

# 纳米

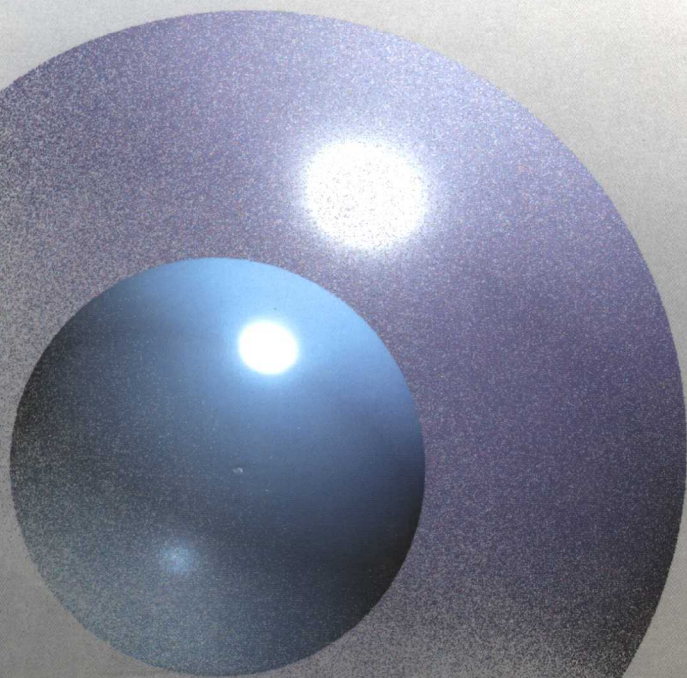
# 塑料技术

朵英贤 张玉龙 主编

# nanotechnology

## Nano-plastic Technology

浙江科学技术出版社



# 纳米

## 塑料技术

纳米塑料技术

nanoplastic

nanoplastic  
technology



# 纳米塑料技术

主编 朵英贤 张玉龙

浙江科学技术出版社

# 纳米塑料技术

主编 朵英贤 张玉龙

\*

浙江科学技术出版社出版发行

浙江印刷集团有限公司印刷

杭州大漠照排印刷有限公司制版

开本: 787×1092 1/16 印张: 38.25 插页: 4 字数: 848 000

2006 年 12 月 第 1 版

2006 年 12 月 第 1 次印刷

责任编辑: 褚天福 莫亚元

封面设计: 孙 菁

ISBN 7-5341-2857-9

定价: 98.00 元

# 前 言

---

纳米技术是研究物质结构中的原子、分子和电子在  $0.1\sim 100\text{nm}$  空间的运动规律和特征,并根据其规律与特征,按照人类的意志直接操纵分子、原子或电子,制备出合乎人类意愿,并具有预定功能特性和应用价值的产品或材料的一门高新技术。纳米技术涵盖纳米电子、纳米机械、纳米医药、纳米材料等技术领域。如同 20 世纪微电子和计算机技术一样,纳米技术的深入研究与应用必将带来一场新的技术革命。这是人类在认识和改造大自然过程中,对物质结构由微米量级到纳米量级更深层次认识的发展,也是研究工作者多年研究成果和辛勤工作的结晶。然而,目前尚能实现的纳米技术只有纳米复合材料技术,其中仅有纳米塑料的关键技术已基本突破,初步实现了实用化生产。

为了推广和宣传近年来国内外纳米塑料的研究成果,使其更为普及和广泛应用,我们组织编写了《纳米塑料技术》一书。全书共分 8 章,较为系统地介绍了纳米通用塑料、纳米通用工程塑料、热固性纳米工程塑料、纳米特种工程塑料和纳米功能塑料的选材、制备技术、性能和效果,并介绍了纳米改性剂和纳米塑料制备技术等内容。

本书注重实用性、先进性和可读性,以实例说明为主,理论叙述从简,由浅入深、层次清晰、图文并茂。随着科学技术的进步、材料科学的发展,以及研究工作的逐步深入,此书还将不断完善,增添新技术与新内容,使其更好地服务于国民经济。

本书在编写过程中得到了兵器工业第 53 研究所领导和各位研究人员的大力支持和帮助,在此仅表示衷心的感谢!

梁学贤

2006 年 9 月

# 目 录

---

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 第一章 概述 .....                | 1   |
| 1.1 基础知识 .....              | 1   |
| 1.2 纳米改性剂及其纳米塑料的性能 .....    | 2   |
| 1.3 纳米材料与纳米塑料的研究进展 .....    | 11  |
| 第二章 纳米增强改性剂 .....           | 16  |
| 2.1 纳米黏土增强改性剂 .....         | 16  |
| 2.2 刚性纳米碳酸钙增强改性剂 .....      | 21  |
| 2.3 无机纳米粒子增强改性剂 .....       | 27  |
| 2.4 纳米碳管增强改性剂 .....         | 58  |
| 2.5 纳米纤维增强改性剂 .....         | 75  |
| 2.6 纳米级生物纤维 蜘蛛丝 .....       | 85  |
| 第三章 纳米塑料制备技术 .....          | 91  |
| 3.1 插层技术 .....              | 91  |
| 3.2 共混技术 .....              | 95  |
| 3.3 原位聚合技术 .....            | 96  |
| 3.4 溶胶-凝胶技术 .....           | 98  |
| 3.5 LB 制膜技术 .....           | 102 |
| 3.6 分子自组装技术(MSA) .....      | 102 |
| 3.7 模板制备技术 .....            | 108 |
| 第四章 纳米通用塑料 .....            | 113 |
| 4.1 纳米聚乙烯塑料 .....           | 113 |
| 4.2 纳米聚丙烯塑料 .....           | 156 |
| 4.3 PVC 纳米塑料 .....          | 227 |
| 4.4 聚苯乙烯纳米塑料 .....          | 282 |
| 4.5 聚甲基丙烯酸甲酯纳米塑料 .....      | 303 |
| 4.6 纳米 EVA 塑料与 PVA 塑料 ..... | 319 |

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| <b>第五章 纳米通用工程塑料</b> .....                  | 332 |
| 5.1 聚酰胺纳米塑料 .....                          | 332 |
| 5.2 纳米 SiO <sub>2</sub> /聚碳酸酯(PC)塑料 .....  | 360 |
| 5.3 纳米 CaCO <sub>3</sub> /聚甲醛(POM)塑料 ..... | 363 |
| 5.4 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纳米塑料 .....              | 367 |
| 5.5 PBT 纳米塑料 .....                         | 383 |
| 5.6 原位聚合法制备纳米蒙脱土/聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)塑料 .....   | 389 |
| <b>第六章 热固性纳米工程塑料</b> .....                 | 392 |
| 6.1 纳米环氧塑料 .....                           | 392 |
| 6.2 酚醛树脂基纳米塑料 .....                        | 424 |
| 6.3 不饱和聚酯基纳米塑料 .....                       | 434 |
| 6.4 聚氨酯纳米塑料 .....                          | 457 |
| <b>第七章 纳米特种工程塑料</b> .....                  | 476 |
| 7.1 聚酰亚胺(PI)纳米工程塑料 .....                   | 476 |
| 7.2 聚四氟乙烯(PTFE)纳米工程塑料 .....                | 496 |
| 7.3 聚苯硫醚纳米改性材料 .....                       | 503 |
| 7.4 聚醚醚酮(PEEK)纳米改性工程塑料 .....               | 506 |
| <b>第八章 纳米功能塑料</b> .....                    | 508 |
| 8.1 纳米光电塑料 .....                           | 508 |
| 8.2 纳米磁性塑料 .....                           | 537 |
| 8.3 纳米隐身材料 .....                           | 558 |
| 8.4 纳米抗菌塑料 .....                           | 583 |
| 8.5 纳米电磁流变液 .....                          | 595 |
| <b>参考文献</b> .....                          | 597 |



# 第一章 概述

---

## 1.1 基础知识

### 1.1.1 定义与研究范畴

纳米技术是在 0.1~100nm 尺度范围内,研究电子、原子和分子运动规律与特征的一门新兴学科。其研究目的是按人的意志,直接操纵分子、原子或电子,研制出具有人们所希望的特定功能特性的材料与制品。纳米技术涵盖了纳米材料、纳米医药、纳米电子和纳米机械等技术。目前可以实现的技术是纳米复合材料技术。

纳米材料是指颗粒尺寸在纳米量级的超细材料,它的尺寸大于原子簇而小于通常的微粉,处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米材料科学是凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学等学科的交叉学科,是现代材料科学的重要组成部分。纳米材料在结构、光电和化学性质等方面的诱人特征,引起材料学家的浓厚兴趣,使之成为材料科学领域研究的热点。纳米材料对新材料的设计与发展以及人们对固体材料本质结构、性能的认识都具有十分重要的价值。

纳米塑料是以树脂基体为连续相,以纳米尺寸的金属、半导体、刚性粒子和其他无机粒子、纤维、纳米碳管等改性剂为分散相,通过适当的制备方法将改性剂均匀地分散于基体材料中,形成一相含有纳米尺寸材料的复合体系。实际上纳米塑料是一种树脂基塑料或纳米改性塑料。由于分散相的纳米小尺寸效应、大的比表面积、强界面结合效应和客观量子隧道效应等特性,使纳米塑料具有一般工程材料所不具备的优异性能。因此,纳米塑料是一种全新的高新技术材料,具有极其广阔的应用前景和巨大的商业开发价值,也是 21 世纪最富有发展

前景的新材料之一。纳米塑料如今已从实验室走向应用阶段,也是目前可以实现的纳米材料技术之一,得到了各国的高度重视。

### 1.1.2 纳米塑料的分类

纳米塑料分类方法较多,最常用的有三种:按基体材料分类;按纳米改性剂分类和按制备方法分类。

#### 1. 按基体材料分类

纳米塑料按基体材料可分为:

- ① 纳米通用塑料;
- ② 热塑性纳米工程塑料;
- ③ 热固性纳米工程塑料;
- ④ 特种纳米工程塑料;
- ⑤ 纳米功能塑料。

#### 2. 按纳米改性剂分类

纳米塑料按纳米改性剂可分为:

- ① 纳米黏土改性塑料结构;
- ② 刚性纳米碳酸钙粒子改性塑料结构;
- ③ 陶瓷纳米粒子改性塑料结构;
- ④ 纳米碳管改性塑料结构;
- ⑤ 纳米纤维改性塑料结构;
- ⑥ 纳米光电或金属粒子改性塑料结构;
- ⑦ 纳米磁性粒子改性塑料结构;
- ⑧ 纳米吸波剂改性塑料结构。

#### 3. 按制备方法分类

纳米塑料按制备方法可分为:

- ① 纳米黏土插层塑料;
- ② 纳米粒子共混塑料;
- ③ 纳米粒子原位聚合(或合成)塑料;
- ④ 溶胶-凝胶法制备的纳米塑料;
- ⑤ LB制膜法制备的纳米塑料;
- ⑥ 分子自装法制备的纳米塑料。

## 1.2 纳米改性剂及其纳米塑料的性能

纳米粒子的尺寸范围通常是 $1\sim 100\text{nm}$ 。当粒子尺寸减小到纳米级的某一尺寸(其值近似于或小于某一物理性质的临界尺寸),则这一材料的物理性质会发生突变,与同组分的常规材料的性能完全不同。不同性能的同类材料其临界尺寸不同,同一性能的不同

材料,其相应的临界尺寸也有差异,所以纳米级材料性能表现出强烈的尺寸依赖性。

### 1.2.1 纳米改性剂(粒子)的结构

纳米改性剂粒子可以是金属,也可以是非金属,包括无机物和有机高分子等;按相结构分可以是单相,也可以是多相;根据原子排列的对称性和有序程度分,有晶态、非晶态、准晶态。

纳米粒子的形状及表面形貌是多种多样的,其表面上就可观察到原子台阶。纳米级材料(粒子)尺寸小,比表面积大,位于表面上的原子占相当大的比例。因此,一方面纳米级材料(粒子)表现为具有壳层结构,其表面层结构不同于内部完整的结构(包括键态、电子态、配位数等);另一方面纳米级材料(粒子)的体相结构受到尺寸制约,不同于常规材料的结构,且其结构还与制备方法有关。构成材料的化学结合力主要有四种:范德华力、共价键、金属键和离子键。由于材料的结合力性质与原子间距有关,而纳米级材料(粒子)内部的原子间距与相应的常规材料不同,其结合力性质也就相应地发生变化,表现出尺寸的依赖性。具有闭壳层电子结构的金属,如Ⅱ主族的Ca、Mg等,其纳米级材料(粒子)内部的原子间距比常规块材大,相应地结合力性质从金属键向范德华力转变,而其他具有开壳层电子结构的金属如Cu、Al等,则表现出不同的变化趋势,粒子尺寸变小,原子间距也变小,而结合力性质向共价键和离子键转变。常规的Si、Ge等材料是典型的共价键型材料,而其纳米级材料(粒子)表现出金属键的性质;常规的离子键材料,如金属卤化物等,其纳米级材料(粒子)表现出共价键的性质,主要是由于表面原子的贡献。由此可见,几乎所有的纳米级材料(粒子)都部分地失去了其常规的化学结合力性质,表现出混杂性,这已经被许多理论和实验如红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)及X射线光电子能谱(XPS)等所证实。

### 1.2.2 纳米改性剂(粒子)的特性

#### 1. 综合特性

(1) 体积效应 体积效应又称小尺寸效应。当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干波长等物理尺寸相当或更小时,其周期性的边界条件将被破坏,光吸收、电磁、化学活性、催化等性质和普通材料相比发生很大变化,这就是纳米粒子的体积效应。纳米粒子的体积效应不仅大大扩充了材料的物理、化学特性范围,而且为实用化拓宽了新的领域。例如,纳米尺度的强磁性颗粒可制成磁性信用卡;纳米材料的熔点远低于其原先材料的熔点,这为粉末冶金提供了新工艺;利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,制造具有一定频宽的微波吸纳纳米材料,用于电磁波的屏蔽等。

(2) 表面(或界面)效应 表面(或界面)效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。表1-1给出了纳米粒子尺寸与表面原子数的关系。

表 1-1 纳米粒子尺寸与表面原子数的关系

| 粒子半径(nm) | 原子数(个)            | 表面原子所占比例(%) | 粒子半径(nm) | 原子数(个)            | 表面原子所占比例(%) |
|----------|-------------------|-------------|----------|-------------------|-------------|
| 20       | $2.5 \times 10^5$ | 10          | 2        | $2.5 \times 10^2$ | 80          |
| 10       | $3.0 \times 10^4$ | 20          | 1        | 30                | 90          |

从表 1-1 可以看出,随着粒子半径的减小,表面原子数迅速增加。这是由于粒径减小,表面积急剧变大所致。由于表面原子数的增加,表面原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性质,大大增强了纳米粒子的化学活性,使其在催化、吸附等方面具有常规材料无法比拟的优越性。纳米粒子优异的催化性能已在光催化降解污染物、光催化有机合成等方面有了实际应用价值。

(3) 宏观量子隧道效应 微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子的磁化强度等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,这被称为纳米粒子的宏观量子隧道效应。它的研究对基础研究及实际应用都具有重要意义。它限制了磁盘等信息存储的极限,确定了现代微电子器件进一步微型化的极限。

## 2. 纳米粒子的聚集特性

纳米粒子的聚集特性是指纳米粒子在树脂基体中的分散分布形态,它与粒子的表面性质、基体性能及树脂的加工工艺和复合方式等因素有关,直接决定着粒子的协同效应。

在树脂基体中,纳米粒子可以是有序分布,通常指其位置的分布具有长程周期性(一维、二维或三维有序,以及复式多模有序),也可以是无序分布。用来描述其结构特性的常用参数为几何参数,包括粒径分布、粒间距和拓扑参数等。它们可能有确定的值,也可能用某一分布函数描述,给出一个统计平均值,这与纳米粒子与高聚物的复合方式和加工工艺等有关。但在无序分布中,存在一类聚集结构。采用上述结构参数常常无法完全反映出其特征。

分形是描述无规体系结构特性的一种理论,分为线性分形和非线性分形两大类。线性分形结构在一定尺度范围内具有自相似性和标度不变性,没有特征长度,常用分形维数来定量地描述,它又可分为有规分形和无规分形。非线性分形可以分为自仿射分形、自反演分形和非平方分形,对结构的描述用多重维数来表征。分形揭示了一大类无规体系的内在规律性——标度不变性,这在材料体系中是普遍存在的,与塑料通常是在远离热力学平衡态的非线性过程中形成的体系有关,可以用相关函数来区分分形结构和真正的无序结构。在实际体系中,仅用一个分形维数来描述其复杂的结构常常是不够的,要引入多重分形。

## 3. 纳米粒子体系的协同特性

纳米粒子在基体中的聚集结构不同(包括有序性、对称性、粒径分布及粒间距分布函数、分形维数等),它的协同性能也不一样。

对有序的纳米粒子聚集(分散)结构,粒子在基体中的位置构成一种超结构,有长程周期性。通过控制粒子这种结构上的周期特征对材料的谐振和干涉效应影响很大,而改变粒子体系的对称性能可调节材料的物理性能。如粒子分散在与之折射率不同的各向

同性均匀基体中,如果是球形粒子,则材料也是各向同性;如果是定向排列的针形粒子,则材料为各向异性,具有双折射,且为正光性;如果是定向排列的片状粒子,则材料为各向异性,且为负光性。通过控制粒子的分布,使之在基体中呈梯度排列,材料的物理性质参数也会呈梯度连续变化,从而获得梯度功能材料。它具备常规材料所没有的许多特殊性能。

对纳米粒子在基体特别是聚合物基体中随机分布的情况,包括分形结构和非分形结构,常用 Percolation 和 Mean-field 理论来讨论体系的电磁行为。在低频区,Percolation 理论能成功描述 DC 和 AC 导电性,并在阈值附近应用标度律;在高频区,小粒子存在未被补偿的表面电荷导致其发生偶极响应,有较强的长程偶极间相互作用,可用不同形式的平均场理论来描述光(偶极)响应,进一步则考虑纳米粒子的量子尺寸效应、粒子粒径的宽分布、粒子的形状及取向、粒子表面保护层的吸收、粒子团聚等因素的影响。分形结构能被均匀场激发,其偶极协同激发态局域于分形体上;非分形体只能被非均匀场激发,本征态非局域。计算机数值模拟计算表明,纳米银粒子分形聚集结构的吸收在光谱的可见光和红外区展宽,而其非分形结构则只在 350~450nm 窄区内表现出吸收。这是由于对分形体、偶极-偶极相互作用局域在分形聚集体的小区中,而小区具有许多不同的“局域结构”,表现出不同的共振频率,而对非分形聚集体,偶极-偶极相互作用扩展于整个样品,只在一窄光谱区中吸收光。

纤维增强塑料具有“局域场”的强烈起伏,尤其在材料具有分形形态时,造成了其非线性光学效应的增强。通常的体系是非线性材料分散在线性或非线性基体中,通过控制体积分数和形态来调节其非线性光学响应。分散在基体中的小粒子团聚分形体,由于粒子间相互作用的局域造成“局域场”巨大的起伏,从而导致纤维增强塑料光学效应的极大增强,有 Rayleigh 散射、Raman 散射、四波混合(FWM)、谐波产生、非线性折射和吸收等。

#### 4. 纳米粒子在基体中聚集结构的形成及粒子的运动特性

纳米粒子在基体中的聚集结构对材料的性能影响很大。为了获得材料最佳的功能,就要对粒子的聚集结构进行调节,这就要了解纳米粒子在树脂基体中的运动及协同规律。理论和实验都表明它与常规粒子在树脂基体中的分散类似。纳米粒子在基体中的运动、聚集(或分散)行为不仅受粒子性质、基体性质两者相互作用的影响,还受选择的制备工艺条件影响,包括温度、时间等。对于纳米粒子则尤其要考虑它比表面积大、表面活性高、表面能高、易团聚、尺寸与高分子链段单元运动的相关性等。

纳米粒子可以在基体中原位生成,也可以另外制备,再与高分子溶液或熔融共混,最终得到复合体系。前者是纳米粒子的初级结构(尺寸及其分布、形状等)和次级结构(纳米粒子在基体中的分散状态)同时形成,通过选择反应条件、设计体系可以对它们进行控制。例如,有人用含铅聚合物微凝胶与  $H_2S$  气体反应制备 PbS 纳米粒子/聚合物复合体系,研究了反应条件对粒子粒径及复合体系稳定性的影响。发现随着  $H_2S$  用量的增加,PbS 粒径略有增大,且分布均一,体系具有长期稳定性。小分子铅盐的加入对 PbS 纳米微粒的粒径变化影响很大,随其用量的增加而粒径分布变宽,体系稳定性下降,表明反应

条件对粒子的初级结构有一定的控制作用。Mukherjee 等人用甲酸还原银氨络离子/聚丙烯酰胺水溶液来制备纳米银/聚丙烯酰胺塑料,发现甲酸用量增大,银粒子的粒径增大,粒径分布满足对数正态分布,且粒子的分布具有典型的分支结构,在  $100\sim 10\,000\text{nm}$  范围内具有分形维数  $D=1.73\pm 0.01$ ,与 DLA 模型相符合。银粒子长大源于银原子的随机行走而趋于长成团簇,且通过控制银粒子在基体中的饱和性成核和生长,能够获得可渗流的材料结构。

对纳米粒子与高聚物以共混形式形成的复合体系,由于粒子的初级结构已经由其制备工艺决定,主要研究其在基体中的次级形态。从热力学角度考虑,体系演变的驱动力是自由能过剩趋于热力学平衡态,但实际体系常常处在远离热力学平衡态,体系所能达到的最终稳定态(常常是被冻结的非平衡态)由粒子在基体中的动力学规律决定,主要参数是体系黏度、加工时间等,而对不同的聚合物体系,不同的加工工艺有不同的表现形式。Kunz、Shull 和 Kellock 等人通过在聚合物基体(PS、PVP)上沉积纳米金粒子,研究了纳米金粒子在热塑性树脂中的运动行为及其与高分子/粒子表面的链段交换过程之间的关系。他们发现粒子的扩散系数与温度、粒子尺寸、聚合物相对分子量及粒子的相互作用等因素有关,而且认为由于粒子尺寸与高聚物缠绕网格尺寸相当,可用于探测高聚物微观尺度的动力学。

另外,还可以利用多相聚合物体系各相分子与粒子间的相互作用的不同或黏度的不同,通过加工条件的改变来控制粒子的位置,使之优先处于混杂基体的某相或界面。对制备好的复合体系还可以进行后处理,如加热使粒子迁移、聚集和生长,从而调整粒子的聚集结构。实际体系往往需要粒子处在团聚和分散之间的某一最佳状态。由于纳米粒子表面能较大,易团聚,所以此类工艺常常是要解决团聚问题。通常采用粒子的表面处理,使粒子易于在基体中分散。除了实验研究外,还有大量工作是采用 DLA 等模型进行计算机模拟,主要集中在研究纳米粒子团聚体的分形生长方面。

总之,纳米塑料中的纳米单元不仅自身具有特异的表面和体相结构,而且其聚集结构间的相互作用以及它与高分子基体间的相互作用都具有特异性,这使得复合体系呈现出许多特殊性能,其结构和性能关系的研究已成为当前材料科学研究的热点之一。

### 1.2.3 纳米塑料的性能

#### 1. 纳米塑料的力学性能

作为工程材料,纳米塑料与常规树脂基塑料相比具有下述优异的物理力学性能。

(1) 高强度和高耐热性 用插层技术制备的纳米塑料可将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、可加工性完美地结合起来。含有少量(不超过 10%,通常为 5%左右)黏土的纳米塑料与常规玻璃纤维或矿物(30%)增强塑料的刚性、强度、耐热性相当。因而,纳米塑料质量轻,具有高比强度、比模量,而又不损失其冲击强度,能够有效降低制品的质量,方便运输。同时,由于纳米粒子小于可见光波长,纳米塑料具有较高的光泽度和良好的透明度。

(2) 高阻透性和阻燃窒息性 由于基体与黏土片层的良好结合和黏土片层的平面取向作用,纳米塑料表现出良好的尺寸稳定性和很好的气体阻透性。此外,有些纳米塑料

还具有很高的自熄性、很低的热释放速率(相对聚合物本体而言)和较高的抑烟性,是理想的阻燃材料。如纳米尼龙 nc-PA6,当黏土含量为 5% 时,其热释放速率的峰值(评价材料火灾安全性的关键因素)可以下降 50% 以上。因此,称这种纳米塑料制造技术是塑料阻燃技术的革命。

表 1-2、表 1-3 分别列出了中国科学院化学研究所(简称中科院化学研究所)工程塑料国家重点实验室和日本 Unitika 株式会社制备的纳米尼龙 nc-PA6 与通用尼龙 PA6 力学性能的比较。从表 1-2 列出的数据可以看出,蒙脱土含量仅为 5% 的 nc-PA6 的拉伸强度及模量较 PA6 和其他尼龙都有较大的提高,尤其是热变形温度较 PA6 提高 1 倍以上。

表 1-2 中科院化学研究所制备的纳米尼龙 nc-PA6 与通用尼龙 PA6 力学性能的比较

| 性能        | nc-PA6  | PA6     | 性能                               | nc-PA6  | PA6 |
|-----------|---------|---------|----------------------------------|---------|-----|
| 相对黏度(25℃) | 2.4~3.2 | 2.0~3.0 | 热变形温度(1.85MPa)(℃)                | 135~160 | 65  |
| 熔点(℃)     | 213~223 | 215~225 | 弯曲强度(MPa)                        | 130~160 | 115 |
| 断裂伸长率(%)  | 10~20   | 30      | 弯曲模量(GPa)                        | 3.5~4.5 | 3.0 |
| 拉伸强度(MPa) | 95~105  | 75~85   | Izod 缺口冲击强度(kJ·m <sup>-2</sup> ) | 35~60   | 40  |

表 1-3 日本 Unitika 株式会社制备的纳米尼龙 nc-PA6 与通用尼龙 PA6 力学性能的比较

| 规格和性能                     | nc-PA6 | PA6     |
|---------------------------|--------|---------|
| 规格                        | M1030D | A1030JR |
| 相对密度                      | 1.15   | 1.14    |
| 拉伸强度(MPa)                 | 93     | 81      |
| 断裂伸长率(%)                  | 4      | 100     |
| 弯曲强度(MPa)                 | 158    | 108     |
| 弯曲模量(GPa)                 | 4.5    | 2.9     |
| 冲击强度(kJ·m <sup>-2</sup> ) | 45     | 49      |
| 热变形温度(℃)                  |        |         |
| 1.8MPa                    | 152    | 70      |
| 0.45MPa                   | 193    | 175     |

## 2. 纳米塑料的阻隔性能

研究中已发现,纳米塑料的阻隔性能也大大提高。例如,在聚己内酯-蒙脱土体系中,纳米材料的相对渗透性和传统的填充塑料及未填充的塑料相比,透过性显著下降,并随着蒙脱土含量的增加而迅速下降,即阻隔性能显著上升。在纳米蒙脱土/聚酰胺塑料中,其气体渗透系数(包括水蒸气、氧气和氦气)随着蒙脱土含量的增加而下降,当蒙脱土含量仅为 2% 时,其渗透系数下降近一半;当用不同黏土来制备时,随着黏土片层长度的增加,材料阻隔性能的提高更显著。这是由于在纳米塑料中的聚合物基体中存在着分散的、大尺寸比的硅酸盐层,这些硅酸盐层对于水分子和单体分子来说是不能透过的,这就迫使溶质要通过围绕硅酸盐粒子弯曲的路径才能通过薄膜,这样就提高了扩散的有机通道长度,因此阻隔性上升。

### 3. 纳米塑料的热稳定性

纳米塑料在耐热性和热稳定性方面也有显著提高。例如,聚二甲基硅氧烷(PDMS)-黏土纳米塑料和未填充的塑料相比,其分解温度从 400℃ 提高到 500℃。虽然 PDMS 分解成易挥发的环状低聚物,但纳米材料的透过性很低,因此挥发性分解物不易扩散出去,从而提高了热稳定性。在聚酰亚胺-蒙脱土体系中,热稳定性也大大提高。随着蒙脱土含量的增加,纳米塑料的热膨胀系数显著降低,蒙脱土含量仅 4% 时就下降近一半,热稳定性明显增加。

另外,在一些实验中,发现在未加其他添加剂的情况下,有些纳米塑料还表现出自熄性。如把聚己内酯-硅酸盐纳米塑料和未填充的聚己内酯放在火中 30s,取出后纳米塑料停止燃烧,并保持它的完整性;与此相反,未填充的聚合物则继续燃烧直至样品被破坏。

### 4. 纳米塑料的电性能

纳米塑料也可用作聚合物电解质。对于聚环氧乙烷(PEO)电解质来说,在熔点温度以下,它的电导率下降很多(从  $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  到  $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。这种下降是由于 PEO 形成了晶体,从而阻止了离子的运动,而插层则可以阻止晶体的生长,因此可以提高电解质的电导率。此外,由于在纳米塑料中硅酸盐片层是不能移动的,因此纳米塑料的导电为单离子传导行为。图 1-1 所示为 PEO/锂蒙脱土纳米塑料和 PEO/ $\text{LiBF}_4$  的离子电导率的 Arrhenius 曲线(聚合物含量占 40%)。

从图 1-1 中可以看出,PEO/ $\text{LiBF}_4$  的电导率在熔化温度下降了几个数量级。与此相反,在相同的温度范围内,温度对纳米塑料的电导率影响很小,电导率随温度降低只是稍有下降。此外,在纳米塑料中的表面活化能( $11.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )和熔融聚合物电解质类似。这表明,在纳米塑料中和在本体熔融的电解质中, $\text{Li}^+$  的活性几乎相同。另外,熔融插层的纳米塑料的电导率比溶液插层的要高,而且各向异性更明显。这可能是由于在熔

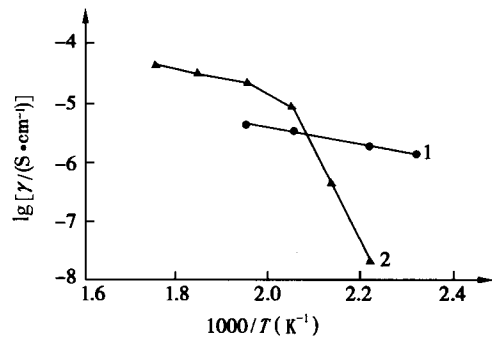


图 1-1 PEO/锂蒙脱土纳米塑料和 PEO/ $\text{LiBF}_4$  的离子电导率的 Arrhenius 曲线

1—40:60 PEO/锂蒙脱土;2—PEO/ $\text{LiBF}_4$

融插层材料中,存在着过量的聚合物,从而提供了一条更容易电导的途径。在 PEO/锂蒙脱土体系中,随着温度的升高,电导率上升,直至 580K 时达到最大值,随后电导率又下降。这是由于在 600K 左右插层的聚合物分解的缘故,这和其热稳定性是一致的。在聚吡咯-荧光辉石体系中也有类似情况。

### 5. 纳米塑料的各向异性特点

纳米塑料还具有各向异性的特点。例如,在尼龙-层状硅酸盐纳米塑料中,热胀系数就是各向异性的。在注射成型时流动方向的热胀系数为垂直方向的一半,而纯尼龙则为各向同性。从透射电镜照片可以看出,1nm 厚的蒙脱土片层分散在尼龙基体中,蒙脱土



片层的方向与流动方向相一致,聚合物分子链也和流动方向相平行。因此,各向异性可能是蒙脱土和高分子链取向的结果。在聚苯胺-蒙脱土体系中,经氯化氢蒸气处理后,材料的电导率大大上升,且为各向异性, $\sigma_{\text{平行}} = 0.05 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{垂直}} = 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $\sigma_{\text{平行}}/\sigma_{\text{垂直}} = 5 \times 10^5$ )。其原因为蒙脱土为绝缘体,分散在塑料基体中并和平行方向一致。在垂直方向上由于蒙脱土的存在,加长了导电离子的路径。在聚氧化乙烯-蒙脱土体系中,其电导率也为各向异性, $\sigma_{\text{平行}}/\sigma_{\text{垂直}} = 10^3$ 。在其他导电体系如聚吡咯-荧光辉石体系中也有类似情况发生。

## 6. 纳米塑料的热力学原理及性能

目前对纳米塑料的研究还主要集中在合成与性能方面,对于热力学方面的研究极少有报道。Giannelis 初步提出了一个基于平均场的晶格热力学模型,主要有以下几点假设:

① 各种组分的构象和相互作用是独立的。

② 杂化物形成的自由能变化可分成独立的熵和焓两项。

③ 熵是聚合物和硅酸盐(包括层间的烷基铵离子)构象变化的总和。

④ 硅酸盐构象的变化可用修正的 Flory-Huggins 晶格模型来测定,在这个模型中,占据的晶格模拟烷基铵阳离子在不能穿透的硅酸盐片层之间的取向。

⑤ 插层聚合物链的约束与用自洽场法处理、在两表面之间具有排斥体积的无规分行聚合物相似。

⑥ 对于焓,应用一个修正的平均场。在这个方法中,每个晶格位置相互接触的数目被每个晶格位置相互作用的面积所代替。这个修正方法允许相互作用参数用单位面积的能量来表示,并且可用界面或表面能近似表示。

Giannelis 的研究表明,由于聚合物的限制,熵的损失(这通常阻止插层)必须由层的分离而获得补偿。如果熵的损失大于或等于熵的获得,则焓就决定插层是否发生。理想的聚合物应当具有极性或含有能和硅酸盐表面相互作用的官能团。如果焓不能补偿熵的损失,就没有插层的发生,导致非分散或不相容杂化物。聚合物和硅酸盐的作用越强,就会形成插层杂化物直至剥离型杂化物。

## 7. 纳米塑料的加工性能

由于纳米塑料是在纳米尺度上将两种或两种以上的不同成分(无机刚性层状硅酸盐片层和有机聚合物)通过复合而成的新型材料,具有许多通用材料所不具备的高耐热性、低吸水率、低透气率和高效阻燃抑烟性,因此,纳米塑料的开发应用极具发展潜力。由于纳米塑料插层复合工艺是在传统工艺基础上的技术革新,不需要新的设备投资,工艺简单、操作方便、环境友好,特别适合聚合物的改性,容易实现工业化生产。就纳米尼龙 nc-PA6 而言,可广泛应用于下述制品。

(1) 注塑制品 纳米尼龙 nc-PA6 具有良好的物理、力学性能,如拉伸强度高、耐磨性优异、自润滑性良好、抗冲击韧性好,是五大工程塑料中应用最广的品种。但在较强外力和加热条件下使用,刚性和耐热性不佳,吸水率大,使制品的稳定性和电性能变差,使其在许多领域的应用受到限制。纳米尼龙 nc-PA6 所具有的优异力学性能和高强耐磨性能,使其可用于汽车的各个部位,如发动机、电器和车体等,还可用于办公用品、电子电器零部件、运动休闲用品等。纳米尼龙 nc-PA6 是塑料行业理想的高附加值的升级换代产品。