水性透明隔热涂料中纳米 ATO 的分散技术

李楚忠，刘晓国
（广州大学 化学化工学院，广州 510006）

[摘 要] 为解决纳米 ATO 在水中的分散问题，通过沉降实验和测定 Zeta 电位，考查了 pH 值、分散剂及其用量、研磨时间等对纳米 ATO 浆料分散稳定性的影响，得出了最佳分散条件：采用高分子型分散剂 Tech-6300，pH 值 8～9，研磨时间为 12 h。对最佳分散条件制备的 ATO 水性浆料进行粒径检测和透射电镜观察，结果表明，ATO 水性浆料的粒径在 100 nm 以内，达到了纳米级别，分散稳定性较好。

[关键词] 纳米 ATO；pH 值；分散
[中图分类号] TQ630.6 [文献标识码] A [文章编号] 1001-3660(2013)04-0119-03

Nano-ATO Particles Dispersed Technology in the Preparation of Water-based Transparent and Heat Insulating Coatings

LI Chu-zhong, LIU Xiao-guo
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

[**Abstract**] To solve the problem of Nano ATO dispersion in water, measured by sedimentation experiments and Zeta potential, the influence of parameters such as pH values, different type and content of dispersants, and different milling time on stability of ATO dispersion was discussed, and the optimum dispersion conditions: using polymeric dispersant Tech-6300, at pH =8～9, and the milling time of 12 hours. By laser particle size analysis and transmission electron microscopy (TEM) experiment, the results indicated that, the ATO water-based slurry prepare by optimum dispersion conditions had good dispersion stability, and its particle size was less than 100 nm, reaching the nanometer level.

[**Key words**] nano-ATO; pH values; dispersion

对于安装大面积玻璃窗口、透明顶棚的建筑物以及安装了玻璃窗的汽车等而言，太阳光的热辐射会增加空调的使用率，造成能源浪费。人们通常采用金属镀膜热反射玻璃或各种热反射贴膜等产品来到达降温的目的，但这些产品具有在可见光区不透明、会因高反射造成光污染等缺陷，这限制了其应用[1]。锑掺杂二氧化锡（简称 ATO）纳米半导体材料具有独特的光电性能和气敏特性，被广泛应用于气敏元件、防辐射抗静电涂层、催化剂以及红外吸收阻隔材料等领域[2—4]。它对近红外光区具有很高的阻隔作用，对可见光区透明，是一种极具发展潜力的新型纳米功能材料[5]。将纳米 ATO 粉体分散于水中，再与合适的水性树脂配合制成涂料，可替代金属镀膜玻璃等，既环保，又节能，具有极高的应用价值。但纳米粒子因为粒径小，比表面积大，比表面能大，所以极易发生团聚[6]。因此制备高稳定性、高分散性的纳米 ATO 悬浮液对于保持纳米粒子的光电特性尤为关键。

文中采用研磨工艺，以去离子水为分散介质，通过研究分散条件对浆料体系的影响，制备出稳定性、分散性、光电性能良好的纳米 ATO 分散液。

1 实验

1.1 纳米 ATO 分散液的制备

所用主要原料见表 1。将一定量的纳米 ATO 粉体和分散剂按配方加入到去离子水中混合，在 JSF-400 高速分散机（上海普申化工机械有限公司）上慢慢搅拌均匀，调节 pH 值为 8～9，之后转移到研磨灌中，加入氧化锆珠作为研磨介质，在 SM-05-A 立式砂磨机（长沙天创化工设备有限公司）上研磨至所需的粒径大小，出料，过滤，即得纳米 ATO 水性浆料。

[收稿日期]2013-03-22；[修回日期]2013-04-12
[作者简介]李楚忠（1987—），男，广东汕头人，硕士生，主攻高分子材料与化学。
[通信作者]刘晓国（1960—），男，江西安义人，教授，主要研究方向为高分子材料与化学。

表 1　主要实验原料

Tab. 1 The primary stuff in experiment

原料名称	规格	生产厂家
纳米 ATO	30 nm	自制
氨水	AR	广州化学试剂厂
盐酸	AR	广州化学试剂厂
分散剂 SN5040	AR	日本诺普科助剂有限公司
分散剂 EFKA5071	AR	广州易通高分子材料有限公司
聚乙二醇 400	AR	天津化学试剂厂
高分子分散剂 Tech-6300	AR	上海泰格聚合物有限公司
去离子水		自制

1.2　测试与表征

1）沉降实验判断 ATO 浆料分散稳定性。用量筒量取一定量的纳米 ATO 水性浆料，常温静止一段时间，观察浆料分层情况，以量筒底部沉淀的高度作为浆料稳定性的评判依据。

2）测 Zeta 电位判断 ATO 浆料分散稳定性。用 pH 调节剂改变纳米 ATO 水性浆料的 pH 值，用 Zetasizer Nano 马尔文激光粒度仪（马尔文仪器有限公司）测试在不同 pH 值的条件下，纳米颗粒表面的 Zeta 电位，以 Zeta 电位的高低作为纳米悬浮液稳定性的评判依据。

3）粒径测试。将纳米 ATO 浆料倒入离心试管，在离心机中分离 5 min（转速 2000 r/min），取最上层溶液 1 mL 并稀释成 10 mL，用马尔文激光粒度仪测定粒径及其分布。

4）透射电镜（TEM）分析。取少量浆料，用去离子水稀释后，滴在铜网上，在 CM300 高分辨透射电子显微镜（荷兰飞利浦公司）下观察粒子分散形态和形貌。

2　结果与分析

2.1　分散工艺对纳米 ATO 浆料稳定性的影响

2.1.1　pH 值的影响

根据 DLVO 理论，料浆悬浮体中的微细颗粒主要受双电层斥力和范德华引力作用。双电层斥力越大，颗粒越不容易聚沉，分散效果就越好。斥力的大小取决于 Zeta 电位，Zeta 电位的绝对值最大时，粉体颗粒之间的斥力达到最大[7—9]，浆料的悬浮稳定性就最好。pH 值对颗粒表面的带电状况有影响，从而会影响 Zeta 电位的高低。图 1 为纳米 ATO 浆料中颗粒的 Zeta 电位随 pH 值的变化情况。

由图 1 可以看出，纳米 ATO 水性浆料的等电点在 pH=3.8 左右，Zeta 电位为零，纳米颗粒表面不带电荷，此时颗粒间的相互作用力最大，极易发生团聚和絮凝。当 pH<3.8 时，Zeta 电位为正值，此时溶液中的粒子带正电；当 pH>3.8 时，Zeta 电位为负值，此时溶液

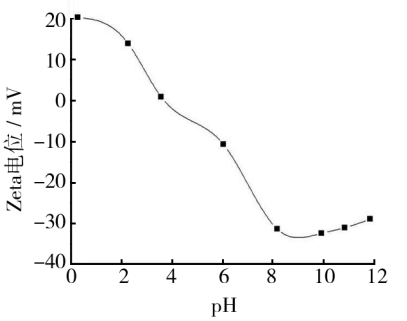


图 1　纳米 ATO 水性浆料 Zeta 电位随 pH 值的变化

Fig. 1 Zeta potential of nano-ATO aqueous slurry as a function of pH value

中的粒子带负电。在 pH 值 8～9 之间，Zeta 电位的绝对值达到最大，因此在该 pH 值范围内才能更有效地分散 ATO 粉体。

2.1.2　分散剂及其用量的影响

分散剂的类型和用量都会对纳米 ATO 粉体的分散效果和稳定性产生影响。纳米 ATO 浆料的稳定机制主要有两种：一种是静电排斥稳定机制，即利用离子型分散剂的极性电荷来改变粒子表面的电荷，使得颗粒表面带上同种电荷，产生相互排斥效果，从而不易团聚；另一种是空间位阻效应机制，即让高分子聚合物吸附在粒子表面，其高分子长链在介质中充分伸展产生空间位阻，从而有效阻止粒子之间的相互聚集[10]。基于此，笔者选择了四种不同类型的分散剂：阳离子型分散剂 EFKA5071、阴离子型分散剂聚羧酸钠盐 SN5040、非离子型分散剂聚乙二醇 400 以及高分子型分散剂 Tech-6300。

如图 2 所示，这四种不同类型的分散剂的分散效果具有明显的差异。分散效果存在差别主要是因为：阳离子型、阴离子型分散剂是通过改变粉体表面静电斥力来达到分散稳定的目的，是一种热力学亚稳定状态，容易受外来条件的影响而变得不稳定；而非离子型和高分子型分散剂是通过空间位阻效应阻止粒子的相互聚集，不受外界条件的影响，是一种热力学稳定状态。聚乙二醇 400 由于分子量比较低，分散效果远不

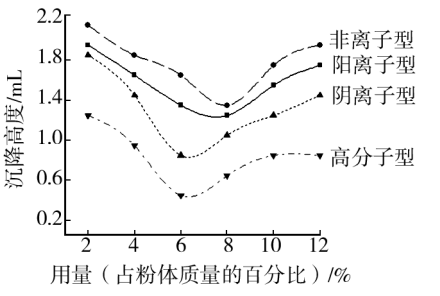


图 2　分散剂及其用量对料浆稳定性的影响

Fig. 2 Influence of dispersants and concentrations on the dispersion stability

如高分子分散剂 Tech-6300。高分子分散剂 Tech-6300 端基带有可水解的硅烷键—Si(—O—CH_3)$_3$,可以水解产生对无机氧化物有极强亲和力的硅醇键,能牢固吸附在纳米 ATO 颗粒的表面,且自身相对分子质量很大,空间位阻效应显著,同时在 pH=9 时,颗粒表面带负电,又可形成双电层而相互排斥,综合了两种效应机制,因此可以保持长久的稳定。选择高分子型分散剂 Tech-6300 作为分散纳米 ATO 的分散剂,用量为粉体质量的 6%。

2.1.3　研磨时间的影响

研磨分散是通过球与球、球与容器壁的碰撞、摩擦产生剪切力,从而达到均匀分散的目的。本实验在研磨机的额定功率下,考查了纳米 ATO 水性分散液稳定性随研磨时间的变化。如图 3 所示,存在一个最佳的分散时间,即 12 h,此时分散浆料的分散稳定性达到了最佳状态。继续延长研磨时间,浆料的稳定性并无提高,此时被粉碎物料达到了“粉碎极限”。

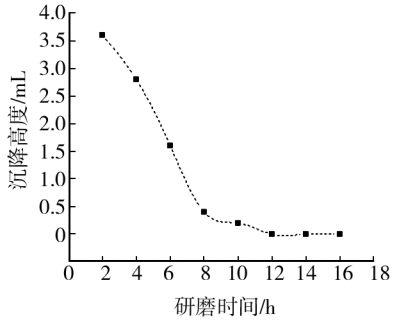


图 3　研磨时间对浆料稳定性的影响

Fig. 3 Influence of milling time on the dispersion stability

2.2　纳米 ATO 水性浆料的粒径

采用 2.1 小节中得出的最佳分散工艺制备浆料,之后进行粒径检测,进一步验证该浆料的稳定性。如图 4 所示,粒子的粒径集中在 20 ~ 100 nm 之间,达到了纳米级别,绝大多数粒子的粒径都在 40 nm 左右。这进一步说明该纳米 ATO 水性浆料的分散效果较好,稳定性强。

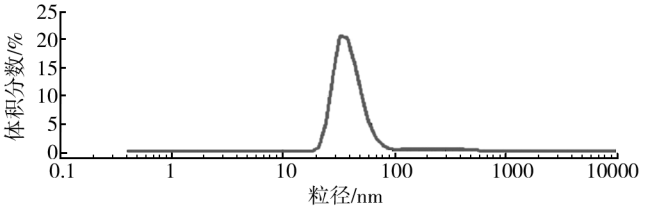


图 4　纳米 ATO 水性浆料的粒径分布

Fig. 4 Particles size diameter distribution of nano-ATO aqueous slurry dispersion

2.3　TEM 分析

对未添加分散剂以及使用高分子聚合物 Tech-6300 为分散剂的纳米 ATO 水性浆料进行 TEM 分析,分散效果如图 5 所示。可以看到,未添加任何分散剂的纳米 ATO 水性浆料颗粒团聚情况严重,所有颗粒都聚集在一起。而使用高分子聚合物 Tech-6300 为分散剂时,纳米 ATO 粉体在浆料中获得有效的分散,呈较小形态的团聚体,团聚体与团聚体之间存在一定距离,这使得粉体能够在浆料中稳定存在,其团聚体的粒径与纳米粒度仪测得的粒径一致。

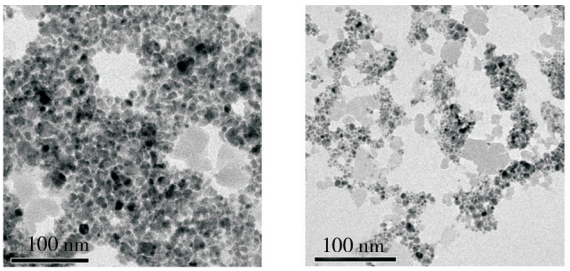


图 5　纳米 ATO 水性浆料的 TEM 图

Fig. 5 TEM picture of nano-ATO aqueous dispersion

3　结论

最佳的分散条件为:pH 值 8 ~ 9,采用高分子型分散剂 Tech-6300,其用量为粉体质量的 6%,研磨时间 12 h。在此条件下进行分散,ATO 水性浆料的粒径在 100 nm 以内,达到了纳米级别,分散稳定性较好,

[参 考 文 献]

[1] 张永进,赵石林. 聚氨酯纳米 ATO 透明隔热涂料的研制[J]. 化学建材,2004(6):18—20.
[2] 龚圣,宋光泉,周新华,等. 纳米锑掺杂氧化锡粒子在水中的分散性研究[J]. 陕西科技大学学报,2010,28(3):35—39.
[3] 高桂兰,段学成. 纳米 ATO 导电浆料的分散稳定性[J]. 涂料工业,2009,39(11):17—19.
[4] 张贵军,陈中华,姜疆,等. 水性纳米掺锑二氧化锡(ATO)浆料的研制[J]. 电镀与涂饰,2009,28(8):47—51.
[5] 张贵军,陈中华,曾幸荣,等. 纳米 ATO 在有机单体介质中的表面改性及分散研究[J]. 功能材料,2009,40(11):1918—1921.
[6] 黄燕,涂伟萍. 纳米氧化锡锑粉体在水基体系中的分散研究[J]. 材料导报,2008,22(专辑Ⅻ):78—81.
[7] 蔡昭军,施利毅,杭建忠. 纳米 ATO 粉体制备及其悬浮液的分散稳定性[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(5):755—759.
[8] 宋晓岚,吴雪兰,曲鹏,等. 纳米 SiO_2 分散稳定性能影响因素及作用机理研究[J]. 硅酸盐通报,2005(1):3—7.
[9] 迟艳波,吴越,余爱萍,等. 超细 ATO 水浆的分散性及稳定性[J]. 华东理工大学学报,2002,28(3):256—259.
[10] 唐富龙. 透明隔热纳米玻璃涂料的制备及性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2010.