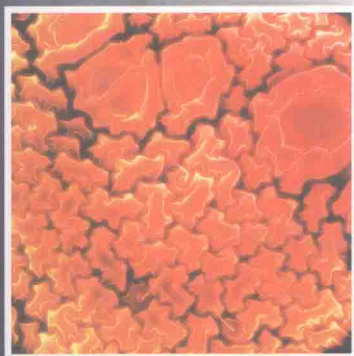


奈米研究
與應用系列

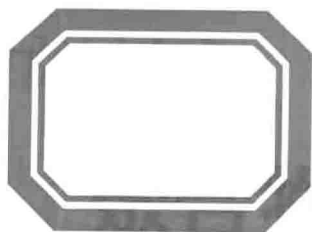


聚合物/層狀矽酸鹽奈米複合材料

PLS Nano Composite Materials



漆宗能 尚文宇 著
陳憲偉 校訂



P / 層狀矽酸鹽 奈米複合材料

Polymer/Layered Silicate (PLS) Nanocomposites

漆宗能 尚文字 著

陳憲偉 校訂

國立交通大學應用化學所博士

五南圖書出版公司 印行

出版聲明

作品版權(2002.9)歸化學工業出版社所有，特此聲明，保留一切權利。繁體中文版的版權(2004.5)歸五南圖書股份有限公司所有，保留一切權利。未經出版人書面許可，不得翻印或以任何形式或方法使用本書中的任何內容或圖片版權所有。

國家圖書館出版品預行編目資料

聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料
／漆宗能，尚文字著．-- 初版．--
臺北市：五南，2004[民 93]
面；公分．-- (含參考書目及索引)

ISBN 957-11-3508-9 (平裝)

1.奈米技術

440.7

93000109

5E14

Polymer/Layered Silicate (PLS) Nanocomposites

聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料

作 者 漆宗能 尚文字

校 訂 陳憲偉

文字編輯 陳佩芬

出版者 五南圖書出版股份有限公司
發行人 楊榮川

地 址：台北市大安區 106
和平東路二段 339 號 4 樓

電 話：(02)27055066 (代表號)

傳 真：(02)27066100

劃 撥：0106895-3

網 址：<http://www.wunan.com.tw>

電子郵件：wunan@wunan.com.tw

顧 問 財團法人資訊工業策進會科技法律中心

版 刷 2004 年 5 月 初版一刷

定 價 620 元

版權所有・請予尊重

出版者的話

奈米科技 (Nanotechnology) 是 20 世紀 80 年代末、90 年代初逐漸發展起來的新興學科領域。它的快速發展將在 21 世紀，使幾乎所有的工業領域產生變化。科技工作者在奈米科技研究方面已經取得了重要的進展。

在知識創新的環境下，為滿足讀者對新知識、新技術的需求，我們規劃了一套《奈米研究與應用系列》叢書。目前該系列叢書包括如下：

奈米時代 (Nano Times)

奈米材料 (Nano Materials)

聚合物/層狀矽酸鹽奈米複合材料 (PLS Nano Composite Materials)

奈米建材 (Nano Building Material)

奈米陶瓷 (Nano Ceramics)

奈米粉體合成技術與應用 (Nano Powder Synthesis Technology and Application)

奈米纖維 (Nano Fiber)

奈米金屬 (Nano Metal)

奈米複合材料 (Nano Composite Material)

奈米催化技術 (Nano Catalytic Technology)

奈米製造技術 (Nano Fabrication Technology)

奈米碳管 (Carbon Nanotubes)

聚合物—無機奈米複合材料 (Polymer-nano Inorganic Composite Material)

奈米材料化學 (Nano Material Chemistry)

奈米材料技術 (Nano Material Technology)

奈米光觸媒 (Nano Photocatalyst)

微米/奈米尺度傳熱學 (Micro / Nano Scale Heat Transfer)

2 出版者的話

對此系列叢書，我們秉持著出版人的堅持，會持續不斷的更新和增加新的書種。

希望本系列叢書對於從事新技術研發和奈米材料研究的科技人員有所幫助。

奈米 (Nanometer, nm) 是長度單位, 1nm 等於 10^{-9}m 。大家熟知的原子尺度是埃 (Angstrom, Å), 1nm 等於 10Å 。奈米複合材料 (Nanocomposite) 是指複合材料中分散相尺度至少有一維小於 100nm 的複合材料, 不僅如此, 奈米複合材料的性能在某些方面比一般複合材料有質的差異。聚合物奈米複合材料是以有機聚合物為基質, 無機奈米填料為分散相的有機-無機奈米複合材料, 由於奈米無機分散相巨大的比表面和有機-無機相的強界面, 聚合物奈米複合材料又稱為有機-無機雜化材料。

本書向讀者介紹了當前在聚合物材料領域中, 無論是在基礎研究或工業開發都十分活躍的聚合物/層狀矽酸鹽 (Polymer/Layered Silicate, PLS) 奈米複合材料。

導 論

1

第一篇 基 礎 篇

第 1 章 插層複合綜述

9

1.1	層狀矽酸鹽的結構特徵及其插層劑的選擇	11
1.2	聚合物／層狀矽酸鹽（PLS）奈米複合材料的製備 及其性能	15
1.2.1	插層機制和有機黏土的結構	15
1.2.2	蒙脫土片層間距的測試方法	18
1.2.3	PLS 奈米複合材料的製備方法	22
1.2.4	PLS 奈米複合材料的種類	25
1.2.5	PLS 奈米複合材料的物理力學性能	27
1.3	PLS 奈米複合材料的研究現狀	34
1.4	PLS 奈米複合材料的應用前景展望	37
	參考文獻	38

第 2 章 插層過程理論分析 43

2.1 插層過程的熱力學分析	44
2.1.1 大分子熔體直接插層	46
2.1.2 大分子溶液直接插層	47
2.1.3 單體熔融插層原位聚合	49
2.1.4 單體溶液插層原位溶液聚合	51
2.2 插層過程的平均場理論	53
2.3 插層過程的動力學分析	56
參考文獻	59

第 3 章 聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料的結構模型 63

3.1 PLS 奈米複合材料的奈米尺度形貌特徵	65
3.1.1 理論模型	65
3.1.2 穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察	69
3.1.3 PLS 奈米複合材料結構的基本分類	72
3.2 廣角 X 射線繞射	74
3.3 小角 X 射線散射和中子散射	76
3.3.1 層狀矽酸鹽片層的分散狀態	76
3.3.2 PLS 奈米複合材料中聚合物分子鏈的結構特點	78
3.4 PLS 奈米複合材料的相結構模型	82
3.5 PLS 奈米複合材料的受限聚合物模型與其巨觀行為	86
參考文獻	89

第 4 章 聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料基本形態的數值模擬 91

4.1	PLS 奈米複合材料數值計算的模型	93
4.1.1	單個聚合物複合材料分散相的基本形態結構及其特徵	94
4.1.2	聚合物複合材料分散相形態參數間的關係	97
4.1.3	聚合物複合材料分散相形態參數與力學性能的關係	101
4.2	PLS 奈米複合材料基本形態的數值模擬	107
4.2.1	PLS 奈米複合材料形態的特性參數	109
4.2.2	電腦模擬實驗過程	110
4.2.3	PLS 奈米複合材料微觀形態的數值模擬結果	112
	參考文獻	118

第 5 章 聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料的阻燃性能 123

5.1	PLS 奈米複合材料的阻燃機制	126
5.2	PLS 奈米複合材料的阻燃效果實例	128
5.2.1	PLS 奈米複合材料與膨脹型阻燃劑	129
5.2.2	PLS 奈米複合材料與鹵族阻燃劑	131
5.2.3	PE／層狀矽酸鹽奈米複合材料與傳統阻燃劑	133
5.2.4	PLS 奈米複合材料與三聚氰胺	136
5.3	PLS 奈米複合材料阻燃體系總結	138
	參考文獻	140

第二篇 應 用 篇

第 6 章 聚醯胺／層狀矽酸鹽奈米複合材料 143

6.1	有機黏土的製備	144
6.1.1	黏土的表面電荷密度	144
6.1.2	幾種主要的插層劑	145
6.2	原位聚合製備 PA6／層狀矽酸鹽奈米複合材料	149
6.2.1	利用合成黏土製備 PA6／黏土奈米複合材料	150
6.2.2	利用天然黏土製備 PA6／黏土奈米複合材料	157
6.2.3	PA6／層狀矽酸鹽奈米複合材料的性能	161
6.2.4	PA6／黏土奈米複合材料的應用	168
6.3	熔融插層製備 PA6／層狀矽酸鹽奈米複合材料	170
6.3.1	大分子熔體直接插層的製備方法	170
6.3.2	PA6／層狀矽酸鹽奈米複合材料的結構和性能	171
6.3.3	PA6／層狀矽酸鹽奈米複合材料的應用	181
6.4	商品尼龍／黏土奈米複合材料的性能	181
	參考文獻	185

第 7 章 熱塑性聚酯／層狀矽酸鹽奈米複合材料 187

7.1	原位聚合製備 PET／黏土奈米複合材料	189
7.2	熔體插層製備 PET／黏土奈米複合材料	193

7.3	利用聚酯低聚物插層製備 PET / 黏土奈米複合材料	195
7.4	PET / 黏土奈米複合材料的性能	199
7.4.1	氣液阻隔性能	200
7.4.2	結晶性能	202
7.4.3	力學性能	203
7.5	PET / 黏土奈米複合材料的應用	204
	參考文獻	206

第 8 章 聚丙烯 / 層狀矽酸鹽奈米複合材料 207

8.1	插層聚合法製備 PP / 層狀矽酸鹽奈米複合材料	209
8.1.1	聚合填充技術	209
8.1.2	製程技術	214
8.1.3	PP / 蒙脫土奈米複合材料的性能	216
8.2	熔融插層製備 PP / 層狀矽酸鹽奈米複合材料	224
8.2.1	聚丙烯的化學改質	225
8.2.2	PP 與蒙脫土間相容劑的選擇	226
8.2.3	改進的熔融插層方法	228
8.3	溶液插層製備 PP / 層狀矽酸鹽奈米複合材料	237
	參考文獻	240

第 9 章 超高分子量聚乙烯 / 層狀矽酸鹽奈米複合材料及其流變行為與磨損性能 245

9.1	UHMWPE / 高嶺土奈米複合材料的製備	247
-----	-----------------------	-----

6 目 錄

9.2	UHMWPE / 高嶺土奈米複合材料的流變行為	249
9.2.1	UHMWPE / 高嶺土奈米複合材料的穩態流變性質	250
9.2.2	UHMWPE / 高嶺土複合材料動態流變性能的研究	253
9.2.3	UHMWPE / 高嶺土奈米複合材料熔體 穩態流變性與動態流變性	256
9.3	UHMWPE / 高嶺土奈米複合材料的摩擦磨損性能	258
9.3.1	UHMWPE / 高嶺土複合材料的製備及測試方法	259
9.3.2	UHMWPE / 高嶺土複合材料的摩擦係數	260
9.3.3	複合材料的磨損性能	263
9.3.4	UHMWPE / 高嶺土複合材料的磨損機制	267
9.3.5	磨損性能與綜合力學性能的相關性	270
	參考文獻	272

第 10 章 具有特殊性能的聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料 275

10.1	PS / 蒙脫土奈米複合材料的製備與性能	276
10.1.1	PS / 蒙脫土奈米複合材料的製備	277
10.1.2	PS / 蒙脫土奈米複合材料的微觀結構	278
10.1.3	PS / 蒙脫土奈米複合材料的紅外線光譜研究	281
10.1.4	熱性能	282
10.1.5	DSC 分析	283
10.2	PS / 蒙脫土奈米複合材料的剪切誘導有序結構	284
10.2.1	有序結構樣品的製備	285
10.2.2	室溫 WAXD 研究	285

10.2.3	偏光顯微鏡觀察	286
10.2.4	TEM 觀察	288
10.3	PS / 蒙脫土奈米複合材料的自組裝現象	290
10.4	PS / 蒙脫土奈米複合材料的紅外二向色性研究	293
10.5	低分子液晶 / 蒙脫土奈米複合材料的電控記憶效應	296
10.6	聚苯胺 / 蒙脫土奈米複合材料的導電各向異性	299
10.6.1	聚苯胺 / 蒙脫土奈米複合材料的製備 與聚合技術特點	300
10.6.2	聚苯胺 / 蒙脫土奈米複合材料的性能	304
10.7	烷基銨鹽在層狀矽酸鹽奈米受限空間中的液晶行為	308
	參考文獻	312

第 11 章 熱固性塑料 / 層狀矽酸鹽奈米複合材料 315

11.1	環氧樹脂 / 層狀矽酸鹽奈米複合材料的製備	317
11.2	環氧樹脂 / 層狀矽酸鹽奈米複合材料的性能	323
11.2.1	拉伸性能	323
11.2.2	壓縮性能	325
11.2.3	動態力學性能	326
11.2.4	尺寸穩定性	327
11.2.5	耐熱性	328
11.3	酚醛樹脂 / 層狀矽酸鹽奈米複合材料	329
11.3.1	酸化蒙脫土的製備	329
11.3.2	酚醛 / 蒙脫土奈米複合材料的製備	330
11.3.3	Novolac / 蒙脫土奈米複合材料的結構特性	330

8 目 錄

11.3.4	反應機制	331
11.4	聚萘並噁嗪／蒙脫土奈米複合材料	333
11.4.1	聚萘並噁嗪／蒙脫土奈米複合材料的製備	333
11.4.2	結構和性能特徵	333
	參考文獻	336
 第 12 章 橡膠／層狀矽酸鹽奈米複合材料		337
12.1	聚氨酯／層狀矽酸鹽奈米複合材料	338
12.1.1	PU／蒙脫土奈米複合材料的製備	339
12.1.2	PU／蒙脫土奈米複合材料的性能	341
12.2	矽橡膠／層狀矽酸鹽奈米複合材料	348
12.2.1	矽橡膠／蒙脫土奈米複合材料的製備	349
12.2.2	矽橡膠／蒙脫土奈米複合材料的性能	350
12.3	丁腈橡膠／層狀矽酸鹽奈米複合材料	356
	參考文獻	361
 附錄一 中國發明專利選錄		363
 附錄二 世界聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料的 專利索引		395
 索 引		455



導 論

2 聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料

奈米 (Nanometer, nm) 是長度單位, 1nm 等於 10^{-9}m 。大家所熟悉的原子尺度是埃 (Angstrom, Å), 1nm 等於 10Å。奈米複合材料 (Nanocomposite) 是指複合材料中分散相尺度至少有一維小於 100nm 的複合材料, 不僅如此, 奈米複合材料的性能在某些方面比一般複合材料有質的差別。聚合物奈米複合材料是以有機聚合物為基材, 無機奈米填料為分散相的有機-無機奈米複合材料, 由於奈米無機分散相巨大的比表面積和有機無機相的強界面, 聚合物奈米複合材料又稱為有機-無機混成材料。

本書要向讀者介紹的是目前在聚合物材料領域中, 無論是基礎研究或工業開發都十分活躍的聚合物／層狀矽酸鹽 (Polymer / Layered Silicate, PLS) 奈米複合材料。最有應用價值的層狀矽酸鹽是蒙脫土 (Montmorillonite, MMT), 它是屬於膨潤土一類的天然黏土, 故聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料又被稱為聚合物／黏土奈米複合材料 (Polymer / Clay Nanocomposite, 參見英國《自然》雜誌: *Paul Calvert. Nature. vol. 383. 26: 26, 1996*)。

聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料在製備方法、結構、性能及應用方面優於一般的聚合物材料, 已成為當今聚合物材料基礎研究和開發應用的熱點, 某些材料已經從實驗室走向工業化產品。綜合起來, 聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料有以下特點:

(1) 經濟實用的製備技術

聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料中用作奈米無機相材料的蒙脫土 (MMT), 是中國大陸豐產的一類天然黏土礦物, 是一種層狀矽酸鹽。其結構片層是奈米尺度, 包含有三層, 在兩層矽氧四面體中間夾含一層鋁氧八面體, 層之間則共用氧原子以共價鍵連接, 結合極為牢固。整個結構片層厚約 1nm, 長寬約 100nm, 由於鋁氧

八面體亞層中的部分鋁原子被低價原子取代，片層帶有負電荷。過剩的負電荷靠游離於層間的 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等陽離子平衡，因此容易與烷基四銨鹽或其他有機陽離子進行離子交換反應生成有機化蒙脫土，交換後的蒙脫土呈親油性，並且增大了層間的距離。有機蒙脫土能進一步與單體或聚合物進行熔體作用，在單體聚合或聚合物熔體混合的過程中可使蒙脫土剝離成為奈米尺度的結構片層，均勻分散到聚合物主體中，從而形成聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料。這種插層複合技術是傳統工藝基礎的科技革新，不需要高昂的設備投資且製備簡單、操作方便、環保等優點使其容易實現工業化生產。

(2) 優異的物理力學性能

插層複合技術能夠實現有機物主體與無機物分散相在奈米尺度上的複合，所得的聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料能夠將無機物的剛性、尺寸穩定性和熱穩定性與聚合物的韌性、可加工性及介電性完美地結合起來。PLS 奈米複合材料中含蒙脫土量較少，一般在 10%（質量）以下（通常僅為 3%~5%），但其剛性、強度、耐熱性等性能與一般玻纖或礦物填充增強複合材料（填充量 30% 左右甚至更高）相當，因而相對密度較低，比強度和比模數高而又不損失其衝擊強度，能夠有效地降低成品質（重）量而方便運輸。同時，由於奈米粒子尺寸小於可見光波長，聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料具有高的光澤和良好的透明度。

由於聚合物主體與蒙脫土片層的良好結合，透過控制奈米矽酸鹽片層的平面取向可使聚合物／層狀矽酸鹽奈米複合材料製品表現出良好的氣體（包括水蒸氣）阻隔性。例如，尼龍 6 奈米複合材料（含蒙脫土 2%）的氧氣穿透率與純的尼龍 6 相比降低了一半，水蒸氣的穿