nano-technique some problems often exist, such as dispersion of nanoparticles and their compatibility with media. To get good dispersion and compatibility different methods are used. Chemical modification is one of the most universal methods. In this paper some universally researched and applied chemical methods of modification are introduced.

Key words: nanometer; agglomeration; modification; dispersion.

0 引 言

纳米物质可表现出特别的性质和效应, 用于表面处理可增加材料的硬度、耐磨性和抗腐蚀性, 用于有机复合材料可增加其强度和稳定性, 还可使材料功能化, 因此纳米技术应用广泛^[1,2]。设计和制造纳米复合材料的关键是纳米材料的粒度和分散程度。但从热力学上, 纳米粒子的分散体系具有巨大的比表面积, 表面能很大, 系统会自动朝着表面积减小的方向变化, 导致纳米粒子发生团聚。

粉末的团聚分为软团聚和硬团聚^[3]。软团聚主要是由于颗粒之间的范德华力和库仑力所致, 该团聚可通过施加机械能消除; 而硬团聚体内除了颗粒之间的范德华力和库仑力之外, 还存在化学键作用。在制备纳米粉末过程中要防止形成硬团聚, 液相法尤其应注意制备方法、干燥工艺等过程^[4-9]。已制得的纳米级的粉体在环境介质比如吸附水的作用下, 可能在相互接触的表面发生溶解和重结晶, 或表面羟基间的缩合反应, 导致逐渐转化为硬团聚。表面改性后使这种转化不再发生, 颗粒分散

性好。另外, 在应用过程中经常出现无机纳米材料和有机介质混和的情形。无机材料亲水性好, 和疏水性的有机物相容性差, 改性纳米颗粒可增加它们的相容性及颗粒在有机介质中的分散性, 使得复合材料表现出优异性质。

虽然强力搅拌可将软团聚分散, 但一旦停止搅拌就会发生纳米粒子集结, 因此对已分散的纳米颗粒希望能长时间保持稳定。能否保持较长时间稳定与颗粒表面性质有关, 改性处理就是改变颗粒表面性质以增加颗粒的分散稳定性。

1 化学法改性纳米颗粒

不同方法制备的纳米颗粒具有不同的表面结构^[10], 改性的目的是要提高粉体的润湿性、增强其与介质的相容性、提高分散性。改性方法包括机械法、物理法和化学法^[11]。通过对分散体系施加机械力会引起体系内物质的物理、化学性质变化及伴随一系列化学反应。比如, 普通 Fe_3O_4 粉与微米级聚氯乙烯在高能球磨中球磨, 借助力化学作用可使 Fe_3O_4 改性^[12]。机械法的缺点是时间长、能耗大, 粒子表面难以达到完全均匀覆盖。物理法是利用高能射线、电晕放电或等离子体使表面性质发生变化, 费

收稿日期: 2004-06-28; 修回日期: 2005-01-12

作者简介: 陈云华(1965-), 男(汉), 副教授, 博士生。

用高且技术难度大。化学法是一种简便易行、价廉而效果又好的方法,因此被普遍采用。

1.1 表面活性剂或有机大分子吸附改性

无机纳米粒子在电解质溶液中表面会吸附离子而带电荷,加入带相反电荷的表面活性剂会在纳米粒子表面形成一层吸附膜把整个纳米粒子包裹起来,这样的粒子可分散于有机溶剂中。但当加入的表面活性剂大于临界胶束浓度(CMC),粒子又具有亲水性,可重新稳定分散于水中。因此,用表面活性剂的水溶液吸附改性时要十分注意控制表面活性剂的浓度。另外,不同的胶体具有相应不同的等电点,故溶液的pH常常影响表面活性剂的表面吸附。例如, SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的等电点pH分别为: 2~3、6.7、8.5、9~12、12.4^[13], 所以, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 易于吸附阴离子表面活性剂而有机化改性^[14~16]。 SiO_2 和 TiO_2 的等电点pH值较低,欲对其有机化改性,可直接吸附阳离子表面活性剂。但阳离子表面活性剂价格较高,且往往有毒。可先想办法使其表面电荷由负变为正,然后再用阴离子表面活性剂改性^[17]。例如,用高价阳离子活化 SiO_2 :



常用于改性的阴离子表面活性剂有高级脂肪酸及其盐。李晓娥用月桂酸钠改性 TiO_2 ^[18],章正熙用脂肪酸盐改性 CaCO_3 ^[19]。杜振霞将有机酸改性的碳酸钙加入聚酯氨基漆中,漆柔韧性、硬度、流平性及光泽均优于未改性的碳酸钙^[20]。用于改性的阳离子表面活性剂有高级胺及其盐,有伯胺(RNH_2)、仲胺(R_2NH)、叔胺(R_3N)、季铵盐。用于改性的非离子表面活性剂有硅油类、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚等。实际应用中可将不同的表面活性剂混用。王伟用油酸和硬脂酸的混合水溶液改性 Fe_3O_4 ^[21]。周吉高用己二酸和硬脂酸对纳米氧化锆陶瓷粉体进行表面改性使粉体表现出良好的流动性^[22]。刘颖用非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂混合改性 Fe_3O_4 ^[23]。

一些有机大分子物质也可很好地吸附于纳米颗粒表面而使其改性。刘阳桥研究了纳米粒子在大分子水溶液中的稳定分散情况^[24,25]。Yong Zhang使聚乙烯醇和叶酸吸附在超顺磁性磁纳米颗粒表面增加其与某些特定细胞(如癌细胞)的相容性而能

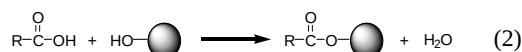
被其吸收,用于癌症的诊断和治疗^[26]。

1.2 利用沉淀反应包覆改性

控制一定条件使在纳米材料表面形成沉淀包覆物,而后经洗涤、脱水、干燥、焙烧等工序使包覆层固定在颗粒表面。例如, Al_2O_3 沉淀物可提高纳米粒子的等电点pH值,使其在更广泛的pH值范围内可吸附阴离子表面活性剂而获得有机化改性^[27,28]。Sabbides用磷酸酯与 CaCO_3 纳米粒子表面钙离子反应,生成磷酸盐沉淀包覆于颗粒表面,改善了颗粒的分散性和亲油性^[29]。Kim Do Su用氟硅酸在 CaCO_3 表面吸附了一层无定形的二氧化硅和氟化钙,这种复合物薄层大大提高了碳酸钙的耐酸能力^[30]。所有影响沉淀反应的因素及后续处理工序都影响改性效果。

1.3 利用脂肪酸和表面羟基反应改性

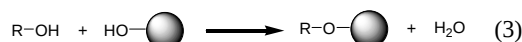
氧化物表面总是存在羟基,可以和脂肪酸中的羧基发生类似酯化反应,



事实上,脂肪酸和纳米粒子之间的相互作用既存在物理吸附也存在化学反应。在低温水溶液中时以物理吸附为主,在高温有机溶剂中时以化学反应为主。李晓娥用月桂酸钠改性 TiO_2 ^[18]、王伟用油酸和硬脂酸的混合水溶液改性 Fe_3O_4 ^[21]、章正熙用脂肪酸盐改性 CaCO_3 ^[19]等都采用低温水溶液体系(40℃),余爱萍用硅油表面活性剂、皂盐、脂肪酸改性 ZnO 也是采用低温水溶液体系^[31]。而徐存英用硬脂酸改性 TiO_2 采用了甲苯溶液体系,温度为100℃的高温^[32]。李燕用硬脂酸的甲苯溶液改性氧化锆时温度亦为100℃^[33]。

1.4 利用醇和表面羟基反应改性

醇羟基可以和纳米粒子的表面羟基发生缩水反应,除去生成的水可使平衡向右移动。故可利用高沸点醇与纳米氧化物共热使反应得以实现,如式(3),

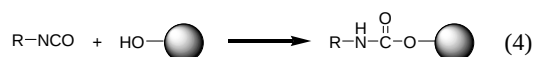


最有效的是伯醇,其次是仲醇。林安用高沸点醇在加热条件下和 TiO_2 反应而改性,改性后的纳米 TiO_2 在环己烷中分散良好^[34]。沈钟等用正庚醇或正辛醇改性硅胶^[35]。表面酯化度越高,憎水性越强。缺点

是酯基易水解,且热稳定性差。但醇的价格便宜。

1.5 利用异氰酸酯和表面羟基反应改性

异氰酸酯中的 $-NCO$ 基团可与氧化物纳米表面羟基发生如下反应,



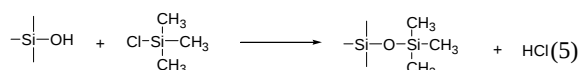
钱翼清利用甲苯二异氰酸酯(TDI)在无水甲苯溶液中并通 N_2 保护下和 SiO_2 反应制得的改性 SiO_2 ^[36]。

Hassan Mahfuz用多异氰酸苯酯改性纳米SiC和 TiO_2 制备聚氨酯泡沫^[37]。

1.6 使用偶联剂

常用的偶联剂有硅烷类偶联剂和钛酸酯偶联剂。

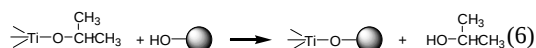
硅烷偶联剂反应力强,和颗粒表面结合紧。若用三甲基氯硅烷处理 SiO_2 ,其反应过程为:



二氧化硅的表面亲水羟基转变为憎水的三甲基硅氧基。无水条件下偶联剂直接和表面羟基反应,而在有水时偶联剂既可和羟基的反应,同时又会水解,水解产物会聚合形成网状结构的膜覆盖在粒子表面。就表面憎水性而言,六甲基二硅烷效果更好^[38]。

对含硅酸较多的石英粉、粘土、硅灰石、水铝石等酸性矿物,选用硅烷偶联剂效果好。对不含游离酸的碳酸钙等碱性矿物,效果差些。沈钟、邵长生等研究了苯基三氯硅烷、甲基三氯硅烷、六甲基二硅烷对白炭黑(SiO_2)的改性情况^[39,40]。周树学用硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2 制高固体分丙烯酸复合树脂涂膜^[41]。Jeanette研究了偶联剂改性 $CaCO_3$ 对PP/HDPE混合物的影响^[42]。

钛酸酯偶联剂是美国Kenrich石油化学公司于70年代中期开发的一类新型偶联剂,按化学结构分为:单烷氧基型、螯合型、配位型。例:异丙氧基三异硬脂酸钛($i-C_3H_7OTi[OCO(CH_2)_{14}CH(CH_3)_2]_3$)与纳米粒子的作用机理如下:



一般单烷氧基型耐水性较差,不适合吸水量较高的无机纳米材料。而螯合型则耐水性好,可适用于吸

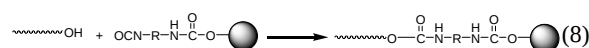
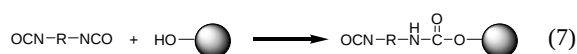
水量较高的无机纳米材料。马正先用钛酸酯偶联剂改性氧化锌^[43],瞿雄伟用钛酸酯偶联剂改性碳酸钙充填PVC^[44],林美娟用铝酸酯偶联剂改性碳酸钙并和天然橡胶复合^[45]。

2 化学改性法的发展

随着纳米材料应用范围的扩大,对分散的研究已越来越多地由水相转向有机相。现在的很多研究表明,纳米颗粒不仅要在有机相中分散好而且要与有机大分子结合力强,复合材料的性能才会大幅度的提高。化学改性已由添加物理吸附型改性剂转向反应接枝型,而且越来越多地选用带活性官能团的改性剂以便于和有机分子反应,这样既起到了改性分散的作用又增加了颗粒与有机大分子间的结合力。为了取得好的改性效果,可同时使用几种改性剂使之具有协同效应。

2.1 表面接枝聚合大分子

通过在颗粒表面化学接枝上有机大分子既可阻止颗粒的接触团聚,又增加了无机相和有机相间的结合力。利用自由基聚合反应可在纳米颗粒表面高活性点原位聚合接枝^[46~48],采用的聚合物单体可以是丙烯酸酯类或乙烯类的高活性单体^[49,50]。钱家盛用二氯亚砷和纳米二氧化硅反应将 $-Cl$ 基团引入 SiO_2 表面,再与叔丁基过氧化氢反应引入 $-OO-$ 基团,利用其分解为自由基引发甲基丙烯酸甲酯的聚合反应而使纳米二氧化硅接枝改性^[51]。也可先用带功能基团(比如双键基团)的偶联剂和纳米颗粒作用,然后进行聚合反应扩链^[52]。还可先用带功能基团的酸、醇、异氰酸酯等和颗粒表面羟基反应,如:多元羧酸、多元醇、多异氰酸酯或含有双键的这些物质,再利用接枝上的功能基进行聚合反应而扩链。例如,多异氰酸酯和表面羟基反应,剩余高反应活性的 $-NCO$ 基团还可继续与含 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 基团的有机聚合物反应,这样可通过多异氰酸酯把无机纳米粒子和有机聚合物连接起来。



Qing Liu^[53]先用己二异氰酸酯和纳米羟基磷灰石反

应,再接枝引入聚乙二醇,改性羟基磷灰石和有机复合用于人造骨骼。

若改性剂含有不饱和双键,在和基体树脂复合时,由于残余引发剂的作用或热化学作用,双键打开,可和基体树脂发生接枝、交联等一系列化学反应。因此,改性的同时在颗粒表面引入功能性基团可使纳米粒子和高聚物更好地结合。H.-J. Gläsel用带有聚合活性双键基团的三烷氧基硅烷使金属纳米粒子有机化,辐射固化于有机树脂中改善涂层性能^[54]。

2.2 采用复合改性剂

每一种化学改性剂都有其优缺点,有时候采用几种改性剂复合可起到协同作用。李晓用硬脂酸钠和磷铝酸酯对纳米碳酸钙进行复合包覆改性^[55], Gy Bertalan^[56]采用有机酸反应性改性剂和反应性协同剂改性纳米 CaCO_3 ,改性剂长链非极性端含不饱和双键,极性端含羧基和酸酐基团。

2.3 研制多官能团的超分散剂

高性能的改性剂是保证纳米分散的前提。单官能团分散剂常常难以达到分散的要求,开发研究具有多种活性官能团的超分散剂是研究的一大趋势^[57]。带特殊功能基团的分散剂甚至还可改变纳米颗粒的性质^[58]。

2.4 纳米制备和改性同时进行

在制备的同时改性可更好地避免颗粒在改性前可能发生的团聚。在生成纳米颗粒的反应中加入改性剂,生成的纳米粒子即是有机化改性的。李国栋在制备纳米 ZnO 过程中加入表面活性剂改性 ZnO 使之无团聚化^[59]。邹玲在用溶胶凝胶法制纳米 TiO_2 中加入了硬脂酸,水和硬脂酸在 TiCl_4 水解反应中发生竞争,凝胶粒子吸附硬脂酸,纳米 TiO_2 的制备和改性同时进行^[60]。如果使该反应和有机聚合反应同时进行,则有机聚合物网络会贯穿并包覆凝胶粒子。吴志申采用乳液聚合的方法使钛酸酯水解聚合和苯乙烯聚合同时进行得到了复合纳米粉末^[61]。 SiO_2 纳米也可通过溶胶凝胶法制备,也可利用该法有机化改性^[62~64]。刘雪宁用醋酸锌和氢氧化钠的乳浊液进行沉淀反应制得了改性的纳米 ZnO ,该过程中形成沉淀的同时吸附了表面活性剂而直接获得了改性粒子^[65]。陈爽通过共沉淀竞争反应制备了表

面为双十六烷基二硫代磷酸吡啶盐(Py-DDP)修饰的无机 ZnS 和 PbS 纳米微粒^[66~68],在有机溶剂中分散良好,可作为抗磨损剂添加入液体石蜡中。

3 表面改性的应用

纳米粒子具有特殊的光、电、磁、热、力学及化学等特性,在利用纳米粒子的这些特殊性质对材料的光学、电学、磁学、热学、力学、化学性能进行改性设计时首先要对纳米颗粒进行改性,使之与材料基体能很好地结合。目前,纳米粒子改性的应用较多的主要有以下几个方面:

(1) 润滑和表面修复^[69~74]。改性后的纳米颗粒添加到润滑油中不仅可降低摩擦因数,具抗磨作用,且对受磨损的表面可起到修复作用。有时候用纳米技术修复的表面性能甚至超过了原来的表面。

(2) 涂料^[75,76]。改性纳米颗粒分散性好,和树脂结合力增强。可提高涂层的机械性能和抗老化性能,还可制得功能涂料(如吸波涂料^[77,78]、抗菌涂料^[79,80]、自清洁涂料^[81]等)。

(3) 用纳米材料改性纤维、塑料和橡胶^[82~85]。无机材料稳定、刚性好,而有机材料稳定性差、柔韧性好。根据设计将它们很好地结合起来可制造出性能优异的新材料,首先是要能很好地改性无机纳米颗粒。

(4) 催化剂。有时候经过特殊化学改性和复合后的纳米颗粒可起到敏化作用^[86]。

(5) 生物工程材料。改性是为了提高与生物基体的相容性^[87]。

(6) 功能材料。一些具有特殊的光、电、磁性质的材料可用于一些特殊场合^[88,89]。

4 结 论

化学改性可防止纳米颗粒的团聚。当将无机纳米颗粒应用于有机介质中时,对颗粒的有机化改性还可增加纳米颗粒与有机介质的相容性。化学改性利用了纳米颗粒的表面吸附作用以及表面活性进行化学反应。化学改性的方法有:① 利用表面活性剂或有机大分子物质改性;② 利用包覆沉淀改性;③ 用脂肪酸改性;④ 用醇改性;⑤ 用异氰酸酯改性;⑥ 用偶联剂改性;⑦ 利用聚合反应接枝改性等。有时候可采用几种改性剂起到复合协同作用。在制备纳米材料的同时进行原位改性可更好

地防止团聚的发生。化学改性方法简便易行,应用广泛。

参考文献:

- [1] 徐国财,张立德. 纳米复合材料 [M]. 化学工业出版社, 2002.
- [2] 柯杨船, [美]皮特·斯壮. 聚合物-无机纳米材料 [M]. 化学工业出版社, 2003.
- [3] Pampach R, Haberk K. Ceramic powders [M]. amsterdam: Elsevier scientific pub. Company, 1983,623.
- [4] 杨咏来. 液相法制备纳米粉体时防团聚方法概述 [J]. 材料导报, 1998,12(2):11-13.
- [5] 刘志强, 等. 湿化学法制备超细粉末过程中的团聚机理及消除方法 [J]. 化学通报, 1999,7:54-57.
- [6] 宋哲, 等. 纳米TiO₂粉体颗粒的表面特征与团聚状态 [J]. 无机材料学报, 1997,12(3):445-448.
- [7] 栾伟玲. 纳米粉体干燥方法的研究 [J]. 无机材料学报, 1997,12(6):835-839.
- [8] Z S Hu, J X Dong, G X Chen. Replacing solvent drying technique for nanometer particle preparation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 208:367-372.
- [9] Z S Hu, J X Dong, G X Chen. Preparation of nanometer titanium oxide with n-butanol supercritical drying [J]. Powder Technology, 1999,101:205-210.
- [10] 吴润. 粉状纳米材料的表面研究进展与展望 [J]. 材料导报, 2000,14(10):43-46.
- [11] 郑水林. 粉体表面改性 [M]. 中国建材工业出版社, 1995.
- [12] 陈春霞. 用高能球磨制备氧化铁/聚氯乙烯纳米复合材料 [J]. 材料研究学报, 2000,14(3):334.
- [13] Anderson M A, Rubin A J. Adsorption of inorganics at solidliquid interfaces, Ann Arbor [M]. Science Publishers, Inc. 1981,98.
- [14] 胡金华. 新型氢氧化镁阻燃剂的应用研究 [J]. 工程塑料应用, 1990(4):15.
- [15] 刘立华. 硬脂酸钠改性纳米氢氧化镁效果研究 [J]. 北京化工大学学报, 2004,31(3):31-34.
- [16] 任欢鱼. Fe₃O₄纳米颗粒的表面改性 [J]. 化学研究, 2003,14(1):11-13.
- [17] 沈钟. 有机化钙硅胶的制备和性质 [J]. 江苏化工, 1993,21(2):10-13.
- [18] 李晓娥. 纳米二氧化钛有机化改性研究 [J]. 无机盐工业, 2001,339(4):5-7.
- [19] 章正熙. 纳米碳酸钙湿法表面改性的研究及其机理探讨 [J]. 北京化工大学学报, 2002,29(3):49-52.
- [20] 杜振霞. 纳米碳酸钙表面改性及在涂料中的应用研究 [J]. 北京化工大学学报, 1999,26(2):83-85.
- [21] 王伟. 纳米Fe₃O₄颗粒改性详析 [J]. 材料科学与工艺, 2001,9(4):431-433.
- [22] 周吉高. 纳米氧化锆粉体的表面改性研究 [J]. 无机材料学报, 1996,11(2):237-240.
- [23] 刘颖. Fe₃O₄超细分散体系的制备 [J]. 功能材料, 1999,30(1):24-28.
- [24] 刘阳桥. 纳米 3Y-TZP 水悬浮液性质研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002,23(11):2155-2158.
- [25] 刘阳桥. 纳米 Y-TZP 悬浮液的团聚抑制研究 [J]. 无机材料学报, 2002,17(6):1292-1296.
- [26] Yong Zhang, et al. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake [J]. Biomaterials, 2002(23):1553-1561.
- [27] 张巨先. 非均匀成核法涂覆改性纳米 SiC 粉体表面研究 [J]. 硅酸盐学报, 1998,26(6):762-767.
- [28] 张巨先. Al₂O₃和Y₂O₃包覆的SiC复合粒子制备 [J]. 无机材料学报, 1999,14(3):380-384.
- [29] Sabbides Th G, Koutsoukos P G. The effect of surface treatment with inorganic orthophosphate on the dissolution of calcium carbonate [J]. Journal of Crystal Growth, 1996,165:268-272.
- [30] Do Su Kim, Churl Kyoung Lee. Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilicic acid [J]. Applied Surface Science, 2002, 202:15-23.
- [31] 余爱萍. 抗紫外纳米 ZnO 粉体的制备与表面改性 [J]. 上海化工, 2001,20:13-15.
- [32] 徐存英. 纳米二氧化钛的表面改性研究 [J]. 云南化工, 2000,27(5):6-7.
- [33] 李燕. 纳米ZrO₂超细粉的制备及表面改性 [J]. 安徽建筑工业学院学报, 1999,7(2):57-59.
- [34] 林安. 纳米二氧化钛表面化学改性及在涂料中的应用 [J]. 材料保护, 2002,35(11):6-7.
- [35] 沈钟. 酯化硅胶的物理结构和表面性质的研究 [J]. 化学学报, 1991,19:446-450.
- [36] 钱翼清. TDI改性纳米SiO₂表面 [J]. 功能材料, 2001,27(5):6-7.
- [37] Hassan Mahfuz, et al. Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams [J]. Composites(Part A: Applied science and manufacturing), 2004(35):453-460.

- [38] Marie-Isabelle Baraton. Surface chemistry of TiO_2 nanoparticles [J]: influence on electrical and gas sensing properties, Journal of the European Ceramic Society, 2004(24):1399-1404.
- [39] 沈钟. 苯基化硅胶的物理结构和表面性质的研究 [J]. 化学学报, 1990,48:846-850.
- [40] 邵长生. 白炭黑表面改性及其对橡胶力学性能的影响 [J]. 橡胶工业, 1991,33:106-109.
- [41] 周树学. 改性纳米 SiO_2 对高固体分丙烯酸酯聚氨酯涂料性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2004,28(2):41-43.
- [42] Jeanette Gouzalez. Effects of coupling agent on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO_3 [J]. European Polymer Journal, 2002,38:2465-2475.
- [43] 马正先. 纳米氧化锌的表面改性 [J]. 矿冶, 2004,13(2):50-52.
- [44] 瞿雄伟. 钛酸酯偶联剂在碳酸钙填充 PVC 中的应用研究 [J]. 河北工业大学学报, 2001,30(1):84-86.
- [45] 林美娟. 铝酸酯偶联剂在天然橡胶/碳酸钙复合体系中的应用 [J]. 橡胶工业, 1996,43(1):30-33.
- [46] Min Zhi Rong, et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites [J]. Polymer, 2001,42:167-183.
- [47] Min Zhi Rong, et al. Surface modification of magnetic metal nanoparticles through irradiation graft polymerization [J]. Applied Surface Science, 2002(200):76-93.
- [48] Min Zhi Rong, et al. Graft polymerization onto inorganic nanoparticles and its effect on tribological performance improvement of polymer composites [J]. Tribology International, 2003,36:697-707.
- [49] Espiard P, Guyot A. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 2. Grafting process on silica [J]. Polymer, 1995,36(23):4391.
- [50] Qiao Zhengping, et al. Synthesis of PbS/poly(vinyl acetate) nanocomposites by γ -irradiation [J]. Materials Science and Engineering B, 2000, 77:144-146.
- [51] 钱家盛. 纳米 SiO_2 表面聚合物接枝改性的研究 [J]. 安徽化工, 2000,108(6):13-14.
- [52] Frank Bauer, et al. Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance [J]. Progress in Organic Coatings, 2003,47:147-153.
- [53] Qing Liu, et al. Surface modification of nano-apatite by grafting organic polymer [J]. Biomaterials, 1998(19):1067-1072.
- [54] H. -J. Gläsel, et al. Radiation-cured polymeric nanocomposites of enhanced surface-mechanical properties [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003(208):303-308.
- [55] 李晓. 纳米碳酸钙湿式复合改性工艺探索 [J]. 材料科学与工程, 2002,20(3):367-370.
- [56] Bertalan Gy, Marosi Gy, Anna P, et al. Role of interface modification in filled and flame-retarded polymer systems [J]. Solid State Ionics, 2001,141:211-215.
- [57] 刘福春. 纳米材料浓缩浆及其在涂料中应用的研究 [D]. 博士论文, 北京科技大学腐蚀与防护中心, 2003.
- [58] Coustas S, et al. Thermoset epoxy-Clay nanocomposites: The dual role of α,ω -diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 167, 354-362.
- [59] 李国栋. 无团聚纳米氧化锌的制备与机理研究 [J]. 中国陶瓷, 2003,39(4):6-9.
- [60] 邹玲. 表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理 [J]. 物理化学学报, 2001,17(4):305-309.
- [61] 吴志申. 油酸/PSt/ TiO_2 复合纳米微球的制备 [J]. 应用化学, 2001,18(3):236-238.
- [62] 孙继红. SiO_2 -PEG体系的溶胶-凝胶过程及物化特性 [J]. 材料研究学报, 1999,13(3):301.
- [63] 孙继红. 嵌段共聚物对 SiO_2 溶胶-凝胶过程的修饰行为 [J]. 无机化学学报, 2000,16(1):131.
- [64] 白红英. 纳米 SiO_2 的原位改性及在耐热涂料中的应用 [J]. 表面技术, 2003,32(6):59-62.
- [65] 刘雪宁. 表面改性的纳米氧化锌的制备及其吸收特性 [J]. 物理化学学报, 2000,16(8):746-748.
- [66] 陈爽. 亲油性 ZnS 纳米微粒的合成 [J]. 高等学校化学学报, 2000,21(3):472.
- [67] Shuang Chen, Weimin Liu, Laigui Yu. Preparation of DDP-coated PbS nanoparticles and investigation of the antiwear ability of the prepared nanoparticles as additive in liquid paraffin [J]. Wear,1998(218):153-158.
- [68] Chen Shuang, Liu Weimin. Characterization and antiwear ability of non-coated ZnS nanoparticles and DDP-coated ZnS nanoparticles [J]. Materials Research Bulletin, 2001,36:137-143.
- [69] 徐滨士. 纳米表面工程的进展与展望 [J]. 机械工程学报, 2003,39(10):21-26.

- [70] 史佩京. 纳米复合自修复添加剂的制备及其在发动机上的应用 [J]. 中国表面工程, 2004,17(2):37-40.
 - [71] 郭延宝. 纳米铜粉作润滑油添加剂的“负磨损”现象研究 [J]. 中国表面工程, 2004,17(2):15-17.
 - [72] 马剑奇. 油溶性 Cu 纳米微粒作为 15W/40 柴油机油添加剂的摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2004,24(2):134-138.
 - [73] Zefu Zhang, Laigui Yu, Weimin Liu, et al. The effect of LaF₃ nanocluster modified with succinimide on the lubricating performance of liquid paraffin for steel-on-steel system [J]. Tribology International, 2001, 34:83-88.
 - [74] Wengyu Ye, et al. Preparation and tribological properties of tetrafluorobenzoic acidmodified TiO₂ nanoparticles as lubricant additives [J]. Materials Science and Engineering A, 2003,359:82-85.
 - [75] Chenggang Chen, Mohammud Khobaib, David Curliss. Epoxy layered-silicate nanocomposites [J]. Progress in Organic Coatings, 2003,47:376-383.
 - [76] Donald R Bear, Paul E Burrows. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology [J]. Progress in Organic Coatings, 2003,47:342-356.
 - [77] 周克省. 纳米无机物/聚合物复合吸波功能材料 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002,18(3):15-19.
 - [78] 王国强. 纳米复合高分子电磁参数及吸波性能的研究 [J]. 华中科技大学学报, 2001,29(7):89-91.
 - [79] 卢君. 环保型抗菌防霉涂料的研制 [J]. 涂料工业, 2004,34(6):28-31.
 - [80] 李彦峰. 纳米 ZnO 改性内墙涂料抗菌性能研究 [J]. 涂料工业, 2003,33(8):3-5.
 - [81] 邱星林. 纳米级TiO₂光催化净化大气的环保涂料研制 [J]. 新型建筑材料, 2001,5:1.
 - [82] Chi-Ming Chan, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites [J]. Polymer, 2002, 43:2981-2992.
 - [83] Fangling Gong, et al. Particle configuration and mechanical properties of poly (vinyl chloride) / montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization [J]. Polymer Testing, 2004,23:847-853.
 - [84] Chun Lei Wu, et al. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62:1327-1340.
 - [85] Yurong Liang, et al. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber(IIR)/clay nanocomposites [J]. Polymer Testing, 2005,24:12-17.
 - [86] 李大成. 纳米TiO₂的修饰改性 [J]. 材料导报, 2003,17(12):52-55.
 - [87] 孔桦. 纳米碳改性聚氨酯复合材料的表面抗凝血性能 [J]. 基础医学与临床, 2002,22(2):113-116.
 - [88] 倪星元. 复合纳米光学变色薄膜 [J]. 光学学报, 2004,24(4):433-436.
 - [89] S H Yang, T P Nguyen, P Le Rendu, et al. Optical and electrical investigations of poly (p-phenylene vinylene)/ silicon oxide and poly (p-phenylene vinylene)/ titanium oxide nanocomposites [J]. Thin Solid Films, 2005, 471:230-235.

作者地址: 武汉市 武汉大学资源与环境科学学院材料保护研究室 430079
 Tel: (027) 68772483 Fax: (027) 68772483
 E-mail:chenyh@whu.edu.cn

(上接第4页)

 - [13] Brusse J, Ewell G, Siplon J. Tin whiskers: attributes and mitigation [C]. CARTS Europe 2002:16th Passive Components Symposium, 2002:221-233.
 - [14] T u K N. Irreversible processes of spontaneous whisker growth in bimetallic Cu-Sn thin reactions [J]. Phys Rev B,1994, 49(3): 2030-2034.
 - [15] 贺岩峰, 等. 可焊性镀层无铅纯锡电镀技术及配套化学品研究 [C]. 全国电子电镀学术研讨会论文集, 2004:151-154.
 - [16] 德国雅迪 (Harting) 公司供稿. 无铅电子时代即将来临 [J]. 世界电子元器件, 2004,11:4-6.

作者地址: 广东省肇庆市风华路 18 号 526020
 风华高新科技股份有限公司冠华公司
 Tel: (0758)2865147 E-mail: ghpgb@163.com

 • 学术动态 •

全国第四届纳米材料和技术应用会议(征文通知)

由中国材料研究学会和山东省科学技术厅主办的全国第四届纳米材料和技术应用会议将于 2005 年 9 月 16~20 日在山东烟台召开. 征文内容: 纳米材料和技术创新研究; 纳米材料和技术在能源环境、健康医药、安全和高技术等领域的应用; 纳米材料技术与传统产业升级, 纳米产品、技术标准、稳定性评价等相关问题. 联系方式: 北京市海淀区紫竹院路 62 号 4102 室(100044); 联系人: 张若岩、王亚莉; Tel: (010)68722031; E-mail: cmrssec@sohu.net