

纳米二氧化钛表面改性及其在聚氨酯涂层中的分散性质

郑高, 杜楠, 梁红波

(南昌航空工业学院, 江西 南昌 330063)

[摘要] 采用长链烷烃和微胶囊方法对纳米 TiO_2 (锐钛型, 粒径 20nm) 进行表面改性, 利用傅里叶红外光谱 (FTIR) 和热重分析 (TGA) 分别研究了改性纳米粉体的表面化学结构及接枝率, 结果表明: 改性纳米 TiO_2 粉体表面成功接枝了高分子聚合物, 接枝率分别为 5% 和 12%。将改性纳米 TiO_2 粉体 (质量分数为 1% ~ 3%) 与双组分聚氨酯涂料进行复合, 制备了纳米 TiO_2 /聚氨酯复合涂料, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 对纳米复合涂层进行了微观检测, 结果表明: 微胶囊改性的纳米 TiO_2 在涂层中的分散性最好。

[关键词] 纳米 TiO_2 ; 表面改性; 纳米复合涂层; 分散性; 聚氨酯涂层

[中图分类号] TQ423.9

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0042-03

The Surface Modification of Nano- TiO_2 and Its Distribution in Polyurethane Coatings

ZHENG Gao, DU Nan, LIANG Hong-bo

(Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330063, China)

[Abstract] The surface of nano- TiO_2 (anatase, particle diameter 20nm) was modified by long-chain alkane or microcapsule, which was characterized by fourier transform infrared ray (FTIR) and thermal analysis (TGA). The results show that the modified nano- TiO_2 particles have been grafted by macromolecular polymers, with the grafting degrees of 5% and 12%, respectively. The modified nano- TiO_2 (1% ~ 3%) was blended with polyurethane resins to obtain nano- TiO_2 /polyurethane composite coating, which were further studied by scanning electron microscopy (SEM). The results show that nano- TiO_2 which was modified by microcapsule has the best dispersibility.

[Key words] Nano- TiO_2 ; Surface modification; Nano-composite coatings; Distribution; Polyurethane coating

0 引言

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在崛起的新科技, 其基本涵义是在纳米尺寸范围内 ($10^{-9}\text{m} \sim 10^{-7}\text{m}$) 制造新的物质, 认识和改造自然。纳米材料和技术是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支^[1-2]。

由于 TiO_2 颗粒尺寸的细微化, 其面积和体积的比例随之增大, 物质内部的原子和物质表面的原子所处的晶场环境和结合能不同, 导致粒子表面具有很大的化学活性, 表面能大大增加。所以超细 TiO_2 具有许多特殊的性能, 例如强光催化性能、光吸收性好、表面活性大、热导性好等^[3]。

纳米 TiO_2 粉体在有机高分子物质中极易团聚, 且在改性前具有强亲水性, 因此直接影响它的实际使用性能。为扩大纳米 TiO_2 粉体的使用范围, 必须对其进行表面改性。本文采用长链烷烃和微胶囊方法对纳米 TiO_2 进行表面改性。利用红外光谱法对改性纳米粉体的表面结构进行表征, 同时采用沉降法检测表面改性对纳米粉体表面特性的影响。将改性纳米 TiO_2 粉体分散在双组分聚氨酯涂料中, 检测复合后形成的纳米复合涂层的性能, 研究改性纳米 TiO_2 粉体对复合涂层性能的影响^[4]。

[收稿日期] 2007-03-29

[作者简介] 郑高 (1982-), 男, 江西上饶人, 在读研究生, 主要从事金属表面技术的研究。

1 试验方法

1.1 试验药品

纳米 TiO_2 (锐钛型, 粒径为 20nm, 江西省景德镇陶瓷学院); 无水乙醇 (AP, 上海振兴化工工厂); 硅烷偶联剂 (CP, 武大有机硅新材料股份有限公司); 乳化剂 (淄博海杰化工有限公司); 丙烯酸丁酯 (AP, 上海玲信化工有限公司); 甲基丙烯酸甲酯 (AP, 上海玲信化工有限公司); 过硫酸铵 (AP, 河北省亚泰电化有限公司); 硬脂酸 (AP, 上海菲达工贸有限公司); 双组分聚氨酯清漆 (摩恩牌油漆)。

1.2 试验仪器及测试方法

1) 红外光谱 (FT-IR): 采用德国 Brucker 公司 VII 型傅里叶红外光谱测试仪进行测试, 样品采用 KBr 压片。

2) 热重分析: 采用美国 PE 股份有限公司的 Diamond TG/DTA 热重/差热综合热分析仪进行测试, 温度范围 100 ~ 800℃, 在 30℃/min 的线性升温速率下测试样品的热重曲线。

3) 沉降试验: 为了测试表面改性对纳米粉体表面特性的影响, 针对纳米粉体改性后由亲水向亲油转变的特点, 将纳米粉体加入甲苯-水两相溶液当中, 搅拌, 静置 24h, 观察纳米粉体的分散情况。

4) 扫描电镜检测: 利用 QUANTA-200 型扫描电子显微镜 (SEM) 对纳米粉体在涂层中的分布情况进行检测。

1.3 纳米粉体表面改性

1.3.1 长链烷烃改性

在200mL乙醇中加入一定量硅烷偶联剂,调节该溶液的pH值为3~5,并活化10min,然后将10g未改性的纳米TiO₂粉体加入其中,同时进行强力机械搅拌,反应2h后将粉末从溶液中过滤出来,并将其放入烘箱中在130℃下烘2h。将上述得到的粉体磨碎后加入到200mL乙醇中并持续搅拌,通过水浴将该溶液加热至70℃,随后加入硬脂酸,反应2h后过滤取出粉体,在过滤过程中未反应完的改性剂将随过滤被排出,最终将过滤后得到的粉体烘干。

1.3.2 微胶囊改性

在200mL乙醇中加入一定量硅烷偶联剂,调节该溶液的pH值为3~5,并活化10min,然后将10g未改性的纳米TiO₂粉体加入其中,同时进行强力机械搅拌,反应2h后将粉末从溶液中过滤出来,并将其放入烘箱中在130℃下烘2h。将上述得到的粉体磨碎后加入到200mL乙醇中并持续搅拌,调节该溶液的pH值为8~9,通过水浴加热溶液至70℃,然后向该溶液中缓慢滴入一定量的乳化剂、过硫酸铵、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯,持续反应2h后过滤取出粉体,在过滤过程中未反应完的改性剂将随过滤被排出,最终将过滤后得到的粉体烘干。

1.4 复合涂料的制备

将纳米TiO₂粉体(质量分数1%~3%)分散在双组分聚氨酯涂料的羟基组分中,采用行星式球磨机球磨羟基组分30min,使纳米TiO₂分散均匀,得到纳米复合双组分聚氨酯涂料。

2 试验结果与讨论

2.1 纳米粉体表面改性

图1、图2分别是长链烷烃和微胶囊对纳米TiO₂表面改性的反应过程示意图。长链烷烃和微胶囊改性的第一步都是利用纳米TiO₂表面的羟基与硅烷偶联剂中的烷氧基发生缩合反应,脱去醇分子。表面吸附了烷氧基的纳米TiO₂通过硬脂酸与其表面吸附的烷氧基发生反应,就能够得到表面经过长链烷烃改性的纳米TiO₂。同样,表面吸附了烷氧基的纳米TiO₂利用过硫酸铵引发甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯在TiO₂表面发生聚合反应,最终得到表面包覆了有机高分子聚合物的纳米TiO₂^[5]。

2.2 红外光谱分析

图3是纳米TiO₂粉体通过不同方法进行表面改性后的红外光谱图。未改性纳米TiO₂粉体的红外光谱图如曲线1所示,主要有3500cm⁻¹左右处的纳米TiO₂表面的羟基吸收峰,以及750cm⁻¹左右处的Ti—O—Ti振动吸收峰。经过微胶囊法改性后(如曲线2所示),在2800和2900cm⁻¹左右处出现了两个吸收峰,分别对应于CH₃—和—CH₂—的吸收峰,同时在1730、1500、1450cm⁻¹处出现了COO—的振动峰,这些说明经过微胶囊改性后的TiO₂表面包覆了丙烯酸酯类共聚物。经过长链烷烃改性之后(如曲线3所示),在1000、1451、1368cm⁻¹处出现了C—H的弯曲振动吸收峰,另外在2921cm⁻¹处出现了—CH₂—基团的C—H反对称伸缩振动峰,表明经过长链烷烃改性后的TiO₂接枝了高分子长链^[6]。

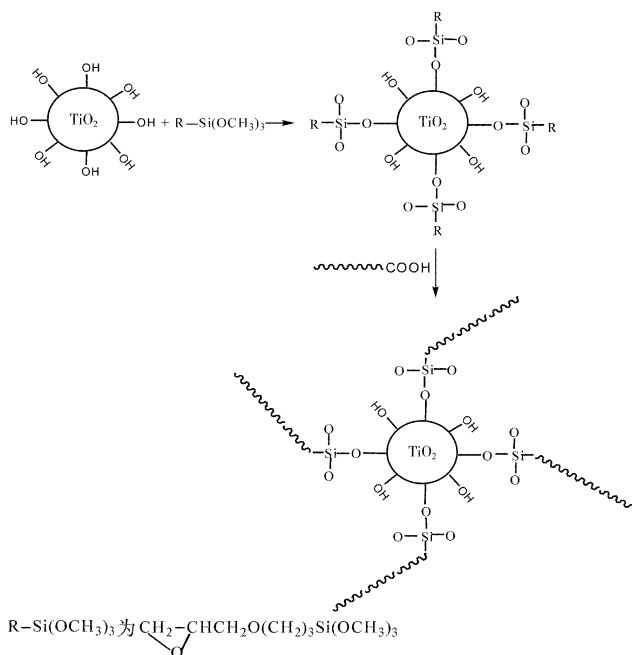


图1 纳米TiO₂粉体长链烷烃改性

Figure 1 Surface modification of nanometer TiO₂ by long-chain alkane

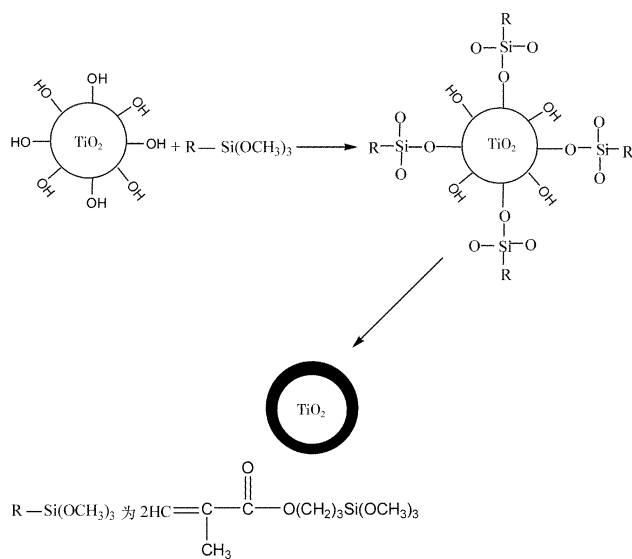


图2 纳米TiO₂粉体微胶囊改性

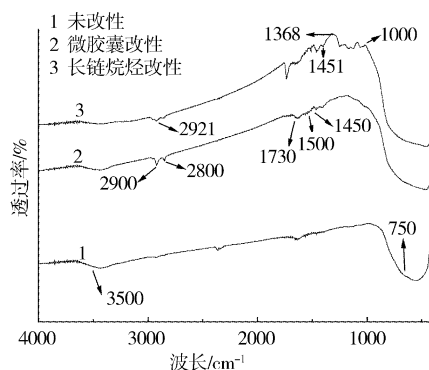
Figure 2 Surface modification of nanometer TiO₂ by microcapsule

2.3 沉降试验研究

通过沉降试验发现,未经任何改性处理的纳米TiO₂粉末主要分散在水层中,这说明改性前的纳米TiO₂粉末亲水性很强,表明未改性的纳米TiO₂粉末很难均匀分散在高分子树脂当中。经过长链烷烃和微胶囊改性的纳米TiO₂粉末分散在甲苯层中而水层澄清,而且经过24h静置后基本不变,这说明改性纳米粉体已经具有了较好的亲油性^[7]。

2.4 改性纳米TiO₂粉体热降解研究

采用热重分析(TGA)研究纳米粉体的改性效果。单纯TiO₂粉末在受热时并没有明显的热失重,而改性后的TiO₂粉末

图3 纳米TiO₂粉体的红外光谱Figure 3 IR measurement of nano-TiO₂

出现了明显的热失重,这是因为接枝的高分子聚合物发生热降解所致,通过失重的量可计算接枝的高分子比例。图4为测得的热重分析曲线,可以看出两条曲线在200~540℃时粉体存在明显的失重,这就是由于它表面接枝上的高分子聚合物发生了热降解。可以从图中计算出长链烷烃法及微胶囊法改性TiO₂粉体的失重率分别为5%和12%,那么它们的接枝率也就分别是5%和12%。

2.5 纳米复合涂层性能测试比较

将改性纳米TiO₂粉体与双组分聚氨酯涂料进行复合,制备

表1 不同表面特性的纳米TiO₂形成的复合涂层的性能比较Table 1 Property compare of composite coating on nano-TiO₂ with different surface characteristic

粉体种类	质量分数/%	柔韧性/mm	光泽度Gs	附着力/级	耐冲击性/(kg·cm)	摆氏硬度	铅笔硬度
纯涂料	0	3	90	1	35	0.87	2H
未改性纳米TiO ₂	2	5	60	4	20	0.75	5B
长链烷烃改性 纳米TiO ₂	1	5	80	2	35	0.89	2H
	2	3	80	2	35	0.89	2H
	3	5	76	3	30	0.89	2H
微胶囊改性 纳米TiO ₂	1	5	80	2	35	0.88	2H
	2	3	80	2	35	0.89	2H
	3	5	77	3	30	0.89	2H

2.6 扫描电镜检测

图5和图6分别是放大10000倍和2500倍的TiO₂颗粒在复合涂层中的微观分布图。结合这六张图片,在10000倍下能清楚地观察到微胶囊改性纳米TiO₂在复合涂层中的分布,而在2500倍下基本上看不到粒子的存在。与之相比,长链烷烃改性的纳米TiO₂在10000倍下观察到它发生了部分团聚,并且在2500倍下能观察到较多粒子分布。未经过改性的纳米TiO₂粒子在10000倍下可观察到团聚后形成的大颗粒,同时在2500倍下能观察到较为明显的粒子分布,这证明了未经过改性的纳米TiO₂在复合涂层中发生了团聚。综合这些能够说明微胶囊改性后的纳米TiO₂在涂料中分散得最好^[9]。

3 结论

1) 通过对改性纳米TiO₂粉体进行红外光谱分析以及热重分析,证明了纳米TiO₂表面接枝或包覆上了高分子聚合物,说

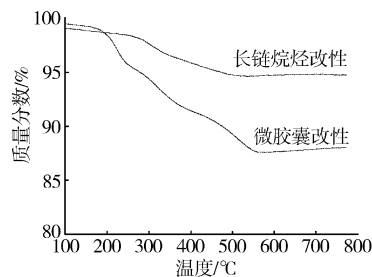


图4 纳米粉体热重分析曲线

Figure 4 Thermal analysis curve of nano-TiO₂

纳米TiO₂/聚氨酯复合涂料。本文主要对涂层的柔韧性、光泽度、附着力和耐冲击性等性能进行测试,其结果如表1所示。可以看出加入未改性纳米TiO₂的复合涂层与原始聚氨酯涂层相比,它的性能发生了显著的下降,这是由于未改性纳米TiO₂粉体在涂料中发生了团聚,从而使得其与涂料结合的界面上会出现空隙,当空气中的水分进入空隙中就会引起界面处高聚物的降解、脆化,导致涂料的性能下降。加入改性纳米TiO₂的复合涂层与原始聚氨酯涂层相比,它基本保持了原始聚氨酯涂层的性能,这说明改性纳米TiO₂粉体与聚氨酯涂料形成了较好的复合^[8]。

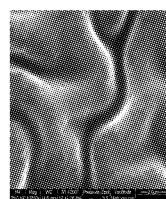
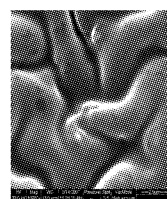
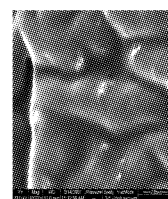
a 涂层中含有微胶囊改性纳米TiO₂b 涂层中含有长链烷烃改性纳米TiO₂c 涂层中含有未改性纳米TiO₂

图5 纳米复合涂层微观形貌 10000×

Figure 5 The micromorphology picture of nano-composite coatings 10000× 明本文中的微胶囊及长链烷烃改性方法对纳米TiO₂的表面改性是有效的,通过热重分析测得这两种方法的接枝率分别为12%和5%。

2) 经过沉降试验和纳米TiO₂复合涂层性能检测,证明了改性后的纳米TiO₂粉体能够与有机高分子物质形成复合材料。通过扫描电镜的进一步检测发现,微胶囊改性后的纳米TiO₂粉

(下转第48页)

- [3] Mordike B L, Ebert T. Magnesium Properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 302(1): 37-45
- [4] Majumdar J Jutta, Galun R, Mordike B L, et al. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A361(3): 119-129
- [5] 袁华, 于宏英, 孙东柏, 等. 化学镀制备高耐蚀耐磨 Ni-P-SiC 复合镀层[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(9): 16-19
- [6] 王鸿莹, 冉均国, 苟立, 等. 镍包覆铁复合粉末的化学镀制备工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 32-34
- [7] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等. 镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(6): 12-15
- [8] 吴振宁, 李培杰, 刘树勋, 等. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造, 2001, 50(10): 63-67
- [9] 刘正, 王中光, 王越, 等. 压铸镁合金在汽车工业中的应用和发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 1999, 5(6): 55-58
- [10] 姚军, 孙广平, 贾树盛. 镁合金表面处理的研究进展[J]. 焊接技术, 2004, 33(6): 4-8
- [11] Domenech S C, Lima J E, Drago V. Electroless plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly films [J]. Applied Surface Science, 2003, 220(1-4): 238-250
- [12] Gray J E, P R, Griffiths K. Mechanism of adhesion of electroless-deposited silver on poly(ether urethane) [J]. Thin Solid Films, 2005, 484(1/2): 196-207
- [13] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 126-132
- [14] Bierwagen Gordon P. Reflections on corrosion control by organic coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 28(1): 43-48
- [15] 李贤成. 镀银防变色处理[J]. 材料保护, 2002, 35(11): 61-62
- [16] 王宇, 张骁勇, 毛丽, 等. 空心玻璃微珠化学镀银的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(5): 753-756
- [17] GB/T 9286-1998. 1999, Paints and varnishes-cross cut test for films [S].
- [18] Mei Fang, Shi Donglu. Electroless plating of thin silver films on porous Al_2O_3 substrate and the study of deposition kinetics [J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 680-689

(上接第 33 页)

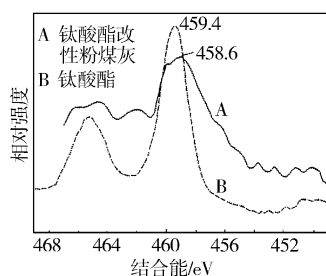


图 6 钛酸酯改性粉煤灰表面 Ti_{2p} XPS 图谱

Figure 6 The Ti_{2p} XPS pattern of fly ash treated by titanate

3) 钛酸酯在粉煤灰表面既有化学吸附, 又有物理吸附, 其中以化学吸附为主。

[参 考 文 献]

- [1] 鲁彦玲. 钛酸酯偶联剂在铜-环氧导电涂料中的作用研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 21-23

(上接第 44 页)

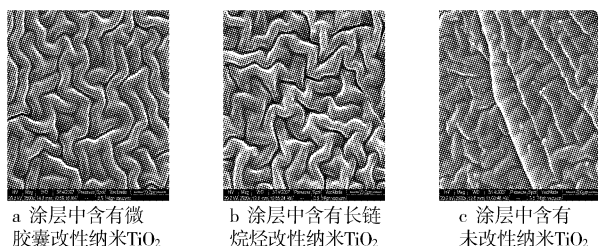


图 6 纳米复合涂层微观形貌 2500 ×

Figure 6 The micromorphology picture of nano-composite coatings 2500 ×
体在有机高分子物质中的分散比长链烷烃改性的纳米 TiO_2 粉体更为均匀, 因此证明微胶囊法对纳米 TiO_2 粉体进行表面改性更为有效。

[参 考 文 献]

- [1] 温霖, 张人韬, 田红. 纳米 TiO_2 分散及对涂料的改性研究[J]. 化学工程, 2004, 108(9): 17-19

- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 2-8

- [3] 李宗威, 朱永法. TiO_2 纳米粒子的表面修饰研究[J]. 化学学报, 2003, 1(9): 1484-1487

- [4] 林玉兰. 钛酸酯偶联剂对包硅铝钛白粉表面的有机改性[J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 169-172

- [5] 王子银, 张征林, 夏明芳. SnO_2 改性 TiO_2 光催化涂料的制备及性能测试[J]. 涂料工业, 2003, 33(8): 16-19

- [6] 邹玲. 表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理[J]. 物理化学学报, 2001, 17(4): 305-309

- [7] 陈云辉, 李文芳, 杜军, 等. 纳米 SiO_2 粉体新型表面活性剂复合改性工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 34-36

- [8] Teofil Jesionowski, Andrzej Krysztafkiewicz. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas[J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 18-32

- [9] 王小燕, 姚素薇, 张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(10): 42-45