

纳米 TiO₂ 的改性及其在丙烯酸涂料中的应用

陈云华¹, 林安¹, 甘复兴^{1,2}

1. 武汉大学 资源与环境科学学院, 武汉 430079; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要:设计了一种改性纳米 TiO₂ 方法,先用带双键官能团的硅烷偶联剂 WD-70 和纳米 TiO₂ 反应后,在颗粒表面引入可聚合官能团,然后和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯共聚合使纳米 TiO₂ 颗粒改性. 研究表明,改性提高了纳米颗粒在涂料中的分散程度,降低了涂层的吸水性和透气性.

关键词:纳米 TiO₂; 改性; 丙烯酸涂料; 吸水; 透气性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)01-0058-03

MODIFICATION OF NANO-TiO₂ AND ITS APPLICATION IN POLYACRYLATE COATING

CHEN Yun-hua¹, LIN An¹, GAN Fu-xing^{1,2}

1. College of Resource and Environmental Science of Wuhan University, Wuhan 430072;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016

Abstract: A method is designed to modify nano-TiO₂ particles, by which nanoparticles are modified by silane coupling agent WD-70 with double bond group and then the silane coupling agent copolymerizes with methyl methacrylate and butyl acrylate to produce a thin polymer shell on the nanoparticles. The modified nanoparticles are applied as pigment to polyacrylate coating. The modification of nano-TiO₂ can improve its dispersibility in the coating and thereby reduce water absorption and permeability of the polyacrylate coating.

Key Words: nano-TiO₂; modification; polyacrylate coating; water absorption; permeability

随着纳米技术的发展,在有机材料中添加纳米颗粒越来越多^[1]. TiO₂ 是广泛应用的颜填料,其纳米状可提高涂层的耐磨性^[2],具有抗紫外线、抗老化作用^[3],可使涂料具有抗菌性能^[4]等. 如果直接加入到涂料中,由于其和有机树脂的相容性差,分散不好. 因此需要改性使得原来亲水的表面变为亲油的表面.

很多文献报道了改性 TiO₂ 的方法,表面活性剂、脂肪酸和醇、偶联剂等都是经常使用的改性剂^[5]. 我们设计先用带双键官能团的硅烷偶联剂 WD-70 和纳米 TiO₂ 反应在颗粒表面引入可聚合官能团,然后和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯共聚合使纳米颗粒改性. 并研究了纳米 TiO₂ 的改性及其对丙烯酸涂料性能的影响.

1 实验方法

纳米 TiO₂ 从浙江舟山明日有限公司购买. 偶联剂 WD-

70 从武汉大学有机硅材料开发有限公司购买. 丙烯酸树脂由双虎涂料公司提供,固化剂 N75 是德国 Deggusa 公司产品. 其他药品均从市场购得.

40 g 纳米 TiO₂ 分散于 200 ml 3% WD-70 的二甲苯溶液中搅拌 5 h~6 h,然后在 70℃ 恒温通 N₂ 的情况下逐滴加入单体进行共聚反应. 单体溶液由 24 ml 甲基丙烯酸甲酯、16 ml 丙烯酸丁酯、30 ml 二甲苯和少量的过氧化苯甲酰组成,单体溶液约 4h 滴加完,继续恒温搅拌 2 h.

改性纳米 TiO₂ 用二甲苯充分洗涤干燥后进行红外光谱测定和煅烧失重测定以考察颗粒表面接枝有机物状况;将纳米改性浆加入二甲苯和水的混合物中超声处理约 10 min 测定粉末在两相中的分配状况以考察改性粉末的亲油性.

按一定的比例将纳米 TiO₂ 填充于丙烯酸树脂中制成涂料,用扫描电子显微镜观察纳米颗粒在涂料中的分散情况. 按 GB1727-79 方法刷涂在马口铁板上,按 GB1720-79 测量漆膜附着力,按 GB1732-79 测量漆膜耐冲击性能,按 GB1731-79 测量漆膜柔韧性,用铅笔法测量漆膜硬度. 另外,在聚四氟乙烯板上涂制薄膜,室温放置干燥固化,然后分离薄膜放置 15 d,再转入干燥器中放置 10 d,取出测量漆膜的吸水性和透气性. 吸水性测定:漆膜被裁剪成一定面积在

收稿日期:2005-09-17 初稿;2006-01-10 修改稿

作者简介:陈云华(1965-),男,在读博士,副教授,研究方向为环境技术和材料保护.

Tel:027-68775799 E-mail:chenyh@whu.edu.cn

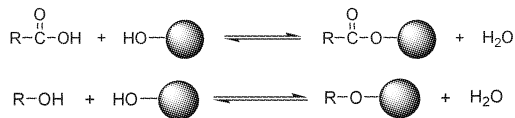
室温下浸泡于蒸馏水中, 每隔一段时间后用分析天平称重. 透气性测定: 用制得的漆膜将水密封于小瓶中, 然后将小瓶放在干燥器中, 每隔一段时间后用分析天平称重.

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 的改性

图 1 是用二甲苯充分洗涤干燥后的改性纳米 TiO₂ 粉末的红外光谱图. 540 cm⁻¹ 处的吸收带为 Ti - O 特征吸收, 1719 cm⁻¹ 处的强吸收说明酯结构的存在, 2935 cm⁻¹、1450 cm⁻¹ 处的吸收反映了 CH₃ - O - 基团, 1386 cm⁻¹ 处的吸收峰为 CH₃ - 振动峰, 1060 cm⁻¹ 处的吸收反映了偶联剂水解缩聚形成的 Si - O - Si 结构, 1635 cm⁻¹ 处的吸收代表了未完全聚合的丙烯酸酯结构, 3428 cm⁻¹ 处的吸收峰为羟基振动峰. 可以判断出纳米 TiO₂ 颗粒表面存在有通过偶联剂连接的聚丙烯酸酯有机物.

纳米 TiO₂ 颗粒表面残留有一些羟基, 还可吸附水分子, 表面极性很强, 难以很好地分散在有机溶剂和树脂中. 表面活性剂分子的亲水端可吸附于极性的颗粒表面, 表面羟基也可以和羧酸、醇以及硅烷偶联剂反应:



当表面羟基以及吸附水分子和偶联剂 WD - 70 反应时, 即在颗粒表面引入了双键官能团, 然后通过聚合反应在颗粒表面形成一层由长链聚合物分子包围的有机物外壳 (图 2).

我们将设计的联合改性法与用表面活性剂 (TX - 100)、脂肪酸 (硬脂酸)、高沸点脂肪醇 (十二醇) 对纳米 TiO₂ 粉体改性的方法进行了比较, 表 1 是对改性粉末的测试结果. 可以看出用偶联剂和共聚反应联合改性后的颗粒表面有更多的有机物且其亲油性好而且稳定. 这主要因为偶联剂和颗粒表面羟基和吸附水分子反应后可形成多点锚固 (图 2), 稳定而不易脱附, 聚合物链长, 亲油性和保护性都好.

2.2 改性纳米 TiO₂ 填充涂料

采用偶联剂和共聚反应联合改性时, 未能接枝到颗粒上的聚合物可成为树脂的一部分, 而用表面活性剂、脂肪酸和

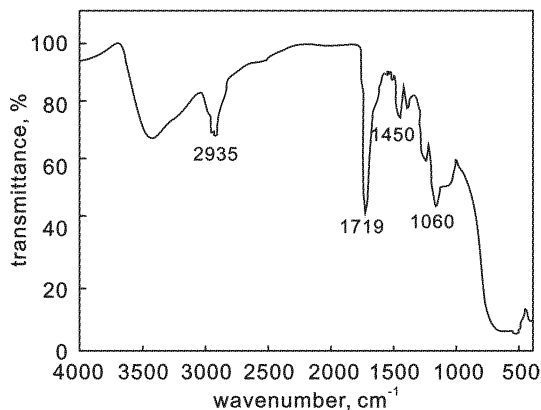


Fig. 1 Infrared spectrum of modified nano-TiO₂

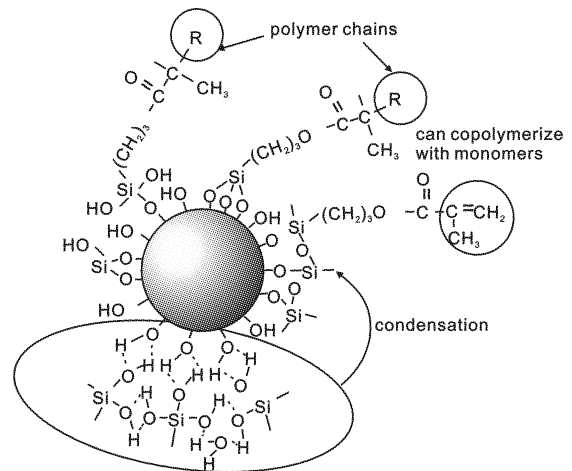


Fig. 2 Schematic structure of modified particles

Table 1 Evaluation of modification of nano - TiO₂ powder

modification	weight-loss in calcination	distribution in dimethylbenzene
50 ml dimethylbenzene + 10 g TX - 100 + 5 g TiO ₂ , stirred at room temperature	0.0076 g/g TiO ₂	emulsification
50 ml dimethylbenzene + 2 g stearic acid + 5 g TiO ₂ , refluxed for 30 min	0.0200 g/g TiO ₂	86.1%
50 g dodecanol + 5 g TiO ₂ , refluxed for 30 min	0.0047 g/g TiO ₂	9.0%
WD - 70 + polymeration	0.0226 g/g TiO ₂	98.5%

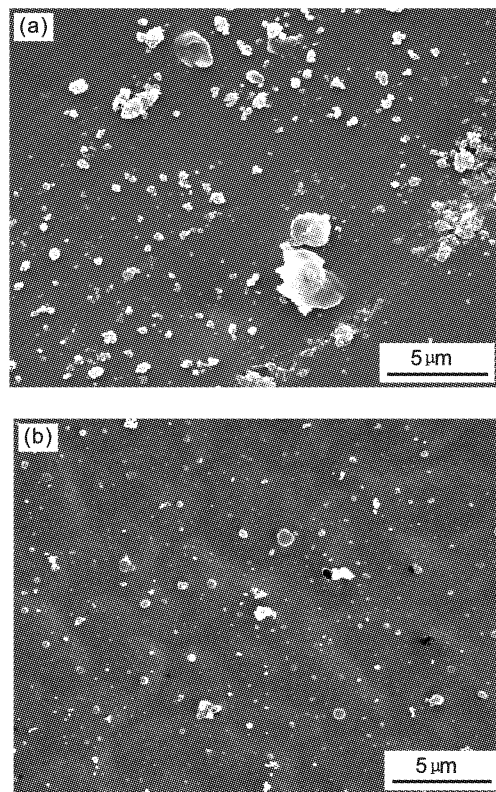


Fig. 3 SEM of polyacrylate coating with nano-TiO₂ as filler (a) nano-TiO₂; (b) modified nano-TiO₂

Table 2 Performance of polyacrylate coating

coating	adhesivity grade	impact strength cm	flexibility mm	hardness
without filler	1	50	1	3
nano-TiO ₂	1	50	1	5
modified nano-TiO ₂	1	50	1	5

Table 3 Water-sorption of membrane and diffusivity of water in membrane

membrane	area cm ²	L μm	M _∞ (H ₂ O) g	M _v g/cm ³	D cm ² /s
without filler	10.9	500	0.0545	0.100	6.37 × 10 ⁻¹⁰
Nano-TiO ₂	10.9	290	0.0365	0.116	2.22 × 10 ⁻¹⁰
modified nano-TiO ₂	10.9	260	0.0289	0.102	1.82 × 10 ⁻¹⁰

醇改性时,残余小分子物质会影响到涂层性能.故将纳米 TiO₂ 用作涂层填料时选择该法改性较好.从图 3 的扫描电镜图中可看出改性提高了纳米填料的分散程度.

2.3 涂层的机械性能

表 2 是加入改性纳米 TiO₂ 涂层性能测试结果.丙烯酸涂层的附着力、耐冲击性能、柔韧性均佳.

2.4 涂层的吸水性

研究发现^[6],涂料吸水是涂层保护性能变差的重要原因,它会使涂层附着力下降,是造成涂层下金属腐蚀的前提.因此,降低涂层的吸水性可提高涂层的保护性能.图 4 是丙烯酸涂层的吸水曲线.

由于吸水与涂层厚度和水的扩散系数有关,在初始阶段其关系可简化为如下表达式^[16]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

其中, M_t 为涂层吸水量, M_∞ 为涂层经过无限时间后的平衡吸水量, L 为涂层厚度, D 为水在涂层中的扩散系数, t 为时间.从表 3 给的计算结果可见,添加改性后纳米 TiO₂ 涂层的吸水量显著降低,水的扩散系数也降低了.其单位吸水量较清漆增大了,而水的扩散系数却减小了.这是因为 TiO₂ 颗粒或其团聚体会形成一个一个的亲水陷阱导致吸水量增大,而 TiO₂ 和水的强亲和作用限制了水分子的自由扩散运动所致.改性后的纳米 TiO₂ 颗粒分散程度提高,阻力点增多,水的扩散系数进一步降低.

2.5 涂层的透气性

有机涂层的渗透性是造成涂层下金属腐蚀的关键因素.交联树脂分子间隙以及树脂和填料的间隙越大,涂层透气性就越好,其抗腐蚀性就越差.根据 Fick 扩散定律,透气失重正比于薄膜面积,反比于膜厚.图 5 是根据 Fick 扩散定律校正后的涂层薄膜的透气曲线, adw 波动是室温的波动所致.从图中可看出,填充改性纳米 TiO₂ 的涂料薄膜的透气性明显下降.这是由于改性使得颗粒与树脂的亲水性增强,颗粒与树脂间的空隙减小甚至消除导致漆膜的透气性下降.同样道理,由于 TiO₂ 和水蒸气分子的强亲和作用,加入纳米

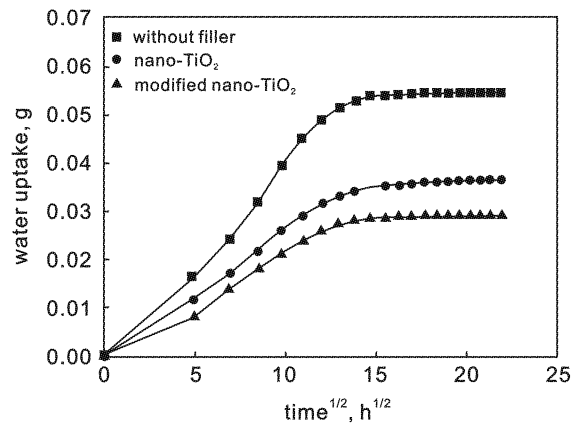


Fig. 4 Water uptake of coating membranes.

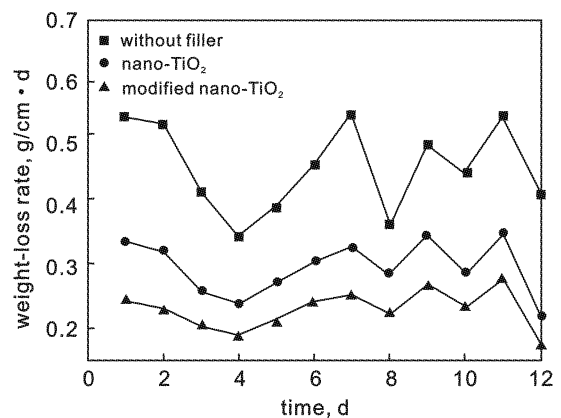


Fig. 5 The weight-loss rate of coating membranes

TiO₂ 后使得蒸汽透过性降低.

3 结论

采用偶联剂和共聚反应的联合改性纳米 TiO₂ 可使粉体具有稳定的亲油性.将这种改性后的纳米 TiO₂ 浆应用于丙烯酸涂料不会对涂层的附着力、耐冲击性、柔韧性造成影响.相对于未改性纳米 TiO₂,涂层的吸水性和渗透性明显降低,可提高涂层的抗腐蚀性.

参考文献:

- [1] Chenggang Chen, Mohammud Khobaib, David Curliss. Epoxy layered-silicate nanocomposites[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47: 376.
- [2] 王毅. 在醇酸涂料中的纳米 TiO₂ 分散性及涂层耐磨性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3): 134.
- [3] 刘福春. 抗紫外纳米 TiO₂/ZnO 复合丙烯酸酯涂料[J]. 材料研究学报, 2003, 17(2): 138.
- [4] 徐瑞芬. 纳米 TiO₂ 在涂料中的抗菌性能研究[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(5): 45.
- [5] 林安. 纳米二氧化钛表面化学改性及在涂料中的应用[J]. 材料保护, 2002, 35(11): 6.
- [6] S Y Zhang, S J Li, X W Luo, W F Zhou. Mechanism of the significant improvement in corrosion protection by lowering water sorption of the coating[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 2037.