

聚合物纳米粒子

徐祖顺 易昌凤 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

聚合物纳米粒子

徐祖顺 易昌凤 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

聚合物纳米粒子/徐祖顺, 易昌凤编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 11
ISBN 7-5025-7879-X

I. 聚… II. ①徐…②易… III. 高聚物-纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 133299 号

聚合物纳米粒子

徐祖顺 易昌凤 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 林 丹

责任校对: 周梦华

封面设计: 潘 峰

*

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)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 字数 271 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7879-X

定 价: 35.00 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

前 言

纳米材料 (nano material, 又称为超微颗粒材料) 由纳米粒子组成。纳米粒子 (nano particle, 又称超微颗粒) 一般是指尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 间的粒子, 处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。从通常的关于微观和宏观的观点看, 这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统, 是一种典型的介观系统, 它具有表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等。当人们将宏观物体细分成超微颗粒 (纳米级) 后, 它将显示出许多奇异的特性, 即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质和大块固体时相比将会有显著的不同。

纳米聚合物具有许多既异于原子和分子又异于宏观样品的性质, 在高新科技领域中得到了越来越广泛的应用, 其研究方兴未艾。聚合物纳米粒子是纳米聚合物的重要组成部分, 它具有稳定的形态结构, 可通过选择聚合方式和聚合单体从分子水平上来设计合成和制备, 且易控制其尺寸大小和粒子的均一性, 使之在具有小尺寸效应、表面效应和量子隧道效应的同时, 还具有其他特定功能, 如温度、pH、电场和磁场等响应性。聚合物纳米颗粒材料分子结构的可设计性正日益受到科学工作者的关注, 聚合物纳米粒子制备研究也取得了长足进展。聚合物纳米粒子的制备与应用已渗透到包括化学、生物学、光学、电子学、磁学、机械学、功能材料学等多个领域之中, 其研究工作日益广泛和深入。

聚合物纳米粒子的制备方法主要有乳液聚合法、微乳液聚合法、自组装法、有机合成法、分散共聚法 (大分子单体法)、机械粉碎法、聚合物后分散形成纳米粒子法、相反转技术和模板法

等。这些方法各具显著特点，如微乳液聚合很容易获得聚合物纳米粒子，但需要大量表面活性剂，表面活性剂残留在产品中很难除净，聚合物性能因此而受到很大影响，使其应用受到限制，特别是表面活性剂的存在对纳米粒子在生物体系中的应用十分不利。嵌段共聚物和接枝共聚物在溶液中可以发生自胶束化，从而形成聚合物纳米粒子，这种制备聚合物纳米粒子的方法越来越引起人们的关注。另外，将不同功能性组分组合到聚合物纳米粒子中，将赋予纳米粒子特殊的功能，并具有特殊的应用前景，因此聚合物纳米粒子功能化也越来越受到瞩目。

本书在参考了大量国内外文献、著作的基础上，全面介绍了聚合物纳米粒子的制备方法、技术及应用。本书适合从事纳米材料及技术、高分子材料、高分子化学等行业相关人员参考，也可供相关研究领域的科研人员、相关专业的大学师生以及科学爱好者阅读。

全书由徐祖顺、易昌凤编著。另外，参加编写工作的还有邓字巍、沈艳华、朱严谨、周枝群。

本书编写过程中参阅了许多专家、教授、科技人员的专著、论文，在此向各位同仁表示诚挚的谢意。

聚合物纳米粒子制备技术的研究发展迅速，制备方法日新月异，文献资料浩如烟海，难以全面收集并一一注明。由于编者水平和实际经验有限，书中疏漏在所难免，恳请广大同仁和读者批评指正！

编著者

2006年1月于湖北大学

内 容 提 要

本书作者根据多年的工作经验并结合国内外最新研究成果，在概述聚合物纳米粒子及其制备方法的基础上，详细介绍了乳液聚合、微乳液聚合、有机合成法、两亲共聚物自组合法等制备聚合物纳米粒子的技术原理和方法，同时介绍了辐射聚合、模板法聚合、聚合物后分散法等其他制备方法。本书还对聚合物纳米粒子的形态结构及性质，在生物医学、光电磁领域以及其他应用领域中的应用也进行了介绍。

本书文献丰富，内容新颖，技术先进，兼顾科学性与实用性。适合从事纳米材料及技术、高分子材料、高分子化学等行业相关人员参考，可供相关研究领域的科研人员、科学爱好者阅读，也可作为高等院校有关专业的研究生、本科生教学参考书。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 纳米尺寸材料概念	1
1.2 纳米尺寸材料的一般制备法	4
1.2.1 纳米颗粒	4
1.2.2 纳米物质的制备方法	6
1.3 纳米粒子的种类及存在状态	13
1.3.1 纳米物质的种类	13
1.3.2 纳米颗粒的存在状态	14
1.4 聚合物纳米粒子制备进展	15
1.4.1 乳液聚合法	17
1.4.2 微乳液聚合	18
1.4.3 自组装法	19
1.4.4 树形聚合物	20
1.4.5 分散共聚法(大分子单体法)	21
1.4.6 机械粉碎	22
1.4.7 聚合物后分散形成的纳米粒子	22
1.4.8 相反转技术	23
1.4.9 模板法	24
1.4.10 其他	25
参考文献	25
第 2 章 乳液聚合制备聚合物纳米粒子	28
2.1 乳液聚合概述	28
2.1.1 乳液聚合的主要组分	28

2.1.2	乳液聚合机理	36
2.1.3	乳液聚合动力学	40
2.1.4	乳液聚合的特点	41
2.2	聚合物纳米乳胶粒制备方法	42
2.2.1	常规乳液聚合法	43
2.2.2	种子乳液聚合法	45
2.2.3	无皂乳液聚合法	47
2.2.4	分散聚合法	51
2.2.5	辐射乳液聚合法	52
2.2.6	细乳液聚合制备聚合物纳米粒子	52
2.3	聚合物纳米乳胶粒制备的影响因素	54
2.3.1	单体	55
2.3.2	乳化剂	55
2.3.3	引发剂	56
2.3.4	温度	57
2.3.5	其他因素	57
	参考文献	59

第3章	微乳液聚合制备聚合物纳米粒子	62
3.1	微乳液聚合概述	62
3.1.1	微乳液的性质、特点	64
3.1.2	微乳液聚合与常规乳液聚合的比较	65
3.1.3	微乳液聚合产物的特性及应用	67
3.2	O/W 型微乳液聚合	70
3.2.1	O/W 型微乳液聚合简介	70
3.2.2	O/W 型微乳液聚合的特点	71
3.2.3	O/W 型微乳液的聚合机理	73
3.2.4	O/W 型微乳液的聚合动力学	77
3.2.5	O/W 型微乳液合成纳米材料	79
3.3	W/O 型微乳液聚合	83

3.3.1	W/O 型微乳液聚合简介	83
3.3.2	W/O 型微乳液聚合的特点	86
3.3.3	W/O 型微乳液聚合的机理	88
3.3.4	W/O 型微乳液的动力学	90
3.3.5	利用 W/O 型微乳液合成聚合物纳米粒子	91
3.4	微乳液聚合的技术特点	94
3.4.1	微乳液形成的稳定理论	94
3.4.2	微乳液聚合的机理	96
3.4.3	微乳液的选择标准	100
3.4.4	微乳液聚合技术特点	110
3.5	微乳液聚合基本工艺流程	112
3.5.1	乳化过程	112
3.5.2	引发过程	114
3.5.3	制备工艺	116
3.6	聚合物纳米乳胶粒制备的影响因素	118
3.6.1	单体	119
3.6.2	乳化剂	122
3.6.3	引发剂	129
3.6.4	温度	135
3.6.5	剪切速率	137
	参考文献	138
第 4 章	有机合成法制备纳米粒子	144
4.1	树形聚合物	144
4.1.1	树形聚合物的组成和结构特点	146
4.1.2	分析与表征技术	148
4.1.3	树形大分子合成的基本方法	149
4.1.4	合成的基本反应	157
4.1.5	树形大分子性质	168
4.1.6	存在的问题	170

4.2 富勒烯	174
4.2.1 石墨激光气化法	175
4.2.2 石墨电弧放电法	175
4.2.3 利用太阳能加热石墨法	176
4.2.4 石墨高频电炉加热蒸发法	176
4.2.5 苯火焰燃烧法	176
4.2.6 有机合成法	177
参考文献	180
第5章 两亲共聚物自组装制备聚合物纳米粒子	185
5.1 两亲聚合物	185
5.2 两亲聚合物的制备	185
5.2.1 嵌段共聚物的制备	185
5.2.2 接枝共聚物的制备	188
5.2.3 梳形聚合物的制备	192
5.2.4 两亲性聚酯的制备	192
5.3 两亲聚合物溶液性质的研究	193
5.3.1 两亲聚合物的溶液行为	193
5.3.2 嵌段共聚物溶液性质的研究	195
5.3.3 接枝共聚物溶液性质的研究	197
5.3.4 聚酯类两亲聚合物溶液性质的研究	199
5.3.5 梳形聚合物溶液性质	200
5.4 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物胶束化	201
5.4.1 临界胶束浓度和临界胶束温度	202
5.4.2 胶束的聚集数、大小和结构	204
5.4.3 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物胶束的形成机理	205
5.5 嵌段共聚物的胶束化	206
5.5.1 共聚物的胶束化	206
5.5.2 胶束的结构	209
5.5.3 嵌段共聚物胶束化的研究	214

5.6	两亲接枝共聚物胶束化的研究	223
5.6.1	核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$) 的研究	223
5.6.2	透射电子显微镜 (TEM) 的研究	225
5.6.3	激光光散射的研究	226
5.7	高分子胶束化的新途径及胶束的结构演化	230
5.7.1	“经典”的高分子胶束	230
5.7.2	高分子胶束化的各种新途径	231
5.8	聚合物溶液自组装胶束的研究进展	236
5.8.1	无交联胶束	237
5.8.2	核交联胶束	239
5.8.3	壳交联胶束	240
5.8.4	可降解胶束	241
5.8.5	核与壳间以非共价键连接的胶束	242
	参考文献	243
第6章	聚合物纳米粒子其他制备方法	251
6.1	辐射乳液聚合法	251
6.1.1	γ 射线辐射乳液聚合	251
6.1.2	微波辐射乳液聚合	257
6.1.3	超声波辐射乳液聚合	260
6.2	模板法制备纳米粒子	268
6.2.1	核-壳型复合结构纳米粒子的制备	268
6.2.2	空心聚合物纳米微球的制备	270
	参考文献	277
第7章	聚合物纳米粒子的形态结构及性质	281
7.1	聚合物纳米粒子的形态结构	281
7.2	聚合物纳米粒子性质	285
7.2.1	高比表面积	285
7.2.2	量子尺寸效应	285

7.2.3 聚合物纳米粒子特性	287
7.2.4 聚合物纳米粒子表面性质	288
参考文献	290
第 8 章 聚合物纳米粒子在生物医学领域中的应用	293
8.1 聚合物纳米粒子在生物领域中的应用	295
8.1.1 基因输送的纳米载体	295
8.1.2 蛋白质的纳米载体	298
8.2 纳米粒子在医学领域的应用	301
8.2.1 医用纳米材料	301
8.2.2 疾病诊断试剂	302
8.2.3 给药纳米粒子	306
参考文献	312
第 9 章 聚合物纳米粒子在光电磁领域中的应用	315
9.1 纳米光材料	315
9.2 纳米电子学	319
9.3 纳米磁性材料	322
参考文献	325
第 10 章 聚合物纳米粒子在其他领域中的应用	327
10.1 航天领域	327
10.2 能源领域	328
10.3 材料保护等其他领域	332
参考文献	333

第 1 章 概 述

1.1 纳米尺寸材料概念

1981 年 IBM 公司苏黎世研究所的 G. Bining 和 H. Rohrer 发明扫描隧道显微镜后,便诞生了一门以 $0.1\sim 100\text{nm}$ 尺度为研究对象的前沿科学——纳米科学技术 (nanoscale science and technology)。纳米技术的发展为机械学、材料学、物理学、化学、生物学、仿生学等学科的交叉发展提供了新的机遇。纳米科技是在 $0.1\sim 100\text{nm}$ 尺度之间研究和应用原子和分子运动的规律和相互作用。这里纳米的内涵不仅是空间尺寸,而且是新的思维方式、独特的思路。这种在纳米尺寸上的科学工程技术,导致了纳米机械学、纳米材料、纳米电子学、纳米化学、纳米工程、纳米生物学等纳米技术 (nanotechnology),它将影响本世纪技术的未来发展,并给人类社会带来巨大的效益和挑战。它的发展潜力不可估量,甚至会超过计算机或基因学,成为 21 世纪的关键技术^[1,2]。

自从 1984 年德国科学家 Gleiter 等首次用惰性气体凝聚法成功地制得铁纳米微粒以来,纳米材料的制备、性能和应用等各方面的研究取得了重大进展,其中纳米材料制备方法的研究仍是十分重要的研究领域。

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。

在自然界里，纳米科学实际上早已存在。比如，动植物按最微组合来说，也可以认为就是这些纳米材料所组成的“纳米机器”的组合体。这些纳米机器中最为人熟知的就是蛋白质、核糖核酸（DNA）以及辅助细胞再生修复和辅助制造蛋白质的酶，在坚硬的动物牙齿的外表面排列着纳米尺寸的微晶。考古学家已观察到几千年前所制备的古铜器、瓷器表面之所以至今完好无缺并且仍光彩夺目，正是由于这些表面均由纳米级的微粒所组成。

由于纳米科学与技术具有十分广阔的发展前景，一些国家纷纷制定相关战略或计划，投入巨资抢占纳米科学与技术战略高地。为此，我们首先了解纳米的相关概念。

（1）纳米

所谓“纳米”是英文 nanometer 的译名，简写为 nm，实际上是一种几何尺寸的度量单位。 $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ，约比人的头发小 1000 倍。

（2）纳米结构

纳米结构可以定义为：至少一维尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 区域内的结构^[3]。纳米结构包括纳米粒子、纳米层、纳米管、纳米棒、纳米须、纳米晶、纳米非晶、纳米簇、纳米机器、纳米装置等。人们通常也将这些纳米结构形象地称之为纳米构筑单元，如果这些构筑单元具有某一方面的特定功能，也称之为纳米功能单元。人们可以按照宏观世界的思维方式来想象纳米结构，比如纳米构筑单元可以理解为构筑一块大厦的砖块。然而，其行为特征却不能按照经典的思维方式去理解。

（3）纳米材料

纳米材料是纳米科学技术的重要组成部分。德国科学家 Gleiter 在 1981 年首次提出了纳米材料的概念^[4]，纳米材料是指晶粒或颗粒尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 数量级（ $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ）的超细材料。常规材料的晶粒或颗粒尺寸在 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 的数量级。微米材料的晶粒或颗粒尺寸在 $1\mu\text{m}$ 的数量级，亚微米材料的晶粒或颗粒尺寸在 100nm 的数量级，严格意义的纳米材料的晶粒或颗

粒尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 的数量级,而广义的纳米材料则包括了亚微米材料。由于纳米的晶粒或颗粒尺寸所产生的特殊效应使得纳米材料的性能发生突变而得到一些优异的性能或功能,因而研制纳米材料以及应用纳米材料的纳米技术引起了整个科学和工程界的广泛重视,使之成为新世纪最具发展前景的新材料与新技术。

纳米材料包括纳米颗粒材料、纳米晶粒材料、纳米复合材料^[5,6]。而按纳米结构被约束的空间维数,则可将纳米材料分为:①零维的纳米颗粒材料;②一维纤维纳米材料,两个方向的尺寸为纳米尺度,长度显著大于直径,如碳纳米管;③二维层状纳米材料,仅厚度方向为纳米尺度,长度和宽度尺寸显著大于厚度,亦称膜材料。

纳米材料以及相应发展起来的纳米技术被公认为是 21 世纪最有前途的研究和发展领域。随着纳米技术的发展,人们将能够从原子尺度、分子尺度设计新材料,开发具有各种优异性能的新材料和新产品。

(4) 纳米科学

那么什么叫纳米科学呢?纳米科学是在 20 世纪 80 年代诞生并正在日益蓬勃发展起来的一门高新科学。它的主要内涵指的是人们在纳米尺寸范围内认识自然和改造自然,也就是说人们可通过直接操纵和安排原子或分子而创造出新物质的一门学科。它的出现标志着人类改造自然的能力已深入到原子或分子之间的领域内,标志着人类科学技术已进入到一个新的时代——纳米时代,纳米科学已成为 21 世纪的主导科技之一^[2,6,7]。

(5) 纳米技术

所谓纳米技术就是人们在纳米尺度的空间内,认识自然,改造自然,进行知识创新的新技术,或者说是在纳米科学的基础上获得纳米材料和物质及其在各个领域的应用技术。人们认识和掌握纳米科学与技术,将会给人类带来奇迹般的成就。科学家认为:如果人们能在原子尺寸范围内控制和操纵原子或分子来制造

出所谓的“纳米机器”，将会给人类带来数不尽的新产品、新工艺、新技术和很多人们意想不到的人间奇迹。

纳米技术包括纳米材料学、纳米机械加工学、纳米电子学、纳米生物学、纳米化学、纳米物理学和纳米测量学等若干领域。

纳米科学研究所涉及范围非常广泛，因而纳米技术种类繁多，纳米技术的定义也随国家和研究者而异。王琪等^[3]认为，纳米技术是指形成纳米材料和纳米装置的技术，包括形成纳米构筑单元和纳米构筑单元按一定方式组成宏观纳米材料的技术，如分散技术、成型加工技术等。纳米技术可以分为三个层次。第一层次为分子（原子）纳米技术，是指从分子（原子）出发，使分子（原子）在纳米尺度空间范围内呈有序的重复排列进而形成内部有序的纳米结构的技术。STM、AFM、自组装就是这种技术。将能控制纳米结构的形态和均匀性的技术称为第二层次的纳米技术。用一个确切的名词来定义它十分困难。如溶胶-凝胶、微乳液等未注意到分子本身在纳米尺度的构筑单元内的有序的排列，只是形成具有一定规则的纳米结构形态。将能形成纳米尺度的结构，但却不能控制纳米结构内分子或原子的有序度，也不能控制纳米结构本身的形态和均匀性的纳米技术称为第三层次的纳米技术。

每种纳米技术都有其优缺点，例如，STM、AFM 纳米技术能够实现纳米结构内分子的有序排列，但目前造价较高且费时。通过化学的或生物的自组装比较便宜，但它局限于一些特殊的分子。粉碎法虽然比较原始，形成的纳米结构形态和均匀度比较复杂，但产量大，过程简单。

1.2 纳米尺寸材料的一般制备法

1.2.1 纳米颗粒^[8]

通常，人们把眼睛可看到的物质体系称为宏观体系，把理论

研究中所接触到的原子、分子体系称为微观体系。然而，在宏观体系与微观体系之间还存在着物质颗粒，于是有人定义其为介观体系。

介观体系虽然存在于自然界中，但是现在人们主要是用人工方法将宏观物质粉碎成纳米物质颗粒或将原子、分子合成为具有全新特性的颗粒，人们称其为超微颗粒或超微粒子，在化学工程领域常将超微颗粒叫做超微粉末。虽然叫法虽不同，但指的都是纳米颗粒，显然超微颗粒是肉眼和一般显微镜看不到的微小粒子，需用高倍电子显微镜进行观测。图 1-1 是曹茂盛^[9]给出的各种颗粒的粒径范围分布图。

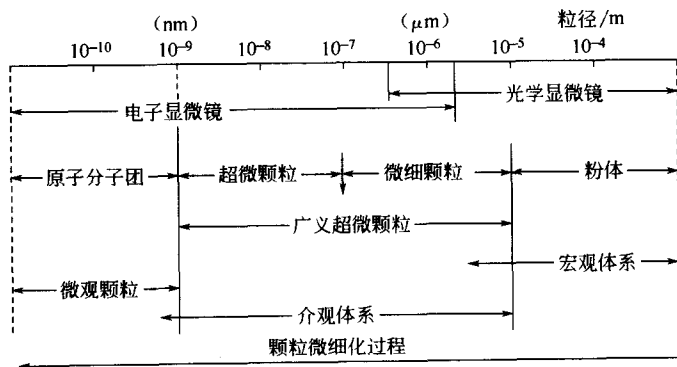


图 1-1 各种颗粒的粒径范围分布

应该指出的是：物质颗粒究竟是纳米颗粒，还是普通粉体颗粒，仅从其尺寸大小来定义并不十分充分。还应该从颗粒表面与体积内所含原子的分布以及颗粒表面积变化加以定义，“物质颗粒体积效应和表面效应两者之一发生显著变化，或者两变化都显著出现的颗粒称之为纳米颗粒”。从颗粒所含原子数方面考虑，在 1~100nm 之间的颗粒，其含有原子的范围应该是 $10^3 \sim 10^5$ 个。

迄今为止，纳米尺寸材料的制备技术主要有两条不同的途径：一条是传统的由大到小的“由上至下”（top-down）的途径；