

纳米材料与应用技术丛书

纳米复合材料

徐国财 张立德 编著



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

纳 米 复 合 材 料

徐国财 张立德 编著

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

纳米复合材料/徐国财, 张立德编. —北京: 化学工业出版社, 2002.3

(纳米材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-3546-2

I. 纳… II. ①徐… ②张… III. 纳米材料: 复合材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 004335 号

纳米材料与应用技术丛书

纳 米 复 合 材 料

徐国财 张立德 编著

责任编辑:王苏平

责任校对:马燕珠

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

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11½ 字数 306 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5025-3546-2/TQ·1466

定 价:29.00 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

出版者的话

纳米科技是 20 世纪 80 年代末、90 年代初才逐步发展起来的新兴学科领域。它的迅猛发展将在 21 世纪促使几乎所有的工业领域产生一场革命性的变化。我国政府和广大科技工作者对于纳米科技的重要性已经有较高的认识,我国的纳米科技研究,特别是在纳米材料方面已经取得了重要的进展,并引起了国际上的关注。

在国家政策向高新技术倾斜和提倡知识创新的大气候下,为满足广大读者对新知识新技术的迫切需要,我社邀请国内有关专家编写了一套《纳米材料与应用技术丛书》。该丛书各分册如下:

纳米塑料	纳米建材
纳米陶瓷	纳米粉体合成技术与应用
纳米纤维	纳米金属
纳米复合材料	纳米催化技术
纳米制备技术	纳米碳管
聚合物-无机纳米复合材料	纳米材料化学
国外纳米材料技术进展与应用	

出版这套丛书的目的是为了有效地推动纳米材料和技术研究领域的发展步伐,从而促进我国经济发展。从前瞻性、战略性和基础性来考虑,目前应更加重视纳米材料应用技术与产业化前景的研究。因此,该丛书的特点是以技术性为主,兼具科普性和实用性,同时体现前瞻性。

相信本丛书的出版对于广大从事新材料开发和纳米材料研究的科技人员会有所帮助。

化学工业出版社

2001 年 12 月



前 言

有机聚合物基纳米复合材料的发展在整个纳米科学技术中占有很重要的地位。纳米复合材料涉及材料物理、材料化学、有机材料、高分子化学与物理、功能材料、固体物理等多学科专业的基本知识,属于正在蓬勃发展的一类新型的复合材料。有机组分和无机组分在纳米级复合,糅合了无机材料的高强度、高刚度、高硬度、高稳定性和有机材料的高柔性、可加工性等,具有纳米材料特殊的光学、电学、磁学等性质。有机聚合物作为纳米材料的支持载体,能够解决纳米材料物理和化学的不稳定性,是纳米材料获得成功应用的极其重要的因素。纳米复合材料已成为材料学、物理学、化学、现代仪器学等多学科领域研究的热点。一方面,合成的新型纳米复合材料逐渐增多,特别是功能型纳米复合材料引起了材料学家、化学家和企业家的高度重视;另一方面,在改造传统高分子材料的结构、提升高分子材料的应用性能、挖掘高分子材料的潜在性质方面越来越表现出纳米复合材料的卓越性能。

由于纳米复合材料属于新型的复合材料,相关的研究内容、研究成果仅见于近几年国内外的学术期刊和相应的学术会议材料汇编中,以及少量的专利。作者在总结国内外最新科学研究成果的基础上,结合自己的科研成果,探索地编写了本书。本书初稿曾作为硕士研究生相应课程的参考书。在书中叙述了纳米复合材料的制备方法、性质、表征、应用等内容,较全面地反映了有机基无机纳米复合材料所涉及的基本概念、基本理论等基本知识,概括了纳米复合材料的发展及其应用。希望本书对纳米科学技术的发展起到抛砖引玉的作用。

本书可作为高等院校本科生、研究生相关课程的参考书或辅导读物,亦可作为相关科研人员以及工矿企业的企业家、工程师、信息

技术人员的参考书。

作者感谢安徽省自然科学基金委员会、安徽省教育厅科研基金委员会、淮南市科委以及安徽理工大学专著出版基金管理委员会的大力支持;对给予本书以启示、参考或支撑的有关文献作者表示衷心的感谢;对给予工作支持的安徽理工大学、中国科学院固体物理研究所的单位领导、同事及亲友们表示谢意。

作者力求奉献给读者一本完美的高新技术参考书,但限于水平,书中肯定存在着不足甚至错误,谨祈读者斧正。

作 者

2001 年 10 月

内 容 提 要

有机基纳米复合材料的发展在整个纳米科学技术中占有很重要的地位，属于正在蓬勃发展的一类新型的复合材料。本书介绍了纳米复合材料的基本概念、基本理论等，并重点介绍了纳米复合材料的制备方法、性质、性能、表征等，同时在参考了大量国内外最新的科研成果的基础上，全面介绍了纳米复合材料的应用及其发展前景。

本书可作为高等院校本科生、研究生相关课程的参考书，亦可作为新材料领域的科研人员、技术人员的参考读物。

化工出版社·材料科学与工程出版中心（部分图书目录）

书 名	定价。 (元)	书 名	定 价 (元)
实用橡胶手册	180.00	氯丁橡胶配合、加工与应用	18.00
玻璃纤维与矿物棉全书	180.00	甲基丙烯酸酯树脂及其应用	30.00
工程塑料	85.00	ABS树脂及其应用	30.00
塑料工业实用手册(上、中、下)(第二版)	各 85.00	不饱和聚酯树脂及其应用(第二版)	32.00
聚酰胺(塑料工业手册)	98.00	现代橡胶配方设计(第二版)	40.00
注塑、模压工艺与设备(塑料工业手册)	128.00	中德金属有机催化剂和烯烃聚合进展(英文版)	80.00
不饱和聚酯树脂(塑料工业手册)	75.00	塑料门窗组装设备原理与维修	45.00
热固性塑料加工工艺与设备	60.00	新型防水材料产品手册	55.00
聚氨酯(塑料工业手册)	56.00	建筑涂料(新型建材丛书)	48.00
聚氯乙烯(塑料工业手册)	118.00	建筑防水材料(新型建材丛书)	32.00
聚烯烃(塑料工业手册)	80.00	建筑塑料(新型建材丛书)	28.00
塑料添加剂手册[美]	50.00	建筑玻璃(新型建材丛书)	15.00
国际塑料手册[美]	40.00	建筑胶粘剂(新型建材丛书)	19.50
电子信息材料手册	45.00	建筑卫生陶瓷(新型建材丛书)	15.00
塑料材料的选用	36.00	建筑混凝土(新型建材丛书)	26.00
新型功能材料	45.00	注塑成型技术	50.00
合成树脂与塑料牌号手册(第二版)(上、下册)	上60.00 下85.00	数字化模具制造技术	26.00
环氧树脂生产与应用(第二版)	58.00	实用橡胶制品生产技术(第二版)	36.00
合成树脂与塑料工艺	30.00	最新塑料制品的开发、配方与工艺手册	20.00
实用着色与配色技术	52.00	聚氨酯弹性体手册	50.00
橡胶助剂手册	50.00	茂金属催化剂及其烯烃聚合物	56.00
功能高分子材料	58.00	橡胶制品实用配方大全	98.00
无机材料制造与应用	38.00	橡胶模具实用手册(第二版)	58.00
功能高分子与新技术	48.00	氧化铝陶瓷及其复合材料	25.00
聚合物成型原理及成型技术	40.00	材料成型加工工艺及设备	29.00
高分子物理	48.00	食品包装实用新材料新技术	30.00
高分子化学	68.00	复合材料结构设计	38.00
有机硅合成工艺及产品应用	120.00	包装容器结构设计	16.00
有机无机玻璃钢技术问答	26.00	材料配合与混炼加工(塑料部分)	40.00
橡胶工业手册(1-12)	980.60	中国塑料橡胶机械企业名录	60.00
橡胶塑料压延成型与制品应用	29.00	中国塑料工业企业名录	98.00

(欢迎索取我社图书目录,也可登录我社网站 www.cip.com.cn 查询更多书目)

以上图书全国各大书店均有销售,也可直接从我社邮购。

◆ 您从邮局或银行汇款均可,包装邮资费按 10%计。

◆ 地址:北京市东城区安外大街 80 号 收款单位:化学工业出版社化工书店

邮编:100011 开户银行:华夏银行北京安定门支行 账号:617-8194638

◆ 电话/传真:010-64219168 E-mail: shudian@cip.com.cn 网址: www.cip.com.cn

目 录

第1章 概论	1
1.1 纳米与纳米技术	1
1.2 纳米复合材料的定义	3
1.3 纳米复合材料的命名与分类	6
1.3.1 纳米复合材料的命名	6
1.3.2 纳米复合材料的分类	7
1.4 纳米复合材料的性能与特点	9
1.4.1 纳米复合材料的基本性能	9
1.4.2 纳米复合材料的特殊性质	9
1.4.3 纳米复合材料的热力学稳定性	11
1.5 纳米复合材料设计原理	11
1.5.1 纳米复合材料的功能	12
1.5.2 纳米复合材料的功能设计	12
1.5.3 纳米复合材料的合成设计	13
1.5.4 纳米复合材料的稳定化设计	13
1.6 纳米复合材料的制备	15
1.6.1 纳米复合材料化学	15
1.6.2 纳米微粒填充法	15
1.6.3 纳米微粒原位合成法	15
1.6.4 聚合物基体原位聚合方法	16
1.6.5 两相同步原位合成法	17
1.7 纳米复合材料中纳米微粒的聚集态结构	19
1.8 纳米复合材料的发展	20
1.8.1 纳米复合材料的制造方法	20
1.8.2 纳米复合材料的结构表征	21
1.8.3 纳米复合材料的应用研究	22
1.8.4 纳米复合材料的复合机理研究	24

1.8.5 纳米复合材料的仿生化研究	24
参考文献	24
第2章 纳米材料	27
2.1 概论	27
2.1.1 客观世界的认识程度	27
2.1.2 纳米材料	28
2.2 纳米材料的分类	29
2.2.1 依据纳米材料的属性分类	29
2.2.2 依据纳米材料的功能分类	31
2.2.3 依据纳米材料的来源分类	32
2.3 纳米材料的性质	32
2.3.1 纳米材料的基本性质	32
2.3.2 纳米材料的特殊性质	35
2.4 纳米材料的制备	42
2.4.1 纳米材料的制备方法	42
2.4.2 纳米材料的制备原理	44
2.4.3 气相合成方法	47
2.4.4 液相合成方法	52
2.4.5 固相合成方法	61
2.4.6 其他合成方法	64
2.5 纳米材料的应用	65
2.5.1 催化剂	66
2.5.2 陶瓷材料	67
2.5.3 医用材料	68
2.5.4 磁性材料	68
2.5.5 防护材料	69
2.5.6 光电转化	69
2.5.7 传感器	70
2.5.8 纳米材料的发展	70
2.6 纳米结构材料	71
2.6.1 碳族新成员 C_{60}	71
2.6.2 碳纳米管	73
2.6.3 TiO_2 纳米管	76

2.6.4 纳米生物管	77
2.6.5 纳米棒(线、丝)	78
2.7 典型纳米粉体材料	80
2.7.1 通用纳米粉体材料——纳米 CaCO_3	80
2.7.2 性能优良的光催化剂——纳米 TiO_2	83
2.7.3 用途广泛的纳米硅氧化合物—— SiO_2-x	87
2.7.4 传统纳米粉体材料——炭黑	92
参考文献	95
第3章 填充复合材料	101
3.1 纳米材料与分散体系	101
3.1.1 水性纳米分散体系的稳定性	101
3.1.2 非水性纳米分散体系的稳定性	102
3.2 纳米粉体表面改性	105
3.2.1 纳米粉体的不稳定性与表面改性	105
3.2.2 纳米粉体表面改性方法的分类	109
3.2.3 纳米微粒表面的改性与修饰	110
3.3 纳米粉体的分散原理与技术	115
3.3.1 纳米粒子的分散原理	115
3.3.2 纳米粒子的分散技术	119
3.4 填充复合材料原位制备技术	122
3.4.1 紫外光固化技术	122
3.4.2 紫外光固化技术中的化学成分	123
3.4.3 紫外光固化机理	126
3.4.4 紫外光固化技术合成纳米复合材料实例	128
3.4.5 填充复合材料其他制备技术	132
3.5 纳米粉体与聚合物基体的作用机理	136
3.5.1 纳米粉体在聚合物中的分散形式	136
3.5.2 纳米微粒对聚合物的作用机理	139
3.6 填充复合材料	141
3.6.1 纳米 AlN 填充复合材料	142
3.6.2 纳米 CaCO_3 填充复合材料	142
3.6.3 纳米炭黑填充复合材料	144
3.6.4 纳米 SiO_2 填充复合材料	145

参考文献	147
第 4 章 杂化复合材料	151
4.1 分散体系与溶胶	152
4.1.1 溶胶的制备	153
4.1.2 溶胶的性质	154
4.2 凝胶的结构与性质	158
4.2.1 凝胶的类型	158
4.2.2 凝胶的结构	159
4.2.3 凝胶的形成	160
4.2.4 胶凝现象	162
4.2.5 凝胶的性质	163
4.3 聚合物溶胶与凝胶	165
4.3.1 聚合物溶液与胶体体系	165
4.3.2 聚合物凝胶	166
4.3.3 聚合物凝胶的性质	168
4.3.4 聚合物溶胶-凝胶的应用	169
4.4 杂化复合材料的制备方法	170
4.4.1 杂化复合材料制备方法的分类	170
4.4.2 不同分散介质时的制备方法	171
4.4.3 不同分散质时的制备方法	172
4.4.4 原位合成方法	173
4.5 杂化复合材料形成原理	178
4.5.1 纳米微粒前驱体在聚合物中形成杂化复合材料	178
4.5.2 纳米微粒前驱体和聚合物前驱体同步形成杂化复合材料	188
4.6 SiO ₂ 杂化复合材料	192
4.6.1 SiO ₂ -聚碳酸酯杂化复合材料	193
4.6.2 SiO ₂ -聚丙烯酸酯杂化复合材料	194
4.6.3 SiO ₂ -聚硅氧烷杂化复合材料	195
4.6.4 SiO ₂ -橡胶杂化复合材料	196
4.6.5 SiO ₂ -聚酰亚胺杂化复合材料	198
4.6.6 SiO ₂ -环氧树脂杂化复合材料	199
4.6.7 SiO ₂ -ABS 共聚物杂化复合材料	199
4.7 TiO ₂ 杂化复合材料	200

4.7.1	TiO ₂ -聚丙烯酸酯杂化复合材料	200
4.7.2	TiO ₂ -聚对苯乙炔杂化复合材料	201
4.8	Al ₂ O ₃ -聚乙烯醇缩丁醛杂化复合材料	201
	参考文献	202
第 5 章	插层复合材料	205
5.1	概述	205
5.2	粘土	206
5.2.1	粘土矿物与粘土	206
5.2.2	高岭土	207
5.2.3	海泡石	209
5.2.4	蒙脱土	210
5.2.5	石墨	213
5.2.6	合成的层状化合物	213
5.3	粘土的有机化处理	214
5.3.1	粘土表面的有机化改性	214
5.3.2	粘土对有机化合物的吸附	217
5.4	插层粘土的有机化合物	219
5.4.1	插层粘土的聚合物	219
5.4.2	原位插层聚合的有机单体	222
5.4.3	原位插层聚合机理	224
5.5	粘土插层方法	228
5.5.1	溶液插层	229
5.5.2	熔融插层	232
5.6	插层复合材料	234
5.6.1	聚乙烯插层复合材料	234
5.6.2	环氧树脂插层复合材料	235
5.6.3	聚苯乙烯插层复合材料	236
5.6.4	聚酯插层复合材料	238
5.6.5	硅橡胶插层复合材料	239
5.6.6	聚苯胺插层复合材料	240
5.6.7	聚环氧乙烷插层复合材料	241
5.6.8	聚酰亚胺插层复合材料	241
5.6.9	聚氯乙烯插层复合材料	243

5.6.10 聚氨酯插层复合材料	243
5.6.11 橡胶插层复合材料	243
5.7 石墨插层复合材料	244
参考文献	245
第 6 章 纳米复合材料的应用	249
6.1 纳米复合材料的性质	249
6.1.1 纳米复合材料的催化性能	249
6.1.2 纳米复合材料的高强度、高韧性	249
6.1.3 纳米复合材料的电磁性	251
6.1.4 纳米复合材料的光学性质	252
6.1.5 纳米复合材料的智敏性	257
6.2 纳米复合塑料	257
6.2.1 纳米复合塑料的制备与性能	259
6.2.2 热塑性纳米复合塑料	259
6.2.3 热固性纳米复合塑料	265
6.2.4 典型的粘土纳米复合塑料	269
6.2.5 功能性纳米复合塑料及其应用	274
6.3 纳米复合阻燃材料	275
6.4 纳米复合催化剂	278
6.4.1 纳米复合催化剂的分类	279
6.4.2 纳米复合催化剂的制备	279
6.4.3 纳米复合催化剂的实施方式	280
6.4.4 纳米复合催化剂的应用	281
6.5 纳米复合橡胶	284
6.5.1 复合技术类型	285
6.5.2 纳米复合橡胶的性能	288
6.5.3 纳米复合橡胶的应用	290
6.5.4 纳米复合橡胶的发展	292
6.6 纳米复合涂料	293
6.6.1 功能性涂料	294
6.6.2 建筑涂料	298
6.6.3 激光涂料	299
6.7 纳米复合纤维	301

6.7.1 纳米复合纤维的制造	302
6.7.2 纳米复合纤维的功能	302
6.7.3 纳米复合纤维及其应用	303
6.7.4 纳米复合纤维的功能实例	304
6.8 纳米复合生物材料	305
6.8.1 牙齿替代材料	305
6.8.2 复合骨替代材料	307
参考文献	310
第7章 纳米复合材料的结构与表征	313
7.1 纳米复合材料的结构	313
7.1.1 复合材料中纳米微粒的结构特征	313
7.1.2 复合材料中聚合物的结构特征	320
7.1.3 复合材料中基体与纳米粒子的结构协同效应	322
7.2 纳米复合材料的表征技术	323
7.2.1 X射线衍射技术	324
7.2.2 电子显微技术	325
7.2.3 探针显微技术	327
7.2.4 热分析技术	329
7.3 纳米复合材料的结构表征	330
7.3.1 单一纳米材料的结构表征	330
7.3.2 纳米复合材料聚集态结构的表征	333
7.3.3 纳米复合材料界面的表征	339
7.4 纳米复合材料的性能	346
7.4.1 纳米复合材料的热稳定性能	346
7.4.2 纳米复合材料的导电性能	347
7.4.3 纳米复合材料的光学性能	348
参考文献	350

第 1 章 概 论

没人知道今后最先进的电子计算机会是什么模样，它们是如何组装的？但是，有两点是明确的，它们将比今天的计算机更小，更快，威力更大；是用化学方法组装的。这是一种趋势。今天科学家正从纳米组件和有机分子向着这种目标迈出第一步。这里提到的纳米，是怎样的概念？纳米组件与有机分子如何组装？

1.1 纳米与纳米技术

中国古代哲学家韩非子（公元前 280~233）曾说：“凡物之有形者，易裁也，易割也。何以论之？有形，则有短长，有短长则有大小。”这说明，物质是有大小之别。另一位中国古代哲学家孙龙（公元前 325~250）则说：“一尺之棰，日取其半，万世不竭。”这说明任何物质都具有无限可分性。一尺之棰，有其大小，无限分割，其大小又如何衡量呢？这涉及到微观世界大小长短的衡量尺度。从地图看，安徽省淮南距合肥是 100 km，学校操场跑道是 400 m，一根头发直径是 60~80 μm ，再细划分下去，则必须利用更小的长度单位来衡量。依据 SI 单位换算进制关系，0.001 m 是 1 mm， 1×10^{-6} m 是 1 μm ， 1×10^{-9} m 是 1 nm，1 nm 就是 1 m 等分 10 亿份的长度。这样一种长度，我们肉眼已经无法看清辨明。用物理长度单位 nm（纳米）来代表特别微小的物质世界，我们称之为纳米世界，其中的客观物质就是纳米物质。纳米物质的大小通常是指一维、二维或三维的尺寸在 1~100 nm 范围内的颗粒状、片状、块状或液状的物质。处于这种空间的微观世界物质与我们宏观世界物质已具有明显的不同的性质，不论是物理性质还是化学性质，可以说大相径庭。物理学家在 20 世纪 60 年代从理论上证明，在 90 年代又从实验上证实了纳米物质性质上的特点，当金属或半

导体的颗粒尺寸减小到纳米范围时，其电学性质会发生突变，同时磁性、光学性质、光电性质也会有特殊的表现，甚至其颜色也有不同的变化。

纳米概念是 1959 年末，诺贝尔奖获得者理查德·费曼在一次讲演中提出的。他在题为“*There is plenty of room at the bottom*”的讲演中提到，人类能够用宏观的机器制造比其体积小的机器，而这较小的机器可以制作更小的机器，这样一步步达到分子尺度，即逐级缩小生产装置，以至最后直接按意愿排列原子，制造产品。他预言，化学将变成根据人们的意愿逐个地准确放置原子的技术问题，这是最早具有现代纳米概念的思想。到 20 世纪 70 年代，相对微米加工技术，人们提出了描述精细机械加工发展的纳米技术（nanotechnology）一词。1989 年有文献又提出了纳米结构材料的新概念，它包括零维、二维和三维材料。20 世纪 80 年代末、90 年代初，出现了表征纳米尺度的重要工具——扫描隧道显微镜（STM），原子力显微镜（AFM）——认识纳米尺度和纳米世界物质的直接的工具有，极大地促进了在纳米尺度上认识物质的结构以及结构与性质的关系，出现了纳米技术术语，形成了纳米技术。1990 年在美国巴尔的摩召开的第一届纳米科技会议上统一了概念，正式提出纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学和纳米机械学的概念，并决定出版纳米结构材料、纳米生物学和纳米技术的正式刊物。从此，这些术语广泛应用在国际学术会议、研讨会和协议书中，人类对于这种介于原子、分子和宏观物质之间的纳米技术研究成为国际科技的一大热点。

关于纳米技术，从迄今为止的研究状况看，可以分为 4 种概念。

第一种是 1986 年美国科学家德雷克斯勒博士在《创造的机器》一书中提出的分子纳米技术。根据这一概念，可以使组合分子的机器实用化，从而可以任意组合所有种类的分子，可以制造出任何种类的分子结构，目前，这种概念的纳米技术未取得重大进展。

第二种概念是从生物的角度出发提出的。在生物细胞和生物膜