

现代涂料

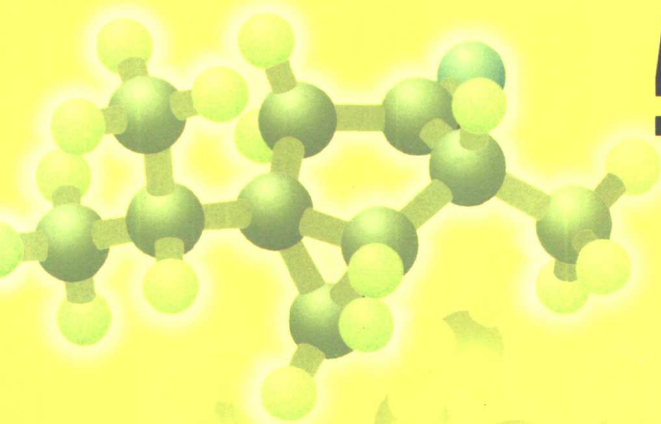
刘国杰
刘梅玲

主编

何敏婷

副主编

与涂装技术



中国轻工业出版社

现代涂料与涂装技术

刘国杰 主 编

刘梅玲 何敏婷 副主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代涂料与涂装技术/刘国杰主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2002. 5

ISBN 7-5019-3663-3

I. 现… II. 刘… III. 涂料-工艺学
IV. TQ630.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 016336 号

责任编辑: 李建华

策划编辑: 李建华 责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云

版式设计: 丁 夕 责任校对: 李 靖 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: 三河艺苑印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 23.75

字 数: 570 千字 印数: 1—2000

书 号: ISBN 7-5019-3663-3/TQ·266

定 价: 55.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

持续高速发展的中国国民经济,推动了我国涂料与涂装工业技术飞速发展,我国涂料年总产量已从 15 年前居世界第 6 位而跃居第 3 位,仅列美、日之后,但在行业整体技术水平上比较仍有较大差距。改革开放的国策,中国巨大市场的强大吸引力,加入世界贸易组织(WTO)的驱动,使国外涂料新产品、新技术争先恐后地涌入国内市场。这固然加剧了国内涂料市场竞争的激烈性,却也是国内涂料与涂装技术发展的强大动力。赶超世界先进水平,如何赶超?从什么起点上起步?从哪里切入才是最佳选择,才可以做到“事半功倍”?兵法云:知彼知己,才能百战不殆,所以业内同仁对涂料与涂装技术信息交流显出了十分的热情与渴望。

为适应这种形势,本着尽力为行业服务、促进技术发展的精神,北方涂料工业研究设计院(原化学工业部涂料工业研究设计院)赵志平院长支持成立中西部涂料技术信息中心(后经上级批准,更名为中国化工新材料总公司中西部涂料技术信息中心),与国内外公开发行的《现代涂料与涂装》期刊编辑部一道,在 1998~2001 年,先后在西安、重庆、昆明、郑州举办了四届“中西部涂料与涂装技术信息交流会”和一次学术研讨会,就业内的热点、焦点技术信息问题进行了交流,在行业内影响很大。每次交流会给许多代表留下了美好的回忆,交流会的《论文集》也受到许多同仁的赞许,也确实有许多好文章。平时在查阅国外文献资料时,屡屡看到欧洲、美国、日本涂料界有交流会论文集、论文选编的正式出版物,形式灵活,技术信息交流比专著快,信息量大,时效性好,由此我们也萌发了正式编辑出版论文集的想法,并得到了中国轻工业出版社的支持,书名定为《现代涂料与涂装技术》。这是及时扩大技术信息交流范围的一种新尝试,希望能得到同行们的认可和欢迎。

本书共分 10 篇 28 章,纳米技术是 21 世纪的关键技术,纳米材料在涂料中应用是业内热门的课题,如何使这个关键技术业内迅速、正确地应用,特举行了专门的学术研讨会。该研讨会特邀的国家高技术专家委员会前首席科学家、中山大学前校长曾汉民教授的“纳米科学技术的进展和前景——兼论在化工新材料(含涂料)领域的应用”作为本书的开卷篇,和另两篇综评文章一起,对纳米科技在涂料工业中应用前景作了较为全面和清晰的论述,对业内有兴趣致力于纳米材料应用的同仁们肯定有指导作用。

氟碳树脂涂料也是业内很热的课题。氟碳树脂涂料是近 20 年兴起的高性能涂料品种,具有多种卓越的性能,尤其是超过 20 年的耐候性和在不黏性和自分层涂料等体系中有广泛应用前景的低表面能特性,行业内十分重视。从业内一些宣传上看,似乎是一切涂料中存在的不足,只要用了氟碳树脂就会迎刃而解了。氟碳树脂涂料究竟具有哪些优异性能?是否能“包治”涂膜百病?氟碳树脂涂料本身在使用中是否有不足之处?国内实际进展如何?与国外差距有几许?收在第七章中的 3 篇综评性文章基本能回答这些问题,将给同行们有益的启迪。

降低涂料中有机挥发物(VOC)、减少污染是工业先进国家涂料界近二三十年致力研究与解决的课题,并有越来越严格的国家环保法规加以约束,使低污染的涂料品种与技术有很

大的发展。我国对整个涂料的 VOC 限值尚无统一的与国外等同的法规,但在各方努力下,人们的环保意识不断增强,低污染化的涂料品种也有较好的发展。其发展水平与国外比较有何差距?这是大家迫切需要了解的课题。

粉末涂料是首荐的对环境友好型涂料,我国粉末涂料产量已占亚洲第 1、世界第 2,但在低温固化、薄涂技术与在高装饰性轿车面漆上使用与国外相比仍有不少差距。水性漆中的聚氨酯水分散体等涂料受到青睐,业内纷纷开展研发与探讨,展示了较好前景。但在木器涂料和其他工业涂装上使用,要达到商品化、产业化程度尚需时日。至于高固体分与无溶剂涂料,尤其是量大面广的自干型高固体分涂料,目前国内尚处于试验与推广阶段。这些内容在第四篇中作了详细论述,从中看出我国低污染涂料发展的差距和努力方向。

由于高科技的迅速发展和人民生活的不断提高,要求涂料提高装饰与保护等传统性能外,还要具有特殊功能,所以特殊功能性涂料的发展也是业内发展的重点。因有“特种功能性涂料”专著即将出版,为节省篇幅,本书未作重点收录。

汽车和建筑业是国民经济中的支柱产业,得到了国家支持,发展迅速,对涂料品种性能与涂装的质量提出了新的更高的要求。汽车涂料与涂装、建筑涂料与涂装的新发展是近年来技术信息交流的重点。本书收集的汽车涂料与涂装论文的突出特点是以汽车涂装专家的视角谈汽车涂料发展的要求,更加切合汽车涂料发展需要,对涂料供应者是很实际的要求和挑战,也是有利的促进。国外建筑涂料在涂料总产量中最多占一半以上(如美国),我国也显示了 this 发展势头。国内建筑涂料品种、施工、应用技术的进展,建筑乳胶漆料的发展过程与趋势,在书中得到了全面反映,这对蒸蒸日上的建筑涂料与涂装,无疑是锦上添花!

工业涂料与涂装突出近 10 多年来迅猛发展的 2K(双组分)聚氨酯涂料的进展与存在的问题,以及探讨存在问题(游离单体含量高)的解决途径,这对促进综合性能优良的溶剂型 2K 聚氨酯涂料的进步不无益处。工业涂装是以防腐蚀施工应用为重点,反映了一定的代表表面。

本书由刘国杰任主编,刘梅玲、何敏婷任副主编,《现代涂料与涂装》编辑部编辑人员周秀兰、刘俊华、姜立萍、刘启斌、于永峰参加了编辑。周秀兰进行全书的统稿工作。在编辑过程中,也发现了过去工作的一些不足。对业内的焦点、热点、难点问题应抓得更准一些,交流应更及时、更深刻一些。这些都是我们今后技术信息交流工作的努力方向。也许有些好的论文这次未予收入。这些都要请读者谅解和指正。

每篇论文后一般附有作者简介,以便读者与之联系。

刘国杰

2001 年 8 月于兰州

目 录

第一篇 行业发展新趋势

第一章 纳米科技在涂料工业中应用前景·····	(1)
纳米科学技术的进展和前景	
——兼论在化工新材料(含涂料)领域的应用·····	曾汉民 (1)
纳米技术在涂料中的应用前景·····	刘登良等 (18)
无机纳米粒子在涂料中的应用及其进展·····	刘娅莉等 (21)
第二章 行业发展趋势·····	(26)
中国涂料工业发展之十大趋势·····	曲颖 (26)
涂料已从工艺技术发展成为一门科学·····	童身毅 (33)
第三章 新技术、新工艺应用·····	(38)
展望液晶聚合物在涂料中的应用·····	苏慈生 (38)
发展一体化调色技术 实现色漆生产的工艺革命	
——现代电脑调色技术及应用·····	倪玉德 (45)

第二篇 应用基础研究与探讨

第四章 涂料成膜物树脂复合改性·····	(49)
聚氨酯/聚丙烯酸酯胶乳互穿网络聚合物的研究及 其在新型涂料开发上的应用前景·····	肖继君等 (49)
氯乙烯-乙烯异丁基醚共聚物树脂涂层的外增塑研究·····	李秀艳等 (56)
第五章 配方设计与涂膜交联新技术·····	(60)
卡氏方程在PU树脂配方设计中的应用	
——PU树脂常数 K_U 的引入及应用·····	方旭升 (60)
第六章 涂料行为与涂膜性能探讨·····	(68)
涂料液体对塑料底材润湿行为的热力学研究·····	黄畴等 (68)
水蒸气对片状填料填充的有机涂层渗透性的研究·····	王刚等 (73)

第三篇 氟碳树脂涂料

第七章 氟碳树脂涂料优异性能和国内发展现状·····	(79)
含氟聚合物及含氟涂料·····	倪玉德 (79)
超耐候性的氟树脂涂料·····	刘国杰 (88)
我国氟涂料的现状与思考·····	程启朝等 (95)

第四篇 涂料与涂装低污染化品种的发展

第八章 涂料与涂装低污染化发展的评论	(97)
国内外低污染涂料品种的发展概况	刘国杰 (97)
全方位推动涂料的水性化,为保护环境做贡献	朱传荣 (101)
第九章 高固体分涂料发展	(107)
21世纪溶剂型涂料的发展前景	钱伯容 (107)
高固体分丙烯酸聚氨酯涂料的研究进展	夏正斌等 (112)
第十章 水性涂料	(117)
水性工业防腐涂料	刘登良 (117)
单包装聚氨酯水分散体的改性	刘国杰 (123)
水性双组分聚氨酯涂料的合成、成膜及影响因素	张发爱 (135)
新一代水性无机富锌涂料及其应用	姜家佩等 (140)
环氧丙烯酸水性底漆涂装工艺的研究及应用	刘安心等 (145)
第十一章 粉末涂料	(151)
粉末涂料、涂装的国外现状及最新动向	王锡春 (151)
第十二章 新型环保型涂料和施工技术	(160)
光催化净化空气涂料	苏慈生 (160)
喷涂聚脲弹性体技术及应用前景	黄微波等 (163)

第五篇 功能型涂料

第十三章 重防腐涂料	(171)
导电聚苯胺在防腐蚀涂料中的应用	苏慈生 (171)
海水直接利用工程中防腐涂料技术的选择与展望	阎明久 (176)
第十四章 防火涂料	(184)
国内外防火涂料的发展与应用	赵宗治 (184)
水性防火涂料	葛义谦 (189)
第十五章 高温性功能涂料	(194)
金属高温防护节能涂料	曾庆衿 (194)
耐高温绝缘涂料的研制	姜立萍 (196)
第十六章 光作用性功能涂料	(202)
日光热反射涂料的研究	战为民等 (202)
第十七章 特定条件下功能性涂料	(206)
防氮化剂的研制	孟军锋等 (206)
耐酸工序保护涂料的研制	杨保平等 (212)

第六篇 汽车涂料与涂装

第十八章 汽车涂料与涂装材料的发展	(217)
面向21世纪汽车涂料的发展趋势	王锡春 (217)

环保型汽车涂装材料的现状和发展·····	陈慕祖等	(226)
第十九章 汽车涂装前处理 ·····		(234)
汽车涂装前处理磷化技术及其发展趋势·····	王锡春	(234)
磷化渣的控制与清除·····	于淑霞等	(246)
第二十章 汽车涂装工艺及管理 ·····		(251)
客车涂装中有关问题的探讨·····	包启宇等	(251)
车身涂装过程中灰粒的防治·····	陈慕祖等	(256)

第七篇 建筑涂料与涂装

第二十一章 发展趋势述评 ·····		(262)
我国建筑涂料技术进步简评·····	徐峰等	(262)
乳胶漆的现状、施工及应用·····	石玉梅	(268)
第二十二章 建筑涂料新产品开发 ·····		(274)
溶剂型常温交联有机硅丙烯酸建筑涂料的研制·····	王国炜等	(274)
有机硅-丙烯酸乳液磁漆的研究·····	李永华等	(278)
纯丙烯酸外墙乳胶漆的研制·····	林丹等	(282)
环保型厚质高弹性彩色防水涂料的研制与应用·····	戚晓健等	(285)
低气味无溶剂乳胶漆·····	林宣益	(290)
影响苯丙乳液黏度的因素·····	冯俊忠等	(293)

第八篇 工业涂料与涂装

第二十三章 重要工业涂料品种发展 ·····		(298)
双组分溶剂型环氧冷固化防腐蚀涂料配方设计思路·····	赵金榜	(298)
HDI 三聚体固化剂的合成和性能		
——旋转薄膜蒸发器法初探·····	张定军等	(305)
内装饰铝型材用消光粉末涂料的研究·····	南仁植等	(309)
第二十四章 工业涂装工艺 ·····		(319)
大型钢结构的腐蚀与长效涂层防护·····	秦国治	(319)
铸件化学清洗与磷化工艺·····	龙一波	(327)
船厂升船机的防腐设计和涂装工艺·····	蒋炳荣等	(330)
UV 漆在家具涂装生产中的最佳运用·····	谭晓东	(334)
摩托车玻璃钢部件的涂装施工·····	盛茂桂	(335)

第九篇 颜填料及其应用

第二十五章 效应颜料及应用 ·····		(339)
非浮型铝粉及珠光颜料在闪光漆中的应用·····	钱伯容	(339)
双包覆层 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{MiCa}$ 彩色珠光颜料的制备机理及表征·····	谭俊茹等	(344)
第二十六章 钛白粉 ·····		(351)
走向新世纪的中国 TiO_2 工业·····	毕 胜	(351)

- 加强工艺控制提高钛白粉质量····· 侯清麟 (353)
- 第二十七章 颜料低污染化**····· (357)
- 对环境友好的防锈颜料及作用机理····· 赵金榜 (357)

第十篇 助 剂

- 第二十八章 涂料用助剂**····· (362)
- 溶剂型流变助剂的防沉性能及对体系黏度的影响····· 田玉廉等 (362)
- 偶联剂在涂料及复合材料中的应用····· 何敏婷 (365)

第一篇 行业发展新趋势

第一章 纳米科技在涂料工业中应用前景

纳米科学技术的进展和前景

——兼论在化工新材料(含涂料)领域的应用

曾汉民

1 纳米技术是 21 世纪一项关键技术

1.1 概 述

“纳米”是英文 nanometer 的译名,是一种几何尺寸的度量单位,即 1 纳米为十亿分之一米($1\text{nm} = 10\text{\AA} = 10^{-9}\text{m}$),约为人的头发的 1/1000。1981 年 IBM 公司苏黎士研究所的 G. Binnig 和 H. Rohrer 发明隧道显微镜后,便诞生了一门以 1~100nm 尺度为研究对象的前沿科学——纳米科学技术(Nanoscale Science and Technology)。纳米技术的发展为物理学、化学、机械学、材料学、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 1~100nm 尺度之间去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和独特的思路。要使生产过程愈来愈精细,以致最终能实现在纳米尺寸范围($10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$)直接操纵单个原子和分子的能力,去制造相当于或更小于细胞(200~300nm)、细菌(200~600nm)或病毒(几十个纳米)大小的机器,或制造出具有理想特定性能的新材料和构件。这种在纳米尺寸上的科学工程技术(Nanoscale Science Engineering and Technology, 简称 NSET),导致出现了纳米电子学、纳米机械学、纳米工程、纳米生物学、纳米材料等纳米科技。这种微型化技术简称为纳米技术(Nanotechnology),它将导致本世纪技术发展的未来和发生一场新工业革命,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。

纳米材料(Nanostructured Materials 纳米结构的材料,一般称“纳米材料”)指纳米粒子

与纳米固体。纳米粒子指 1~100nm 的微粒,一般含有几千至几万个原子,其微粒尺寸与表面原子数的关系见表 1-1-1 和图 1-1-1。

表 1-1-1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%	纳米微粒尺寸/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%
10	3.0×10^4	20	2	2.5×10^2	80
4	4.0×10^3	40	1	30.0	99

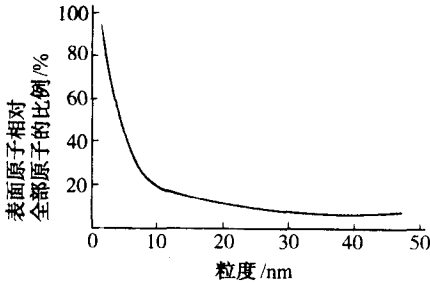


图 1-1-1 表面原子数占全部原子数的比例和粒径之间关系

从表 1-1-1 与图 1-1-1 中看出,在 100nm 以下纳米粒子尺寸大小的分布,使粒子表面原子数的比例差别很大,也决定了粒子的表面性能有较大差别。讨论与重视纳米粒子粒径的分布对纳米粒子特性的影响是十分重要的。

若粒子是长程有序的小晶体,则称为纳米晶态微粒。纳米粒子属于原子簇(cluster)与宏观物体之间的过渡物质或过渡状态,物理学上称为介观状态。纳米粒子与一般超细粒子是完全不同的,市面上使用的超细粒子材料是微米级的粒子($1\mu\text{m} = 10^3\text{nm}$)。微米材料和纳米材料不能等

同和混淆。

纳米固体是指将纳米粒子压制烧结成三维凝聚态材料。因此,纳米固体也分为纳米晶态固体和纳米非晶固体。纳米固体是由界面组元和粒子组元两部分组成,其界面原子数占多数,原子排列缺乏普通固体的有序度。如图 1-1-2。

图 1-1-2 中的黑点代表晶粒(比多晶体中晶粒小得多)内的原子,白点代表界面中的原子,箭头代表界面 A 和界面 B 中不同的原子间距(这些原子间距大小不一,指向各异,取值是随机的。)构成纳米固体的这一部分原子称为界面组元(图中所有白点原子的总和);图中的所有黑点原子的总和是构成纳米固体的粒子组元。界面组元和粒子组元中的原子比例与粒子的粒度大小有关:粒子粒度越小界面组元的比例越高,这与纳米微粒尺寸与表面原子数的关系是一致的(图 1-1-1 和表 1-1-1),因此,纳米固体的性质不仅取决于纳米粒子特性,而且与其中多界面效应密切相关。

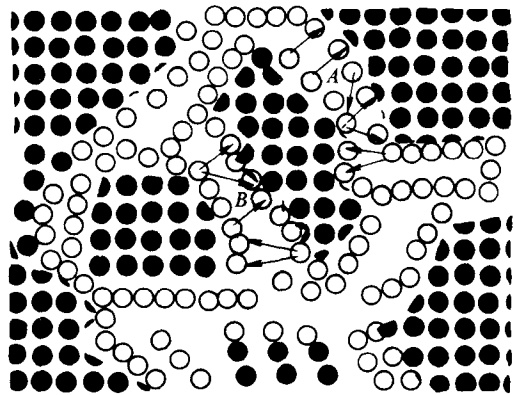


图 1-1-2 纳米晶态固体结构示意图

注:普遍认为界面组元是既非长程有序又非短程有序的一类气体结构,是固态的一种新相。然而近来发现界面组元可处于一种短程有序状态(如钡纳米晶体)或认为纳米晶界是处于有序和无序之间变化。

1.2 纳米材料基本的特点

1.2.1 新奇的效应

纳米粒子和由它组成的纳米固体有如下特点:

(1) 小尺寸效应

当纳米微晶的尺寸与光波波长,传导电子的德布罗意波长、超导的相干长度或透射深度等的物理特征尺寸相当或比它们更小时,周期性的边界条件将被破坏,从而出现声、光、热电和磁等特性的小尺寸效应。

例如:

① 一般金块的熔点为 1337K,而直径为 2nm 的金粒的熔点降为 600K。

② 纳米贵重金属粒子的荧光现象与其粒径密切相关,如 5nm 的纳米 Au 粒子有荧光发射,而 15nm 的 Au 粒子则不产生荧光。

③ 高熔点的金属纳米粒子纳米化后可以在较低的温度下获得致密的纳米烧结体,为粉末冶金提供新的工艺。如在钨粉中加入少量纳米级钨粒子(0.1%~0.5%),可使其烧结温度由 3000℃降为 1200~1300℃。

(2) 表面与界面效应

纳米粒子的粒度越小,其比表面积越大。表面原子的比例也就越高。如粒径为 5nm,比表面积为 180m²/g,表面原子比例为 50%;粒径为 2nm 时,比表面积为 450m²/g,表面原子比例为 80%;当纳米粒子粒径为 1nm 时,则表面原子数占总数的 99%。

表面原子特点:配位数不足,存在未饱和键,因此特别容易吸附其他原子,或与其他原子发生化学反应。表面原子的几何构型、自旋构型、原子间相互作用力与电子能谱都不同于固体材料。

纳米粒子的原子间相互作用具有多样性。如金属纳米粒子在空气中会燃烧,可见纳米粒子有很强的表面活性,有利于吸附、催化以及扩散、烧结等。如乙烯的氢化反应使用纳米级铂黑为催化剂时其反应温度可以从 600℃降至室温。

(3) 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指粒子的尺寸减小时,费米能级附近的电子能级由准连续性能级变为离散能级。对于大块物体,由于所含总电子数趋于无穷大,则其能级间距趋于零,从而形成准连续能级。对于纳米微粒,由于所含总电子数少,能级间距不再趋于零,从而形成分立的能级。若粒子尺寸小到使分立的能级间隔大于热能、磁能和光子能量等特征能量,则表现出与宏观物体不同的新特征。如纳米金属粒子都是黑色的,对可见光不反射;一般金属是导电的,在低温下某些纳米金属粒子就会出现电绝缘性能。

(4) 宏观量子隧道效应

人们发现一些宏观量(如微粒子的磁化强度和量子相干器中的磁通量等)亦具有隧道效应(即称为宏观量子隧道效应)。研究纳米粒子这种隧道效应特性,对开发微电子器件有重要意义,它同量子尺寸效应一起,确定了微电子器进一步微型化的极限,也限定了采用磁带、磁盘进行信息储存的最短时间。

1.2.2 纳米材料的应用前景

① 纳米材料有很大的比表面积或比界面大,因此容易受外界的物理和化学因素的影

响,故可用不同的纳米材料制成各种灵敏度高、响应速度快的传感器。

② 由于其比表面积大、表面有效活性中心多,催化剂的催化效率可大大提高,可制成各种用途的纳米粒子催化剂。如在火箭固体燃料中掺入铝的纳米粒子,其燃烧效率可提高许多倍。

③ 由于小尺寸效应,一些陶瓷材料的纳米粒子的相变温度比同样材料的大块物体的相变温度低。因此可以把熔点、相变温度高的材料制成熔点、相变温度低的纳米粒子,然后在较低的温度下进行烧结和热加工处理。

④ 一些纳米粒子是有单磁畴结构和高的矫顽力,若用作磁记录材料,则可提高信噪比,从而改善图像质量(如日本松下电气公司已经用磁性纳米粒子制成高质量的录像带),并且提高信息密集度。

⑤ 由于小尺寸和表面效应,纳米粒子对电磁波有极强的吸收能力,纳米固体在较宽的频谱范围内显示对电磁波的均匀吸收。

如纳米复合多层膜在 7~17GHz 的吸收峰高达 14dB,在 10dB 水平吸收频宽为 2GHz。因此,纳米薄膜可以作为隐身材料,涂在飞机或导弹表面,可以避免被雷达发现。

⑥ 一般制备合金被限制在固态或熔融态时能互溶的化学成分之间,因而制备新组合金受到限制。若用不同成分的纳米粒子直接压成复相纳米固体,则可以不受通常制法的限制。必须指出这里制成的不是原子尺寸上的合金,而是纳米尺度上的复相纳米固体。

1.3 纳米复合材料、纳米材料与传统材料的关系

1.3.1 纳米复合材料

纳米复合材料(nanocomposites)是指在由不同组分构成的复合体系中的一个或多个组分至少有一维以纳米尺寸($\leq 100\text{nm}$)均匀分散在另一组分的基体中,这类复合体系也有人称为杂化材料(Hybrid Materials)。

纳米复合材料内含的不同组分的分散相或连续相有多种多样,如金属/金属、金属/陶瓷、金属/聚合物、陶瓷/聚合物、陶瓷/金属、陶瓷/陶瓷、聚合物/聚合物等。作为分散相的形状有球状、棒状、片状等。复合方式也有多种类型,作为分散相的纳米组元在连续组元中的复合方式称为联接模式(committivity)。联接模式表示在复合体系中各组元相互联结的模式。纳米粒子球状可用“0”表示,棒状或针状可用“1”表示,片状或薄膜状可用“2”表示,空间网络用“3”表示。球状纳米粒子分散在另一组元的连续网络中可用“0-3”型表示;分散相是棒状纳米组元,可用“1-3”型表示;若是片状或薄膜状不同纳米组元的多层复合在一起,则用“2-2”型表示等。多种多样复合方式,从而导致所得纳米复合材料具有不同的性能。此外,纳米复合材料的性能还与其复合度(compositivity)密切相关,即各组元所占的体积分数及其界面的状况对复合材料性能的影响很大。

本文着重讨论纳米无机粒子($\leq 100\text{nm}$)均匀分散于有机聚合物基体中而制成具有更优良性能或奇特功能的新型的分子材料或称为杂化聚合物-无机纳米复合材料(Hybrid polymer-inorganic nanocomposites)。聚合物基体具有易加工、耐腐蚀等优异性能,在其中添加分散相的纳米粒子(球、棒、片状等)可以提高聚合物材料的强度、韧性和热稳定性等。另一方面,有机聚合物可以提高纳米粒子的稳定性,阻止纳米粒子的团聚,为实现无机纳米粒子固有的特性,提供良好的易加工的载体。控制纳米粒子的组成、结构形态及其尺寸和分布,

可使纳米粒子在光、电、磁、催化等独特的功能得到充分的发挥,制成多种多样的新型功能复合材料。

1.3.2 纳米材料与传统材料的关系

纳米材料和传统材料可以复合成纳米复合材料,借以赋予传统材料奇异的性能。值得指出的是必须符合两个条件:确实是用至少一维纳米尺度的纳米材料通过合适方法加入(分散于)传统材料中并形成稳定的体系;纳米材料引入传统材料后确实提升了性能,尤其是赋予了传统材料特殊的功能。这种由纳米材料改性的传统材料才可称为纳米复合材料,也可简称纳米材料。以上两个条件缺少其中任何一条,都不能称为纳米材料。当前,市场上出现的一些乱贴“纳米”标签的“科技产品”,在股市里借“纳米”之名敛财,一些投机商以“纳米系列产品”炒得沸沸扬扬,作为暴利的敲门砖。这些鱼目混珠的伪“纳米”都不利于纳米技术的推广应用,并且给国家及消费者造成损害。这种“纳米热”并不反映出人们真正关心纳米技术的研究和发展,而只能产生“浮躁”、急功近利的误导。为此,应引起社会的重视。目前,纳米技术的研究和开发虽已初露曙光,但要真正形成产业化、商品化,仍需扎扎实实去解决许多关键技术,万不能急功近利!

1.4 纳米材料的制备

1.4.1 纳米粒子制备

纳米粒子的组成可以有金属、非金属及它们的氯化物、硫化物等。其结构可以是晶体、非晶体或准晶体。纳米粒子制备方法繁多,有物理方法和化学方法两大类,见表 1-1-2。

表 1-1-2 纳米材料的制备方法

方 法	制 备	特 点	
物 理 方 法	蒸发冷凝法	超高真空,激光、电弧、高频感应加热,惰性气体中冷凝收集粉料,或原位加压	纯度高、表面洁净、粒度可控
	物理破碎法	高能球磨或冲击波破碎	操作简单、产物不纯
	非晶晶化法	熔融金属快冷成非晶,控制晶化	高密度、产量小,应用范围有限
	等离子体沉积法	激光、电弧、高频感应加热产生等离子体反应,生成纳米颗粒	粒径可控、无黏结、粒度分布均匀
	溅射法	激光、电弧、高频感应加热	宜于制颗粒膜
化 学 方 法	溶胶-凝胶(Sol-Gel)法	由水溶液得到凝胶,经热处理得到纳米颗粒	粒度小、可控,粒子易团聚
	微乳液法	在微乳液的微区内控制胶粒成核和长大	粒子分散性好、粒径较大、不易控制
	介孔模板法	利用分子筛能等介孔材料,在孔内进行化学合成	纯度高、粒径分布窄、结晶好
	金属醇盐水解法	控制金属醇盐的水解	纯度高、粒径分布窄
	化学沉淀法	利用沉淀剂在金属醇盐中得到沉淀物	有杂质、产物少,粒度不可控

涂料用颜料是微米级粒子,由于比表面积大,易团聚成二级、三级粒子,必须进行表面处理,减少颜料粒子的团聚和凝结。纳米粒子的粒径更小,比表面积更大,更易团聚。这是由于表面的原子占有相当大的比例,一般其表面原子的活性很高,极易与其他原子结合,降

低表面能而稳定化,出现团聚,所以,在制备和应用纳米粒子时,必须克服纳米粒子团聚而使其均匀分散,以便充分发挥纳米粒子结构及其奇异的性能。纳米粒子在应用过程中的分散步骤:粒子的润湿、团聚体在外力作用下被打开,使其成为独立的原级粒子或较小的团聚体;采用表面活性剂等分散剂将原级粒子或较小团聚体稳定化,阻止再发生团聚。这个分散过程和颜料粒子在漆料中分散过程相类似,只是纳米粒子的分散及稳定化要求更高。

纳米粒子各种制备方法、功能特性及技术关键问题如图 1-1-3 所示。

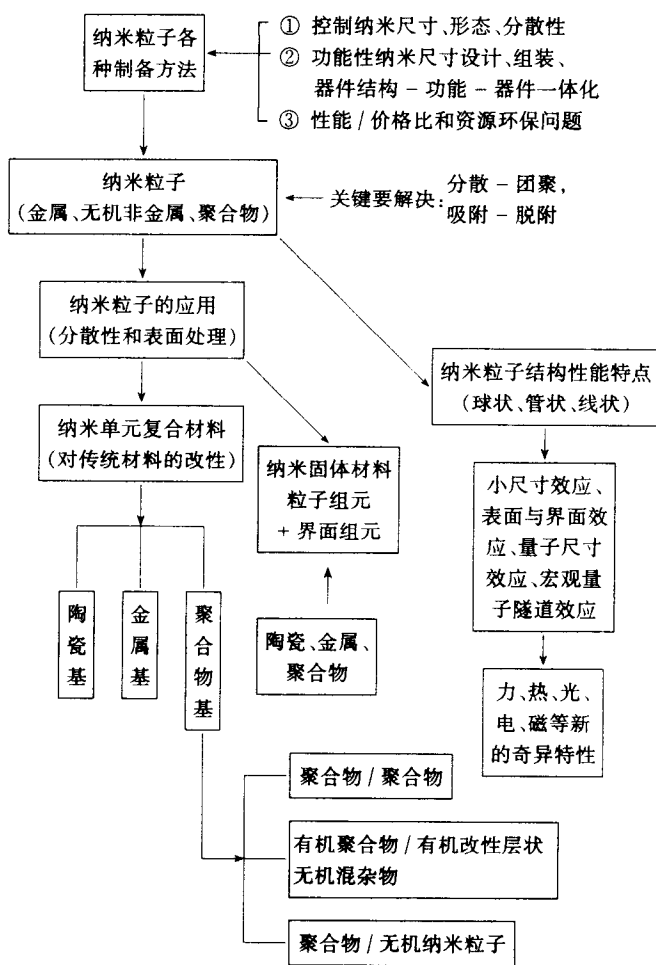


图 1-1-3 纳米粒子制备、功能特性及技术关键问题

纳米粒子化学制法中的溶胶-凝胶(Sol-Gel)法及其产品特性示于图 1-1-4 中。

1.4.2 分子自组装纳米材料

分子自组装(Molecular Self-Assembly)是指分子间通过非键合力自发组织的超分子稳定聚集体。自组装的基本思想:

(1) 若干分子能够在合适的条件下自组装成纳米团簇,或在精心设计的模板约束下组装成特定的纳米微结构;

(2) 纳米结构亦可通过超分子作用(如具有加和性的长程力-范德华力)组装成宏观物

质。超分子组装是采用自下而上(bottom-up)分层次组装成多功能级结构。

自组装过程的关键因素是界面分子识别,内部驱动力(包括氢键、范德华引力、静电力、电子效应、官能团的立体效应和长程作用等),这里氢键(有确定的方向性和可松弛性)、正负离子之间的静电力和配位键是三种基本的分子识别方式。

几种纳米功能材料的自组装合成:

① 纳米管。碳纳米管、金属氧化物纳米管、有机聚合物纳米管等管状纳米材料是合成多种量子线的优良模板剂。

制备碳纳米管的方法必须解决纳米管排列杂乱无章、性能分散性大、生长模式不可控等问题,应实现高密度的定向组装才能拓展应用。

② 多孔纳米材料。它是一类重要的纳米功能器件,在分离、提纯、选择吸附、装载催化剂、模板合成等方面有广泛的应用前景。如分子筛、多孔薄膜、多孔纤维等都是以不同造孔方法制成。

③ 功能化单层膜。自组装单层膜的制备方法首先选择合适的功能化基底,或将偶联剂组装在衬底上,然后浸入事先配好的有机或无机分子的溶液中发生反应。

④ 有机/无机纳米复合材料。如聚合物无机物纳米插层复合材料(制法见本文2.1.2部分)。

1.4.3 新型纳米复合材料——量子点复合材料

纳米量级复合材料是指一种或多种纳米粒子均匀地分散于某种基体中,或由几种纳米粒子互相混合而形成的新材料。这类材料的特性不仅与其组成物的特性有关,而且还与其粒子的尺寸、填充分数和粒子的分布有关。它具有传统复合材料和纳米材料二者的优越性。如具有优异超塑性的纳米 $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合材料;纳米 $\text{W}-\text{WC}$ 复合材料能在 $1073\sim 1873\text{K}$ 温度范围内保持细晶粒。

此外机械合金化、多层膜、镶嵌薄膜及液态弥散纳米复合材料都各具特色。

(1) 镶嵌纳米复合材料

金属、半导体等的纳米粒子在第二种介质中制成纳米复合薄膜。这类二维复合材料有许多特异的物理性质。

量子点材料:若把电子局限于点状结构内,人为“设计原子”,则将出现全新的电子和光学器件。约束在一个量子点内的电子则在任何维上都没有运动自由度。量子点的尺寸越小,电子的最低能级将会增高,纳米微晶的光吸收阈值随晶粒减少而能量增高。采用镶嵌薄膜法是制造量子点复合材料的重要方法。

这类纳米复合膜特点:

① 光学吸收特性:吸收峰的蓝移,粒子由大变小,蓝移增加,这是典型的量子尺寸效

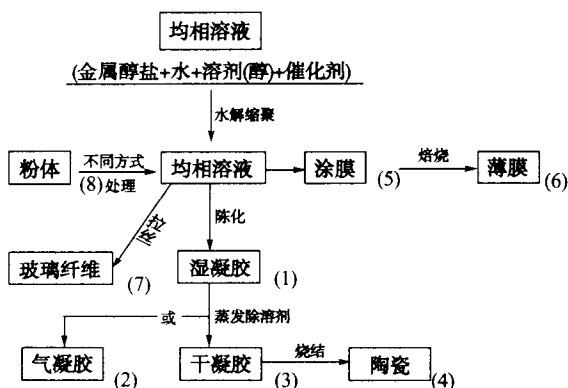


图 1-1-4 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法示意图

应;吸收峰的精细结构出现 3 个小峰;

② 非线性光学特性:用 Z 扫描法确定;

③ 发光特性:用 HeNe 激光束测定其荧光光谱(512nm、530nm 和 550nm)。

(2) 液态弥散纳米复合材料

该方法是把纳米微晶弥散于液态中(油类或悬浮液),纳米金属粒子在没有团聚之前就被液体包围,阻止它进一步团聚。如钢-多羟基聚醚,钢粒子分布均匀,金属粒子在液体中可占体积分数为 4%~5%。另外,可用纳米金属粒子加入聚氨酯液体中,固化后形成金属填充聚氨酯。随纳米粒子的减小而失去电导性。

1.5 纳米材料的国内外研究动态

美国在 1999 年 7 月 8 日《自然》(400 卷)上发布消息:“美国政府计划加大投资支持纳米技术的兴起”,对纳米技术研究经费投入加倍。2000 年 1 月 21 日美国克林顿总统在加州理工大学发表演说时提到:“想像有这样一些可能性:强度是钢铁的 10 倍,而重量不到钢铁的零头的新材料;国会图书馆的信息能够压缩到一个糖块大小的设备中;在恶性肿瘤只有几个细胞时就能探测出。……”克林顿这些想像只有依靠纳米科技才有望实现它,并于 2000 年 2 月向美国国会提交支持纳米技术研究的方案,把原 1.97 亿美元的纳米技术研究资助费提高到 2.5 亿美元。随后提出的美国“国家纳米技术倡议书”(NNI),在 2001 年将以 4.95 亿美元优先实施 NNI。美国政府决定把纳米技术研究列入 21 世纪前 10 年的前 11 个关键领域之一。并预测 21 世纪可能取得重要突破的 3 个领域就包括了纳米技术(其他两个领域为生命科学和生物技术,从外星球获得能源)。美国在 20 世纪即将结束时突然对纳米材料技术如此重视,其原因是德国科学技术部 1996 年对 2010 年国际纳米技术市场做了预测。估计能达到 14400 亿美元,这是一个诱人的市场,美国想占其中的大份额,故重视纳米技术的投入。

欧共体、德、英、日、法对纳米技术材料的研究都较重视。各国在纳米技术方面领先程度的等级如图 1-1-5 所示,美、日、德位列前三位。

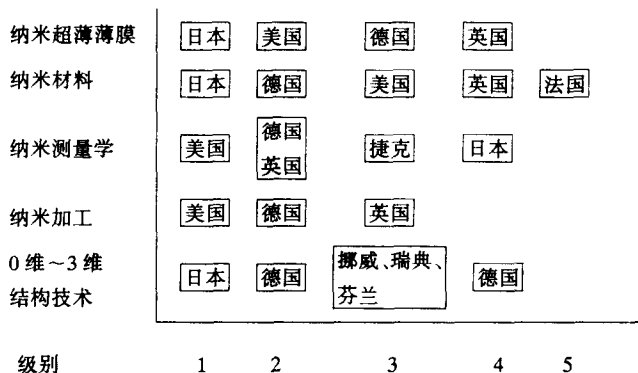


图 1-1-5 各国在纳米技术方面领先程度等级分析结果

我国纳米材料研究始于 20 世纪 80 年代后期,“七五”、“八五”、“九五”期间“863”计划,自然科学基金委员会、中国科学院、国家教育部分别组织了重大项目与重点项目研究。目前,我国从事纳米材料的基础和应用研究,包括中科院和一些高校及一些企业。在过去的