

纳米塑料

——聚合物/纳米无机物复合材料
研制、应用与进展

■ 黄锐 王旭 李忠明 编著 黄锐 主审



中国轻工业出版社

纳 米 塑 料

——聚合物 / 纳米无机物复合
材料研制、应用与进展

黄 锐 王 旭 李忠明 编著
黄 锐 主审

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

纳米塑料/黄锐,王旭,李忠明编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2002. 1

ISBN 7-5019-3493-2

I. 纳… II. ①黄…②王…③李… III. 纳米材料: 塑料-文集 IV. TQ324.9-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 087692 号

责任编辑: 赵红玉 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云
版式设计: 刘 静 责任校对: 燕 杰 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 1 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 21.75

字 数: 522 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-3493-2/TB·036

定 价: 43.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

目 录

第一章 概论	黄锐(1)
第二章 聚合物/纳米无机物复合材料的研究进展	(10)
1 纳米塑料	漆宗能、张世民、马永梅(10)
2 聚合物/无机纳米粒子复合材料研究进展	徐伟平、黄锐(13)
3 纳米材料研究在我国的进展	古宏晨、徐华蕊(20)
4 无机纳米粒子填充聚合物的研究进展	罗忠富、黄锐(24)
5 聚合物基纳米复合材料的研究进展	王旭、黄锐、濮阳楠(30)
6 有机-无机混杂纳米材料	章永化、龚克成(38)
7 聚合物/粘土纳米复合体系	陈国华、李明春、姚康德(42)
8 杂化材料的制备、性能及应用	李旭华、袁莽龙、王得宁、应圣康(48)
9 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展	陈光明、李强、漆宗能等(57)
10 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用	王新宇、漆宗能、王佛松(68)
11 聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究	乔放、李强、漆宗能、王佛松(75)
12 环氧树脂基纳米复合材料研究进展	郑亚萍、宁荣昌、乔生儒(86)
13 纳米填充母粒制备技术	官建国、龚荣洲(89)
第三章 纳米无机物粒子的制备和性能表征	(94)
14 超微颗粒的物理特性	都有为(94)
15 纳米材料与纳米技术	林鸿溢(100)
16 纳米材料的合成与制备	严东生(105)
17 无机、有机及其复合纳米粒子的合成	杨柏(111)
18 多孔超细 SiO_2 粒子的合成及其与聚合物的复合	盛京、孙琦(113)
第四章 插层聚合法制备聚合物纳米无机物复合材料	(117)
19 蒙脱土的插层与剥离	易国祯、张国耀(117)
20 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶动力学研究	刘立敏、朱晓光、漆宗能(122)
21 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究	赵竹第、李强、欧玉春等(127)
22 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为	李强、赵竹第、欧玉春、漆宗能等(131)
23 聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙二醇插层嵌段共聚物的结晶性能	金小芳、王平、易国祯等(136)
24 聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能	张国耀、易国祯、吴立衡等(140)

25	聚对苯二甲酸乙二醇酯/蒙脱土纳米复合材料结晶动力学	蔡红军、国风敏、孙琳等(145)
26	聚酯低聚物和聚乙二醇醚对蒙脱土的插层与剥离作用	易国祯、张国耀(150)
27	熔体插层制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征	刘立敏、乔放、朱晓光等(154)
28	聚苯乙烯/蒙脱土熔融插层复合材料的研究	王胜杰、李强、王新宇、漆宗能(160)
29	聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料中的剪切诱导有序结构	陈光明、沈德言、陈士娟、漆宗能(165)
30	具有伸展链构象聚苯胺/蒙脱土混杂纳米复合材料的合成与表征	吴秋菊、薛志坚、漆宗能等(167)
31	插层聚合制备粘土/环氧树脂纳米复合材料过程中粘土剥离行为的研究	吕建坤、柯毓才、漆宗能、益小苏(172)
32	硅橡胶/蒙脱土复合材料的制备、结构与性能	王胜杰、李强、漆宗能等(177)
33	聚合物/粘土纳米复合材料及其特殊阻燃性能	舒中俊、陈光明、漆宗能(182)
34	纳米粘土母粒的应用研究	王德禧、何黎虹(186)
第五章	共混法制备聚合物纳米无机物复合材料	(191)
35	熔融共混法制备聚烯烃/无机纳米粒子复合材料	黄锐(191)
36	纳米 CaCO_3 在 PS 中分散的表征和规律研究	王旭、濮阳楠等(196)
37	纳米级无机粒子对聚乙烯的增强与增韧	黄锐、徐伟平、郑学晶等(200)
38	纳米级 CaCO_3 填充 HDPE 复合材料的研制	徐伟平、黄锐、蔡碧华等(203)
39	纳米 CaCO_3 增强增韧 HDPE 复合材料的研究	罗忠富、黄锐、卢艾等(207)
40	表面处理对 HDPE/纳米 CaCO_3 复合材料性能的影响	罗忠富、黄锐、卢艾等(212)
41	大分子偶联剂对 HDPE/纳米 CaCO_3 复合材料性能的影响	徐伟平、黄锐、蔡碧华等(216)
42	PP/纳米级 CaCO_3 复合材料性能研究	王旭、黄锐(221)
43	纳米 CaCO_3 增强增韧聚丙烯的研究	任显诚、白兰英、王贵恒(224)
44	PP/弹性体/纳米 CaCO_3 复合材料的研究	王旭、黄锐等(229)
45	纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究	吴唯、徐种德(233)
46	纳米 CaCO_3 在聚苯乙烯基体中分散规律的研究	王旭、黄锐等(240)
47	纳米级 CaCO_3 粒子对 PVC 增韧增强研究	胡圣飞(245)
48	纳米级无机填料在炭黑填充硬质聚氯乙烯中的作用	苏好、黄锐、蔡碧华等(249)
49	纳米微粒填充聚合物复合材料的摩擦学特性	薛群基、阎逢元(254)
第六章	凝胶-溶胶法制备聚合物纳米无机物复合材料	(260)
50	可溶性 PI/ SiO_2 纳米复合材料的研究	朱子康、尚修勇、印杰(260)
51	SiO_2 /聚碳酸酯纳米复合材料的制备与性能	周重光、李桂芝、宋洁(265)
第七章	在位分散聚合法制备聚合物纳米无机复合物	(269)
52	高分子/无机粉体复合纳米微球的合成	于建、喻洁(269)

53	在位分散聚合聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅纳米复合材料的研究	欧玉春、杨锋、庄严等(271)
54	超微细 Al_2O_3 增韧增强聚苯乙烯的研究	熊传溪、闻荻江、皮正杰(277)
55	原位分散紫外光固化 SiO_2 纳米复合材料的性质	徐国财、马家举、邢宏龙、胡乃明(281)
56	尼龙 6/凹凸棒土纳米级复合材料的合成	王一中、董华、余鼎声(283)
57	粘土/丁腈橡胶纳米复合材料的性能研究	张立群、孙朝晖、王一中等(287)
58	纳米碳酸钙对硬质聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响	芦艾、黄锐、王建华等(292)
第八章 其他方法制备聚合物纳米无机物复合材料		(297)
59	用自组装法制备聚合物纳米复合膜	刘平桂、龚克成(297)
60	无机纳米微粒在聚合物中的复合与组装	张俊虎、杨柏(301)
61	PA6/粘土纳米复合材料的直接嵌入法制备及性能表征	任东方、伍仟新、曾伏军等(307)
62	微纳米级粘土/橡胶复合材料	王益庆、张立群(313)
63	纳米碳酸钙对溶聚丁苯橡胶胶料的补强作用	吴绍吟、李红英、马文石等(319)
64	粘土/羧基丁腈橡胶纳米复合材料的结构与性能研究	吴友平、张立群、王一中等(324)
65	填充补强剂在橡胶基质中分散状态的研究	张立群、王益庆、王一中等(328)
66	PPy/ SiO_2 纳米复合材料的合成与导电性能	张福强、王立新、王新等(333)
67	纤维级无机纳米抗菌剂及抗菌母粒的开发应用	邵佳敏、戎红仁、江涛、古宏晨(336)

第一章 概 论

黄 锐

(四川大学高分子材料与工程系,成都,610065)

概 述

近年来纳米材料在许多领域引起了广泛的重视,成为材料科学研究的热点,被认为是21世纪最有前途的材料之一。

气相法二氧化硅和炭黑可算是最早出现的纳米粒子,其初生粒子的直径只有几十纳米。但当时还没有提出关于纳米粒子和材料的概念。

1959年(美)R. P. 费曼(Feynman)曾设想:“如果有一天能按照人的意志安排一个个原子和分子…,将会产生什么样的奇迹”。当时这只是一愿望。20世纪70年代开始,已有新的纳米颗粒材料问世。70年代末,德雷克斯认为,费曼的想法可以从模拟活细胞中生物分子的人工类似物——分子装置开始,并成立了纳米科技(NST)研究小组。1984年(德)格利特(Gleiter)制备了纳米金属粒子。同年在柏林召开了第二届国际超微粒子和等离子簇会议,使超微粒子和材料研究成为世界性的热点之一。80年代中期在实验室合成了纳米块体材料。1990年7月美国召开了第一届NST会议,标志着纳米科技(有时简称纳米技术 nanotechnology)的正式诞生。我国也在1990年由中科院数理化局召开了纳米固体讨论会,开始了纳米科技和材料的广泛研究。

从研究内涵和特点,目前大体可将这些工作分为三个阶段:(1)1990年以前主要是在实验室探索用各种手段制备不同材料的纳米颗粒、粉体、合成块体(包括薄膜);研究评价及表征的方法;探索纳米材料不同于常规材料的特殊性质。对纳米颗粒和纳米块体材料结构的研究在20世纪80年代末期一度成为热潮,研究的对象局限在单一材料和单相材料。国际上通常把这类纳米材料称为纳米晶或纳米相(Nanocrystalline or Nanophase)。(2)1994年前关注的热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。通常的表示方式为:三维尺寸均属纳米尺度($<100\text{nm}$)为0(即纳米颗粒),二维尺寸属纳米尺度为1(纳米纤维),一维尺寸属纳米尺度为2(纳米薄膜),而0维为纳米尺度为3(块体)。因此一般的复合方式常有:纳米微粒与纳米微粒的复合(0—0复合);纳米微粒与纳米纤维的复合(0—1复合),纳米粒子与纳米薄膜的复合(0—2复合),纳米粒子与块体(0—3复合),纳米薄膜之间(2—2复合)及纳米薄膜与块体间的夹层复合(2—3复合)等。国际上通常把这类材料称为纳米复合材料。这一阶段纳米复合材料的合成及物性的探索一度成为纳米材料研究的主导方向。(3)1994年至今,纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构的材料体系越来越受到关注,正在成为纳米材料研究新

的热点。国际上把这类材料称为纳米组装材料体系(Nanostructured assembling system)或纳米尺度的图案材料(Patterning Materials on the nanometer scale)。它的基本内涵是以纳米颗粒、纳米丝和管为基本单元,在一维、二维、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、薄膜嵌镶体系。纳米颗粒、丝、管可以是有序或无序的排列。

如果说第一、二阶段的研究在某种程度上带有一定的随机性,则第三阶段的特点更强调按人们的意愿设计、组装、创造新的体系,更有目的地使该体系具有人们所希望的特性。回过头来看,就像目前用 STM 操纵原子一样,人工地把纳米微粒(丝、管)整齐排列,正是实现了费曼 1959 年时的期望,并成为创造新奇迹的起点。美国加州大学伯克利分校劳恩斯(Canifonia Bekeley Lorance)实验室的作者在 Nature 杂志上发文指出,纳米尺度的图案材料,是现代材料化学和物理学的前沿课题,而纳米结构的组装体系可能已成为纳米材料研究前沿的主导方向。

德国科学技术部对纳米材料和技术未来市场的潜力分析和预测认为,2000 年以后,纳米材料结构器件市场容量约 6375 亿美元,纳米材料薄膜器件市场容量为 340 亿美元,纳米粉体、纳米复合陶瓷及其他复合材料市场容量为 5457 亿美元,纳米超精度加工技术市场容量 238 亿美元,纳米材料的评价技术测量手段市场容量为 27.2 亿美元。市场的突破口很可能在信息、通讯、微电子、环境、医药、军事等领域。这样大的市场前景,这样大的经济效益,理所当然会引起各国的重视。

纳米材料研究的特点

(1) 研究内容的不断扩大

从初期主要集中在纳米颗粒(纳米晶、纳米相、纳米非晶等)及由它们组成的薄膜与块体,到之后纳米丝、纳米管、微孔和介孔材料(包括凝胶和气凝胶)。例如气凝胶孔隙率 $>90\%$,孔径大小为纳米级,导致孔隙间材料实际上是纳米尺度的微粒或丝,这种纳米结构为镶嵌、组装纳米微粒提供了一个三维空间。纳米管的出现,丰富了纳米材料的研究内涵,为合成、组装纳米材料提供了新的机遇。

(2) 纳米材料的概念不断扩宽

1994 年以前,纳米结构材料仅仅包括纳米微粒及其形成的纳米薄膜、纳米块体。现在则还包括纳米组装体系,这种体系除了包括纳米微粒实体的组元,还包括支撑它们的具有纳米尺度空间的基体,使纳米结构材料内涵变得丰富多彩。

(3) 基础与应用研究并重

应用成为热点,产品陆续进入市场,纳米材料许多新奇的性能使人们对这类材料的应用产生了极大的兴趣。应用领域不断扩大,包括为改善材料力学性能出现的特种合金、纳米陶瓷、纳米高分子复合材料等。而更大量的是作为特殊功能材料如催化剂、载体、传感器、气敏材料(选择性电极)、软磁合金、磁纪录材料、光通讯、光开关、光分解、分离、储存材料、导电材料、吸波(红外、雷达波)、隐身材料等。

(4) 研究的主要方面

加强控制工程研究,包括颗粒尺寸、形态、表面微结构的控制。由于纳米颗粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应都同时在起作用,它们对材料某种性能的贡献大小、强弱常难以区分,有利不利难于判断,不只给某一现象的解释带来困难,也给设计新型纳米结构材料带来困难。如何控制这些效应对纳米材料性能的影响,如何控制一种效应的影响、突出另一种效应的影响,都是纳米材料控制工程应解决的问题。其研究主要有:①纳米颗粒尺寸、分布和形貌控制;②纳米颗粒表面的形态、缺陷、粗糙度、纯度的控制;③化学组分和微结构的均匀性控制;④团聚体的控制与分散;⑤工艺稳定性;⑥纳米材料稳定性,保存和运输技术;⑦环境污染控制。在此基础上进而也包括 1) 纳米粒子的表面改性、表面处理、修饰,改变表面带电状态、结构、粗糙度;2) 通过纳米微粒在多孔基体中的分布状态(连续或孤立分布)来控制量子尺寸效应和渗流效应;3) 通过设计纳米丝、管等的阵列体系(含有序及无序阵列)来获得需要的特性等。

目前研究的对象主要集中在纳米阵列体系,纳米镶嵌体系,介孔与纳米颗粒复合体系,纳米颗粒膜。在应用上主要探索高性能的纳米结构材料的合成,纳米材料对传统材料的改性,纳米涂层材料的设计与合成等。这些将可能在信息、通讯、微电子、材料、环境、医药等领域逐步得到广泛的应用,具有极大的市场前景。

纳米材料的特性

纳米粒子按成分有金属、非金属,包括无机物和有机高分子等;按相结构有单相、多相;根据原子排列的对称性和有序程度,有晶态、非晶态、准晶态。纳米粒子的形状及其表面形貌也多种多样。由于尺寸小,比表面积大,位于表面上的原子占相当大的比例。因此一方面表现为具有壳层结构,其表面层结构不同于内部完整的结构(包括键态、电子态、配位数等);另一方面其体相结构也受到尺寸制约,而不同于常规材料的结构,且其结构还与制备方法有关。由于材料的结合力性质与原子间距有关,而纳米粒子内部的原子间距与相应的常规材料不同,其结合力性质也相应地发生变化,表现出尺寸依赖性。具有闭壳层电子结构的金属,如Ⅱ主族的Ca、Mg等,其纳米粒子内部的原子间距比常规块材的要大,相应地结合力性质从金属键向范德华力转变;而其他具有开壳层电子结构的金属如Cu、Al等,则表现出不同的变化趋势,粒子尺寸变小,原子间距也变小,而结合力性质向共价键和离子键转变;常规的Si、Ge等材料是典型的共价键型材料,而其纳米粒子表现出金属键的性质;常规的离子键材料,如金属卤化物等,其纳米离子带有共价键的性质,且主要是由于表面原子的贡献。由此可见,几乎所有的纳米粒子都部分地失去了其常规的化学结合力性质,表现出混杂性,这已经被许多理论和实验(红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)及X射线光电子能谱(XPS)等)证实。

已经提到对于固体材料由于粒子(或薄片)粒径(或厚度)的减小,其表面积将会迅速增大。例如,平均粒径 $8.97\mu\text{m}$ 的碳酸钙(相对密度约2.7),其表面积约 $1.548\text{m}^2/\text{cm}^3$,而粒径约 $0.05\mu\text{m}$ (即50nm)相对密度约3.3的碳化硅,其表面积达到约 $108\text{m}^2/\text{cm}^3$ 。由于粒径减小,表面积增大,因而其体积和表面效应均有很大的变化,而两者的影响又是相互联系的。现分开来讨论。

(1) 表面效应

通常以表面积与体积之比值称为比表面积,颗粒尺寸越小,比表面积越大。比表面积(S_w)与粒子平均粒径(D)的关系为:

$$S_w = k/\rho D \quad k \text{ 为形状因子, } \rho \text{ 为粒子的理论密度}$$

对于一般的无机物粒子,其芯部为无机物原子或分子的晶体。如设原子间的距离为0.3nm,粒子表面的原子仅占一层,粗略地估计,一个粒子表面的原子所占的百分数如下表所示。

D(粒径)/nm	100	10	5	1
每一粒子所含有的原子数	3×10^6	3×10^4	4×10^3	30
每一粒子表面原子所占的比例 %	2	20	40	100

可见,对粒径 $>100\text{nm}$ 的颗粒,表面原子数低于2%。其表面效应相对较小。当粒径小于100nm后,随着粒径的减小,表面原子数急剧增加。由于表面原子比体(芯)内原子有更低的对称性,不结晶,因而其表面效应变得很突出。研究发现,粒径2nm的金的面原子的组态随时间迅速变化。其他粒子研究也证明粒径越小,粒子的表面性质有很多变化。表面吸附和包覆影响到粒子的电磁波吸收,超导性、介电性、催化特性、光学性质等。

(2) 体积效应

体积效应又称小尺寸效应。当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干波长等物理尺寸相当或更小时,其周期性的边界条件将被破坏,光吸收、电磁、化学活性、催化等性质和普通材料相比发生很大变化。这就是纳米粒子的体积效应。纳米粒子的体积效应不仅大大扩充了材料的物理、化学特性范围,而且为实用化拓宽了新的领域。例如纳米尺度的强磁性颗粒可制成磁性信用卡;纳米材料的熔点远低于其原先材料的熔点,这为粉末冶金提供了新工艺;利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁波的屏蔽等。

(3) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子的磁化强度等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,这被称为纳米粒子的宏观量子隧道效应。它的研究对基础研究及实际应用都具有重要意义。它限定了磁盘等对信息存贮的极限,确定了现代微电子器件进一步微型化的极限。

纳米材料的定义

从固体物理的研究表明,固体颗粒的尺寸减小时,其声、光、电、磁、热及化学特性均会发生变化,当颗粒尺寸减小到某一临界值时,例如颗粒尺寸与光波波长相当或更小时,颗粒的某些性质会发生质的变化,呈现与物体宏观状态下差异很大的特性。大量实验表明,在室温下,产生物理、化学性质显著变化的颗粒尺寸均在 $0.1\mu\text{m}$ (100nm)之内。因此一般

把尺寸小于 100nm 的固体颗粒称为纳米粒子。但这种划分不是绝对的,同类材料的不同性能有不同的临界尺寸,对同一性能,不同材料相应的临界尺寸也有差异,所以纳米级材料的性能表现出强烈的尺寸依赖性。对于某一具体问题,关键是找出粒径与所研究的问题的联系。

事实上,从不同的研究角度,对这一领域的研究工作常有不同的名词和定义。化学家沿袭胶体(Colloid)、聚集体(Aggregate)的概念。材料工作者常用小颗粒(Small particle)、微颗粒(Fine particle)。原子分子物理学则惯用原子簇(Cluster)(1nm 量级,个别扩展到 10nm),出现了 Microcluster、Smallcluster、Giantcluster(巨大原子簇)。较多的固体物理学者利用 Ultra fine particle(超微颗粒)。

从塑料工业的角度,最早使用的填料(木粉、重晶石粉、碳酸钙等)一般是 325 目、400 目的细粉。到 20 世纪 80 年代,借鉴国外的经验,我们和一些研究单位使用了 1250 目、2500 目(其平均粒径实际约 $1\sim 10\mu\text{m}$ 甚至以上)的碳酸钙、滑石粉等填料。由于较以往传统使用的填料要细得多,而使用了“超细”填料这一术语,但其定义是不严格的。随着技术的进步,各种超细填料不断出现,以后更逐步开始了对各种纳米级(粒径小于 100nm)粒子的研究应用,这些粒子有时也被称作超微细粒子。事实上,从事氧化物、陶瓷等的研究者,曾以超微细颗粒的涵义是指超越常规机械粉碎手段所获得的微细颗粒,常规机械粉碎所能获得的颗粒尺寸大致在 $1\mu\text{m}$ 左右,因此以 $1\mu\text{m}$ 为超微细颗粒尺寸的上限是顺理成章的。对于塑料工业的填料而言,目前使用的术语较为混乱,为此我们建议可否采用以下名称:

普通(细度)填料:指常用 325 目、400 目的填料,平均粒径 $\geq 38\mu\text{m}$;

微细填料(Fine Filler):平均粒径 $1\sim 2\sim 8\mu\text{m}$;

超细填料(Ultra Fine Filler):平均粒径 $< 1\mu\text{m}$,用一般机械粉碎不能得到;

纳米级填料(Nanometre Filler):平均粒径 $< 100\text{nm}$;

超微细填料(Ultra Microfiller):平均粒径 $< 20\text{nm}$ 。

纳米材料的制备方法

制备方法目前已有许多,可以按原料状态(固体、液体及气体法)、反应物状态(干法、湿法)、反应原理(化学、物理及综合法)及制备方式(粉碎式与构筑式)等来归纳。以制备方式来说,粉碎式即从大块固体块状物经粉碎得到。构筑式则是由小到大,从离子、原子通过成核和长大合成纳米材料。主要制备方法有以下几种。

(1) 化学气相沉积(CVD)法

这是目前最有效的途径之一。它以气体为原料,先在气相中通过化学反应形成物质的基本离子,再经成核、生长阶段合成粒子、晶体、薄膜等,广用于金属、陶瓷无机物、高分子等。产品纯度高,工艺可精确控制调节。能以相同原料体系合成品型、晶体各异的材料。根据加热方式的不同,有热、等离子、紫外光、激光等 CVD 法,各有特点,用途各异。

(2) 液相化学合成法

这种方法已在实验室及工业上普遍采用。其优点是易添加微量有效成分,可精确控

制化学组成,材料表面化学活性高,工业化成本较低。该法可选 1 种或多种可溶性金属盐,按要求成分配成溶液使成离子或分子态。再用合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等使金属离子均匀沉淀或结晶出来。经脱水或加热分解得到产品。此法又可分为沉淀法、水解法、氧化法、还原法、冻结干燥法、喷雾法、电解法等。其缺点是获取纳米材料的种类较少,以制备氧化物为主,产品杂质含量较大,粉末易团聚,分散困难。

(3) 固相法

这种方法成本低,产量大,制备工艺简单,可在粉末粒径要求不高时应用。缺点是能耗大、效率低,粒径不够微细,粒子易氧化变形。可分为机械粉碎,固相反应二类。前者用各种超微细粉碎机直接粉碎研磨而成,主要应用于脆性材料。固相反应是把金属盐或氧化物按配方混合,研磨后进行煅烧发生固相反应。直接或研磨得到产品。

目前已得到实际应用的大体有:激光气相合成法,冷冻干燥法、机械合金化法、高温气相裂解法、超声化学法、醇盐水解法、沉淀转化法、化学共沉淀法、水热合法、离心(超重力法)法等。

纳米材料的表征

表征显然是一个重要的方向,对推进材料的发展是不可或缺的。找到一种可靠、方便、实用的表征手段,常常可极大的促进一些新材料研究的深入和应用的发展。目前,使用的方法主要有以下几种。

① 紫外可见光谱(UV - VIS),通过吸收峰位置的变化,可观察材料能级结构的变化。

② 扫描隧道显微镜(STM)有高的分辨率,可直接观察到纳米材料表面的近原子像。

③ 透射电镜(TEM),高分辨的 TEM 可观察纳米微晶结构,尤其对界面原子结构提供了有效的研究手段,可观察到微小颗粒外观。

④ 原子力显微镜(AFM),可以有效地看清颗粒的表面状况(较 TEM)。

⑤ 光声光谱,通过吸收峰位移,能提供带隙位移及能量变化信息,用于超微粒子的表征。

⑥ 拉曼(RAMAN)光谱,可揭示材料中的空位、间隙原子、位错、晶界和相界等关系,通过计算可望得到纳米材料表面原子的具体位置。

⑦ 广延 X - 射线吸收精细结构光谱(EXAFS),能提供 X - 射线吸收边界之外可能发射的精细光谱,为分析缺少长程有序体系的有效表征手段,能获取有关配位原子种类、配位数、键长、原子间距离等吸收 X - 射线的关于原化学环境方面的信息。

⑧ 付立叶变换远红外光谱(ET - FAR - IR),可检测金属离子与非金属离子成键,金属离子的配位等化学环境情况及变化。红外、远红外光谱对分析精细结构也很有效。

⑨ 正电子湮没(RAS),正电子射入凝聚态物质中,在与周围达到热平衡后,就与电子、带等效负电荷的缺陷或空穴发生湮没,同时发射出 σ - 射线。RAS 光谱通过对这种湮没辐射的测量分析,可得到有关材料电子结构或缺陷结构的有用信息。

⑩ 高分辨 X - 射线粉末衍射,能获取单晶胞内有关物质的元素组成比、尺寸、离子距

离与键长等材料的精细结构方面的数据与信息。

⑪ 穆斯堡尔(Mossbauer)谱学,物质的原子核与其核外环境(核外电子、邻近原子及晶体等)之间存在细微的相互作用,从而出现超精细相互作用。这种方法是提供微观结构信息的有效手段,对材料超精细相互作用的测定有极高的分辨力。

此外 ESR、DSC、碘吸附法、X-光显微技术、X-射线微探针、光电子能谱、X-射线光电子光谱、电子自旋回声调制、魔角旋转固体核磁共振、DTA、单晶 X-射线光谱等可根据具体需要选取,通常都采用多种手段相互补充,以便能得到更多、更全面和可靠的信息和结果。

聚合物基纳米复合材料

聚合物(主要指塑料、纤维、橡胶)的填充复合已有很长的历史。人工合成的第一种聚合物酚醛树脂就是通过木粉填充而得到塑料制品(所谓电木)的。以后在聚合物中加入填料,大都是为增重,降低成本。有的加入纤维状填料如棉布、绸、玻璃纤维、碳纤维以至芳香尼龙纤维,主要为提高其力学性能。再往后则发展到制备各种功能性材料:导电、PTC、导热、导磁、吸波(红外及雷达波)等。随着技术的进展,粉状填料也由 325 目、400 目进展到 1250 目、2500 目或更细。随着纳米技术的进展,层状纳米级及粒状、纤维状纳米级无机物在聚合物中的复合也逐步发展起来。借鉴合金、陶瓷等技术,人们开始了聚合物基纳米复合材料的研究开发。从塑料工业的角度,人们常常把这种材料称为纳米塑料。

聚合物基纳米复合材料大体可定义为:在这种复合材料中,分散相的尺寸至少有一维在纳米级的范围内,按照这种定义,目前大约有三类聚合物基纳米复合材料:

- ① 聚合物/聚合物分子复合材料;
- ② 聚合物/层状纳米无机物复合材料;
- ③ 聚合物/纳米无机粒子(纤维、管)复合材料;

以下分别简述上列三个方面的材料。

① 聚合物/聚合物分子复合材料 如果按照上面的定义,只要是两种或两种以上的聚合物混合在一起(共混物)而其中有一种聚合物以纳米级的尺度分散在其他聚合物之中即可以属于此类材料。那么互容的聚合物之间成为分子水平的共混,以及一些大分子间形成的互穿网络结构的材料等都应属于此范畴,它们的出现是早于聚合物基纳米复合材料概念形成之前的。随后所谓的第三代环氧树脂粘接剂,它是将预聚合的球状交联橡胶粒子分散在环氧树脂中固化而成的。橡胶粒子的粒径约为 50nm,且粒径不随固化条件变化。这一体系实质上是典型的功能性微相分离型聚合物合金,同时也可认为是符合上述定义的。此外以液晶聚合物原位增强的某些聚合物材料,由于液晶聚合物的刚性棒状分子直径只有 10nm 左右,显然也应属于这类材料之列。因此这类材料的具体品种很多,而其间的差别也很大。

② 聚合物/层状纳米无机物复合材料 这类材料是将层状的无机物以纳米尺度分散于聚合物中而形成的。其制备通常是采用插层法,其中又包括插层聚合、溶液插层、熔体插层等。用得较多且成熟的是插层聚合。无机硅酸盐矿物如硅藻土、粘土、蒙脱土等都是

以片状晶体构成的。目前用得最多的是蒙脱土,其晶片厚度约 1nm,片层间的距离也大约 1nm,长约 100nm。进行插层聚合时,先将纯净的蒙脱土用强极性的有机溶剂浸渍,使之渗入到其片层之间,然后以某些聚合物的单体(如己内酰胺、对苯甲酸乙二醇酯等)将溶剂置换出来,再使晶片间的单体聚合。同时由于膨胀而将无机物片层间胀开,形成聚合物(如上述单体形成的尼龙 6 和聚对苯二甲酸乙二醇酯即涤纶)/层状纳米无机物复合材料。这种制备方法通常也称作插层法,在日本已作成汽车零件等而得到工业化应用,在我国这一工作也取得了很大的进展,已在本文集中引出,溶液及熔体插层研究较多,但效果尚不够理想。

③ 聚合物/纳米无机粒子(纤维管)复合材料 聚合物与无机纳米级的粒子,纳米纤维及纳米管的复合研究工作较多,其制备方法主要有以下几种。

a. 溶胶凝胶(sol-Gel)法 这种方法从 20 世纪 80 年代已开始应用。它是将硅氧烷金属化合物等前驱物溶于水或有机溶剂中,溶质经水解生成纳米级粒子并形成溶胶,再经蒸发干燥而成凝胶。具体方法可以将前驱物溶于聚合物溶液中,在催化剂存在下让前驱物水解形成纳米胶体粒子,干燥后得到半互穿网络的聚合物纳米粒子复合物。也可将前驱物与单体溶解在溶剂中,让水解与聚合反应同时进行,使聚合物均匀嵌入无机网络中形成半互穿以至全互穿(聚合物已交联)网络。

b. 原位聚合(Insitu polymerization)法 即在位分散集合,它是使纳米粒子在单体中均匀分散并在一定条件下就地聚合而得到的。目前这方面的工作大多用在功能性的复合材料中。对大品种聚合物如乙烯、丙烯、氯乙烯加入纳米粒子进行原位聚合已有很多工作。我国在纳米碳酸钙用于氯乙烯的原位聚合中已取得较好结果,目前正在逐步走上工业化应用的道路。

c. 共混法 将各种无机纳米粒子(包括纤维管)与聚合物直接进行分散混合而得到的一类复合材料。这类方法的特点是过程较简单,容易实现工业化。其缺点是要纳米粒子呈原生态纳米级的均匀分散较困难,因而也给产品的稳定性带来新的问题。为此也发展了以下一些不同的工艺。

溶液共混法:将聚合物溶解于溶剂中,然后加入纳米粒子并混合使之均匀分散,除去溶剂而得到复合材料,其特点是纳米粒子的分散较好,但同时也带来环境污染、溶剂回收等问题。

悬浮液或乳液共混法:在不适宜溶液共混的一些情况下,悬浮液或乳液共混也是一类有用的方法,已经开发出一些新的材料。

熔融共混法:直接进行熔融共混,由于纳米粒子的分散困难,早期进行这方面的工作很少,近七八年来我们在这方面作了一些工作,取得了一些有意义的结果,已在本文集中引出。

纳米塑料和本书编写的目的

按照本书编者的定义和理解,凡是聚合物基纳米复合材料中,产品是用作塑料的都可以将其定义为纳米塑料。本书的题目采用了“纳米塑料”,就是指那些作为塑料用的聚合

物/纳米无机物复合材料。但并未选入聚合物/聚合物分子复合材料的内容。本书所选论文,都是近年来国内发表的聚合物/纳米无机物复合材料方面的文章,因此本书的副标题采用了这一术语。毫无疑问纳米塑料是当前塑料,乃至整个材料工业发展的热点之一。国内外近年的研究和应用也越来越多。为了介绍这一领域当前的一些主要工作,促进纳米塑料研究和应用开发的进展,使我国在这一方面的工作赶上国际先进水平,并在不同方面有更多的创新和发展,我们整理编辑了这本文集。限于水平和条件,文章的搜集难于做到真正全面丰富,而已选入文章的内容也可能还有缺点、错误和不足。诚恳希望得到各方面专家和读者的批评指正。

第二章 聚合物/纳米无机物 复合材料的研究进展

1 纳米塑料

漆宗能 张世民 马永梅

(中国科学院化学研究所,分子科学中心,工程塑料国家重点实验室,北京,100080)

所谓“纳米塑料”是指无机填充物以纳米尺寸分散在有机聚合物基体中形成的有机/无机纳米复合材料。在纳米复合材料中,分散相的尺寸至少在一维方向小于 100nm。由于分散性的纳米尺寸效应、大比表面积和强界面结合,纳米复合材料具有一般工程塑料所不具备的优异性能,因此是一种全新的高技术新材料,具有广阔的商业开发和应用前景。

中国科学院化学研究所/分子科学中心工程塑料国家重点实验室以天然粘土矿物蒙脱土作为分散相,利用插层聚合复合、熔融插层复合和溶液插层复合等方法对纳米塑料的制备进行了研究,成功地研制出了以聚酰胺(PA6 和 PA66)、聚酯(PET 和 PBT)、聚乙烯(包括普通聚乙烯 PE、超高分子量聚乙烯 UHMWPE 和聚丙烯 PP)、聚苯乙烯、环氧树脂、硅橡胶、聚苯胺、聚氨酯等为基材的一系列纳米塑料,并实现了部分纳米塑料的工业化生产。到目前为止,该室共申请中国发明专利 12 项(其中一项已被国家知识产权局授权),在国内外各专业刊物发表学术论文 35 篇,在国内外学术会议上发表论文 30 余篇。

1.1 经济实用的制备工艺

纳米塑料中用作纳米无机相材料的蒙脱土(MMT),是我国丰产的一类天然粘土矿物,是一种层状硅酸盐。其结构片层是纳米尺度的,包含有三个亚层,在两个硅氧四面体亚层中间夹含一个铝氧八面体亚层,亚层之间通过共用氧原子以共价键连接,结合极为牢固。整个结构片层厚约 1nm,长宽约 100nm。由于铝氧八面体亚层中的部分铝原子被低价原子取代,片层带有负电荷。过剩的负电荷靠游离于层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子平衡,因此容易与烷基季铵盐或其他有机阳离子发生离子交换反应生成有机化蒙脱土。交换后的蒙脱土呈亲油性,并且层间的距离增大。有机蒙脱土能进一步与单体或聚合物熔体反应,在单体聚合或聚合物熔体混合的过程中剥离为具有纳米尺度的结构片层,均匀分散到聚合物基体中,从而形成纳米塑料。这种插层复合技术是基于在传统工艺基础上的技术革新,不需要高昂的新设备投资,工艺简单,操作方便,属环境友好型,特别适合于聚合物改性,且容易实现工业化生产。另外,还可以根据要求提供多种规格的纳米土和设计、安装纳米塑料生产线。

1.2 优异的物理力学性能

1.2.1 高强度和耐热性

插层复合技术能够实现有机物基体与无机物分散相在纳米尺度上的复合,所得的纳米塑料能够将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、可加工性及介电性完美地结合起来。纳米塑料中含蒙脱土量较少,质量分数一般在 10% 以下,通常仅为 3%~5%,但其刚性、强度、耐热性等性能与常规玻纤或矿物填充增强复合材料(填充量 30% 左右甚至更高)相当,因而纳米塑料的相对密度较低,比强度和比模量高而又不损失其抗冲击强度,能够有效地降低制品重量,方便运输。同时,由于纳米粒子尺寸小于可见光波长,纳米塑料具有高的光泽和良好的透明度。

1.2.2 高阻隔及自熄灭性

由于聚合物基体与蒙脱土片层的良好结合,通过控制纳米硅酸盐片层的平面取向,可使纳米塑料制品表现出良好的气体(包括水蒸气)阻隔性。例如,尼龙 6 纳米复合材料(蒙脱土质量分数 2%)的氧气透过率与纯的尼龙 6 相比降低了一半,水蒸气的透过率降低了 1/3 以上。一些纳米塑料还具有阻燃自熄灭性能。此外,由于纳米尺寸无机粒子的加入以及填料与基体间的紧密结合,纳米塑料的尺寸稳定性比普通塑料要好得多。

1.2.3 优良的加工性

纳米塑料熔体强度高,结晶速度快,熔体粘度低,因此注塑、挤出和吹塑的加工性能优良。尤其是挤出级、注塑级纳米超高分子量聚乙烯,解决了超高分子量聚乙烯加工的世界性难题。加工性能的改善对纳米塑料的实用化具有重要意义。

1.3 纳米塑料的用途

与一般微观复合材料相比,含有少量蒙脱土的纳米塑料表现出优异的综合性能,因此它们比常规填充复合材料要轻。良好的性能组合、简单的加工工艺和低廉的价格使得纳米塑料在各种高性能工用农用民用管材、汽车及机械零部件、电子和电气部件等领域中有广泛的应用前景。同时,具有优异阻隔性能的纳米复合材料在食品特别是啤酒罐装、肉类和奶酪制品的包装材料市场上潜力巨大。

1.4 典型纳米塑料举例

1.4.1 聚酰胺 6 纳米塑料(nc-PA6)

普通聚酰胺 6(尼龙 6,PA6)具有良好的物理、力学性能,例如拉伸强度高,耐磨性优异,抗冲击韧性好,耐化学药品和耐油性突出,是五大工程塑料中应用最广的品种。但是,普通 PA6 的吸水率高,在较强外力和加热条件下,其刚性和耐热性不佳,制品的稳定性和电性能较差,使其应用领域受到限制。

我们应用天然丰产的蒙脱土层状硅酸盐作为无机分散相,发明了一步法制备 PA6 纳米塑料(nc-PA6),现已获得中国国家发明专利。该复合材料与纯 PA6 相比具有高强度、高模量、高耐热性、低吸湿性、高尺寸稳定性、阻隔性能好等优点,性能全面超过普通 PA6,并且具有良好的加工性能;与普通的玻纤增强和矿物增强 PA6 相比,具有相对密度低、耐