

金红石型纳米二氧化钛改性聚酯/异氰脲酸三缩水甘油酯粉末涂料研究

郭刚¹ 曹建军² 段小平¹ 黄婉霞¹ 涂铭旌¹

(1. 四川大学材料学院, 四川 成都 610065; 2. 攀枝花钢铁研究院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 利用金红石型纳米 TiO₂ 优异的紫外线屏蔽性能, 制备了金红石型纳米 TiO₂ 改性抗老化聚酯/TGIC 粉末涂料, 相比未改性配方和有机紫外吸收剂改性配方, 涂膜柔韧性和抗冲击性能等物理机械性能得到显著提高, 通过 192 h 人工紫外加速老化后对比发现, 纳米 TiO₂ 改性粉末涂料的抗紫外光老化性能得到大幅提高, 光泽度保持率在 50% 以上, 比未改性配方提高 4 倍。

关键词: 金红石型纳米 TiO₂; 聚酯/TGIC 粉末涂料; 抗紫外老化; 光泽度保持率

中图分类号: TQ630.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)05-0038-03

Study on modified polyester/TGIC powder coating with nano-rutile TiO₂

GUO Gang¹, CAO Jian-jun², DUAN Xiao-ping¹, HUANG Wan-xia¹, TU Ming-jing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Nano-rutile TiO₂ modified polyester-TGIC powder coatings were prepared. Compared with the unmodified and organic ultraviolet absorbents the modified coatings with nano-rutile TiO₂ could increase flexibility and the resistance to impact of powder coatings. The introduction of nano-rutile TiO₂ to the powder coatings improves the cured film ultraviolet ray resistance distinctly. The gloss percent retention of powder coatings is more than 50% which increases by four times compared with the unmodified one after 192 hours' exposure to the mercury-vapor lamp.

Key words: nano-rutile TiO₂; polyester/TGIC powder coating; ultraviolet ray resistance; gloss percent retention

太阳光中的紫外线波长很短, 能量颇高, 破坏力大^[1], 长时间照射紫外线能够使塑料、橡胶、有机涂料中高分子链降解, 导致材料老化。通常紫外线光吸收剂(UVA)和受阻胺光稳定剂(HALS)是提高有机涂层耐候性最重要的方法, 但其通常都是有机物, 如二苯甲酮系、苯并三唑系、水杨酸酯系等, 有一定毒性, 随着涂层日晒时间的延长, 其紫外线屏蔽性能也会逐渐降低, 最终失效^[2-4]。金红石型纳米 TiO₂ 已在化妆品、涂料、油漆等材料的防紫外线功能改性中取得了良好的效果^[5-7]。粉末涂料的耐候性差、易粉化, 目前关于金红石型纳米 TiO₂ 用于粉末涂料的抗老化改性还未见有报道, 笔者首次采用超高速分散-熔融共混法制备了金红石型纳米 TiO₂ 改性聚酯/TGIC(异氰脲酸三缩水甘油酯)粉末涂料, 并探讨其紫外屏蔽机理。研究表明, 纳米 TiO₂ 改性粉末涂料的附着力、抗冲击能力得到提高; 对比未改性配方和采用有机紫外吸收剂改性配方, 纳米 TiO₂ 改性配方涂层的抗紫外老化能力也得到明显提高。

1 实验部分

1.1 实验步骤

把经过表面包膜处理的金红石型纳米 TiO₂(攀枝花钢铁研究院纳米中心提供)与各配方材料和加工助剂(均为市售)按表 1 质量进行配比, 然后经过高速混合、熔融混炼挤出、粉碎过筛(筛网目数 200 目)、高压静电喷涂在铝板上, 最后于 180~190℃下烘烤 10~15 min 固化成膜, 使涂料具有最理想的涂膜流动性; 将制备好的测试样板放入自制紫外汞灯曝露箱(汞灯功率 36×4 W)中进行人工紫外加速老化, 分别按照国标 GB/T 1766-1995、GB 11186-1989 和 GB 9754-1988 分时段对测试样板的 60°镜面光泽度和颜色值进行测量。

1.2 分析方法

利用高分辨透射电镜(JEM-2000FX II 型, 日本电子)对金红石型纳米 TiO₂ 的形态、大小和结构进行分析; 紫外-可见分光光度计(TU-1901, 北京谱析

收稿日期: 2004-02-17

作者简介: 郭刚(1976-), 男, 博士生; 黄婉霞(1970-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳米材料, 通讯联系人, 028-85406431; 涂铭旌(1934-), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事稀土材料和纳米材料的研究。

通用仪器公司,带积分球装置)测试金红石型纳米TiO₂的紫外光学特性,扫描波长范围210~800 nm;色差仪(美能达CR-10型)和光泽度计(WGG-66型,上海精密光学仪器公司)分别对老化后涂膜的颜色和光泽变化情况进行测量;扫描电镜(JSM-5900LV型,日本电子)对涂膜断面进行观察并拍照。

表1 纳米TiO₂改性聚酯/TGIC粉末涂料质量配比方案

实验原料	配方1	配方2	配方3	配方4
聚酯树脂	53	53	53	53
固化剂TGIC	4	4	4	4
流平剂	8	8	8	8
有机助剂	1	1	1	1
钛白粉	20	20	20	20
立德粉	5	5	5	5
沉淀硫酸钡	9	9	9	9
金红石型纳米TiO ₂	—	2	5	—
有机紫外吸收剂	—	—	—	0.6

注:流平剂为丙烯酸酯类物质,有机紫外吸收剂属受阻胺光稳定剂(HALS),有机助剂包括安息香和有机颜料等。

2 结果与讨论

2.1 金红石型纳米TiO₂的表征

金红石型纳米TiO₂粒子尺寸小,比表面积大,经过表面包膜处理的粒子形貌近似椭圆状,分散良好无团聚现象,晶体发育良好且粒度分布均匀,平均粒径约为30 nm。金红石型纳米TiO₂的UV-Vis漫反射光谱显示,纳米TiO₂的吸收带边位置约为410 nm,从210 nm到410 nm的紫外光波范围内,纳米TiO₂都表现出很强的吸收性能。

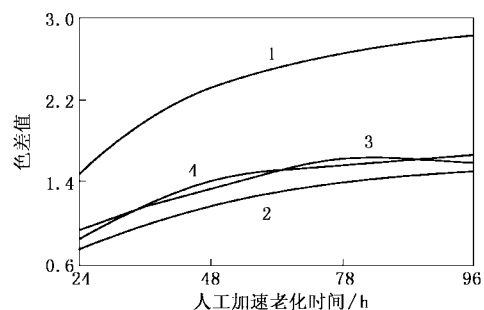
金红石型纳米TiO₂是n型宽带隙半导体,其电子结构由充满电子的价电子带(O_{2p})和没有电子的空轨道形成的导带(Ti_{3d})构成,之间的禁止带隙值为3.0 eV^[8],与之相对应的自由激子的吸收带边始于413 nm,吸收波长阈值在紫外光区,故当一能量大于或等于禁止带隙值的光子(波长小于413 nm的紫外光)入射到TiO₂粒子上时,比禁止带隙能量大的光子被吸收,价电子带的电子跃迁至导带,而使TiO₂具有强烈吸收紫外线的的能力。当TiO₂粒子尺寸减小到纳米量级后,小尺寸效应导致材料的界面迅速增多,而光波的漫反射主要发生在颗粒的界面,界面的增多导致漫反射的加剧,仪器检测到的反射光减小;而且由于表面组元的带隙明显小于体积组元的带隙,导致吸收带红移^[9]。因此粒径为纳米级(1~100 nm)的金红石TiO₂比体相金红石TiO₂

在紫外区的吸收作用增强。

2.2 改性粉末涂料物理机械性能

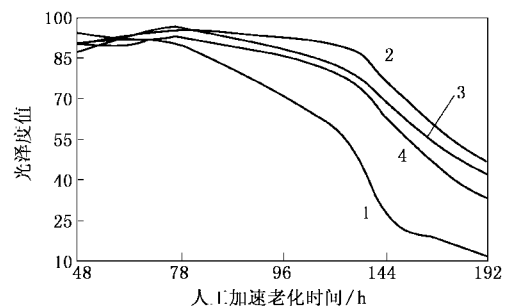
对4组配方的物理机械性能进行了测试,与其他3组产品比较,在其他测试性能基本相同并满足产品要求的情况下,改性涂料涂层柔韧性由3 mm提高到1 mm,抗冲击性能由30 kg·cm提高到40 kg·cm。树脂和金属间的结合力^[10]主要有2个方面,一是氢键,二是范德华力。在树脂中添加改性纳米TiO₂粒子后,由于纳米粒子尺寸小、比表面积大、表面原子数多、表面能高、表面原子严重配位不足,添加在涂料中,极易与树脂中的氧起键合作用;金红石型纳米TiO₂表面经过硅烷偶联剂处理,粉末涂覆熔融流平后,硅烷会迁移到涂层和金属底材的界面,而与底材的表面形成远比界面的范德华力强的氢键,因此呈现出很强的对底材界面的初始附着力,涂层的抗冲击性得到提高。而纳米TiO₂的界面效应使它与树脂之间会产生更多的接触面积,由于应力集中效应,产生更多的微裂纹和塑性变形,将更多的冲击能转变为热量吸收,从而吸收更多的冲击能,韧性随之提高^[11]。

2.3 改性粉末涂料抗紫外老化性能



1—配方1;2—配方2;3—配方3;4—配方4

图1 涂膜色差值与人工加速老化时间的关系



1—配方1;2—配方2;3—配方3;4—配方4

图2 涂膜光泽度与人工加速老化时间的关系

图1是经过金红石型纳米TiO₂改性的聚酯/TGIC型粉末涂料与未改性配方的色差值与老化时

间的关系,图 2 是光泽度与老化时间的关系。由图 1、图 2 可以看出经过金红石型纳米 TiO_2 改性的粉末涂料(配方 2 和配方 3)与未改性配方(配方 1)和只经过有机紫外吸收剂改性配方(配方 4)相比,人工紫外线辐照加速老化后的色差值有较大幅度的降低,且随着老化时间的延长,色差值相差越大。纳米 TiO_2 改性后的粉末涂料经过 192 h 加速老化后,光泽度大约下降不到一半,而未改性配方只有初始值的 1/9,故纳米 TiO_2 改性配方光泽度保持率比原配方大约提高 4 倍。虽然纳米 TiO_2 的添加量增大,但是涂膜的耐老化性能并没有随之相应得到提高,分析可能是由于纳米 TiO_2 含量过高,导致纳米粒子团聚,不能发挥出其优异的紫外屏蔽性能,故认为在纳米材料的应用过程中一定要解决好纳米粒子的分散问题,同时要注意纳米 TiO_2 的用量。

2.4 聚酯/TGIC 型粉末涂料涂膜性能分析

户外使用的粉末涂料由于受到内外因素的综合影响,使粉末涂料涂膜逐步失去原有的优良性能,以致最后丧失使用价值。紫外线是引起涂膜老化的主要因素之一^[1,12],紫外线引起涂层中主要成膜物质的分子链断裂,形成非常活泼的游离基,这些游离基进一步引起整个主要成膜物质的分子链的分解,最后导致涂层老化变质。因此若能屏蔽太阳光中的紫外线,则可大幅度提高涂膜的耐老化性能。

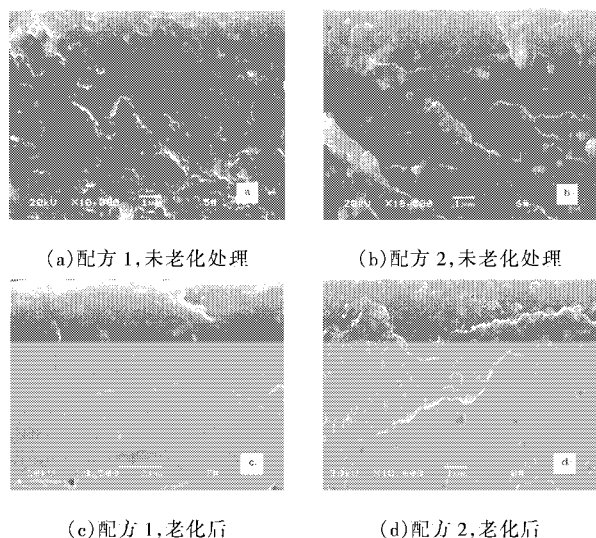


图 3 粉末涂料测试样板涂膜断面扫描电镜照片

图 3 给出了没有添加金红石型纳米 TiO_2 和添加了金红石型纳米 TiO_2 两组粉末涂料测试样板涂

膜断面的扫描电镜图。如图 3(b)所示,对比原配方,添加了纳米 TiO_2 后,涂层的流平性得到提高。笔者分析是由于硅烷的引入,颜填料颗粒在粉末熔融流平过程中分布更加均匀、致密;另外纳米 TiO_2 小尺寸效应产生的透明性又使涂料的光泽增加,最终涂层的流平性和光泽得到一定程度的提高。对比图 3(c)和图 3(d)发现,经过人工紫外线加速老化后,由于未改性配方的涂膜没有纳米 TiO_2 的保护,树脂粉化变质非常严重,涂膜断面更加粗糙不平,这是涂膜光泽度大幅下降、色差值增大的主要原因。

3 结论

经过表面包覆处理的金红石型纳米 TiO_2 降低了其光催化活性,具有优异的紫外线屏蔽性能,将其用于改性传统户外耐候性聚酯/TGIC 型粉末涂料,可以提高涂膜流平性和光泽度,同时涂层的柔韧性和抗冲击性等物理机械性能得到显著提高。利用金红石型纳米 TiO_2 优异的紫外线屏蔽性能改性聚酯/TGIC 粉末涂料可以大幅提高涂料耐紫外老化性能,使改性粉末涂料达到某些对耐候性要求较高的场合需求,提升产品档次。

参考文献

- [1] Andradý A L, 胡兴洲. [J]. 人类环境杂志, 1995, (3): 17 - 21.
- [2] Callais P A, Kamath V R, Sargent J D. [J]. Journal of Coatings Technology, 1991, 63(798): 41.
- [3] Avar L, Bechtold K. [J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 35: 11.
- [4] Gerlock J L, Kucherov A V. [J]. Journal of Coatings Technology, 2001, 73(918): 453.
- [5] 刘华, 吴文启. 钛白粉的生产和应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1992. 17 - 24.
- [6] 新东工业株式会社. 抗菌性涂料组合物及びその製造方法[P]. JP 特开平 8 - 34937, 1996 - 02 - 06.
- [7] 杨宗志. [J]. 现代化工, 2000, 20(9): 18 - 22.
- [8] Mo Shang-D, Ching W Y. [J]. Phys Rev B, 1995, 51(19): 13023 - 13029.
- [9] Hosaka N, Sekiya T, Fujisawa M, et al. [J]. J Elect Spectr Related Pheno, 1996, 78(5): 75 - 79.
- [10] 植原秀郎. [J]. 防锈管理, 2001, (9): 332 - 337.
- [11] 熊传溪, 闻荻江, 皮正杰. [J]. 高分子材料科学与工程, 1994, (4): 69 - 72.
- [12] 李春渠. 涂装工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1993. 45 - 51. ■