

研究与开发

改性纳米氧化锆对水性苯丙木器漆 漆膜硬度及耐磨性的影响

钱磊, 龙玲, 徐建峰, 于家豪

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 为提高水性苯丙木器漆的漆膜硬度和耐磨性,采用化学法对纳米氧化锆(ZrO_2)进行表面改性,制备三种纳米 ZrO_2 浆料,并分别用于水性苯丙乳液的制备,探讨改性方法对纳米 ZrO_2 浆料性能及漆膜耐磨性和硬度的影响。结果表明:聚丙烯酰胺、聚乙二醇和辛基酚聚氧乙烯醚改性的纳米 ZrO_2 浆料粒径小、黏度低、稳定性好;当纳米 ZrO_2 浆料添加量为1%时,漆膜磨耗值为0.069 g/100r,耐磨转数为1 800 r,硬度为2H。

关键词: 水性木器漆; 纳米氧化锆; 漆膜硬度; 耐磨性

中图分类号: TQ630.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2015)06-0014-04

Effect of Modified Nano-zirconia on Hardness and Wear Resistance of Water-borne Styrene-acrylic Wood Coating

QIAN Lei, LONG Ling, XU Jian-feng, YU Jia-hao

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Three kinds of nano-zirconia slurries were made by surface chemical modification methods and the slurries were respectively used to prepare styrene-acrylic emulsion, to improve hardness and wear resistance of water-borne styrene acrylate wood coatings. Then the effect of surface modification methods on nano-zirconia slurry properties as well as the hardness and wear resistance of styrene-acrylic wood coatings were investigated. The results showed that the slurries showed excellent performance like small particle size, low viscosity and good stability when polyacrylamide, polyethylene glycol and octylphenol polyoxyethylene ether were used as modifiers. When 1% of the nano-zirconia slurry was added into water-borne styrene acrylate wood coatings, the abrasion value of the coating film was 0.069 g/100 r with 1 800 r of abrasion cycle and 2H of hardness.

Key words: water-borne wood coating; nano-zirconia; film hardness; wear resistance

根据国家财政部联合税务总局的联合发文(财税〔2015〕16号):自2015年2月1日起对涂料征收消费

税,但对施工状态下挥发性有机物(VOC)含量 ≤ 420 g/L的涂料可免征消费税。涂料水性化已迫在眉睫。

收稿日期: 2015-03-20; 修改日期: 2015-04-30

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项经费项目“速生材防腐及无机物改性处理有害物质检测与调控技术研究”(201204702-A4)。

作者简介: 钱磊(1988—),女,中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 徐建峰,中国林科院木材工业研究所,助理研究员。

与溶剂型涂料相比,水性涂料在节能、环保方面具有很大优越性。但目前国内水性漆,尤其是水性木器漆使用率较低,其主要原因是产品仍存在技术缺陷,如漆膜耐水性、硬度及耐磨性差,成膜速度慢

等^[1]。已有研究表明,在水性木器漆中引入纳米氧化铝、纳米氧化锌等无机纳米材料,能较好地解决漆膜硬度及耐磨性差的问题^[2-3]。

在众多无机纳米材料中,纳米氧化锆(ZrO_2)粒子硬度高于纳米 Al_2O_3 、纳米 SiO_2 ,且具有较好的热稳定性,是提高水性木器漆漆膜硬度和耐磨性的理想材料。而制备纳米 ZrO_2 基复合木器涂料的关键是纳米 ZrO_2 粒子在水中稳定分散。采用纳米 ZrO_2 粒子表面改性,是解决此难题的有效途径^[4-5]。

无机纳米材料的表面改性方法主要分为:表面活性剂包覆改性和表面化学改性^[3],其中表面化学改性是指选用合适的化学试剂,使其在纳米粒子表面进行化学反应,以改变纳米粒子的表面结构和状态,从而达到表面改性的目的。

笔者选用三种不同的改性剂组合对纳米 ZrO_2 进行表面化学改性,并对三种改性纳米 ZrO_2 浆料的性能、添加纳米浆料后苯丙乳液的性能、及所配木器漆漆膜的性能进行了分析比较,旨在优选纳米 ZrO_2 表面化学改性工艺,为纳米 ZrO_2 在改善水性木器漆性能及应用,提供科学数据和切实可行的工艺方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 纳米 ZrO_2 :粉末状,纯度 $\geq 99.99\%$,平均粒度 50 nm,比表面积 $(120\pm 10)\text{ m}^2/\text{g}$,外购。

2) 改性剂:油酸、己二酸、甲苯、乙醇、聚乙二醇、辛基酚聚氧乙烯醚、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮,均为化学纯。外购。

3) 苯丙乳液制备用原料:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、过硫酸铵(APS),均为化学纯;十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、油酸钠(SD)、氨水、叔丁基过氧化氢(TBH)、吊白块(SFS),均为工业品。外购。

4) 多层桉桦胶合板,规格为:1 200 mm $\times$ 130 mm $\times$ 15 mm,外购。

1.2 试验设备

SDF04 高速分散机;SKII 磨砂机;KQ5200DE 超声波发生器;JM-IV 型磨耗试验机;QAT 便携式铅笔划痕试验机;Tecna G2 F30 场发射透射电子显微镜;FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪;90PLUS/

BI 激光粒度仪;粘度计。

1.3 试验方法

1.3.1 纳米 ZrO_2 浆料的制备与表征

1) 纳米 ZrO_2 浆料的制备

利用水分散体系中吸附在纳米 ZrO_2 粒子表面水分子的 H^- 或 OH^- ,与表面活性剂的活性基团发生脱水反应,从而实现纳米 ZrO_2 粒子在水分散体系中的稳定存在。

本研究采取了三种改性方法:

方法 A:称取一定量纳米 ZrO_2 ,加入到己二酸的甲苯饱和溶液中, ZrO_2 质量与表面改性剂体积之比为 1 g/20 mL。置于油浴锅中,100 $^\circ\text{C}$ 回流搅拌 1 h^[6],得到浆料 A。

方法 B:依次加入计量的油酸、乙醇,充分搅拌至完全混溶后,加入计量的去离子水。按油酸:乙醇:水(质量比)=1:2:2。称取与油酸等质量的纳米 ZrO_2 加入去离子水中,置于超声发生器内分散 20 min 后,移至水浴锅加热。在 80 $^\circ\text{C}$ 下恒温快速搅拌,搅拌速度 200 r/min,以 20 滴/min 的速度,缓慢加入油酸的醇水混合液,静置 4 h^[7-9],溶液分层后取上层液体,得到浆料 B。

方法 C:称取 50 份 ZrO_2 加到 100 份去离子水中,并加入分散剂聚丙烯酰胺 1 份、润湿剂聚乙二醇 2 份和辛基酚聚氧乙烯醚 0.6 份,高速搅拌 3 h,转速 3 000 ~ 3 300 r/min,然后加入保护剂聚乙烯吡咯烷酮 2.5 份,继续搅拌 10 min;超声波发生器处理 5 h,即得浆料 C。

2) 纳米 ZrO_2 浆料的表征

纳米浆料形貌:取 1 滴纳米浆料放入 0.5 mL 的小具塞试管中,滴加乙醇到 0.4 mL 左右,封上塞子,在超声波仪中处理 1 h。用毛细管取样品,吹落在垫有滤纸的铜网上,真空干燥 48 h 后,待用。

用蒸馏水将浆料稀释至质量分数为 0.01%,使用激光粒度仪测定其粒径;参照文献^[10],测定浆料的固体含量、黏度和稳定性。

1.3.2 水性苯丙乳液的制备与表征

1) ZrO_2 改性水性苯丙乳液的制备

采用核壳乳液聚合法,按表 1 所列配方准确称取原料,在预乳化阶段添加 3 种纳米 ZrO_2 浆料,制备 3 种纳米 ZrO_2 改性水性苯丙乳液。

表 1 苯丙乳液配方

Tab. 1 Formulation of styrene acrylate emulsion

试剂名称	用量/份
苯乙烯(St)	145
丙烯酸丁酯(BA)	115
丙烯酸(MMA)	30
丙烯酸(AA)	10
十二烷基硫酸钠 21A-05	10.5
十二烷基苯磺酸钠 22A-01	13.5
油酸钠(SD)	1.5
过硫酸铵(APS)	1
氨水	适量
叔丁基过氧化氢(TBH)	适量
吊白块(SFS)	适量
纳米 ZrO ₂	乳液总量的 1%
去离子水	480

2) 水性苯丙乳液性能检测

参照文献[10]、[11] 测定乳液的固体含量、钙离子稳定性、机械稳定性、贮存稳定性。

1.3.3 水性苯丙木器漆的配制与性能检测

1) 水性苯丙木器漆的配制

依次加入水、润湿流平剂(BYK-310)、消泡剂(Tego-805)、增稠剂(DSX3116 以及成膜助剂(Texanol 脂醇),边搅拌边加入纳米 ZrO₂ 改性苯丙乳液,再加入蜡助剂,过滤即得水性苯丙木器漆。

2) 漆膜性能检测

根据 GB/T 1727-1992《漆膜一般制备方法》,使用漆膜涂布器在多层胶合板基材上进行涂布,理论厚度为 18 μm。漆膜样板在阴凉、避光的条件下放置 14 天以上,确保实干。

依据 GB/T 18103-2013《实木复合地板》,检测漆膜样板研磨 100 r 的磨损值;并继续研磨至 3 个象限都出现露底,且面积均>0.6 mm²,记下研磨转数。依据 GB/T 6739-2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》,测定漆膜硬度;依据 GB/T 23999-2009《室内装饰装修用水性木器漆》,测定水性苯丙木器漆的 TVOC 含量。

2 结果与讨论

2.1 纳米 ZrO₂ 的表面改性

2.1.1 改性纳米 ZrO₂ 浆料的性能

浆料的稳定性是衡量改性效果最重要的指标,三种改性纳米浆料的测定结果,列于表 2。

表 2 改性纳米 ZrO₂ 浆料性能

Tab. 2 Performance of modified nano zirconia slurry

浆料种类	稳定性 /d	粒径 /nm	黏度 /mPa·s	固体含量/wt%	
				理论值	实际值
A	<7	410	45	4.8	3.1
B	<30	260	31	16.7	11
C	>90	80	20	32	31

从表 2 可以看出,浆料 C 粒径较小、黏度较低、稳定性更好,其实际固体含量与理论固体含量相近,性能优良。而浆料 A 和 B 则较差,这是因为浆料 A 和 B 制备过程中,部分 ZrO₂ 粒子并未能很好地分散在水溶剂体系中,导致浆料的实际固体含量偏低。

2.1.2 改性纳米 ZrO₂ 浆料的粒子形貌

采用透射电镜观察到三种改性条件下纳米 ZrO₂ 粒子在浆料中的分布状态,如图 1 所示。

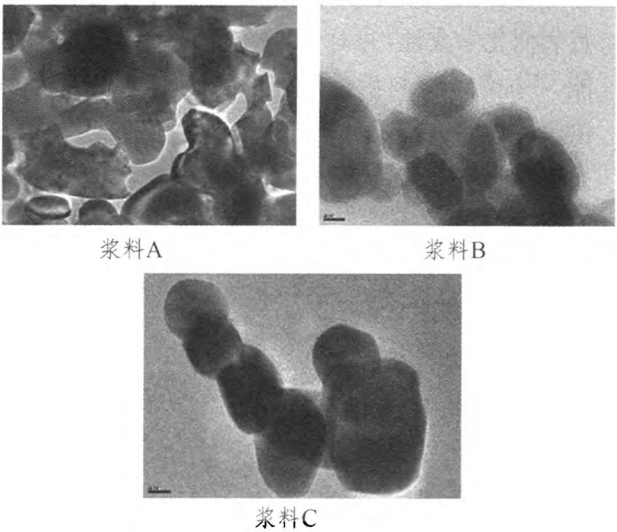


图 1 三种纳米浆料的粒子形貌

Fig. 1 Particle morphology of three kinds of nano-slurries

由图 1 可见,三种方法改性后,纳米 ZrO₂ 粒子表面均覆盖了一层“膜”,但浆料 A 和浆料 B 中均出现颗粒团聚现象,其中浆料 A 最为明显。这样的浆料粒径偏大,稳定性亦较差,与表 2 所示结果一致。

浆料 C 中纳米 ZrO₂ 粒子无明显团聚,表面更规整、光滑。这是因为制备过程中先添加的辛基酚聚氧乙烯醚和聚乙二醇,可降低纳米 ZrO₂ 的表面能,后添加的阴离子聚丙烯酰胺再对纳米 ZrO₂ 进行表面包覆,很好地改善了纳米 ZrO₂ 粒子的亲水性,使其具有更好的体系匹配性,能稳定地分散在体系中^[12-13]。

2.2 水性苯丙乳液的基本性能

分别对添加三种改性纳米 ZrO_2 浆料所制备的乳液进行性能检测,结果列于表 3。

表 3 添加三种改性纳米 ZrO_2 浆料所制水性苯丙乳液的性能

Tab. 3 Performance of water-borne styrene-acrylic emulsion made by modified nano-zirconia

性能指标	乳液改性用浆料类别			对照
	A	B	C	
外观	乳白色	白色,泛蓝光	白色,泛蓝光	白色,泛蓝光
黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	39	30	12	11
粒径/ nm	400	300	130	110
固体含量/ $\%$	35	35	35	35
Ca^{2+} 稳定性	不稳定	不稳定	稳定	稳定
机械稳定性	不稳定	稳定	稳定	稳定
贮存稳定性/ d	15	约 30	>180	>180

注:黏度值为 25 $^{\circ}\text{C}$ 下测试结果。

由表 3 可见,与表 2 的结果相似,浆料 C 改性的苯丙乳液的黏度较低,粒径较小,稳定性良好。

2.3 纳米 ZrO_2 改性水性苯丙木器漆的性能

选择纳米 ZrO_2 改性的苯丙乳液与未改性对照苯丙乳液,添加适量的润湿流平剂、消泡剂、增稠剂、成膜助剂、蜡助剂,配制水性苯丙木器漆,纳米 ZrO_2 浆料用量为 1%。干燥成膜后,依照相关标准,对漆膜进行检测,结果列于表 4。

表 4 水性木器漆漆膜性能比较

Tab. 4 Performance comparison of water-borne wood coatings

水性漆 改性浆料	漆膜质量损 失/ $(\text{g} \cdot 100\text{r}^{-1})$	耐磨转 数/ r	漆膜 硬度	TVOC/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
无(对照)	0.201	300	2B	139
A	0.118	800	H	140
B	0.083	1 100	H	136
C	0.069	1 800	2H	130
相关标准	GB/T 18103- 2013	—	GB/T 6739- 2006	GB/T 23999- 2009
规定值	0.080	—	B	<300

由表 4 可见:与未添加纳米 ZrO_2 浆料的水性木器漆相比,三种改性纳米 ZrO_2 浆料的水性木器漆漆膜耐磨性及硬度均有不同程度的提高,四种水性漆的 TVOC 含量均低于 GB/T 23999-2009 的限定值。

从表 4 还看出,3 种改性木器漆中,浆料 C 改性水性木器漆漆膜的耐磨性和硬度均较高,超过了家具、地板相关国家标准的限定值。这是因为浆料 C 粒径更小、稳定性更好,固体含量更高,故木器漆中纳

米 ZrO_2 的有效含量更高,更大程度地提高了漆膜的耐磨性和硬度。综合考虑改性条件对纳米 ZrO_2 浆料、水性苯丙乳液及水性苯丙木器漆等性能的影响,选择浆料 C 对纳米 ZrO_2 进行改性的效果最佳。

3 结论

1) 采用聚丙烯酰胺、聚乙二醇和辛基酚聚氧乙醚醚对纳米 ZrO_2 进行改性,所制浆料 C 的黏度低、粒径小、分散好、稳定性好,性能优良。

2) 选择改性纳米 ZrO_2 浆料 C,采用杂合乳液聚合合法,制备的苯丙聚合物乳液,性能优良,配制的水性漆的漆膜硬度和耐磨性均大幅提高。当纳米 ZrO_2 浆料添加量为 1% 时,漆膜磨耗值为 0.069 $\text{g}/100\text{r}$,耐磨转数为 1 800 r ,硬度为 2H,达到或超过家具、地板等产品相关国家标准的限定值。

参考文献:

[1] 岳慧艳. 水性木器涂料的发展现状及存在问题[J]. 涂料工业, 2004, 34(10): 50-52.

[2] Ling Long, Jianfeng Xu, Xianglong Wan, et al. Surface modification of nano-alumina and its application in preparing polyacrylate water-based wood coating [J]. Journal of Polymer Engineering, 2013, 33(8): 767-774.

[3] 万祥龙. 纳米改性水性木器漆的制备与性能研究[D]. 北京:中国矿业大学, 2007.

[4] 温圣达,郑典模,相英. 分散剂对氧化锆晶型的影响[J]. 无机盐工业, 2010, 42(4): 25-26.

[5] 杨静漪,杨丰科. 纳米 ZrO_2 水悬浮液稳定性的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(5): 665-670.

[6] 贝丽娜,汪瑾. 纳米 ZrO_2 表面的 PMM 接枝改性及其分散性[J]. 沈阳化工学院学报, 2007, 21(4): 261-264.

[7] 张立华,高丽娟,李晓奇. 纳米氧化锆表面化学修饰试验研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(3): 184-186.

[8] 郑育英,黄慧民,李军,等. 改性纳米 ZrO_2 在紫外光固化涂料中的应用[J]. 化工新型材料, 2008, 36(1): 69-70.

[9] 吴长俊,王保金. 油酸改性纳米二氧化锆的研究[J]. 辽宁化工, 2009, 38(9): 617-619.

[10] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.

[11] Warson H, Finch C A. Application of synthetic resin latices [M]. New York: John Wiley & Sons, 2001.

[12] 郑育英,欧得华. 油酸改性纳米 ZrO_2 粉体及其机制研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(1): 63-67.

[13] 龚雁,杨宏波,倪中斌,等. 核壳型苯丙乳液的制备[J]. 应用化工, 2009, 38(10): 1449-1452.

(责任编辑 劳万里、向 琴)