



材料科学技术著作丛书

聚合物基纳米改性材料

刘吉平 郝向阳 著



科学出版社
www.sciencep.com

材料科学技术著作丛书

聚合物基纳米改性材料

刘吉平 郝向阳 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

聚合物基纳米改性材料因具有任何传统材料无法媲美的奇异特性和非凡功能,在各行各业的应用十分广泛。本书全面系统地介绍聚合物基材料纳米改性机理及改性加工技术。全书共十章,主要论述聚合物基纳米改性材料的基本概念、改性机理,纳米改性聚烯烃,纳米改性聚酯,纳米改性聚酰胺,纳米改性聚醚醚酮,纳米改性橡胶,纳米自组装材料,聚合物基纳米改性材料的应用及其未来等,每章末都附有参考文献。

本书可作为大专院校有关高分子材料和纳米材料专业的高年级本科生、研究生的教学用书,也可供有关科技人员及企业家参考、阅读。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物基纳米改性材料/刘吉平,郝向阳著. —北京:科学出版社,2009
(材料科学技术著作丛书)
ISBN 978-7-03-025119-0

I. 聚… II. ①刘…②郝… III. 高聚物-纳米材料:复合材料-改性
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 132112 号

责任编辑:王志欣 卢秀娟/责任校对:陈玉凤
责任印制:赵 博/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年8月第 一 版 开本: B5 (720×1000)
2009年8月第一次印刷 印张: 35 3/4
印数: 1—2 500 字数: 696 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈长虹〉)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾 问 师昌绪 严东生 李恒德
 柯 俊 颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪
主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

干 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江 亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周 廉	施尔畏
徐 坚	高瑞平	屠海令	韩雅芳
黎懋明	戴国强	魏炳波	

序

纳米科学技术是正在发展中的一门新兴科学技术，自上世纪末以来在这方面的研究工作已取得了一系列重大进展，但有很多基本问题并没得到解决，如纳米粒子对环境污染及人类健康的影响，在进行规模化生产与应用等方面还需要做大量深入细致的工作。特别是纳米技术如何引领未来也不十分明确，需要更进一步地深入探索。《聚合物基纳米改性材料》一书系统地阐述了采用纳米技术对聚合物基材料改性的各个方面，不管对纳米科学研究，还是对纳米新材料的开发与应用都有重要参考价值。

由刘吉平教授及同事撰写的《聚合物基纳米改性材料》不仅凝聚了作者及其同事们近二十年研究成果的结晶，而且大量文献引用更反映了我国聚合物基纳米改性复合材料的研究现状与水平，这表明了我国纳米科学技术研究水平与美国、欧洲的差距正在缩小，论文专利数量与美国、日本基本处于同一层次。本书涉猎面广泛，不局限于枯燥的专业描述，内容虽多学科交叉但论述深入浅出，读来生动有趣，能使各专业人士更加深入地理解纳米科学与技术。

师昌绪

2009年7月

前 言

21 世纪是材料科学革命的划时代世纪,是以纳米技术为代表的三大高科技产业对其他学科、产业和社会产生深远影响的世纪。聚合物基材料已渗透到人类的工业生产和生活环境中,包括办公以及衣、食、住、行等各方面。人类科学进程需要高性能、低成本的功能性聚合物基材料,这就促使并推动聚合物基材料和纳米技术的革命与发展,这就为人类征服自然、创建优良的自然环境提出了新的科学研究问题。

纳米改性聚合物基材料,已成为高分子材料与纳米技术研究前沿交叉的重要课题,并广泛涉及电子、冶金、建材、航空、航天及军事装备等现代科学技术的各领域。

此前已有一些关于纳米材料的著作。本书作者力图从科学技术层面将纳米科学与聚合物基材料纳米改性加工,从科学概念与计算方法到纳米改性制备技术等有机地结合并融为一体,构成既有理论,又有不同聚合物基材料采用纳米改性处理的技术手段,使其层次分明、条目清晰、逻辑性强。其中许多纳米改性聚合物基材料的工艺配方及技术参数首次公开。本书适用于大专院校有关专业教师和高年级高分子材料专业学生及研究生,以及从事纳米材料和聚合物基材料改性加工的工程技术人员、相关企业家阅读。本书旨在抛砖引玉,如果能激起读者的兴趣,启发读者的灵感,同时对材料科学领域形成支撑,作者将感到非常高兴。

本书汇聚了作者的多项研究课题成果和多年的实际工作经验,吸收了当前全世界纳米改性聚合物基材料研究先进成果及新概念。课题组研究生李红华、朱荣丽、孙洪强、杨洪润、闫华、刘家安、李淑娟、祝伟玲、肖桂凤、朱丹、虞振飞、王泱泱、李晓、姜鑫、高萍、张娜、王虎、马志敏、张艾飞、田军等为本书的撰写提供了大量资料,课题组贵大勇教授、王银杰讲师也为本书收集、整理了大量资料,北京防护材料与技术研究所闫帆、郭艳、刘小娟等同志为文字录入做了大量工作,北京理工大学材料学院、北京化工大学、北京防护材料与技术研究所、四川大学高分子材料研究所以及学术界众多科技工作者为本书的撰写提出了不少宝贵意见,北京理工大学宇航学院宁建国教授对第二章给予了审查,在此一并表示感谢。

由于作者学识所限,疏漏与错误在所难免,恳请广大读者谅解并批评指正。

作 者

2009 年 8 月于北京

目 录

序

前言

第一章 绪论	1
1.1 聚合物基纳米改性材料的基本概念	1
1.1.1 基本概念	1
1.1.2 纳米复合材料的分类	2
1.2 纳米微粒的效应	3
1.2.1 表面效应	4
1.2.2 体积效应	4
1.2.3 量子尺寸效应	4
1.2.4 宏观量子隧道效应	5
1.2.5 光学性质	5
1.2.6 电磁性质	6
1.2.7 化学和催化性能	6
1.2.8 Hall-Petch (H-P) 关系	7
1.2.9 热性质	8
1.3 纳米粒子的表面修饰	8
1.3.1 纳米粒子的表面改性	8
1.3.2 纳米粒子对复合材料的性能影响	9
1.4 聚合物基纳米材料的研究现状与未来	11
1.4.1 纳米改性复合材料	11
1.4.2 聚合物和无机物纳米复合材料	11
1.4.3 前景	12
参考文献	14
第二章 聚合物基材料纳米改性机理	18
2.1 聚合物基材料纳米改性模型	18
2.1.1 聚合物基材料纳米改性模型的建立	18
2.1.2 基本模型的导入	18
2.1.3 广义变分原理	28
2.2 聚合物基纳米改性材料结构设计与计算	32
2.2.1 聚合物基材料纳米改性后的屈服条件	32
2.2.2 常用有形的屈服条件	33
2.2.3 聚合物基纳米改性材料的本构	37

2.2.4	聚合物基纳米改性材料的黏弹性本构关系	44
2.3	无机纳米粒子共混改性机理	49
2.3.1	纳米粒子的分散方法	49
2.3.2	纳米粒子的分散机理	51
2.3.3	无机纳米粒子在聚合物中的增韧机理	54
2.4	分子复合改性	59
2.4.1	分子复合材料的组成与分类	60
2.4.2	分子复合材料的制备成型与加工	63
2.4.3	分子复合材料研究的新方法	67
2.4.4	需要深入研究的相关问题	68
2.4.5	复合材料的应用前景和发展	69
2.5	分子插层复合	70
	参考文献	75
第三章	纳米改性聚烯烃	77
3.1	纳米改性聚乙烯	77
3.1.1	纳米改性 HDPE	77
3.1.2	无机纳米粒子改性 LDPE	82
3.1.3	纳米改性 UHMWPE	84
3.2	纳米改性聚丙烯	85
3.2.1	层状硅酸盐改性 PP	86
3.2.2	无机刚性纳米粒子改性 PP	89
3.2.3	纳米 SiO ₂ 改性聚丙烯	98
3.2.4	纳米 TiO ₂ 改性聚丙烯	101
3.3	纳米改性聚苯乙烯	105
3.3.1	纳米 MMT 改性聚苯乙烯	105
3.3.2	纳米级无机刚性粒子改性聚苯乙烯纳米复合材料的制备	108
3.3.3	纳米 Al ₂ O ₃ 改性聚苯乙烯	109
3.4	纳米改性聚氯乙烯	110
3.4.1	氯乙烯-无机纳米材料的原位聚合	110
3.4.2	纳米 CaCO ₃ 改性聚氯乙烯	113
3.4.3	纳米炭黑 (CB) 改性硬质聚氯乙烯 (RPVC)	117
3.4.4	纳米复合 PVC 的产业化问题	122
3.5	碳纳米管改性 ABS	123
3.5.1	碳纳米管改性 ABS 的制备	124
3.5.2	碳纳米管改性 ABS 引起的性能变化	124
3.6	纳米改性 PTFE 及其他聚合物摩擦材料	127
3.6.1	纳米改性聚四氟乙烯	128
3.6.2	纳米改性其他耐磨复合材料	132

3.6.3 纳米改性对摩擦材料性能的影响	134
参考文献	136
第四章 纳米改性聚酯	140
4.1 纳米改性 PET	140
4.1.1 纳米蒙脱土共混改性 PET	140
4.1.2 纳米 SiO ₂ 改性 PET	141
4.1.3 纳米二氧化钛改性 PET	142
4.1.4 纳米氧化锌改性 PET	150
4.1.5 纳米导电颗粒 (ATO) 改性 PET	153
4.2 纳米改性 PBT	162
4.2.1 纳米蒙脱土改性 PBT	162
4.2.2 其他纳米材料改性 PBT	167
4.3 纳米改性不饱和聚酯	173
4.3.1 纳米 TiO ₂ 改性 UP	173
4.3.2 纳米 SiO ₂ 改性 UP	175
4.3.3 纳米碳酸钙改性 UP	178
4.4 纳米改性聚氨酯	184
4.4.1 纳米改性聚氨酯的方法	184
4.4.2 纳米 SiO ₂ 改性聚氨酯复合材料	185
4.4.3 纳米碳酸钙改性硬质聚氨酯泡沫	189
4.4.4 纳米蒙脱土改性聚氨酯复合材料	193
4.4.5 纳米累托石改性热塑性聚氨酯弹性体复合材料	197
4.4.6 其他纳米材料改性聚氨酯	204
4.5 纳米改性聚甲基丙烯酸甲酯	204
4.5.1 纳米改性 PMMA 材料的制备方法	205
4.5.2 纳米改性 PMMA 材料类型及性能	207
4.5.3 纳米石墨改性 PMMA 制备导电复合材料	208
4.6 纳米改性环氧树脂	212
4.6.1 纳米改性环氧树脂的方法	213
4.6.2 纳米改性环氧树脂基复合材料的机理	219
4.6.3 纳米蒙脱土 (MMT) 改性环氧树脂 (EP)	221
4.6.4 纳米 TiO ₂ 改性环氧树脂	225
4.6.5 纳米 SiO ₂ 改性环氧树脂	227
4.7 纳米改性酚醛树脂	231
4.7.1 有机化纳米蒙脱土改性酚醛树脂	232
4.7.2 纳米 SiO ₂ 改性酚醛树脂	247
4.7.3 纳米炭黑改性酚醛树脂	252
4.7.4 纳米铜改性酚醛树脂	256

4.7.5 纳米亚/微米矿物改性酚醛树脂	261
4.7.6 纳米粒子改性硼酚醛树脂	266
4.7.7 纳米粉体在酚醛树脂中的分散效果及性能	275
参考文献	280
第五章 纳米改性聚酰胺	287
5.1 层状硅酸盐改性尼龙	287
5.1.1 聚酰胺的插层复合改性原理	287
5.1.2 纳米改性聚酰胺复合材料的性能	290
5.1.3 纳米改性聚酰胺复合材料的应用	291
5.1.4 聚酰胺系纳米复合材料开发的工业动向	292
5.2 纳米改性 PA6	293
5.2.1 纳米蒙脱土插层改性 PA6	293
5.2.2 碳纳米管改性 PA6	300
5.2.3 纳米石墨改性 PA6	304
5.3 纳米共混改性 PA66	311
5.3.1 纳米蒙脱土共混改性 PA66	311
5.3.2 纳米蒙脱土插层改性 PA66 的拓展研究	319
5.4 纳米改性聚酰亚胺	321
5.5 纳米改性双马来酰亚胺	326
参考文献	330
第六章 纳米改性聚醚醚酮	333
6.1 无机纳米粒子改性聚醚醚酮 (PEEK)	333
6.1.1 无机纳米粒子改性 PEEK 自润滑材料	333
6.1.2 摩擦性能特征	334
6.1.3 改善其他性能的特征	335
6.2 纳米 SiC 陶瓷粒子改性 PEEK	336
6.3 纳米碳纤维改性聚醚醚酮	338
6.3.1 纳米碳纤维改性聚醚醚酮的制备	338
6.3.2 纳米碳纤维改性聚醚醚酮的特征	339
6.4 多壁碳纳米管接枝改性磺化聚醚醚酮制备复合膜	342
6.4.1 多壁碳纳米管接枝改性磺化聚醚醚酮复合膜的制备	343
6.4.2 多壁碳纳米管接枝改性磺化聚醚醚酮复合膜的性能	344
参考文献	351
第七章 纳米改性橡胶	353
7.1 无机纳米材料改性 SBR	353
7.1.1 纳米改性 SBR 配方设计	353
7.1.2 纳米粒子改性 SBR 的疲劳性能	355
7.1.3 纳米粒子改性 SBR 的耐磨性	356

7.1.4 纳米白炭黑对 NBR 胶料的影响	357
7.2 纳米碳酸钙改性丁腈橡胶	358
7.3 纳米氧化锌改性橡胶	361
7.3.1 纳米氧化锌改性橡胶的制备	362
7.3.2 纳米氧化锌改性橡胶的性能	363
7.3.3 成品试验	365
7.4 碳纳米管改性三元乙丙橡胶	366
7.4.1 碳纳米管改性三元乙丙橡胶的制备	366
7.4.2 碳纳米管改性三元乙丙橡胶的力学性能	366
7.5 纳米黏土改性羧基丁腈橡胶	369
7.5.1 纳米黏土改性羧基丁腈微观相态结构和力学性能	370
7.5.2 纳米黏土改性羧基丁腈中的分散及其他性能	372
7.6 纳米 SiO ₂ 改性橡胶	373
7.7 纳米粉体改性有机硅橡胶	375
7.8 纳米黏土改性 SBR 复合材料所引起的气密性特征	376
7.9 纳米改性 EVA	381
7.9.1 纳米水镁石纤维改性 EVA	381
7.9.2 纳米水滑石改性 EVA	387
7.9.3 纳米 SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 改性 EVA	391
参考文献	392
第八章 纳米自组装材料	394
8.1 自组装生物材料	394
8.1.1 自组装技术	394
8.1.2 自组装生物材料	395
8.2 嵌段共聚物自组装纳米功能复合材料	399
8.2.1 形成与结构	399
8.2.2 有机光电纳米材料	401
8.2.3 纳米刻蚀模板	403
8.3 纳米多孔硅	404
8.4 光子晶体	405
参考文献	406
第九章 聚合物基纳米改性材料的应用	408
9.1 聚合物基纳米改性材料在农业中的应用	408
9.1.1 农业正在跨进纳米时代	408
9.1.2 包装材料	409
9.1.3 在农膜中的应用	411
9.1.4 在水稻种植上的应用	414

9.2	聚合物基纳米改性材料在汽车工业中的应用	415
9.2.1	美国在汽车工业中的应用	415
9.2.2	日本在汽车工业中的应用	418
9.3	聚合物基纳米改性材料在建筑领域中的应用	419
9.3.1	纳米改性隔热保温材料	419
9.3.2	纳米改性玻璃	435
9.3.3	纤维型纳米改性隔热材料	454
9.4	聚合物基纳米改性材料在家电中的应用	457
9.4.1	防电磁塑材料	457
9.4.2	纳米改性增强/抗菌	458
9.4.3	磁性塑料	459
9.5	纳米改性材料在纺织工业中的应用	460
9.5.1	纳米改性服装面料	461
9.5.2	纳米改性面料	467
9.5.3	纳米改性纤维的市场	468
9.6	聚合物基纳米改性材料在光电器件中的应用	470
9.6.1	纳米改性导电聚合物	470
9.6.2	纳米改性 PPy 复合材料	471
9.6.3	聚合物纳米半导体材料	475
9.6.4	聚合物基纳米改性光材料	484
9.6.5	其他聚合物纳米光材料	490
9.6.6	敏感性能	491
9.7	聚合物基纳米改性材料在军事上的应用	492
9.7.1	纳米改性材料在装甲防护上的应用	493
9.7.2	军需材料上的应用	495
9.7.3	隐身材料	496
9.7.4	耐烧蚀耐热材料在喷管材料中的应用	498
9.8	聚合物基纳米改性材料在能源催化中的应用	499
9.8.1	化学电源领域的应用	499
9.8.2	催化	501
9.9	聚合物基纳米复合材料在生物医学工程中的应用	501
9.9.1	诊断	502
9.9.2	治疗	505
9.9.3	人造器官	509
9.9.4	防微生物污染卫生自洁技术	514
9.10	在涂料中的应用	516
9.10.1	纳米 ZnO 和 SiO ₂ 改性涂料	516
9.10.2	功能涂料和油墨	519

9.11 其他纳米材料的应用	520
9.11.1 纳米碳纤维	520
9.11.2 碳纳米管改性聚合物材料	524
参考文献	526
第十章 聚合物基纳米改性材料的未来	530
10.1 纳米技术发展概况	530
10.1.1 研究环境	530
10.1.2 纳米技术是学科的交汇点	531
10.1.3 纳米技术研发策略及趋势	531
10.2 世界主要国家纳米技术发展计划	534
10.3 国外聚合物基纳米复合材料发展概况	540
10.3.1 聚合物基纳米复合材料特点	541
10.3.2 市场状况	542
10.4 国内聚合物基纳米复合材料的发展概况	543
10.4.1 我国研发的典型纳米塑料	544
10.4.2 结语	549
参考文献	550

第一章 绪 论

1.1 聚合物基纳米改性材料的基本概念

充满生机的 21 世纪,以知识经济为主旋律和推动力正在引发一场新的工业革命。节省资源、合理利用能源、净化生存环境是这场革命的核心。纳米技术在生产方式和工作方式的变革中正在发挥重要作用,它对社会发展、经济繁荣、国家安全、环境与健康和人类生活质量的提高所产生的影响是无法估量的。2000 年 3 月,美国政府推出的《促进纳米技术繁荣的报告》中明确指出:启动纳米技术促进计划,关系到美国在 21 世纪的竞争实力。纳米技术与信息技术和生物技术成为 21 世纪社会经济发展的三大支柱,也是当今世界强国争夺的战略制高点。在富有挑战性的 21 世纪前 20 年,纳米技术产业发展的水平决定着一个国家在世界经济中的地位,也为我国实现第三个战略目标,跃为世界文化、科技、经济、军事等现代化强国提供了一次难得的机遇。从前瞻性和战略性的高度看,发展纳米技术产业,全方位向高技术和传统产业渗透和注入纳米技术是刻不容缓的,这是关系到我国在未来世界政治经济竞争格局中,能否处于有利地位的关键问题。中国科学技术发展“十五”、“十一五”计划及国家自然科学基金资助纳米科学的基础研究项目剧增,现阶段是我国产业结构调整,发展纳米技术产业的极好时期。纳米技术的切入,将为产业的升级带来新的机遇,并在若干年内将有可能对国民经济进一步协调发展起到推动作用^[1~14]。

人类在科学技术上的进步,总是与新材料的出现和使用密切相关的,作为人类赖以生存和发展的主要物质基础之一的材料,表征着人类文明的进步程度。当今,人们利用物理、化学和现代科学技术不断创造出新材料,但如何采用新的科技手段将其有效地应用,创造出优异性能的产品是当前研究的热点课题^[14~17]。

1.1.1 基本概念^[3,17~22]

1. 纳米粒子

纳米体系(nano system)是介于微观和宏观之间的领域。纳米粒子(nano grain)是由数目较少的原子和分子组成的原子群或分子群,其尺度一般定义为 1~100nm。纳米微粒具有大的比表面积,其表面原子数、表面能和表面张力随

粒径的下降而急剧增加。

纳米材料是近年来发展起来的一类新型材料。其微区尺寸在纳米级(1~100nm)范围内,大于原子簇而小于通常的微粉,处于原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米粒子具有极小的粒径和极大的比表面积,使之产生很大的表面效应、体积效应和宏观量子隧道效应等,这样就导致其具有一系列不同于普通材料的优异性能,使材料具有多种特定的功能,具有一定化学结构的材料表现出更多的功能性。

2. 纳米复合材料

纳米复合材料(nanocomposites)的概念,最初是由德国学者 Gleitert 在 20 世纪 80 年代初期提出并首次合成,它是指分散相尺寸至少在一维方向上小于 100nm 的复合材料。组成复合材料的基体可以是金属、聚合物、陶瓷等。由于纳米粒子具有小尺寸效应、表面效应、界面效应、量子尺寸效应等基本特性,因此与基体复合后可使材料表现出优异的性能。一般来说,纳米复合材料是指显微结构中至少有一相的一维尺寸少于 100nm 的复合材料。近十年来,纳米复合材料的发展非常迅速,已受到材料科学界和产业界的普遍重视和密切关注,形成了纳米复合材料研究的热潮。目前,国内外许多科学工作者都在通过高技术手段,采用纳米技术及先进的制造工艺,将纳米技术用于复合材料的制造中,以提高复合材料的性能,并取得了许多可喜的研究成果。

1.1.2 纳米复合材料的分类

众所周知,纳米材料在磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化和烧结等方面呈现出各种各样的优异特性,因此,将纳米材料用于制备功能材料的前景十分光明。三大材料(金属、陶瓷、聚合物)可自身或相互形成一系列性能各异的纳米材料,西方各发达国家纷纷把纳米材料的研究、开发列入本国的高技术发展计划中。我国在攀登计划中也设立了纳米材料科学组。纳米材料的研制开发工作在金属和陶瓷领域开展得比较广泛和深入。

相比之下,聚合物纳米复合材料的研究起步较晚,但近 3~4 年发展得相当迅速,已引起高分子科学领域研究者的广泛关注。纳米材料技术研究,由于是一门新发展的技术,因此许多理论研究尚不完善,理论学派不少,观点不尽一致,定性研究较多,定量研究较少。世界各国纳米材料发展方向主要集中在“复合”,并在这个问题上达成了共识,如微米/纳米复合、纳米/非晶复合、纳米陶瓷粉与高分子材料复合等。纳米功能材料更是丰富多彩,利用纳米材料特殊的磁、光、电等性质,可以开发出难以记数的元器件,将在信息、能源、医学、轻工、农业、航天、航空、交通等众多领域发挥重要作用,涉及国民经济、国防的各个

领域。

按基体不同,它可分为聚合物基纳米复合材料、陶瓷基纳米复合材料和金属基纳米复合材料三种。纳米复合材料的分类如图 1.1 所示。

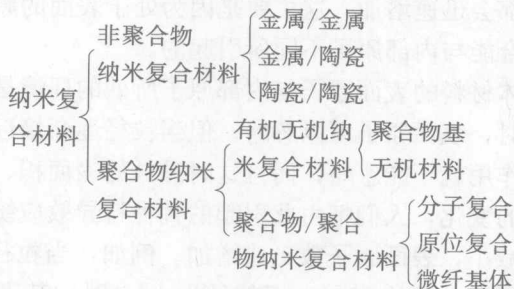


图 1.1 纳米复合材料的分类

1.2 纳米微粒的效应^[3,17,20,22~28]

纳米微粒由于表面原子存在大量的缺陷和许多悬挂键,具有高度的不饱和性质,因而有很强的化学反应活性及很高的表面能;同时,当微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电、磁、热力学等特性均会呈现新的尺寸效应;另外,当微粒尺寸下降到一定值时,电子能级由准连续变为离散能级,从而导致纳米微粒磁、光、声、电、热及超导电性与宏观特性的不同。

纳米微粒的基本特性使其呈现出许多奇异的物理性质、化学性质,从而导致纳米微粒的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于正常粒子。例如,一些氧化物、氮化物和碳化物的纳米微粒对红外线有良好的吸收和发射作用,对紫外线有良好的屏蔽作用;纳米微粒在含有奇数或偶数电子时,显示出不同的催化性质;可以通过改变微粒尺寸来控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁波屏蔽、隐形材料等。这就使得纳米微粒在服装材料上具有广阔的应用前景。

纳米材料由纳米粒子组成。纳米粒子一般是指尺寸在 1~100nm 的粒子,是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也非典型的宏观系统,是一种典型的介观系统,它具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,并由此派生出传统固体不具有的许多特殊性质。

1.2.1 表面效应

粒子直径减少到纳米级, 不仅引起表面原子数的迅速增加, 而且纳米粒子的比表面积、表面能都会迅速增加。这主要是因为处于表面的原子数较多, 表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同所引起的。

众所周知, 固体材料的表面原子与内部原子所处的环境是不同的。当材料粒径远大于原子直径时, 表面原子可以忽略; 但当粒径逐渐接近于原子直径时, 表面原子的数目及其作用就不能忽略, 而且这时晶粒的表面积、表面能和表面结合能等都发生了很大的变化, 人们把由此引起的种种特异效应统称为表面效应。随着纳米材料粒径的减小, 表面原子数迅速增加。例如, 当粒径为 10nm 时, 表面原子数为完整晶粒原子总数的 20%; 而粒径为 1nm 时, 其表面原子百分数增大到 99%; 此时组成该纳米晶粒的所有约 30 个原子几乎全部集中在其表面。由于表面原子周围缺少相邻的原子, 有许多悬空键, 具有不饱和性, 易与其他原子相结合而稳定下来, 故表现出很高的化学活性。随着粒径的减小, 纳米材料的表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。

1.2.2 体积效应

当物质体积减小时, 将会出现两种情况: 一种是物质本身的性质不发生变化, 而只有那些与体积密切相关的性质发生变化, 如半导体电子自由程变小、磁体的磁区变小等; 另一种是物质本身的性质也发生了变化, 因为纳米粒子是由有限个原子或分子组成, 改变了原来由无数个原子或分子组成的集体属性, 当纳米材料的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时, 周期性的边界条件将被破坏, 磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点等与普通晶粒相比都有很大变化, 这就是纳米材料的体积效应 (也称小尺寸效应), 这种特异效应为纳米材料的应用开拓了广阔的新领域。例如, 随着纳米材料粒径的变小, 其熔点不断降低, 烧结温度也显著下降, 从而为粉末冶金工业提供了新工艺; 利用等离子共振频移随晶粒尺寸变化的性质, 可通过改变晶粒尺寸来控制吸收波的位移, 从而制造出具有一定频宽的微波吸纳纳米材料, 用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

1.2.3 量子尺寸效应

量子尺寸效应是当纳米粒子尺寸下降到一定值时, 费米能级附近的电子能级由连续能级变为分立能级的现象。这一效应可使纳米粒子具有高的光学非线性、特异催化性和光催化性质等。Kuto 曾提出公式 $\delta = 4E_f / 2N$ (其中 δ 为能级间距, E_f 为费米能级, N 为总原子数), 宏观物质包含无限个原子 (即 $N \rightarrow \infty$), 则能级间距 $\delta \rightarrow 0$; 而纳米材料由于所含原子数有限, 即 N 值较小, 这就导致 δ 有一