

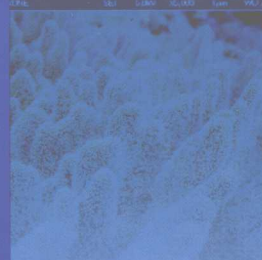
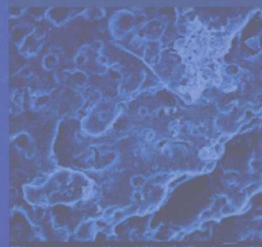
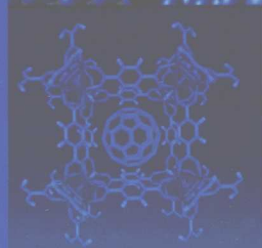
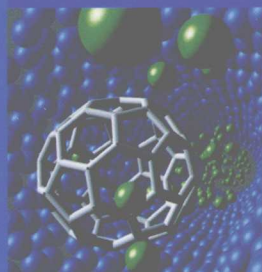


国际制造业先进技术译丛

聚合物 纳米复合材料

Polymer Nanocomposites

(澳) Yiu-Wing Mai ,Zhong-Zhen Yu 编
杨 彪 译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



国际制造业先进技术译丛

聚合物纳米复合材料

(澳) Yiu-Wing Mai Zhong-Zhen Yu 编
杨 彪 译



机械工业出版社

译丛序言

一、制造技术长盛永恒

先进制造技术是20世纪80年代提出的，由机械制造技术发展而来。通常可以认为，它是将机械、电子、信息、材料、能源和管理等方面的技术进行交叉、融合和集成，综合应用于产品全生命周期的制造过程，包括市场需求、产品设计、工艺设计、加工装配、检测、销售、使用、维修、报废处理以及回收利用等，以实现优质、敏捷、高效、低耗、清洁生产，快速响应市场的需求。因此，当前的先进制造技术是以产品为中心，以光机电一体化机械制造技术为主体，以广义制造为手段，具有先进性和时代感。

制造技术是一个永恒的主题，与社会发展密切相关，是设想、概念、科学技术物化的基础和手段，是所有工业的支柱，是国家经济与国防实力的体现，是国家工业化的关键。现代制造技术是当前世界各国研究和发展的主题，特别是在市场经济高度发展的今天，它更占有十分重要的地位。

信息技术的发展和引入，使制造技术产生了革命性的变化，出现了制造系统和制造科学。制造系统由物质流、能量流和信息流组成，物质流是本质，能量流是动力，信息流是控制；制造技术与系统论、方法论、信息论、控制论和协同论相结合就形成了新的制造学科。

制造技术的覆盖面极广，涉及机械、电子、计算机、冶金、建筑、水利、电子、运载、农业以及化学、物理学、材料学、管理科学等领域。各个行业都需要制造业的支持，制造技术既有普遍性、基础性的一面，又有特殊性、专业性的一面，制造技术具有共性，又有个性。

我国的制造业涉及以下三方面的领域：

1) 机械、电子制造业，包括机床、专用设备、交通运输工具、机械装备、电子通信设备和仪器等。

2) 资源加工工业，包括石油化工、化学纤维、橡胶和塑料等。

3) 轻纺工业，包括服装、纺织、皮革和印刷等。

目前，世界先进制造技术沿着全球化、绿色化、高技术化、信息化、个性化和服务化、集群化等多个方面发展，在加工技术上主要有超精密加工技术、纳米加工技术、数控加工技术、极限加工技术和绿色加工技术等；在制造模式上主要有自动化、集成化、柔性化、敏捷化、虚拟化、网络化、智能化、协作化和绿色化等。

二、图书交流源远流长

近年来，国际间的交流与合作对制造业领域的发展、技术进步及重大关键技术的突破起到了积极的促进作用。制造业科技人员需要及时了解国外相关技术领域的

最新发展状况、成果取得情况及先进技术应用情况等。

必须看到,我国制造业与工业发达国家相比,仍存在较大差距。因此必须加强原始创新,在实践中继承和创新,学习国外的先进制造技术和经验,提高自主创新能力,形成自己的创新体系。

国家、地区间的学术、技术交流已有很长的历史,可以追溯到唐朝甚至更远一些,唐玄奘去印度取经可以说是一段典型的图书交流佳话。图书是一种传统、永恒、有效的学术、技术交流载体,早在20世纪初期,我国清代学者严复就翻译了英国学者赫胥黎所著的《天演论》,其后学者周建人翻译了英国学者达尔文所著的《物种起源》,这些著作对我国自然科学的发展都起到了很大的推动作用。

图书是一种信息载体,图书是一个海洋,虽然现在已有网络、光盘、计算机等信息传输和储存手段,但图书更具有广泛性、适应性、系统性、持久性和经济性,看书总比在计算机上看资料更方便,不同层次的要求可以参考不同层次的图书,不同职业的人员可以参考不同类型的技术图书,同时图书还有比较长期的参考价值和收藏价值。当然,技术图书的交流具有时间上的滞后性,翻译的质量也是个关键问题,需要及时、快速、高质量的出版工作支持。

机械工业出版社希望能够在先进制造技术的引进、消化、吸收和创新方面为广大读者做出贡献,为我国的制造业科技人员引进、纳新国外先进制造技术的出版资源,翻译出版国际上优秀的制造业先进技术著作,从而提升我国制造业的自主创新能力,引导和推进科研与实践水平不断进步。

三、选择严谨质高面广

1) 精品重点高质 本套丛书作为我社的精品重点书,在内容、编辑、装帧设计等方面追求高质量,力求为读者奉献一套高品质的丛书。

2) 专家选择把关 本套丛书的选书、翻译工作均由国内相关专业的专家、教授、工程技术人员承担,充分保证了内容的先进性、适用性和翻译质量。

3) 引纳地区广泛 主要从制造业比较发达的国家引进一系列先进制造技术图书,组成一套“国际制造业先进技术译丛”。当然,其他国家的优秀制造科技图书也在选择之内。

4) 内容先进丰富 在内容上应具有先进性、经典性和广泛性,应能代表相关专业的技术前沿,对生产实践有较强的指导和借鉴作用。本套丛书尽量涵盖制造业各行业,例如机械、材料、能源等,既包括对传统技术的改进,又包括新的设计方法和制造工艺。

5) 读者层次面广 面对的读者对象主要是制造业企业、科研院所的专家、研究人员和工程技术人员,高等院校的教师和学生,可以按照不同层次和水平要求各取所需。

四、衷心感谢不吝指教

首先要感谢许多积极热心支持出版“国际制造业先进技术译丛”的专家学者,积极推荐国外相关优秀图书,仔细评审外文原版书,推荐评审和翻译的知名专家,

特别要感谢承担翻译工作的译者，对各位专家学者所付出的辛勤劳动表示深切敬意，同时要感谢国外各家出版社版权工作人员的热心支持。

本套丛书希望能对广大读者的工作提供切实的帮助，欢迎广大读者不吝指数，提出宝贵意见和建议。

机械工业出版社

译者的话

纳米技术及纳米材料是近 20 年来材料研究领域的热点问题，也是对当今社会产生重大影响的重要实用技术。世界各国政府和公司都投入了巨额研发资金，支持此领域的创新和实用化。

国外有关纳米技术以及纳米材料的书籍很多，绝大多数是从制备技术、纳米材料表征和分析以及纳米效应角度进行阐述，有关纳米材料在聚合物领域应用的专著较少。聚合物纳米复合材料是当今发展最为迅猛，距离实用化最为接近的纳米材料。《聚合物纳米复合材料》一书，针对近年来聚合物纳米复合材料不同研究领域的最新进展进行了全面的介绍，各应用领域的专家，针对聚合物纳米复合材料的实用化技术和新的性能以及潜在用途进行了系统的讨论，对聚合物纳米复合材料的开发具有重要的启发和指导意义。

该书最早由 Woodhead 出版公司和 CRC Press LLC 共同于 2006 年出版，由于大受欢迎，于 2007 年再版。有鉴于此，机械工业出版社决定将此书引入国内，以满足纳米材料研究领域广大科研工作者以及研究生和本科生的需要，为他们提供有关实用化纳米材料的经典参考书。

北京工商大学材料科学与工程系的高飞、薛洁、章小余以及刘慧娟等为本书翻译顺利完成提供了帮助。在本书的翻译、出版过程中得到了机械工业出版社赵晓峰编辑的大力支持。在此对他们的辛勤劳动表示深深的谢意。

鉴于本人知识和能力所限，书中翻译错漏之处在所难免，恳请同行和读者多多指正，以便及时修订。

杨 彪

前 言

聚合物纳米复合材料通常定义为聚合物基体与至少一维是纳米范畴的添加剂所组成的混合物。这些添加剂可以是一维（如碳纳米管和纤维）、二维（包括层状矿物，如粘土）或者三维（包括球状粒子）的。过去十年间，聚合物纳米复合材料引起了学界和业界的极大关注，因为加入少量纳米添加剂就会使它们具有优异的力学性能，如弹性模量和强度，这是由于与微米级和更粗的添加剂相比，纳米添加剂的比表面积更大。聚合物纳米复合材料其他的优良性能包括阻隔性、阻燃性、抗划伤/耐磨性以及光学、磁性和电性能。

本书涵盖了有关聚合物基复合材料的基础及应用研究，并指出了高性能纳米复合材料进一步的发展方向。全书包括两部分，第一部分包含12章，介绍以层状硅酸盐为添加剂的聚合物纳米复合材料，如聚酰胺（第1章）、聚丙烯（第4章）、聚苯乙烯（第5章）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（第9章）、聚丙烯酸乙酯（第6章）、环氧树脂（第2章）、生物降解聚合物（第3章）、水溶性聚合物（第8章）、丙烯酸酯感光聚合物（第7章）和橡胶（第12章）。除了聚合物/粘土纳米复合材料的合成与结构特征，还讨论了它们独特的物理性质，如阻燃性（第10章）和气/液阻隔性（第11章）。另外，讨论了聚合物/粘土纳米复合材料的结晶行为以及聚合物与粘土间化学相容性对粘土分散性的重要影响。

本书第二部分共8章，介绍了最近采用其他添加剂的纳米复合材料，如碳纳米管、石墨、纳米粒子以及其他无机-有机杂化体系的进展。自1991年发现碳纳米管以来，由于其优异的弹性模量、弯曲强度、长径比、导电性和导热性、化学和热稳定性以及吸附性，引起了人们极大的关注。第13和14章是有关碳纳米管的增强。第13章还介绍了碳纳米管/环氧树脂复合材料的力学性能和长期性能；第14章则介绍了以碳纳米管作为纤维，以 C_{60} 晶体为基体的纳米复合材料的制备及应用潜力。另有三章是有关功能性的聚合物纳米复合材料，讨论了为实现特定功能而填充功能性纳米粒子的聚合物纳米复合材料的设计与制备（第15章），磁性聚合物纳米复合材料的合成与表征（第17章），以及导电的聚合物/石墨纳米复合材料（第19章）。第20章研究了不同纳米粒子增强的聚合物纳米复合材料的磨损性能，讨论了纳米粒子不同的表面处理方法对磨损性能的影响。另外，第16章给出了 $CaCO_3$ 纳米粒子的表面改性以及用它们增强增韧的聚合物纳米复合材料的最新进展。第18章介绍的是用溶胶-凝胶法合成的酚醛树脂/二氧化硅纳米复合材料。

我们对所有作者的贡献和审稿人对稿件的严格审查表示最诚挚的谢意。特别要

感谢 Woodhead Publishing Limited 的 Francis Dodds, Gwen Jones, Melanie Cotterell 和 Emma Pearce, 以及 Macfarlane Production Services 的 Amanda Macfarlane, 感谢他们在本书的准备、组织和出版过程中给予的协助和建议。

Yiu-Wing Mai
Zhong-Zhen Yu
悉尼, 澳大利亚

目 录

译丛序言

译者的话

前言

第一部分 层状硅酸盐

第1章 聚酰胺/粘土纳米复合材料	3
1.1 引言	3
1.2 尼龙6-粘土杂化材料(NCH)	3
1.3 尼龙6-粘土杂化材料的制备	4
1.4 NCH的表征	5
1.5 NCH的晶体结构(Kojima, 1995)	10
1.6 NCH的性能(Kojima, 1993a)	15
1.7 用不同类型的粘土制备NCH(Usuki, 1995)	18
1.8 NCH制备方法的改进	19
1.9 其他种类尼龙	21
1.10 结论	22
1.11 发展趋势	22
1.12 参考文献	22
第2章 基于层状硅酸盐及其他纳米结构填料的环氧纳米复合材料	24
2.1 引言	24
2.2 环氧-层状硅酸盐纳米复合材料	25
2.3 基于其他纳米填料的环氧纳米复合材料	38
2.4 三元环氧纳米复合体系	39
2.5 未来趋势	42
2.6 参考文献	43
第3章 生物降解聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	46
3.1 引言	46
3.2 生物降解聚合物的定义和分类	47
3.3 生物降解聚合物的性能与缺点	47

3.4	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料工艺	47
3.5	层状硅酸盐的结构和性能	49
3.6	纳米复合材料的表征技术	50
3.7	生物降解聚合物及其纳米复合材料	51
3.8	性能	66
3.9	生物降解性	78
3.10	熔体流变学以及结构和性能的关系	82
3.11	生物降解纳米复合材料的发泡工艺	89
3.12	结论	92
3.13	致谢	92
3.14	参考文献	93
第4章	聚丙烯层状硅酸盐纳米复合材料	105
4.1	引言	105
4.2	化学相容性和复合	106
4.3	纳米结构	108
4.4	性能	115
4.5	结论	119
4.6	致谢	120
4.7	参考文献	120
第5章	聚苯乙烯粘土纳米复合材料	124
5.1	引言	124
5.2	有机改性粘土	125
5.3	表面引发聚合 (SIP)	127
5.4	间规聚苯乙烯 (s-PS) 粘土纳米复合材料	131
5.5	纳米复合材料的性能	134
5.6	结论	140
5.7	参考文献	140
第6章	聚丙烯酸乙酯/膨润土纳米复合材料	143
6.1	引言	143
6.2	原料和表征	144
6.3	原位乳液聚合反应合成 PEA/膨润土纳米复合材料	145
6.4	由乳液制备 PEA/膨润土纳米复合材料浇铸膜及其微结构	146
6.5	PEA/膨润土纳米复合材料的性能	148
6.6	结论和未来趋势	153
6.7	致谢	153

6.8 参考文献	154
第7章 粘土丙烯酸酯纳米复合感光聚合物	156
7.1 引言	156
7.2 粘土-丙烯酸酯纳米复合材料的制备	157
7.3 粘土-丙烯酸酯纳米复合材料的性能	162
7.4 结论	167
7.5 参考文献	168
第8章 基于水溶性聚合物和未改性蒙脱土的纳米复合材料	172
8.1 引言	172
8.2 Na^+ 蒙脱土在水溶性聚合物中的分散	173
8.3 结晶行为	176
8.4 纳米复合材料的结构和结晶行为概述	185
8.5 聚乙烯醇/ Na^+ 蒙脱土复合物的性能	186
8.6 结论	193
8.7 参考文献	193
第9章 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 基纳米复合材料	196
9.1 引言	196
9.2 PBT 的共混法冲击改性	197
9.3 PBT/有机粘土纳米复合材料	200
9.4 EVA/有机粘土纳米复合材料	203
9.5 PBT/EVA-g-MAH/有机粘土三元纳米复合材料	206
9.6 结论	210
9.7 致谢	212
9.8 参考文献	212
第10章 聚合物层状硅酸盐纳米复合材料的可燃性和热稳定性	214
10.1 引言	214
10.2 纳米复合材料和火灾	215
10.3 阻燃剂作用机理	215
10.4 纳米复合材料和常规阻燃剂	222
10.5 结论和未来发展形势	223
10.6 参考文献	224
第11章 聚合物粘土纳米复合材料的阻隔性能	229
11.1 引言	229
11.2 聚合物阻隔性能的研究背景	229
11.3 实验方法	232

11.4 有关聚合物纳米复合材料的渗透和扩散模型	233
11.5 聚合物纳米复合材料的扩散系数	236
11.6 聚合物纳米复合材料的吸附	238
11.7 聚合物纳米复合材料的渗透性	239
11.8 结论及未来趋势	243
11.9 参考文献	244
第12章 橡胶-粘土纳米复合材料	248
12.1 引言	248
12.2 橡胶(弹性体)概述	248
12.3 橡胶工业中使用的主要填料	251
12.4 橡胶交联体系	253
12.5 橡胶-粘土纳米复合材料的类型	254
12.6 橡胶-粘土纳米复合材料性能的比较	263
12.7 结论	266
12.8 参考文献	266

第二部分 纳米管、纳米粒子和无机-有机杂化体系

第13章 单壁碳纳米管环氧复合材料	273
13.1 引言	273
13.2 力学性能	274
13.3 碳纳米管-聚合物界面	279
13.4 单向 CNT/环氧树脂复合材料的长期性能	286
13.5 结论	292
13.6 参考文献	293
第14章 球壳碳/碳纳米管复合材料	298
14.1 引言	298
14.2 拉伸工艺制备复合材料	300
14.3 超高压烧结制备复合材料	308
14.4 应用潜力	314
14.5 结论	320
14.6 参考文献	320
第15章 功能纳米粒子填充的聚合物纳米复合材料	323
15.1 引言	323
15.2 用于发光二极管的有机和高分子材料	323

15.3	器件用发光聚合物	325
15.4	发光聚合物的光氧化	326
15.5	纳米粒子提高发光聚合物寿命的方法	328
15.6	结论及未来趋势	339
15.7	参考文献	339
第 16 章	聚合物/碳酸钙纳米复合材料	342
16.1	引言	342
16.2	纳米碳酸钙的制备和表面改性	342
16.3	聚合物/ CaCO_3 纳米复合材料的制备	346
16.4	表征	348
16.5	应用	358
16.6	结论及展望	359
16.7	参考文献	360
第 17 章	磁性聚合物纳米复合材料	365
17.1	引言	365
17.2	磁性聚合物纳米复合材料的分类	366
17.3	合成	370
17.4	表征	376
17.5	磁性	385
17.6	未来趋势	388
17.7	参考文献	389
第 18 章	酚醛树脂二氧化硅有机无机杂化纳米复合材料	404
18.1	引言	404
18.2	实验	406
18.3	IPTS 作为偶联剂的结果	410
18.4	GPTS 作为偶联剂的结果	417
18.5	结论	422
18.6	参考文献	422
第 19 章	聚合物/石墨纳米复合材料	426
19.1	引言	426
19.2	石墨的特点	427
19.3	聚合物/石墨纳米复合材料的结构	434
19.4	聚合物/石墨纳米复合材料的制备	434
19.5	性能	441
19.6	结论	443

19.7 致谢	444
19.8 参考文献	444
第 20 章 耐磨聚合物纳米复合材料：制备与性能	451
20.1 引言	451
20.2 表面处理	452
20.3 复合材料制备	457
20.4 耐磨性能及机理	466
20.5 结论和未来发展趋势	475
20.6 致谢	475
20.7 参考文献	476

第一部分

层状硅酸盐

第1章 聚酰胺/粘土纳米复合材料

1.1 引言

典型的聚合物复合材料是聚合物与填料的复合体。作为一项可以改进常规聚合物性能的技术,复合技术已经被研究了很长一段时间,并且得到了广泛的应用。增强材料,如短纤维,常用来与热塑性聚合物配合,以提高聚合物的力学性能或热性能。聚酰胺(尼龙)是一种热塑性聚合物,而玻璃纤维和碳纤维主要用作增强材料。通常加入到复合材料中用于改善其性能的填料,一般是微米尺度的。聚合物基体与填料是通过弱的分子间作用力结合在一起,而很少通过化学键结合。如果复合材料中的增强材料能够以分子尺度(纳米水平)分散在基体中,并且与基体通过化学键相互作用,那么材料的力学性能将有显著的改善,甚至可以得到某些意想不到的新特性。这就是研究聚合物纳米复合材料的首要目标。为了达到这一目标,人们对可以作为填料的粘土矿物(蒙脱土、水滑石、水辉石等)进行了研究。硅酸盐粘土矿物是由厚度约1nm、宽度约100nm的片层组成的,此种填料具有非常大的长厚比。相比较而言,直径约为13 μm 、长度约为0.3mm的玻璃纤维,其尺寸大约是典型的硅酸盐片层的 4×10^9 倍。换句话说,如果同样体积的玻璃纤维和硅酸盐被均匀分散在复合材料中,硅酸盐片层的数量将比玻璃纤维多大约 10^9 倍,表面积将成指数增加。

尼龙6-粘土杂化材料(纳米复合材料, Nylon 6-Clay Hybrid, 简称 NCH)最初是由 Usuki 与他的同事开发的,并且是第一种实际应用的聚合物纳米复合材料。自1990年首次使用以来,已经有很多相关的研究和分析报道。本章将详细介绍 NCH 以及其他的尼龙/粘土纳米复合材料。

1.2 尼龙6-粘土杂化材料(NCH)

尼龙6-粘土杂化材料采用单体插层聚合方法制备。粘土首先要用有机化合物进行离子交换,以便单体可以插入到粘土的片层间,插入粘土片层间的单体形成聚合物层。此项技术可以概括如下:尼龙6由 ϵ -己内酰胺开环聚合得到,聚合在粘土存在下进行, ϵ -己内酰胺插入到粘土的缝隙中使得硅酸盐片层在尼龙6基体中分散均匀。Usuki及其同事发现,用12-氨基十二烷酸进行离子交换的亲有机物的粘土可以被熔融的 ϵ -己内酰胺溶胀(其层间距由1.7nm增加到3.5nm)(Usuki, 1993a)。之后, ϵ -己内酰胺在粘土的缝隙中聚合,硅酸盐片层被分散在尼龙6中形成尼龙6-粘土的杂化材料(NCH)(Usuki, 1993b)。这是首个工业化的粘土基聚合物纳米复合材料