

纳米材料与应用技术丛书

聚合物-无机纳米 复合材料

柯扬船 [美]皮特·斯壮 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

纳米材料与应用技术丛书

聚合物-无机纳米复合材料

柯扬船 [美] 皮特·斯壮 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物-无机纳米复合材料/柯扬船 [美]斯壮(Stroeve, P.)
主编. —北京: 化学工业出版社, 2002. 12
(纳米材料与应用技术丛书)
ISBN 7-5025-4071-7

I. 聚… II. ①柯…②斯… III. ①高分子材料: 纳米材料;
复合材料②无机材料: 纳米材料: 复合材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 085661 号

纳米材料与应用技术丛书
聚合物-无机纳米复合材料
柯扬船 [美]皮特·斯壮 主编
责任编辑: 侯玉周
文字编辑: 刘家新
责任校对: 郑捷
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
北京市燕山印刷厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 477 千字
2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4071-7/TQ·1609
定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

纳米技术是 21 世纪富有挑战性、富有活力的新科技。它对社会进步、经济振兴将产生深远的影响。纳米科技的科学性、前沿性和基础性一直引导和激励人们努力创新，不断进取。它实用性的影响力可以与工业革命二百多年来引发社会变革的蒸汽机技术、电气技术和微电子技术相比拟，成为 21 世纪与 IT、BT 相提并论的关键性技术。纳米材料是纳米科技领域重要的组成部分，纳米复合聚合物材料则是纳米材料领域迅速发展、应用前景广阔的重要材料。

聚合物是石油工业的下游产品，全世界的年产量已突破 1.5 亿吨，是全球经济与材料领域的重要组成部分，涉及到人类生活的方方面面。聚合物的可加工性、可塑性、再生性、多功能性与资源的多样性，使之成为纳米复合的首选载体之一。

在纳米材料复合与制备过程中，纳米颗粒的分散问题是技术人员一直关注的、亟待解决的关键技术。

纳米复合材料的稳定性、使用纳米复合材料制造产品的一致性和可重复性也成为人们研究的重点。

针对这些关键的科学与技术问题，本书集中了该领域近年来最新的研究成果，由富有实践经验的专家进行总结和评述，在较大程度上满足不同读者对纳米复合材料的深入理解。

我相信这本书的出版将有助于进一步推动我国纳米复合聚合物材料的研究和应用。

张立德

2002 年 10 月

前 言

聚合物-纳米复合材料是指以聚合物为有机相与无机相的纳米颗粒或者纳米前驱体进行复合组装而得到的体系。由于聚合物的可加工性、可塑性与多功能的应用,使之成为纳米复合的首选载体之一。聚合物与无机纳米的复合是纳米科学与技术的重要组成部分,也是制备高性能聚合物材料的重要方法之一。

在制备纳米复合材料之中,解决纳米复合之中纳米颗粒的分散问题一直备受关注,因此,它已经成为纳米复合材料科技的重要内容。我们翻看美国科技发展史可以发现,自20世纪60年代中期,曾经利用“溶胶-凝胶”方法制备大量的有机物-层状硅酸盐复合材料,并因此形成一门胶体化学交叉学科“插层化学”(Intercalation Chemistry)。今天,为了解决纳米复合中的纳米颗粒分散,正是利用了这一插层聚合或者复合技术要点,将纳米颗粒的分散与复合材料的制备完美地结合起来。许多事例说明,简单搀混的纳米复合体系与微米复合体系相比较,在性能上没有太大的区别。

本书还奉献给读者的是,由于纳米复合体系一般是多相的,因此,这类纳米复合材料中的多相体系之间的相互作用实际上是其性能与稳定性的关键。本书为此撰写的纳米成核研究将是窥探这种多相相互作用的窗口。

纳米技术作为一门新的科学技术,也在向各行业渗透,并在与这些行业的结合中促进自身的发展。书中根据这些动向收录了纳米材料与技术对传统产业改造的具体应用,及其对传统产业的冲击与渗透。读者在参看书中的实用参考例,以及作者的原创性的工作之时,将会作出自己的判断。

在技术更新极快的今天,纳米科技也在向更高的层次发展。以芯片存储单元的纳米化制造为例,它已将计算机技术大大向前推

进，突破了理论预测的极限；在微观与宏观之间的纳米尺度上对物质进行组装、排列与制备实现了按照人的意志对材料进行裁剪的愿望。为此，本书也包括了一些纳米技术的高层次应用与展望。

本书基于国内外研究者的主要工作，结合有关纳米材料的前沿与经典理论，由这些复合材料领域的科学家一起合作撰写，这也许是本书最大的特点。

书中各章节撰写人为，第1章由张立德，柯扬船撰写；第2章由鄢捷年，柯扬船撰写；第3章由 P. Stroeve，柯毓才，柯扬船撰写；第4章由张立德，P. Stroeve，董鹏，柯扬船撰写；第5章和第6章由柯扬船撰写；P. Stroeve 的英文稿件主要由柯扬船翻译；李蕴玲等提供了部分翻译内容，张立德，董鹏等各自审读部分书稿。研究生王皓，阎存极，魏强等进行了许多校对、复印与制图工作。重质油加工国家重点实验室也给予帮助。本书编写过程中，还得到李强，郑自立，李明远等提供的参考资料。对此表示感谢。

本书作者努力将各自精美的内容奉献给读者，其中各部分之间的内容衔接相信读者自能明鉴。

编者

2002 年 10 月

内 容 提 要

本书基于国内外作者的主要工作，结合国内外有关的前沿与经典理论，详细介绍了聚合物高分子与无机纳米材料的分类、制备、复合与组装、结构与性能研究表征以及应用前景。全书贯穿纳米材料与技术对传统产业的改造，以及这一新技术对传统产业的冲击与渗透。这些内容也部分地体现在实用参考例之中。本书还包括了作者原创性的工作，未加修饰地呈现给读者。

本书适用于化学、材料学、材料物理化学、化学工艺、高分子化学与物理等专业的本科生及研究生的参考资料，也可供石油化工、石油下游企业、厂矿部门的工程师，以及在化学材料、建筑材料、粉体加工等企业商业部门材料工程师与技术人员参考。

目 录

第 1 章 聚合物-无机纳米复合材料总论	1
1.1 概述	1
1.1.1 引言	1
1.1.2 自然界的纳米结构	2
1.1.3 纳米概念的形成概述	3
1.2 纳米材料与技术的概念	5
1.2.1 纳米概念	5
1.2.2 纳米复合	5
1.3 聚合物纳米复合体系分类	9
1.3.1 聚合物的分类	11
1.3.2 聚合物纳米复合体系	12
1.3.3 无机纳米材料及纳米前驱体	13
1.3.4 纳米复合材料制备方法	14
1.3.5 聚合物纳米复合材料的优缺点	22
1.4 多功能的层状硅酸盐黏土材料	24
1.4.1 蒙脱土的矿石性质	24
1.4.2 我国蒙脱石层状硅酸盐资源及其分布	25
1.5 聚合物-无机黏土纳米复合材料	33
1.5.1 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料	33
1.5.2 聚合物-蒙脱土纳米复合材料	35
1.5.3 纳米前驱体材料与纳米复合材料	36
1.5.4 原位聚合方法	37
1.5.5 聚合物-层状硅酸盐复合物材料分类	40
1.5.6 挤出成型方法	41
1.5.7 插层及层间膨胀的热力学理论	42
1.6 聚合物-无机纳米复合材料	43
1.6.1 无机纳米及其复合材料概览	43

1.6.2	控制形态的有机-无机纳米复合材料	46
1.6.3	聚合物纳米功能复合材料	46
1.6.4	纳米敏感复合材料	47
1.6.5	纳米磁性复合材料	48
1.7	生物有机-无机纳米复合材料	49
1.7.1	生物替代材料的性能	49
1.7.2	组装与复合方法	50
1.7.3	纳米复合材料的问题	51
1.8	有机-无机纳米复合材料的功能、设计与制备	51
1.8.1	纳米复合材料的功能	51
1.8.2	纳米复合材料的功能设计	52
1.8.3	纳米复合材料的合成设计	53
1.8.4	纳米复合材料的稳定化设计	53
1.9	纳米复合应用展望	55
1.9.1	PLS纳米复合材料的性能与应用前景	55
1.9.2	聚合物纳米晶	55
1.9.3	形态可控的纳米催化剂	56
1.9.4	组装或者自组装阵列的纳米级载体	58
1.9.5	纳米添加剂	58
1.9.6	多功能的纳米涂料	59
1.9.7	纳米机械的过去和未来	60
	参考文献	62
第2章	黏土矿物、无机材料及其纳米复合	65
2.1	黏土矿物的晶体构造	65
2.1.1	黏土矿物的分类和化学组成	65
2.1.2	几种主要黏土矿物的晶体构造	67
2.2	黏土矿物的性质及胶体化学原理	77
2.2.1	黏土矿物的电性	77
2.2.2	黏土的水化作用	85
2.2.3	黏土矿物的吸附特性	88
2.2.4	阳离子固定作用	92
2.2.5	黏土-有机物之间的相互作用	92
2.2.6	黏土胶体化学的基本原理	94

2.3 纳米复合的溶胶-凝胶法	107
2.3.1 制备金属纳米颗粒	107
2.3.2 制备纳米稀土	108
2.3.3 制备有机-无机纳米功能材料	111
2.4 插层反应方法	113
2.4.1 插层方法涉及的指标与标准	115
2.4.2 层间插入法的要素	120
2.4.3 层间插入型纳米复合材料制法的改进	121
2.4.4 利用共聚物制备纳米复合材料的方法	122
2.4.5 利用聚合催化剂制纳米复合材料的方法	122
2.4.6 利用相容剂制纳米复合材料的方法	123
2.4.7 插层交换制备处理土	124
2.5 插层-复合方法	125
2.5.1 层状化合物的插层复合方法	125
2.5.2 插层复合纳米前驱体负载催化剂的制备与应用	131
2.5.3 插层复合纳米前驱体负载聚烯烃催化剂	137
2.6 自组装复合与成型方法	141
2.6.1 挤出成型	141
2.6.2 注塑成型	141
参考文献	143
第3章 聚合物-无机纳米复合材料的制备与性能	146
3.1 聚酰胺-黏土纳米复合材料	146
3.1.1 简介	146
3.1.2 聚酰胺的单体	147
3.1.3 聚酰胺的催化剂	149
3.1.4 聚酰胺的聚合	151
3.1.5 聚酰胺-蒙脱土纳米复合材料的物化性能	155
3.1.6 尼龙6-黏土纳米复合材料	161
3.1.7 尼龙6-蒙脱土纳米复合材料工业成品的性能	164
3.1.8 NPA6的纳米结构-性能关系	166
3.1.9 前景	169
3.1.10 尼龙66-黏土纳米复合材料合成	169
3.1.11 其他聚酰胺类纳米复合材料	175

3.1.12 国内聚酰胺生产装置概况	177
3.1.13 应用	177
3.2 环氧树脂-无机黏土纳米复合材料	181
3.2.1 PEO-环氧树脂	182
3.2.2 无机硅酸盐-环氧树脂纳米复合材料	190
3.2.3 PEO-黏土纳米复合材料的制备及剥离行为的影响因素	193
3.2.4 PEO-黏土纳米复合材料的性能	216
3.2.5 环氧树脂-高岭土纳米复合材料	225
3.2.6 应用前景展望	227
3.3 聚酯-蒙脱土纳米复合材料	228
3.3.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯-蒙脱土纳米复合材料	228
3.3.2 聚对苯二甲酸丁二醇酯-蒙脱土纳米复合材料	261
3.3.3 聚酯-无机纳米复合材料应用展望	275
3.4 聚烯烃-黏土纳米复合材料	277
3.4.1 概论	277
3.4.2 聚烯烃催化剂	278
3.4.3 聚烯烃的聚合工艺	286
3.4.4 聚烯烃的纳米复合材料	292
3.4.5 纳米前驱体负载茂金属催化剂制备聚乙烯	302
3.4.6 无机纳米形态与复合材料性能关系	308
参考文献	310
第4章 纳米结构、纳米复合与组装实例	314
4.1 纳米结构自组织和分子自组织合成和性能	315
4.2 厚膜模板合成纳米阵列	322
4.2.1 模板的制备和分类	323
4.2.2 纳米结构的模板合成方法和技术要点	324
4.3 介孔固体和介孔复合体的合成和特性	329
4.3.1 介孔固体的合成与表征	330
4.3.2 介孔固体和介孔复合体荧光增强效应	335
4.4 有机-无机自组装纳米复合材料的功能性	343
4.4.1 分子自组装	343
4.4.2 微型功能新器件的纳米技术	348
4.5 表面活性剂-金属纳米自组装与复合材料	355

4.5.1	银金属纳米粒子的制备方法	355
4.5.2	银金属纳米-有机体的组装	357
4.5.3	聚合物电解质-金属纳米复合材料的成核与组装	358
4.6	聚合物-非金属纳米复合材料	369
4.7	高分子聚合物的有序相分离结构	371
4.7.1	高分子共混体系的相分离结构	371
4.7.2	高分子图样形成的动力学	372
4.7.3	通过嵌段共聚物的共混形成超晶格有序结构	373
4.7.4	高分子相分离的范例	375
4.7.5	聚合物大分子溶液自组装体系	381
4.8	可与聚合物组装的单分散无机颗粒体系	383
4.8.1	单分散二氧化硅颗粒及其用于自组装	383
4.8.2	单分散二氧化硅颗粒	383
4.8.3	单分散颗粒的制备基础研究	384
4.8.4	单分散颗粒的应用研究	387
	参考文献	393
第5章	纳米复合材料的理论与表征方法	398
5.1	超微粒子与纳米复合材料理论	398
5.1.1	超微粒子理论	398
5.1.2	胶体稳定性理论	401
5.1.3	光散射理论	409
5.2	界面理论	416
5.2.1	界面形态	416
5.2.2	黏土与聚合物间的界面	416
5.2.3	纳米表面的研究——BET 方法	418
5.3	无机纳米及黏土纳米结构与物性测试	421
5.3.1	黏土结构的测试	421
5.3.2	蒙脱石结构性能的表征测试	425
5.3.3	凹凸棒土的结构测试研究	428
5.3.4	黏土的纳米结构	439
5.4	纳米复合材料结构性能表征	440
5.4.1	纳米粒子的成核	440
5.4.2	粒子形态与凝聚粒子	449

5.4.3 组装或者自组装	450
5.5 纳米复合材料的结构研究	458
5.5.1 前言	458
5.5.2 聚酰胺-黏土纳米复合材料的多级结构	458
5.6 纳米结构与形态的表征方法	462
5.6.1 X射线衍射方法	463
5.6.2 激光光散射方法	464
5.6.3 TEM方法	467
5.6.4 AFM方法	468
5.6.5 SEM与图像分析仪	473
5.6.6 库尔特粒度仪	474
5.6.7 颗粒检测分析系统	474
参考文献	478
第6章 聚合物-无机纳米复合材料的应用	483
6.1 无机纳米颗粒的应用与测试	483
6.1.1 金属及金属氧化物	483
6.1.2 特殊的无机纳米材料	484
6.1.3 无机纳米前驱体的应用性能测试	485
6.1.4 纳米材料的应用方法	486
6.2 载体与催化剂	488
6.2.1 催化剂载体	488
6.2.2 载负金属催化剂用于加氢转化	491
6.2.3 利用黏土柱层空间模板合成方法制备多孔黏土非均匀 结构	495
6.2.4 纳米催化剂	500
6.3 涂料	503
6.3.1 概述	503
6.3.2 纳米粒子的基本物性	504
6.3.3 环保仿磁与粉末涂料	505
6.3.4 特殊应用	507
6.3.5 无机涂料的应用标准	508
6.3.6 工业化生产示例	508
6.3.7 明显优点综述	509

6.4	膜材料	510
6.4.1	聚丙烯-黏土纳米复合阻隔薄膜材料的制备	510
6.4.2	纳米镀膜用于辐射防护	512
6.5	阻隔材料	513
6.6	阻燃材料	516
6.6.1	LDHS 作为阻燃材料	516
6.6.2	阻燃增强纳米 PET	516
6.6.3	阻燃材料的应用	517
6.7	工程塑料	518
6.7.1	纳米在工程塑料中的应用	518
6.7.2	纳米在工程塑料抗菌中的应用	519
6.7.3	PP 纳米复合管材	520
6.8	工业规模应用材料	521
6.8.1	工业规模的工艺	521
6.8.2	在化学建材中的工业规模应用	525
6.9	几种特殊层状无机材料及其应用性能	527
6.9.1	层状硅酸盐在多相微乳液中应用	527
6.9.2	层状硅酸盐有序阵列的应用	528
6.9.3	凹凸棒土作为纳米前驱体的性能利用	528
6.10	2D 层状纳米材料的结构可控性与应用	531
6.10.1	结构特性	531
6.10.2	应用与市场	534
6.11	展望	534
6.11.1	纳米材料技术与传统产业	535
6.11.2	纳米技术变革传统产业	539
6.11.3	国内外的市场	539
6.11.4	无机类纳米材料的应用前景	541
6.11.5	纳米材料与技术综合应用	541
	参考文献	547

第 1 章 聚合物-无机纳米复合材料总论

1.1 概 述

1.1.1 引言

自哥白尼的“太阳说”以来，人类在对宏观宇宙的认识中，提出了许多描述宇宙的理论（如，广义相对论，宇宙大爆炸说等），认识到浩瀚宇宙的无穷尽。与此同时，人类在对微观世界的探索中，成果更是丰富多彩。其中，罗瑟福的“原子的太阳”说的提出，促进了粒子物理众多的重大发现，如介子、W 粒子等。随着这些研究的深入，微观粒子的尺度越来越小，对其细分越来越困难。因此，在微观尺度上也陷入到无限。科学家逐步认识到微观世界同样是“无穷无尽”的，进而许多著名学者提出了物质起源于“混沌”、“无中生有”等复杂的课题，这些实际上是“无穷尽宇宙”的一种体现。

科学家在上述两个极端之间苦苦追索之时，自然看到了在它们中间，有许多尚未研究的尺度领域，这就是宏观尺度与微观尺度之间的领域。微米尺度就是在这一区间的尺度。在微米尺度领域，人类取得了无数的重大成果，这些成果涵盖了建筑、陶瓷、涂料、塑料、航天、航空、计算机、电子、信息、金属等几乎所有行业，并且渗透到我们生活的方方面面。微米信息时代创造的财富超过了此前的一切。

沿着微米时代的足迹，站在微米时代辉煌的成果之上，人类在向更精密化的方向迈进。为了提高计算机速度及单位信息存储量，科学家对“小型化”与“分子组装”等的追求又在新的层次上展开，很自然地在更小的尺度上开展探索。目前，大部分的研究尺度领域在 100nm 至介观尺度上（其范围简单表述为 δ 尺度，即 0.1

nm $\leq \delta \leq$ 100nm)。介观尺度特指 1nm 左右的尺度。

1.1.2 自然界的纳米结构

当回顾自然的结构之时，就会发现自然界中的纳米结构也是难以计数的。在纳米材料中包括了无数的天然纳米结构材料，例如蒙脱石、伊利石、滑石、凹凸棒石、氟化云母等等。

本书尤其突出那些传统产业中使用了自然界的纳米结构的材料。在纳米结构与纳米科学被提出来之后，原先那些在这些传统领域工作的科学家，突然一夜之间发现自己就工作在纳米尺度的科学领域。从事石油化工中的催化剂载体的研究，例如，ZSM-5，MCM-41，沸石（Zeolite）等；从事石油裂化催化剂 Pd，Pt，Rh 的研究等；或者从事类似石油裂解催化剂以及聚烯烃聚合催化剂的研究等，都在不知不觉中从事了纳米科学的研究。这些催化剂或者其载体，不论是人工的还是天然的，其具有的颗粒尺度均小于 100nm 或者其具有的孔径小于 50nm，因此，都会被称为纳米材料。

国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）对这些材料的孔径进行定义（参见表 1-1-1）。根据这些定义，以上这些提到的多孔材料可称为纳米孔径材料，有别于颗粒尺度在纳米尺度而被称为纳米颗粒材料。这些纳米孔径材料或者纳米颗粒材料也统称为纳米材料。

表 1-1-1 IUPAC 对孔的分类

孔的类别	孔径/ nm
微孔	<2
中孔	2 ~ 50
大孔	>50

自然界中的纳米结构不仅（只）是非生命的，也有许多是生命体内的，人的骨头，牙齿，细胞内部的结构，钠离子通道等等；自然界的叶子、树的组织等等无不体现着纳米结构的存在，特别是其神奇的有序性组装等等，是难以穷尽的。

自然的有序性，是人类模仿的最佳对象，对有机大分子材料^[1]

及生物分子材料中的纳米结构，对以这些有机分子作为基体的纳米复合^[2]，都产生了具有引导意义的成果。

1.1.3 纳米概念的形成概述

科学史还表明，纳米尺度是一个还没有深入涉足的物质尺度，它是科学家认为“物质之间的相互作用”要比物质本身还要重要的尺度。因此，这个尺度迟早都必然地要被介入。“纳米尺度”的发展历程包括纳米材料与纳米技术，这两者是密不可分的，这从以下的事件中即可明了。

早在 1959 年，著名物理学家 Richard Feynman 在美国物理学会年会的讲演中首次提出了“*What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them?*”的思想，日本科学家 Kubo^[3]在 1962 年就对纳米粒子的量子尺寸效应进行了理论上的研究，而日本名古屋大学上田良二教授则定义纳米微粒是用透射电镜 TEM 能看到的微粒；但直至 20 世纪 80 年代中期，随着介观物理的发展完善和实验观测技术的进步，纳米材料科学才得到迅速的发展。

通常将纳米体系尺寸范围定义为 1~100nm，处于团簇（尺寸小于 1nm 的原子聚集体）和亚微米级体系之间，其中纳米微粒是该体系的典型代表。由于纳米微粒尺寸小、比表面积大，表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增大，表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特点，从而使纳米粒子出现了许多不同于常规固体的新特性，展示了广阔的应用前景。同时它也为常规的复合材料的研究增添了新的内容。含有纳米单元相的纳米复合材料^[4]通常以实际应用为直接目标，是纳米材料工程的重要组成部分，正成为当前纳米材料发展的新动向。其中，高分子纳米复合材料^[5~9]由于高分子基体具有易加工、耐腐蚀等优异性能，及其能抑止纳米单元的氧化和团聚特性，使体系具有较高的长效稳定性，能充分发挥纳米单元的特异性能，而尤受广大研究人员的重视。

以下将纳米材料概念的形成过程按照年代顺序概述如下。