

专题述评

Special topic

改性涂料用纳米材料产业分析

本刊咨询部 康思

我国涂料生产工艺简陋,所需关键原材料基本依赖进口,产品附加值低。要想使用传统的技术手段使我国现有涂料产品具备国际竞争力,客观地说,可能性不大。如今,纳米科技异军突起,各国纷纷布计划以抢占纳米科技制高点。如果我国能抓住这一历史机遇,采用纳米材料及其技术改性涂料,则很有可能为提升我国传统涂料产业,促进其参与世界竞争提供一条有效捷径。

目前我国能用于改性涂料并且已产业化的纳米材料有:纳米二氧化钛、纳米SiO_x、纳米碳酸钙、纳米氧化锌、纳米钛粉以及纳米氧化铁,现分述如下。

纳米二氧化钛

自然界并没有用户可直接利用的二氧化钛。它一般与铁元素相联系在一起,以钛铁矿或白钛石的形式存在,其最纯净的形式是金红石海沙。二氧化钛在许多领域,如电子陶瓷、催化剂、高级涂料、化妆品等方面有着极为广泛的用途。由于它的折射率仅比钻石小,其覆盖力强,色泽均匀,深受使用者的喜爱。二氧化钛是世界上使用最为广泛的白色颜料。其粒径对光散射和遮盖力有较大的影响。粒径越小,光的屏蔽面积越大。

纳米二氧化钛问世于80年代后期,由于纳米二氧化钛的粒径达到了纳米级,与光波长相当,其白度要比普通二氧化钛高出一个数量级,并且遮盖力极强,因而,不但可以替代普通的二氧化钛使用,而且其性能更佳,如在作为颜料使用时,可比普通二氧化钛的使用量节约至少1/3。

国外纳米TiO₂生产厂家主要有日本石原、TAYCA,英国Tioxide等公司。我国纳米TiO₂生产厂家有河北茂源化工有限公司等六家。

国外将纳米材料用于涂料中的一个成功例子是豪华轿车面漆,即用纳米二氧化钛与铝粉颜料或云母珠光颜料混

合用于涂料中,其涂层具有随角异色性,即从不同角度观察其反射光可看到不同的颜色。这一随角异色性使之在高档轿车涂料中很快得到推广应用并有可能应用于其它特种涂料中。目前BASF公司、Silberline公司已能生产多种含纳米二氧化钛的金属闪光面漆。1999年世界纳米二氧化钛在涂料、效应颜料领域的消费量占总其消费量的19%,在纺织品与化妆品之后。

纳米SiO_x

纳米SiO_x为无定型白色粉末(指其团聚体),是一种无毒、无味、无污染的无机非金属材料。因表面欠氧而偏离了稳态的硅氧结构,故分子式为SiO_x。

纳米SiO_x最早是在我国“九七三”纳米材料科学首席科学家张立德先生的主持下,由舟山明日纳米材料有限公司于1997年初开发成功并投入批量生产的,现已达百吨生产规模。目前河北一家二厂也可生产。

上海、北京、杭州、宁波等地的一些涂料生产企业实现了纳米SiO_x在涂料中的应用,这种纳米改性涂料一改以往产品的不足,经检测其主要性能指标除对比率不变外,其余均大幅提高,如外墙涂料的耐洗刷性由原来的1000多次提高到1万多次,人工加速气候老化和人工辐射暴露老化时间由原来的250小时(粉化1级、变色2级)提高到600小时(无粉化,漆膜无变色,色差值4.8)。此外涂膜与墙体结合强度大幅提高,涂膜硬度显著增加,表面自洁能力也获得改善。

纳米碳酸钙

涂料工业中,纳米碳酸钙作为颜料填充剂,具有细

腻、均匀、白度高、光学性能好等优点。此外还可增容降低成本，具有补强作用。纳米碳酸钙具空间位阻效应，在制漆中，能使配方中密度较大的立德粉悬浮，起防沉降作用。制漆后，漆膜白度增加，光泽高，而遮盖力却不降低，故可用于汽车底盘防石击涂料及面漆。

从发展情况看，国外生产及市场较为成熟。日本在纳米碳酸钙生产技术、产品开发、应用方面处于国际领先地位。日本在20世纪20年代就已经研制出纳米碳酸钙，50年代已开始工业化生产。如今，纳米碳酸钙已经在橡胶、塑料、油墨、造纸、涂料等行业广泛应用。美国生产及应用侧重于造纸、涂料，美国MTI公司已成为国际上最大的轻质碳酸钙生产商，其中包括多种晶型的纳米碳酸钙产品；英国则主宰着国际高档涂料用纳米碳酸钙市场。

我国于80年代初开始研制和生产纳米碳酸钙，80年代末实现工业化生产。由于纳米碳酸钙生产技术含量高，国内生产尚未形成规模，迄今为上国内仅有几家生产企业，装置能力在20000t/a左右。但由于纳米碳酸钙附加值高（为普通碳酸钙价格的10~20倍），且潜在市场广阔，纳米碳酸钙已成为国内科研开发的热点并成为部分碳酸钙生产企业发展的目标。

纳米氧化锌

氧化锌是无机化工原料中应用历史最悠久、使用最广泛的材料之一。与普通氧化锌相比，纳米氧化锌的白度是普通氧化锌的十倍以上，而且具有一系列优异的性能。在涂料工业中，由于纳米氧化锌的粒径小，比表面积大和易分散等，能大大提高产品的遮盖力和着色力，比间接法生产的特级品氧化锌用量少1/3左右，并且还可以使涂料的各项指标都大幅度提高。比如，外墙涂料中加入纳米氧化锌，其耐洗性比不加纳米氧化锌提高10倍，同时还具有自洁和杀菌功能。

纳米氧化锌国外生产厂家有日本住友大阪水泥公司、德国拜尔公司等，我国生产厂家有成都汇丰化工厂等10家。1999年我国纳米氧化锌在涂料领域的消费量占总消费量的17%，仅次于橡胶工业。

纳米钛粉

经独特工艺制取的纳米钛粉，能让普通涂料新添令人惊讶的耐磨、耐腐蚀等项性能。纳米钛与树脂化合后生产

的多种全新涂料，具有多种同类产品无法相比的优越性。首先是耐腐蚀，用其涂覆的物品既能耐沸水，又能在海水中浸泡10年不损，是目前海洋船体防腐蚀性涂料中最具发展前景的。其次，涂层的硬度和耐磨性显著提高。它还有神奇的自我修复能力，可作为金属、非金属材料通用的修补剂。纳米钛涂料还被证明具有自洁性，吉林通化葡萄酒厂热水罐内壁用其处理后，5年未发现结垢现象。此外，钛作为唯一对人植物神经、味觉没有任何影响的金属，其涂料也可广泛用于食品等行业。

2000年我国纳米钛粉在东北产业化成功，此项成果属国际首创。

纳米氧化铁

作为纳米级透铁颜料，无毒、无味，具有很好的耐温、耐候、耐酸、耐碱以及高彩度、高着色力、高透明度和强烈吸收紫外线等卓越性能，是传统颜料无法比拟的。它可用于高档汽车涂料、建筑涂料、防腐涂料、粉末涂料及塑料、尼龙、橡胶、油墨等领域。我国河北茂源化工有限公司等单位有产品。

笔者认为，我国改性涂料用纳米材料产业发展方向至少应包括以下两点：

►加强纳米材料在涂料中的应用研究

以纳米二氧化钛为重点，研究其应用在涂料体系中的一系列性能变化，尤其是涂膜的吸光性、吸波性、静电屏蔽性、耐老化性、防腐防污性等，以开发高性能军用隐身涂料；研究纳米碳酸钙、纳米氧化硅等一系列传统无机颜料的纳米粒子对涂膜的光泽、耐擦洗性、耐候性、阻透性、机械性能的影响，以期开发新型高性能涂料；采取无机纳米粒子与无机非纳米粒子混合，以期降低成本，改善涂料某些方面的性能。

►前向一体化

我国改性涂料用纳米材料生产企业较多，且已产业化多年，但市场开拓困难；而纳米材料在涂料中的应用研究较少，产业化的纳米涂料更少，因此，改性涂料用纳米材料生产企业与纳米涂料生产企业联手，共同研制开发，共同开拓市场，走联合、合并之路，应该是明智之举。

作者简介：康恩，中国塑料工程学会理事。曾先后从事研究开发、市场开发与市场调研，现主要从事项目咨询，发表文章10余篇；申请专利1项；撰写市场研究报告20余篇，其中工程塑料类8篇，纳米材料类4篇。