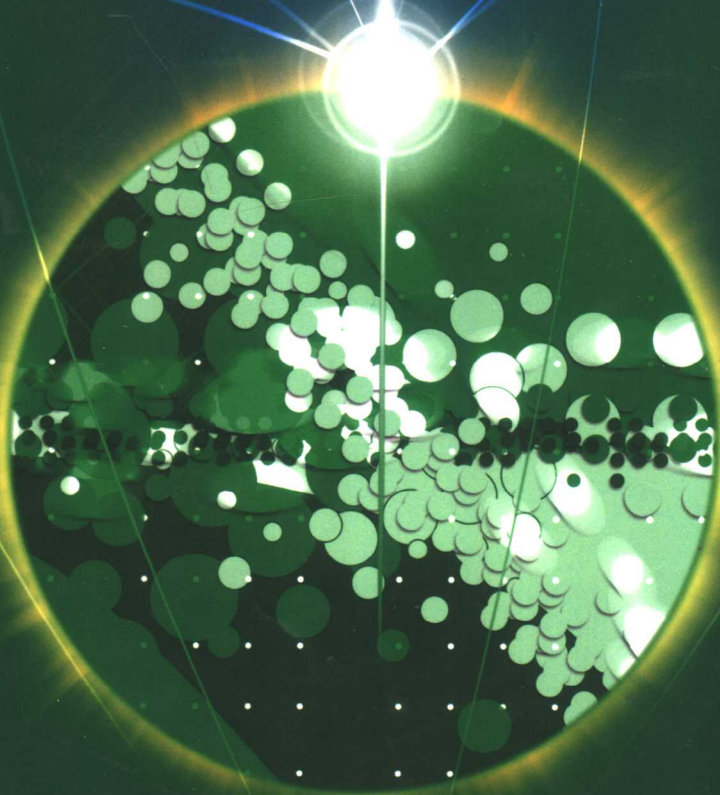


纳米复合材料手册

张玉龙 主编



中國石化出版社

纳米复合材料手册

张玉龙 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书重点介绍了树脂(通用树脂、热塑性工程树脂、热固性工程树脂、特种工程树脂和功能树脂等)纳米复合材料、橡胶基纳米复合材料、陶瓷基纳米复合材料和金属基纳米复合材料的制备方法、结构、性能和应用等,且与微米改性技术的效果作了简单的对比。书中对纳米复合材料的制备方法:插层法、共混法、原位聚合法、溶胶-凝胶法、LB制膜和分子组装法等进行了介绍,对常用的纳米改性剂(纳米粘土、纳米CaCO₃、纳米无机刚性粒子、纳米碳管、纳米纤维、纳米光电改性剂、纳米吸波剂、纳米磁性材料改性剂等)作了较为详细的介绍。

本书集中了近十年来纳米技术对材料改性研究成果,其出版发行会对推广纳米材料技术起到积极的促进作用,可作为材料研究人员、产品设计人员、生产人员、教学人员和销售人员必读之书。

图书在版编目(CIP)数据

纳米复合材料手册/张玉龙主编.
—北京:中国石化出版社,2005
ISBN 7-80164-820-X

I.纳… II.张… III.纳米材料-技术手册
IV.TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 047479 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

济南市中宏大印刷厂排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 49 印张 1209 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月第 1 次印刷

定价:98.00 元

《纳米复合材料手册》编委会

主 编：张玉龙

主 审：任安峰

副主编：王化银 王宏来 李长德 齐贵亮 王喜梅 李萍

编 委：(按姓氏笔画)

方养田	王卫平	王化银	王世彬	王四清	王宏来
王树魁	王喜梅	王晓鹏	邓 丽	艾克聪	冯 锐
付绍云	左喜林	卢瑞乾	刘长年	刘志成	刘 晋
刘锦春	齐贵亮	齐晓声	任安峰	任洪涛	吴光宁
陈万社	陈 元	陈令森	陈晓东	陈瑞华	陈耀波
何崇阳	李长德	李生伟	李 军	李传清	李迎春
李建生	李桂变	李 域	李 萍	李 强	李惠元
李照勇	杨艺竹	杨 旭	杨 胜	杨 耘	杨振强
宋志广	张玉龙	张跃民	张喜生	张渝惠	金川川
罗西友	庞丽丽	庞丽萍	官周国	胡国胜	胡 晖
高 伟	高亚平	侯京陵	姜 宏	姜晓菊	姬荣斌
赵中魁	郭振安	郭 震	贾兴华	徐亚洲	袁堂洪
扈乃祥	程映昭	韩志强	韩 辉	雷丙旺	蔡志勇
潘 辉					

前 言

纳米技术是 21 世纪的高新技术,它主要是研究电子、原子和分子在 0.1 ~ 100nm 空间运动的规律与特征,并按照人的意志操纵电子、原子和分子,制备人们所需要的具有预定特殊功能特性的产品或材料。纳米技术涵盖纳米电子、纳米机械和纳米材料等技术领域。如同 20 世纪七八十年代的微电子技术和计算机技术一样,纳米技术的研究与应用必将带来新的技术革命。然而,目前尚可实现实用化的纳米技术仅有纳米复合材料技术。纳米复合材料技术是以纳米增强改性剂为分散相,常规材料基体(如树脂、橡胶与弹性体、陶瓷和金属)为连续相,通过适当的方法、技术或设备,将纳米增强改性剂均匀地分散到基体中去,制备出力学性能、热性能等有明显改观并赋予其它功能特性的材料或制品。其中纳米增强改性剂和分散技术是纳米复合材料技术研究的热点和要解决的“难点”技术。

为了促进纳米技术的研究和已实用化的纳米复合材料技术的推广与应用,使其服务于国民经济和国防工业建设,我们在参照国内外大量文献资料的基础上,结合我们研究中所积累的经验与教训,编写了《纳米复合材料手册》一书。书中主要介绍了一直受到人们关注的纳米增强改性剂、热固性树脂基纳米复合材料、通用工程树脂基纳米复合材料、特种树脂基纳米复合材料、功能树脂基纳米复合材料、橡胶与弹性体基纳米复合材料、陶瓷基纳米复合材料和金属基纳米复合材料及其选材、制备、性能和效果等技术内容,且列举了大量应用实例供参考。

本手册注重实用性、先进性和可操作性,由浅入深、图文并茂、语言通俗易懂,技术实用可行,可供材料研究、改性、制造加工、教学、销售等技术人员参考。由于涵盖了当代众多先进技术,此手册使用寿命较长。若此手册能对我国纳米技术和纳米材料科学的研究与应用发挥一定作用,能促进我国工程结构材料的纳米改性技术的进步,作者便感到十分欣慰。

由于水平有限,文中错误在所难免,恳请读者予以批评指正。

编 者

目 录

第一章 概述	1
1.1 基础知识	1
1.1.1 定义与范畴	1
1.1.2 纳米复合材料的分类	1
1.1.3 纳米复合材料的发展	2
1.2 纳米增强改性剂及其纳米复合材料的性能	4
1.2.1 纳米改性剂(粒子)结构	4
1.2.2 纳米改性剂(粒子)的特征	4
1.2.3 纳米复合材料的性能	8
1.2.4 纳米复合材料表征技术	12
1.3 纳米复合材料制备技术	13
1.3.1 纳米复合材料的设计	13
1.3.2 纳米增强改性剂制备技术简介	14
1.3.3 纳米材料表面改性	16
1.3.4 树脂与橡胶基纳米复合材料制备技术	17
1.3.5 陶瓷与金属基纳米复合材料制备技术	40
1.3.6 模板制备技术	45
第二章 纳米增强改性剂	50
2.1 纳米粘土增强改性剂	50
2.1.1 纳米粘土的组成与特点	50
2.1.2 蒙脱石的特殊晶体结构与特点	50
2.1.3 高纯度蒙脱石的提取	51
2.1.4 插层剂的选择	51
2.1.5 熔融插层改性技术	52
2.1.6 纳米粘土改性复合材料结构表征	53
2.1.7 纳米粘土改性复合材料的性能	54
2.1.8 纳米粘土改性复合材料的应用前景	57
2.2 刚性纳米碳酸钙增强改性剂	57
2.2.1 概述	57
2.2.2 纳米碳酸钙的制备	59
2.2.3 纳米碳酸钙的表面改性	60
2.2.4 纳米碳酸钙的性能	61
2.2.5 纳米碳酸钙的应用	62
2.2.6 改性效果	62
2.2.7 纳米 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子改性剂	64
2.3 无机纳米粒子增强改性剂	66
2.3.1 概述	66
2.3.2 纳米二氧化钛(TiO_2)改性剂	81
2.3.3 纳米 SiO_2 改性剂	90

2.3.4	纳米 ZnO 改性剂	102
2.3.5	纳米 Al ₂ O ₃ 改性剂	109
2.3.6	纳米 SiC 改性剂	111
2.3.7	纳米 V ₂ O ₅ 改性剂	112
2.4	纳米碳管增强改性剂	114
2.4.1	概述	114
2.4.2	纳米碳管的制备技术	116
2.4.3	纳米碳管(CNT)的结构与性质	128
2.4.4	纳米碳管的性能及应用	134
2.4.5	纳米碳管的研究进展	138
2.5	纳米纤维增强改性剂	140
2.5.1	概述	140
2.5.2	纳米碳纤维改性剂	143
2.5.3	纳米级聚丙烯腈碳纤维毡	150
2.5.4	纳米石墨纤维的储氢性能	154
2.5.5	纳米导电纤维及其在改性增强塑料中的应用	156
2.5.6	抗菌纳米纤维改性剂及其抗菌母料	158
2.6	纳米级生物纤维——蜘蛛丝	161
2.6.1	概述	162
2.6.2	人造蜘蛛丝(又称生物钢)	162
2.6.3	蜘蛛丝的应用	167
第三章 热固性树脂基纳米复合材料		169
3.1	环氧树脂基纳米复合材料	169
3.1.1	概述	169
3.1.2	插层法制备纳米粘土/环氧树脂复合材料	169
3.1.3	直接共混法制备纳米粒子/环氧树脂复合材料	182
3.1.4	原位聚合法制备纳米粒子/环氧树脂复合材料	191
3.2	酚醛树脂基纳米复合材料	199
3.2.1	插层法制备纳米蒙脱土/酚醛树脂复合材料	199
3.2.2	共混法制备纳米碳粉/酚醛树脂复合材料	202
3.2.3	原位聚合法制备纳米 TiO ₂ /钼酚醛树脂复合材料	206
3.2.4	原位插层反应法制备纳米蒙脱土/聚萘并咪唑复合材料	208
3.3	不饱和聚酯基纳米复合材料	210
3.3.1	插层法纳米粘土/不饱和聚酯复合材料	211
3.3.2	共混法制备有机纳米累托石改性不饱和聚酯/玻璃纤维增强复合材料	213
3.3.3	纳米 CaCO ₃ 增韧增强不饱和聚酯复合材料	216
3.3.4	共混法制备纳米 SiO ₂ 改性不饱和聚酯	218
3.3.5	纳米 SiO ₂ 粒子与微米 Al ₂ O ₃ 粒子改性不饱和聚酯对比	220
3.3.6	原位聚合法制备纳米 SiO ₂ 改性不饱和聚酯树脂复合材料	222
3.3.7	纳米 SiO _x 改性不饱和聚酯树脂	225
3.4	聚氨酯基纳米复合材料	229
3.4.1	插层法制备纳米蒙脱土/聚氨酯复合材料	229
3.4.2	共混法制备纳米碳/聚氨酯复合材料	237

3.4.3	原位聚合法制备纳米碳酸钙/聚氨酯硬质泡沫复合材料	240
3.4.4	溶胶-凝胶法制备纳米 SiO ₂ /聚氨酯(PU)复合材料	242
第四章 通用树脂基纳米复合材料		245
4.1	聚乙烯纳米复合材料	245
4.1.1	纳米 CaCO ₃ /HDPE 复合材料	245
4.1.2	纳米 SiO ₂ 粒子改性高密度聚乙烯	251
4.1.3	纳米 CaCO ₃ 填充 LDPE 复合材料	256
4.1.4	纳米 CaCO ₃ /LLDPE 复合材料	258
4.1.5	保温性棚膜用纳米 SiO ₂ /LLDPE 复合材料	262
4.1.6	纳米 CaCO ₃ 改性聚乙烯复合土工膜的生产	265
4.1.7	纳米 SiO ₂ /LLDPE 复合材料薄膜	267
4.1.8	纳米 TiO ₂ 改性聚乙烯抗菌膜	271
4.1.9	纳米凹凸棒石/聚乙烯复合材料	272
4.1.10	纳米碳管改性超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)	274
4.1.11	纳米 CuO 填充 UHMWPE 复合材料	277
4.1.12	纳米蒙脱土/UHMWPE 复合材料	278
4.2	聚丙烯纳米复合材料	280
4.2.1	概述	280
4.2.2	纳米粘土/PP 复合材料	286
4.2.3	纳米 CaCO ₃ /PP 复合材料	308
4.2.4	纳米 SiO ₂ /PP 复合材料	335
4.2.5	纳米 TiO ₂ /PP 复合材料	344
4.2.6	纳米 Mg/PP 复合材料	352
4.2.7	纳米碳纤维增强 PP 复合材料结晶特性	354
4.3	PVC 纳米复合材料	357
4.3.1	纳米粘土/PVC 复合材料	357
4.3.2	纳米 CaCO ₃ 改性 PVC 复合材料	371
4.3.3	纳米水滑石/PVC 复合材料	404
4.3.4	无机纳米粒子增强改性 PVC 复合材料	408
4.4	聚苯乙烯纳米复合材料	414
4.4.1	纳米蒙脱土/PS 复合材料	415
4.4.2	纳米 CaCO ₃ /PS 复合材料	423
4.4.3	纳米 TiO ₂ /HIPS 复合材料	429
4.4.4	原位聚合制备纳米石墨薄片/PS 导电复合材料	432
4.4.5	乳液聚合制备纳米银/PS 核壳复合材料	435
4.5	聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料	437
4.5.1	粘土本体聚合法制备 PMMA 纳米复合材料	438
4.5.2	纳米 SiO ₂ /PMMA 复合材料	440
4.5.3	溶胶-凝胶法制备 PMMA 纳米复合材料	446
4.5.4	纳米 LDH 改性 PMMA 复合材料	449
4.6	其它通用树脂基纳米复合材料	451
4.6.1	一步法制备纳米 MMT/EVA 复合材料	451
4.6.2	水镁石纳米纤维/EVA 复合材料	453

4.6.3 辐照法制备纳米蒙脱土/PVAc 复合材料	456
第五章 通用工程树脂基纳米复合材料	459
5.1 聚酰胺纳米复合材料	459
5.1.1 插层法制备纳米粘土/聚酰胺复合材料	459
5.1.2 纳米 CaCO ₃ /尼龙复合材料	484
5.1.3 纳米无机粒子/尼龙复合材料	488
5.2 纳米 SiO ₂ /聚碳酸酯(PC)复合材料	494
5.2.1 纳米 SiO ₂ /PC 复合材料	494
5.2.2 烷基化纳米 SiO ₂ /MMA 乳液/PC 复合材料	495
5.3 纳米 CaCO ₃ /聚甲醛(POM)复合材料	498
5.4 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纳米复合材料	501
5.4.1 纳米蒙脱土/PET 复合材料	501
5.4.2 纳米 TiO ₂ /PET 复合材料	511
5.5 PBT 纳米复合材料	517
5.5.1 纳米层状硅酸盐(LS)/PBT 复合材料	517
5.5.2 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO ₂ 与 TiO ₂ /SiO ₂ /PBT 复合材料	519
5.6 原位聚合法制备纳米蒙脱土/聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)复合材料	521
第六章 特种工程树脂基纳米复合材料	525
6.1 聚酰亚胺(PI)纳米复合材料	525
6.1.1 简介	525
6.1.2 纳米蒙脱土/聚酰亚胺复合材料与薄膜	532
6.1.3 纳米无机粒子/PI 复合材料	537
6.1.4 纳米 TiO ₂ /双马来酰亚胺(BMI)复合材料	543
6.2 聚四氟乙烯(PTFE)纳米复合材料	546
6.2.1 纳米 Al ₂ O ₃ /PTFE 复合材料	546
6.2.2 PTFE 纳米复合材料滑动轴承	548
6.3 聚苯硫醚纳米复合材料	553
6.4 聚醚醚酮(PEEK)纳米复合材料	555
第七章 纳米功能复合材料	557
7.1 纳米光电复合材料	557
7.1.1 纳米光电增强改性剂	557
7.1.2 纳米光电复合材料制备与研究实例	570
7.2 纳米磁性复合材料	586
7.2.1 纳米磁性材料增强改性剂	586
7.2.2 纳米磁性塑料用树脂基体	595
7.2.3 纳米晶双相复合永磁合金	597
7.3 纳米隐身复合材料	608
7.3.1 纳米隐身吸波增强改性剂	608
7.3.2 纳米隐身材料用基体材料	622
7.3.3 纳米吸波隐身材料的设计	622
7.3.4 制备实例——纳米碳管/ABS 复合材料	630
7.4 纳米电磁流变液	632

7.4.1	简介	632
7.4.2	纳米复合材料制备方法	633
7.4.3	电磁流变液的制备	634
第八章 橡胶基纳米复合材料		637
8.1	天然橡胶基纳米复合材料	637
8.1.1	纳米粘土/天然橡胶复合材料	637
8.1.2	纳米红粘土/天然橡胶复合材料	638
8.1.3	纳米 SiO ₂ 改性彩色天然橡胶复合材料	639
8.1.4	纳米氧化锌/天然橡胶复合材料	642
8.2	合成橡胶基纳米复合材料	645
8.2.1	丁腈橡胶基纳米复合材料	645
8.2.2	丁苯橡胶基纳米复合材料	660
8.2.3	三元乙丙橡胶 (EPDM) 基纳米复合材料	676
8.2.4	原位插层聚合纳米蒙脱土/聚丁二烯复合材料	681
8.2.5	纳米 SiO ₂ 改性氯化聚乙烯复合材料	682
8.3	高性能橡胶基纳米复合材料	685
8.3.1	硅橡胶基纳米复合材料	685
8.3.2	纳米金刚石/氟橡胶复合材料	697
8.4	热塑性弹性体基纳米复合材料	699
8.4.1	纳米粘土/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 复合材料	699
8.4.2	原位聚合制备纳米聚甲基丙烯酸锌 (PZDMA)/乙烯- α -辛烯 (PDE) 共聚物复合材料	700
8.5	聚氨酯弹性体纳米复合材料——纳米累托石/聚氨酯复合材料	703
第九章 陶瓷基纳米复合材料		708
9.1	概述	708
9.1.1	陶瓷改性的必要性	708
9.1.2	纳米陶瓷粉体的制备技术	708
9.1.3	纳米粉体的分散技术	713
9.1.4	纳米陶瓷的成型方法	716
9.1.5	烧结	716
9.1.6	存在问题与展望	717
9.1.7	纳米颗粒复合陶瓷的强韧化机制	717
9.1.8	陶瓷基纳米复合材料性能	719
9.1.9	接近实用化的纳米复合陶瓷	721
9.2	Al ₂ O ₃ 纳米复合材料	721
9.2.1	沉淀法制备高性能纳米 SiC/Al ₂ O ₃ 陶瓷复合材料	721
9.2.2	添加法制备 Al ₂ O ₃ 陶瓷基复合材料	723
9.2.3	微波烧结法制备纳米 Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (3Y) 复合陶瓷	724
9.2.4	刀具用纳米 Al ₂ O ₃ /亚微米 TiC 纳米复合材料	727
9.2.5	Al ₂ O ₃ /Fe ₃ Al 纳米粒子增强复合材料	729
9.3	纳米 TiO ₂ - MnO ₂ 复合材料	731
9.4	纳米 TiN/TiC 复合材料	733
9.5	纳米 TiC/Si ₃ N ₄ 复合材料	736

第十章 金属基纳米复合材料	738
10.1 纳米金属粒子	738
10.1.1 纳米金属钨粒子	738
10.1.2 纳米 M50 钢粒子	740
10.1.3 碳弧法制备碳包铁纳米粒子	742
10.2 铁基纳米复合材料	743
10.3 铝基纳米复合材料	745
10.3.1 冶金法制备纳米 SiC/Al 复合材料	745
10.3.2 热压法制纳米 SiC/Al 复合材料	746
10.3.3 纳米 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料	747
10.3.4 单壁纳米管/纳米铝基复合材料	751
10.4 纳米 SiO ₂ 改性 Cu、Co 基复合材料	753
10.5 纳米 TiO ₂ - Co 复合材料	755
10.6 γ 射线辐照 - 溶胶 - 凝胶法制备非晶 SiO ₂ - Ag 纳米复合材料	758
10.7 锆基纳米复合储氢材料	759
参考文献	762

第一章 概述

1.1 基础知识

1.1.1 定义与范畴

纳米技术是在 0.1 ~ 100nm 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。

纳米复合材料是以树脂、橡胶、陶瓷和金属等基体为连续相,以纳米尺寸的金属、半导体、刚性粒子和其它无机粒子、纤维、纳米碳管等改性剂为分散相,通过适当的制备方法将改性剂均匀地分散于基体材料中,形成一相含有纳米尺寸材料的复合体系,这一体系材料称之为纳米复合材料。由于分散相的纳米小尺寸效应,大的比表面积和强界面结合效应和客观量子隧道效应等特性,会使纳米复合材料具有一般工程材料所不具备的优异性能。因此,纳米复合材料是一种全新的高新技术材料,具有极其广阔的应用前景和光明的商业开发价值,也是 21 世纪最富有发展前景的新材料之一。特别是树脂基和橡胶基纳米复合材料已从实验室走向应用阶段,也是目前可以实现的纳米材料技术之一,各国都给予高度的重视。

1.1.2 纳米复合材料的分类

纳米复合材料分类方法较多,最常用的有三种:

- ① 按基体材料分类;
- ② 按纳米改性剂分类;
- ③ 按制备方法分类。

1. 按基体材料分类法

纳米复合材料按基体材料可分为以下四种:

- ① 树脂基纳米复合材料 其中包括热固性树脂基体、热塑性树脂基体和耐高温树脂基体以及功能树脂基体等。
- ② 橡胶基纳米复合材料 主要包括天然橡胶、合成橡胶和热塑性弹性体基体等。
- ③ 陶瓷基纳米复合材料 主要包括氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷等基体。
- ④ 金属基纳米复合材料 主要包括纳米钢、纳米铜、纳米铝等。

2. 按纳米改性剂分类法

- ① 纳米粘土改性复合材料结构;

- ② 刚性纳米 CaCO_3 粒子改性复合材料结构;
- ③ 陶瓷纳米粒子改性复合材料结构;
- ④ 纳米碳管改性复合材料结构;
- ⑤ 纳米纤维改性复合材料结构;
- ⑥ 纳米光电或金属粒子改性复合材料结构;
- ⑦ 纳米磁性粒子改性复合材料结构;
- ⑧ 纳米吸波剂改性复合材料结构等。

3. 按制备方法分类法

(1) 树脂与橡胶基纳米复合材料

- ① 纳米粘土插层复合材料;
- ② 纳米粒子共混复合材料;
- ③ 纳米粒子原位聚合(或合成)复合材料;
- ④ 溶胶-凝胶法制备的纳米复合材料;
- ⑤ LB 制膜法制备纳米复合材料;
- ⑥ 分子自装法制备纳米复合材料。

(2) 陶瓷与金属基纳米复合材料

- ① 高能球磨法制备纳米复合材料;
- ② 原位复合法制备纳米复合材料;
- ③ 大塑性变形法制备纳米复合材料;
- ④ 快速凝固法制备纳米复合材料;
- ⑤ 纳米复合镀法制备纳米复合材料;
- ⑥ 溅射法制备纳米复合材料等。

1.1.3 纳米复合材料的发展

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,并探索纳米改性剂在各方面的应用。

人工制备纳米改性剂的历史可以追溯到 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,经验证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,德国的 Kanzig 观察到了 BaTiO_3 中的极性微区,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 Kanzig 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;日本的 Ryoyo Kubo 在对金属纳米粒子研究的基础上提出了纳米久保效应;德国的 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;1968 年,瑞士的 Veprek 小组利用化学传输法,在氢等离子体气氛中,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。80 年代初,人们对纳米微粒结构、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了成功。

纳米改性剂作为新材料类别的概念直到 1984 年由德国 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改性剂达上百种。

用纳米改性剂与其它基体材料(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。美国的 Academic 出版社出版了《纳米结构材料与技术手册》一书,五卷近 2000 万字,概括了世界发达国家对纳米材料研究与应用的成果。总的说来,目前纳米复合材料可分为三类:

① 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。

② 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。

③ 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、人工组装合成纳米结构材料(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体系。

自 20 世纪 80 年代初纳米技术概念形成以来,世界各国先后对这一材料技术给予极大的关注,纷纷将这一先进的材料技术列入近期高新技术开发项目。如美国的“星球大战”计划、西欧的“尤里卡”计划、日本的创造科学技术推进事业和中国的“863 规划”及“九五计划”均将纳米材料技术研究列为重点项目。最近我国为推动纳米技术的发展,又成立了国家纳米技术研究指导委员会。

美国自 1991 年开始,把纳米技术列入了“政府关键技术”、“2005 年战略技术”。日本在 6 年前实施了为期 10 年、耗资 2.25 亿美元的纳米技术研究开发计划。德国在 1993 年提出了今后 10 年重点发展的 9 个领域关键技术,其中 4 个领域涉及纳米技术。欧洲联盟委员会在 1995 年发表的一份研究报告则预测,今后 10 年内,纳米技术的开发将成为仅次于芯片制造的世界第二大制造业。

我国在纳米改性剂技术研究方面尽管起步较晚,但目前在理论研究和材料技术研究等方

面已基本赶上世界工业发达国家的水平,具备了一定的开发优势。特别是在纳米改性剂应用研究领域,如用纳米改性剂技术改性塑料、橡胶、胶粘剂、密封剂、涂料、聚合物基复合材料、陶瓷、电子封装材料以及精细化工产品等方面处于领先地位。这就为诸多行业产品提高档次水平、升级换代奠定了坚实的技术基础。

最近我国在纳米改性剂技术方面取得了七项重大研究成果:

- ① 合成了大面积定向纳米碳管阵列;
- ② 制备出超长的纳米碳管;
- ③ 制备出氮化镓纳米棒;
- ④ 研制出硅衬底上的纳米碳管阵列;
- ⑤ 研制出准一维纳米丝和纳米电缆;
- ⑥ 用苯热法制备出纳米氮化镓微晶;
- ⑦ 用催化热解法制备出纳米金刚石。

1.2 纳米增强改性剂及其纳米复合材料的性能

纳米改性剂特别是纳米粒子的尺寸范围通常是 $1 \sim 100\text{nm}$ 。当粒子尺寸减小到纳米级的某一尺寸(其值近似于或小于某一物性的临界尺寸),则材料的这一物理性质会发生突变,与同组分的常规材料的性能完全不同,且同类材料的不同性能也有不同的临界尺寸,对同一性能,不同材料相应的临界尺寸也有差异,所以纳米级材料性能表现出强烈的尺寸依赖性。

1.2.1 纳米改性剂(粒子)结构

纳米粒子按成分分可以是金属,也可以是非金属,包括无机物和有机高分子等;按相结构分可以是单相,也可以是多相;根据原子排列的对称性和有序程度分,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,其表面上可观察到原子台阶。纳米级材料(粒子)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,一方面纳米级材料(粒子)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);另一方面纳米级材料(粒子)的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。从原子间相互作用来考虑,构成材料的化学结合力主要有四种:范德华力、共价键、金属键和离子键。由于材料的结合力性质与原子间距有关,而纳米级材料(粒子)内部的原子间距与相应的常规材料不同,其结合力性质也就相应地发生变化,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,其纳米级材料(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;而其它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,而其纳米级材料(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,其纳米级材料(粒子)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,几乎所有的纳米级材料(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。

1.2.2 纳米改性剂(粒子)的特性

1. 综合特性

当材料的尺寸进入纳米量级时,材料就具有其原先材料所不具备的三大效应。

(1) 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。

(2) 表面(或界面)效应

表面(或界面)效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比,随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。表 1-1 给出了纳米粒子尺寸与表面原子数的关系。

表 1-1 纳米粒子尺寸与表面原子数的关系

粒子半径/nm	原子数/个	表面原子所占比例/%	粒子半径/nm	原子数/个	表面原子所占比例/%
20	2.5×10^5	10	2	2.5×10^2	80
10	3.0×10^4	20	1	30	90

从表 1-1 可以看出,随着粒子半径的减小,表面原子数迅速增加。这是由于粒径减少,表面积急剧变大所致。由于表面原子数的增加,表面原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性质,大大增强了纳米粒子的化学活性,使其在催化、吸附等方面具有常规材料无法比拟的优越性。纳米粒子优异的催化性能已在光催化降解污染物、光催化有机合成等方面有了实际应用价值。

(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储的极限,确定了现代微电子器件进一步微型化的极限。

2. 纳米粒子的聚集特性

纳米粒子的聚集特性是纳米粒子在树脂基体中的分散分布形态,它与粒子的表面性质、基体性能及树脂的加工工艺和复合方式等因素有关,直接决定着粒子的协同效应。

在树脂基体中,纳米粒子可以是有序分布,通常指其位置的分布具有长程周期性(一维、二维或三维有序,以及复式多模有序),也可以是无序分布。用来描述其结构特性的常用参数有几何参数,包括粒径分布、粒间距和拓扑参数等。它们可能有确定的值,也可能用某一分布函数描述,给出一个统计平均值,这与纳米粒子与高聚物的复合方式和加工工艺等有关。但在无序分布中,存在一类聚集结构。采用上述结构参数常常无法完全反映出其特征,就是分形结构。分形是描述无规体系结构特性的一种理论,分为线性分形和非线性分形两大类。线性分形结构在一定尺度范围内具有自相似性和标度不变性,没有特征长度,常用分形维数来定量的描述,它又可分为有规分形和无规分形。非线性分形可以分为自仿射分形、自反演分形和非平方分形,对结构的描述用多重维数来表征。分形揭示了一大类无规体系的内在规律性——标度不变性,这在材料体系中是普遍存在的,与复合材料通常是在远离热力学平衡态的非线性过程中形成的体系有关,可以用相关函数来区分分形结构和真正的无序结构。在实际体系中,仅用一个分形维数来描述其复杂的结构常常是不够的,要引入多重分形。

3. 纳米粒子体系的协同特性

纳米粒子在基体中的聚集结构不同(包括有序性、对称性、粒径分布及粒间距分布函数、分形维数等方面),它的协同性能也不一样。

对有序的纳米粒子聚集(分散)结构,粒子在基体中的位置构成一种超结构,有长程周期性。通过控制这种结构上的周期特征对材料的谐振和干涉效应影响很大。而改变粒子体系的对称性能可调节材料的物理性能,如粒子分散在与之折射率不同的各向同性均匀基体中,如果是球形粒子,则材料也是各向同性;如果是定向排列的针形粒子,则材料为各向异性,具有双折射,且为正光性;如果是定向排列的片状粒子,则材料也为各向异性,且为负光性。另外,通过控制粒子的分布,使之在基体中呈梯度排列,材料的物性参数也呈梯度连续变化,获得梯度功能材料,它又可具备常规材料所没有的许多特殊性能。

而对纳米粒子在基体特别是聚合物基体中随机分布的情况,包括分形结构和非分形结构,常用 Percolation 和 Mean - field 理论来讨论体系的电磁行为。在低频区,Percolation 理论能成功描述 Dc 和 Ac 导电性,并在阈值附近应用标度律;在高频区,小粒子存在未被补偿的表面电荷导致其发生偶极响应,有较强的长程偶极 - 偶极相互作用,可用不同形式的平均场理论来描述光(偶极)响应,进一步则考虑纳米粒子的量子尺寸效应、粒子粒径的宽分布、粒子的形状及取向、粒子表面保护层的吸收、粒子团聚等因素的影响。分形结构能被均匀场激发,其偶极协同激发态局域于分形体上;非分形体只能被非均匀场激发,本征态非局域。计算机数值模拟计算表明纳米银粒子分形聚集结构的吸收在光谱的可见光和红外区展宽,而其非分形结构则只在 350 ~ 450nm 窄区内表现出吸收。这是由于对分形体、偶极 - 偶极相互作用局域在分形聚集体的小区中,而小区具有许多不同的“局域结构”,表现出不同的共振频率,而对非分形聚集体,偶极 - 偶极相互作用扩展于整个样品,只在一窄光谱区中吸收光。

纤维增强复合材料具有“局域场”的强烈起伏造成了其非线性光学效应的增强,尤其在材料具有分形形态时。通常的体系是非线性材料分散在线性或非线性基体中,通过控制体积分数和形态来调节其非线性光学响应。分散在基体中的小粒子团聚分形体,由于粒子间相互作用的局域造成“局域场”巨大的起伏,从而导致纤维增强复合材料光学效应的极大增强,有 Rayleigh 散射、Raman 散射。通常的体系是非线性材料分散在线性或非线性基体中,通过控制体积分数和形态来调节其非线性光学响应。分散在基体中的小粒子团聚分形体,由于粒子间相互作用的局域造成“局域场”巨大的起伏,从而导致纤维增强复合材料光学效应的极大增强,有 Rayleigh 散射、Raman 散射、四波混合(FWM)、谐波产生、非线性的折射和吸收等。Shalaev 等人研究了分形聚集体的非线性光学性质,指出孤立粒子团聚成分形导致在协同偶极共振区(如表面等离子谐振)的非线性效应增强;Stockman 等人认为是“局域场”强烈起伏造成的结果,“局域场”起伏越大,其增强作用也越强。对分形结构进行数值模拟表明,由于粒子间强烈的局域相互作用,在团聚体的不同区域产生了空间取向不同的局域本征模;对非分形结构进行的数值模拟表明,粒子间相互作用是长程作用,非局域、局域场的起伏和增强都很小。

4. 纳米复合材料导电特性

Godovski & Sukharev 对导电纳米粒子/树脂体系导电行为的研究表明,其渗流转变行为不同于大粒子/聚合物的渗流转变,出现特异性,认为是纳米复合材料中存在跳跃导电制造成的,跳跃中心是纳米粒子。随着粒子浓度增大,在粒子接触形成无限大团簇前就形成了跳跃导电的团簇,因此渗流行为[电导率 $\sigma = \sigma_0(X - X_c)^t$]出现变化,阈值 X_c 减小,而指数 t 增大。这些变化可用双壳球粒子模型描述(图 1-1)。粒子实际半径为 R_g ,有效半径 $R_d, R_d/R_g$ 决定 X_c 和 t 值的偏