

纳米材料的改性及其在涂料中的应用研究进展

杨统林¹ 赵中华¹ 肖建军² 王海坤¹ 杨方麒¹ 邱祖民^{1*}

(1.南昌大学资源环境与化工学院,南昌 330031;2.南昌大学化学学院,南昌 330031)

摘 要 随着人们生活水平的提高,传统涂料已经难以满足人们的需求。由于纳米材料具有许多特殊的性能,将其运用到涂料中可以显著提高涂料的性能并赋予涂料新的功能。介绍了纳米材料的几种改性方法,综述了纳米材料在隔热涂料、抗菌涂料、抗老化涂料、防腐涂料和超疏水涂料中的应用并对该领域的研究进行了展望。

关键词 纳米材料,涂料,改性,应用

Modification of nanomaterial and its application in coating

Yang Tonglin¹ Zhao Zhonghua¹ Xiao Jianjun² Wang Haikun¹ Yang Fangqi¹ Qiu Zumin¹

(1.School of Resources,Environmental and Chemical Engineering,Nanchang University,
Nanchang 330031;2.College of Chemistry,Nanchang University,Nanchang 330031)

Abstract With the improvement of people's living standards,traditional coatings have been difficult to meet the needs of people.Nanomaterial can significantly improve the performance of coatings and give coatings new functions due to its special properties.Several modification methods of nanomaterial were introduced.The applications of nanomaterial in heat insulation coatings,antibacterial coatings,anti-aging coatings,anticorrosive coatings,and superhydrophobic coatings were reviewed.The future research focus and development direction about nanocoating fields were pointed out.

Key words nanomaterial,coating,modification,application

纳米材料是由 1~100nm 的微粒构成,纳米粒子具有小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等特殊性质,在军工、医疗、电子、建筑、航天等行业和领域得到广泛运用^[1]。但由于纳米材料表面具有许多活性基团,使其具有较高的表面能,容易发生团聚,影响其在聚合物中的分散性,发挥不了纳米材料优异的性能。因此,纳米材料的改性就显得十分重要。

涂料色泽明亮、施工方便、价廉,具有保护、色彩标志、美观、装饰等作用^[2],在日常生活中已经得到广泛应用。但随着宇宙与海洋的开发、航空航天、新能源与可再生能源、新材料为主的高新产业的发展,传统涂料难以满足人们的需求,因此开发功能性的涂料受到广泛关注。由于纳米材料具有许多特殊性能,将其运用到涂料中,可使涂料性能得到显著改善,扩大其应用范围,为开发新的功能性涂料提供了一个新途径。笔者介绍了纳米材料的几种改性方法,综述了纳米材料在隔热涂料、抗菌涂料、抗老化

涂料、防腐涂料和超疏水涂料中的应用,并对该领域的研究进行了展望。

1 纳米材料的改性

1.1 偶联剂法

在偶联剂法中常用的偶联剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等,其中硅烷偶联剂应用最为普遍。偶联剂中有两种基团,一种可以和无机纳米粒子上的羟基发生反应,一种可以和有机物发生反应,因此偶联剂在无机纳米粒子和有机相中起到了桥梁作用,增加了纳米粒子和有机聚合物的相容性。偶联剂法主要有共缩聚法^[3]和后嫁接法^[4]。共缩聚法是指在制备纳米粒子的过程中,在模板剂作用下,偶联剂和水解前驱体同时加入,共缩聚直接合成功能化纳米粒子。后嫁接法是指先制备出纳米粒子,然后用偶联剂修饰纳米粒子,使偶联剂与纳米粒子表面的活性羟基反应,引入有机基团增加纳米粒子在聚合物中的相容性。共缩聚法具有负载量高、分布均匀等

基金项目:国家自然科学基金(21276121)

作者简介:杨统林(1992-),男,硕士研究生,主要从事功能材料的研究开发。

联系人:邱祖民(1963-),男,教授,博士研究生导师,主要从事功能性材料的相关研究。

优点,但由于共缩聚体系一般都是酸性或碱性或加热,从而导致某些具有特定基团的偶联剂不稳定,限制了偶联剂种类的使用。后嫁接法具有广泛的适用性,适用于几乎所有的偶联剂,尤其是较复杂的纳米粒子的制备体系^[5]。

Sun 等^[6]分别用后嫁接法和共缩聚法将有机基团氨基引入到 SiO_2 粒子表面,有利于与 pH 相适应的抗肿瘤药物运载体系的制备。Jesionowski 等^[7]分别用不同类型硅烷偶联剂-疏丙基三甲氧基硅烷(KH-590)、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷(A-172)和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对纳米 SiO_2 表面进行改性。结果表明,在相同条件下, KH-550 的改性效果远不及 KH-590 和 A-172,这可能是因为 KH550 分子间会形成氢键使得 SiO_2 粒子重新团聚,影响 SiO_2 的分散性。

1.2 酯化反应法

酯化反应法是利用高沸点的伯醇、仲醇与纳米粒子表面的羟基、羧基发生酯化反应,对纳米粒子的表面进行修饰,使得原来亲水疏油的纳米粒子表面转变为疏水亲油的表面。酯化反应法对于呈弱酸性或中性的纳米粒子的表面改性尤为有效。酯化反应法具有改性剂脂肪醇价格便宜、易合成且结构易控制等优点,但同时也存在醇的烷基链长度对改性效果影响较大;反应条件较为苛刻,需在高温高压下进行;改性后的产物在水中易发生水解且热稳定性差等缺点。

Salim 等^[8]分别用辛醇、癸醇和十二醇对 SiO_2 进行表面改性,然后将银纳米粒子引入到 SiO_2 表面,制备了核壳结构的 SiO_2/Ag 纳米粒子。郑凤英等^[9]用 3,5 二硝基水杨酸对纳米 TiO_2 表面进行改性。结果表明,改性后的 TiO_2 极性减弱,能较好地分散在水、苯、乙醇中,增强了对芳香族污染物的吸附能力,提高了对硝基苯酚的去除能力,为深度处理废水中的对硝基苯酚废水提供了新的方法。

1.3 表面接枝法

表面接枝法是指改性单体或聚合物上的活性基团与纳米粒子表面的活性羟基、羧基发生强相互作用,甚至发生化学反应。表面接枝法能最大限度地激活纳米粒子的表面活性,提高聚合物和纳米粒子表面的接枝率。根据修饰层在纳米粒子表面形成的先后顺序,表面接枝法主要分为表面聚合生长接枝法(Grafting from)和偶联接枝法(Grafting onto)。偶联接枝法是指以聚合物为基,先用改性剂对聚合物进行改性,然后将具有功能基团的聚合物高分子

与无机纳米粒子表面的活性基团发生化学反应。表面聚合生长接枝法是指以纳米粒子为基,先用改性剂对其进行改性,在纳米粒子表面引入可引发聚合反应的活性位点,如阴阳离子、自由基或不饱和基团等,然后引发周边单体在纳米粒子表面聚合生长从而接枝上聚合物高分子。偶联接枝法要求修饰层的高分子链上至少存在即能与纳米粒子表面的活性基团反应的侧基或端基又能与聚合物基体反应的端基官能团。相对于偶联接枝法,表面聚合生长接枝法具有接枝率高、可有效控制聚合物的相对分子量和接枝数目等优点,但也存在纳米粒子表面连接的长链很容易发生纠缠而使纳米粒子间重新团聚,不利于在聚合物中的进一步分散。

Kang 课题组^[10]利用偶联接枝法将具有硫醇的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)接枝到有碳碳双键修饰的 SiO_2 微球表面,制备了接枝密度大约为 0.1 分子链/ nm^2 的“PNIPAM 刷”。Abdollahi 等^[11]先用具有氨基基团的化合物修饰纳米 SiO_2 ,然后引发苯磺酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸在纳米 SiO_2 表面聚合成长,制备了质子交换纳米复合膜。Gao 等^[12]通过表面聚合生长接枝法在纳米 SiO_2 表面引发环氧丙烷的开环聚合,然后将其与聚氨酯泡沫材料复合,结果表明,复合材料的增强效果良好。

2 纳米材料在涂料中的应用

2.1 纳米材料复合隔热涂料

在建筑物、透明顶棚和汽车窗口等领域大量使用玻璃,而太阳光的热辐射会导致空调能耗增加,因此通过在玻璃上涂敷透明隔热涂料以降低能耗就显得尤为重要。

刘成楼^[13]在硅丙乳液中加入纳米三氧化二砷(ATO)隔热填料,制备出水性纳米透明隔热涂料,结果表明,其涂膜具有良好的透过率和隔热性,在可见光区的透射率为 81.5%~85.0%,而在近红外光区的阻隔率为 62.5%~65.0%。许辉等^[14]将纳米 SiO_2 与丙烯酸树脂复合制备了透明隔热涂料并探讨了纳米 SiO_2 含量与涂料隔热性能的关系,结果表明,当 SiO_2 含量为 20%时,涂层具有最佳的隔热效果。美国 Nanophase Technology 公司先将多种半导体纳米材料(ITO、ATO、 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2)稳定分散在水或有机溶剂中制成稳定的浆料,然后再将其运用于树脂,得到功能性纳米涂料^[15],其涂膜具有隔热、耐磨、紫外屏蔽和隔绝红外线等功能,已广

泛应用于多个领域。

2.2 纳米材料复合抗菌涂料

人们的居住环境中存在的各种细菌对人们的健康造成了严重威胁。抗菌涂料可以杀死附着在表面的细菌,达到自清洁的目的,降低环境中细菌对人体造成的伤害。而纳米材料具有表面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应等特殊性质,将其应用于涂料,可显著改善涂料的抗菌性能。

由于纳米 TiO_2 具有光催化性能,因此可将纳米 TiO_2 运用于树脂中制备抗菌涂料,目前纳米 TiO_2 抗菌涂料是纳米抗菌涂料最为常见的一种,其研究和应用较为成熟。徐瑞芬课题组^[16]先将 TiO_2 进行表面改性,然后将其与苯丙乳液复合制得抗菌涂料。结果表明,其涂膜能显著杀死黄色葡萄球菌、大肠杆菌和枯草芽孢菌,杀菌率均超过 99%;此外,该涂层对光源没有要求,具有持久的抗菌性。王岩等^[17]将 Ag^+ 无机粉体负载在磷酸钙上,然后将其加入涂料中制得抗菌涂料,该涂料具有良好的抗菌性能。赵春艳等^[18]在内墙涂料中掺入纳米银溶胶、玻璃载银和磷酸锆载银等 3 种抗菌剂制得抗菌内墙涂料并讨论了抗菌剂含量与涂层抗菌性能的影响。结果表明,当抗菌剂质量分数为 0.6% 时内墙涂料的初始抗菌率达到 99% 以上,但该涂层放置 3m 后,抗菌率有所下降。

2.3 纳米材料复合抗老化涂料

户外涂料常因紫外线照射导致成膜物质发生降解,使涂料变色、粉化,影响了涂料的使用寿命,因此涂料的抗老化性能非常重要。涂料的抗老化性能由涂料的成膜物质决定,成膜物质的分子键能越强,涂膜的抗老化性能越好。 TiO_2 、 ZnO 等纳米粒子具有光稳定性好、抗紫外强等特殊性质,将其应用于涂料,可显著提高涂料的抗老化性能。

敖卫华等^[19]采用机械研磨法制备了以滑石为核、 TiO_2 为壳的核壳结构滑石/ TiO_2 复合颜料并将其运用于涂料中,显著提高了涂料的抗紫外老化性能。丁浩等^[20]制备了 SiO_2 - TiO_2 复合颜料并将其应用建筑涂料,探讨了 SiO_2 - TiO_2 复合颜料与金红石型钛白粉对涂料抗紫外性能的影响,结果显示在经过 600h 以内紫外线照射后,当颜料质量分数为 15% 时,添加 SiO_2 - TiO_2 复合颜料时,涂料的色差值 (ΔE_{ab}^*) 较添加钛白粉的小, SiO_2 - TiO_2 复合颜料与金红石型钛白粉都显著改善了涂料的抗紫外老化性能。江娟等^[21]利用纳米 ZnO 杀菌和抗紫外屏蔽性能强的特点,制备一种抗菌抗老化性能的涂料,其工

艺为:先用硅烷偶联剂 KH550 对纳米 ZnO 进行表面改性,然后将其运用于纯丙乳液或醋丙乳液中,结果表明,该涂料具有优异的抗菌抗老化性能。

2.4 纳米材料复合防腐涂料

防腐涂料以其经济实用、适用范围广和施工方便等优点在钢材防腐中具有绝对优势。目前,通过将耐候性纳米材料加入到成膜物质来提高涂料的防腐性能是种较普遍的方法,这类纳米材料主要有: TiO_2 、 ZnO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、石墨烯和纳米聚苯胺等。

Zhang 等^[22]在制备石墨烯 (rGO) 的过程中加入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP),制备了高稳定性的 PVP-rGO 分散液,然后将 PVP-rGO 与水性环氧树脂复合制备了石墨烯-环氧复合涂料,并研究了不同石墨烯含量对涂料耐紫外线老化能力的影响。结果表明:PVP-rGO 的加入显著改善了涂层的防腐蚀性能及其分散稳定性。Dolatzadeh 等^[23]分别用 3 种疏水性的有机硅烷偶联剂 (R972、R812 和 R805) 对纳米 SiO_2 进行表面改性,然后分别将其与聚氨酯涂料复合制得聚氨酯/ SiO_2 纳米复合涂料。对比了这 3 种有机硅烷偶联剂改性 SiO_2 对复合涂料防腐性能的影响。结果表明:8% (wt, 质量分数,下同) R812 和 6% R805 改性纳米 SiO_2 的加入对提高聚氨酯防腐性能的效果最显著。

2.5 纳米材料复合超疏水涂料

普通涂层很容易受到灰尘、油污等污染物的污染,抗沾污性很差,因此具有自清洁作用的超疏水涂料便具有重要意义。人们受“荷叶效应”的启发已经制备了许多种超疏水涂料。纳米粒子由于其具有的特殊性质使得其在涂料中得到广泛运用。使用疏水改性剂对纳米材料进行改性,同时对涂层进行粗糙化处理可以制备具有超疏水功能的涂料。

季金苟等^[24]采用共混法将氟改性丙烯酸树脂与纳米 SiO_2 、 TiO_2 共混改性,制得纳米超疏水自清洁涂料。研究发现其涂层表面水滴接触角达到 160° 以上,滚动角小于 5° ,涂层展现出良好的自清洁性能。Ding 等^[25]通过共混法将纳米 TiO_2 加入到氟化聚硅氧烷中制得疏水性自清洁表面,结果显示:该涂层能够室温固化,而且具有良好的稳定性,在不同 pH、较宽的温度范围、不同油浸渍和紫外线照射后仍能保持超疏水性。王雪等^[26]采用水浴共混法将纳米 SiO_2 粒子加入氟树脂中制得超疏水涂料并将其涂于玻璃板上。研究表明:该涂层的水接触角可达到 151° 、滚动角小于 4.8° ,展现出良好的自清洁性能。

3 结语

纳米材料在涂料中的应用推动了涂料向功能化发展,目前,已经开发出了一系列的功能涂料,如:纳米隔热涂料、纳米抗菌涂料、纳米抗老化涂料、纳米防腐涂料和纳米超疏水涂料等,纳米材料提高了涂料的性能,赋予了涂料新的功能。纳米涂料在生活和工业中也得到了一定的应用,然而纳米涂料还存在着一些亟待解决的问题,今后的主要焦点可能在于:

(1)解决纳米材料易聚集的问题,开发实用性强、高效低毒、价格低廉、使用简便的表面处理剂。

(2)解决纳米材料与涂料相容性差的问题。

(3)纳米材料与其他组分协同作用机理的研究。

(4)开发多功能一体化的涂料。

参考文献

- [1] 梁伟欣.功能纳米涂料的研究进展[J].江西建材,2016(10):63-64.
- [2] 马榴强.精细化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2008,156-157.
- [3] Li G L,Xu L Q,Tang X,et al.Hairy hollow microspheres of fluorescent shell and temperature-responsive brushes via combined distillation-precipitation polymerization and thiol-ene click chemistry[J].Macromolecules,2010,43(13):5797-5803.
- [4] 王林芳,马磊,王爱琴,等.氨基硅烷修饰的 SBA-15 用于 CO_2 的吸附[J].催化学报,2007,28(9):805-810.
- [5] 崔新爱.双亲性磁性纳米材料制备及应用研究[D].西安:陕西师范大学,2008.
- [6] Sun G,Chang Y,Li S,et al.pH-responsive controlled release of antitumour-active polyoxometalate from mesoporous silica materials[J].Dalton Transactions,2009(23):4481-4487.
- [7] Jesionowski T,Krysztalkiewicz A.Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas[J].Applied Surface Science,2001,172(1):18-32.
- [8] Salim M A,Misran H,Othman S Z,et al.Synthesis and characterizations of SiO_2 -Ag core-shell nanostructure using fatty alcohols as surface modifiers[J].Applied Mechanics & Materials,2015,773-774(6):199-203.
- [9] 郑凤英,钱沙华,李顺兴,等.3,5-二硝基水杨酸表面修饰纳米 TiO_2 吸附对硝基苯酚[J].环境科学,2006,27(6):1140-1143.
- [10] Guo L L,Li Q X,Tang X,et al.Hairy hollow microspheres of fluorescent shell and temperature-responsive brushes via combined distillation-precipitation polymerization and thiol-ene click chemistry[J].Macromolecules,2010,43(43):5797-5803.
- [11] Abdollahi M,Rouhani M,Salarizadeh P,et al.Using fumed silica nanoparticles modified with hydrophilic sulfonated polymers in the proton exchange nanocomposite membranes[J].Polymer Science,2015,57(5):667-674.
- [12] Gao X,Chen K,Liang S,et al.Effects of raw and poly(propylene oxide) grafted nanosilica on the morphology and thermal and mechanical properties of polyurethane foam[J].Journal of Applied Polymer Science,2015,132(32):42400-42410.
- [13] 刘成楼.纳米 ATO 透明隔热涂料的研制[J].现代涂料与涂装,2010,13(2):6-9.
- [14] 许辉,汪牡丹,涂进春,等. SiO_2 气凝胶对复合隔热涂料性能的影响[J].材料导报,2013,27(14):100-103.
- [15] Cayton R,Brotzman R W,Kullberg M.Substantially transparent,abrasion-resistant films containing surface-treated nanocrystalline particles;US,6896958 B1[P].2005-05-24.
- [16] 徐瑞芬,许秀艳,付国柱.纳米 TiO_2 在涂料中的抗菌性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2002,29(5):45-48.
- [17] 王岩,王长平,林伦.磷酸盐抗菌粉体的研究及应用[J].硅酸盐通报,2004,23(3):91-93.
- [18] 赵春艳,王静,冀志江,等.银系抗菌剂在内墙抗菌涂料中的性能研究[J].涂料工业,2014,44(10):48-51.
- [19] 敖卫华,丁浩,沈凯.滑石- TiO_2 复合白色颜料的制备及其在涂料中的应用[J].中国粉体技术,2017(1):19-22.
- [20] 丁浩,崔程琳,孙思佳. SiO_2 - TiO_2 复合颜料在涂料中的应用研究[J].涂料工业,2015,45(11):60-64.
- [21] 江娟,周纯,黎彧,等.一种抗菌抗老化硅溶胶/高分子乳液复合涂料及其制备方法和应用;CN,106519859A[P].2017-03-22.
- [22] Zhang Z,Zhang W,Li D,et al.Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method[J].International Journal of Molecular Sciences,2015,16(1):2239-2251.
- [23] Dolatzadeh F,Moradian S,Jalili M M.Influence of various surface treated silica nanoparticles on the electrochemical properties of SiO_2 /polyurethane nanocoatings[J].Corrosion Science,2011,53(12):4248-4257.
- [24] 季金苟,杨斌,夏之宁,等.纳米复合氟改性丙烯酸树脂超疏水自清洁涂层的制备[J].材料研究学报,2011,25(4):422-426.
- [25] Ding X,Zhou S,Gu G,et al.A facile and large-area fabrication method of superhydrophobic self-cleaning fluorinated polysiloxane/ TiO_2 nanocomposite coatings with long-term durability[J].Journal of Materials Chemistry,2011,21(17):6161-6164.
- [26] 王雪,王少凯,黄蕊,等.超疏水涂料的制备及性能研究[J].化学与粘合,2017,39(5):313-324.

收稿日期:2017-12-20