

纳米 TiO_2 改性内墙涂料的光催化降解甲醛研究

材料学 专业

研究生 宋庆功

指导教师 黄婉霞

甲醛为较高毒性的物质，具有强烈的致癌和致畸作用。装饰材料造成的室内甲醛超标问题越来越引起人们的重视。本文在简要叙述了纳米乳胶漆涂料的应用研究现状和纳米 TiO_2 的光催化性能的基础上，提出了利用纳米 TiO_2 改性内墙涂料进行光催化降解甲醛的新思路。系统的研究了纳米粉体的分散，以及纳米粉体的添加量、粒径大小、复合添加等对改性乳胶漆光催化降解甲醛性能的影响，同时进行了纳米粉体加入对乳胶漆耐候性的影响研究。

通过对纳米粉体及其水分散体进行 UV-Vis 光学性能的研究，表明锐钛型纳米 TiO_2 在紫外区具有很好的紫外吸收能力，在可见光区具有很好的漫反射能力。

通过沉降实验和 zeta 电位测定表征纳米 TiO_2 粉体分散性实验，结果表明分散剂 5040 和分散剂六聚偏磷酸钠对纳米 TiO_2 的分散效果比较好。

经过纳米材料改性的内墙乳胶漆，24 个小时以后甲醛的降解率均可达到 40% 以上。乳胶漆的光催化降解甲醛能力并非随锐钛型纳米 TiO_2 添加量的增加而线性提高。实验证明纳米粉体的添加量在 1%—2% 范围之内光催化效果比较好。随着粒径的减小，乳胶漆对甲醛的光催化降解能力有了明显的提高。通过对改性乳胶漆光催化降解甲醛能力的重复性检测表明，乳胶漆的光催化能力具有一定的持久性。

与未改性的乳胶漆的耐候性相比，只添加锐钛型 TiO_2 改性乳胶漆的耐候性得到一定的提高。纳米复合配方的乳胶漆中添加少量的金红石型纳米 TiO_2 后，使得改性后的乳胶漆耐候性得到进一步的提高。表明纳米粉体的加入并没有破坏乳胶漆的耐候性。

关键词：纳米改性乳胶漆 纳米 TiO_2 光催化 甲醛降解

Research of Nano-TiO₂ Modified Interior Building Latex Coating on Photocatalysis Degradation of Formaldehyde

Major: Material

Postgraduate: Qinggong Song Supervisor: Wanxia Huang

Formaldehyde is dangerous substance with high toxicity which can induce cancer and abnormality. People have paid more and more attention to superscale of formaldehyde released by indoor decoration. On the basis of briefly summarizing the research and application present of nano-composite latex coatings and photocatalysis capability of nano-TiO₂, we presented a creative approach of modified interior building latex coatings by applying nano-TiO₂ photocatalysis degradation of formaldehyde. Systematically studied the dispersancy of nano powder and the effect of factors such as nano-material's additive capacity、grain size、compound additive on the behavior of photocatalysis degradation of formaldehyde of interior building coating modified by nano-TiO₂. And the effect of addition of nano-TiO₂ to the weather resistance of modified latex coating was studied.

According to the study on UV-Vis optical property of nano-powder materials we turn out that nano-TiO₂ own higher UV absorbing capability and higher visible light diffuse reflection capability.

According to the study of sedimentation experiments and measure the granularity of dispersoid by Malvern Mastersizer, the results showed that 5040 disperser and (NaPO₃)₆ had a better dispersancy.

The results of photocatalysis degradation of formaldehyde of interior building latex coating modified by nano-TiO₂ were higher than 40 percents in 24 hours. The ability of photocatalysis degradation was not enhanced by the addition of anatase nano-TiO₂. The results showed that there was a better effect when addition of anatase nano-TiO₂ is between 1 percent and 2 percents. As minishing of grain size, the effect

of photocatalysis degradation was improved. By measuring the templates repeatedly, it showed that the effect of photocatalysis degradation has persistence to a certain extent.

Compared with the sample of interior building latex coating, The interior building latex coating modified by anatase nano-TiO₂ showed a certain extent enhancement of weather resistance. The nano-composite latex coating was modified by a few rutile nano-TiO₂, the result showed that the weather resistance of nano-composite latex coating was enhanced evidently. The addition of nano-TiO₂ could not destroy the weather resistance of latex coating.

Key words: nano-modified latex coating; nano-TiO₂; photocatalysis; formaldehyde degradation

第一章 绪论

涂料是一种涂覆在物体表面并能形成牢固附着的连续薄膜的配套性工程材料。涂料应用十分广泛，涉及到日常生活、国民经济和国防建设等方方面面。建筑涂料是一种以装饰功能为主，兼具保护功能、调节建筑物的使用功能以及多种特种功能的饰面材料^[1]。

装饰功能是通过建筑涂料的美化作用来提高建筑物的艺术观感；保护功能是保护建筑物不受环境因素的影响或将影响减至最小；调节建筑物的使用功能是指使用不同的建筑涂料并配以相适应的施工工艺，可使涂料具有不同的性能，并调节建筑物的使用功能，如吸音、防滑、弹性等；所谓特种功能是指一些建筑涂料可以为其使用对象提供特殊的功能，如防霉、杀菌、保温、防火等^[2]。

1.1 建筑涂料现状

建筑涂料作为涂料工业中一大门类，越来越成为代表一个国家国民生活水平的重要标志。近二十年来，国外建筑涂料行业发展迅速，主要集中在美国、日本、西欧及亚太地区，尤其是亚太地区，建筑涂料无论是使用量、产品品种以及研究水平都有了很大的发展。我国建筑涂料在近年来也得到了突飞猛进的高速发展，具备了相当的规模和一定的基础。随着我国经济建设的进一步发展，房地产建筑产业有着令人鼓舞的前景，并为建筑涂料的研究开发和发展提供了社会基础。

目前，国外涂料生产正向规模化、集团化、自动化方向发展，从树脂合成到涂料的制备，采用规模效益，设备先进，自动化高，工艺稳定。涂料制备采用封闭式配料系统和自动输送系统，自动称量，自动调色，自动包装，生产效率高，人均年生产量平均达到 100 吨。

同国外工业发达国家建筑涂料发展水平相比，我国的建筑涂料发展水平还很低。我国的建筑物外墙的饰面材料多还以贴面砖、马赛克为主，外墙涂料的应用不到 10%，还有很大的发展空间。我国建筑涂料占涂料消费总量的 24%，处于较低的水平，建筑涂料人均消费量为 0.5kg，只有发达国家的十几分之一。我国建筑涂料的研制和生产起步较晚，但近 10 年也得到了较大发展。据相关报道，随着经济实力的增强，我国固定资产投资规模越来越大，其中房屋建筑施

工和竣工面积逐年增加,“九五”期间我国房屋建筑竣工面积达到 83.27 亿 m^2 ,年均增长率约 4.6%,年均竣工面积达到 16.65 亿 m^2 ,“十五”期间我国房屋建筑年竣工面积达到 20 亿 m^2 ,可见我们建筑行业对涂料的需求在逐年不断增加。现在建筑涂料年产已达 150 万吨,2005 年中国市场上建筑涂料的产量和产值分别增加 8.8%和 9.3%,产量将达到 200 万吨,预计到 2015 年建筑涂料总量将达到 300 万吨的水平^[3]。

我国建筑涂料的研制起于 60 年代末,已经有 40 多年的历史,但研究进展缓慢。虽然涂料厂家多,但是大部分都是中小型企业,技术力量薄弱,研究开发水平低,导致我国目前涂料产品的档次质量都比较低,产品大多以聚乙烯醇类涂料为主,聚乙烯醇涂料存在质量低、耐久性差、不耐擦洗等缺陷,这些低档涂料将逐步被淘汰。随着中国加入 WTO,中国涂料工业正面临国外诸多大公司的激烈竞争,在巨大市场需求和激烈的国际竞争的推动下,我国建筑涂料行业已经进入快速发展阶段,近几年的年平均增长速度为 7%左右,到 2002 年我国建筑涂料的年产量已达 150 万吨,约占全国涂料总产量的 50%,列世界第三位,仅次于美国和日本。我国建筑涂料的总体技术已达到国际九十年代初的先进水平,研究开发周期大大缩短,竞争能力不断增强,已发展成初具规模的产业之一^[4],象目前很大一部分高档涂料依赖进口的状况将逐步被改善。

1.2 建筑涂料的发展方向

国际环境保护法颁布后,发达国家先后提出了发展涂料工业的三大前提和四大原则,即无公害、省资源、省能源三个前提和经济、效率、生态、能源四原则^[5]。基于此,国外建筑涂料的发展向着低 VOC(挥发性有机化合物)涂料方向发展,即向着水性涂料、高固体份涂料、粉末涂料和辐射固化涂料的方向发展;向着高装饰性、高耐久性、高抗污染性等高性能和功能复合化的方向发展;向着省资源、省能源、无公害、无毒的方向发展;向着多品种、多功能、多样化且施工简便的方向发展。虽然我国建筑涂料的总体发展水平比较低,但是发展方向同国外一致。

1.2.1 向低 VOC 方向发展

世界环保的要求和呼声使涂料的开发研究朝着低污染环保型的方向深化,

关于 VOC 对大气环境造成的严重污染体现在两个方面,一方面,VOC 中的有些物质对人体和环境造成直接危害,如损害人体的视觉和听觉等感官系统,刺激人体咽部和肺部,另一方面,VOC 还对大气环境造成更严重的间接危害,如在地表层产生危害植物和人类的臭氧,同时破坏高空保护地球的臭氧层。为此各国政府都相继制定了有关法规,对建筑涂料的有机挥发物含量做出了更为明确的限制。如美国对涂料中 VOC 含量从 100g/L 限定到 50g/L;日本和欧美国家也都在环保法规上对 VOC 含量做出了限定标准。减少 VOC 的含量已经成为国外建筑涂料发展的总趋势^[6-8]。我国也在 2001 年提出了限制涂料产品 VOC 含量的国家标准(200g/L)。因此,如何减少 VOC 的含量,是国内外建筑涂料发展的总趋势。目前关于这方面的研究主要体现在以下几个方向上:

(1) 高固体份涂料

高固体份涂料即固体份含量特别高的涂料,其涂装时溶剂的排放量大大减少,在保护生态环境方面的优势使其为涂料工业发展的方向之一,也成为建筑涂料的重要发展方向。开发高固体份涂料主要是在保证涂料所需性能要求前提下,降低分子量,使分子量窄分布,以降低树脂的粘度,从而减少施工时溶剂的用量。最近 Dupont 公司开发的基团转移聚合方法,开辟了制取新型高固体份涂料的新途径,这种方法可以有效地控制分子量和分子量分布及聚合物的系列分布,得到高固体份的涂料,涂装膜丰满。目前研究开发重点是低温或常温固化型和官能团反应型,固化快,且耐酸碱、耐擦伤性好的高固体份涂料。另外,在液晶基团中掺入涂料,可以降低 VOC 含量,使高固体份醇酸涂料具有较低的粘度和较短的触干时间,并生成硬、韧兼备的涂膜,也是很有前景的研究开发方向。

(2) 水性涂料

进入 21 世纪,环境保护愈来愈受到世人的关注。溶剂型涂料含有大量的挥发性有机溶剂(VOC)。在使用过程中排入大气,不仅破坏环境,危害人们健康,同时也浪费资源,浪费能源。因而各国都以法规的形式限制 VOC 的排放,如美国的 66 法规、1990 年的“联邦空气净化法”、1994 年的“欧盟指令”。我国政府也于 1989 年 12 月颁布了环境保护法以及最近我国的“绿色”标志颁发现定等,这些都是在限制 VOC 的排放。所以不排放 VOC 或排放量严格限制在规定以下的涂料可称为“环保涂料”,市场也称为“绿色涂料”。目前,一般将水性涂

料、粉末涂料、高固体分涂料及辐射固化涂料称为环保涂料。

水性涂料是以水溶性树脂或不同类型的分散树脂为基料的涂料，因而也常称为水基涂料。水性涂料的基本组成为：不同形式的水性树脂、颜料及填料和有关助剂。在施工应用过程中以水做稀释剂。

有机溶剂对于人体来说都是毒性物质。有机溶剂接触人的皮肤会脱去皮肤表面的油脂，使皮肤失去保护层，导致皮肤在接触空气中含有化学毒性物质、细菌、真菌后，皮肤产生发红、皮疹，甚至皮炎等现象。有些有机溶剂，当人吸入后，还会对人体的循环系统、中枢神经系统、肺、肝等产生影响。总之，人类和各种动物对同样的有机溶剂会产生不同的反应和不同程度的伤害。从卫生学的观点上看，降低涂料中的有机溶剂的用量以及尽可能取代它们，肯定是有利的。从生态学的角度看，烟雾的形成和森林的死亡都与有机溶剂有关。

随着世界经济的发展，全世界每年向大气排放的挥发性有机溶剂也日益增加，目前已达到 20Mt / a 的规模。这些排放物不仅污染了环境，影响了人体健康，而且破坏了生态平衡，导致温室效应、危害人类的生存。因此，控制 VOC 的排放，已成为世界性的环保课题。最近几年，随着环保呼声愈来愈高，对 VOC 向大气的排放量限制越来越严格，加之对地球有限资源、有限能源的重视，使得水性涂料在全球涂料市场成为持续热点。其中乳胶漆的表现最为耀眼。据 Howard J 预计^[9]，到 2010 年水性涂料将占据工业涂料的 40%，较 2000 年增加 42.8%，而传统的溶剂型涂料却从 2000 年的 30.5% 降到 7.0%。应当进一步地认识，这些变化绝对不仅仅是单纯的数量变化，而是质量、工艺、技术的全面提高的结果，因而为工业水性涂料的进一步发展奠定了可靠的理论基础及实践基础。

建筑涂料历来占涂料总量的大份额。2000 年涂料总产量约 2Mt，其中建筑涂料占 0.95Mt，而水性涂料在其中占绝对优势。就目前水性建筑涂料而言，一些低档次的 106 涂料还占有相当大的份额，不过这种局面必然会随着经济的迅速发展而改变，必然会被适当档次的乳胶涂料所代替。

综上所述，随着国际范围内的能源紧张和环境保护法进一步苛刻要求，VOC 排放将进一步受到限制。例如，北美实施了 VOC 排放总量的限制，并制订了对待特定溶剂(如二甲苯、甲苯、甲基异丁基酮、苯乙酮)停止使用的消减计划。在这样一个特定的历史条件下，水性涂料不仅制造过程不使用溶剂、施工过程

不排放有机溶剂而且完全符合国际流行的四E原则(经济、环保、高效、性能卓越),因而水性涂料的发展,呈现了极为良好的前景,有相当大的程度上水性涂料及其他环保型涂料的发展,已成为历史的必然^[10-11]。

(3) 粉末涂料^[12]

粉末涂料是无溶剂固体粉末状涂料,将固体树脂粉碎成粉状,与颜料、填料、助剂一起混合均匀,热熔融后经挤出机挤出再粉碎过筛使细度达到预期要求。由于无溶剂污染,100%成膜,涂膜具有优良的机械性能和耐腐蚀性能,成为建筑涂料发展的方向之一。粉末建筑涂料主要是用于门窗、围墙和电杆、护栏等装饰装修材料以及建筑用管材的涂装。在美国粉末涂料已在建筑中应用,在英国兼具防腐蚀性和耐候性的聚脂/聚氨酯系粉末涂料已开始室内外广泛使用。建筑行业用粉末涂料今后将向下列几个方向发展:新型的粉末涂料研究开发;低温固化和快速固化粉末涂料;外观装饰性好的粉末涂料;薄层粉末涂料;扩大对不同底材品种(玻璃、陶瓷、塑料、木材)的适应性的粉末涂料;适用于高层建筑、大桥、高速公路等领域的氟树脂粉末涂料。另外,还有低光泽粉末涂料、透明粉末涂料、预涂型粉末涂料等有前途的涂料。

(4) 辐射固化涂料

辐射固化涂料是以不饱和树脂和不饱和单体为基料引入引发剂,以阳光、紫外光或电子束固化的一类涂料。由于这类涂料无溶剂、污染少、省资源、常温固化,成为建筑涂料发展方向之一。目前用于建筑行业的有:不饱和聚酯、聚酯丙烯酸、环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯等自由基光固化或紫外光固化涂料。目前开发的主要方向是低成本的新型光固化涂料。

1.2.2. 向功能复合化方向发展

功能性建筑涂料由于不仅有保护和装饰建筑物的功能,而且具有其它方面的特殊功能,也成为国外建筑涂料发展的重要方向。随着高分子科学等其它与涂料相关的基础科学的重大突破和高新技术的进步,不久的将来,功能性建筑涂料在现有基础上将会有更新的飞跃。目前,研究开发的主要技术方向是高装饰性、高功能复合化的建筑涂料以及能赋予涂料特殊功能的高效功能性新型涂料用树脂和添加剂的研究^[13]。

抗菌功能。抑制细菌增长和发育的性能称为抗菌,杀死细菌或接近无菌状

态的功能称为杀菌。抗菌材料可分为天然系、有机系、无机系。其中有机抗菌材料对人体有一定损害且抗菌有效期短，主要用于使用温度较低的场合。天然系抗菌材料也多属有机类。近些年，国内外研究较多的无机抗菌材料耐高温性能强，具有广谱的抗菌作用，应用前景广阔。无机抗菌材料可归纳为：光催化抗菌材料、含金属离子的抗菌材料、金属氧化物抗菌材料以及稀土激活保健抗菌材料等^[14]。

释放负离子。现代环境卫生学的调查研究表明，空气负离子对人体健康有利，能够起到镇静、催眠、镇痛、降低血压等作用。近年来国外有关专家提出，常规设计的空调系统不能保证被调节房间的空气中具有足够数量的负离子；甚至在超净工作间，虽然恒温、恒湿、清洁，换气量也足够，但是人们还是常常感到头昏脑胀、容易疲倦、胸闷气郁，毫无舒适感，认为这是由于这类房间缺少空气负离子所致^[15-16]。

空气净化功能。人类有 70% 的病症与室内环境有关，而室内的污染主要是甲醛超标造成的污染。甲醛为较高毒性的物品，长期接触甲醛会导致慢性呼吸道疾病、癌症、白血病等多种病症。通过在涂料中添加具有光催化功能的纳米材料，使其具有分解空气中甲醛等有害气体，净化室内环境功能。此类涂料的应用将大大缓解环境污染问题，也为室内环境的健康化创造了良好的基础。

1.2.3 向高性能、高档次发展

随着现代高层建筑的兴起、对建筑涂料的耐候性要求越来越高，高耐候性涂料树脂的研究开发成为当今世界尤其是发达国家涂料研究的活跃领域。目前，最活跃的领域是含氟树脂和有机硅改性树脂的研究。其中，有机硅改性丙烯酸树脂涂料的研究由于其耐候性可以与含氟树脂涂料相媲美，耐污染性优于氟树脂涂料，成本只有氟树脂涂料的 1/3，将是今后超耐候涂料的发展方向。

另外，随着纳米科学与技术的迅猛发展，纳米化乳液、纳米化颜填料的开发和应用为今后高性能涂料的发展开创了新途径。

1.3 纳米复合建筑涂料研究概述

纳米材料是指晶粒尺寸为纳米级(10^{-9} m)的超细材料，它的微粒尺寸大于原子簇，小于通常的微粒，一般为 1—100nm。它包括体积分数近似相等的两个部

分，一是直径为几个或几十个纳米的粒子，二是粒子间的界面。前者具有长程有序的晶状结构，后者是既没有长程有序也没有短程无序的无序结构。纳米材料因其独到的性能如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和一些奇异的光、电、磁等性质可以使涂层的光学性能、磁性能、电性能、力学性能得到大提高，因而纳米涂料的研究将成为涂料研究的一个重点。

1.3.1 纳米涂料的定义

纳米涂料必须满足两个条件^[17]：①至少有一相尺寸在 1—100nm；②因为纳米相的存在而使涂料的性能有明显提高或有新功能。科学地讲，纳米涂料应称为纳米复合涂料，因为涂料本身就是复合材料的一种，或者称为纳米改性涂料。广义上说，纳米涂料还包括材料中含有纳米晶相的金属纳米涂层材料和经纳米粒子之间的熔融、烧结复合得到的无机纳米涂层材料。

有关纳米涂料的定义和叫法需要进一步指出的是：①并不是用了纳米材料的涂料都是纳米涂料；②并不是性能很好就是纳米涂料；③纳米复合涂料的叫法更科学，但作为习惯，叫纳米涂料也未尝不可。

1.3.2 纳米改性建筑涂料研究的现状

纳米材料在涂料中的应用研究，美国、日本和西欧等国家和地区走在世界的前列，个别领域目前已进入产业化应用的阶段。Nanophase Technologies 公司、Alktair Technologies 公司、TRITON SYSTEMS 公司、SDCCOHTING 公司、TNM 公司、Foster Products 公司、Elementis 公司等已经有商业应用的纳米复合涂料产品问世^[18]。

美日等国的纳米涂料的研究主要集中在高性能环保汽车漆、船舶保护用漆和特殊功能涂料方面，如隔热透明涂料、耐磨蚀涂料、高耐磨涂料等。在建筑涂料方面，欧美等比较重视环境保护的国家的研究应用水平也很高。据悉，在德国，纳米大气净化涂料已广泛应用于建筑内外墙、桥梁和公路等方面。日本某公司开发的一种透明耐磨的瓷砖表面用纳米透明涂料已开始应用于厨房、厕所等场所；石原产业（株）开发的纳米二氧化钛光催化涂料已经实现了商业化生产，如水分散涂料 STS 系列、涂料 STK 系列^[19]。韩国的 ANP 公司也已经开发成功了多功能的纳米乳胶漆^[20]。俄罗斯电化学研究所研制出性能优异的含纳米

银的涂料可在很短时间内杀死大肠杆菌、沙门氏杆菌、葡萄球菌、部分感冒病毒等，且杀菌特性可保持 8 个月^[21]。

国内纳米涂料的应用研究与国外相比还有一定差距，目前主要进行一些基础研究，真正产业化的不多。基础研究主要围绕在纳米级材料应用在涂料体系的一系列性能变化，尤其是涂膜的吸光性、耐老化性、防粘污性等和纳米级材料光催化净化大气环保涂料的研制工作等。而工业用涂料、特种功能性涂料的研发落后于发达国家。纳米涂料有许多种类，性能也有许多不同之处，专家建议今后涂料的发展应在耐候性方面和光催化降解甲醛等室内有害气体方面重点突破：一些纳米粒子对于紫外线有较强的吸收能力，据此，将纳米 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnO 等颗粒填充于涂料中，可显著提高涂料的紫外线吸收性，从而提高户外用涂料的耐候性。如提高外墙建筑涂料的耐候性和汽车面漆、桥梁涂料、塑料涂料、木器涂料等的耐老化性，可使涂层的寿命提高 50% 甚至 100% 以上。对于利用纳米涂料的光催化降解甲醛功能，目前的研究多局限在实验室内，距离产业化还有一大段路要走。

2002 年中科院、浙江大学和浙江省企业共同开发了纳米材料改性的外墙乳胶漆，已通过鉴定并投入生产，使浙江省纳米材料首次实现了产业化，该涂料耐老化性强、抗粘污性好、耐洗刷性强、抗紫外线保色性强，技术达到国内先进水平^[22]。

据报道，国内一些开发机构和企业已经推出了一些纳米建筑涂料产品。如北京纳美公司新近推出一系列纳米改性抗菌及防水建筑涂料；北京工业大学环境与能源工程学院与北京紫外光云科技有限公司新近研究成功一种纳米光催化建筑涂料；江苏大象东亚集团开发成功的纳米负离子内墙乳胶漆、纳米多元抗菌内墙乳胶漆；上海天邦纳米材料有限公司开发的内墙纳米涂料；广州高科力新材料有限公司生产的纳米内外墙乳胶漆；宁波市戈得纳米涂料有限公司研发的 GD-902 外墙纳米乳胶漆；诺米亚公司开发成功 NOMIA 系列高耐候性纳米涂料；北京首创纳米材料公司新近推出 SC-05 超耐候外墙乳胶漆；北新集团建材股份有限公司北京涂料分公司与一些研究院和高校合作推出的新型绿色抗菌环保涂料；上海湿克威建筑防水材料有限公司开发的水性纳米氟碳涂料；广东星冠公司研制开发的高效能纳米水性涂料耐候性、耐洗刷性强，同时具有负离子释放和抑菌防霉等功能；南京浦津科技有限公司日前引进德国最新技术，开发成功

并生产出的纳米系列涂料，包括通用型内外墙环保乳胶漆、纳米改性内外墙功能性乳胶漆和特种涂料三大系列产品^[23]。

纳米涂料在我国已经有一些应用实例。

2000 年北京二、三环路桥梁建筑外立面的重新粉刷，部分采用了经过纳米技术处理的建筑材料。它能吸收紫外线，并且性质稳定，在风吹日晒的外界环境下，能使用 10 年以上。

在北京国防科技大学的安居工程上，采用了市场上最新的纳米改性涂料，这种纳米涂料是新型绿色环保产品，在高档乳胶漆性能的基础上，提高了乳胶漆的耐污染性、耐候性和防水性；大大延长了建筑外墙的使用寿命，长久保持建筑外墙的美观、洁净和艳丽的色彩。这次使用的纳米涂料是北京纳美科技发展有限公司最新研制推出的“纳美”牌防水耐污染高耐候外墙涂料，已涂刷将近 2 万多平方米。北京市建材科研院纳米项目组(北京纳美科技发展有限公司纳米转化平台)从 1997 年开始应用纳米材料高科技改造传统涂料产品，在中科院有关纳米专家及北京的高校支持下，取得了一些产业化成果。目前，采用纳米技术改性的水性涂料已开始在北四环路、建中苑等新建工程使用。北京申报奥运会示范工程已经开始使用纳米涂料，作为申奥样板工程的首都体育馆几乎被“纳米化”：使用了纳米材料的防水吸声板，水和油都不沾表面，可防变形；训练馆的内墙使用了纳米涂料，能抗菌、抗污染和自洁净；走廊表面用了纳米涂料，水过地板不湿。由色彩艳丽、性能优越的纳米涂料修葺一新的首都体育馆受到了验收组的一致好评。

宁波华夏涂料发展有限公司开发的华夏牌纳米 SiO_2 改性建筑涂料已成功地应用于镇海邮电大楼、宁海工商大楼、杭州 2000 西湖博览会形象工程等场所。

1.3.3 纳米材料在建筑涂料中的作用

纳米材料在涂料中的应用可以起到两个用途^[24]：提升传统涂料的性能；制备新的功能性纳米涂料。

(1) 传统涂料性能的改善

a. 施工性能的改善。利用粒径对流变性的影响，如纳米 SiO_2 用于建筑涂料，防止涂料流挂；

b. 耐候性的改善。利用纳米粒子对紫外线的吸收性，如纳米 TiO_2 、 SiO_2 应

用,可制得耐候性建筑外墙涂料、汽车面漆;

c. 力学性能的改善。利用纳米粒子与树脂之间强大的界面结合力,可以提高涂层的强度、硬度、耐磨性、耐刮伤性等^[25]。

(2) 功能性纳米涂料的制备

a. 军事隐身涂料;

b. 静电屏蔽涂料;

c. 隔热涂料;

d. 纳米抗菌涂料;

e. 纳米界面涂料;

f. 纳米自修补涂料;

g. 大气净化涂料;

h. 其它功能性纳米涂料(高介电绝缘涂料、磁性涂料、红外隐身涂料、具有随角异色性的豪华轿车面漆等)^[26-27]。

具体到建筑涂料来说,纳米材料的引入主要作用如下^[28-29]:

(1) 提高建筑涂料的耐候性

紫外线是一种波长比可见光短的电磁波,其波长介于 200~400nm 之间。紫外线的能量很高,足以破坏高分子之间的化学键,是导致涂料老化的直接原因。

实验研究证明,纳米 TiO_2 等纳米材料能够屏蔽日光中的紫外线,将经过处理的这类纳米材料用于涂料中,可有效保护涂料中的乳液分子免受紫外线的侵害,保持坚固耐久。同时,纳米材料还能提高涂料的漆膜硬度、贮存稳定性和触变性等,从而对涂料整体耐候性的提高产生积极的意义。

(2) 提高建筑涂料的保色性

建筑涂料具有很强的装饰性,以体现建筑物的美感。这离不开涂料的色彩核心——色浆。色浆分为有机和无机两种,无机色浆主要从矿石中提取,但是色彩品种少,颜色不丰富,而且很可能含有重金属离子,会造成环境污染。有机颜料色浆具有丰富的色彩、广泛的用途,是外墙建筑色彩的首选产品,但是有机颜料色浆耐候性差,容易褪色,因此提高有机颜料色浆的耐候性成为众多色浆生产企业的当务之急。利用纳米材料对紫外线的屏蔽作用,在有机颜料色浆中加入纳米光稳定剂,可有效保护色浆分子,同时不改变色浆颜色,展现生动鲜活的色彩。让涂料不再是白色一统天下,彻底改变人们对涂料的印象,充

分发挥涂料的创意感。

(3) 提高建筑涂料的耐沾污性和防水性

在自然状态下,雨水是污染建筑物外墙的原因之一。由于城市大气的污染,雨水中常带有大量的尘埃、酸性氧化物等有害物质,侵蚀建筑物表面,引起老化、褪色。采用纳米技术制成纳米界面涂料,在光的照射下可引起纳米材料表面形成既疏水又避油的超双疏性二元协同界面结构,将其涂覆在建筑物表面,任何油质、水、灰尘等都不会存留于其上,可达到自清洁和防雾等效果,这种性能应用于建筑涂料中对提高涂料的耐沾污性具有极大的作用。据资料介绍^[30],某公司采用生物仿生技术成功制备出纳米建筑涂料,涂膜具有荷叶效应,水在涂膜表面形成小的水珠,并迅速流下,这样水中的杂质不会沾到涂料的表面,也就减少了污水对涂料的污染,提高了该建筑涂料的耐沾污性。

(4) 提高建筑涂料的耐洗刷性能

耐洗刷性能是建筑涂料重要的检测项目之一,也是广大消费者比较关心的一个问题。应用了纳米材料改性的建筑涂料,由于提高了涂膜的硬度、拉伸强度以及耐水性和耐沾污性,因此具有很高的耐洗刷次数,可用水擦洗沾污的涂膜表面。

(5) 使建筑涂料具有抗菌的新功能

纳米材料具有很高的光催化性能,使用经过特殊表面处理的纳米材料与纯丙树脂配制成的涂料,能够杀灭大肠杆菌、金黄色葡萄球菌以及白色念珠菌,24小时杀抑菌率为99.99%,从而净化室内空气、抗菌时间可保持5年之久^[31]。经过验证,这种抗菌涂料属于实际无毒级,因此,可以说这种新型纳米抗菌涂料是安全可靠的。在人们普遍加强对居住环境关注的今天,这种涂料的问世无疑是非常及时的。

(6) 使建筑涂料具有大气净化功能

由燃料燃烧所引起的 NO_x 、 SO_2 、 CO_2 等大气污染已越来越严重。这些污染可引起酸雨、臭氧层破坏、温室效应、光化学烟雾等,从而破坏地球生态环境和危害人体健康及动植物生长发育。此外,近年来,随着室内装潢涂料油漆用量的增加,室内空气污染问题已越来越受到人们的重视。调查表明,新装修的房间内空气中有机物浓度高于室外,甚至高于工业区。目前已从空气中鉴定出几百种有机物质,其中许多物质对人体有害,甚至有些是致癌物。因此,如能

找到一种在环境中净化这些有害气体的简单、易行、廉价的方法，无疑将大大改善现有的空气环境质量。

大气污染物随风飘移，而阳光无处不在。因此，借助太阳能这种最洁净的能源来净化大气中的 NO_x 、甲醛、甲苯等污染物无疑具有诱人的前景，为此，人们进行了各种光催化研究，开发了多种光催化材料； TiO_2 由于其极高的光催化活性和超强的着色力及遮盖力，一直在化工催化及涂料行业中扮演着重要角色。

纳米 TiO_2 粉体的光催化特性，使建筑涂料具备大气净化功能。采用光催化氧化技术能在室温下利用空气中的水蒸气和氧气去除空气中的污染物，例如，氮氧化物、硫化物、甲醛等有害气体。与需要在较高温度下才能进行，且操作步骤复杂的其他多相催化氧化法比较，光催化氧化技术具有显著的优越性。纳米 TiO_2 光催化剂的使用大大提高了空气净化的效率^[32]。

利用纳米技术治理有害气体主要体现在如下几个方面。

- ①利用纳米材料所具有的催化活性，一方面，催化降解气体中的污染物；另一方面，提高燃料的燃烧效率，从而减少废气的排放；
- ②利用纳米材料(颗粒、介孔固体等)的巨大比表面而具有的优良吸附性来吸附分离气体中的有害成分。
- ③利用纳米材料或结构的特性，开发新的清洁能源，从源头上消除由于现行能源燃烧时产生的废气污染^[33]。

1.3.4 当前纳米改性涂料研究中存在的问题

纳米材料在建筑涂料中的应用为我国建筑涂料发展提供了一个赶超世界先进水平的机遇，但是就纳米材料在涂料中的应用而言，目前仍处在初级阶段，有很多关键问题有待深入探讨，总的来说纳米改性涂料存在以下难点：

(1) 纳米材料在涂料中的稳定分散问题。纳米粒子因其特殊的表面结构(缺少邻近配位原子)引起的表面作用使他们很容易通过吸附而团聚在一起，形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体，纳米粒子相互团聚作用可以归结为下列几种因素作用的总和：纳米粒子间氢键、静电作用、量子隧道效应、电荷转换和界面原子的局部耦合、巨大的比表面积。在溶液中将团聚体有效地进行分散成纳米级粒子是非常困难的，目前分散纳米粒子的方法有电化学方法、化

学分散法和物理分散法。电化学法是通过调节 pH 值使之与等电点时的 pH 值相差最大时,可增大纳米粒子的稳定性,该方法适用于纳米粒子在水中的分散。化学分散法即对纳米粒子进行表面修饰和包覆改性,包覆后的小粒子可以消除粒子表面的带电效应,防止团聚,以此来改善纳米粒子的分散性^[34]。物理分散法包括使用高速剪切分散机、三辊机和研磨机的研磨分散、球磨机的球磨分散、超声波分散等^[35]。由于纳米材料的特性,即使利用砂磨、高速搅拌等方法使纳米粒子分散在涂料中,也可能再次团聚,从而失去纳米材料应有的作用,因此纳米材料在涂料中的稳定性也是非常重要的问题。近来有人提出采用流变仪测定分散体系的触变性,因为触变性是溶液微观结构的反应,当溶液的微观粒子构成相对不变时,溶液的触变性大小基本不变,如果测得体系的触变性基本不变,则认为纳米材料在涂料中基本达到了纳米级分散。总之,寻找合适的分散剂来分散纳米材料并采用合适的稳定剂将良好分散的纳米材料稳定在纳米粒子水平,是纳米技术在涂料中获得广泛应用必须解决的关键问题。

(2) 纳米材料添加到涂料中应有一定的加入量,加入量不足时,起不到预期的效果,加入量过多时,增加了成本,同时使涂料的质量也下降,因此配方研究也是纳米材料在涂料中应用必须解决的问题。

(3) 必须开展纳米涂料施工工艺的研究。纳米材料具有一系列特殊的性质,传统的施工方法并不完全适用于纳米丝状材料或纳米层状材料改性的涂料的施工,对于纳米薄膜涂层,纳米材料的施工过程实际就是材料的制造过程,其工艺对材料的形成具有重大的影响^[36]。

1.4 甲醛的来源、危害及治理

1.4.1 甲醛的来源及危害

甲醛为较高毒性的物质,在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位。甲醛已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质,是公认的变态反应源,也是潜在的强致突变物之一。研究表明,甲醛具有强烈的致癌和促癌作用。甲醛对人体健康的影响主要表现在嗅觉异常、刺激、过敏、肺功能异常、肝功能异常和免疫功能异常等方面。其浓度在每立方米空气中达到 $0.06-0.07\text{mg}/\text{m}^3$ 时,儿童就会发生轻微气喘。当室内空气中甲醛含量为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 时,就有异味和不适感;达到 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 时,可刺激眼睛,引起流泪;达到 $0.6\text{mg}/\text{m}^3$,可引起

咽喉不适或疼痛。浓度更高时，可引起恶心呕吐，咳嗽胸闷，气喘甚至肺水肿；达到 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 时，会立即致人死亡。

长期接触低剂量甲醛可引起慢性呼吸道疾病，引起鼻咽癌、结肠癌、脑瘤、月经紊乱、细胞核的基因突变，DNA 单链内交连和 DNA 与蛋白质交连及抑制 DNA 损伤的修复、妊娠综合症、引起新生儿染色体异常、白血病，引起青少年记忆力和智力下降。目前因为甲醛等污染导致白血病、癌症等各类疾病的患者越来越多。一项调查表明，目前 80% 左右的白血病患者跟室内环境污染有关。

在所有接触者中，儿童和孕妇对甲醛尤为敏感，危害也就更大。

据相关资料统计显示：人类有 70% 的病症与室内环境有关，我国每年有 12 万人死于室内污染，90% 以上的幼儿白血病患者都是住进新装修房一年内患病的。室内的污染主要是甲醛超标造成的污染。甲醛的室内污染主要来源于室内装饰材料，如以脲醛树脂为胶粘剂的各种人造地板(胶合板、纤维板、刨花板等)，还有部分来自日常生活用品，如部分清洁剂、油墨及纺织纤维等。甲醛潜伏期长，人造板材释放期为 3—5 年，由甲醛引起的职业性哮喘，其潜伏期可长达数周到数年。1981 年美国国家职业安全与卫生研究所将甲醛作为可疑致癌物，多种动物表明甲醛具有明确的致癌性^[37]。

房屋装修以后，室内受到甲醛污染使人体产生的症状有：

1. 屋子里长时间充满刺激性的气味；
2. 人体免疫力下降，经常容易感冒；
3. 不吸烟而感到嗓子不适、呼吸不畅；
4. 有群发性的皮肤过敏现象；
5. 家人共有一种现象的疾病，离家后症状却明显好转；
6. 新婚夫妇长期不孕查不出原因，孕妇正常怀孕婴儿畸形；
7. 妇女月经紊乱，出现失眠、头晕、疲倦；
8. 小孩注意力不集中，记忆力下降。

甲醛在人体内可转变为甲醇，故可引起较弱的麻醉作用，对视神经有影响。甲醛可以引起中枢神经系统、体内酶活性的改变以及内分泌、免疫系统的改变，高浓度的甲醛对于神经系统、免疫系统、肝脏都有毒害，刺激眼结膜、呼吸道粘膜而产生流泪、流涕、引起结膜炎、咽喉炎、哮喘、支气管炎和变态反应性疾病。

1.4.2 甲醛的治理方法

甲醛的一般治理方法有

①通风换气式分化法

常开窗通风或安装通风换气机,这种方法最为简单有效且经济,但主要用于污染程度较轻的场合,对中度以上的室内污染无法起到净化作用。

②物理吸附技术

各种空气净化器主要利用活性炭的强吸附性吸附甲醛等污染物。这种方法简单易推广,但吸附剂需定期更换。

③材料封闭技术

某些特种涂料,可用于涂刷家具及人造板材的表面,封闭甲醛气体,减少其释放量。

④利用纳米半导体光催化剂来降解甲醛。具有降解能力的有 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、 CeO_2 等。其中纳米 TiO_2 因其优越的性能越来越受到重视。下面的章节中将给以专门叙述。

1.5 纳米 TiO_2 在光催化方面的应用

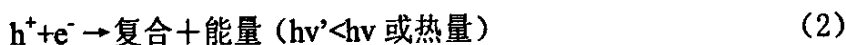
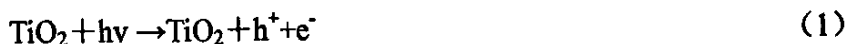
纳米 TiO_2 在众多半导体光催化剂中,以其无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好等特点而被研究最多和最为常用,它极其稳定,而且在水相、气相和非水溶剂中都十分有效,同时在水和空气的净化以及太阳能的储存与利用方面也有广阔的应用前景。通过纳米 TiO_2 的光催化作用,几乎所有的有机污染物都可被降解甚至无机化成 CO_2 和 H_2O 以及相应的离子如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 等^[38]。

下面简要介绍氧化钛的光催化作用。

1.5.1 纳米 TiO_2 光催化作用的原理

纳米 TiO_2 有较高的光稳定性和反应活性,同时具有透明性和散射紫外光的能力,且价廉无毒,其带隙能为 3.0-3.2 eV,相当于波长为 387.5 nm 光的能量。研究表明,锐钛型 TiO_2 的活性优于金红石型。在有少量水蒸汽的空气中,当能量超过其禁带宽度的光子照射 TiO_2 表面时,处于价带的电子就会被激发到导带

上,从而分别在价带和导带上产生高活性自由移动的光生电子(e^-)和空穴(h^+)。达到纳米级分散的 TiO_2 ,光激发产生的电子、空穴可很快从体内迁移到表面,空穴是强氧化剂,可以将吸附在 TiO_2 表面的羟基(OH^-)和 H_2O 氧化为 $\cdot OH$;而导带电子是强还原剂,被吸附在 TiO_2 表面的溶解氧俘获而形成超氧阴离子(O_2^-);部分 O_2^- 可继续通过链式反应生成 $\cdot OH$ 。生成的 O_2^- 和 $\cdot OH$ 具有较强的氧化性,可攻击甲醛的 $C-H$ 键,与其活泼 H 原子产生新自由基,激发链式反应,最终使甲醛分解为水和二氧化碳。其反应过程如下所示:



这样与表面吸附的 H_2O 或 OH^- 离子反应形成具有强氧化性的羟基自由基。



电子与表面吸附的氧化分子反应,分子氧不仅参与还原反应,还是表面羟基自由基的另外一个来源,具体的反应式如下:



另外, Sclafani 和 Herraman 通过对氧化钛光导电率的测定,证实了在光催化反应中 $\cdot O_2^-$ 的存在^[39],产生了非常活泼的羟基自由基,超氧离子自由基以及 $\cdot HO_2$ 自由基,这些都是氧化性很强的活泼自由基,能够将有机物和有害气体直接氧化成为二氧化碳,水。

1.5.2 研究应用现状及存在问题

1、研究应用现状

纳米 TiO_2 因具有光催化性能在气相污染物的光催化降解、水中有机物的光催化降解、无机污染物的处理、灭菌消毒、 CO_2 的光催化还原、贵金属的提取回收、化学合成、水的裂解等方面具有广泛的应用。

(1) 气相污染物的光催化降解

纳米 TiO_2 光催化降解技术在气相污染的降解方面主要集中于降解挥发性有毒有害有机物。氟利昂(CFCs)是破坏地球臭氧层的物质,大气中氟里昂的存在会造成臭氧层空洞,导致全球气候变暖等一系列环境问题,严重干扰全球生态平衡。因此,对于氟里昂光降解的研究具有重要意义,现已成为近年来较为活跃的一个领域。Takita等^[40]研究了在 TiO_2 为基质的金属及金属氧化物催化剂上 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (即CFC113)的转化。Kanno等^[41]的研究也表明了 TiO_2 对于CFC113具有良好的光催化活性。 TiO_2 中加入 WO_3 后,催化剂表面酸性部位增加,可长时间保持较高的光催化活性,具有良好的稳定性。用 TiO_2/WO_3 体系降解CFC113,在100h内可保持催化效率高于99.16%。三氯乙烯(TCE)是地下水中常见的有机污染物,挥发后进入大气中在太阳光下易分解,生成的中间产物90%是比TCE毒性更大更难降解的氯化二氯乙酰(DCAC)。而在半导体氧化物的光催化作用下,TCE迅速分解,生成 CO_2 和 H_2O 。这些研究为半导体光催化处理实际多组分气体污染物奠定了基础。目前,日本已开发出了具有自净功能的玻璃和建筑材料,用半导体氧化物来处理房间和室外的空气污染。

室内的污染主要是甲醛超标造成的污染。利用纳米 TiO_2 的光催化性能来降解室内超标的甲醛越来越受到人们的重视。光催化法分解甲醛能耗小,装置流程简单,分解效率高,去除室内低浓度甲醛($0.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$)有很好效果。纳米 TiO_2 光催化氧化反应的特点可以归结为以下几个方面:

- ① 可在紫外线辐照下或日光辐照下发生;
- ② 反应产物为 CO_2 , H_2O 及无机盐等,不会造成二次污染;
- ③ 光催化氧化无选择性;
- ④ 反应所需的温度低,室温即可;
- ⑤ 催化剂无毒;
- ⑥ 设备简单,成本低。

基于以上优点,纳米二氧化钛光催化降解甲醛的作用受到了世界的普遍关注^[42]。

(2) 降解水中有机污染物

降解水中的污染物主要包括含卤衍生物、染料废水、农药废水、表面活性剂、含油废水、含其它有机废水处理方面。

随着光催化氧化研究的不断深入,光催化氧化作为一种新型有效的环境洁净技术已广泛应用到汽油添加剂、垃圾场浸出液、硝酸甘油、酚醛树脂和生活饮

用水等的光催化降解处理^[43]。

(3) 无机污染物的处理

光催化能降解的无机污染物有氰化物等。在紫外光照下,在 TiO_2 表面可以将 CN^- 氧化成 ONC^- , 再进一步反应生成 CO_2 、 N_2 和 NO^{-3} 离子。 SO_2 、 H_2S 、 NO 和 NO_2 等有害气体吸附于催化剂表面能在光作用下转化,如 SO_2 可转变为 S^{2-} 或 SO_3^{2-} 。 H_2S 可转变为 S 和 H_2 。据此可将某些对日光响应的半导体涂敷于墙壁或者说其它合适的表面上,做成光作用下的空气清洁剂,以改善居室或公共场所的空气卫生状况。

(4) 灭菌消毒

光照下的 TiO_2 催化剂可以对细菌细胞产生光化学氧化作用而降低生物体中辅酶的活性导致细胞死亡,从而使水中的酵母菌、大肠杆菌、乳酸杆菌和葡萄球菌等不能存活。 TiO_2 还是一种比较安全和稳定的化合物,它对人和动物体无毒性,在国外已用于制作食品添加剂,不会产生任何毒素又能杀灭微生物,光催化因而成为很有发展潜力的消毒杀菌新工艺。

(5) CO_2 的光催化还原

由于温室效应和煤、石油等化石燃料的不断耗竭,去除 CO_2 并将其转化为有机物具有极其重要的意义。据报道, Thampi以及Yohnishi等所做的 CO_2 光催化还原已经在实验室取得成功,但 CO_2 的还原反应是在水相进行,离处理大气中的 CO_2 还有很大差距。另外反应机理还需进行深入研究。

(6) 贵金属的提取回收

工业上可利用光催化使金属离子沉积以实现贵金属的提取。报道说, Herrmann等人^[44]已经成功地回收了贵金属银。此外令人感兴趣的是从金的氯化物或氰化物提取金等。光催化提取贵金属的突出优点在于它适用常规方法无能为力的极稀溶液,以较为简便的办法使贵金属富集在催化剂表面,然后再用其它方法将其收集起来加工回收。

(7) 化学合成

①有机合成。纳米 TiO_2 光催化不仅可分解破坏有机物,在适当条件下还能用来合成一些有机物。

Tada及其合作者^[45]首次报道了由金红石型的 TiO_2 微粒光催化使纯1,3,5,7,2-tetramethylcyclotetrasiloxane(1,3,5,7,2-tetramethylcyclotetrasiloxane)开环聚合,在催化剂

表面形成了聚甲基氧硅烷(PMS)。

②无机合成。纳米TiO₂光催化还可用于合成氨及制备过氧化氢和氢气等无机物。光催化合成氨目前产率很低,远远无法达到实用,但也许能启发新的人工固氮模式。

(8) 水的裂解

紫外线照射混合半导体材料如Pt/TiO₂、RuO₂/TiO₂、NiO/TiO₂等能使水和水蒸气发生裂解,生成H₂和O₂。与半导体光催化的其它应用不同的是:纯纳米TiO₂不具有裂解水的催化活性^[46],只有与其它物质如NiO、Pt、RuO等共存时才能催化裂解水。

2、存在问题。

但是纳米TiO₂光催化仍然存在着降解率不高等缺点。纳米TiO₂添加到涂料中是否对涂料体系带来负面影响,例如是否会破坏乳胶漆的耐候性。纳米TiO₂的光催化活性是否具有持久性等问题都有待解决,这些也是本论文需要验证和解决的问题。

1.6 课题研究的目,内容及技术路线

1.6.1 课题研究的目

当今世界涂料品种结构朝着低VOC等方向发展,水性涂料是其中发展方向之一,水性建筑涂料具有技术先进,工艺简便,低耗能,低排放,安全无毒等优点,成了未来建筑涂料发展的必然方向,每年在涂料中的比例逐年上升。水性建筑涂料分为水溶性涂料和水乳胶漆涂料(即乳胶漆),乳胶漆以其质轻、安全环保、不污染环境、色彩丰富、施工方便、装饰性强、耐污染等性能优势在外墙内墙涂料装饰中得到更广泛的应用。

本课题旨在针对传统水性建筑内墙乳胶漆,采用少量的无机纳米粉体对其进行改性,在不改变或很少改变原有生产工艺流程的基础上,以及在成本增加较少的前提下,使内墙乳胶漆具有光催化性能,来降解空气中有害气体(主要为甲醛)。另外,通过优化设计,不降低甚至提高其耐候性。从而赋予传统乳胶漆新的甲醛降解功能,开发出具有广泛市场前景的涂料产品。

1.6.2 研究的内容

- (1) 纳米粉体材料的表征以及紫外可见光谱 (UV-Vis) 特性研究。
- (2) 纳米粉体分散性研究。
- (3) 纳米改性内墙乳胶漆的制备研究。
- (4) 改性乳胶漆光催化降解甲醛的研究。
- (5) 改性乳胶漆的耐候性检测与分析。

1.6.3 技术路线

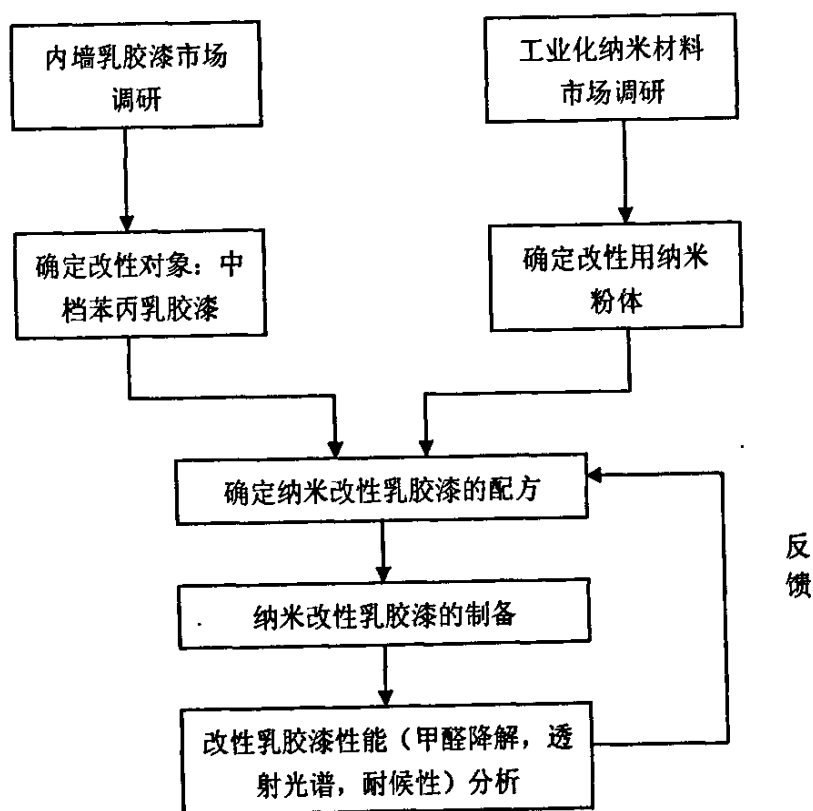


图 1.1 技术路线

第二章 相关纳米粉体的表征和 UV-Vis 光学特性以及纳米 TiO₂ 分散性研究

许多无机纳米粉体具有光催化能力,在紫外光的照射下,可以产生具有强氧化性的空穴,能够将甲醛分解为水和二氧化碳。因此可以用来添加到内墙建筑涂料中来有效的去除室内超标的甲醛。

2.1 具有光催化性能的纳米粉体

目前,用于光催化降解甲醛的无机纳米粉体多为N型半导体材料,如TiO₂、ZnO、ZnS、CeO₂等。由于量子尺寸效应的存在,纳米粒子的导带和价带能级为分立的能级,能隙变宽,导带电位变得更负,价带电位变得更正,获得了更强的还原及氧化能力,同时由于纳米粒子的粒径通常小于空间电荷层的厚度,在外界光的照射下,光生载流子可通过简单的扩散从粒子内部迁移到粒子表面,与电子给体或受体发生还原或氧化反应,从而使得纳米粒子具有强的光催化活性。可以有效的降解甲醛气体。

纳米ZnO具有纳米材料和传统ZnO的双重特性,其比表面积大,化学活性高,具有很好的光化学效应和较好的遮蔽紫外线性能,并且还具有抗菌抑菌、祛味防霉的性能。CeO₂作为n型半导体,其光吸收阈值约为420nm^[47],比一般无机纳米粉体的吸收阈值要高。同时纳米CeO₂晶格O²⁻离子较易缺失,导致CeO₂晶体中的电子浓度较高,当受到光激发时具有较快的电子传递反应,加上优异的吸附氧与释放氧性能大大降低了光生电子和空穴易复合几率,从而具有良好的光催化性能^[48]。

与上述无机纳米粉体相比,纳米 TiO₂ 因其催化活性高、分散性好、光吸收性好、稳定性好、对人体无害而成为最受重视的一种光催化剂。纳米级的 TiO₂ 突出优点表现在随着粒径的减小,表面原子迅速增加,光吸收效率提高,从而增加光生载流子的浓度。

2.2 纳米 TiO_2 的性质

2.2.1 纳米 TiO_2 粉体的性质

纳米材料, 由于颗粒尺寸的微细化, 具有许多可贵的特殊性能^[49]:

(1)小尺寸效应 纳米颗粒的尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长及超导态的相干波长等物理特征尺寸相当或更小时, 纳米颗粒表现出新的光、电、声、磁等体积效应。

(2)表面效应 这是纳米材料的重要特点。随着粒径减小, 比表面积大大增加。纳米粒子表面原子与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度增加。比表面积大, 表面原子数增加, 无序度增加。从而导致纳米体系的化学性质和化学平衡体系出现很大的差别。

(3)量子尺寸效应 当粒子尺寸下降到某一值时, 金属费米附近的电子能级由准连续变为离散, 半导体微粒能隙变宽, 以及由此导致的不同于宏观物体的光、电和超导等性质。

(4)宏观量子隧道效应 微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子总的磁化强度和量子相干器件小的磁通量等也具有隧道效应, 称之为宏观量子隧道效应。

(5)介电限域效应 介电限域是纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象。

与常规材料相比, 纳米级二氧化钛具有独特的性能: (1)比表面积大; (2)光吸收性好, 且吸收紫外线的能力强; (3)表面活性大; (4)分散性好, 所制悬浮液稳定等^[50]。由于纳米级二氧化钛具有许多优异的性能, 因而其在涂料领域具有广阔的应用前景。

2.2.2 纳米 TiO_2 的晶体结构及其基本特性

TiO_2 有 3 种晶体结构, 这些结构的共同点是, 其组成结构的基本单位是 TiO_6 八面体(图 2.1, 图 2.2)。这些结构的区别在于, 是由 TiO_6 八面体通过共用顶点还是共边组成骨架。金红石的结构是建立在 O 的密堆积上, 尽管它的晶体结构不是一种密堆积方式。板钛矿结构是由 O 密堆积而成的, Ti 原子处于八面体中心位置, 不同于金红石结构。而板钛矿中的 TiO_6 八面体相对于理想的八面体也稍有变形, 这一点与金红石的结构类似。金红石和板钛矿的密度稍高于锐钛矿。

然而，锐钛矿中的 Ti—O 键距离比其他两相中的短一些。

氧化钛晶胞的结构取决于 TiO_6 八面体是如何连接的。锐钛矿结构是由 TiO_6 八面体共边组成。而金红石和板钛矿结构则是由 TiO_6 八面体共顶点且共边组成。直观地看，锐钛矿型的八面体呈明显的斜方晶畸变，而金红石型的八面体微显斜方晶。这些结构上的差异导致两种晶型有不同的质量密度及电子能带结构，进而导致二者在光催化活性方面的差异。

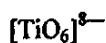
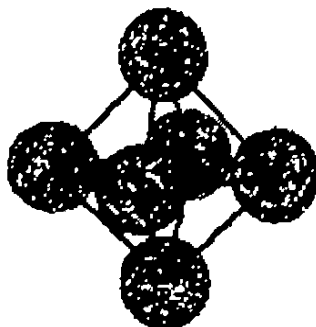
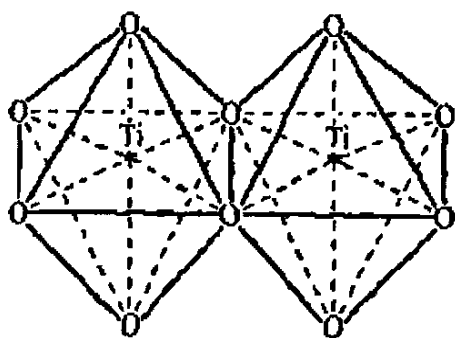
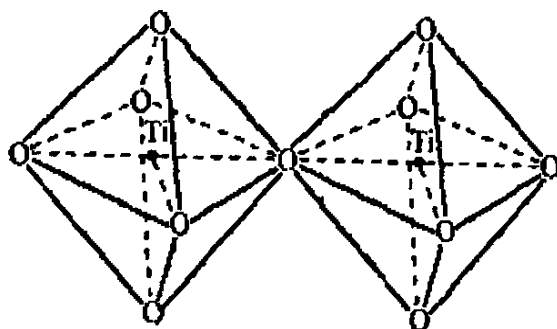


图 2.1 构成 TiO_2 的基本单元 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 的组成



a. 共边方式



b. 共顶点方式

图 2.2 TiO_6 结构单元的连接

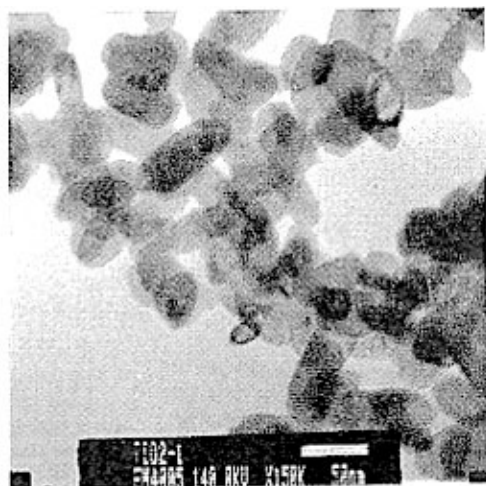
一般情况下，板钛矿为自然存在相，合成较困难，在 650°C 可转变为锐钛矿。锐钛矿和金红石则较容易合成，锐钛矿约在 915°C 转变为金红石。研究表明，结构转变温度与 TiO_2 颗粒大小、掺杂情况及制备方法有关。颗粒愈小，转变温度愈低，锐钛矿型纳米 TiO_2 向金红石型转变的温度甚至可低于 600°C 。

板钛矿是钛铁矿石在风化等过程中生成的特殊形态，因其结构的不稳定性而极少使用。锐钛矿型的光活性比金红石型高，原因是锐钛矿型的能带隙为 3.2eV ，金红石型的能带隙为 3.0eV ，前者较后者高 0.2eV 。当纳米二氧化钛用作涂料中的颜填料时，锐钛矿型由于其光活性太大而不用于外用涂料。而金红石型 TiO_2

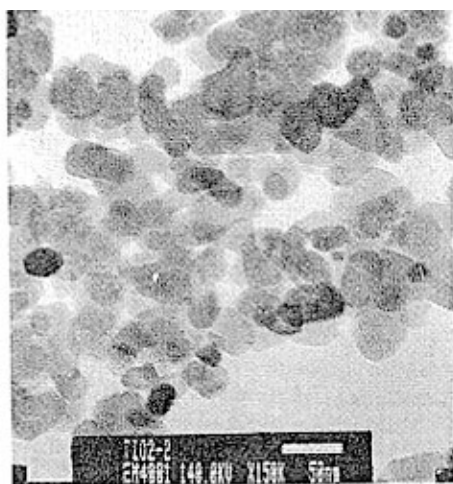
因其高的紫外屏蔽性和耐候性倍受用户青睐。使用锐钛型 TiO_2 时, 有效的紫外线区域为 $\lambda < 380\text{nm}$, 室内荧光灯表面的辐射量为 $0.2\text{mw}/\text{cm}^2$, 所以在明亮的室内也有光催化效果。

2.3 相关纳米粉体的表征

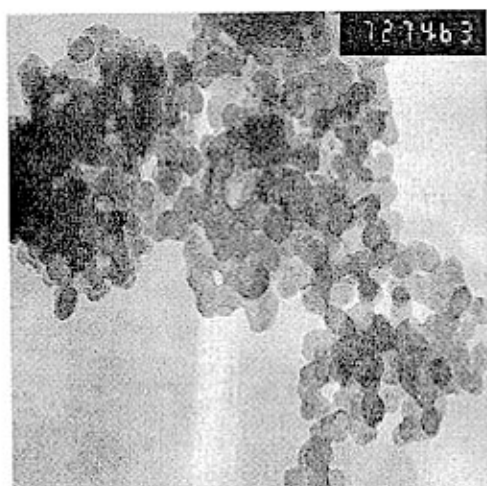
图 2.3 是几种相关的无机纳米粉体材料的 TEM 形貌。实验设备: JEM-100X II, 测试电压: 140kV , 放大倍数: $\times 150\text{k}$ 。



(a) 金红石型纳米 TiO_2 的 TEM 形貌



(b) 锐钛型纳米 TiO_2 的 TEM 形貌



(c) 纳米 ZnO 的 TEM 形貌

图 2.3 几种常见纳米材料的微观形貌

上图中所选用的金红石型和锐钛型纳米 TiO_2 为攀枝花钢铁集团公司的产品，纳米 ZnO 为舟山明日纳米材料公司的产品。从图 2.3 中可以看出，锐钛型和金红石型纳米 TiO_2 的颗粒大小均匀，呈长形。金红石型纳米 TiO_2 的粒径在约为 30-40nm，锐钛型纳米 TiO_2 的粒径约为 10-20nm。纳米 ZnO 的粒度约为 30~50nm，颗粒大小均匀，呈圆球形。

2.4 相关纳米粉体的 UV-Vis 光学特性研究

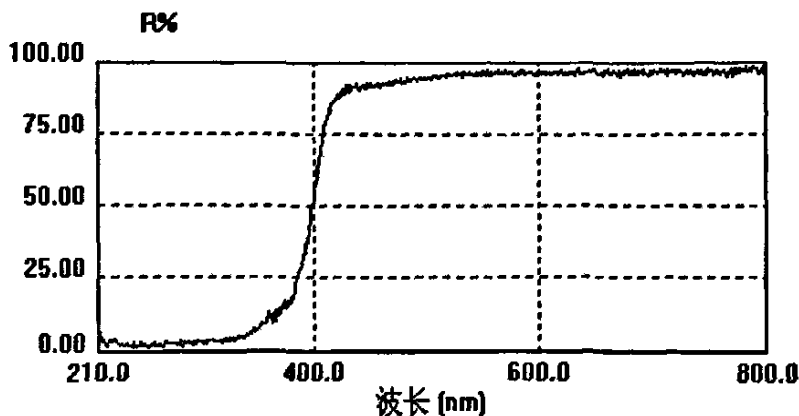
实验设备：紫外可见分光光度计，型号：Specord 200，德国 jena 公司生产。

检测原理：当光作用在物质上时，一部分被表面反射，一部份被物质吸收。改变入射光的波长时，不同物质对每种波长的光都有对应的吸收程度 (A) 或透过程度 (T)，可以作出这种物质在实验波长范围内的吸收光谱曲线或透过光谱曲线。用紫外-可见分光光度计可以作出材料在紫外光区和可见光区的对紫外光和可见光的吸收光谱曲线或透过光谱曲线。利用的是朗伯-比尔定律： $A=abc$ (A 为吸光度，a 为吸光系数，b 是光路长度，c 为浓度)。

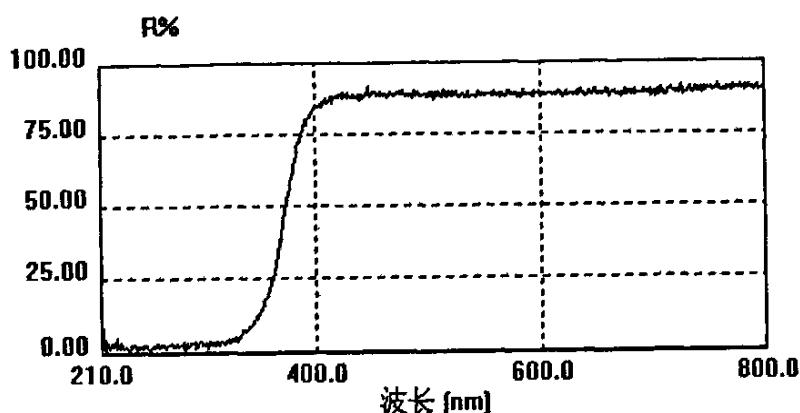
实验内容：取适量无机纳米粉体，置于紫外可见分光光度计积分球装置中，检测其 UV-Vis 漫反射光学光谱；取适量无机纳米粉体分散于水中，制成均匀胶体溶液(浓度 0.5%)，利用比色皿测定其紫外-可见光吸光度。

2.4.1 相关纳米粉体的 UV-Vis 漫反射光谱

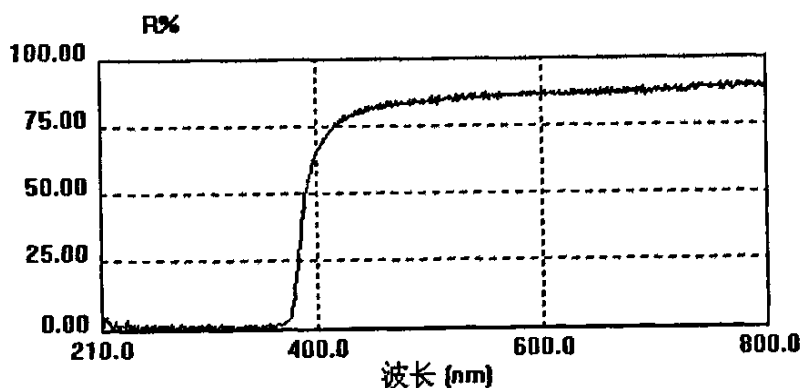
测试锐钛型纳米 TiO_2 、金红石型纳米 TiO_2 和纳米 ZnO 的紫外-可见光漫反射光谱，结果如图 2.4 所示。



(a) 金红石型纳米 TiO_2 的 UV-Vis 漫反射光谱



(b) 锐钛型纳米 TiO_2 的 UV-Vis 漫反射光谱



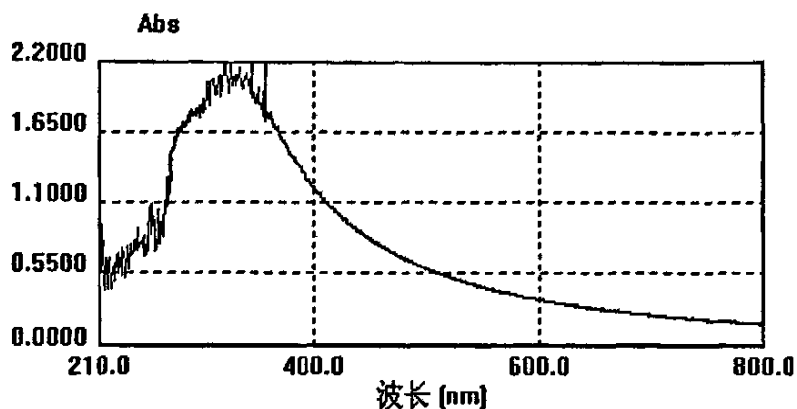
(c) 纳米 ZnO 的 UV-Vis 漫反射光谱

图 2.4 几种无机纳米材料的紫外-可见光漫反射光谱图

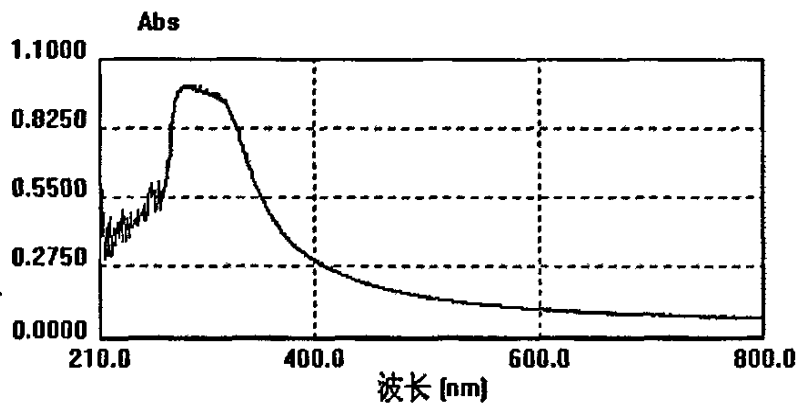
由图 2.4 可看出, 纳米粉体在可见光区都表现出较好的漫反射性, 漫反射率分别达到 90% 左右, 对可见光吸收很少; 而在紫外区域, 金红石型纳米 TiO_2 和纳米 ZnO 对波长 370nm 以下的紫外光反射率很小, 表现出极强的紫外吸收特性; 纳米粉体在 370~410nm 波长范围都有一个反射率的转变区, 在该区域内反射率存在剧烈地变化, 从不到 10% 上升到 80% 以上。

2.4.2 相关纳米粉体的 UV-Vis 吸收光谱

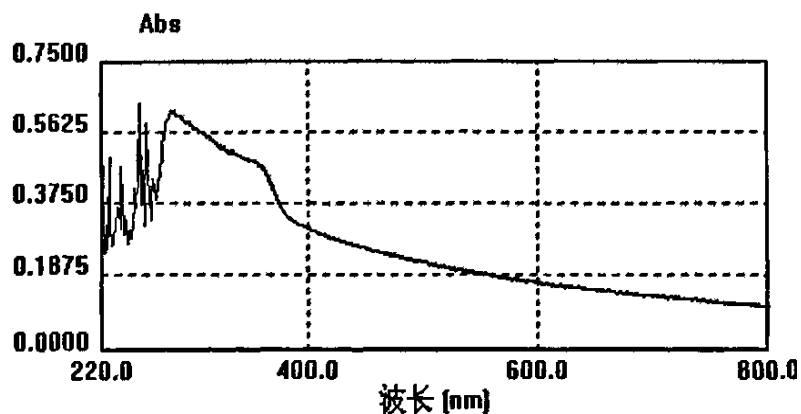
将适量无机纳米粉体材料分散于水中, 制成均匀胶体溶液(浓度 0.5%), 测定其紫外-可见光吸光度, 结果如图 2.5 所示。



(a) 金红石型纳米 TiO_2 UV-Vis 光吸收图



(b) 锐钛型纳米 TiO_2 UV-Vis 光吸收图



(c) 纳米 ZnO UV-Vis 光吸收图

图 2.5 几种纳米粉体的 UV-Vis 光吸收图

由图 2.5 可见, 金红石型纳米 TiO_2 的分散体系对紫外光有较强的吸收(图 2.5a), 锐钛型纳米 TiO_2 在紫外光区也具有一定的紫外吸收能力(图 2.5b), 而纳米 ZnO 在紫外光区的吸光度相对较小(图 2.5c)。

上面的实验结果表明, 几种无机纳米粉体材料具有特殊的紫外光吸收效应, 相对普通材料的吸收带明显存在蓝移现象。

据资料分析^[51], 纳米材料吸收能带普遍存在“蓝移”现象, 即吸收能带移向短波方向。纳米材料吸收带蓝移的原因是已被电子占据分子轨道能级与未被占据分子轨道能级之间的宽度(能隙)随颗粒直径减小而增大的缘故。

2.5 纳米 TiO_2 的分散性研究

纳米 TiO_2 本身的强极性和颗粒的微细化, 使得粉体不易在非极性介质中分散, 直接影响纳米 TiO_2 本身优异性能的发挥, 因此需对其进行表面处理, 以便获得良好的分散性, 从而解决纳米 TiO_2 在水中容易团聚的问题。

2.5.1 纳米 TiO_2 的分散理论

纳米 TiO_2 超细化后, 表面原子所占比例随粒径减小而迅速增加。处于表面的原子与处于晶体内部的原子所受力场有很大的不同。内部原子受力为来自周围原子的对称价键力和来自稍远原子的远程范德华力, 受力对称, 其价键是饱和的; 表面原子受力为与其邻近的内部原子的非对称价键力和其他原子的远程范德华力, 受到的作用力不对称, 其价键是不饱和的, 有与外界原子键合的倾向。颗粒的凝聚过程是小粒子内作用的结合力不断形成, 体系总能量不断降低的过程。该过程可从热力学角度分析如下:

设凝聚前粉体总表面积为 A_0 , 凝集后为 A_c , 单位面积表面自由能为 Y_0 , 则分散状态体系总表面积为:

$$G_0 = Y_0 A_0 \quad (1)$$

凝集状态粉体总表面能为:

$$G_c = Y_0 A_c \quad (2)$$

由分散状态变为凝集状态总表面自由能变化 ΔG 为:

$$\Delta G = G_c - G_0 = Y_0 (A_c - A_0) \quad (3)$$

显然, 当 $A_c < A_0$ 时, $\Delta G < 0$ 。凝聚状态比分散状态更为稳定, 分散的粒子具有适宜条件就凝聚^[52]。

实现粉体凝聚的推动力在干粉状态下为范德华力, 在溶液中则应归之为布朗运动和范德华力, 该过程如图 2.6 所示。

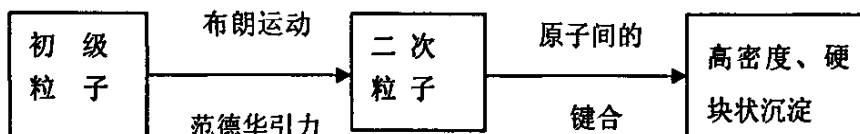


图 2.6 粉体凝聚过程示意图

阻止纳米 TiO_2 粒子形成高密度、硬块状沉淀的方法之一, 就是减小粒子间的范德华引力, 使初级粒子不易凝聚生成二次粒子, 从而避免进一步发生原子间的键合而导致生成高密度、硬块状沉淀。

两分子间范德华位能可表示为:

$$\Phi_A = -\frac{\lambda}{X^6} \quad (4)$$

式中 X 是分子间距, λ 是涉及分子极化率、特征频率的引力常数。

当布朗运动将粒子带至很近的距离时, 颗粒间范德华引力主要由其表面分子间作用引起, 可表示为:

$$F = \frac{d\Phi_A}{da} = \frac{d\Phi_A}{dX} \frac{dX}{da} = \frac{6\lambda}{X^7} \frac{dX}{da} \quad (5)$$

上式中 a 为颗粒表面间距, $\frac{dX}{da}$ 为与颗粒形状有关的项, 对特定颗粒, $\frac{dX}{da}$ 为常数。可知对于一定的 X , F 仅与 λ 有关, 而 λ 为物质特性, 物质不同, 则 λ 不同, 即 F 的变化反映了颗粒表面性质的变化。因此为了改变 λ 值从而达到改变 F 值的目的, 以使颗粒间因范德华引力而凝聚的程度大大减轻, 并进一步防止原子间的键合, 从而避免硬块状沉淀的出现, 使纳米 TiO_2 颗粒处于良好分散状态。

2.5.2 纳米 TiO_2 的分散方法概述

1) 物理法分散

a. 超声波分散

超声波(20kHz~50MHz)具有波长短、近似直线传播、能量容易集中等特点。超声波分散是将需处理的颗粒悬浮体直接置于超声场中,用适当频率和功率的超声波加以处理,是一种强度很高的分散手段。超声波分散作用的机理目前普遍认为与空化作用有关。超声波的传播是以介质为载体的,超声波在介质中的传播过程中存在着一个正负压强的交变周期。介质在交替的正负压强下受到积压和牵拉。当用足够大振幅的超声波在作用于液体介质时,在负压区内介质分子间的平均距离会超过使液体介质保持不变的临界分子距离,液体介质就会发生断裂,形成微泡,微泡进一步长大成为空化气泡。这些气泡一方面可以重新溶解于液体介质中,也可能上浮并且消失;也可能脱离超声场的共振相位而溃陷。这种空化气泡在液体中产生、溃陷或者消失的现象,就叫做空化作用^[53]。空化作用可以产生局部的高温高压,并且产生巨大的冲击力和微射流,纳米粉体在其作用下,表面能被削弱,可以有效地防止颗粒地团聚使之充分分散。

实验证明,对于悬浮体的分散存在着最适宜的超声频率,它的值决定于被悬浮粒子的粒度。若保持超声时间和频率恒定,则超声功率也会对浆料性能有较大影响。超声时间的影响也比较大,适当的超声时间可以有效地改善粉体的团聚情况。

超声分散用于超细粉体悬浮液的分散虽可获得理想地分散效果,但由于能耗大,大规模使用成本太高,因此目前在实验室使用较多,不过随着超声技术的不断发展,超声分散在工业生产中应用是完全可能的。

b. 机械分散法

机械分散是借助外界剪切力或撞击力等机械能使纳米粒子在介质中充分分散的一种方法。机械分散法有研磨、普通球磨、振动球磨、胶体磨、空气磨、机械搅拌等。普通球磨是一个圆筒形容器沿其轴线水平旋转,研磨效率与填充物性质及数量、磨球种类大小及数量、转速等很多因素有关,是最常用的机械分散方式,缺点是研磨效率较低。振动球磨是利用研磨体高频振动产生的球对球的冲击来粉碎粉体粒子的。这种振动通常是二维或者三维方向的,其效率远高于普通球磨。强烈的机械搅拌也是破碎团聚的有效方法,主要靠冲击、剪切和拉伸等作用来实现浆料的分散。

振动球磨的研磨效率较高,可以有效地降低粉体的粒径,提高比表面积。

但粉体磨细到一定程度,再延长球磨时间,粉体粒径不会变化。这是由于细颗粒具有巨大的界面能,颗粒间的范德华力较强,随着粉体粒度的降低,颗粒间自动聚集的趋势变大,分散作用与聚集作用达到平衡,粒径不再变化。在球磨过程中常加入分散剂,使其吸附在粒子表面,不仅可以使球磨得到的粉体粒径更小,而且可以使浆料在较长时间内保持其稳定性。

尽管球磨是目前最常用的一种分散超细粉体的方法,但球磨也存在一些显著的缺点。最大的缺点就是在研磨过程中,由于球与球、球与筒、球与料以及料与筒之间的撞击、研磨,使球磨筒和球本身被磨损,磨损的物质进入浆料中成为杂质,这种杂质将不可避免地对浆料的纯度及性质产生影响。另外,球磨过程是一个复杂的物理化学过程,球磨的作用不仅可以使颗粒变细,而且通过球磨过程可能大大改变粉末的物理化学性质。例如,可大大提高粉末的表面能,增加晶格不完整性,形成表面无定形层。有些粉体的化学成分因球磨可能会发生变化。

2) 化学法分散

纳米颗粒在水介质中的分散是一个分散与凝聚平衡的过程,尽管物理方法可以较好地实现纳米颗粒在水等液相介质中的分散,但一旦机械力的作用停止,颗粒间由于范德华力的作用,又会相互聚集起来。而采用化学法,即在悬浮体中加入分散剂,使其在颗粒表面吸附,可以改变颗粒表面的性质,从而改变颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用,使颗粒间有较强的排斥力,这种抑制浆料凝聚的作用更为持久。实际生产中常将物理分散和化学分散结合起来,利用物理手段解决团聚,加入分散剂实现浆料稳定化,可以达到较好的分散效果。

常用的分散剂主要有以下几类:

(1) 表面活性剂,表面活性剂是由亲油基和亲水基两部分组成,是双亲分子,包括长链脂肪酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等。该类分散剂的作用主要是空间位阻效应,亲水基吸附在粉体表面,疏水链伸向溶液中,对改善浆料的流变性有较好效果。CTAB和双十八烷基二甲基氯化铵(DDAC)可以明显地改善膨润土在水中地分散情况。

(2) 小分子量无机电解质或无机聚合物,如硅酸钠、铝酸钠、柠檬酸铵、2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)、三聚磷酸钾($K_3P_3O_{10}$)、焦磷酸钾($K_4P_2O_7$)

等。这一类分散剂可以发生离解而带电，吸附在粉末表面可以提高颗粒表面电势，使静电斥力增大，提高浆料的稳定性。因此一般认为这类分散剂的作用机理是静电排斥稳定。不过近些年的研究结果表明，尽管这类小分子的分子量较低，但形成的吸附层也有几个埃到 1~2nm 厚，这一吸附层也能起到空间位阻的作用。

(3) 聚合物类，这一类分散剂具有较大的分子量，吸附在固体颗粒表面，其高分子长链在介质中充分伸展，形成几纳米到几十纳米厚的吸附层，产生的空间位阻效应能有效阻止颗粒间相互聚集。聚合物依其能否离解分为离子型和非离子型。非离子型聚合物只是通过位阻作用稳定浆料，主要有阿拉伯树胶、明胶、羧甲基纤维素、鲑鱼油等。而离子型聚合物，即聚电解质，其主链或支链上基团可发生离解而使其带电，吸附在颗粒表面可增加其带电量，因此颗粒在距离较远时，双电层排斥力起主导作用；颗粒在距离较近时，空间位阻阻止颗粒靠近，这种静电电位位阻效应被认为可以产生最佳的分散效果。这类具有静电位阻作用的分散剂有聚（甲基）丙烯酸（盐）、木质磺酸盐、海藻酸盐、聚乙烯亚胺等。

(4) 偶联剂类，如钛酸酯偶联剂、锡类偶联剂和硅类偶联剂等^[54]。

在以上四种类型的分散剂中，第二、三两种分散剂用的最多。非离子型（nonionic），离子型又分为阳离子（cationic）阴离子型（anionic）和两性型（amphoteric）。

- a) 阳离子型 具有带正电的极性基团，如氨基、季氨基等；
- b) 阴离子型 具有带负电的极性基团，这些基团主要有羧基、硫酸基（酯）磷酸根、膦酸基（酯）等；
- c) 非离子型 包含的极性基团不带电，如乙二醇等；
- d) 两极型 该类分散剂的分子中带有两种活性基团，一种带正电，一种带负电。其中正电基团主要是氨基和季铵基，负电基团主要是羧基和磺酸基。如某些两性表面活性剂。

在以上几种类型的分散剂中，聚合物分散剂应用得最广泛，而其中聚电解质又最为重要，与其相关得知识也最繁多。

2.5.3 沉降实验表征纳米 TiO_2 粉体分散性研究

1) 仪器及试剂

50ml比色管6个；比色架一个； TiO_2 (锐钛矿型, 10nm, 攀钢研究院)；超声波细胞粉碎仪 (宁波新艺科器研究所)；分散剂海川5040 (海川化工)；分散剂海川436 (海川化工)；分散剂德谦DP-983 (上海德谦公司)；分散剂海川875 (海川化工)；分散剂202P；分散剂六聚偏磷酸钠 (分析纯, 重庆北碚精细化工厂)；100ml烧杯一个。

2) 实验方法

取50ml比色管6个, 在外部贴上标签纸, 然后放置到比色架上。分别称取2g锐钛型纳米 TiO_2 粉体装入100ml烧杯中。加入50ml蒸馏水, 加入少量分散剂, 充分搅拌之后, 超声分散15分钟。然后倒入比色管中。观察不同时间上层清液完全澄清的高度。据计算, 粒径小于10 μm 的颗粒间的范德华引力比其重力大几十倍以上, 这样凝聚的颗粒是不会因重力而分离的, 故在溶液中仍会保持二次粒子的状态。本实验可定性检测改性前后因范德华引力而引起的凝聚程度的变化。

3) 实验结果及讨论

表 2.1 沉降试验

时间	海川5040	海川436	海川875	DP-983	202P	六偏磷酸钠
15分钟	无分层	初步分层	无分层	初步分层	明显分层	无分层
30分钟	无分层	明显分层	无分层	完全沉降	完全沉降	无分层
24小时	略有分层	完全沉降	略有分层	完全沉降	完全沉降	略有分层
48小时	轻微分层	完全沉降	轻微分层	完全沉降	完全沉降	轻微分层
5天	轻微分层	完全沉降	分层变大	完全沉降	完全沉降	轻微分层
7天	上层1.9cm	完全沉降	上层2.6cm	完全沉降	完全沉降	上层1.6cm
13天	底层5cm	完全沉降	完全沉降	完全沉降	完全沉降	底层6cm

从表2.1中可以看出, 分散剂海川5040和分散剂六聚偏磷酸钠对纳米 TiO_2 具有很好的分散性能, 13天后仍然具有8cm的浑浊区, 没有完全沉降。重新搅拌后, 分散剂仍然发挥同样的分散能力。粒子本身由于受到重力总会使粒子产生沉降。但沉降会产生浓度差, 布朗运动会使其分散, 向着均一化方向发展。当粒子的

粒度大时,重力大于布朗运动的分散力使体系产生沉淀。分散剂海川5040是一种聚羧酸钠,和六聚偏磷酸钠一样都属于表面活性剂。表面活性剂的分子一般是由非极性的、亲油、亲水分子结构。在水中经电离后强烈地吸附在粒子的表面,使粒子体系产生双电层结构,具有一定的电位,从而使粒子表面上产生电荷斥力或空间位阻。在重力、分散力、电荷斥力的综合作用下,粒子被细化,布朗运动的分散力起到主要作用来防止体系产生有害沉淀,使分散系处于稳定状态。随着分散剂浓度的增加,电位升高,由颗粒的双电层产生的斥力越大,从而颗粒更容易分散^[48]。

2.5.4 zeta 电位测定表征纳米 TiO₂ 粉体分散性研究

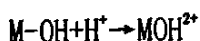
2.5.4.1 原理

表面电荷产生的途径可归结为以下三种方式。

(1) 自身解离 颗粒表面具有酸性基团,解离后表面带负电;颗粒表面具有碱性基团,解离后表面带正电。如蛋白质分子是氨基酸的聚合物,在不同 pH 值的介质中带电的情况不同。 $\text{NH}_3^+\text{CR}_2\text{COO}^-$ 为中性, $\text{NH}_3^+\text{CR}_2\text{COOH}$ 呈酸性,而 $\text{NH}_2\text{CR}_2\text{COO}^-$ 显碱性。蛋白质的等电点在 4.7 左右。其它的聚电解质也都在水介质中解离而带电。

(2) 晶格取代或晶格缺失 颗粒表面带有一定数量的电荷最早是从黏土中发现的,源于晶体的缺陷结构。对黏土或矿物,在成矿时有些 Al^{3+} 的位置被 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 所取代,从而使黏土晶格带负电。为维持电中性,黏土表面必然要吸附某些正离子,这些正离子又因水化而离开表面,并形成双电层。晶格取代是造成黏土颗粒带电的主要的主要原因。将 AgI 晶体放在水中它开始溶解,如果有等量的 Ag^+ 和 I^- 解离则表面不带电荷,实际上 Ag^+ 更容易溶解,因此表面带负电。

(3) 吸附作用 有些物质如石墨、纤维等在水中不能解离,但可以从水中吸附 H^+ 、 OH^- 或其它离子,而使质点带电,许多溶胶的电荷来源属于此类。对金属氧化物来说,表层的金属氢氧化物具有两亲性质,随体系 pH 值的不同,使得分散相粒子的表面或者带正电或者带负电:



凡经化学反应用凝聚法制得的溶胶，其电荷亦来源于离子的选择吸附。实验证明，能和组成质点的离子形成不溶物的离子，最易被质点表面吸附，这个规则通常称为 Fajans 规则。根据这个规则，用 AgNO_3 和 KBr 反应制备 AgBr 溶胶时， AgBr 质点易于吸附 Ag^+ 或 Br^- ，而对 K^+ 和 NO_3^- 吸附极弱。 AgBr 质点的带电状态，取决于 Ag^+ 或 Br^- 哪种离子过量。在没有与溶胶粒子组成相同的离子存在时，则胶粒一般先吸附水化能力较弱的阴离子，而使水化能力较强的阳离子留在溶液中，所以通常带负电荷的胶粒居多。 AgBr 晶体相对于周围液体的静电势取决于溶液中 Br^- 和 Ag^+ 离子的数量。 Ag^+ 离子和 Br^- 被称为 AgBr 体系的电势决定离子 (potential-determining ions, p. d. i.)。对于金属氧化物和氢氧化物来说， H^+ 和 OH^- 是它们的电势决定离子。由于胶粒表面带某种电荷，则介质必然带有数量相等而符号相反的电荷（因为整个胶体溶液总是电中性的），因而使溶胶表现出各种电学性质。通过吸附离子或离子表面活性剂也能使表面获得电荷。吸附阳离子表面活性剂使表面带正电，吸附阴离子表面活性剂使表面带负电。

获得表面电荷的粉体在外加电场的作用下做定向移动称为电泳 (electrophoresis)。每个颗粒周围都存在双电层结构。颗粒周围的液体被分为两部分：反号离子紧紧束缚在颗粒周围的内 Stern 层及松散结合的扩散层 (diffuse layer)。当在电场的作用下，固液之间发生电动现象时，移动的切动面 (slipping plane) 所对应的电势称为 ξ 电位 (Zeta potential)。显然表面电势与 ξ 电位是不同的。通过测定带电颗粒在电场中的移动速度，可以得到一定条件下的 ξ 电位。在电泳时胶粒的移动速度 u 与胶粒本身的大小、形状及所带的电荷有关，也与外加电场的电场强度 E 、 ξ 电位、介质的介电常数 ϵ 和黏度 η 等因素有关^[55]。

ξ 电位仪是利用微电泳方法并结合激光散射的多普勒效应来进行测定的。通过测定 ξ 电位，就可以得到颗粒在溶液中的分散状况，从而选择出对纳米 TiO_2 分散效果更好的分散剂。

2.5.4.2 实验过程，结果及讨论

1) 仪器及试剂

马尔代文粒度测试仪； TiO_2 （锐钛矿型，10nm，攀钢研究院）；超声波细胞粉碎仪（宁波新艺科器研究所）；分散剂海川 5040（海川化工）；分散剂海川 436

(海川化工); 分散剂德谦 DP-983 (上海德谦公司); 分散剂海川 875 (海川化工); 分散剂 202P; 分散剂六聚偏磷酸钠 (分析纯, 重庆北碚精细化工厂); 100ml 烧杯一个。

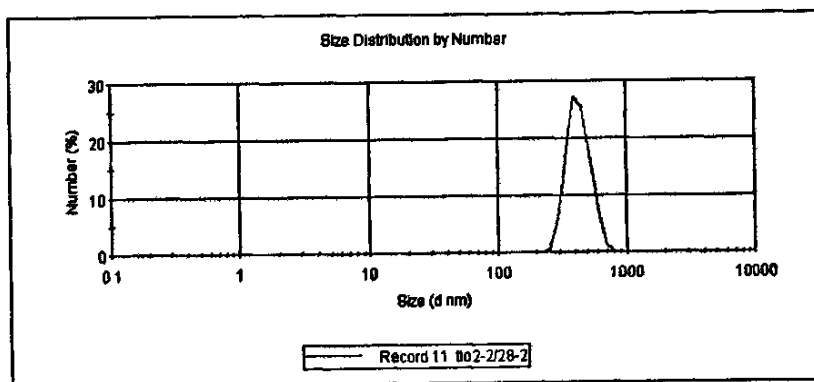
2) 实验方法

100ml 烧杯中加入 50ml 去离子水。添加分散剂于 50ml 水中, 经过搅拌, 分散剂在水中形成了一粒粒小球悬浮于水中。将锐钛型 TiO_2 粉体 (10nm) 0.5g 迅速加入烧杯中, 用玻璃棒充分搅拌, 然后超声分散 20 分钟。稀释至马尔代文粒度测试仪要求的低浓度后, 利用粉体表面的 zeta 电位值来检测分散体的粒度大小。从而反映出分散效果的优劣。

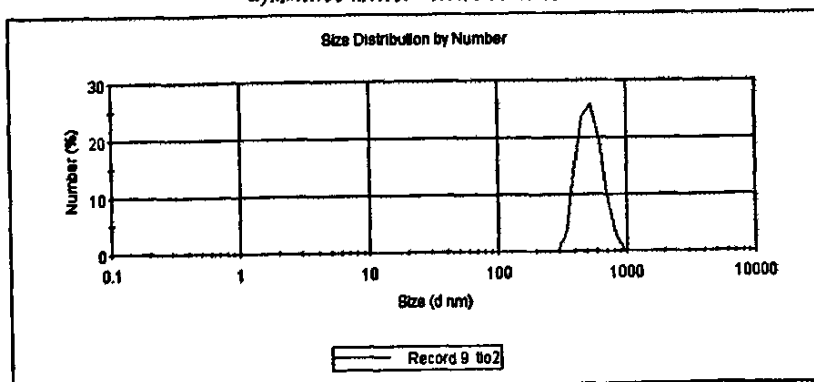
3) 实验结果及讨论

本实验是通过检测添加分散剂后的纳米 TiO_2 在水中的数量分布, 来检测分散剂的性能。

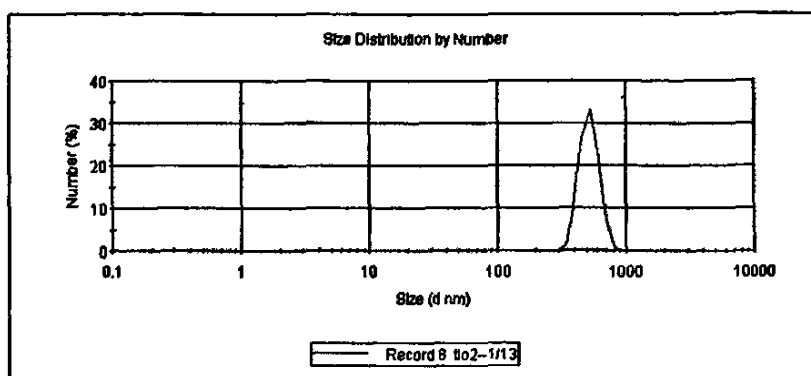
实验结果如图 2.7 所示:



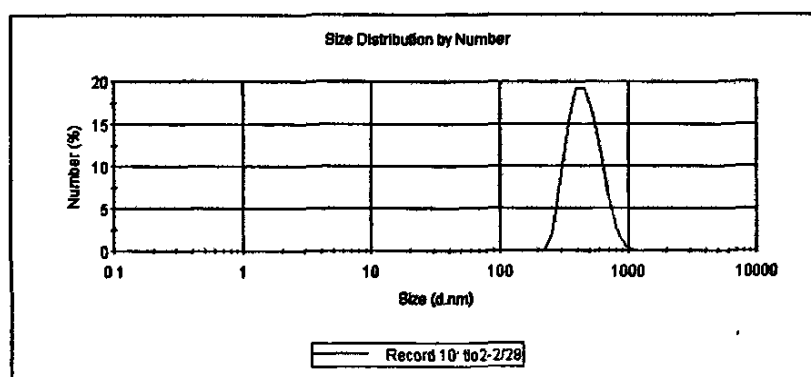
a) 添加分散剂六聚偏磷酸钠



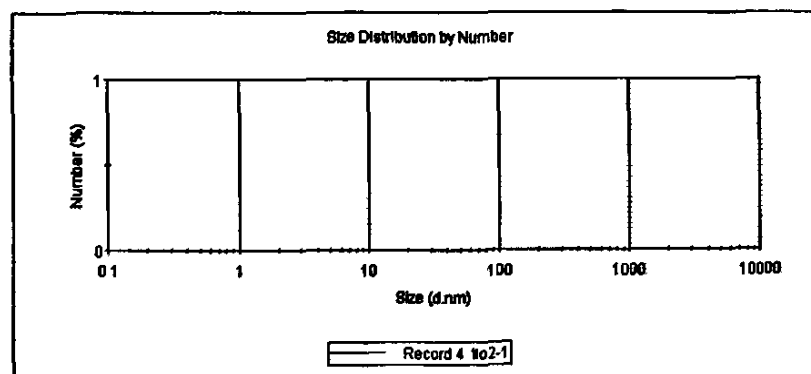
b) 添加分散剂 436



c)添加分散剂 875



d)添加分散剂 5040



e)未添加分散剂

图 2.7 添加不同分散剂后纳米 TiO_2 在水中的数量分布

如图 2.7 所示, 未添加分散剂的纳米 TiO_2 平均粒径为 $17\mu\text{m}$; 添加分散剂 875 和分散剂 436 后, 纳米 TiO_2 平均粒径都为 800nm 左右; 分散剂 5040 和分散剂六聚偏磷酸钠对纳米 TiO_2 的分散效果类似, 添加之后纳米 TiO_2 平均粒径在 500nm 左右有一个最高峰, 平均粒径大约为 490nm 。粒度的大小, 表明了分散剂对体系的分散作用。分散剂的分散能力强, 就使体系的平均粒径越小。关于分散的机理, 前面已做解释, 此处就不赘述。未添加分散剂的纳米 TiO_2 平均颗粒大小为 $17\mu\text{m}$, 远远未达到纳米级。分散剂 875 和分散剂 436 显示出对纳米 TiO_2 有一定的分散能力, 分散剂 5040 和分散剂六聚偏磷酸钠对纳米 TiO_2 的分散效果比较好, 这也与前面沉降实验的结果保持了一致。

2.6 小结

本章对具有光催化性能的一些无机纳米粉体材料进行了表征, 对其在紫外-可见光范围的吸收和反射特性进行了初步研究。并且对纳米粉体的物理分散和化学分散进行了概述, 选择了几种分散剂进行了分散实验。得出的结论如下:

1) 通过对无机纳米粉体在紫外-可见光范围的吸收和反射特性的研究发现, 金红石型 TiO_2 和锐钛型纳米 TiO_2 在紫外区具有很好的紫外吸收能力, 在可见光区具有很好的漫反射能力。

2) 采用沉降实验和 zeta 电位测定法表征纳米 TiO_2 粉体分散性, 结果表明分散剂 5040 和分散剂六聚偏磷酸钠对纳米 TiO_2 的分散效果比较好。

第三章 纳米改性内墙乳胶漆的制备

3.1 实验设备及原材料

3.1.1 实验设备

表 3.1 试验设备表

设备名称	技术参数	生产厂家
搅拌机	直流电机 100W	江苏省金坛市医疗仪器厂
球磨机	370W	四川省轻工业研究设计院
超声波细胞粉碎机		宁波新艺科器研究所
老化试验机	6000W	重庆银河
色差计 CR-10		日本美能达
光泽度测量仪	0~120±0.4 光泽度	上海精密科学仪器厂
紫外加速老化箱	320nm, 60W	自制

其他仪器：1000ml、250ml、50ml 烧杯若干；吸管若干；药品匙 1 个；1000kg 天平一个；滤纸若干；玻棒若干。

3.1.2 原材料选择

建筑内墙乳胶漆的基本原料分为基料、颜填料、溶剂（水）和各种助剂。原材料的质量品种的选择直接关系到最终涂料产品的质量，因而对原材料的选择是必须优先解决的问题。下面以本课题的目标为指导，确定了相应的原材料。

1) 乳胶漆基料

基料是乳胶漆成膜的主要物质，其性能品质的优劣在本质上决定了乳胶漆产品的最终质量。目前在国内外墙乳胶漆的生产中使用的乳液品种主要有苯丙乳液、纯丙乳液、乙丙乳液、氯偏乳液、VAE/EVA 乳液以及硅丙乳液等，还有少量的改性聚氨酯乳液和氟树脂乳液等。其中硅丙、改性聚氨酯和氟树脂三种基料性能较其他乳液高得多，但价格也比较昂贵，在实际生产中使用量很少，而且同我们改性中低档产品的思路不符，因而这里不予考虑。其他各乳液综合性

能以纯丙乳液为最佳，醋酸乙烯和乙丙乳液性能较差。苯丙乳液的耐碱和耐水性优良，但同纯丙乳液相比，耐色变性较差。这是因为苯丙乳液中因为含有芳香环，容易在紫外光照射下发生黄变，导致耐候性较差^[56]。

考虑到苯丙乳液较好的性能，选择苯丙乳液作为主要改性内墙乳胶漆的主要基料。另外，作为参比，也部分采用纯丙乳液。苯丙乳液的分子式如下：

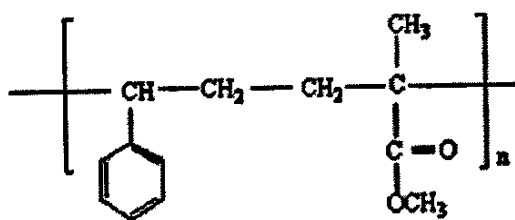


图 3.1 苯丙乳液的分子式

2) 颜填料

颜料赋予涂膜色彩，颜料的质量对涂膜的外观有重要的影响。实验用乳胶漆一般只考虑白色和浅色，白色外墙涂料的颜料，一般选用耐候性较好的金红石型(R型)钛白粉。由于室内乳胶漆对耐候性的要求比外墙低，可选用价格更便宜的锐钛型(A型)。金红石型钛白粉耐候性和遮盖力远远高于锐钛型钛白粉，因此也可选择金红石型(R型)，这样能获得更高的综合性能。填料一般对性能影响不大，考虑选择一般工业生产中采用的填料。

3) 助剂

助剂赋予涂料各种性能^[57]，主要分为三类：一、满足涂料的使用性能，如流变、外观状态、涂刷性能等；二、增加涂料的内在质量，如分散、消泡、防腐、制备及贮存稳定性等；三、促进涂料成膜和提高涂膜质量，如成膜、疏水、消光、抗老化等。除了有上述作用之外，大部分可溶又不能挥发的助剂残留在涂层中，会对涂膜质量产生不良影响。内墙涂料选择助剂时必须综合考虑助剂的作用及其对涂膜质量的影响。

4) 纳米材料的选择

这里纳米 TiO_2 选用锐钛型，因为锐钛型优异的光催化作用可降解室内有害气体并抗菌杀菌。本课题研究的主要目的就是利用光催化降解室内的甲醛等有

害气体。本课题原材料的选择见表 3.2。

表 3.2 内墙乳胶漆基本原材料

原材料	技术参数	生产厂家
苯丙乳液	pH 值>8; 最低成膜温度 10℃; 固含量 $\geq 48 \pm 2\%$ 。	台湾长兴
纯丙乳液	pH 值>8; 最低成膜温度 16℃; 固含量 $\geq 50 \pm 2\%$ 。	台湾长兴
消泡剂	非离子型, 属于脂肪烃和乳化剂的混合物。	海川化工
增稠剂 TT935	甲基丙烯酸钠盐, 缔合型增稠剂。	海川化工
分散剂 SN5040	属于聚羧酸钠盐, pH 值为 7.5~9.5。	海川化工
润湿剂 PE100	聚乙氧基壬基酚, 每 mol 壬基酚含有 4~12mol 的氧化乙烯。	海川化工
成膜助剂	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酯, 折射率为 1.4423, 冰点为-50℃。	海川化工
乙二醇	杂质含量 $\leq 0.5\%$	海川化工
纳米 TiO ₂	锐钛矿型, 细度: 10nm	攀枝花钢铁集团
钛白粉	TiO ₂ 含量: 90%; 消色力(与标样对比): 100; pH 值(水悬浮液): 6.5~8.0; 吸油量: 23g/100g; 筛余物(45 μm 筛孔): $\leq 0.1\%$; 折射率: 2.71。	重庆
轻钙	CaCO ₃ 含量: $\geq 98\%$; 筛余物(45 μm 筛孔): $\leq 0.5\%$ 。	都江堰钙品公司
重钙	CaCO ₃ 含量: $\geq 98\%$; 细度: ≥ 500 目。	雅安宝兴

3.1.2 基本配方^[58]

乳胶漆是一种复合材料, 在施工成膜之前其为一复杂的混合体系。涂料中的各种成分的配比必然关系到该体系相容性、分散性、稳定性等性能, 并进一步影响乳胶漆成膜后的性能, 因而乳胶漆配方的选择很重要。

在一般的乳胶漆配方设计中, 首要考虑的因素是颜料体积浓度 PVC, 或者为求计算简单用颜基比 P/B 代替。因为颜料和基料的配比直接决定了涂膜成分, 也就最终决定涂膜的各种性能。颜料体积浓度有一个临界值 CPVC, 在临界值左

右, 涂料的性能会发生急剧变化, 见图 3.2。CPVC 的值由特定配方本身的性质所决定, 从许多成功涂料系统的 CPVC 值来看, 乳胶漆的临界颜料体积浓度在 50%~60% 之间。

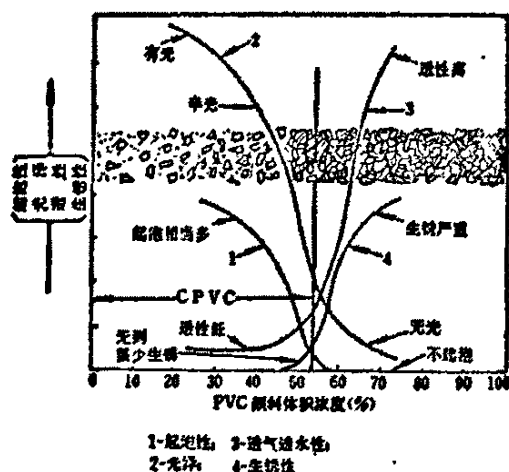


图 3.2 颜料体积浓度和涂膜性能的关系^[59]

涂料配方中另一个重要的配比是助剂的比例, 因为助剂的目的是赋予涂料各种性能, 而且其添加量很少, 微量的变化对涂膜性能将产生较大的影响。根据工业化生产实际, 并综合上述配方设计原则。我们选择了有代表性中档苯丙乳胶漆配方, 如下所示:

表 3.3 乳胶漆配方

组分	Wt (g)	组分	Wt (g)
水	66	氨水	1.5
分散剂 5040	2	立德粉	68
PE100 润湿剂	1	乙二醇	14
消泡剂	1.5	成膜助剂	4.5
钛白粉	46	乳液	91.5
轻 钙	46	HEC	91.5
重 钙	45.5	防腐剂	0.5
滑石粉	22.5	总计	511.75

3.1.3 纳米改性内墙乳胶漆制备工艺路线

下面以生产 500ml 乳胶漆为例子，具体介绍一下其生产过程：

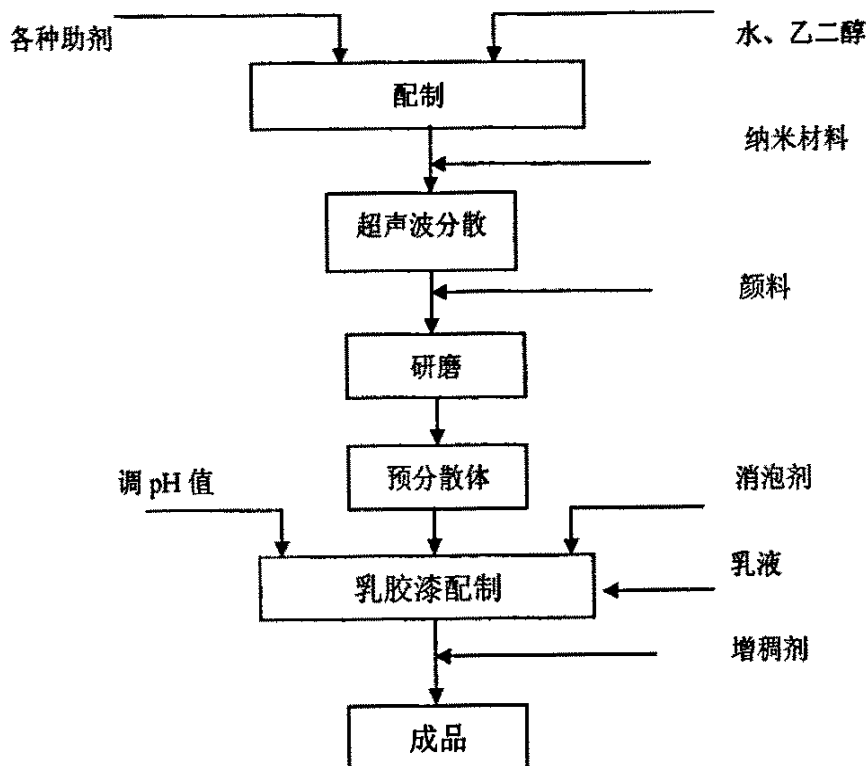


图 3.3 内墙乳胶漆制备工艺路线

1) 配料与分散

于 100ml 烧杯中，称取乙二醇 14 克，成膜助剂 4.5 克，润湿剂 1 克，摇晃杯子，使其初步混合，取 500ml 大烧杯，称水 66 克，依次加入分散剂 2.25 克、消泡剂 0.75 克、防腐剂 0.5 克和氨水 1.5 克，调节体系的 pH 值为 8-10 左右，用直流电机搅拌，搅拌过程中加入 100ml 烧杯中的混合物。全部加到一起后，高速搅拌，然后加入纳米材料，再高速搅拌一段时间后，大约 5~10min，进行超声波分散 10min；

2) 研磨

在上个步骤中加入各种填料，轻钙 46 克，滑石粉 22.5 克，钛白粉 46 克，重钙 45.5 克，立德粉 68 克在加各种填料的过程中，逐渐提高搅拌速度，在体系

过稠时,可加入适量分散剂,待全部颜料加入后,继续搅拌 10 分钟左右。将搅拌均匀的颜料浆经球磨机研磨分散 30 分钟,得到预分散体。

3) 配漆

在上述乳胶漆半成品中加入 0.75 克消泡剂和 91.5 克苯丙乳液,在加入过程中进行搅拌。乳液加完后,继续搅拌过程中,加入配置好的增稠剂(HEC) 91.5 克,将乳胶漆调至合适粘稠度,即用玻璃棒沾后,乳胶漆不会成流淌下,也不会因为过稠不流,再经分搅拌均匀后,经过滤即成产品。

4) 调色

调色过程可以与配漆过程同步,将色浆作为颜填料浆的一部分;也可以在成品中直接调色。

3.2 纳米改性乳胶漆的制备及存在的问题

3.2.1 纳米材料的添加量

乳胶漆的制备配方是关键因素,同样,改性乳胶漆的制备中纳米材料的添加量也是需要慎重考虑的要素之一。

纳米材料的添加不是越多越好。添加量不足,不能产生足够的改性效能,添加过量,不仅影响乳胶漆的生产成本,而且还会加剧纳米材料的团聚倾向,影响纳米材料在乳胶漆体系中的分散性、稳定性,导致乳胶漆性能下降。有资料报道,纳米材料在建筑涂料中的添加量应该控制在 1%~3%之间^[60]。

3.2.2 纳米材料的添加方式

(a) 作为普通填料方式加入(研磨前添加)

考虑到不改变、少改变生产工艺的要求,在改性乳胶漆的制备过程中,纳米粉体材料最好当作普通填料加入,充分分散。考虑到分散问题,需要在分散、研磨阶段延长必要的时间,并在其他颜填料添加之前加入。

(b) 独立分散后在配漆阶段加入(研磨后添加)

考虑到纳米材料的分散难问题,预先将纳米材料分散在水中,并进行超声波振荡,然后在配漆阶段加入乳胶漆体系中。这种加入方式只增加一个工艺步骤,对工艺流程的改变不大。

3.3 小结

本章探讨了纳米改性外墙乳胶漆制备的一般性问题，如原材料的选择、基本配方设计、纳米材料的选择及添加量和添加工艺等，并对制备过程中的一些异常情况以及改性涂料制备过程中需要注意的问题进行了探讨。

第四章 纳米 TiO_2 改性内墙涂料的光催化降解甲醛研究

纳米 TiO_2 因具有催化活性高、分散性好、光吸收性好、稳定性好、对人体无害的优点而成为最常用的一种光催化剂。而且由于稳定性好，光催化能力具有持久性。为了开发内墙涂料的光催化能力，我们利用纳米 TiO_2 来改性内墙乳胶漆涂料。下面进行了一系列的实验来研究影响内墙涂料光催化能力的因素。

4.1 甲醛降解试验方法

4.1.1 实验设备

自制反应箱：容积为 $700\text{mm} \times 200\text{mm} \times 200\text{mm}$ 的长方体密闭玻璃箱。箱体顶部留有测试孔。中间具有玻璃挡板，内壁加有小风扇、控温系统。

玻璃板：面积为 $200 \times 700\text{mm}$ 两块，涂膜使用。

功率为 20w 的紫外光灯一盏，放置在反应箱顶部中心。

4160-2 型甲醛测定仪一台（美国 Interscan 公司生产）。

其他仪器：刷子两个， 100ml 烧杯若干，玻璃棒若干。

4.1.2 实验配方

比较添加纳米粉体的比例不同对涂料光催化降解甲醛的影响，设计了配方 1 未加入纳米 TiO_2 粉体的乳胶漆涂料（TB）；配方 2 添加了锐钛型纳米 TiO_2 粉体 1%，粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料（1%）；配方 3 添加了锐钛型纳米 TiO_2 粉体 2%，粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料（10NM）；配方 4 添加了锐钛型纳米 TiO_2 粉体 3%，粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料（3%）。

比较锐钛型纳米 TiO_2 粉体粒径的大小对涂料光催化降解甲醛的影响，设计了配方 5 添加了锐钛型纳米 TiO_2 粉体 2%，粉体粒径为 17nm 的乳胶漆涂料（17NM），与配方 3 添加了锐钛型纳米 TiO_2 粉体 2%，粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料（10NM）进行对比实验。

检验光催化能力是否具有一定的持久性。将纳米粉体含量为 1% 和 3% 的乳胶漆分别重复测试第二次、第三次。

为判断加入纳米粉体是否会破坏乳胶漆的耐候性能，以及检验锐钛型纳米

粉体和金红石型纳米粉体机械性的混合之后的光催化效果, 设计了配方 6 将金红石型二氧化钛与锐钛型按照 1: 9 的比例混和, 粉体的总含量仍然为 2% (复合); 与配方 1 未加入纳米 TiO_2 粉体的乳胶漆涂料 (TB) 和配方 3 添加了锐钛型纳米 TiO_2 粉体 2%, 粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料(10NM)来进行对比。

乳胶漆配方简称及纳米粉体的添加量如表 4.1。

表 4.1 乳胶漆编号

编号	制备
TB	未加入纳米 TiO_2 粉体的乳胶漆涂料
17NM	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 2%, 粉体粒径为 17nm 的乳胶漆涂料
10NM	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 2%, 粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料
1%	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 1%, 粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料
1%二次	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 1% 的乳胶漆重复测试第二次
1%三次	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 1% 的乳胶漆重复测试第三次
3%	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 3%, 粉体粒径为 10nm 的乳胶漆涂料
3%二次	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 3% 的乳胶漆重复测试第二次
3%三次	加入锐钛型纳米 TiO_2 粉体 3% 的乳胶漆重复测试第三次
复合	将金红石型二氧化钛与锐钛型按照 1: 9 的比例混和, 总含量为 2%

4.1.3 影响实验过程的因素讨论

降解实验的过程中, 光源与光强、初始甲醛浓度、涂料吸附、温度等实验条件都对降解实验起着很大的影响。因此应该统一实验条件, 才使实验结果更具有规律性。

1) 光源与光强

光电谱分析表明, 由于纳米 TiO_2 表面杂质和晶格缺陷影响, 它在一个较大的波长范围里均有光催化活性。因此, 光源选择比较灵活, 如黑光灯、高压汞灯、中压汞灯、低压汞灯、紫外灯、杀菌灯等, 波长一般在 250~400nm 范围内。应用太阳光作为光源的研究也取得了一定的进展。

本实验采取光源为功率为 20w 的紫外光灯, 波长为 365nm 的紫外光。

2) 初始甲醛浓度

光催化氧化的反应速率可应用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程式来描述:

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (2.1)$$

式中 r ——反应速率;

C ——有机反应物浓度;

K ——表面吸附平衡常数;

k ——发生于光催化剂表面活性位置的表面反应速率常数。

低浓度时, KC 远远小于 1 时, 则 2.1 式可以简化为: $r = kKC = K' C$

即反应速率与有机反应物浓度成正比。这说明初始甲醛的浓度越高, 降解速率越大。但是在某一高浓度范围内, 反应速率与反应物浓度无关; 在中等浓度时, 反应速率与反应物之间存在着复杂的关系^[61~62]。

综合实验的方便性和浓度考虑, 本实验开始时甲醛的初始浓度都设定在 3.5ppm。

3) 吸附

吸附是相接触的不同相之间产生的结合现象。吸附可分成两类。一是物理吸附, 吸附剂与吸附相之间是以范德瓦尔斯力之类较弱的物理力结合, 二是化学吸附, 吸附剂与吸附相之间是以化学键强结合。纳米微粒由于有大的比表面和表面原子配位不足, 与相同材质的大块材料相比较, 有较强的吸附性。

甲醛降解实验开始时, 首先在反应箱内加入一定量的甲醛(每次的起始浓度都是 3.5ppm), 同时打开甲醛测定仪开始测量甲醛浓度。可以看到, 甲醛浓度迅速升高到一定值, 继而有所下降。这个过程没有紫外线的作用, 是甲醛在改性乳胶漆上吸附和释放的动态平衡过程。几分钟后, 浓度达到一定值不再变化, 达到平衡, 数值基本稳定。

为了研究方便, 本实验取甲醛浓度初始时的平衡值作为起始点, 记作初始浓度。

4) 温度

温度高, 吸附在乳胶漆上的甲醛少, 测得箱内甲醛的浓度比较高; 温度低, 吸附在乳胶漆上的甲醛多, 测得箱内甲醛浓度较低。为了减免温度造成的影响, 应当改进设备, 尽量保证箱内温度恒定。再就是尽量在每天的同一个时间段内

测量。

本实验采取的反应箱内安装了控温系统,使反应箱内的温度保持在 25℃。测量时间也做到一致,尽量避免温度对试验结果造成的影响。

5) 光催化剂纳米 TiO_2

(1)粒径与比表面积 纳米 TiO_2 的粒子越小,分散在溶液中的单位质量粒子数目就多,光吸附效率就高。光吸收不易饱和;体系的比表面积大,反应面积就大,有助于有机物的预吸附,反应速率和效率就大;粒径越小,电子和空穴的简单复合几率就小,光催化活性也就好^[63]。

(2)表面羟基 由于纳米 TiO_2 表面存在的羟基与空穴反应生成表面过氧化物,起复合中心的作用,因此表面羟基越少,其光催化剂活性越高。如果对纳米 TiO_2 进行热处理,在其复合中心减少的同时,表面羟基的总量减小。因此,可以把表面羟基数目的多少看做表示复合中心的指标之一^[64]。

(3)混晶效应 从具有高催化活性的、近年来作为环境应用中光催化反应标准的研究开始,发现锐钛矿与金红石的混晶(非机械混合)具有较高的催化活性。混晶具有高活性的原因在于,锐钛矿晶体表面生长了薄的金红石结晶层,由于晶体结构的不同,能有效地促进锐钛矿晶体中的光生电子和空穴电荷分离^[65]。

纳米 TiO_2 是作为光催化剂添加到涂料中去的,对纳米 TiO_2 的充分分散以及复合配方就是基于提高纳米 TiO_2 光催化活性考虑的。

6) pH 值

在低 pH 值和高 pH 值的条件下,都可能出现光催化氧化反应较高速率的情况,pH 值的变化对不同反应物降解的影响也不同^[66]。同济大学的李田发现,中性条件下,光催化氧化三氯甲烷和六氮苯有较高的初始反应速率和降解速率。

本实验是测内墙涂料的光催化降解甲醛。而内墙涂料体系要求一定的弱碱性环境。pH 值不宜做较大范围的改变。

7) 外加催化剂

光催化反应要有效地进行,就需要减少光生电子和空穴的简单复合,这可以通过使光生电子、光生空穴或两者被不同的基元捕获来实现。有些催化剂的加入能够阻止光生电子和空穴的简单复合。其中,氧化剂是有效的导带电子捕获剂,可以有效地捕获光电电子而使电子和空穴分离,以达到提高光量子产率的目的。

氧化剂的选择也很重要。合适的氧化剂可以有效的提高 TiO_2 的光催化活性，进而提高涂料的光催化能力。氧化剂选择的不好就会影响涂料体系的稳定性。笔者曾经试过几种氧化剂，并没有取得很好的效果，因此下面不作讨论。

4.1.4 实验过程

1) 实验前期准备

实验设备准备好之后，将反应箱的顶面玻璃盖好，用凡士林密封其边缘。随后，向准备好的反应箱内注入甲醛气体，注入的初始浓度为 3.5ppm 左右，注入后关好测试孔处开关。通过控温系统使反应箱内的温度保持在 25°C 。将甲醛测定仪和反应箱连接，待吸附动态平衡后测量甲醛的初始浓度值。然后打开紫外灯，间隔一定时间测试一次，记下浓度值。

首先，在不开紫外光灯的情况下，测量甲醛浓度，检查箱体的密闭性，两天之内浓度没有明显的下降，完好。

然后，重新注入甲醛，在开灯不加乳胶漆涂料板的情况下检测浓度变化，结果表明浓度基本没有变化。实验反复多次证明，紫外线不能使甲醛降解。

2) 实验过程

在玻璃板上涂好待测样品，三个小时后涂第二遍，成膜干燥后放进反应箱。如上述实验准备之方法测量甲醛浓度值。注入甲醛的初始浓度 3.5ppm 左右。最后按照下式计算出甲醛降解率：

$$\text{甲醛降解率} = \frac{\text{初始浓度} - \text{测试点浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\%$$

每测完一块玻璃样板，去除玻璃上的涂料。干燥后重复涂上待测样品。

4.2 甲醛降解试验结果

4.2.1 纳米 TiO_2 添加量的影响

将粒径相同，添加锐钛型纳米 TiO_2 百分含量不同的改性内墙乳胶漆涂料（1%、2%和3%）以及未加入纳米 TiO_2 粉体的内墙乳胶漆涂料分别进行光催化降解甲醛实验，实验结果如图 4.1 所示。

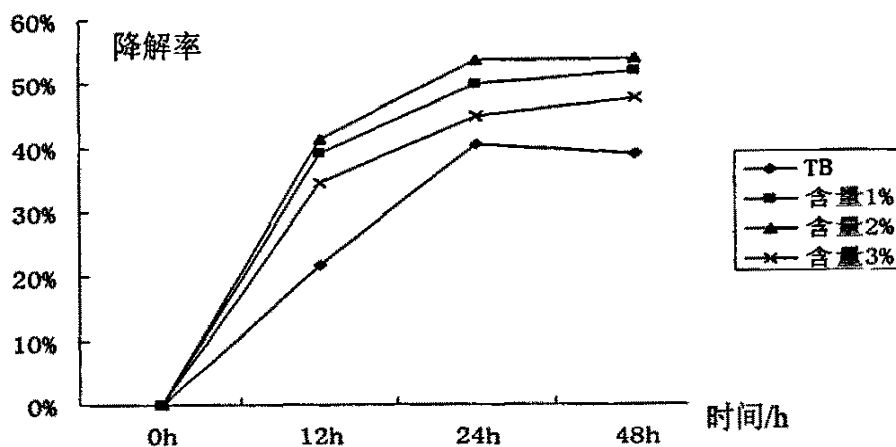


图 4.1 纳米 TiO_2 的添加量对甲醛光催化降解的影响

从图 4.1 中可以看出, 经过纳米材料改性的内墙乳胶漆, 24 个小时以后甲醛的降解率均可达到 40% 以上。含量 1% 和含量 2% 的降解效果最好, 48 个小时之后的降解率超过了 50%。含量 3% 的降解效果比 1% 和 2% 的要差一些, 乳胶漆的光催化降解甲醛的能力并不是因锐钛型纳米 TiO_2 添加量的增加而线性提高。

纳米 TiO_2 有较高的光稳定性和反应活性, 其带隙能为 3.0-3.2 eV, 相当于波长为 387.5 nm 光的能量。在有少量水蒸汽的空气中, 当能量超过其禁带宽度的光子照射 TiO_2 表面时, 处于价带的电子就会被激发到导带上, 从而分别在价带和导带上产生高活性自由移动的光生电子(e^-)和空穴(h^+)。达到纳米级分散的 TiO_2 , 光激发产生的电子、空穴可很快从体内迁移到表面, 空穴是强氧化剂, 可以将吸附在 TiO_2 表面的羟基(OH^-)和 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$; 而导带电子是强还原剂, 被吸附在 TiO_2 表面的溶解氧俘获而形成超氧阴离子(O_2^-); 部分 O_2^- 可继续通过链式反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。生成的 O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 具有较强的氧化性, 可攻击甲醛的 C-H 键, 与其活泼 H 原子产生新自由基, 激发链式反应, 最终使甲醛分解为水和二氧化碳。Sclafani 和 Herraman 通过对氧化钛光导电率的测定, 证实了在光催化反应中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的存在^[39]。因此添加了锐钛型纳米 TiO_2 的乳胶漆光催化降解甲醛的能力得到明显的提高。

锐钛型纳米 TiO_2 添加量与降解能力不成正比。并不是纳米材料添加的越多，降解能力越好。添加量不足，不能产生足够的改性效能，添加过量，不仅影响乳胶漆的生产成本，而且还会加剧纳米材料的团聚倾向，影响纳米材料在乳胶漆体系中的分散性、稳定性，导致乳胶漆性能下降。3%的乳胶漆降解甲醛的效果不良是由于分散不好，进而影响了乳胶漆的稳定性，造成了光催化能力下降。通过一系列实验结果表明添加量在 1~2% 之间光催化效果为最好。

4.2.2 纳米 TiO_2 粒径的影响

将添加锐钛型纳米 TiO_2 的百分含量相同， TiO_2 的粒径不同的改性乳胶漆以及未加入纳米 TiO_2 粉体的内墙乳胶漆涂料分别进行光催化降解甲醛实验，实验结果如图 4.2 所示。

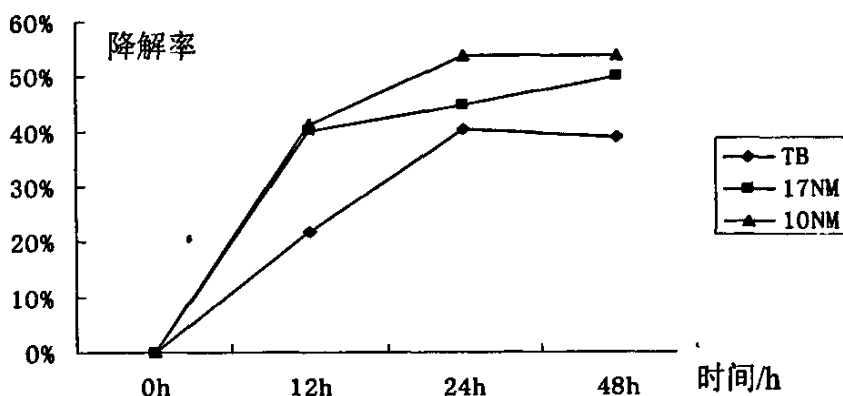


图 4.2 纳米 TiO_2 的粒径对甲醛光催化降解的影响

如图 4.2 所示，随着粒径的减小，乳胶漆对甲醛的光催化降解能力有了明显的提高。这说明 TiO_2 光催化活性得到显著提高。原因大致有下面几个方面：

1、由于量子尺寸量子效应，吸收波长向短波方向移动，即发生“蓝移”现象，根据能隙与吸收波长阈值的关系式：

$$E_g = hc / \lambda \quad (1)$$

由 (1) 式可看出，吸收波长 λ 变短，能隙 E_g 增大，其结果是 TiO_2 小粒子的价带和导带能级分别比大粒子的相应能级要高。亦即纳米 TiO_2 的价带和导带的氧化/还原能力由于量子尺寸效应而增强。至于粒径减少对能隙值的影响可

由 Brus 方程看出:

$$\Delta E = \frac{\eta^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (2)$$

式中, R 为粒子半径, E_{Ry}^* 为有效 Rydberg 能, 它等于 $2e^4 \pi^2 / [\epsilon^2 h^2 (\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_h})]$,

ϵ 为介电常数, 锐钛型 TiO_2 材料和大粒子为 34, 纳米化后比 34 大得多, m_c 和 m_h 为电子和空穴的有效质量。 $\eta = \frac{h}{2\pi}$, h 是普朗克常数。实际上, 式 (2)

中第二、三项的值很小, 可略而不计, 因此, ΔE 与 $\frac{1}{R^2}$ 成正比。所以, 粒径愈小, 带隙能增加愈多, 光催化活性就愈强。

2、粒子愈小, e^- 和 h^+ 能更快地迁移到粒子表面参与反应, 这从式 (3) 可清楚地看出。光生载流子 (e^- 和 h^+) 向粒子表面迁移的方程式为:

$$\tau_D = \frac{R^2}{\pi^2 D_c} \quad (3)$$

式中, τ_D —扩散时间; D_c —扩散系数; R —粒子半径。当 $d=1\mu m$ 时, $\tau_D=100ns$; $d=10nm$ 时, 仅需 $\tau_D=0.01ns$ 。而 e^- 和 h^+ 的存在寿命约为 $10^{-7}s$ (即 100ns), 这与在粒径 $1\mu m$ 的粒子内 e^- 和 h^+ 的扩散时间相当。而当粒径小到 nm 量级时, 大多数 e^- 和 h^+ 来不及复合就扩散到了粒子表面上。

3、粒子愈小, 比表面积愈大, 表面原子数增多 (如表 4.2 所示)。

超微粒子的表面效应愈显著, 一方面吸收光能愈多, 产生的 $e^- - h^+$ 对密度愈大; 另一方面吸附的反应物也愈多, 被氧化或还原的物质浓度也愈大, 因而光催化活性会愈高。这从式 (4) 可以看出, 因为 TiO_2 光催化反应的动力学方程是符合 L-H 方程的[11]:

$$-\frac{dc}{dt} = k\theta = kK[C]/(1 + K[C]) \quad (4)$$

式中, k —光催化反应速度常数; θ —反应物在 TiO_2 光催化表面上的吸附份额; K —吸附常数; C —溶液中反应物的浓度。可见, 比表面积愈大和表面原子数愈多, θ 愈大, 光催化反应速率就愈大, 光催化能力就愈好^[62]。

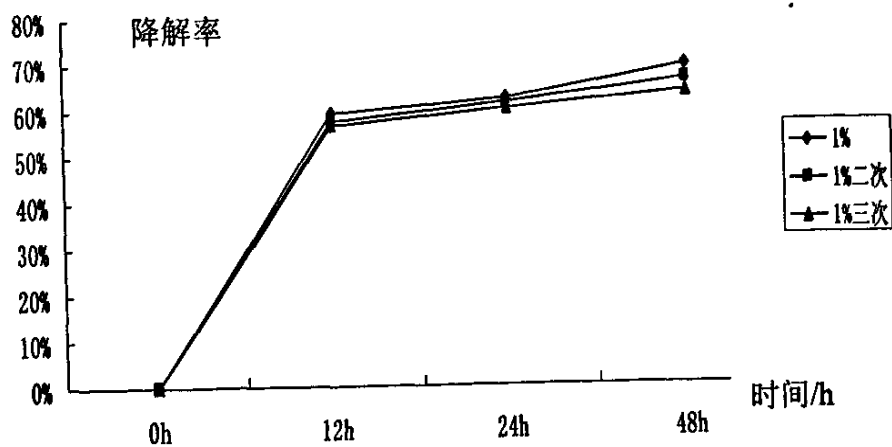
因此随着锐钛型纳米 TiO_2 粒径的减小, 乳胶漆降解甲醛的能力得到提高。

表 4.2 纳米粒子粒径与表面原子数的关系

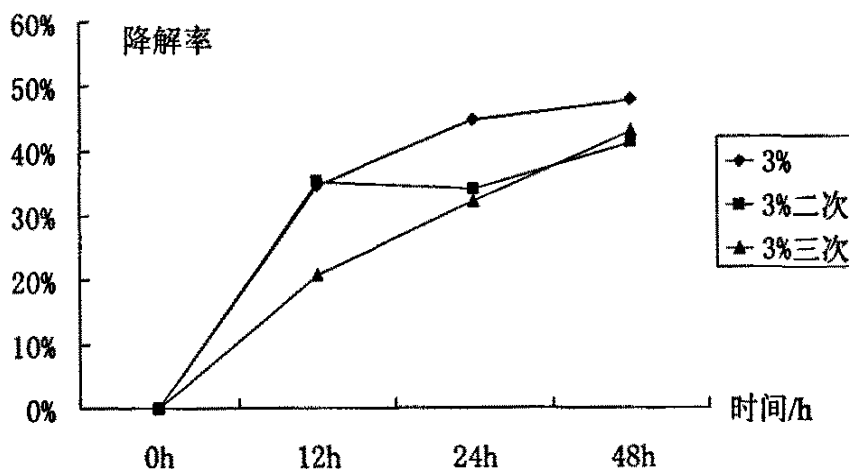
粒径/nm	包含的原子总数/个	表面原子所占比例/%
20	2.5×10^5	10
10	3.0×10^4	20
5	4.0×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	90

4.2.3 光催化能力持久性的检测

将纳米粉体含量为 1% 和 3% 的乳胶漆分别重复测试第二次、第三次，来检验光催化能力是否具有一定的持久性。实验结果如图 4.3 所示。



(a) 添加 1% 锐钛型纳米 TiO_2 的光催化能力持久性实验



(b) 添加 3% 锐钛型纳米 TiO_2 的光催化能力持久性实验

图 4.3 添加量为 1% 和 3% 的光催化能力持久性实验

如图 4.3 所示, 以 1% 为例, 测完 1% 的光催化降解甲醛之后, 将玻璃板放置两个星期, 然后重新使用此样板光催化降解甲醛。从图中可以看出, 乳胶漆的光催化能力具有持久性, 第二次和第三次测量仍然具有光催化能力。3% 的样本也可以得到相同的结论。这是由于光催化降解的产物为二氧化碳和水, 随着反应的进行挥发出来, 使新的反应得以继续进行。同时可以看到, 曲线并没有严格重合, 测量的曲线在一个小的范围内波动。一方面这是由于实验条件造成了误差。另一方面是使用一段时间后, 灰尘会沉积在表面, 阻碍了锐钛型纳米 TiO_2 粉体和光的接触, 进而影响到乳胶漆的光催化能力。总体来说, 纳米改性乳胶漆具有较好的光催化能力持久性。

4.2.4 纳米粉体复合的影响

将加入纳米粉体百分含量相同, 晶型不同的内墙乳胶漆涂料复合配方和 2% 配方以及未加入纳米 TiO_2 粉体的乳胶漆涂料分别进行光催化降解甲醛实验, 实验结果如图 4.4 所示。所用的金红石型二氧化钛粒径为 30~40nm, Si、Al 包覆, 攀枝花钢铁集团生产。

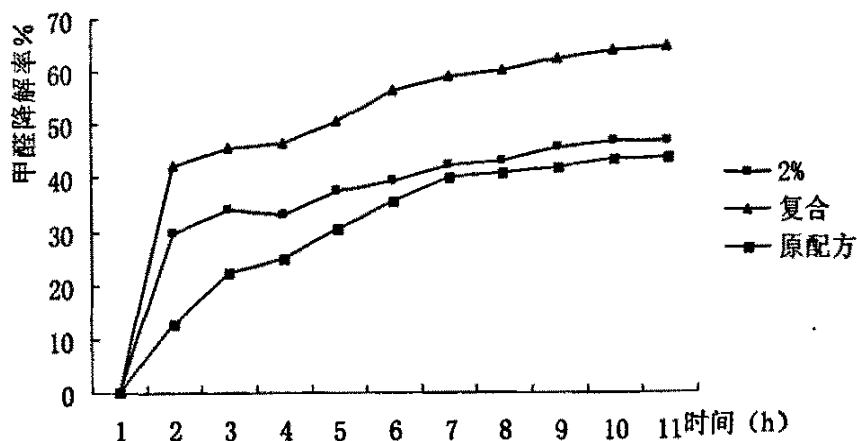


图 4.4 纳米粉体复合对光催化降解的影响

从图 4.4 中可以看出,复合配方的光催化降解甲醛的能力比 2%和原配方都要好一些。复合配方是在锐钛型纳米 TiO_2 的基础上添加了 10%的金红石型纳米 TiO_2 。通过添加之后,由于金红石型具有很好的吸收紫外光的能力,因此可以吸收更多的紫外光。紫外光使锐钛型纳米粉体产生更多的空穴和电子。增大了半导体氧化物晶格内的缺陷密度,增大了载流子的浓度,因而具有更强的捕获吸附在半导体表面的组分的能力,显示出更强的光催化活性。同时添加之后,由于金红石型纳米 TiO_2 具有很好的吸收紫外光的能力,使乳胶漆的耐候性也得到有效的提高,关于耐候性实验将在 4.3 章节中给以论述。

4.3 纳米改性乳胶漆的耐候性实验

纳米 TiO_2 添加,可以有效的提高乳胶漆的光催化降解甲醛的能力。但纳米 TiO_2 的加入是否带来了负面影响。耐候性是检验涂料性质的重要指标之一。下面通过对比漆膜改性前后的耐候性来检验纳米 TiO_2 改性内墙乳胶漆的耐候性。

4.3.1 耐候性检测方法

紫外加速老化试验:采用自制紫外加速老化箱,主要考察中长紫外线(UVA、UVB)对涂膜的老化伤害。老化能量源为荧光紫外灯,波长在 280~400nm 之间,

功率为 60W，可以组合配备多个灯管以增加功率，最多可以配置 4 个荧光灯管。试样放入箱中每照射 24 小时测试一次色差数值，直至其中一个数据失效。

1) 色差测量实验设备

采用 MINOLTA CR-10 型色差计，由日本 MINOLTA 公司生产。

2) 测量原理

实际测量时，不是按照国标直接测试老化样板与未进行老化的样板间的色差，而是采用测定样板的色度空间坐标值 L 、 a 、 b 的方法。老化前测定样板原始色度坐标值： L_T 、 a_T 、 b_T ；老化 x 时间后测定样板的色度坐标： L_x 、 a_x 、 b_x ，这样就可以计算老化前后色度坐标的变化值：

$$\Delta L_x = |L_T - L_x|;$$

$$\Delta a_x = |a_T - a_x|;$$

$$\Delta b_x = |b_T - b_x|。$$

然后根据： $\Delta E_x = \sqrt{(\Delta L_x)^2 + (\Delta a_x)^2 + (\Delta b_x)^2}$ ，可以算出老化前后样板的颜色变化情况。

这样进行色差的测定，同直接利用未老化样板作参照测定色差不同，是进行老化试验的样板老化前后自身参数的对比，可以有效排除样板间固有差异的影响。

4.3.2 检测结果及讨论

将原配方，2% 配方和复合配方分别进行紫外加速老化实验，检测结果如图 4.5 所示。

如图 4.5 所示，老化 70 小时以前，加入了纳米 TiO_2 的乳胶漆与原配方乳胶漆的色差没有太大的区别。而 70 个小时以后，纳米复合改性乳胶漆和 2% 的锐钛型纳米 TiO_2 改性乳胶漆的性能比较稳定，色差几乎没有发生大的变化。而从图 4.5 可见，原配方乳胶漆曲线急剧上升，其色差发生了比较大的改变。

色差的检测说明，复合配方和 2% 纳米添加剂的抗老化效果都优于原配方。

这是由于纳米 TiO_2 是典型的半导体氧化物，当光照在半导体粒子上，其光子能量大于禁带宽度时，光激发电子从价带跃迁到导带产生 e^- 和 h^+ ，而电子和空穴很容易重新复合或被纳米粒子中杂质或其他缺陷捕获，并以热能或光的形

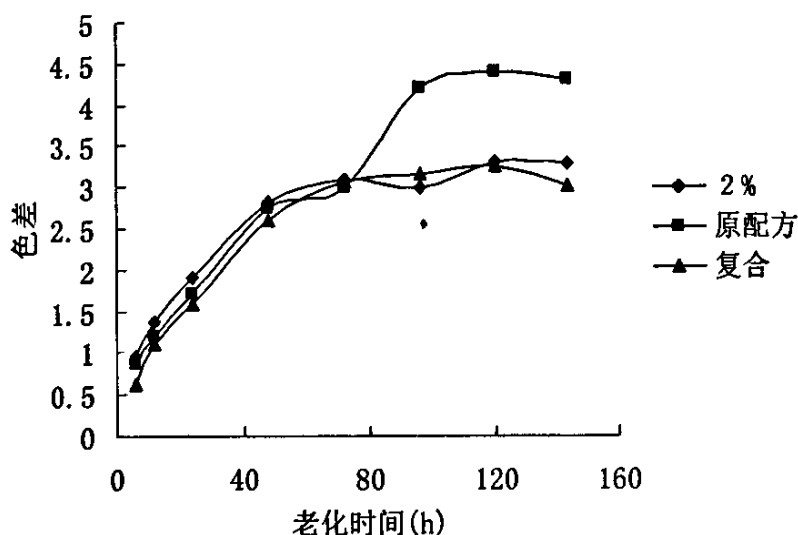


图 4.5 色差和老化时间的关系

式释放能量，从而实现吸收紫外线的过程。引发这个过程的光线的最大激发波长可以根据材料的禁带宽度 E_g 求得[8]：

$$E_g = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (1)$$

式中： h —普朗克常量， $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

c —光速， $3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$

ν —频率；

λ —波长。

根据 (1) 式， TiO_2 的禁带宽度 E_g 为 3.2 eV ，可算出 TiO_2 对应的最大激发波长为 387 nm 。理论上说，波长小于最大激发波长的光都能被半导体纳米粒子吸收，因此，纳米 TiO_2 粒子对紫外光有宽的吸收带。

由于金红石型纳米 TiO_2 粒子具有宽的紫外光吸收带，同时紫外吸收能力较强（见第二章），从而可以减少紫外光对涂料有机成膜树脂的破坏，大大提高涂料的耐候性。所以复合配方的乳胶漆中添加少量的金红石型纳米 TiO_2 后，使得改性后的乳胶漆耐候性得到明显的提高。

4.3.3 纳米改性乳胶漆的 UV-Vis 光学特性

本实验主要对乳胶漆吸收紫外光的能力进行检测，以判断纳米粉体的加入对内墙乳胶漆耐候性的影响原因。

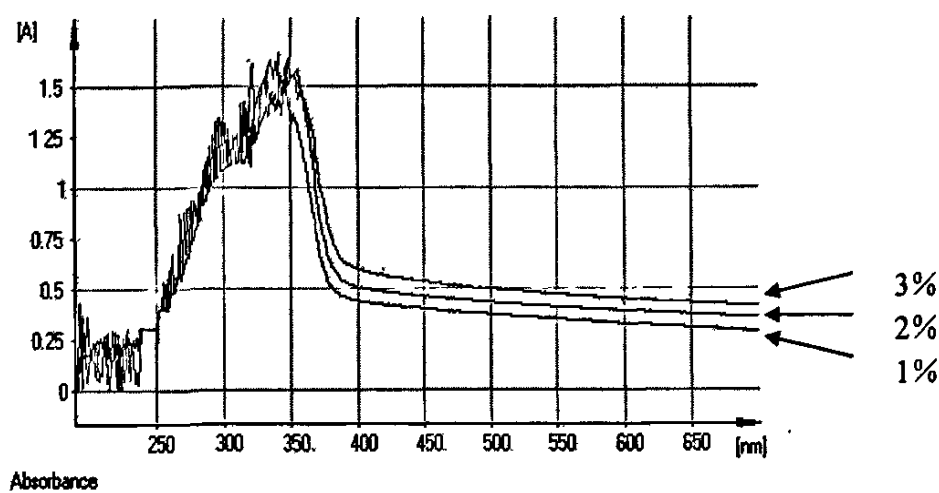
1) 仪器及设备

德国 jena 公司生产的 Specord 200 紫外可见分光光度计；盖玻片一盒；

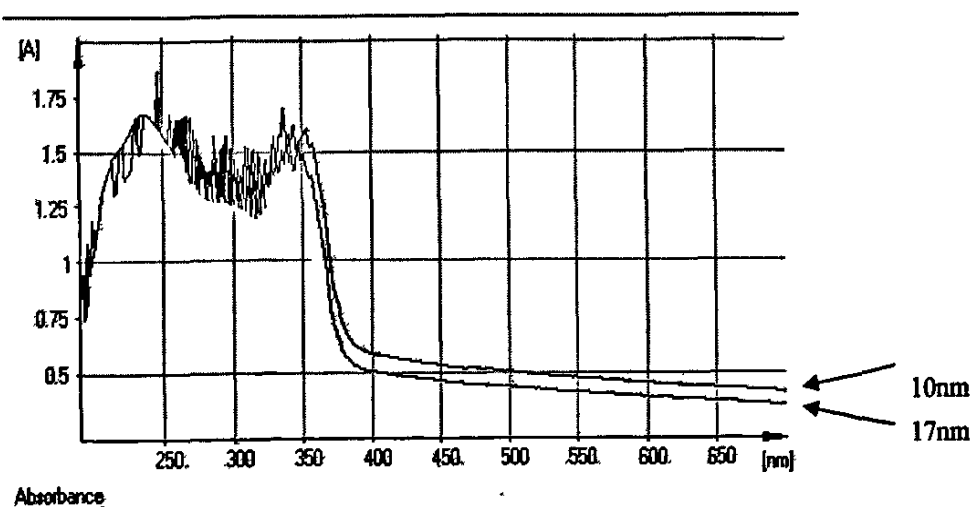
2) 实验方法

将乳胶漆均匀的涂于盖玻片上，使用德国 jena 公司生产的 Specord 200 对试样进行紫外吸光度检测，测得数据进行比较。

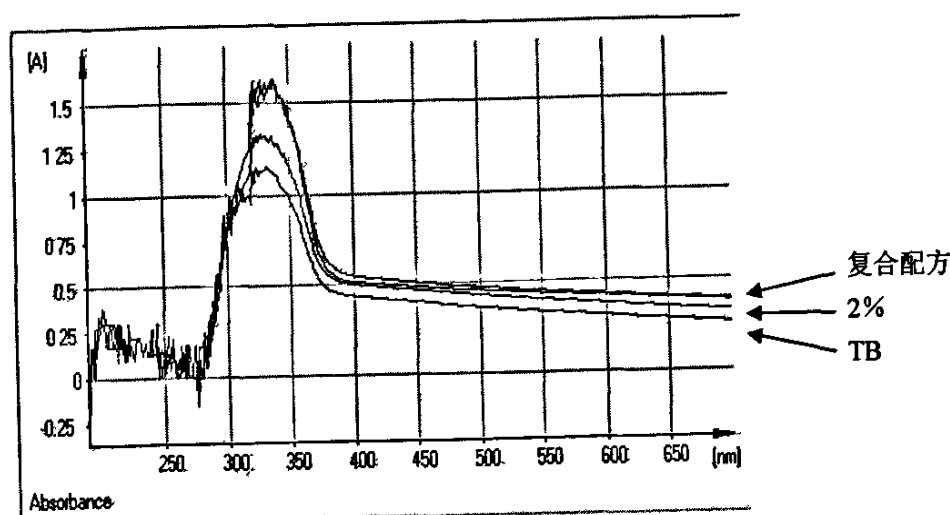
3) 实验结果及讨论



a) 添加量的影响



b) 粒径的影响



c) 复合配方的影响

图 4.6 纳米改性乳胶漆的紫外特性研究

如图 4.6 所示,使用紫外分光光度计对试验样品进行波长扫描,横坐标表示波长范围,纵坐标表示对涂料紫外线的吸收值。吸收值越大说明涂料对紫外线的吸收越大。吸收值越大,说明乳胶漆抗老化性能越高。

可以看出,添加了纳米 TiO_2 的乳胶漆涂料在紫外区 (280nm~400nm) 对紫外线的吸收能力比没有添加纳米 TiO_2 的乳胶漆涂料吸收能力提高 20% 以上;添加纳米 TiO_2 的百分含量越高,乳胶漆吸收紫外光的能力就越高;添加粒径为 10nm 的纳米 TiO_2 的乳胶漆对紫外光的吸收能力比添加粒径为 17nm 的纳米 TiO_2 的乳胶漆的吸收能力要强一些。添加了复合粉体的乳胶漆涂料的 UV-Vis 透射性能要优于添加单一的锐钛型的纳米 TiO_2 的乳胶漆涂料。并且在可见光区 (400~800nm),复合改性乳胶漆透过率也是最低的。这是由于金红石型和锐钛型 TiO_2 具有较高的紫外吸收性。所以添加锐钛型或锐钛型与金红石型复合的纳米 TiO_2 可以有效地提高乳胶漆涂料的耐候性能。

4.4 小结

通过对纳米改性乳胶漆光催化降解甲醛实验的研究,讨论了影响降解效果的几个因素。检测了乳胶漆的耐候性,表明了添加了纳米 TiO_2 后并没有破坏乳胶漆的耐候性。得出结论如下:

- 1) 经过纳米材料改性的内墙乳胶漆,24 个小时以后甲醛的降解率均可达到

40 %以上。纳米含量为1%和含量2%的乳胶漆48个小时之后的降解率超过了50 %。同时,乳胶漆的光催化降解甲醛的能力并不随锐钛型纳米 TiO_2 添加量的增加而线性提高。

2) 随着粒径的减小,纳米改性乳胶漆对甲醛的光催化降解能力有了明显的提高。

3) 锐钛型纳米 TiO_2 与金红石型纳米 TiO_2 复合配方的改性乳胶漆降解甲醛的效果比较好,降解大约 5 小时后,降解率已经超过了 55%,此后的几个小时内,降解率还在持续上升,曲线逐渐变得平缓。9 小时后,降解率达到 62%以上。

4) 通过对纳米改性乳胶漆光催化降解甲醛能力的重复性检测表明,纳米改性乳胶漆的光催化能力具有一定的持久性。

5) 与未改性的乳胶漆的耐候性相比,只添加锐钛型纳米 TiO_2 改性乳胶漆的耐候性得到一定的提高。纳米复合配方的乳胶漆中因添加少量的金红石型纳米 TiO_2 ,改性后的乳胶漆耐候性得到进一步的提高。表明纳米 TiO_2 粉体的加入并没有破坏乳胶漆的耐候性。

第五章 结论

本论文探讨了目前国内外建筑涂料的发展现状和趋势,针对目前越来越严重的室内甲醛污染,将纳米材料引入建筑内墙乳胶漆中,成功制备了纳米粉体改性建筑内墙乳胶漆。并对其进行甲醛光催化降解实验,讨论了影响降解效果的因素。检测了乳胶漆的耐候性。结论如下:

1) 无机纳米粉体材料如 TiO_2 、 ZnO 等具有特殊的光学效应,对紫外光表现出异常的吸收和反射能力,可以用作乳胶漆的无机紫外屏蔽剂。因锐钛型纳米 TiO_2 的紫外吸收能力好,且因无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好被选定为添加剂来进行纳米改性乳胶漆光催化降解甲醛。

2) 通过沉降实验和 zeta 电位测定表征纳米 TiO_2 粉体分散性实验,结果表明分散剂 5040 和分散剂六聚偏磷酸钠对纳米 TiO_2 的分散效果比较好。

3) 从制备纳米改性乳胶漆的工艺发现:应注意纳米材料的添加方式以及助剂的选择。

4) 降解甲醛试验表明,纳米 TiO_2 粉体改性的内墙乳胶漆有良好的光催化降解甲醛作用。纳米 TiO_2 粉体的添加量在 1~2% 之间光催化效果为最好。添加量不足,不能产生足够的改性效能,添加过量,不仅影响乳胶漆的生产成本,而且还会加剧纳米材料的团聚倾向,影响纳米材料在乳胶漆体系中的分散性、稳定性,导致乳胶漆性能下降。

5) 通过对纳米 TiO_2 改性乳胶漆光催化降解甲醛能力的重复性检测表明,乳胶漆的光催化能力具有一定的持久性。

6) 锐钛型纳米 TiO_2 与金红石型纳米 TiO_2 复合配方的改性乳胶漆降解甲醛的效果比较好,降解大约 5 小时后,降解率已经超过了 55%,此后的几个小时内,降解率还在持续上升,曲线逐渐变得平缓。9 小时后,降解率达到 62% 以上。

7) 与未改性的乳胶漆的耐候性相比,只添加锐钛型 TiO_2 改性乳胶漆的耐候性得到一定的提高。锐钛型纳米 TiO_2 与金红石型纳米 TiO_2 复合配方的乳胶漆中添加少量的金红石型纳米 TiO_2 后,使得改性后的乳胶漆耐候性得到进一步的提高。表明纳米粉体的加入并没有破坏乳胶漆的耐候性。

参考文献

1. 徐峰等, 建筑涂料与涂装技术, 化学工业出版社, 1998.2~14
2. 张超灿等, 21 世纪高性能外墙涂料的发展趋势, 国外建材科技, 2001(4): 1~3
3. 孙中新等, 齐鲁石油化工, 2000.28(2): 146~148
4. 吴英君等, 国内外建筑涂料现状及发展趋势(一), 新型建筑材料, 1999(8): 21~23
5. 吴英君等, 国外建筑涂料发展趋势, 建设科技, 2002 (4): 77~79
6. 侯云芬等, 浅谈建筑涂料的现状发展趋势, 北京建筑工程学院学报, 1999.15(3): 49~52
7. 赵石林等, 纳米复合涂料的研究开发现状, 涂料工业, 2001.31 (10): 24~25
8. 叶守富等, 国内外建筑涂料现状及发展概况, 涂料技术, 1997(1): 1~7
9. 陈红等, 涂料工业, 2001. (11): 6~7
10. G.R.Pilcher, Meeting the Challenge of Radical Change: Coatings R&D as We Enter the 21st Century, Journal of Coatings Technology, Vol.73(921).2001
11. 胡国祥等, 我国建筑涂料生产和应用现状, 化学建材, 1999.15(2): 5~6
12. 李湘洲等, 纳米涂料及其开发应用, 建材工业信息, 2002 (7): 12~13
13. 戴海军等, 浅谈建筑涂料的现状和发展, 建材工业信息, 2001 (7): 11~12
14. 梁金生等, 空气净化功能建筑材料, 中国建材, 2001 (4): 53~54
15. 藤屿昭等, 用 TiO_2 光触媒控制化学过敏症和建筑综合症, 机能材料, 1998.18 (9): 29~33
16. 藤屿昭等, TiO_2 光触媒自清洁材料, 电气化学, 1996.64 (10): 1052~1055
17. J.Edward Glass , A Perspective on the History of and Current Research in Surfactant-Modified, Water-Soluble Polymers, Journal of Coatings Technology, Vol. 73(913).2001
18. 李芝华等, 涂料工业, 1999.29(7): 34~36
19. 刘福春等, 纳米复合涂料的研究进展, 材料保护, 2001.34 (2): 2
20. Z.Wang, Low and No-VOC Architectural Coatings Containing Ambient Curing Functional Groups, Journal of Coatings Technology, Vol.68.January 1996
21. 任淑霞, 国内外建筑涂料发展概述, 建材产品与应用, 2002(3): 10~12
22. Yiping Ma, Preparation of Reversible Thermochromic Building Coatings and Their

- Properties, Journal of Coatings Technology, Vol.72.2000
23. Anders Hult, A Novel Concept for Low Temperature Curing Powder Coatings Based on Hyperbranched Polyesters, Journal of Coatings Technology, Vol.72.2000
 24. 武利民等, 关于纳米涂料中存在的一些认识问题, 中国涂料, 2001(5): 14~15
 25. Joseph Keddie, D.C.Andrei, The Nano-Mechanical Properties and Topography of Thermosetting Acrylic Powder Coatings, Journal of Coatings Technology.Vol.73.2001
 26. M.S.Donley, Nanostructured Silicon Sol-gel Surface Treatments for A12024-T3 Protection, Journal of Coatings Technology, Vol.73.915.2001
 27. Y.P.S. Nirvan, Acrylate Grafted Dehydrated Castor Oil Alkyd-Binder for Exterior Paint, Journal of Coatings Technology, Vol.70.1998
 28. 郑洪平等, 纳米复合建筑涂料, 涂料工业, 2002.215(5): 35~37
 29. Thad Broome, Exposure Studies of Exterior Latex House Paints Containing Kaolin Clay Pigments, JCT, Vol.69.1997.11
 30. 黄志杰等, 纳米 $\text{SiO}_2\text{-x}$ 抗老化性研究, 化学建材, 2001.17(1): 46~47
 31. 陈和生等, 纳米 SiO_2 改性白乳胶的初步研究, 化工科技, 2000.8(5): 33~37
 32. 高濂等, 纳米氧化钛光催化材料及应用, 化学工业出版社, 2002.12: 275
 33. 施周等, 环境纳米技术, 化学工业出版社, 2003.4: 89
 34. 苗海龙, SiO_2 纳米材料改性乳胶漆涂料性能研究, 建材产品与应用, 2002(5): 44~48
 35. 黄志杰等, 纳米 $\text{SiO}_2\text{-x}$ 的应用, 上海建材, 1999(4): 21~22
 36. 徐国财等, 纳米 SiO_2 在紫外光固化涂料中的应用, 涂料工业, 1999.29(7): 3~5
 37. Leland L K,Bard A J,J. Phys.Chem.,91,5076(1987)
 38. Andrew Mills ,Richard H Davies , David Worsley1 Water Purification by Semiconductor Photocatalysis[J] Chemical Society Review1993 :417
 39. 张建民等, 纳米二氧化钛粉体的光催化性能, 钛工业进展, 2005 年第 4 期
 40. Takita Yyamada H , Hashida M , et al1Conversion of 1 , 1 , 2,2Trichloro21 ,2 ,2,2Trifluoroethane over TiO_2 Supported Metal andMetaloxide Catalysts[J]1 Chem1Lett1 , 1990 (5) : 715
 41. Kanno S , Arato T , Kato A , et al1Decomposition of CFC113 over TiO_2 2Based Catalysts [J] 1 Bull1Chem1Soc1Jpn1 , 1996 , 69 (2) :129
 42. 孙瑶毅.化工科技市场.2004.4

43. M Barbenil Sunlight Photo degradation of 2, 4, 5, 2Trichlorophe2noxy2Acetic Acid and 2, 4, 5, 2Trichlorophenol on TiO_2 Indentifi2cation of Intermediates and Degradation Pathway [J] 1 Chemo2sphere , 1987 ,16 (6) :1165
44. Herrmann J M , Disdier J , Pichat Petal1Photocatalytic Deposition ofSilver on Powder Titania : Consequences for the recovery of silver[J] 1 J1Catal1 , 1988 (113) :72
45. TadaH , HyodoM , KawaharaH1Photocatalytic Inorganic Synthesisover Synthesized Rutile Powder [J] 1J1 Phys1 Chem1 , 1991.95(10) :185
46. A Hadrstick , O M Kut , ElHeinzle1Modification of Nanosized Ti_2tania and Its Application [J] 1 Environ1 Scil Technol1 , 1996 .30(3) :817
47. 李小忠等, 环境化学 2006 年第 3 期, 纳米 CeO_2 晶体的制备及其光催化性能的研究
48. 涂料助剂—品种和性能手册, 钱逢麟等编, 化学工业出版社, 76—78
49. 张立德等, 纳米材料科学[M] 辽宁科学出版社,1994,9
50. 祖庸等, 西北大学学报,1995.25 (4): 319
51. 张立德等, 纳米材料及纳米技术
52. 祖庸等, 西北大学化工系, 涂料工业 1999 年第 6 期
53. 李廷盛等, 超声化学, 北京: 科学出版社, 1995
54. Colic M, Franks G, Fisher M et al..J.Am.Ceram.Soc.1998.81(8): 2157~2163
55. 高濂等, 纳米粉体的分散及改性, 化学工业出版社, 2003
56. 柯博等, 纳米 SiO_2 在涂料中的应用, 涂料工业, 1998.28(12): 29~30
57. 张径, 在无机 SiO_2 纳米粒子存在下的苯丙乳液共聚合, 高等学校化学学报, 2002.23(3)
58. 唐毅, 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 对电站高温耐磨涂料性能影响的研究, 电力建设, 2001.22(10): 65~68
59. 丘星林等, 纳米级二氧化钛光催化净化大气环保涂料的研制, 中国涂料, 2000 (14): 30~32
60. Kesselman, Photo electrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO_2 electrodes: Comparisons between sorption and photoreactivating environ, Sci.Technol, 1997.31(8): 2298~2302
61. Matthews R w. JPPAC.1992.66: 355~366
62. Richard C,Martre A M,Boule P.J.Photochem.Photohial.A .Chem.1992,66: 225~234
63. Pruden A L.Ollis DF.Environ.Sci Technol.1983,17:628~631

- 64. 沈伟初等, 化学进展, 1998.10: 349~361
- 65. 董庆华等, 感光材料与光化学, 1993: 76~81
- 66. Gao Y-M, Lee W, Trenan R. Mater. Res. Bull. 1991.26:1247~1254

致 谢

本论文是在我的导师黄婉霞教授悉心指导下完成的，论文的选题、研究路线及论文的撰写无不浸透黄老师的心血。黄老师治学严谨、学识渊博、平易近人，令我深感钦佩并深受教益。黄老师对我在治学上严格要求、生活上亲切关怀，我将铭刻在心。在此，谨向尊敬的黄老师表示衷心的感谢和深深的敬意。

感谢师妹张玉波在课题研究和论文撰写中提供的各种帮助。感谢同课题的师姐孙作凤和攀枝花钢铁研究院成都分院的吴健春师兄在学习、工作和生活过程中提供的支持和帮助。感谢实验室颜家振、胡驰、宫伟杰在这三年里对我学习和生活的关心和帮助。对于实验室的师弟们田守卫、王作辉、刘阳思、李长志，在此一并表示感谢。

感谢我的家人对我的无条件支持！

感谢所有关心我和帮助过我的亲朋好友，我将永远铭记这一切！

攻读硕士学位期间已发表和完成的论文 以及取得的科技成果

发表的论文:

1. 宋庆功、颜家振、胡驰等, 金红石型纳米 TiO_2 用于重防腐涂料耐候性的研究, 《钢铁钒钛》, 核心期刊, 2005 年第 2 期发表;
2. 颜家振、宋庆功、胡驰等, 金红石型纳米 TiO_2 对白色木器面漆抗老化性能影响的研究, 《功能材料》, 核心期刊, 2005 年第 2 期发表;
3. 胡驰、宋庆功、颜家振等, 纳米材料在热喷涂防腐中的应用, 《材料导报》, 2005.11 发表;
4. 胡驰、颜家振、宋庆功等, 碳钢、不锈钢在西藏羊八井地热电厂地热水中的腐蚀研究, 《四川化工》, 2005.10 发表。

申 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

导师签字： 黄婉霞
06 年 6 月 1 日

学生签字： 梁庆功
06 年 6 月 1 日