

# 纳米复合涂料的研究进展

苏 伟, 张继德, 汤建新

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412008)

**摘 要:** 综述了纳米复合涂料的制备和表征方法, 介绍了包括光效应、耐老化、隐身、抗菌以及高强度等新型纳米复合功能性涂料的制备原理与应用, 并着重介绍了纳米  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等粒子的特性对涂料性能的影响, 最后讨论了纳米复合涂料研究中的一些问题和发展趋势。

**关键词:** 纳米材料; 纳米复合涂料; 表征

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2007)03-0081-05

## Research on the Development of Nano-Composite Coating

Su Wei, Zhang Jide, Tang Jianxin

(Key Lab of Green Packing and Application of Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

**Abstract:** Preparation and characterization of nano-composite coating are reviewed and several types of nano-composite coatings are presented, such as: optical effects, aging resistance, antibacterial coating, stealth, high strength coating and so on. Then the effects of nano- $\text{TiO}_2$ , nano- $\text{SiO}_2$ , nano- $\text{SnO}_2$  and nano- $\text{ZnO}$  particles on the coating are introduced in detail. Finally, some problems and the further development trend of nano-composite coating are also discussed.

**Key words:** nanometer materials; nano-composite coatings; characterization

纳米粒子是指颗粒尺寸在1~100 nm的超细微粒。纳米粒子由于具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应, 导致了其在热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等方面不同于常规粒子<sup>[1, 2]</sup>。由此促使纳米材料的开发与应用成为近年来国内外材料化学家的研究热点之一。纳米材料在涂料中的应用可分为两种<sup>[3-5]</sup>: 一种是完全由纳米粒子组成的纳米涂料; 另一种是纳米粒子在传统的有机涂料中分散后形成的纳米复合涂料。纳米复合涂料的制备方法可简单地分为原位聚合法、溶胶-凝胶法、共混法和插层复合法。在纳米涂料的制备过程中, 由于纳米粒子有很高的比表面积从而其表面能很高, 纳米粒子很容易团聚, 而且纳米粒子常是亲水疏油的, 具有很强的极性, 在有机成膜物中很难均匀分散, 且与基料没有结合力, 易造成缺陷使得涂膜的性能降低<sup>[6-8]</sup>。因此, 纳米粒子的均匀分散是制备纳米复合涂料的一个重要环

节。为此, 我们利用纳米复合涂料中纳米粒子对有机高分子材料的增韧、增强作用, 以及纳米粒子的抗菌、吸波及自抛光效应, 对于在国内及国际涂料行业中很少研究的钛纳米涂料进行了制备过程及其性能的初步研究。

## 1 纳米涂料的制备方法

### 1.1 插层复合法

该法是将聚合物或其单体首先插入具有层状结构的无机填料中, 使单体在无机填料中聚合成高分子(插层聚合), 或将聚合物溶液嵌插入其层间坑道中(溶液插层), 或将聚合物熔体直接嵌插其中(熔体插层)。这时, 有效地破坏了无机填料的层状结构, 使之粉碎而均匀分散于聚合物基体之中, 从而达到聚合物与无机纳米粒子在纳米尺度上的复合, 形成聚合物/无机纳米复合材料。

收稿日期: 2007-01-22

作者简介: 苏 伟(1984-), 男, 重庆永川人, 湖南工业大学硕士研究生, 主要研究方向为纳米功能材料。

插层聚合法是先将高分子物单体分散、插入到层状无机物(硅酸盐等)片层中(一般是将单体和层状无机物分别分散到某一溶剂中),然后单体在外加条件(如氧化剂、光、热等)下发生原位聚合。利用聚合时放出的热量,克服硅酸盐片层间的库仑力而使其剥离,从而使纳米尺度硅酸盐片层与高分子物基体以化学键的方式结合。

溶液插层法是将高分子链在溶液中借助溶剂插层进入无机物层间,然后挥发除去溶剂。

熔体插层法是将高分子物加热到熔融状态下,在静止或剪切力的作用下直接插入片层间,从而制得高分子基纳米复合材料。对大多高分子来说,由于找不到合适的单体来插层,或找不到合适的溶剂来同时溶解高分子和分散料,因此上述两种方法都有其局限性,而采用熔体插层法即能很方便地实现。由于熔体插层法不使用溶剂,工艺简单,且可减少对环境的污染,因而有很大的应用前景。熔体插层法是美国 Cornell 大学的 Vaia<sup>[9, 10]</sup>和 Giannelis<sup>[11]</sup>等首先采用的一种方法。他们通过该法制备了 PS/粘土、PEO/粘土高分子基纳米复合材料。

### 1.2 原位复合法和原位聚合法<sup>[12]</sup>

原位复合法是将热致液晶高分子物与热塑性树脂进行熔融共混,用挤塑或注塑方法进行加工。由于液晶分子有易于自发取向的特点,液晶微区沿外力方向取向形成微纤结构,在熔体冷却时这种微纤结构被原位固定下来,故称原位复合。在柔性聚合物(或其单体)中溶解刚直棒状聚合物,并均匀地分散在高分子基体中而形成原位分子复合材料,这种方法称为原位聚合法。傅万里等<sup>[13]</sup>用原位插层聚合法制备环氧树脂/粘土纳米复合材料。武利民等<sup>[14]</sup>用原位聚合法制备了聚酯聚氨酯 SiO<sub>2</sub> 复合涂料,经测试证明,加入 SiO<sub>2</sub> 提高了涂膜的摆杆硬度、玻璃化温度和附着力。

### 1.3 溶胶-凝胶法<sup>[12]</sup>

溶胶-凝胶法是使用烷氧金属或金属盐等前驱物(水溶性盐或油溶性醇盐)溶于水或有机溶剂中,形成均质溶液,溶质发生水解反应形成纳米级粒子并形成溶胶,溶胶经蒸发干燥转变为凝胶。如果条件控制得当,在凝胶形成与干燥过程中聚合物不发生相分离,即可获得高分子基纳米复合材料。Libor Matejka 等<sup>[15]</sup>采用正硅酸乙酯(TEOS)为纳米 SiO<sub>2</sub> 的前驱物,与双酚环氧树脂、聚氧化丙烯二胺混合,以对甲苯磺酸(TSA)为酸催化剂,经一步法或二步法制备互穿网络(IPN)环氧/SiO<sub>2</sub> 复合材料。刘辉,罗英武<sup>[16]</sup>等以常用的环氧丙烯酸(EA)树脂为原料,采用溶胶-凝胶法,制备有机/无机紫外光固化纳米复合涂料。研究了 EA 树脂含量对溶胶-凝胶过程的影响;实验发现,当 EA 树脂含量高于 85% 时,随着反应的进行,体系会逐渐变浑浊,

而 EA 树脂的含量低于 85% 时,体系始终是均一透明的。通过紫外光固化技术,能够制备无干裂的完整薄膜。在 EA 中加入纳米 SiO<sub>2</sub> 可以改善涂膜的硬度、附着力和抗冲击性能。

### 1.4 纳米粒子直接分散<sup>[12]</sup>

该方法是将已合成的各种形态的纳米粒子,直接分散于高分子基质来制备高分子基纳米复合材料,其中高分子基质多选用具有优异性能的功能材料。该方法的优点是通过控制条件获得高分散、小微粒的纳米复合材料。缺点是粒子易发生团聚,难于均匀分散。通常,在纳米粒子的表面覆盖一层单分子层活性剂,可防止纳米粒子本身的凝聚。

### 1.5 微乳液聚合法

微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂和水组成的热力学稳定体系,其中微小的“水胞”被表面活性剂和助表面活性剂的单分子层包围,形成微乳颗粒,分散于液相之中,通过控制“水胞”尺寸来控制超微颗粒的大小。Gao<sup>[12]</sup>等在 FeCl<sub>3</sub> 水溶液/甲苯/甲基丙烯酸的微乳体系中,搅拌、回流 2 h,得到包覆有甲基丙烯酸,粒径为 1.9~27 nm 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后加入适量交联剂二乙烯基苯和引发剂偶氮二异丁腈。将微乳液加热到 70 °C 并维持 7 h,再用甲醇将聚合物/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶沉淀出来,制备成有机/无机复合膜材料。成国祥<sup>[17]</sup>等确定了水/Span85 Tween60/环己烷反应微乳液体系的适宜条件,如表面活性剂含量、HLB 值和溶水量值;进而在其中进行丙烯酰胺聚合反应和 AgCl、ZnS 沉淀反应,制备了大小比较均一、形状规则而且平均粒径约为 20 nm 的 AgCl/PAM、ZnS/PAM 无机/有机纳米复合微粒。

总之,以上方法各具特色,各有其适用范围。对具有层状结构的无机物,可用插层复合法;对不易获得纳米粒子的材料,可采用溶胶-凝胶法;对易得到纳米粒子的无机物,可采用原位复合法或直接分散法;而微乳液聚合法可用于制备无机/有机纳米复合微粒。

## 2 纳米复合涂料性能表征

传统的涂料性能检测如粘度、遮盖力等,对复合涂料检测仍然有很大作用,若纳米复合涂料产生了不同于普通涂料的特殊性能,则可对该性能进行重点测试,以下为纳米复合涂料重点性能表征方法。

### 2.1 力学性能<sup>[18]</sup>

纳米复合涂料的力学性能主要表现在强度、硬度和韧性方面。强度表现涂料所能承受的应力,常见的有拉伸强度、弯曲强度、结合强度和冲击强度。结合强度可以用接触角来表征,由于表面积的增加会使纳米颗粒与介质间的作用面增加,因此涂层内部之间、

涂层与基质的接触面大大增加,从而使涂料与基质的接触角变小。另外,也可用抗剥离实验来分析它的结合强度。具体地讲,可用热震实验进行判断,热震试验是试样分别经加热并保温固化处理后,再经加热,从炉中取出,空冷、水冷处理后观察涂层的表面状况和涂层与基体的结合力。试样经热震试验后,若有裂纹或起泡则说明抗剥离性能差。其它的强度也可用相应的强度测试仪进行表征。

## 2.2 热学性能

热学性能主要是指涂料的热稳定性,热重分析TG可用来分析它的耐热性能,即随着温度的不断升高,分析TG曲线中的热分解温度。

## 2.3 抗老化超耐候性能

光源中的紫外线是涂膜老化的主要原因,因此抗老化性能主要采取测试纳米涂料对紫外线的屏蔽性能来表征。紫外线的屏蔽性能是纳米级材料对紫外线吸收、漫反射及散射的结果,可用紫外分光光度计测试分散好的纳米涂料对紫外光的透过率,紫外-可见光谱分析紫外光的光谱,包括吸收光谱和透射光谱。如对紫外光波段有强的吸收,即证明它有抗老化性。

黄变性是涂料老化的突出表现,通过黄变性的比较,可以定性比较涂料耐老化性能。将涂料做成试片,用紫外灯直射,连续照射一段时间后,观察黄变现象,与标准色卡进行比较,通过色差值来定量得出结论。色差值也可用色差仪测定。

## 2.4 光催化能力的表征

光催化涂料的光催化能力通常以它对 $\text{NO}_2$ 、氨气、苯、苯酚,甲醛的降解能力来表征。在这过程中,通常以紫外灯光照模拟太阳光紫外线对光催化涂料来进行照射,再以被降解物质的转化率来作为光催化涂料活性的评价指标。可参照中国抗菌材料与制品行业协会制定的光催化净化材料测试标准。<sup>[19]</sup>

# 3 纳米复合涂料的应用

## 3.1 纳米光效应涂料

因有些物质在纳米级时,粒度不同颜色也不同,或不同物质不同颜色,如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子是白色的, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 纳米粒子是绿色的, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子是褐色的。把颜料做到纳米尺度添加到涂料中增加涂料的装饰性,它不再依赖于化学颜料,而是选择适当体积的纳米微粒来呈现不同的颜色。另外,在微米级(5~150  $\mu\text{m}$ )云母片上用胶体化学过程包覆纳米级(30~150 nm)的二氧化钛粒子,经700~900  $^\circ\text{C}$ 煅烧而成的珠光颜料具有卓越的装饰效果和综合性能,且无毒。对于粒径相同的云母薄片,随着 $\text{TiO}_2$ 附着率的增加,粒子薄层的几何厚度增大,颜料片反射光的色相将由银白色依次转变成金色、红色、紫色、蓝色和绿色。在

两种色光间,还可产生一系列过渡色相的珠光颜料。

低浓度虹彩涂料与同一色相的底色漆相配,能创造出辉煌的彩虹艳光。如与不同色相的底色漆匹配,则能产生一种全新的双色效应,如金+紫→金紫色;绿+蓝→橄榄色;黄+红→黄金黄;绿+红→茄紫色;蓝+绿→宝石蓝<sup>[20]</sup>。

## 3.2 纳米磁性涂料<sup>[21]</sup>

磁性涂料中的核心成份是磁粉,它是决定磁记录介质磁特性的主要因素。它应有足够高的矫顽力,以便有效地提高去磁作用,高的取向性、高填充密度和良好的分散性。当磁性物质的粒度进入纳米范围时,矫顽力有显著的变化,会随尺寸的减小而增加,达最大值后,随尺寸的减小反而减小,这样就可根据需要进行设计磁粉的尺寸来制备磁性涂料。最新发现的纳米微晶软磁材料<sup>[22]</sup>的高频场中具有巨磁阻抗效应,将成为铁氧体有力的竞争者。纳米微晶稀土永磁材料,其磁性高于铁氧体5~8倍,而稀土含量减小2/3,生产成本降低,且不易被氧化、腐蚀,可作为粘结永磁体的原材料。用于磁致冷,具有效率高、功耗低、噪声小、体积小、无污染等优点,可用来扩展致冷温区。

## 3.3 纳米导电涂料

由于纳米晶材料的电导有尺寸效应,特别是晶粒小于某一临界尺寸时,量子限制将使电导量子化,纳米材料的电导随着晶粒度的减小而减小,电阻的温度系数亦随晶粒的减小而减小,甚至出现负的温度系数。同时,也会导致它的介电性能变化,如空间电荷引起界面极化,介电参数或介电损耗具有较强的尺寸效应,纳米介电材料的交流电导常远大于常规介电质,若将纳米导电粒子加入到涂料中,涂敷到制品表面,可以增加制品的电导率。杜仕国,刘小强等<sup>[23]</sup>制备了一种纳米ATO导电粉为填料、醇酸树脂为基体的复合型导电涂料,研究表明,加入60%~65%的纳米ATO导电粉,选择钛酸酯偶联剂NTC-401,以5%的用量预处理粉体填料,涂层在50  $^\circ\text{C}$ 的温度2 d后完全固化,涂料的导电性能良好,表面电阻率为 $10^3 \text{ cm}^{-2}$ 。范凌云<sup>[24]</sup>等将碳纳米管经过超声处理和表面包覆改性后,填充到丙烯酸酯中,制得一系列丙烯酸酯/碳纳米管导电涂料,考察了涂料相应的电性能、硬度、附着力、柔韧性等。结果表明,所制备的丙烯酸酯/碳纳米管涂料电阻达到了 $1 \times 10^3 \Omega$ 左右,涂料有良好的附着力、硬度、抗冲击力性能。

## 3.4 纳米高强度涂料

利用纳米粒子的比表面能大等特性可明显改善涂膜的力学性能,如涂膜的韧性和强度等。涂料树脂中刚性颜填料粒子的存在会产生应力集中效应,引起周围树脂产生微开裂,加入纳米粒子后,由于纳米粒子的界面效应,使之与树脂之间产生更多的接触面积、

产生更多的微裂纹和弹性变形,将更多的冲击能转化为热量吸收,从而提高冲击强度,达到增加强度、提高韧性的目的。如唐毅<sup>[25]</sup>等利用纳米材料高的比表面能和表面活性开发电站高温耐磨涂料。试验在普通粉料 FM650 中添加纳米材料制成涂料,对涂层的结合强度、耐磨性和热震性分别进行了试验。结果表明:FM650 涂层的结合强度从 2.90 MPa 提高到了 3.49 MPa,采用单面涂层降低气孔的影响则涂层强度从 6.26 MPa 提高到了 10.43 MPa;耐磨性和致密性均有很大提高;纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  的加入改善了涂层与钢的膨胀系数匹配程度,不经低温 80 °C/150 °C 处理涂层仍具有良好的耐热震性能。

### 3.5 纳米抗菌涂料

由于纳米材料的表面效应:纳米微粒在光的照射下,通过把光能转变成化学能,促进有机物的合成或使有机物降解的过程称作光催化(表面性能的改变)。光催化特性的催化原理为:利用光来激发  $\text{TiO}_2$  等化合物,使他们产生的电子和空穴来参加氧化-还原反应。当能量大于或等于能隙的光( $h\nu \geq E_g$ )照射到半导体纳米粒子上时,其价带(VB)中的电子将被激发跃迁到导带(CB),在价带上留下相对稳定的空穴( $h^+$ ),从而形成电子-空穴对( $\text{TiO}_2 \rightarrow h^+ + e^-$ );又由于纳米材料中存在大量的缺陷和悬键,能俘获电子和空穴并阻止他们重新复合,从而产生强烈的氧化还原势。空穴与表面吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  离子反应生成有强氧化性的羟基自由基: $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$  或  $\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ 。电子与表面吸附的氧分子反应也会生成羟基自由基,同时还生成超氧离子  $\text{O}_2^-$  等,这些自由基有强的氧化性,可将有机物氧化成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机物分子而不产生中间产物。所以,在光的催化下,它能与细菌内的有机物反应,生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及一些简单的无机物,从而杀死细菌,清除恶臭和油污。祖庸等<sup>[26]</sup>曾进行过纳米  $\text{ZnO}$  的定量杀菌试验,在 5 min 内纳米  $\text{ZnO}$  的浓度为 1% 时,金黄色葡萄球菌的杀菌率为 98.186%,大肠杆菌的杀菌率为 99.193%。将一定量的纳米  $\text{ZnO} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{AgNO}_3$  等加入 25% 的磷酸盐溶液中,经混合、干燥、粉碎等再制成涂料涂于电话机、微机 etc 上,有很好的抗菌性能。殷杰,尹光福等<sup>[27]</sup>使用纳米银粉、润湿剂、分散剂和消泡剂等原料,制备得到含有纳米银粉材料的内墙涂料。检测可知,涂料性能优良。经灭菌率测试,含有质量分数为 0.02% 纳米银粉的涂料能够有效地起到抗菌作用,在 1 h 内的灭菌率达到 91.9%;再继续增加纳米银粉含量对提高抗菌效果意义不大。

### 3.6 纳米抗老化超耐候性涂料<sup>[28]</sup>

紫外线具有很高的能量,可破坏高分子之间的化学键,使涂层中的聚合物降解,是导致涂料老化的主要因素。纳米材料具有小尺寸效应,对不同波长的

光线会产生不同程度的吸收、放射和散射等作用,并且其对紫外线有较强的吸收作用,能够提高涂料的抗老化耐候性能。由于纳米材料粒径远小于可见光的波长(400~750 nm),因此对可见光有透过作用,保证了涂料具有很好的透明性。

经研究发现,纳米  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等粒子加入涂层中,能明显提高涂料的抗紫外线吸收性,从而增强涂料的抗老化耐候性能。在不同波长的紫外线下纳米粒子的抗老化机理有所不同,例如:P. Stamatakis<sup>[29]</sup>研究发现纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒衰减长波紫外线时,散射起主要作用;纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒衰减短波紫外线时,吸收起主要作用。并且衰减不同波长的紫外线时,纳米颗粒的最佳尺寸也是不同的。目前,抗老化超耐候性涂料多用于建筑外墙涂料、汽车面漆等,其涂层寿命比一般涂料提高 50% 或 1 倍以上。

### 3.7 纳米隐身涂料<sup>[30]</sup>

在现代战争中,隐身技术越来越受到各国的重视,而其中雷达隐身更是研究重点,为达到这一目的,常用的一种方法就是涂敷吸波涂料。它是以高分子溶液、乳液或液态高聚物为基料,把吸波剂和其他成分加入其中。吸波剂是关键成分,决定涂料的性能。传统的吸波材料如铁氧体、导电纤维等,难以达到涂层薄、质量轻、附着力强、吸收频带宽的要求。由于纳米吸波粒子尺度(1~100 nm),远小于雷达波波长,令反射信号大为降低。同时,由于尺寸变小,材料由多畴向单畴过渡,进而变为超顺磁性,产生特殊的吸附性能。又由于颗粒小、比表面积大、表面活性大,在电磁场辐射下,原子、电子运动加剧磁化,使电能化为磁能,从而加大对电磁波的吸收。北京工业大学 2001 年研制出纳米  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆型涂层,其力学性能、环境性能、涂层致密性有显著改善。近年来,法国研制成功的纳米复合薄膜型吸收剂,其磁导率的实部和虚部在 0.1~10 GHz 频带范围内均大于 6 Hz/m。碳纳米管有类石墨结构,它的导电属性与结构有关,改变结构即可获得相应的导电性能。管状结构的导电碳管加入到绝缘树脂或聚合物基底中,除了质量轻的特点外,还有复合的吸波机理。另外,碳纳米管由于特殊的结构和介电性质,有高温抗氧化、介电参数可变的优点,制成的复合涂料综合性能较高。孙晓刚,余扬帆等<sup>[31]</sup>,以碳纳米管为雷达波吸收剂进行稀土掺杂后和环氧树脂充分混合,制成复合吸波涂料,并涂覆在铝板上制成吸波涂层,使用反射率扫频测量系统检测碳纳米管的吸波性能。结果表明:用适量稀土氧化物改性后,碳纳米管的吸波性能大幅提高,在 8.40~16.08 GHz 频段内,反射率  $R < -10$  dB,带宽达 7.68 GHz,峰值  $R = -29.10$  dB,波峰在 10.88 GHz。反射率  $R < -5$  dB 的带宽达 10.60 GHz。

## 4 结语

纳米复合涂料是一种新型涂料, 目前关于纳米复合涂料的一些制备工艺、理论基础、检测方法与手段仍不是很完善, 有待进一步提高。预计纳米复合涂料的进一步研究和开发集中于以下几个方面。

1) 纳米粒子比表面积大, 容易吸附而发生团聚, 将这种易团聚的粒子在溶液中充分分散是一个难点。而如果没有良好的分散, 纳米粒子在涂料中会失去应有的作用。因此, 深入开展纳米材料的表面处理和改性、开发新的性能优越的分散剂和稳定剂以及摸索分散条件和制备工艺的优化等基础研究是极为重要的。

2) 针对涂料的功能和用途的差异, 对纳米粒子的选用和用量应作进一步的研究。比如, 同是纳米级的 $\text{TiO}_2$ , 锐钛矿型的具有更强的光催化活性, 适用于制备光催化涂料; 而金红石型的 $\text{TiO}_2$ 具有较高的紫外屏蔽性和耐候性, 适用于耐老化型纳米涂料。

3) 对纳米粒子的表面特性与不同涂料体系(基料、水、溶剂等)之间的匹配性应进行进一步研究。比如, 对亲水性的纳米粒子采用表面处理剂进行表面包覆处理, 使之具有疏水性, 可应用于溶剂型的涂料体系中。

4) 开展纳米材料的表征手段研究, 为提高纳米复合材料的性能打好基础。

### 参考文献:

- [1] 徐国材, 张立德. 纳米复合材料[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2002: 31.
- [2] 葛庭燧. 纳米材料的结构与性能[J]. 科学, 1989, 43(3): 163-168.
- [3] 章永华. 有机-无机混杂纳米材料[J]. 高技术通讯, 1995(7): 56-59.
- [4] Yoshida T. Significance of Nano-coating Project[J]. Ceramics Japan, 2004, 39(4): 273-274.
- [5] Fukuim H. Shiseido Corp, Functional Nano Coating Technology and Applicability [J]. Kogyo Zairyo (Engineering Materials), 2004, 52(6): 51-55.
- [6] Bjerklie, Steve. Thinking Big with Nanotechnology-Nano-coatings expected to revolutionize surface finishing[J]. Metal Finishing, 2005, 103(12): 46-47.
- [7] Zhenyu Wang, Enhou Han, Wei Ke. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(21): 5706-5716.
- [8] Wang Ning, Zhao Wei-Xun, Wang Ping. Nanostructured thermal barrier coatings by APS and EB-PVD and their properties[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 157-162.
- [9] Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. Communication New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica-type silicates[J]. AdvMate, 1995, 7: 154-156.
- [10] Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, et al. Kinetics of Polymer Melt Intercalation [J]. Macromolecule, 1993, 28:8080-8084.
- [11] Vaia R A, Giannelis E P. Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries [J]. JamSoc, 1995, 117: 7568-7570.
- [12] 江贵长, 官文超. 高分子基纳米复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2004, 32(2): 3-7.
- [13] 傅万里, 刘竞超, 陈小飞, 等. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备[J]. 热固性树脂, 2002, 17(2): 19-21.
- [14] 武利民, 周树学. 原位聚合法制备聚酯聚氨酯 $\text{SiO}_2$ 纳米复合涂料及性能测试[J]. 上海涂料, 2002, 40(4): 5-8.
- [15] Libor Matejka, Karel Dusek, Josef Plestiletal. Formation and structure of the epoxy-silica hybrids[J]. Polymer, 1998, 40: 171-181.
- [16] 刘辉, 罗英武, 李宝芳, 等. 溶胶-凝胶法制备紫外光固化纳米复合涂料[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(3): 329-333.
- [17] 成国祥, 唐懿, 沈锋, 等. 水/ Span85-Tween60/ 环己烷微乳液及纳米复合微粒制备[J]. 天津大学学报, 2000, 33(3): 401-403.
- [18] 周向东, 钟明强, 强根荣, 等. 纳米复合涂料结构与性能表征方法[J]. 浙江化工, 2004, 35(1): 7-10.
- [19] KJ/XXXX-2004, 光催化空气净化材料[S].
- [20] super. 颜料与涂料之——新型颜料[EB/OL]. [2006-05-28]. <http://www.infocoat.com>.
- [21] 刘国杰. 特种功能性涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 135-178.
- [22] 索大鹏, 陈志刚, 杨娟. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备和应用[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2003, 24(5): 51-54.
- [23] 杜仕国, 刘小强. 纳米ATO复合导电涂料的研制[J]. 北京理工大学学报, 2005, 9(1): 285-288.
- [24] 范凌云, 蔡永明, 沈晓冬, 等. 丙烯酸酯/碳纳米管导电涂料的制备及其性能研究[J]. 材料开发与应用, 2005, 21(2): 5-8.
- [25] 唐毅. 纳米高温耐磨复合涂层的性能研究[J]. 机械工程材料, 2002, 20(10): 38-40.
- [26] 祖庸, 雷闰盈. 纳米 $\text{ZnO}$ 的奇妙用途[J]. 化工新型材料, 1999, 27(3): 14.
- [27] 殷杰, 尹光福. 纳米银粉内墙抗菌涂料的制备及抗菌性研究[J]. 化工新型材料, 2006, 30(4): 54-56.
- [28] 卓长平, 张雄. 纳米技术及其在涂料领域的应用[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2004, 28(1): 73-78.
- [29] 郑柏存. 超细粉末在涂料中的应用[J]. 上海建材, 1999, 6(3): 31-33.
- [30] 胡传. 隐身涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 220-302.
- [31] 孙小岗, 余扬帆, 刘勇, 等. 稀土改性碳纳米管宽带吸波材料[J]. 机械工程材料, 2006, 30(1): 66-73.