

金红石纳米二氧化钛在涂料中的应用

吴健春

(钒钛资源综合利用国家重点实验室,攀钢集团研究院有限公司,四川 攀枝花 617000)

摘 要:利用透射电镜(TEM)对纳米二氧化钛的形貌和粒度进行分析后,将纳米二氧化钛制成乳胶漆、汽车漆、家具漆和防腐漆,对其进行耐候性、随角异色等性能分析。结果表明,金红石纳米二氧化钛可大幅度提高乳胶漆的耐候性、耐水性、耐碱性和耐洗刷性能,可提高家具漆和防腐漆的耐候性;纳米二氧化钛和铝粉配合制成的汽车漆具有随角异色效果,二氧化钛的粒度对其随角异色性能有很大影响,平均粒径为 280 nm 的普通颜料钛白改性铝粉漆无随角异色效果,平均粒径为 35 nm 的纳米二氧化钛改性铝粉漆有显著的随角异色效果,并且随纳米二氧化钛加量的增加,其不同角度的颜色差异增大。

关键词:纳米二氧化钛;涂料;汽车漆;耐候性;随角异色

中图分类号:TF823

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2021)01-0043-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Application of rutile nano titanium dioxide in coatings

Wu Jianchun

(State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co.,Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Based on the morphology and particle size analyses of nano-TiO₂ by transmission electron microscopy (TEM), the nano-TiO₂ was respectively made into latex paint, automobile paint, furniture paint and anti-corrosion paint to investigate the weather resistance and optically variable property. The results show that the rutile nano-TiO₂ can greatly improve the weather resistance, water resistance, alkali resistance and washing resistance of latex paint, and can also improve the weather resistance of furniture paint and anticorrosive paint. The automobile paint containing nano-TiO₂ and aluminum powder has optically variable property, and the particle size of TiO₂ has a great influence on the optically variable property. The aluminum paint modified by the ordinary TiO₂ with an average particle size of 280 nm has no optically variable effect, while it has significant optically variable property with 35 nm TiO₂ as the modifier. And the color difference from various angles increases with increase in the addition of the nano-TiO₂.

Key words: nano-TiO₂, coating, automobile paint, weather resistance, optically variable property

0 引言

太阳光中含有一部分紫外线,按照波长的不同,紫

外线分为短波区 190 ~ 280 nm、中波区 280 ~ 320 nm、长波区 320 ~ 400 nm,紫外线具有很高能量,能破坏有机物的组成,使键能较小的化学键断裂。涂料在

收稿日期:2020-12-15

基金项目:四川省科技支撑计划(2015GZ0225)。

作者简介:吴健春(1978—),男,四川简阳人,主要从事硫酸法钛白的工艺开发及纳米二氧化钛制备与应用研究, E-mail: wujianchun@126.com。

太阳光照射下受到太阳光中高能紫外线的照射后会逐渐老化,产生变色、失光等不良现象。为了减少涂料的老化,在涂料配方中需要加入紫外吸收剂。紫外吸收剂分为有机紫外吸收剂和无机紫外吸收剂两类,有机紫外吸收剂因容易造成环境污染而受到限制,无机紫外吸收剂因无毒无污染近年来被广泛应用。

金红石型纳米 TiO_2 作为一种优异的无机紫外吸收剂在紫外区内表现出优异的紫外屏蔽功能,并因其无毒无污染而被广泛应用到涂料、塑料、化妆品、汽车漆、太阳能电池等行业中^[1-8]。充分分散后金红石纳米 TiO_2 能够大幅度提高涂料、塑料的抗紫外性能^[4-5]。纳米 TiO_2 是 n 型宽禁带半导体,其电子结构存在禁带间隙。金红石型 TiO_2 的禁带间隙值为 3.0 eV,与之对应的自由激子的吸收带边为 413 nm。当入射光波长小于或等于 413 nm 的紫外光照射到 TiO_2 纳米表面时, TiO_2 价电子带上的电子就会跃迁至导带,形成对紫外线强烈吸收效果。

纳米 TiO_2 不仅能够吸收紫外线,还对紫外线具有很强的散射能力。由 Rayleigh 定律^[9]知粒子的折射率与空气的折射率相差越大,粒子的散射光越强。金红石纳米 TiO_2 的光折射率比锐钛矿纳米 TiO_2 的光折射率大 0.2 左右,所以金红石 TiO_2 的光散射效果要比锐钛矿纳米 TiO_2 强很多。纳米 TiO_2 与闪光铝粉或云母光颜料并用于涂料体系时,能在涂层的光照射区呈现现金黄色相,而在侧面呈现蓝相,能增加

金属面漆颜色的丰满度,在汽车面漆中,是最重要和最有发展前途的颜料。

纳米 TiO_2 的紫外屏蔽性能和随角异色性能均和纳米 TiO_2 的形貌和粒径分布相关,不同形貌和粒径分布的纳米 TiO_2 表现不同程度的紫外屏蔽性能和随角异色性能^[10]。已有大量文献研究了球形纳米二氧化钛的性能,但对于条状纳米二氧化钛的紫外屏蔽和随角异色性能研究较少,笔者以条状纳米二氧化钛为原料研究了其在不同种类涂料中的性能。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用普通钛白为美国杜邦公司的 R-706,为硅铝包覆的氯化法钛白,透射电镜显示其平均粒径约为 280 nm。试验所用纳米二氧化钛为攀钢生产的 PGNR-B508,比表面积为 $30 \text{ m}^2/\text{g}$,透射电镜显示其平均粒径约为 35 nm,XRD 检测晶粒尺寸为 10 nm,主要化学成分如表 1 所示,微观形貌如图 1 所示。试验所用丙烯酸树脂为德谦的 FS2050,铝银浆为安徽旭阳铝颜料有限公司生产的 9318,其粒度为 $50 \mu\text{m}$ 。

表 1 纳米 TiO_2 的主要化学成分

Table 1	Chemical compositions of the nano TiO_2				%
试样	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	
PGNR-508	80.10		9.39	1.84	
R-706	93.00	3.00	2.50		

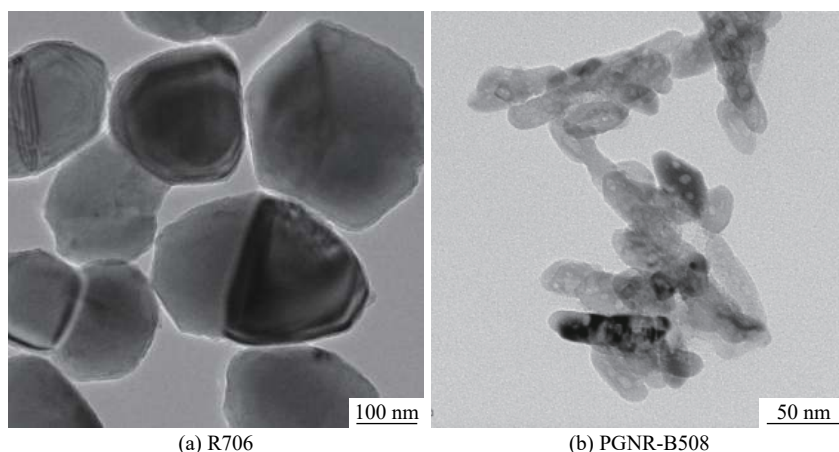


图 1 普通钛白 R706 和纳米二氧化钛 PGNR-B508 的透射电镜照片
Fig. 1 TEM of ordinary TiO_2 pigment (R706) and nano- TiO_2 (PGNR-B508)

1.2 试验方法

1.2.1 纳米 TiO_2 改性外墙涂料

为了充分体现纳米二氧化钛在涂料中的作

用,选择传统中低端的外墙涂料进行纳米二氧化钛改性,使用少量的纳米二氧化钛代替原配方中部分普通钛白粉制成乳胶漆,涂料配方见表 2,

不同纳米二氧化钛加量制得外墙乳胶漆编号见表 3。

表 2 纳米 TiO₂ 改性外墙乳胶漆配方
Table 2 Formulation of exterior wall latex paint modified by nano TiO₂ %

组分	加量	组分	加量
水	21.3	绢白粉	3.3
DA分散剂	0.4	纳米二氧化钛	0.5~3
PE100润湿剂	0.1	乙二醇	2.1
消泡剂	0.2	成膜助剂	1.5
钛白粉	16~19	苯丙乳液	27.8
轻钙	8.1	AT增稠剂	0.6
重钙	11.3		
沉淀BaSO ₄	3.3	总计	100

表 3 纳米 TiO₂ 改性苯丙乳胶漆试样编号及纳米 TiO₂ 加量
Table 3 Styrene-acrylic latex paint modified by nano-TiO₂ with different addition amounts %

BBL	BT10	BT20	BT30
0.0	1.0	2.0	3.0

1.2.2 纳米 TiO₂ 在汽车漆中的应用

将纳米二氧化钛和树脂、分散剂等混合均匀后加入适量的玻璃珠在快手中研磨 3 h 后过滤得到白漆,然后将白漆与铝粉按照 1 : 4 的比例混合后得到银色的汽车面漆,白漆配方见表 4。

随角异色性能采用美国爱色丽的 X-Rite MA68 II 型多角度分光光度仪检测。比表面积采用美国麦克仪器公司的 Gemini VII 2390 全自动快速比表面积与孔隙度仪检测。随角异色的表征用 MA68 II 多角度分光光度仪检测漆膜的 15°、25°、45°、75°和 110°

的 L*、a*、b*值同时获得其反射光谱,从而表征不同角度的颜色差异。

表 4 汽车漆用纳米二氧化钛浆料配方
Table 4 The formulation of nano-TiO₂ slurry for automotive paint %

原料	加量
溶剂	17.5
添加剂	5.3
纳米TiO ₂	35.0
树脂	42.2
合计	100

1.2.3 纳米 TiO₂ 在家具漆和防腐漆中的应用

1) 首先称取纳米二氧化钛质量 1.0% 的表面活性剂溶解到石油醚中,搅拌,待完全溶解。然后将二氧化钛粉体分散于石油醚中形成悬浮溶液,超声分散 10 min。恒温水浴加热到 90 ℃,同时搅拌,直至石油醚完全挥发,70 ℃ 干燥箱中干燥 5 h 后用气流粉碎机粉碎后得到蓬松改性纳米二氧化钛粉体。

2) 在稀释剂中加入一定比例的有机改性纳米二氧化钛,用超声波振动分散 15 min。

3) 将家具漆或防腐漆与含有改性纳米二氧化钛的稀释剂按比例混合,搅拌 30 min(搅拌速度 1 500 r/min),最后滤出漆料待用。

2 试验结果与讨论

2.1 纳米二氧化钛在建筑涂料中的应用

2.1.1 纳米二氧化钛对涂料耐候性的影响

使用氙灯老化机对涂料进行老化试验,图 2 是老化后的不同纳米加量涂料的色差和失光率。

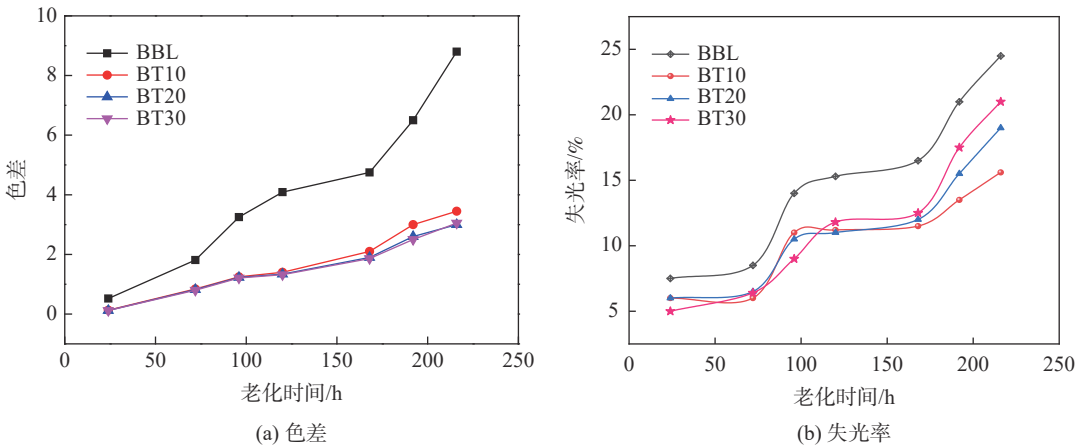


图 2 纳米 TiO₂ 改性苯丙乳胶漆的老化试验结果
Fig. 2 The aging test results of styrene acrylic latex paint modified by nano-TiO₂

从图2可以看出,纳米TiO₂的加入对苯丙乳胶漆的抗色变性有明显的提高,氙灯老化216 h后改性后涂料色差为3左右,未改性乳胶漆色差达到8.8,改性后乳胶漆抗变色能力提高2倍以上,失光率也从24.5%下降到15.6%左右,保光率提高8.9个百分点。纳米TiO₂添加量对涂膜抗变色性有一定的影响。从图2(a)可以看出,老化后期,添加量1.0%同2.0%以上相比,色差要高0.5左右;添加量2.0%同3.0%相比差异不大。纳米TiO₂改性苯丙乳胶漆在老化202 h(相当于标准620 h左右)时的色差为3.0左右,变色1级,已经超过国标优等品的指标,而未改性乳胶漆基本符合国标中档产品(一等品)的指标。从图2(b)可以看出,纳米TiO₂改性乳胶漆的失光率同未改性相比都有变小的趋势。

2.1.2 纳米二氧化钛对涂料耐洗刷性能的影响

不同纳米加量改性涂料的耐洗刷试验结果见表5。

表5 纳米TiO₂改性纯丙乳胶漆耐洗刷次数
Table 5 Washing resistance of nano-TiO₂ modified pure acrylic latex paint

编号	纳米TiO ₂ 加量/%	洗刷次数/次
BBL-1	0	3 250
BT10-1	1.0	7 250
BT20-1	2.0	8 800
BT30-1	3.0	8 750

从表5可以看出,纳米二氧化钛的加入有效地提高了乳胶漆涂膜的耐洗刷性能。普通乳胶漆耐洗刷次数在3 500以下,纳米TiO₂改性后达到7 000次以上,提高1倍以上。

在普通涂膜中,由于涂料树脂分子链间刚性颜料粒子的存在会产生应力集中效应,导致涂膜力学性能下降,易开裂,颜填料粒子容易从高分子树脂乳液上剥离,表现为洗刷时的涂层减薄、开裂等。在纳米二氧化钛改性涂料中,纳米粒子同普通颜填料粒子在结构上完全不同。由于纳米粒子的界面效应、超大的表面积,使分布在树脂基料高分子链间的纳米粒子同基料间会产生更多的接触面积,而且由于纳米粒子的小尺寸效应,纳米粒子在基料间有更多的流动性,使涂膜在受力时会产生更多弹性变形,从而达到增强增韧的作用。由于涂膜整个力学性能的提高,使耐洗刷次数极大提升。纳米TiO₂表面吸附的羟基很容易

同高分子基料中的活性基团发生作用,形成无机纳米粒子同高分子材料间的桥接作用,达到增强的效果。

2.1.3 纳米二氧化钛对涂料耐水性和耐碱性的影响

对纳米粉体改性苯丙乳胶漆进行耐水性和耐碱性测试,检测结果见表6(表中数值为涂膜表面无起泡、开裂等异常状况的持续时间)。

表6 纳米TiO₂改性乳胶漆的耐水性和耐碱性
Table 6 Water resistance and alkali resistance of nano-TiO₂ modified latex paint

编号	纳米TiO ₂ 加量/%	耐水性/h	耐碱性/h
BBL-2	0	144	72
BT10-2	1.0	204	204
BT20-3	2.0	204	180
BT30-4	3.0	216	196

注:表中耐水性和耐碱性时间根据开始观察到起泡或开裂等破坏现象的时间减去观察时间间隔(12 h)得出。

从表6可以看出,改性乳胶漆的耐水性和耐碱性都有比较明显的提高,耐水性提高约42%,耐碱性提高1.5倍以上。纳米材料对乳胶漆耐水和耐碱性的提高,一方面同纳米材料提高涂膜的力学性能有关;另一方面,由于纳米材料具有的小尺寸效应使其在涂料层界面形成致密的“纳米涂膜”,可以降低涂膜的表面张力,形成既疏水又避油超双疏界面,从而提高涂膜的耐水耐碱性能。

2.2 纳米二氧化钛在汽车漆中的应用

汽车外观既是汽车档次的标志,同时也限制着汽车的使用年限。而汽车的外观除了形状的设计之外,主要就是面漆的美化作用。好的汽车漆除了能保护车体不受腐蚀外,还拥有良好而持久的色泽、高硬度、耐磨性和附着力等性能,利用纳米粒子的特殊效应,在传统汽车漆中引入纳米粒子,可以提高抗紫外线老化能力,同时赋予汽车漆随角异色效果。将PGNR-B508产品与普通钛白粉制成相同配方的金属漆,进行五角度颜色检测,结果见图3、4。

从图3、4可见,普通钛白和铝粉搭制备的铝粉漆,各个方向对光的反射规律相近,即为短波的蓝光和长波的黄光均被反射,未表现出选择性,只是随着角度增加反射强度逐渐降低。纳米二氧化钛改性的铝粉漆,其反射光谱有所不同,低角度时主要反射光为黄光,高角度时主要反射光为蓝光,其光谱峰值随角度增大而逐渐由600 nm移到470 nm左右。

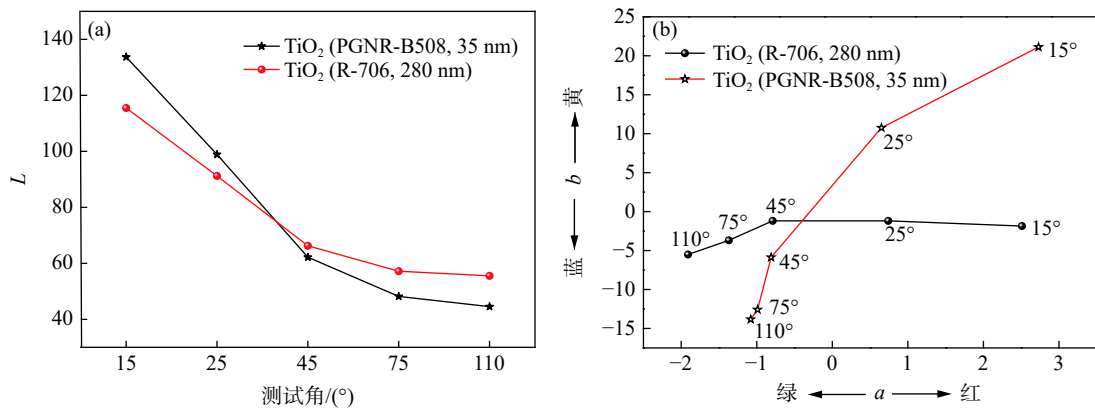


图 3 纳米钛白与普通钛白改性铝粉漆的五角度颜色对比

Fig. 3 Color comparison of five angles between nano titanium dioxide and ordinary titanium dioxide modified aluminum paint

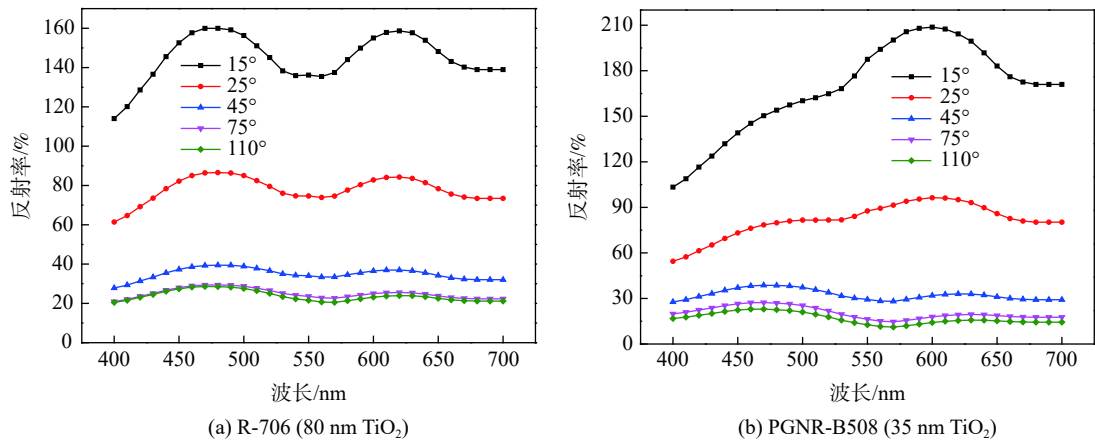


图 4 不同粒度二氧化钛改性铝粉漆的五角度反射光谱

Fig. 4 Five angle reflectance spectra of aluminum paints modified by TiO₂ with different particle sizes

普通钛白颗粒较大,且遮盖力很强,光线无法透过钛白照射到铝粉表面,光照射到其表面时候主要以漫反射为主,因而各个方向颜色没有明显变化。纳米钛白粒度很小,具有一定的透明性,光照射其表面时候波长较小的蓝光在其表面发生瑞利散射,波长较长的黄光透过二氧化钛在铝粉表面发生反射,其反射光方向呈现现金黄色,而其它方向呈现不同程度蓝色,其蓝色程度与散射光与入射光间的夹角 θ 有关。若入射光为自然光,不同方向散射光的强度正比于 $1+\cos^2\theta$, $\theta=0$ 或 π 时散射光仍为自然光, $\theta=\pi/2$ 时散射光为线偏振光,在其他方向上则为部分偏振光。

分别加入 0.5%~3.0% 纳米二氧化钛改性铝粉漆(对应样品编号为 Ti-0.5, Ti-1.0, Ti-1.5, Ti-2.0, Ti-3.0),并对漆膜测试五角度颜色值和反射光谱,结果见图 5。

从图 5 可见,在低角度为 15°或 25°时,随纳米二氧化钛加量的增加,L 值逐渐降低,在高角度为 75°或 110°时则相反。随纳米二氧化钛加量增加,不同角度 b 值和 a 值差异逐渐增大,即随角异色性

能增强。

当入射光照射到漆膜表面时,由于纳米二氧化钛的粒径远小于入射光波长,因而满足瑞利散射定律,其散射光强度与入射光波长的四次方成反比。蓝光波长较小散射光强度更大,导致样品侧面显蓝相,而黄光透过二氧化钛被铝片反射而显现金黄色,随纳米二氧化钛含量的增加瑞利散射效应表现更为明显,因而随角异色效应更为显著。

2.3 纳米二氧化钛在家具漆中的应用

分别取不同量改性纳米二氧化钛材料分散到丙烯酸溶剂型家具漆中,检测其抗老化性能,试验结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,丙烯酸溶剂型家具漆中加入 0.5%~1.0% 改性纳米二氧化钛粉体可显著降低油漆的色差和失光率,增强丙烯酸溶剂型家具漆的抗老化性能。72 h 紫外照射后,与未加纳米二氧化钛的原漆相比色差值从 21 降到了 12.5,抗变色能力提高约 40%,失光率从 78% 降低到 66%,保光性能提高约 15%。

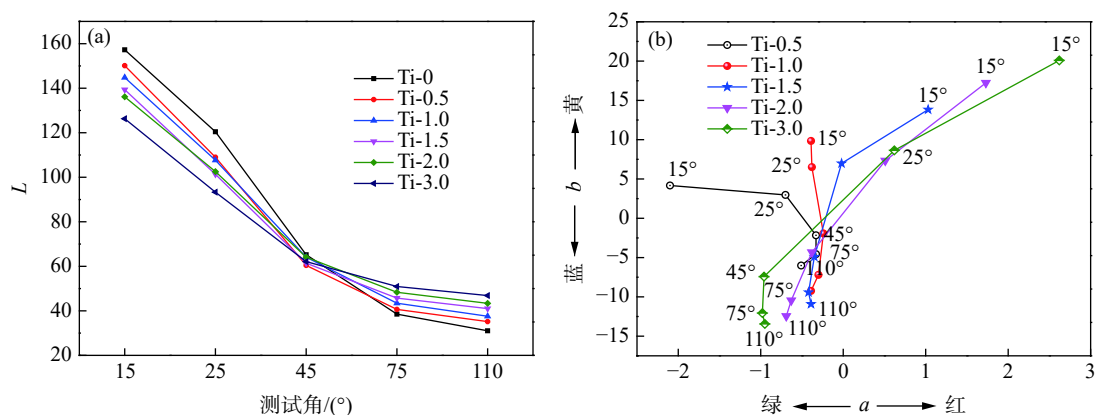
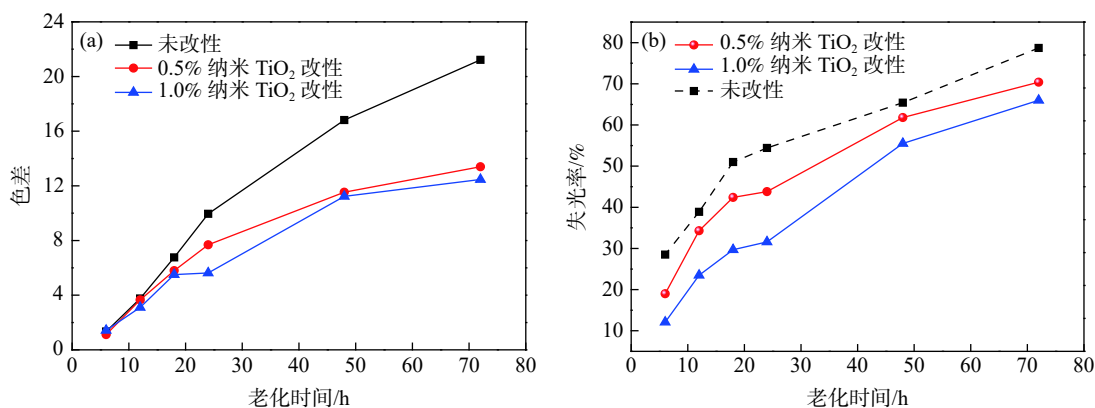


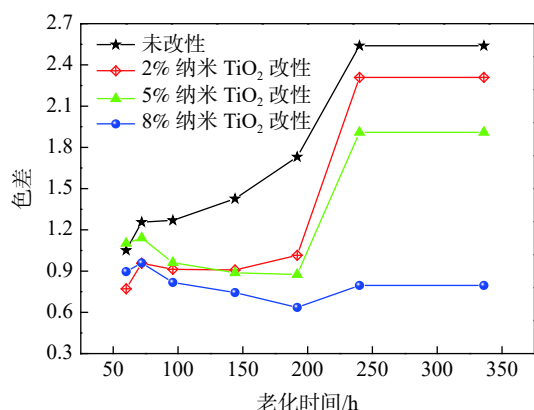
图5 不同加量纳米二氧化钛改性铝粉漆的五角度颜色对比

Fig. 5 Color comparison of five angles during the aluminum paints modified by different amounts of nano titanium dioxide

图6 不同比例纳米TiO₂改性家具漆的老化试验结果Fig. 6 Aging test results of furniture paints modified by different proportions of nano-TiO₂

2.4 纳米二氧化钛改性防腐涂料

将金红石型纳米二氧化钛按不同比例加入到氯化橡胶防腐涂料中进行了改性,经过紫外老化后其色差变化见图7。

图7 不同比例纳米TiO₂改性防腐涂料的老化试验结果Fig. 7 Aging test results of anticorrosive coatings modified by different proportions of nano-TiO₂

如图7所示,改性纳米二氧化钛对氯化橡胶防腐涂料改性作用十分显著,随纳米二氧化钛的加量

增加其抗变色效果也随之增强,加入8.0%的纳米二氧化钛改性氯化橡胶涂料,抗紫外性提高最为明显,350 h紫外加速老化后,颜色几乎保持不变。

3 结论

1)金红石纳米二氧化钛改性建筑涂料可大幅度提高涂料的耐候性、耐洗刷性和耐酸碱性。纳米TiO₂改性后乳胶漆抗变色能力提高2倍以上,保光率提高8.9个百分点,耐洗刷次数提高1倍以上,耐水性提高约42%,耐碱性提高1.5倍以上。

2)金红石纳米二氧化钛加入金属漆中可为金属漆增加随角异色效果,低角度时主要反射光为黄光,高角度时主要反射光为蓝光,其光谱峰位随角度增大而逐渐由600 nm移到470 nm左右。随纳米二氧化钛加量的增加,汽车漆在低角度(15°或25°)时L值逐渐降低,在高角度为75°或110°时则相反,同时不同角度b值和a值差异逐渐增大,即随角异色性能增强。

3)丙烯酸溶剂型家具漆中加入0.5%~1.0%改

性纳米二氧化钛粉体, 72 h 紫外照射后, 与未加纳米二氧化钛的原漆相比抗变色能力提高约 40%, 保光性能提高约 15%。

4) 改性纳米二氧化钛对氯化橡胶防腐涂料改性

作用十分显著, 随纳米二氧化钛的加量增加其抗变色效果也随之增强, 加入 8.0% 的纳米二氧化钛改性氯化橡胶涂料, 经 350 h 紫外加速老化后, 颜色几乎保持不变。

参考文献

- [1] Zhang Nan, Ye Meidan, Wen Xiaoru. Rutile TiO_2 nanosheet arrays planted on magnetron sputtered Ti metal layers for efficient perovskite solar cells[J]. *Journal of Electro Chemistry*, 2017, 23(2): 226–237.
- [2] Wu Jianchun, Lu Ruifang. Influence of rutile nano- TiO_2 on ultraviolet resistance of paint[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(3): 26–29.
(吴健春, 路瑞芳. 金红石纳米 TiO_2 对油漆抗紫外性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(3): 26–29.)
- [3] Wu Jianchun, Du Jianqiao, Wang Bin, *et al.* Application of rutile nano- TiO_2 in automotive paint[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(5): 65–70.
(吴健春, 杜剑桥, 王斌, 等. 金红石纳米 TiO_2 在汽车漆中的应用[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(5): 65–70.)
- [4] Yang Xiaofeng. Nano- TiO_2 and its application situation and development prospect[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2011, 13: 32–34.
(杨晓芬. 纳米 TiO_2 及其应用现状和发展前景[J]. *内蒙古石油化工*, 2011, 13: 32–34.)
- [5] Wu Jianchun, Sun Zuofeng, Huang Wanxia. Research on modifying exterior latex coating with nano- TiO_2 and nano- SiO_2 [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2005, 26(1): 34.
(吴健春, 孙作风, 黄婉霞. 纳米 TiO_2 、 SiO_2 复合改性苯丙外墙乳胶漆的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2005, 26(1): 34.)
- [6] Zhang Qinghong, Gao Lian. One-step preparation of size-defined aggregates of TiO_2 nanocrystals with tuning of their phase and composition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 1535–1545.
- [7] Takeshi Morimoto, Hiroyuki Tomonaga, Akemi Mitani. Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 351: 61–65.
- [8] Guo Gang, Yang Dingming, Xiong Yuzhu. Study on optical properties and application in polypropylene ageing resistance of nano- TiO_2 and nano- ZnO [J]. *Journal of Functional Materials Contents*, 2004, 35(z1): 183–185.
(郭刚, 杨定明, 熊玉竹. 纳米 TiO_2 和纳米 ZnO 的紫外光学特性及其在聚丙烯抗老化改性中的应用研究[J]. *功能材料*, 2004, 35(z1): 183–185.)
- [9] Zhao Jinhong. Research of acrylic acid metal shining painting used in auto-mending[J]. *Coatings Painting & Electroplating*, 2005, 3(1): 6–9.
(赵金红. 汽车修补用丙烯酸金属闪光漆的研制[J]. *涂料涂装与电镀*, 2005, 3(1): 6–9.)
- [10] Chen Zongqi, Wang Guangxing, Gui Yin. Colloid and interface chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
(陈宗淇, 王光信, 桂英. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.)

编辑 杨冬梅

力拓公司公布 2020 年产量及 2021 年指导产量

(2021 年 3 月 5 日) 据力拓公司季报显示, 该公司 2020 年钛渣产量为 112 万 t, 同比下降 7%, 主要系疫情导致魁北克工厂和南非工厂的减产, 加之市场需求下降及 RBM 厂生产出现中断所致。该公司在第 4 季度受 RBM 厂水下挖泥机故障影响, 钛渣减产至 27.2 万 t, 同比下滑 5%。力拓公司宣布已采取应对方法确保 2021 年钛渣的稳定供应。该公司在南非的 Zulti 南部项目仍处于暂停状态。2021 年, 力拓公司公布其钛渣生产指导量为 110 ~ 130 万 t。

(吴优 供稿)