

# 智能涂料制备方法探索与应用<sup>\*</sup>

吕维华 王荣民<sup>\*\*</sup> 何玉凤 张慧芳

(甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学高分子研究所 兰州 730070)

**摘 要** 智能涂料是近几年在新型特种功能涂料基础上发展起来的。本文主要对其制备方法、类别及应用进行了详细论述。智能涂料的制备可以从聚合物膜、颜料及制作工艺等方面入手,其中创造具有“开关”性质且依赖于外部环境的刺激/响应聚合物膜的设计最为重要,它关系到膜的形成和膜表面性质,是涂料智能化的关键所在。在合成方法上,活性/可控自由基聚合技术、表面接枝技术和层层自组装工艺等已经应用于智能聚合物膜的制备;另外,纳米技术应用于涂料,也是智能涂料另一制备方法,因其某些超强性能而被视为智能涂料的初级阶段。目前,整个智能涂料的发展还基本处于以纳米技术为基础的初级阶段,其中进展较大的品种有:自清洁、抗菌、防腐、隐身、发光、磁性等对光、电、磁、温、湿、压敏感的涂料,而以智能聚合物膜为基础的高层次智能涂料还基本处于研究开发阶段。

**关键词** 智能高分子 涂料 智能涂料 可控聚合 纳米技术

中图分类号: O631; TB381 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2008)02/3-0351-11

## Preparation and Application of Smart Coatings

Lü Weihua Wang Rongmin<sup>\*\*</sup> He Yufeng Zhang Hui芳

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Institute of Polymer,  
Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract** Smart coatings were developed from novel and special function coatings in recent years. Here, the preparation and application of different smart coatings are summarized in detail. The polymer film, pigment and manufactural technological design should be considered in preparation of smart coatings. Among them, the key is the design and the synthesis of stimuli-responsive polymeric films which exhibit “switchable” and desirable properties depending upon external environments because it associates with formation and surface properties of films. The controlled/living polymerization, surface grafts and layer-by-layer assembling techniques have been applied in preparation of intelligent polymer for coatings. In addition, nanotechnology is one of the important methods for preparation of smart coatings. Nanotechnology-based smart coatings can be regarded as initial stage of smart coatings for some of their excellent properties. At present, the state of their development is still on initial stage of nanotechnology-based smart coatings. The main kinds of coatings are self-cleaning coatings, anti-bacterial coatings, anti-corrosive coatings, camouflage coatings, luminescent coatings and magnetic coatings and so on, which are sensitive to the change of light, electricity, magnetic force, temperature, humidity and pressure. However, the high level smart coatings based on the intelligent polymers are still being studied.

**Key words** intelligent polymers; coatings; smart coatings; controlled/living polymerization; nanotechnology

涂料发展历史渊源已久,3 000 多年前我国古代 人民就能用桐油和松香等天然油脂、树脂制作油漆,

收稿: 2007 年 4 月, 收修改稿: 2007 年 6 月

<sup>\*</sup>教育部新世纪优秀人才支持计划和甘肃省自然科学基金项目(No. 3ZS061-A25-036)资助

<sup>\*\*</sup>通讯联系人 e-mail: wangm@nwnu.edu.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其作用主要表现为保护性和装饰性。随着近代自然科学的发展和有机化学的建立,涂料的研究开发有了坚实的理论基础。1790年英国建立第一个油漆厂后,涂料开始告别小作坊,从工艺品变成工业品。20世纪初,随着高分子化学的建立与发展,涂料进入合成树脂时代,各种高分子化合物研制成功并投入使用,相继出现了环氧、氨基、硝基、聚酯<sup>[1]</sup>、聚氨酯、丙烯酸、有机硅和氟碳<sup>[2]</sup>等功能涂料<sup>[3]</sup>。结合各行业特点,继而又开发出具有行业特色,适用于军事和民用的特种功能涂料<sup>[4]</sup>。20世纪末,环境保护备受世人关注,涂料便朝着节能、省资源和无污染的方向发展,高固体分涂料<sup>[5]</sup>、粉末涂料、水性涂料及辐射固化涂料<sup>[6]</sup>等环保涂料相继出现<sup>[7]</sup>。进入21世纪,智能材料异军突起,并向各行业渗透,智能涂料也受到广泛关注。研制涂料的出发点也不仅仅限于保护性、装饰性,而是逐步朝着生态和智能方向发展<sup>[8]</sup>。

智能涂料是将智能材料或其研究方法应用于涂料制作中而形成的新型功能涂料。它不同于传统的功能涂料,当受到刺激时,其物化性质会随刺激变化而变化,通过形状、颜色等形式变化而予以回应,以智能的方式表现出来。

智能涂料的制备可分为初级阶段和高级阶段:前者主要为以纳米技术为基础的智能涂料,可看作智能涂料的雏形;后者主要为用刺激/响应功能膜制成智能涂料,视为真正意义上的智能涂料。

## 1 智能涂料的制备技术

涂料是由成膜物、颜料、溶剂和助剂组成。其中,成膜物是决定涂膜性能的主要因素,因此涂料的智能化首先从制备刺激/响应性功能膜入手。

成膜物包括有机成膜物和无机成膜物,绝大多数成膜物属于聚合物树脂,因此智能高分子的合成技术可应用于制备刺激/响应聚合物膜<sup>[9]</sup>。

刺激分为外部刺激和内部刺激:外部刺激包括pH值(酸度)、溶剂、离子强度及光、电、磁、热、力等;内部刺激则是聚合物膜系统内分子间或基团间相互作用,通常导致潜在的、局部的响应。要创造具有“开关”性质的刺激/响应聚合物膜,必须根据刺激的形式和特点来选择适宜的原料及合成方法,当然该原料要含有对某种刺激敏感的功能团。

### 1.1 可控聚合技术制备刺激/响应聚合物膜

活性自由基聚合是一种新型高分子合成技术,解决了传统自由基聚合中聚合物分子大小、结构及分子量分布难以控制的问题,是一类典型的可控聚

合。“活性”/可控自由基聚合方法<sup>[10-12]</sup>中典型的有:引发链转移终止剂法、稳定自由基聚合法、可逆加成-裂解链转移聚合及原子转移自由基聚合等方法。由于活性自由基聚合物链末端具有活性基团,在转化率达到了100%时仍然存在,所以在补加同种或异种单体时还能发生进一步的反应,因而能够进行嵌段、接枝、星形或超支化聚合。这就为精确设计聚合物分子结构、控制分子量分布,为聚合物端基功能化,为具有响应的可逆胶束、交联网状胶束、微胶囊、稳定的纳米微粒、薄膜、聚合物刷和其它各种定向结构聚合物的合成提供了一个有效的途径。

可控自由基聚合法能用于合成两端带功能团的嵌段共聚物<sup>[13]</sup>,可进一步制备嵌段离子聚合物、胶束、层层自组装和表面接枝聚合物(图1),它是合成智能材料的基本单元。对于两亲嵌段共聚物(图2),在外界刺激下(如溶剂、温度、pH值)就会形成胶束,对

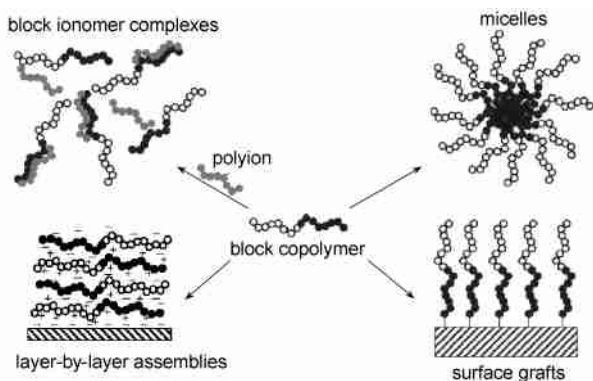


图1 嵌段共聚物的定向结构<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Ordered structures of block copolymers<sup>[13]</sup>

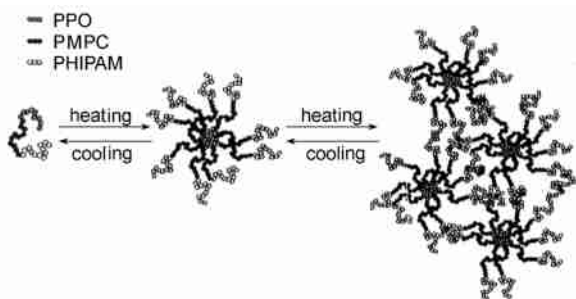


图2 PPO-*b*-MPC-*b*-NIPAM嵌段共聚物对温度刺激产生响应示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 2 The transition of a PPO-*b*-MPC-*b*-NIPAM block copolymer upon temperature<sup>[13]</sup>

外界刺激产生回应。如:PPO-*b*-MPC-*b*-NIPAM是三嵌段共聚物[PPO为poly(propylene oxide); MPC为2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine; NIPAM为

*N*-isopropylacrylamide], 两个链段 PPO 和 PNIPAM 通过可溶的 PMPC 链段连接在一起, 具有亲水性, 低于 15 °C 时可溶于水。其中 PPO 链段和 PNIPAM 链段的临界温度 (LCST) 分别约为 15 °C 和 32 °C, 具有热响应性, 可导致聚合物两次转变。第一次转变是当温度加热到 15 °C 时, 原本亲水的聚合物树脂变得部分疏水, 即 PPO 链变成疏水性, 形成胶束核; 当温度大于 32 °C 时, PNIPAM 也变成了疏水性, 若干个胶束由 PNIPAM 链之间的分子间作用力交联成网, 发生第二次转变。当冷却时则反向进行。这是典型的 ABC 型聚合物的热响应行为。该类聚合物对 pH 值也有类似响应。

两亲纳米微胶囊空球形微粒在磁或热刺激下具有响应行为。如图 3(a) 所示, 非极性六噻吩是一个具有刚性半导体共轭结构的低聚体, 它与极性氧化烯链相连, 形成 ABA 型三嵌段共聚物<sup>[14]</sup>, 在醇、水或空气/水界面上聚集成球形两亲纳米微胶囊 (形似带“刺”微球)。由于六噻吩含共轭电子, 能导电, 所以对电磁诱导具有响应性。由于带“刺”微球含各个方向的共聚物链, 所以在外磁场作用下, 每根链的磁化系数不同, 扭矩也不同; 沿磁场方向, ABA 共聚物链“收缩”, 且磁场强度越大, 收缩程度越大; 而垂直于磁场方向, ABA 链不发生形变, 所以球体变得更加椭圆, 即刺激强度不同, 响应程度也不同。此类聚合物可用于制智能磁性材料。

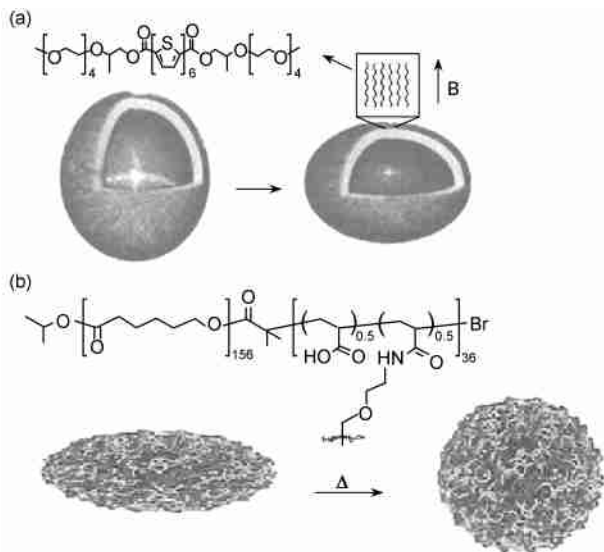


图 3 两亲纳米微胶囊空球形微粒由磁 (a)<sup>[14]</sup>、热 (b)<sup>[9,15]</sup> 诱导的刺激/响应行为

Fig. 3 Stimuli-responsive behavior induced by (a) magnetic field<sup>[14]</sup> and (b) thermal energy<sup>[9,15]</sup>

温度刺激下, 聚己内酯晶状核盘形变为球形<sup>[15]</sup>, 如图 3(b)。这些具有刺激/响应特性聚合物的合成技术同样可用于制备刺激/响应聚合物涂膜。

在制备智能涂料用的功能化聚合物膜时, 分子链末端必须含有不同的功能团 (如氨基酸、羟基、磷酸酯、硫醇、酰胺基、酯基、氨基、羧基等), 使该聚合物体系能产生不同形式的响应。另外, 分子链段特殊位置上的特殊功能团, 因其能产生分子内及分子间的相互作用, 造成超分子组合的生态体系, 所以在制备独特的刺激/响应功能聚合物的过程中也不容忽视。

## 1.2 表面接枝技术制备刺激/响应聚合物膜

运用接枝技术, 在特定的基质表面或界面上精确、高密度地接入功能聚合物链, 就可能得到像刷子一样的结构<sup>[16]</sup>——聚合物刷 (polymer brush), 从而使该聚合物智能化。目前, 接枝技术有两种形式, 即“从表面接枝”和“接枝到表面” (图 4)。“从表面接枝”方法是指先将引发剂 (I) 结合到基体表面, 再使其引发单体 ( $M_1$ 、 $M_2$ ) 发生原位聚合反应。“接枝到表面”方法是指在合适的反应条件下, 使具有功能端的聚合物链 ( $X_1$ 、 $X_2$ ) 与改性后的具有反应性的基体表面活性端 (Y) 发生反应, 从而以共价键合方式使聚合物分子结合到基体表面, 形成聚合物刷。

一般来说, 构成聚合物刷的单体链比接枝在一般基质表面的链要长得多。在高密度下, 由于体积排斥效应, 聚合链从基质表面垂直伸展开。聚合物刷按形状可分为平面刷、球形刷和分子刷; 按照化学组成可分为均聚物刷、混聚合物刷、无规共聚物刷和嵌段聚合物刷等。其连接方式有物理吸附和化学键合两种, 其中化学键合过程是不可逆的。

聚合物薄膜的行为紧紧依赖于链的接枝密度、分子量和化学性质。对于不同的聚合物刷, 其结构、组成、密度不同, 功能也就不同。如果接枝两个性能相反的聚合物链, 那就更显“多才多艺”, 在不同的刺激下, 表现出不同性质。图 5 为几种典型球形刺激/响应聚合物刷<sup>[7]</sup>: 均聚物刷 (a) 在弱溶剂中卷缩, 在强溶剂中舒展; 聚电解质刷 (b) 在极性溶剂中膨胀; 由不同聚合物链 (A 和 B) 组成的二元聚电解质刷 (c), 如选择不同溶剂, 其舒展和收缩的情况就不同。在聚合物链 A 的选择性溶剂中 (c 左), A 链伸展、B 链卷缩; 在 B 链的选择性溶剂中 (c 右), B 链伸展、A 链卷缩。

根据上述卷缩-舒展行为, 可制备具有“开关”能力的智能聚合物膜<sup>[18]</sup>。图 6 所示为一高分子材料

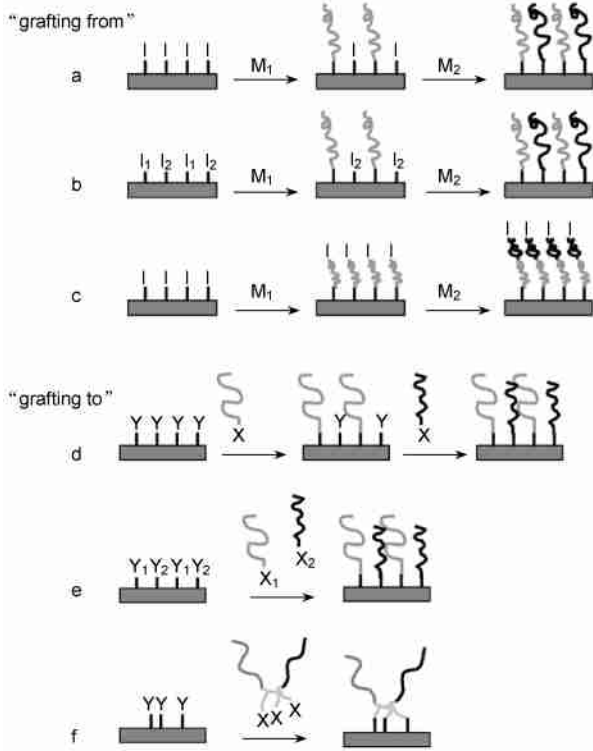


图 4 二元聚合物刷合成示意图<sup>[16]</sup>

Fig. 4 Scheme of the synthesis of binary polymer brushes by "grafting-from" (a-c) and "grafting-to" (d-f) approach<sup>[16]</sup>

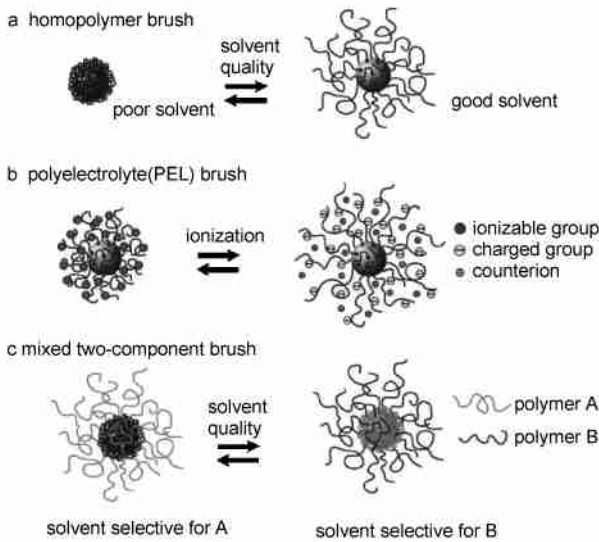


图 5 球形刺激/响应聚合物刷<sup>[17]</sup>: 均聚物刷 (a); 聚电解质刷 (b); 二元聚合物刷 (c)

Fig. 5 Spherical bush<sup>[17]</sup>: homopolymer brush (a); polyelectrolyte brush (b); binary polymer brush (c)

自适应双层表面, 其结构由两部分构成: 第一层是微米级高强度聚合物膜; 第二层是将纳米自组装二元聚合物刷不可逆地接枝到聚合物膜上而制成的刺激响应层。图 6 中 (a) 为聚四氟乙烯 PTFE 表面电镜

图(SEM) 的形态示意图。(b) 为 PTFE 表面的 SEM 图。(c) - (e) 是 PTFE 表面接枝的亲水/疏水二元聚合物刷在不同溶剂中的转换行为: 在选择性溶剂 (c) 中, 适于该溶剂的聚合物链舒展, 另一条则卷缩; 在 (e) 中则相反。在非选择性溶剂 (d) 中, 两条链都舒展, 聚合物的性质由两条链共同决定。(f) 和 (g) 是用不同溶剂处理后而呈现出不同形态的 AFM 图像, 可以看出, 表面形态因溶剂不同而变化。

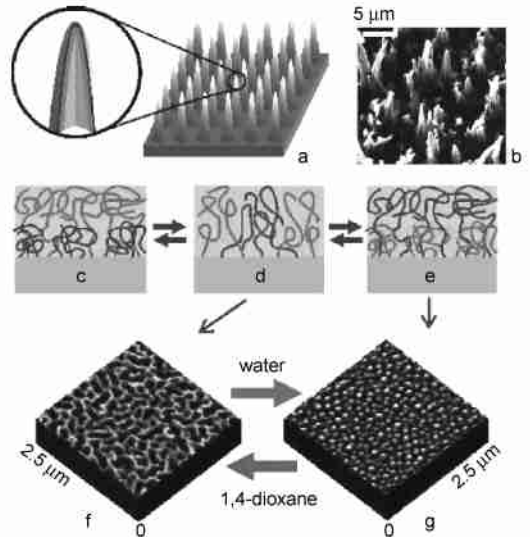


图 6 自适应表面双层结构<sup>[18]</sup>

Fig. 6 Two-level structure of self-adaptive surface<sup>[18]</sup>

当把具有生物活性的支链引入主链时, 则聚合物可能具有生物活性。如果一段是药性基团, 另一段是刺激控制基团即“开关”, 可制备长效环保可控的抗微生物涂料。

引入光敏性基团后, 光照时聚合物膨胀, 光暗时卷缩。如果在涂膜上方置一有图案的光罩, 则通过光罩照在涂膜表面上的光强度就不同, 于是就产生了凸凹不平的立体图案, 如图 7 所示<sup>[19]</sup>。同理, 由于刺激强度不同, 功能链伸展与卷缩程度也就不同, 故可依此制备相应感应梯度的聚合物表面涂膜, 如光感梯度、温感梯度、湿感梯度、pH 值梯度、亲水/疏水梯度等。这些性能是可逆的, 用相应的方法处理可以恢复重复使用, 即二元聚合物刷为涂膜表面功能化提供了一个智能工具。

### 1.3 层层自组装工艺制备聚合物膜

层层自组装 (layer-by-layer) 膜的制备是通过相反电荷的聚电解质在基片上的交替吸附, 交替变化的离子电荷可被邻近层固定, 并在每次吸附后要进行必要的水洗和干化, 即可制得均匀层状的纳米级薄膜<sup>[20]</sup>, 如图 8 所示。

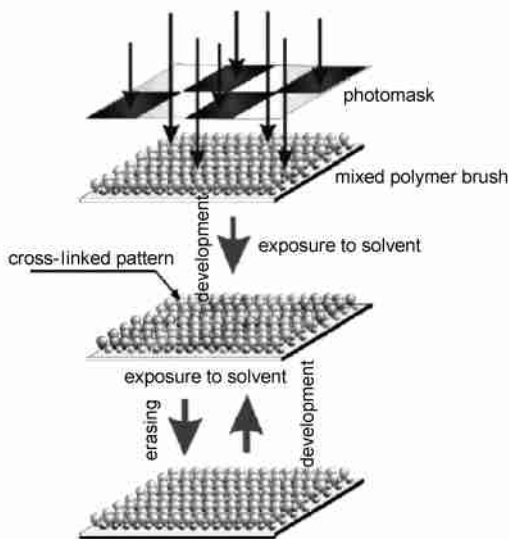


图 7 二元聚合物刷照相影印示意图<sup>[19]</sup>

Fig. 7 Scheme of photo-lithography of binary polymer brushes<sup>[19]</sup>

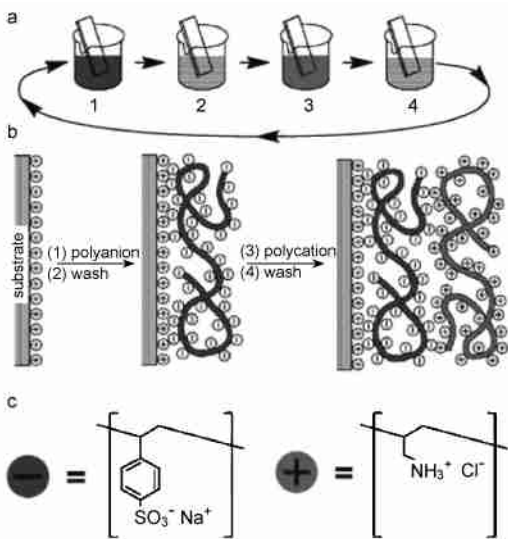


图 8 LbL 自组装示意图<sup>[20]</sup>

Fig. 8 LbL self-assembly<sup>[20]</sup>

自组装膜按驱动力性质可分为静电相互作用的自组装、氢键自组装<sup>[21]</sup>、配位键自组装、电荷转移自组装和疏水相互作用的自组装。利用层层自组装技术,通过静电力、氢键等分子间的相互作用,把具有功能性的小分子、含有功能基团的大分子、功能性的纳米粒子组装在一起,形成分子水平上可控的纳米级超薄膜。在紫外光作用下,层层间的弱相互作用转化成共价键相连的强相互作用,可制备稳定的特定功能的超薄膜。膜厚度随着沉积循环数的增加而增加。该工艺能精确控制薄膜组成、结构及厚度,为

制备有机染料、无机纳米材料、电活性材料、生物活性材料等具有多种性质的特性复层聚合物膜提供了可能<sup>[22]</sup>。

#### 1.4 以纳米技术为基础制备智能涂料

由于纳米粒子具有表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特殊性质,纳米技术在智能涂料制备方面尤为重要。纳米材料应用于涂料有两种情况:一是纳米粒子在传统有机涂料中分散后形成纳米复合涂料;二是完全由纳米粒子组成的纳米涂层材料。前者主要是通过添加纳米粒子,对传统涂料进行改性,使涂料的抗老化性、耐刷洗性、耐磨性、悬浮性、附着力、保色性、光催化性、抗菌性和耐腐蚀性等得到显著改善。例如:利用纳米粒子光催化性,可制成抗微生物自清洁生态涂料;利用强吸附性,可制成药物缓释或控制释放涂料;利用其粒径小、表面分率高,对不同波长的光线会产生不同的吸收、反射、散射能力,可制成红外线隐身、紫外线隐身、雷达波隐身的隐身涂料、随角异色涂料;利用对环境的敏感性,可制各种多功能传感器涂料;利用分子组装技术、微胶囊包覆技术,可制各种自愈自修复涂料<sup>[23]</sup>;利用纳米微粒的永磁性,制成磁性涂料、导电涂料、静电屏蔽涂料等等。而后者一般直接与固体物件的制备联系在一起,制成纳米涂层<sup>[24]</sup>。

不同形状的纳米粒子,如纳米胶囊、纳米管、纳米线或其它形状的纳米粒子,均可用于制作不同响应的聚合物。例如线圈状纳米物质,如果正确设计,可与电磁场一致,当电流通过线圈状组装时,产生局部电磁辐射,可用于制作对电磁敏感的聚合物。

#### 1.5 以各种功能膜制作技术为基础制备智能涂料

涂料的智能化,除涂料各组分的智能化外,还可将涂料技术与其它技术结合。在制作功能膜的过程中,使用生物技术、微电子技术、闪蒸技术<sup>[25]</sup>、真空等离子喷涂、电化学沉积等技术,利用各领域的特点,均可制出各种具有特殊功能的智能涂膜。

当然,在制作过程中还应考虑到聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ ),因为它与聚合物自由体积相联系, $T_g$ 越低,自由体积越大,越利于分子重排。几乎所有的自响应过程均需空间重排,所以在制备聚合物膜的过程中,在保证必要性能的前提下,必须要提供足够的网络空间。无论什么刺激,典型的响应均会导致性状、尺寸、构象、取向的变化;如果没有足够的变化空间,这种响应行为是很难实现的。这就是刺激/响应过程大多数发生在界面或相界面区域的原因。

综上所述,从涂料组成、制作及施工工艺来看,只要将涂料中的某个组分智能化或采取某种特殊工艺,均有可能制成相应的智能涂料。目前,在所有的制备方法中,纳米技术的应用最为广泛,有些产品已工业化生产,尤其是直接应用纳米颜料的涂料,而处于高尖端的刺激/响应聚合物膜的制备还处于起步阶段。

## 2 智能涂料主要类型及应用

从功能性和应用范围分类<sup>[26]</sup>,智能涂料大致可分为:(1)生物活性类,包括生物催化、光催化净化、防污、自清洁、抗微生物、生物探测/降解敏感类涂料等;(2)光电活性类,包括导电、磁性、形状记忆、色位移、光敏、腐蚀敏感涂料等;(3)温敏类,包括耐高温、热触变涂料;(4)溶剂敏感类,包括极性/非极性溶剂(疏水/亲水)“开关”涂料、吸水放水“开关”、对 pH 值、离子强度敏感类涂料;(5)对外力敏感类,对压敏、自润滑、自修补自愈涂料等。

目前,有些智能涂料已工业化,如防腐、导电、抗微生物及卫生涂料等;还有一些正在探索之中,如形状记忆、热致变色、具有疏水/亲水“开关”、智能磁性涂料等。

### 2.1 自清洁涂料

自清洁涂料是智能涂料之一,其主要类型有:利用纳米粒子的活性制作的光催化净化涂料、超亲水性涂料、超疏水性涂料和两亲纳米界面涂料等。

TiO<sub>2</sub>、ZnO 等纳米粒子具有很强的光催化氧化能力,在紫外光照射下,价电子被激发到导带形成电子-空穴对,进而与吸附在其表面的水和氧气反应形成活性很高的自由基(·OH, ·OOH)和超氧离子(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)。它们可破坏有机物中的 C—C、C—O、C—H、C—N、N—H 等化学键,从而使有机物彻底氧化,故也称之为光触媒涂料。利用这一性质,可将纳米 TiO<sub>2</sub> 添加于涂料中,制成光催化生态涂料。在紫外线或光的照射下,它能将甲醛、酚、氨、葱、苯等有机物氧化为 CO<sub>2</sub> 和水<sup>[27,28]</sup>,将氮氧化物<sup>[29,30]</sup>、二氧化硫、三氯乙烯<sup>[31]</sup>等转化为无毒无害物质;当其遇到细菌时破坏细胞膜并侵入细胞质,破坏细胞质中的原生质活性酶(如辅酶 A),使细菌死亡,同时还能分解细菌死亡后释放出的内毒素,从而赋予涂料杀菌抑菌的功能<sup>[32]</sup>。

一般水滴与正常表面触角 47°,由于 TiO<sub>2</sub> 超亲水性,其触角仅为 7°,形成超亲水表面<sup>[33]</sup>。空气中

的水在涂膜表面铺开,形成一层水膜,污物与表面隔绝,用水一冲,干净如初(图 9)。

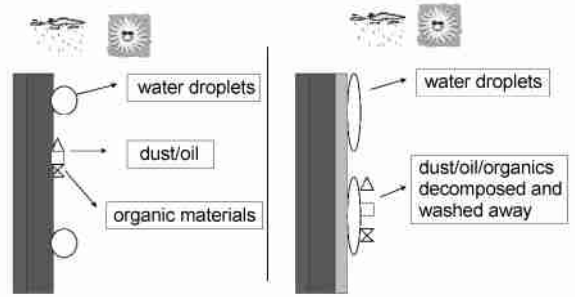


图 9 TiO<sub>2</sub> 亲水涂层自清洁示意图<sup>[33]</sup>

Fig. 9 Self-cleaning coatings<sup>[33]</sup>

超疏水表面也有利于自清洁<sup>[34]</sup>。在制备仿生超疏水表面中,大多使用表面能极低的含氟、硅基团的物质,也有用两嵌段共聚物作为成膜物质,用直接成膜法得到具有与天然荷叶表面相似的微纳双重结构<sup>[35]</sup>,根据荷叶效应制成超疏水表面。该类表面几乎不能被湿润,污物虚覆其上,用水一冲浮尘随水珠而滑落,达到自清洁目的(图 10)。

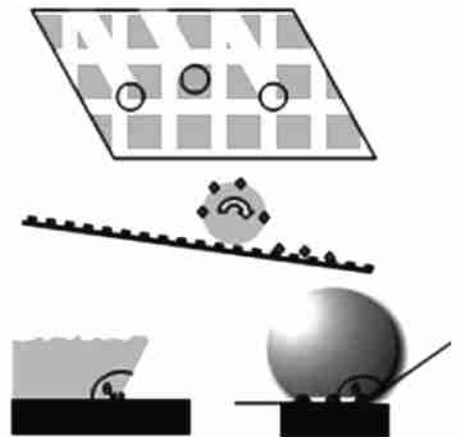


图 10 超疏水自清洁表面<sup>[34]</sup>

Fig. 10 Super-hydrophobic self-cleaning surface<sup>[34]</sup>

江雷<sup>[36]</sup>、郭志光等<sup>[37]</sup>成功制备了超疏水和超双疏的纳米界面材料,并实现了热响应性和光响应的超疏水与超亲水可逆“开关”材料。用纳米界面材料制成的纳米界面涂料,其涂膜界面为超双亲性二元协同界面,用于建筑物表面,任何油质和灰尘等都不能存留,从而提高涂料的耐污染性能,使之具有自洁和防污、防雾等效果<sup>[38]</sup>。通过以上方法,使涂料具有长期耐玷污效应,使保洁成本近于零(图 11)。

Gray<sup>[39]</sup>研究出一种特殊用途的高分子净化涂料,能检测到核污染和重金属污染,并能将其从被污染表面除去。此涂料是由几种聚合物、共聚物和添

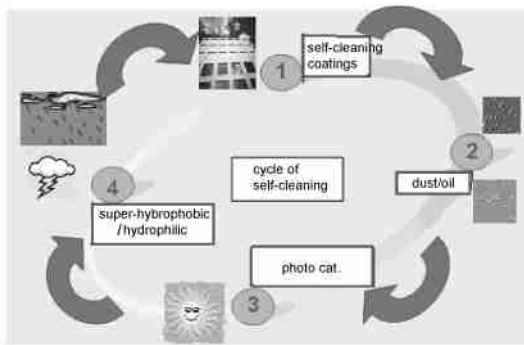


图 11 自清洁循环图

Fig. 11 Cycle of self-cleaning

加剂共混而成, 喷或刷于被涂物表面, 并通过颜色变化而指示出污染面积, 表现出响应行为。随着涂膜干燥, 污染物混入涂膜内。在干态, 这些涂膜又能形成易剥离的高强度膜。随着涂膜剥去, 污染物被清除, 达到净化目的。

## 2.2 抗菌、防腐类涂料

### 2.2.1 抗菌涂料

人类居住环境中存在各种各样的有害微生物, 其大量繁殖, 产生不良的气味和污斑等, 对人体健康构成威胁。为了抑制或杀灭微生物的生长, 人们寻找了许多方法制作抗菌涂料。传统抗菌涂料是在涂料体系中添加各种杀菌剂或  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等, 方法简便易行, 但有效期短, 对环境污染大。目前发展较快的是利用纳米微粒的超活性, 如纳米  $\text{TiO}_2$ , 制成纳米抗菌涂料。而真正智能抗菌涂料是用化学方法或吸附作用, 将药性基团固定在聚合体上, 根据环境温度、湿度、pH 值的变化, 智能控制药物释放, 达到长效杀菌的目的<sup>[40,41]</sup>。

Kaetsu<sup>[42]</sup>、Nakayama 等<sup>[43]</sup> 用辐射固化方式, 制备了具有生物活性的智能涂膜。该涂膜由两层聚合物膜组成, 内层是烯类单体和药物, 用辐射固化方式制成含药膜, 外层用含电解质单体(如丙烯酸)、交联剂和可作为光固化的预聚物的混合物浸或喷在内膜上, 用紫外光照射固化。这种层/层聚合物膜, 能对外界温度、pH 值刺激产生响应, 根据温度及 pH 值大小(大, 不释放; 小, 释放), 控制药物渗透和释放。

Ng 等<sup>[44]</sup> 用聚合物-药物复合膜制成智能涂料, 即用刺激响应聚电解质和聚两性电解质水凝胶包覆在药物上, 用辐射固化方式成膜。这种用聚合物-药物复合膜制成的智能涂料对光电、冷热、酸碱很敏感, 当遇到这些刺激时, 就会智能地控制药物释放, 针对性地杀死有害细菌或病毒。还有一种智能药物

包覆膜, 是由光固化聚丙烯酸涂膜, 即聚甲基丙烯酸  $\alpha$ -羟乙酯膜制成, 对具有不同分子量的药物进行控制释放, 对 pH 值具有响应。这些涂料可用于医院和农用设施等方面。

McDaniel 等<sup>[45]</sup> 用酶、Flickinge<sup>[46]</sup> 用活性微生物制成生物催化涂料, 能催化分解致病性细菌和病毒, 达到清洁环境的目的。

Hjerten<sup>[47]</sup> 制作出一种被称为人造凝胶抗体的自组装涂料, 它能有效地将致病性病毒和细菌从环境中除去。该涂料与传统的蛋白质抗体相比具有以下优点: 无需动物试验、生产稳定、成本低、灵敏度高, 在生物防卫和预防疾病等方面有着积极意义。

Rogers<sup>[48]</sup>、Chisholm<sup>[49]</sup> 等将含生物杀伤剂的聚合物用化学方法固定在涂料上, 能有效阻止微生物附于涂膜上。Mathias<sup>[50]</sup> 用化学方法将杀菌剂与聚合物链结合, 其产物具有抗菌活性, 能有效抵抗葡萄状球菌、埃希氏菌属等革兰氏阳或革兰氏阴细菌。Ista<sup>[51]</sup> 将异丙基丙烯酰胺与具有杀菌活性的聚合物接枝, 制成能随温度变化控制释放药物的智能抗菌涂料。由于聚异丙基丙烯酰胺具有两亲性, 且在  $32^\circ\text{C}$  具有可逆相转变, 所以通过改变温度而改变疏水/亲水性能, 智能地控制药物释放, 从而达到控制或去除微生物生长的目的。

Al-Juhni<sup>[52]</sup> 将杀菌剂加到  $\text{SiO}_2$  溶胶-凝胶中, 使杀菌剂嵌入纳米溶胶层孔结构内, 再被控制释放到环境中, 制成药物缓释涂料。还可用具有永久杀菌能力的多阳离子改性纳米组分或用光活性较强的具有杀菌能力的纳米微粒来改性涂料。例如由季铵盐组成的阳离子聚电解质可用以制作纳米级的抗微生物涂料, 用于生物医学设备和公共环境的表面涂装。

### 2.2.2 防腐涂料

在金属防腐中, 由于环保原因,  $\text{Cr(VI)}$  化合物被严格限制, 金属的保护方式逐步改为导电聚合物涂层保护。利用自组装纳米相离子(SNAP)工艺<sup>[53]</sup> 制成的环保防腐涂料能替代六价铬酸盐, 用于金属表面防腐涂装。

Spellane<sup>[54]</sup>、Kendig<sup>[55]</sup> 等用聚苯胺(PANI)、聚 2,6-二甲基苯酚醚、聚噻吩、类卟啉化合物、聚吡咯<sup>[56]</sup>、含磺酸酯、磷酸酯的聚苯胺和丙烯酸共混体系<sup>[57-59]</sup> 等导电聚合物制成导电涂料。当腐蚀发生时, 在破损处涂膜智能地释放阴离子, 金属底材被具有保护性的氧化膜所保护, 氧化/还原反应只限于涂膜表面, 腐蚀不能深入到基材, 因此金属底材受到保护。

如果在材料制备期间, 将具有惰性外壳包封的



材料加入其中<sup>[60]</sup>,如纳米微胶囊,囊内装有阻蚀剂,一旦涂层受损,包封囊就会自动破裂,阻蚀剂渗出,阻止或减缓破损处的腐蚀,破损处自愈。根据需要,胶囊内所装物质可含荧光粉、防锈防霉等颜料或含阻蚀剂等助剂,对底材起到保护或警示作用。同时也可根据胶囊不同的壁强度或含不同颜色的颜料,警示损伤强度和位置。另一做法是在两层聚氨酯涂膜之间夹着一层聚合物胶体,当涂层出现破损时胶体渗出、凝固、堵漏。有时这些材料还附有一层交叉通电路,若破损小,会自动修复;若破损大,电路会被破坏,及时发出警报。

## 2.3 光、电、磁响应涂料

### 2.3.1 隐身涂料

在军事设施表面涂一层隐身涂料,在可见光、红外光、紫外光、雷达波侦视条件下,能起到伪装自己、迷惑敌人的作用。最初的隐身涂料是单一的保护色伪装,后来发展到变形迷彩伪装,进而发展到纳米隐身涂料伪装,直至智能“变色龙伪装”。

纳米超细金属粒子具有较大的比表面,且具有较好的吸收电磁波的特性,可使红外和雷达探测到的信号大大减弱,达到隐身的效果;并且纳米粒径越小,吸波效能越高<sup>[61]</sup>。利用此性质可制成性能优异的纳米隐身型涂料,用于飞机、导弹和军舰等武器装备上。目前可选用的纳米材料有金属超细粉末如Al、Co、Ti、Cr、Nd、Mo等,纳米氧化物如TiO<sub>2</sub>、ZnO、CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、纳米氧化铟锡、氧化锡锑以及纳米石墨粉、炭黑、陶瓷粉等。典型产品有:超细纳米石墨吸波涂料,对雷达波的吸收率大于99%;宽频微波吸收涂层,这种吸收涂层由黏结剂、纳米材料和填充材料组成,具有很好的磁导率,在50MHz—50GHz范围内具有良好的吸波性能;美国恩威尔特“CC-100”绝热涂料,以其优越的抗红外线能力、隔音抗辐射能力、防酸碱盐雾能力,广泛用于军事、航海、建筑和石化等领域。

目前,伪装效果最好的是“变色龙伪装”,即是使目标全天候、全过程、全时段与其周围的自然背景相融合的自适应伪装技术<sup>[62]</sup>。根据添加的材料,大致分为光致变色、热致变色、电致变色和变色多光谱伪装。例如把具有感知能力的纳米机械、填充氢氧化钙的微型胶囊和微型传感器等嵌入涂层,可制备具有变色伪装、抗划伤、耐盐雾、防腐耐侯以及自动修复功能的智能涂层;把带金属覆层、直径5—75 $\mu$ m的微球加进树脂系统,制成可见光、近红外、中远红外和雷达毫米波四波段兼容的复合伪装涂料;用能

吸收雷达波的电磁传导性聚苯胺基复合材料制造出亮度和颜色可调节并能散射雷达波的蒙皮涂料;多波段兼容伪装涂料、可变色防红外生物涂料等都成为仿生智能隐身涂料的尖端产品。

### 2.3.2 发光涂料

发光涂料属于特种功能涂料,包括荧光、反光、自发光和蓄光型发光涂料,其发光性能主要由发光材料的发光性能决定。其制作方法是將发光颜料、有机树脂、溶剂(水或有机溶剂)、助剂按一定比例经特殊工艺加工而成,其余辉时间一般随发光粉和漆膜厚度增加而增加。

目前发光涂料中所用的发光材料主要是光致蓄能长余辉发光材料,即硫化物或硫氧化物系列发光材料和稀土激活碱土金属铝酸盐、碱土硅酸盐和碱土硅铝酸盐系列发光材料。前者亮度低,余辉时间较短;后者亮度高,余辉时间长,无放射性危害,耐环境侵蚀,被称为绿色节能材料<sup>[63]</sup>。

由纳米稀土发光材料制成的发光涂料,主要以纳米SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Dy<sup>3+</sup>、Eu<sup>2+</sup>为发光材料,再加入适当助剂配制而成<sup>[64]</sup>,其亮度好,超长余辉达27h以上,寿命10年。

智能隐形荧光涂料即隐形变色发光涂料,是集隐形、变色和发光3种功能于一身,其集建筑装饰、绘画颜料和印刷油墨(防伪标志)3种用途于一体的特种功能涂料<sup>[65]</sup>。其特点是在普通光线下隐形隐色,在紫光下发出强劲的彩色光,并随光源能量的不同而呈不同颜色,且发光强度取决于发光材料的基体及隐色稀土化合物类型。隐形变色涂料能将有限的空间扩展为多维立体的空间画面,可产生像海市蜃楼、变景和画中画等艺术效果,特别适合于居室装修、广告设计、舞台布景、特技摄影和制作防伪商标等。

### 2.3.3 磁性涂料

磁性材料可分为无机磁性材料和有机磁性高分子材料;前者通常为金属磁粉、氧化物磁粉和稀土永磁材料;后者通常可分为复合型和结构型有机磁性高分子材料<sup>[66,67]</sup>。

磁性涂料大多是一种可流动的复合磁性材料,是由成膜物、磁性粉末、助剂及溶剂组成,经高速分散、砂磨而成,涂于基材就形成了磁性聚合物膜<sup>[68]</sup>,可用于磁带、磁盘、录音录像、各种电子计算机的数据存储(功能性记忆涂层)、磁屏蔽(隐身涂料)及微波通讯等方面。如将具有记忆功能的磁性材料涂于墙面后,能将任何尺寸的数码图像直接化为墙面装



饰,完美成像,不受墙质影响。

纳米粒子属单畴区结构的粒子,它的磁化过程完全由旋转磁化进行,即使不磁化,也属于永久性磁体;加之出色的光电生化性能,用它制成磁性涂料,不仅可大大提高信噪比,得到完美图像,而且还耐老化,具有生态性<sup>[69]</sup>。

## 2.4 温度、压力、湿度敏感涂料

### 2.4.1 调温涂料

智能型热敏涂料除“示温”外还可以“调温”。智能调光玻璃涂膜就是用沉积法或其它方法将智能凝胶<sup>[70]</sup>和导电聚合物<sup>[71]</sup>等涂在玻璃上形成的。根据光线强度、环境温度或电压高低,自动调节涂膜透光性,从而保持室内光线温度相对稳定。

利用聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩及其衍生物等导电高分子材料的电致变色性,将电致变色材料及其它光致变色、热致变色材料涂覆到玻璃上,均可制成相应的智能调光玻璃,调节室内温度。丰田公司的聚苯胺/WO<sub>3</sub>复合智能调光玻璃响应时间约1s,循环次数达10<sup>6</sup>次<sup>[72]</sup>。

有些聚合物微观结构具有棱镜或复合抛物聚光器排列结构,对光线能进行反射、折射、衍射、散射。还有一些聚合物结构中含微观小平面,如果被选择性地涂覆具有光学性能的材料,就会形成结构上的单个小平面,从而也具有以上光学性质。当温度、光线强度改变时,聚合物微观结构就会发生变化,光走向也随之改变,因此通过调节光走向,可达到调节室内温度的目的<sup>[73]</sup>。

一种含钨和氟的二氧化钒(VO<sub>2</sub>)热致变色材料可用于智能玻璃涂膜<sup>[74]</sup>,它可控制太阳能的吸收释放。VO<sub>2</sub>是一种金属-半导体多晶型可逆相变的热致相变材料,相变在室温状态下发生,因此可用于调节室内温度。温度高,光线强,呈金红石型结构,表现为金属性;光线弱,温度低时,为单斜晶型,为半导体性质。它具有光电“开关”性能,通过光,引发电子能级跃迁和晶型转变,从而控制光透射率。

浙江大学利用相变原理,研制出的智能调温纳米胶囊涂料<sup>[75]</sup>,是用纳米胶囊包裹相变材料,从固体液体相变过程中,通过吸-放热量,使环境温度保持相对稳定,造成“冬暖夏凉”。这类相变储热微胶囊技术还可应用于建材和纺织等行业<sup>[76]</sup>。

### 2.4.2 耐高温涂料

耐热涂料有有机和无机之分:有机耐热涂料分为杂环聚合耐热涂料和元素有机耐热涂料;无机耐热涂料分为硅溶胶、磷酸盐、硅酸盐、硅酸乙酯耐热

涂料。一般说,有机的耐热低,在200—700℃,无机的耐热性好,在400—1000℃。但随着航天航空事业的发展,有些物品要求耐高温1000℃以上,传统涂料不能满足这一需求,耐高温涂料便应运而生。

金属在高温下易与空气中的氧发生氧化作用,造成机械性能下降。解决此类问题,关键在于尽量避免金属与氧接触。由于原料配制、使用条件、涂装工艺及底材质地各不相同,所以保护机理也不尽相同,归纳起来有3种即反应型、熔膜屏蔽型和氧化还原型。

金属超微细粉末,如Al、Co、Cr、Cd、Nd、Mo、In、Ni及其氧化物,通常可用于制耐高温涂料。纳米材料与表面技术相结合的纳米复合涂料更具有优越性,其结构均匀细致,有更好的力学性能和抗氧化、耐磨性和耐腐蚀性。Hosoda等<sup>[77]</sup>用铱铝合金制成的新型耐高温抗氧化涂料,通过形成自愈连续的阻氧层,即被氧化为IrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>连续氧化物薄膜,有效地阻止了氧扩散,达到抗氧化目的,耐高温达1673K。Hosoda<sup>[78]</sup>将Co添加到IrAl合金中,高温下被氧化为Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>,其抗氧化性被大幅度提高到1873K。

Nicholls<sup>[79]</sup>用改性扩散法制成的智能覆盖涂料是能够提供化学梯度保护的智能耐高温环保型涂料。它能在很宽的操作温度下,提供一个多重腐蚀刺激响应系统,可用于燃煤、燃油和燃气等动力厂的设备耐高温防腐保护,在大于950℃的条件下,可连续工作3000h以上。

### 2.4.3 溶剂敏感类涂料

用吸湿性很强的硅藻岩可制成对水敏感,即“会喝水”的智能涂料<sup>[80]</sup>,涂于墙壁后,当湿度大时,吸水,反之将吸收的水分重新释放出来,具有“反哺”功能,可调节室内湿度。这类调湿涂料,其实质就是在涂料中添加了一些强吸水性材料,通过吸水放水,达到调节湿度的目的。

此外还有如前所述的亲水/疏水敏感、选择性/非选择性溶剂敏感的涂料等。

### 2.4.4 压敏涂料

随着生物化学、光学、信息技术和图形处理技术等的发展,压力敏感涂料因其操作方便、成本较低、对流场无干扰和检测范围广等优点而在航空航天、叶轮机械和汽车制造等行业得到广泛应用。

压敏涂料的制作原理有多种:其一是发光涂料与压力测量技术相结合,通过检测光强度来推算所受压力,即以激光或紫外线为激发光源,诱导涂料发出荧光或磷光,利用空气介质中的氧分子对压力敏

感材料发光的“猝熄”作用,通过 CCD 相机将实验物体表面涂层荧光或磷光强度变化转换为伪彩色图像,应用计算机图形处理技术获取表面压力分布状况<sup>[81,82]</sup>;其二是导电涂料与电学技术相结合,即在导电涂料刷于物体表面后形成的涂层中置入电极,根据物体在机械应力下产生的电子偏振而发出的电信号,推算出压力;其三是将对压力敏感的填料添加到涂料中<sup>[83]</sup>。如用 PZT(锆钛酸铅微粒)制成新型智能涂料,涂于金属底材,再在涂层间置入电极。当物体表面受力或振动时,每个锆钛酸铅颗粒就会产生微弱的电子信号,此信号可被置于树脂膜两侧的薄金属电极检测出来,通过电信号强度,推算出压力。

#### 2.4.5 耐磨涂料

智能耐磨涂料的制备技术主要有以下几种。

一是纳米微胶囊技术<sup>[84]</sup>:含纳米微囊的涂料涂于底材,当涂膜表面被损时,纳米微囊破裂,备份的润滑剂流出,智能地进行自愈自修补。

二是用对湿热敏感的树脂制成的一种纳米复合涂料<sup>[85]</sup>:它能随环境的变化自动调节表面性质,比如在冷热、干湿循环条件下,能始终保持良好的摩擦性能,被称为“变色龙”智能耐磨涂料。

三是使用高强度金属及无机材料制成复合涂层:如将  $\text{C}_6\text{N}$  硬质涂料涂在具有形状记忆的  $\text{NiTi}$  合金上,制成耐磨自愈智能涂层<sup>[86]</sup>。它可使其在保持原有记忆功能的前提下,大幅度提高合金的耐磨性。

四是纳米颜、填料及其它添加剂的应用<sup>[87,88]</sup>:如用纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  对涂料进行改性,可制成具有出色装饰性的耐磨、抗划伤涂料。

#### 2.5 其它智能涂料

Challener<sup>[89]</sup>报道,美国军方研制出一种多功能智能涂料。它涂于物体表面,能在严酷的条件下抵御金属腐蚀,若将能探测腐蚀的传感器置于涂料内,能指示出初期腐蚀,提供时间及早补救。现军方正在研制能探测并破坏生物战争制剂的智能涂料,以用于国家安全设施。

Raj 等<sup>[90]</sup>用纳米微粒制成的发泡型防火涂料,能耐火,并阻止火蔓延。

### 3 结语

智能涂料的研究还处于起步阶段,许多问题还有待于进一步解决。智能涂料不仅与高分子科学密切相连,而且还与其它产业息息相关,它的发展不是孤立的,而是随其它行业的发展而发展。它不同于传统功能性涂料,是传统功能性涂料的延伸与发展,

是一个质的飞跃。智能涂料的出现,必将推动整个行业的发展,使涂料工业以一个崭新的面貌展现于世人面前,使之服务于社会。智能涂料是 21 世纪涂料工业发展的必然趋势。

#### 参 考 文 献

- [1] 吕维华 (Lu W H). 现代涂料与涂装 (Modern Paint and Finishing), 1997, (2): 32—35
- [2] 刘忠文 (Liu Z W). 化工新型材料 (New Chemical Materials), 2004, 32(10): 53—55
- [3] 孙绍辉 (Sun S H), 孙培勤 (Sun P Q), 刘大壮 (Liu D Z). 上海涂料 (Shanghai Coatings), 2003, (4): 19—22
- [4] 刘国杰 (Liu G J). 特种功能性涂料 (Special Functional Paint). 化学工业出版社, 2002
- [5] 吕维华 (Lu W H). 现代涂料与涂装 (Modern Paint and Finishing), 1998, (4): 9—10
- [6] 洪啸吟 (Liu X Y). 现代涂料与涂装 (Modern Paint and Finishing), 2006, (1): 8—12
- [7] 刘登良 (Liu D L). 中国涂料 (China Paint), 2005, (10): 4—6
- [8] Matheson R R. Polym. Rev., 2006, 46: 341—346
- [9] Urban M W. Polym. Rev., 2006, 46: 329—339
- [10] 曹健 (Cao J), 张可达 (Zhang K D). 化学研究与应用 (Chem. Res. Appl.), 2005, 17(1): 19—26
- [11] 郑璇 (Zheng X), 张立武 (Zhang L W). 高分子材料科学与工程 (Polymer Materials Science and Engineering), 2006, 22(2): 16—19
- [12] Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization; Progress in ATRP, NMP, and RAFT. Washington D C: ACS, 2000
- [13] Meclmick C L, Kirkland S E, York A W. Polym. Rev., 2006, 46: 421—443
- [14] Shklyarevskiy I O, Jonkheim P, Christianen P, et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(4): 1112—1113
- [15] Zhang Q, Clark C G, Wang M, et al. Nano Lett., 2002, 2: 1051—1054
- [16] Uhlmann P, Lonov L, Houbenv N, et al. Prog. Org. Coatings, 2006, 55(2): 168—174
- [17] Minko S. Polym. Rev., 2006, 46: 397—420
- [18] Minko S, Muller M, Motomov M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 3896—3900
- [19] Ionov L, Minko S, Stamm M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 8302—8306
- [20] Advincola R C. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [21] Kharlampieva E, Sukhishvili S A. Polym. Rev., 2006, (46): 377—395
- [22] Decher G. Science, 1997, 277: 1232—1237
- [23] Minko S, Luzinov I. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [24] 周树学 (Zhou S X), 武利民 (Wu L M). 涂料工业 (Paint and Coatings Industry), 2001, (9): 28—30
- [25] Michael G. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [26] Baghlachi J. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [27] Hisahiro E, Shigeru F, Takashi I. Environm. Sci. Technol., 2001, (9): 1880—1884
- [28] 杨阳 (Yang Y), 涂学炎 (Tu X Y). 涂料工业 (Paint and Coatings Industry), 2003, 23(8): 6—8

- [29] 邱星林 (Qiu X L), 徐安武 (Xu A W). 中国涂料 (China Paint), 2000, (4): 14—17
- [30] 刘润静 (Liu R H), 邹海魁 (Zou H K), 沈志刚 (Shen Z G) 等. 化学建材 (Chemical Materials for Construction), 2002, (2): 6—8
- [31] 李功虎 (Li G H), 马胡兰 (Ma H L), 安纬珠 (An W Z). 催化学报 (Chinese Journal of Catalysis), 2000, 21(4): 350—354
- [32] 徐瑞芬 (Xu R X), 许秀艳 (Xu X Y), 付国柱 (Fu G Z). 北京化工大学学报 (J. Beijing Univ. Chem. Techn.), 2002, 29 (5): 45—48
- [33] Vijayanand K. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [34] Wemer O. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [35] 徐坚 (Xu J). 成果与应用 (Achievem. Appl.), 2005, 20(1): 45—48
- [36] 江雷 (Jiang L). 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress), 2003, 22(12): 1258—1264
- [37] 郭志光 (Guo Z G), 刘维民 (Liu W M). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2006, 18(6): 721—726
- [38] 武利民 (Wu L M). 新材料产业 (Advanced Materials Industry), 2002, (2): 60—62
- [39] Gray H N. Ind. Engin. Chem. Res., 2001, 40(16): 3540—3546
- [40] Baghdachi J, Clemens D. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [41] Yoshida M, Langer R, Lendlein A, et al. Polym. Rev., 2006, 46(4): 347—375
- [42] Kaetsu I, Nakayama H, Uchida K, et al. Radiat. Phys. Chem., 2001, 60(4/5): 513—520
- [43] Nakayama H, Kaetsu I, Uchida K, et al. Radiat. Phys. Chem., 2002, 63: 521—523
- [44] Ng L T, Nakayama H, Kaetsu I, et al. Radiat. Phys. Chem., 2005, 73(2): 117—123
- [45] McDaniel C S, McDaniel J, Wales M E. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [46] Flickinger M C. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [47] Hjerten S. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [48] Rogers M, Innovations L. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [49] Chisholm B J. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [50] Mathias L J. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [51] Ista L K. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [52] Al-Juhni A A. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [53] 赵金榜 (Zhao J B). 中国涂料 (China Coatings), 2006, 21 (1): 40—42
- [54] Spellane P. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [55] Kendig M, Hon M, Warren L. Prog. Org. Coatings, 2003, 47 (4): 183—189
- [56] Pałwoda-Porebska G, Stratmann M, Rohwerder M, et al. Corrosion Sci., 2005, 47(12): 3216—3233
- [57] Tomesi R M, de Souza S. Electrochim Acta, 2005, 50: 2213—2218
- [58] Silva J E P, Tomesi S I C, Tomesi R M. Corrosion Sci., 2005, 47(3): 811—822
- [59] Rohwerder M. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [60] White S R, Sottos N R, Geubelle P H. Nature, 2001, 409: 794—797
- [61] 周树学 (Zhou S X), 武利民 (Wu L M). 材料导报 (Materials Review), 2002, 16(3): 41—42
- [62] 张亮 (Zhang L), 卢新才 (Lu X C), 谢胜武 (Xie S W). 国防 (National Defence), 2006, (10): 67—70
- [63] 张玉军 (Zhang Y J), 谭砂砾 (Tan S S), 朱仲力 (Zhu Z L) 等. 新技术新工艺 (New Technology & New Process), 2002, (8): 36—38
- [64] 孙彦彬 (Sun Y B), 邱关明 (Qiu G M). 化学建材 (Chemical Building Materials), 2003, (2): 12—14
- [65] 岑绍辉 (Cen S H), 韩月清 (Han Y Q). 新型建筑材料 (New Building Materials), 1995, (5): 31—33
- [66] Liu Z L. J. Magnetism and Magnetic Mat., 2006, 302(2): 529—535
- [67] Yang C L. J. Magnetism and Magnetic Mat., 2005, 293(1): 187—192
- [68] Pokhodnya K I, Epstein A J, Miller J S. Adv Mater., 2000, 12: 410—413
- [69] 周树学 (Zhou S X), 武利民 (Wu L M). 中国涂料 (China Paint), 2001, (3): 33—36
- [70] Oær N, Lampert C M. Solar Energy Mat. Solar Cells, 1998, 54 (1/4): 147—156
- [71] Aærns A, Avendano E, Backholm J, et al. Mat. Sci. Engin. B, 2005, 19(3): 214—223
- [72] Baughman R H. Makromol. Chem. Macromol. Symp., 1991, 51: 193—215
- [73] Wake G, Nitz P, Ell J, Georg A, et al. Solar Energy Mat. Solar Cells, 2005, 89(2/3): 233—248
- [74] Burkhardt W, Christmann T, Meyer B K, et al. Thin Solid Film, 1999, 345(2): 229—235
- [75] 顾红艳 (Gu Y H). 浙江大学硕士论文 (Master Thesis of Zhejiang Univ.), 2006
- [76] 苏峻峰 (Su J F). 河北工业大学硕士论文 (Master Thesis of Hebei Indu. Univ.), 2004
- [77] Hosoda H, Miyazaki S, Hanada S. Intermetallics, 2000, 8 (9/11): 1081—1090
- [78] Hosoda H, Wakashima K. Mat. Sci. Engin. A, 2003, 352(1/2): 16—22
- [79] Nicholls J R, Simms N J, Chan W Y, et al. Surf. Coatings Techn., 2002, 149(2/3): 236—244
- [80] 王志彦 (Wang Z Y), 蒋心和 (Jiang X H). 建材工业信息 (Building Materials Industry Information), 2005, (6): 47—47
- [81] 刘波 (Liu B), 周强 (Zhou Q), 靳军 (Jin J), 马昌友 (Ma C Y). 航空动力学报 (Journal of Aerospace Power), 2006, 21 (2): 225—233
- [82] 肖亚克 (Xiao Y K), 马洪志 (Ma H Z), 张孝棣 (Zhang X D) 等. 传感器技术 (Journal of Transducer Technology), 2003, 22 (4): 29—32
- [83] 剑桥 (Jian Q). 建材工业信息 (Building Materials Industry Information), 2003, (5): 46—46
- [84] Erdemir A. Tribology International, 2005, 38(3): 249—256
- [85] Voevodin A A, Zabinski J S, Muratore C. 清华大学学报 (Tsinghua Sci. Techn.), 2005, 10(6): 665—679
- [86] Ni W Y, Cheng Y T, Grummon D S. Surf. Coating Techn., 2006, 201(3/4): 1053—1057
- [87] Du J W, Chemie B Y K. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [88] Wu L M. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006
- [89] Challener C. Smart Coatings Polym. Paint Color J., 2005, 195 (4494): 14—14
- [90] Raj J A. Smart Coatings Symp. Orlando. 2006