

纳米TiO₂对火焰喷涂尼龙 1010 涂层性能的影响研究*

李亚东^{1,2}, 杜娟⁴, 谢冰¹, 曹少魁², 吴志申³

(1. 郑州轻工业学院 材料与化工学院 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学 材料工程学院 河南 郑州 450052; 3. 河南大学 特种功能材料重点实验室 河南 开封 475001; 4. 郑州牧业工程高等专科学校 基础课部 河南 郑州 450008)

摘要:利用电子拉力机、紫外光辐照箱、示差扫描量热仪(DSC)及扫描电子显微镜(SEM)对火焰喷涂尼龙 1010/纳米TiO₂复合涂层的力学性能、耐老化性能及热性能等进行了测试。结果表明,当复合涂层配比为m(PA1010):m(n-TiO₂)=100:1.5 时,复合涂层综合性能较佳,涂层自拉伸强度为 73.68 MPa;涂层与基体结合强度为 26.4 MPa;涂层经 10 天紫外线老化后,涂层自拉伸强度保持率为 94.2%;DSC分析结果表明,纳米TiO₂有明显的异质成核作用,使复合涂层的过冷度由 27.0 下降为 23.0。提示纳米TiO₂能够显著提高涂层力学性能和抗老化性能,并有助于提高复合涂层的结晶速率,具有明显的成核作用。

关键词:火焰喷涂;尼龙 1010;纳米TiO₂;复合涂层

中图分类号:TB332

文献标识码:A

文章编号:1007-9289(2005)05-0031-04

The Study on the Properties of Nylon1010/nano-TiO₂ Coating by Flame Spraying

LI Ya-dong^{1,2}, DU Juan⁴, XIE Bing¹, CAO Shao-kui², WU Zhi-shen³

(1. Chemical Engineering Department of Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002; 2. College of Material Engineering of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052; 3. Laboratory of Materials of Henan University, Kaifeng 475001 4. Zhengzhou College of Animal Husbandry Engineering, Zhengzhou 450008)

Abstract: The mechanical properties and UV resistance of flame sprayed Nylon1010/nano-TiO₂ composite coating were studied. The results showed that when PA1010 was filled with 1.5 % nano-TiO₂, the properties of the coating was best. The coating-substrate adhesion strength was 26.4 MPa. The self-strength of the coating was 73.68 MPa. After 240 hours UV radiating, the self-strength of coating was 69.41 MPa. DSC analysis showed that nano-TiO₂ can increase the crystallization speed of PA1010 coating obviously.

Key words: flame spraying; Nylon 1010; nanometer TiO₂; coatings; mechanical properties UV resistance

0 引 言

纳米TiO₂是20世纪80年代后期问世的,是一种十分重要的无机材料,其独特的紫外线屏蔽作用、光催化作用、杀菌作用及颜色效应等功能,使其一经面世便备受青睐。在防晒、杀菌、废水处理、环保、汽车工业等方面有着广阔的应用前景。目前,关于纳米TiO₂的研究大多以其制备、表征及光催化、光降解及其在聚合物本体材料中的应用研究为

主^[1~7],而关于其在火焰喷涂聚合物涂层领域的应用研究报导很少,文中以纳米TiO₂微粒作为填料,研究其对火焰喷涂尼龙1010涂层的力学性能、耐老化性能及热性能的影响。

1 试验部分

1.1 火焰喷涂尼龙 1010/n-TiO₂涂层材料配方

尼龙 1010 粉末由上海赛璐璐厂生产,纳米TiO₂由舟山明日纳米材料有限公司生产。尼龙 1010 粉末的热分析DSC曲线见图 1,火焰喷涂尼龙 1010/n-TiO₂涂层材料配方见表 1。

1.2 涂层制备

尼龙 1010 粉末过筛(165 μm)、充分干燥备用。对纳米TiO₂(已做过表面处理)进行干燥处理后,与

收稿日期:2005-06-09;修回日期:2005-06-23

基金项目: *河南省自然科学基金资助项目(0311022400);河南省高校青年骨干教师资助计划资助项目(2001);河南省高校杰出人才创新工程资助项目(2003KYCX008);河南省教育厅科技攻关资助项目(2003530293)。

作者简介:李亚东(1963-),女(满),河北玉田人,副教授,博士生。

干燥后的尼龙 1010 进行超声波混合干燥后采用 CMD-PS型火焰喷枪进行喷涂。喷涂前,基体(45#钢)经除油、除锈和砂纸打磨处理,然后预热到 100 左右,基体温度由红外测温仪控制。涂层 90.2~0.35 mm)采用空气自然冷却,置 24 h后进行性能测试。涂层与基体结合强度及涂层自拉伸强度按文献[8,9]测试。涂层老化性能在 UB-1 型紫外光辐照箱内进行。喷涂工艺参数:压缩空气总压力为 0.6~1.2 MPa,乙炔压力为 0.1~0.2 MPa,幕帘与送粉空气压力为 0.4~0.6 MPa,喷涂距离为 120~180 mm。

1.3 性能表征

在 CMI5104 型电子万能实验机上测试涂层与基体的结合强度及涂层的自拉伸强度;热性能在 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪上进行;涂层光学性能在紫外-可见光-近红外分光光度计上进行;应用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层表面形貌及涂层断面形貌。

表 1 火焰喷涂PA1010/n-TiO₂复合涂层材料配方

Table 1 Composition of the nylon 1010/n-TiO₂ coating

材料	序号				
	1	2	3	4	5
PA1010/g	100	100	100	100	100
n-TiO ₂ /g	0	0.5	1.0	1.5	2.0

2 结果与讨论

2.1 火焰喷涂尼龙 1010/n-TiO₂复合涂层与基体的结合强度

涂层与基体的粘附力是判断涂层实用性能的基本指标。粘附力是一种界面作用力^[1]。在涂层的有效期内,涂层必须牢固地附着在基体表面,附着力是判定涂层性能的关键因素。附着力与涂层保护性能关系密切,既涂层附着力高,涂层表面致密,则能有效地起到保护作用。测试结果如表 2 示,纳米TiO₂用量为 0.5%~1.5%时,能明显提高涂层与基体的结合强度(涂层与基体剥离时基本上是完全剥离,即断裂发生在界面)。纳米TiO₂用量为 1.5%时,涂层与基体的结合强度较佳。其机制可能是纳米TiO₂比表面积大并含有大量的极性基团,极性基团之间的相互作用使涂层与基体的结合强度增加。但当纳米TiO₂用量较大时,由于纳米TiO₂的表面能高而难于均匀分散,可能导致纳米TiO₂团聚而造成

应力集中,使涂层强度下降。

表 2 PA1010/n-TiO₂复合涂层经 240 h紫外光老化前后力学性能测试结果

Table 2 Mechanical properties of the nylon 1010/nano-TiO₂ composite coating after 240 h UV radiating

序号	结合强度/MPa	老化前自拉伸强度/MPa	老化后自拉伸强度/MPa
1	17.26	58.96	28.19
2	19.9	70.87	64.21
3	23.6	69.33	63.85
4	26.4	73.68	69.41
5	21.9	67.54	63.22

注:表中每组数据为 5~6 个平行试样的平均值

2.2 火焰喷涂尼龙 1010/n-TiO₂复合涂层自拉伸强度

涂层自拉伸强度是指涂层自身的结合强度,即涂层自身的凝聚力(cohesion)。涂层自身的凝聚力在涂层防护体系中起着重要作用,也是衡量涂层质量的一个重要指标。火焰喷涂尼龙 1010/n-TiO₂复合涂层自拉伸强度测试结果如表 2 示,纳米TiO₂的用量为 1.5%时,涂层自拉伸强度较高,这可能是由于微粒细小的纳米TiO₂在涂层中可能起到成核剂或物理结点的作用,促进了尼龙 1010 大分子的结晶或彼此的缠结,使涂层的凝聚力提高,自拉伸强度增加,但当纳米TiO₂用量较大时,由于纳米TiO₂的表面能高而难于均匀分散,导致纳米TiO₂团聚而造成应力集中,使涂层自拉伸强度下降。这从DSC曲线分析可以看出,当纳米TiO₂用量为 1.5%时,复合涂层的过冷度最小(23.0 °C),说明复合涂层的结晶速率明显提高,纳米TiO₂起到了成核剂的作用。从涂层断面的扫描电镜观察也发现纳米TiO₂在涂层内的分布比较均匀(图 8,9)。

2.3 火焰喷涂尼龙 1010/n-TiO₂复合涂层抗老化性能

火焰喷涂尼龙 1010/n-TiO₂复合涂层经 240 h紫外线照射后的力学性能测试结果见表 2。由测试结果可知,在相同的辐照条件下,纯尼龙 1010 涂层自拉伸强度保持率为 47.82%;而含 0.5%纳米TiO₂的复合涂层自拉伸强度保持率为 90.6%;含 1.0%纳米TiO₂的复合涂层自拉伸强度保持率为 92.1%;含 1.5%纳米TiO₂的复合涂层自拉伸强度保持率为 94.2%;含 2.0%纳米TiO₂的复合涂层自拉伸强度保持率为 93.6%。由此可见,少量纳米TiO₂的加入,不仅能

提高火焰喷涂尼龙 1010 涂层的力学性能, 而且能

显著提高涂层的抗紫外线老化性能。

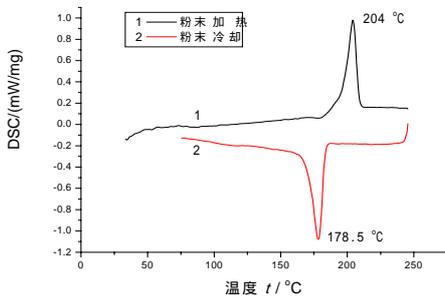


图 1 尼龙 1010 粉末的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curve of PA1010 powder

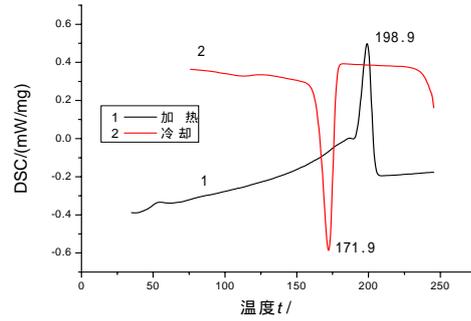


图 2 尼龙 1010 涂层的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of PA1010 coating

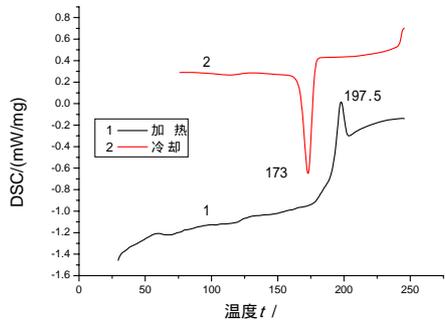


图 3 PA1010/0.5% n-TiO₂涂层的DSC曲线
Fig.3 DSC curve of PA1010/0.5% nano-TiO₂ coating

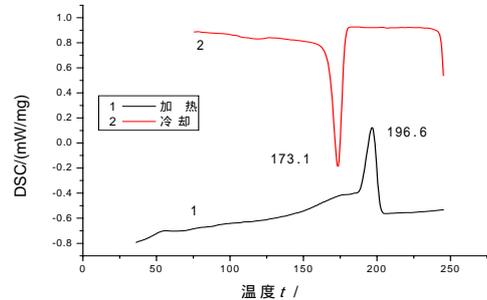


图 4 PA1010/1.0% n-TiO₂涂层DSC曲线
Fig.4 DSC curve of PA1010/1.0% nano-TiO₂ coating

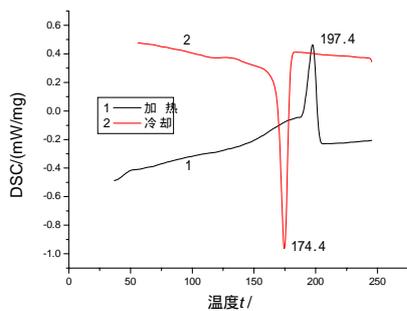


图 5 PA1010/1.5% n-TiO₂涂层DSC曲线
Fig.5 DSC curve of PA1010/1.5% nano-TiO₂ coating

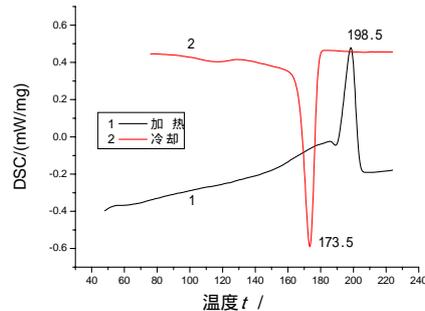


图 6 PA1010/2.0% n-TiO₂涂层DSC曲线
Fig.6 DSC curve of PA1010/2.0% nano-TiO₂ coating



图 7 尼龙 1010 涂层自然表面 SEM 照片
Fig.7 Surface SEM micrograph of PA1010 coating

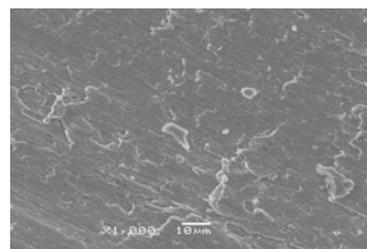


图 8 尼龙 1010 涂层自拉伸断面 SEM 照片
Fig.8 Section SEM micrograph of PA1010 coating

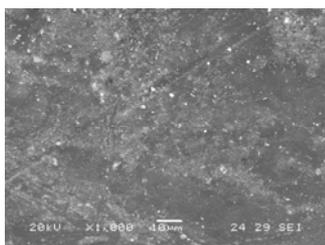


图9 复合涂层表面的SEM照片

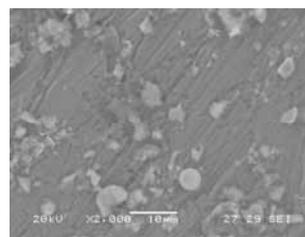
Fig.9 Surface SEM micrograph of PA1010/nano-TiO₂ coating

图10 复合涂层自拉伸断面SEM照片

Fig.10 Section SEM micrograph of PA1010/nano-TiO₂ coating

2.4 n-TiO₂对火焰喷涂尼龙 1010 涂层热性能的影响

过冷度是指聚合物结晶熔融峰温度与其结晶峰温度之差(T_c)。过冷度越小,说明其结晶速率快,材料越容易结晶。因此,在材料成型加工过程中,减小过冷度,有助于缩短成型周期,提高生产效率^[10-12]。

从图 2~6 及可以看出, n-TiO₂能明显改变尼龙 1010 涂层的结晶速率,过冷度明显降低。复合涂层的过冷度分别由纯尼龙 1010 涂层的 27.0 降至 24.1 (0.5% n-TiO₂)、23.5 (1.0% n-TiO₂)、23.0 (1.5% n-TiO₂)和 25.0 (2.0% n-TiO₂)。这说明纳米TiO₂能明显起到成核剂的作用,诱导尼龙大分子结晶,使其结晶能力提高,涂层的结晶速率提高。当纳米TiO₂用量为 1.5%时,涂层过冷度最小,由纯尼龙 1010 涂层的 27.0 降至 23.0,说明其成核作用是非常明显的。这也正好与涂层的力学性能测试结果相吻合。这为纳米材料在火焰喷涂其它聚合物涂层领域的应用提供了试验依据。

3 结 论

(1) 火焰喷涂尼龙 1010/纳米TiO₂复合涂层具有较高的力学性能。当纳米TiO₂含量(质量分数)为 1.5%时,涂层综合性能较好,涂层与基体的结合强度为 26.4 MPa,自拉身强度为 73.68 MPa。

(2) 纳米TiO₂能显著提高火焰喷涂尼龙 1010 涂层的抗老化性能,纳米TiO₂含量(质量分数)为 1.5%时,涂层经 240 h的紫外光辐照后,涂层的自拉伸强度为 69.41 MPa,保持率为 94.2%。

(3) DSC分析结果表明,纳米TiO₂具有明显的成核作用,促进尼龙大分子的结晶。当纳米TiO₂用量为 1.5%时,复合涂层的过冷度最小,由 27.0 降至 23.0。

参考文献:

- [1] 宋玉苏,姚树人. 涂层与基体金属附着力的研究进展 [J]. 材料保护, 1999,32(9):21-22.
- [2] 李亚东,谢冰,闫福丰,等. 火焰喷涂尼龙 1010/纳米 ZnO 复合涂层力学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2004,17(5):31-32.
- [3] 辛柏福,井立强,范乃英,等. TiO₂纳米粒子的制备和表征及光催化活性 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2004,21(2):113-117.
- [4] Pingfeng Fu, Yong Luan, Xuegang Dai. Preparation of TiO₂ photocatalyst anchored on activated carbon fibers and its photodegradation of methylene blue [J]. China Particology, 2004,2(2):76-80.
- [5] 杨露波. 金红石纳米TiO₂在涂料中的应用研究 [J]. 钢铁钒钛, 2003,24(2):52-56.
- [6] 沈国良,宁桂玲. 纳米二氧化钛在功能纤维中的应用 [J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2001, 17(4): 1-4.
- [7] 五三. 纳米TiO₂的制备及其光催化降解甲基蓝的性能 [J]. 长沙大学学报, 2004,18(2):28-31.
- [8] 曾玉燕,沈培康,童叶翔. 纳米二氧化钛粉体的分散研究 [J]. 中山大学学报:自然科学版, 2004, 43(3): 18-20.
- [9] 李亚东,杜庆柏,冯孝中,等. 火焰喷涂尼龙 1010 涂层强度测量方法研究 [J]. 表面技术, 2004, 33(1): 23-24.
- [10] 李亚东,杜庆柏,冯孝中,等. 火焰喷涂尼龙 1010 涂层自拉伸强度测量模具 [J]. 材料保护, 2004, 37(8):51-52.
- [11] 李宏涛,宋晓秋,宁志刚,等. 纳米粒子对 PET 结晶过程的效应 [J]. 吉林工学院学报, 2002,23(6):1-3.
- [12] 艾舒琪,马敬红,梁伯润. 成核剂对尼龙 66 等温结晶行为的影响 [J]. 聚酯工业, 2004,17(2): 34-37.

作者地址:河南郑州市郑州轻工业学院 450002

材料学院 E-mail: lyd8@zzuli.edu.cn

Tel: (0371)3557080 13938213509

