

漆酚甲醛缩聚物/ZnO 复合材料的制备与表征

胡炳环 林金火 徐艳莲

福建师范大学化学与材料学院 福州 350007

摘要:采用漆酚缩甲醛(PUF)与氧化锌(ZnO)制备 PUF/ZnO 复合材料,并用 IR、TEM、DMTA、紫外可见光谱等对其进行表征。红外光谱、紫外可见光谱等测定结果证明漆酚缩甲醛与氧化锌发生了化学反应。PUF/ZnO 复合材料具有较好的耐热性、温度稳定性和抗紫外能力。

关键词:漆酚甲醛缩聚物,氧化锌,复合材料,抗紫外性能

紫外线光稳定剂和受阻胺光稳定剂是提高有机涂层耐候性最重要的方法^[1-2],但以往的防晒剂、抗紫外线添加剂大多是有机物,如二苯甲酮系、苯并三唑系、水杨酸酯系等,有一定的毒性,随着涂层日晒时间的延长,其紫外线屏蔽性能会逐渐降低,最终失效。由于纳米材料科学技术的发展,应用某些有紫外线屏蔽性能的纳米无机粒子作为抗紫外线添加剂,已经成为研究的热点之一^[3-4]。生漆是天然可再生资源,在我国已有数千年的使用历史,它是一种优质天然涂料,具有耐高温、耐磨耗、抗腐蚀等优异性能,但抗紫外性能欠佳^[5]。本文用纳米氧化锌,对已在化工设备的防护中得到广泛应用的漆酚缩甲醛涂料(PUF)进行改性,制备 PUF/ZnO 复合涂料,并对该涂膜进行性能测试。

制备漆酚缩甲醛(PUF),备用。按参考文献[6]的方法制备纳米氧化锌,将 1 mol 的草酸($H_2C_2O_4$)和醋酸锌($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$)置于研钵中,充分研磨 30 分钟,固相产物 70℃ 真空干燥 4h,得到 $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$,后将前驱物置于 460 马弗炉中恒温 2h,即得到纳米氧化锌,备用。PUF 与 ZnO 以不同的比例混合,在一定温度下超声振荡 1-2h,得到产物 PUF/ZnO 复合材料。分别用 PE800 型紫外—可见吸收光谱仪、美国尼高力 360 智能(AVATAR360)型红外光谱仪、日本电子 TEM-100CXII 型透射电镜和美国流变科学仪器公司生产的 DMTA—IV 动态机械热分析仪等对产物进行结构与性能表征。

漆酚缩甲醛聚合物二甲苯稀溶液呈淡黄色,加入不同的氧化锌,经超声振荡后,体系的颜色变深,且随着氧化锌用量的增加(本实验所涉及 ZnO 含量为 1%—5% 质量比),颜色加深更明显,物质之所以呈现不同的颜色是因为其对光选择性吸收的不同,为了了解 ZnO 加入前后体系对紫外—可见光的吸收情况,我们测试了相同浓度的 PUF 和 PUF/ZnO (含 5% ZnO) 复合材料的紫外可见吸收光谱,其结果见图 1。由图 1 可以看出,PUF/ZnO 复合材料无论在紫外区或是可见光区同一波长对应的吸光度值总是 PUF/ZnO 的大于 PUF 的,即 PUF/ZnO 对紫外、可见光的吸收都比 PUF 强,因此 PUF/ZnO 的颜色较 PUF 的深,同时在可见光区,PUF 分子吸收峰在 423.32nm,而 PUF/ ZnO 分子的吸收峰红移到 438.1nm,说明 PUF 与 ZnO

* 国家 863 计划(2003AA333130)资助项目

并不是简单的机械混合，而是发生了一定的化学反应。

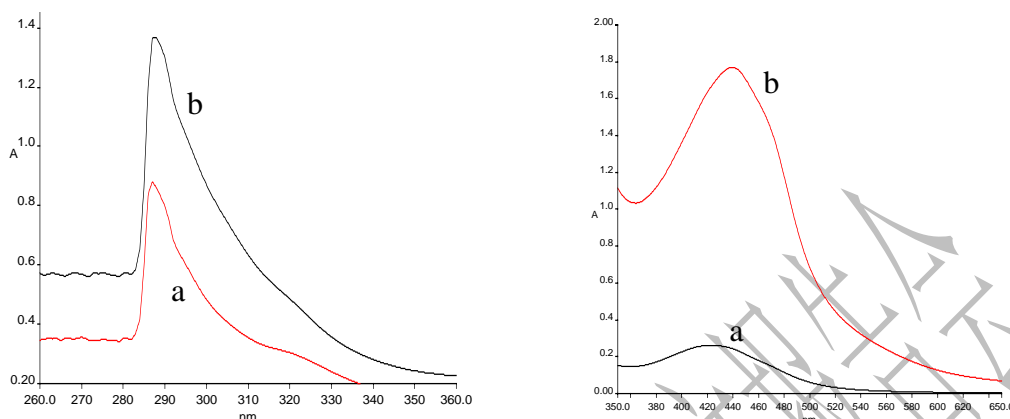


Fig. 1 UV-Vis of PUF and PUF/ZnO(5%ZnO) (a-PUF,b-PUF/ZnO)

PUF 与 PUF/ ZnO 的红外光谱见图 2 ,由图 2 可看出 (1) PUF 在 $3600—3100\text{cm}^{-1}$ 处酚羟基 (O-H) 的伸缩振动吸收峰, 在 PUF/ZnO 上有所减弱, 这可能是由于 PUF 中的酚羟基与 ZnO 反应的结果。(2) PUF 中 $1600-1450\text{cm}^{-1}$ 间 1574.80 峰在 PUF/ZnO 中移到了 1586.43 cm^{-1} , 这是由于漆酚缩甲醛与 ZnO 作用, 使得苯环骨架振动起变化而引起的。(3) PUF 中 $1350-1100\text{ cm}^{-1}$ 一组峰, 在 PUF/ZnO 中有很大的变化, 这是由于 PUF 的羟基与氧化锌结合后使原来 PUF 中的 —OH 面内振动 OH 和 C—O 伸缩振动起变化的缘故。

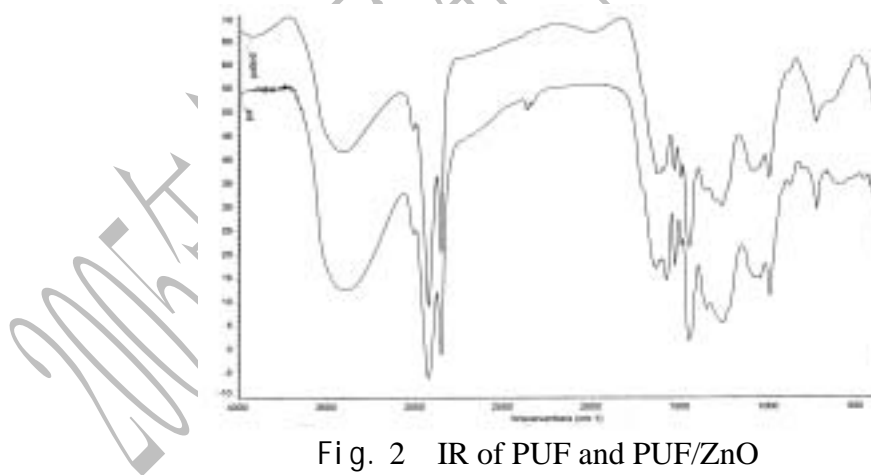


Fig. 2 IR of PUF and PUF/ZnO

氧化锌粉体粒子形状有类球形，球形及规则的六方形^[7]。PUF/ZnO 复合材料用乙酸丁酯稀释并超声振荡后在透射电镜下观察可看到，PUF/ZnO 中的氧化锌粒子呈原来的规则六方形，其粒径小于 100nm，ZnO 在 PUF 基体中基本上达到纳米级分散，氧化锌粒子在与漆酚甲醛缩聚物分子中的功能基 —OH 发生反应后仍以氧化锌粒子形式存在。

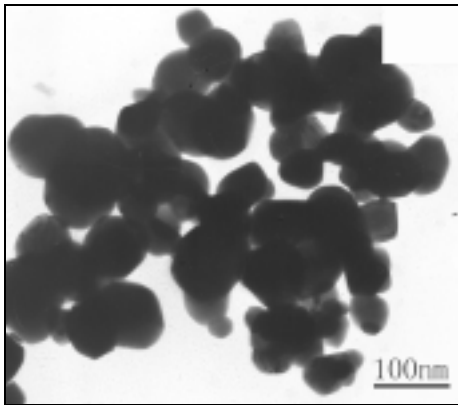


Fig.3 TEM images of PUF/ZnO

图4是 PUF 与 PUF/ZnO 复合材料涂膜的动态粘弹谱图。从内耗与温度 ($\tan \delta - T$) 曲线可观察到, PUF 在 $T=56.8$ 出现转变峰, 而 PUF/ZnO 的转变峰向高温移动 (如图 4(b)中 $T=107.7$), 即玻璃化转变温度升高。PUF/ZnO 的 T_g 温度区域比 PUF 的 T_g 温度区域宽, 说明 PUF 在有 ZnO 存在的条件下交联密度大, 且交联分子链锻松弛过程长。当温度高于 80 时, E_b 恒大于

E_a , PUF/ZnO 复合材料的刚性较大, PUF/ZnO 复合材料在达到一定温度并开始交联后, 模量 E_b 趋于平缓的温度区大, PUF/ZnO 具有很好的温度稳定性。

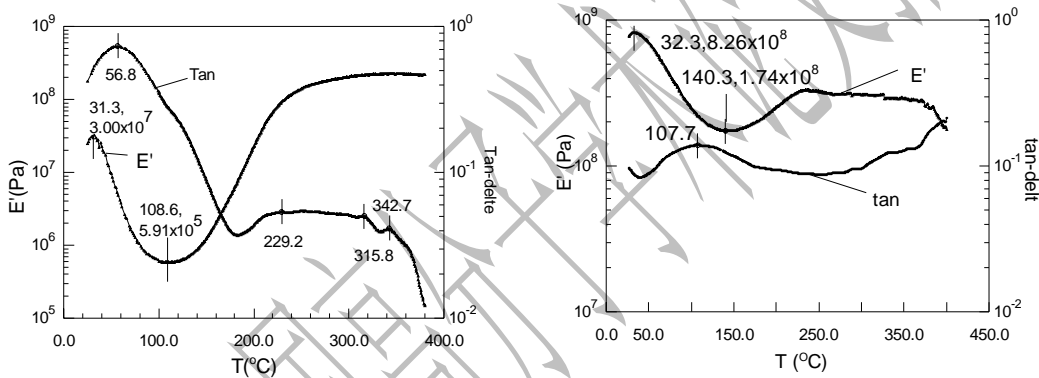


Fig. 4 DMTA of PUF and PUF/ZnO (a-PUF, b-PUF/ZnO)

PUF 和 PUF/ZnO 复合材料分别涂布于马口铁片上自然干燥 48h 后, 置于 30W 253.8nm 紫外灯连续照射 (距离约 20cm), 测定其光泽度变化。两者在 253.8nm 的紫外灯下连续照射近 600h, 其涂膜均未发现粉化、开裂、脱落和起泡等现象, 但其光泽度发生了很大的变化, 实验结果见图 5。

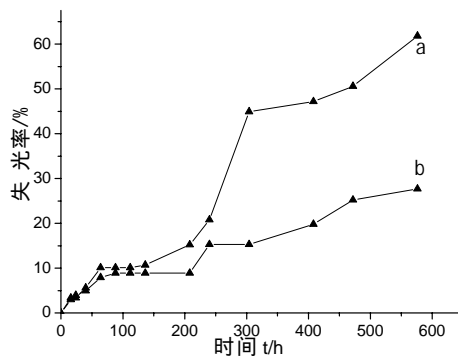


Fig.5 Effect of UV on brightness of a-PUF and b-PUF/ZnO

从图 5 可看出,在相同的紫外线照射时间下,PUF/ZnO 膜的失光率较 PUF 膜小,即 PUF/ZnO 膜具有比 PUF 膜更好的抗紫外能力,这与前面的可见紫外吸收光谱测定结果相一致。

综上所述,利用超声振荡可成功制备 PUF/ZnO 复合材料,该复合材料具有较好的耐热性、温度稳定性和抗紫外能力。

参考文献:

1. Peter A. Callais, Vasanth R. Kamath, James D. Sargent. *Journal of Coating Technology*, 1991, 63(798) : 41
2. G. Haacke, E. Longordo, F. F. Andrawes, B. H. Campbell. *Progress in Organic Coatings*, 1998, 34: 783
3. 陈国新, 赵石林. *化工新型材料* 2003, 31 (1) : 24
4. 刘晓暄, 陈用烈. *高分子通报*, 1999, (4) : 57
5. 陈钦慧, 林金火. *中国生漆*, 2001, 20(2): 1
6. 俞建群, 贾殿增, 郑毓峰等. 纳米氧化镍、氧化锌的合成新方法[J]. *无机化学学报*, 1999 (1) : 95
7. 刘超峰等. *无机材料学报*, 1999, 14 (3)

Preparation and Characterization Of Urushiol-formaldehyde Polymer/Zinc Oxide composite

HU Binghuan, LIN Jinhua, XU Yanlian

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, 350007)

Abstract: In this paper, urushiol-formaldehyde polymer(PUF)/zinc oxide (ZnO) composite was prepared. The structure and properties of urushiol-formaldehyde polymer/zinc oxide composite were characterized by IR, TEM, DMTA and UV-Vis. The PUF/ZnO composite has better thermal stability and ultraviolet resistance than PUF.

Key words: urushiol-formaldehyde polymer, ZnO, composite, ultraviolet resistance