

# 纳米技术 与 纳米塑料

主 编 张玉龙 李长德  
副主编 张银生 唐 迪 梁民宪 陈京生 王喜梅 张以河




中国轻工业出版社

◆主 编 张玉龙 李长德  
◆副主编 张银生 唐 迪  
梁民宪 陈京生  
王喜梅 张以河

纳米技术

与

纳米塑料

 中国轻工业出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

纳米技术与纳米塑料/张玉龙,李长德主编.—北京:中国轻工业出版社,2002.1(2002.4重印)

ISBN 7-5019-3471-1

I.纳… II.①张…②李… III.①纳米材料②纳米塑料—技术—应用—塑料工业 IV.TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第076790号

责任编辑:王淳

策划编辑:王淳

责任终审:滕炎福 封面设计:张颖

版式设计:张玉龙 刘静 责任校对:李靖 责任监印:吴京一

\*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话:010-65241695

印 刷:中国人民警官大学印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:2002年1月第1版

2002年4月第2次印刷

开 本:850×1168 1/32

印张:14.5

字 数:394千字

印数:3001—6000

书 号:ISBN 7-5019-3471-1

定 价:28.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

# 前 言

纳米技术是研究原子、电子和分子在 0.1~100nm 空间内运动规律与特征,并按人的意志直接操纵单个原子、电子或分子,制备人们所需要的具有特定功能特性的材料或制品的一种高新技术。纳米技术主要包括有纳米电子、纳米机械和纳米材料等技术领域。像 20 世纪 70~80 年代的微电子技术和计算机技术那样,纳米技术可为 21 世纪的崭新技术之一。对它的研究与应用必将再次带来一场技术革命。

纳米技术目前尚能实现的技术为纳米材料技术,而纳米材料技术中可以实现的实用化的技术为以改性为目的的纳米复合材料技术。纳米塑料则属于可实现实用化的纳米材料技术之一。某些产品已实现了批量生产。为推广纳米技术在塑料工业中的应用,使广大科技人员、技术工人进一步了解纳米技术的基本知识和纳米技术对材料科学的推动作用,并利用这一高新技术研制出性能更好的塑料材料与制品,提高现有塑料材料及制品性能,进一步提高企业的经济效益。我们在参照美、欧、日、俄等国以及我国纳米技术研究和应用的大量资料的基础上,编写了《纳米技术与纳米塑料》一书。本书分十章,在简要介绍了纳米技术和纳米材料制造技术的基础上,着重介绍了纳米改性热固性塑料、纳米改性通用塑料、纳米改性工程塑料、纳米改性特种工程塑料、纳米功能塑料和国内纳米材料主要生产厂家及商品牌号等。

本书注重实用,由浅入深,文字通俗易懂,技术实用可行。可供从事塑料研究和加工的技术人员、工人和有关教学人员参考。若本书能对我国塑料工业或材料工业技术进步有一定帮助,作者会感到十分欣慰。

本书在编写过程中,参考了相关的中、外文资料,其中中文资料截止 2000 年底,外文资料截止 1998 年底。同时采用了国内有关专家公开出版物中的数据和资料(见本书参考资料),由于联络上的困难,有部分书籍和资料没能征求原作者的意见,借本书出版之机,向支持帮助过本书出版的专家和同仁表示真诚的谢意。在本书编写过程中,宋学智、杨淑丽、张振英、郭斌、夏敏、刘训英、张玉香、张以河、孙红彦、苗华、王忠德、张兵、漆宋能、马永梅、于建、富福成、舸扬船、何家松等专家也参加了本书编写与校对。

特别需要说明的是在本书第六章第三节“纳米粘土/聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)”中我们引用了北京化工研究院的朱笑初、景肃、梦娟、弓红、罗道友等研究人员在《塑料工业》杂志 2000 年 2 期上发表的题为“PBT/粘土纳米复合材料的设备和性能表征”一文的部分资料、数据和研究成果。借此书重印之际,我们所有编撰人员,再次感谢为此书顺利出版给予大力支持的人们。

鉴于水平所限,文中错误在所难免,恳请读者予以批评指正。

编者  
2002.4

# 目 录

## 第一章 纳米技术与纳米材料简介

第一节 定义与发展史 .....	(1)
一、定义 .....	(1)
二、发展史 .....	(1)
第二节 纳米材料技术的原理 .....	(7)
一、纳米材料(粒子)的结构 .....	(7)
二、纳米材料特性 .....	(8)
第三节 纳米材料的应用方向 .....	(21)
一、塑料改性 .....	(21)
二、高性能陶瓷的添加剂 .....	(22)
三、功能纤维添加剂 .....	(22)
四、新型橡胶材料的补强填料 .....	(23)
五、密封胶、胶粘剂的重要添加原料 .....	(23)
六、新型有机玻璃添加剂 .....	(23)
七、金属基复合涂层和整体金属基复合材料的添加剂 .....	(24)
八、新型塑料添加剂 .....	(24)
九、电子组装材料中应用 .....	(24)
十、用于生物细胞分离和医学工程 .....	(25)
十一、在光学领域的应用 .....	(26)
十二、作为涂料抗老化添加剂 .....	(27)
十三、纸张表面涂层(瓷土)的重要原材料 .....	(27)
十四、人造牙齿材料及其它领域 .....	(27)

十五、应用纳米 SiO <sub>2</sub> 应注意的问题 .....	(28)
第四节 进入实用推广阶段的纳米材料技术——	
二元协同的纳米界面材料与应用方向 .....	(28)
一、概述 .....	(28)
二、超双疏性界面材料 .....	(29)
三、超双亲界面材料 .....	(30)

## 第二章 纳米材料制备技术

第一节 概述 .....	(31)
一、制备方法简介 .....	(31)
二、纳米材料表面改性 .....	(34)
三、有机相界面改性 .....	(35)
四、碳纳米管的制备方法 .....	(36)
第二节 纳米粒子的制造方法 .....	(37)
一、无机非金属纳米微粒的制造方法 .....	(37)
二、金属纳米粒子的制备方法 .....	(46)
第三节 碳纳米管的制备技术 .....	(55)
一、简介 .....	(55)
二、制备方法 .....	(56)
三、碳纳米管的类型与制备 .....	(59)
四、碳纳米管的纯化技术 .....	(65)
五、碳纳米管的应用 .....	(69)
第四节 纳米复合薄膜的制备技术 .....	(72)
一、简介 .....	(72)
二、纳米复合薄膜的制备技术 .....	(74)
三、纳米复合薄膜的性能及其应用 .....	(77)
第五节 气凝胶的制备技术 .....	(79)
一、简介 .....	(79)
二、溶胶—凝胶过程与凝胶结构 .....	(80)

三、干燥过程中的凝胶碎裂与防碎 .....	(84)
-----------------------	------

### 第三章 纳米塑料

第一节 纳米塑料的种类 .....	(89)
一、金属和无机非金属纳米塑料 .....	(89)
二、有机纳米塑料 .....	(93)
第二节 纳米塑料制造技术 .....	(95)
一、插层技术 .....	(95)
二、溶胶—凝胶技术 .....	(98)
三、共混技术 .....	(100)
四、在位分散聚合技术 .....	(103)
五、LB 制膜技术 .....	(105)
六、分子组装技术 (MSA) .....	(106)
第三节 纳米塑料的性能 .....	(107)
一、纳米塑料的力学性能 .....	(108)
二、纳米塑料的阻隔性能 .....	(109)
三、纳米塑料的热稳定性 .....	(110)
四、纳米塑料的电性能 .....	(111)
五、纳米塑料的各向异性特点 .....	(112)
六、纳米塑料的热力学原理及性能 .....	(113)
七、纳米塑料的加工性能 .....	(114)
第四节 纳米塑料的研究进展 .....	(116)
一、无机粒子纳米塑料 .....	(116)
二、层状或片状无机物纳米塑料 .....	(120)
三、有机纳米塑料 .....	(121)
四、金属纳米塑料 .....	(122)
五、可工业化生产的纳米塑料 .....	(123)



## 第四章 纳米热固性塑料

第一节 简介 .....	(125)
第二节 纳米环氧 .....	(127)
一、纳米粘土/环氧塑料 .....	(127)
二、纳米 SiO <sub>2</sub> /环氧塑料 .....	(142)
三、纳米 TiO <sub>2</sub> /环氧塑料 .....	(146)
第三节 纳米不饱和聚酯 .....	(149)
一、简介 .....	(149)
二、纳米 SiO <sub>2</sub> /改性不饱和聚酯 .....	(150)
三、纳米 SiO <sub>2</sub> 粒子与微米 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子改性不饱和聚酯 .....	(153)
第四节 纳米改性聚氨酯 .....	(156)
一、简介 .....	(156)
二、原料 .....	(156)
三、制备工艺 .....	(156)
四、性能 .....	(157)
五、性能表征 .....	(158)
第五节 纳米碳粉改性酚醛 .....	(160)
一、简介 .....	(160)
二、原材料 .....	(161)
三、制备工艺 .....	(161)
四、纳米碳粉改性对酚醛性能的影响 .....	(162)

## 第五章 纳米改性通用塑料

第一节 概述 .....	(167)
一、简介 .....	(167)
二、纳米改性塑料的基本原理 .....	(168)
三、纳米材料对通用塑料的改性作用 .....	(169)
第二节 纳米改性聚乙烯 .....	(170)

一、纳米 $\text{CaCO}_3$ /高密度聚乙烯 (HDPE)	(170)
二、纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子改性高密度聚乙烯	(184)
三、纳米 $\text{CaCO}_3$ 改性聚乙烯复合土工膜的生产	(193)
四、碳纳米管改性超高相对分子量聚乙烯 (UHMWPE)	(197)
五、纳米级纤维棒粘土改性超高相对分子量聚乙烯	(202)
六、聚乙烯纳米液晶自增强改性	(205)
<b>第三节 纳米聚丙烯 (PP)</b>	(211)
一、简介	(211)
二、制备工艺	(212)
三、制备过程中注意事项	(214)
四、纳米 PP 的性能	(219)
五、汽车用纳米 PP 的研制	(222)
<b>第四节 纳米聚氯乙烯 (PVC)</b>	(226)
一、简介	(226)
二、纳米级 $\text{CaCO}_3$ /PVC	(227)
三、纳米级 $\text{CaCO}_3$ 填充 PVC 糊料	(234)
四、纳米粒子/炭黑/PVC 导电塑料	(238)
五、纳米白泥/聚丙烯酸酯改性 PVC	(243)
<b>第五节 纳米聚苯乙烯 (PS)</b>	(247)
一、简介	(247)
二、纳米级蒙脱土插层改性 PS	(248)
三、纳米 $\text{TiO}_2$ 改性聚苯乙烯废料	(253)
四、纳米 $\text{CaCO}_3$ 在 PS 中分散性表征和规律的研究	(258)
<b>第六节 纳米丙烯酸类塑料</b>	(263)
一、简介	(263)
二、纳米 $\text{SiO}_2$ /PMMA	(264)

## 第六章 纳米工程塑料

第一节 纳米尼龙	(273)
一、简介	(273)
二、制备过程	(274)
三、制备过程中的变量	(278)
四、结构与性能	(281)
五、纳米级凹凸棒土改性尼龙 6	(284)
第二节 纳米蒙脱土/聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	(289)
一、纳米蒙脱土改性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	(289)
二、纳米蒙脱土 (MMT) 改性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) / 聚乙二醇 (PEG) 共聚物	(297)
第三节 纳米粘土/聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)	(304)
一、简介	(304)
二、制备过程	(305)
三、制备过程中的变量	(306)

## 第七章 纳米特种工程塑料

第一节 纳米聚四氟乙烯 (PTFE)	(311)
一、简介	(311)
二、制备过程	(311)
三、测试方法	(312)
四、制备过程中的变量	(312)
第二节 纳米聚酰亚胺 (PI)	(315)
一、纳米 SiO <sub>2</sub> /聚酰亚胺 (PI)	(315)
二、纳米 TiO <sub>2</sub> 改性双马来酰亚胺 (BMI)	(320)
第三节 纳米 SiC 改性聚醚醚酮 (PEEK)	(326)
一、简介	(326)
二、制备过程	(326)

三、纳米 SiC 粒子的作用	(327)
----------------	-------

## 第八章 纳米功能塑料

第一节 纳米半导体粒子改性塑料	(329)
一、简介	(329)
二、制备方法	(330)
三、光电特性与应用	(339)
四、发展	(340)
第二节 纳米导电塑料	(340)
一、纳米聚吡咯 (PPY)	(340)
二、溶胶-凝胶法制备纳米 TiO <sub>2</sub> /聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 导电塑料	(347)
三、电化学组装法制备对-巯基苯胺-聚苯胺纳米有序导 电塑料膜	(351)
第三节 纳米永磁塑料	(354)
一、简介	(354)
二、永磁塑料用纳米磁粉	(354)
第四节 纳米隐身吸波材料	(364)
一、简介	(364)
二、纳米雷达波吸收剂主要类型	(365)
三、纳米吸波材料的制造	(368)
第五节 纳米电磁流变液	(379)
一、简介	(379)
二、纳米复合粒子制备方法	(379)
三、电磁流变液的制备	(382)

## 第九章 纳米纤维增强塑料

第一节 纳米玻璃纤维增强塑料	(386)
一、简介	(386)

二、制备过程 .....	(386)
三、纳米硅基氧化物的性能 .....	(387)
四、预浸料性能 .....	(388)
五、增强塑料单向板性能 .....	(389)
<b>第二节 纳米导电纤维及其增强塑料 .....</b>	<b>(390)</b>
一、简介 .....	(390)
二、制备过程 .....	(390)
三、纳米导电纤维的微观结构 .....	(391)
四、制备过程中的变量 .....	(391)
<b>第三节 纳米级聚丙烯腈碳纤维毡 .....</b>	<b>(394)</b>
一、简介 .....	(394)
二、制备过程 .....	(395)
三、制备过程中的变量 .....	(396)

## 第十章 纳米材料商品牌号及研制和生产厂家

一、中国科学院金属研究所 .....	(403)
二、中国科学院化学研究所 (一) .....	(405)
三、中国科学院上海硅酸盐研究所 .....	(407)
四、南开大学现代光学研究所 .....	(407)
五、中国科学院化工冶金研究所 (一) .....	(408)
六、中国科学院固体物理研究所 .....	(410)
七、中国科学院化学研究所 (二) .....	(412)
八、中国科学院化学研究所 (三) .....	(413)
九、中国科学院化学物理研究所 201 课题组 .....	(414)
十、西北大学化工系纳米粉体材料研究室 .....	(415)
十一、浙江省乐清市超微细化工有限公司 .....	(416)
十二、江苏河海集团泰兴纳米材料厂 .....	(417)
十三、中国科学院化工冶金研究所 (二) .....	(418)
十四、中国科学院化工冶金研究所 (三) .....	(418)

十五、中国科学院化工冶金研究所（四） .....	(420)
十六、冶金部钢铁研究总院粉末冶金研究室 .....	(421)
十七、中科院有机合成工程研究中心等 .....	(424)
十八、山东建材学院材料系、武汉工业大学工力系 .....	(425)
十九、清华大学高分子研究所 .....	(426)
二十、浙江工业大学化工学院、四川大学高分子材料科学 与工程学院、宁波信高股份有限公司 .....	(427)
二十一、南京理工大学材料化学教研室 .....	(427)
二十二、北京化工大学材料科学与工程学院 .....	(429)
二十三、青岛化工学院纳米材料研究所 .....	(430)
二十四、山东正元纳米材料工程公司 .....	(430)
参考文献 .....	(432)

# 第一章 纳米技术与 纳米材料简介

## 第一节 定义与发展史

### 一、定 义

纳米技术是在  $0.1\sim 100\text{nm}$  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,直接操纵电子、原子或分子,研制出人们所希望的、具有特定功能特性的材料与制品。纳米技术涵盖纳米材料、纳米电子和纳米机械等技术。目前可以实现的技术是纳米材料技术。

纳米材料是指颗粒尺寸在纳米量级( $1\sim 100\text{nm}$ )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、表面、界面等学科的交叉学科,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,科学家们把这种材料誉为“21 世纪最有前途的材料”。

### 二、发 展 史

数百万年前,大自然就已制造出优异的纳米复合材料,诸如骨骼、珠母贝壳等。但是,直到最近的 10 年,科学家们才开始认识到

纳米材料具有奇特的性能,并努力探索纳米材料在各方面的应用。

人工制备纳米材料的历史可以追溯到 1000 多年前。我国古代利用燃烧蜡烛的烟雾制成炭黑作为墨的原料以及用于着色的染料,这可能就是最早的纳米颗粒材料;我国古代铜镜表面的防锈层,经检验证实为纳米氧化锡颗粒构成的一层薄膜,这大概是最早的纳米薄膜材料。但当时人们并不知道这是由人的肉眼根本看不到的纳米尺度小颗粒构成的新材料。

人们自觉地把纳米相材料作为研究对象始于 20 世纪 50 年代,西德的 Kanzig 等观察到了  $\text{BaTiO}_3$  中的“极性微区”,并将这一微区取名为 Kanzig(极性)微区。尺寸在  $10\sim 100\text{nm}$  之间。后来前苏联的 G. A. Smolensky 假设复合钙钛矿铁电体中的介电弥散是由于存在“极性微区”导致成分不均引起的。从这种意义上说,纳米相结构早就在铁电陶瓷中存在,并对电性能产生影响,只是当时人们对此还缺乏足够认识。

20 世纪 60 年代,著名的物理学家、诺贝尔物理奖获得者 Richard Feynman 首次提出人工合成纳米粒子的设想;日本人 Ry-oyo Kubo 在对金属纳米粒子研究的基础上提出了纳米久保效应;前西德的 Gleiter 和美国的 R. W. Sigel 等人对纳米粒子的制备和结构与性能作了研究;瑞士的 Veprek 小组从 1968 年开始就对在氢等离子体气氛中,利用化学传输法,制备出将纳米硅晶粒子镶嵌于非晶态硅氢网络中的复合薄膜。20 世纪 70~80 年代初,对纳米微粒结构、形态和特性进行了比较系统的研究,而且用于描述金属微米面附近电子能级状态的久保理论日趋完善,在用量子尺寸效应解释超微粒子的某些特性方面取得成功。

纳米材料作为新材料类别的概念直到 1984 年由西德 Gleiter 教授提出。Gleiter 教授用惰性气体蒸发原位加压法,制备出具有清洁界面的纳米晶体钨、铜、铁等。1967 年美国阿贡实验室的 Sigel 博士也用同样的方法制备出纳米氧化钛多晶体。到目前为止已用这种方法制备的纳米材料达上百种。



用纳米材料与其它基体材料(如树脂、橡胶、陶瓷和金属)制成的纳米复合材料概念,于1988年以后逐渐被人们所接受。由于纳米复合材料种类繁多和纳米相复合粒子所具备的独特性能,一经形成即被世界各国有关人员所关注,并看好其广泛的应用前景。这一研究中又以日、美、德等国开展的研究比较深入、系统和先进。总的说来,目前纳米复合材料可分为三类:第一类0-0复合型,即不同成分、不同相或不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体材料,这种材料通常采用原位压块相转变等方法实现,结构具有纳米非均匀性,也称为聚集型;第二类0-3复合型,即纳米粒子分散在常规三维固体中,另外,介孔固体亦可作为复合母体通过物理或化学方法将纳米粒子填充在介孔中,形成介孔复合的纳米复合材料;第三类0-2复合型,即把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中,它又可分为均匀弥散和非均匀弥散两类,称为纳米复合薄膜材料。有时也把不同材质构成的多层膜如超晶格也称为纳米复合薄膜材料。纳米塑料则属于第二类纳米复合材料之列。这三种纳米复合材料代表了纳米材料技术的三个发展阶段。

第一阶段(20世纪90年代之前)主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能,研究的对象一般局限于单一材料和单相材料(又称为纳米晶或纳米相材料);第二阶段(1994年前)研究的重点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料(如纳米塑料等)。通常将纳米粒子与纳米粒子的复合称为0-0复合,纳米粒子与常规块状材料复合称为0-3复合材料,用纳米材料制备的薄膜称为0-2复合材料;第三阶段(从1994年至今)研究的重点是纳米组装体系、人工组装成纳米结构材料(又称为纳米尺度图案材料)。这种纳米材料内涵是以纳米颗粒及其所组成的纳米丝和管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系和薄膜嵌镶