

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.03.009

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 涂膜水敏感性对涂料耐沾污性能的影响

张智强, 殷 峰, 段东方, 张育新

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

**摘 要:**利用 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性来改善涂料涂层的耐沾污性能是近年来的研究热点。采用水热法制备亲水型纳米 TiO<sub>2</sub> 和疏水型纳米 TiO<sub>2</sub>, 并采用 XRD 和 TEM 对所制备材料进行表征, 结果表明:二者均为锐钛型 TiO<sub>2</sub>, 其中亲水型 TiO<sub>2</sub> 的粒径约为 40 nm, 疏水型 TiO<sub>2</sub> 的粒径约为 7 nm。将所制备的 TiO<sub>2</sub> 喷涂在涂料表面, 分别制得超亲水型和超疏水型纳米涂层, 利用接触角测定仪测定纳米涂层的亲水角度, 探讨水接触角对涂料耐沾污性能的影响。结果表明:超亲水涂层和超疏水涂层均能够较明显地改善涂料的耐沾污性能, 而超疏水涂层的耐沾污性能优于超亲水涂层。

**关键词:** 纳米 TiO<sub>2</sub>; 亲水涂膜; 疏水涂膜; 水敏感性; 耐沾污性

中图分类号: P755.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2014)03-053-05

## The effect of TiO<sub>2</sub> nanofilms' water sensitivity on the contamination resistance of coating

ZHANG Zhiqiang, YIN Feng, DUAN Dongfang, ZHANG Yuxin

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** To improve the coating stain resistant performance using the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> is a hot research topic in recent years. In the article, hydrophilic TiO<sub>2</sub> and hydrophobic TiO<sub>2</sub> are prepared by hydrothermal method. The samples are characterized by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscope(TEM). The results show that both the hydrophilic-TiO<sub>2</sub> and hydrophobic-TiO<sub>2</sub> are anatase, and the particle size of hydrophilic-TiO<sub>2</sub> is 40 nm, while hydrophobic-TiO<sub>2</sub> is only 7 nm. Moreover, the samples are employed for super-hydrophilic and super-hydrophobic coatings, respectively. The contact angle measurement is used to characterize the as-synthesized TiO<sub>2</sub> coatings. The effect of the water contact angle on the contamination resistance is investigated. It is shown that the synthesized the hydrophilic TiO<sub>2</sub> and hydrophobic TiO<sub>2</sub> coatings both can remarkably improve the contamination resistance of the paint and the latter exhibited the better performance.

**Key words:** nano-TiO<sub>2</sub>; hydrophilic coatings; hydrophobic coatings; water sensitivity; contamination resistance

涂层耐沾污能力不足是外墙涂料普遍存在的问题,也是制约中国外墙涂料推广应用的突出技术难题<sup>[1-2]</sup>。因此,“自清洁”的概念自 20 世纪 90 年代提出以来发展迅速<sup>[3]</sup>,业界先后采用自分层技术<sup>[4-5]</sup>、气球陶瓷理论<sup>[6-7]</sup>、微粉化技术<sup>[8]</sup>、荷叶效应<sup>[9-10]</sup>改

善涂料的自洁性能,但效果均不够理想<sup>[11-13]</sup>。近年来,随着 TiO<sub>2</sub> 光催化技术在涂料自清洁技术中的应用<sup>[14-15]</sup>,光催化效应成为目前制备自清洁涂层最具吸引力的方法。但光催化会对有机基料产生不利的分解作用,也会加速涂膜自身分解<sup>[16]</sup>。因此,笔者

将纳米  $\text{TiO}_2$  喷涂于涂料表层,基于  $\text{TiO}_2$  的光催化效应,研究涂膜水敏感性与涂料耐沾污性能关系。同时,利用  $\text{TiO}_2$  优异的 UV 屏蔽作用减少光催化作用对涂膜的损伤<sup>[17]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

四正丙醇钛(Titanium(IV)n-propoxide):Alfa AeSar 公司;叔丁胺(tert-Butylamine):Alfa AeSar 公司;油酸(oleic acid):Alfa AeSar 公司;环己烷:重庆川东化工;甲醇:重庆川东化工;超纯水:实验室自制。

### 1.2 纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备

#### 1.2.1 亲水型纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备

以四正丙醇钛为钛源,环己烷为钛源溶剂,叔丁胺为钛源水解促进剂,采用水热法制备亲水纳米  $\text{TiO}_2$ 。将叔丁胺滴入一定量的超纯水中制成水相,将四正丙醇钛滴入环己烷中制得油相并与水相混合。将混合后的液体置于反应釜中,在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  条件下反应 4 h。取出反应釜中下层水性液体在真空干燥箱中烘干得到纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒。

#### 1.2.2 疏水型纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备

以四正丙醇钛为钛源,环己烷为钛源溶剂,叔丁胺为钛源水解促进剂,油酸为表面活性剂,采用水热法制备疏水纳米  $\text{TiO}_2$ 。将叔丁胺滴入一定量的超纯水中制成水相,将油酸和四正丙醇钛先后滴入环己烷中制得油相并与水相混合。将混合后的液体置于反应釜中,在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  条件下反应 4 h。取出反应釜中上层油性液体与甲醇 1:1 混合后置于离心机中分离得到纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒。

### 1.3 纳米 $\text{TiO}_2$ 的表征

将水热法制得的纳米  $\text{TiO}_2$  样品烘干,采用 X 射线衍射仪(RigakuD/max 2500pc)测定其物相;采用场发射透射电子显微镜(TEM, ZEISS LIBRA 200 FE)分析其微观形貌<sup>[18]</sup>。

### 1.4 接触角的测定

将制备的纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒配制成质量浓度为 0.5% 的浆体,并喷涂于涂料表面,制得纳米复合涂料。利用 HARK-206 型接触角测定仪,以水为溶剂,通过人工小液滴法测定纳米涂膜的接触角。

### 1.5 耐沾污性能的测定

由于自然环境含有部分有机污染物,对疏水型纳米复合涂料耐沾污性能影响较大,因此本实验在 2 种不同的实验条件下测试涂料的耐沾污性能。A:参照 GB/T 9780—2005,以配制灰为污染源,测

试涂料涂层耐沾污性能;B:将涂料置于自然环境中 6 个月,测试涂料涂层耐沾污性能。

涂料耐沾污性用反射系数下降率来表示,按下式<sup>[19]</sup>计算:

$$X = \frac{C-D}{C} \times 100\%,$$

式中: $X$  为涂层反射系数下降率,%; $C$  为涂层初始平均反射系数; $D$  为涂层经沾污实验后的平均反射系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1、图 2 分别为亲水、疏水纳米  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱。

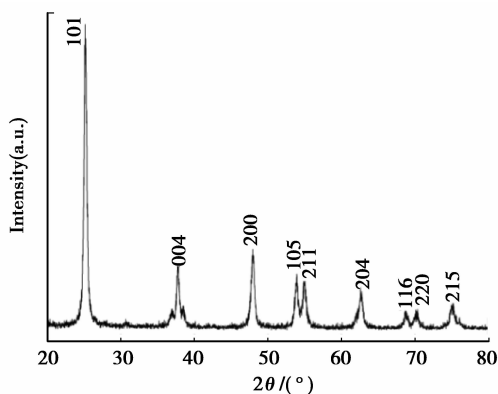


图 1 亲水型纳米  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱

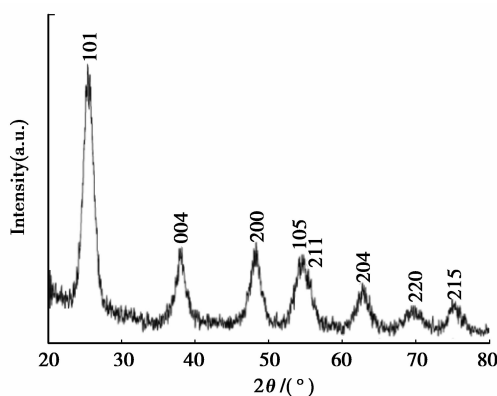


图 2 疏水型纳米  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱

从 XRD 图谱可以看出,二者均在  $2\theta$  为  $25.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$  和  $48.0^\circ$  时出现 3 个较强的衍射峰,其中 (101) 峰最强。通过与 PDF 卡片(PDF # 21-1272)相对比,可以得出水热法所制备材料均为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 。同时可以看出亲水型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰较尖锐,而疏水型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰出现了散漫现象,说明亲水型  $\text{TiO}_2$  的结晶性优于疏水型  $\text{TiO}_2$ 。这主要是由于疏水型  $\text{TiO}_2$  在制备过程中加入了表面活性剂油酸。油酸分子在  $\text{TiO}_2$  晶粒生长一段时间后将其包覆,阻

碍了纳米颗粒沿(101)晶面进一步生长,从而导致疏水型 TiO<sub>2</sub> 的结晶度较差。而亲水型 TiO<sub>2</sub> 由于其粒径为纳米级,比表面积大,因此具有较大的表面自由能,这就为水热处理过程中 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒沿着(101)晶面方向进行再结晶提供了驱动力,促使 TiO<sub>2</sub> 晶粒沿着(101)晶面继续生长,并最终生长成为结晶良好的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。

## 2.2 TEM 分析

图3为亲水型 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 图,由图3可以看出所制备的 TiO<sub>2</sub> 的尺寸约为 40 nm,且产生了较为严重的团聚现象。这主要是由于所制备纳米 TiO<sub>2</sub> 为锐钛型,其中 Ti-O 键距离均较短,且不等长,具有很强的极性,在水性介质中其表面 Ti-O 键易发生水解,形成羟基。由于这些羟基之间的氢键作用使 TiO<sub>2</sub> 颗粒间产生吸引力,并导致团聚现象。

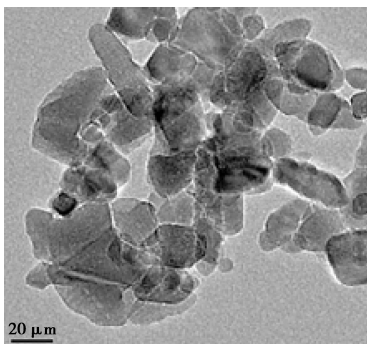


图3 亲水型纳米 TiO<sub>2</sub> 的透射电镜照片

图4为疏水型纳米 TiO<sub>2</sub> 的 TEM 图,由图可以看出所制备的 TiO<sub>2</sub> 的尺寸分布集中在 7 nm 左右,且有很好的分散性。这主要是由于四正丙醇钛的水解反应发生在水油两相界面上,相较于在单一水相中的反应,这种两相法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 的方法反应速度慢,反应过程易于控制。表面活性剂油酸对纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的包覆,不仅有效地阻止了纳米 TiO<sub>2</sub> 的生长,使疏水型纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒保持在 7 nm 左右,而且经油酸修饰后的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,表面包裹了大

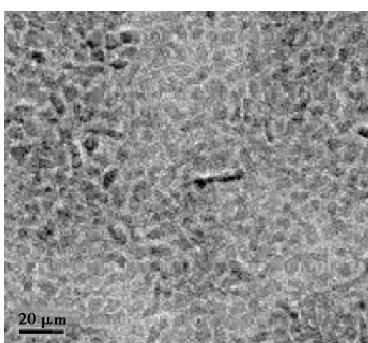


图4 疏水型纳米 TiO<sub>2</sub> 的透射电镜照片

量非极性基团,降低了纳米 TiO<sub>2</sub> 的表面能,有效阻止了纳米颗粒的软团聚。

## 2.3 接触角实验

图5为普通外墙涂料的水接触角,经测量为 67°;图6为亲水纳米涂膜的接触角,经测量接触角为 18°。这主要是由于所制备的亲水纳米 TiO<sub>2</sub> 涂膜表面含有大量羟基,当水滴与涂料涂层接触后可以迅速铺展开形成水膜,故其接触角很小。图7为疏水纳米涂膜接触角,经测量接触角度达到 95°。由此可以看出,纳米 TiO<sub>2</sub> 涂膜较大程度改变了普通外墙涂料涂层的水敏感性。

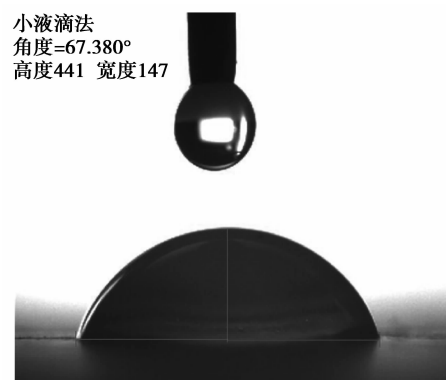


图5 普通涂料涂层接触角

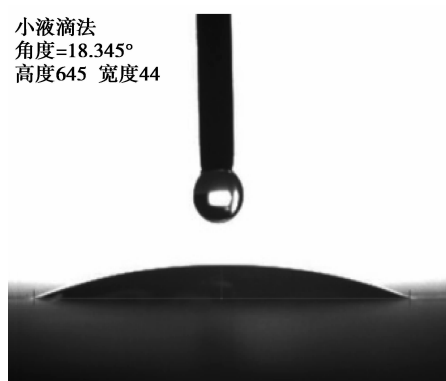


图6 亲水纳米涂膜接触角

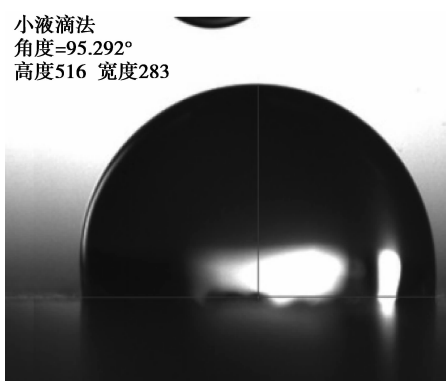


图7 疏水纳米涂膜接触角

## 2.4 耐沾污实验

由图 8 可以看出,纳米复合涂料的反射系数下降率仅为普通涂料的 1/3~1/2,说明纳米复合涂料的耐沾污性能较普通涂料有较大程度的提高。其中疏水纳米涂层在 A、B 条件下的反射系数下降率均为最低,表明疏水涂膜的耐沾污性能要强于亲水涂膜。这主要是由于:在标准实验条件下所采用的污染介质粉煤灰(亲水性污染物),不易附着于疏水涂膜表层,从而有效地提高了涂膜的耐沾污性能;在自然环境中,疏水涂膜不仅能够有效地阻止亲水性污染物的黏附,而且能够利用 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性分解黏附于涂膜表层的有机污染物,防止污染物对涂膜造成沉积性污染,从而表现出良好的耐沾污性能。

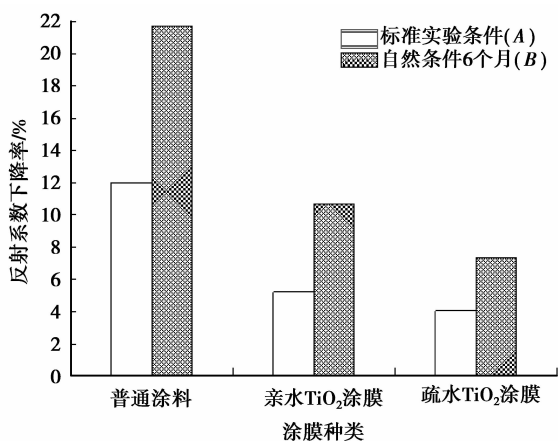


图 8 不同涂层耐沾污性实验结果

此外,图 8 中亲水涂膜在 A、B 实验条件下的反射系数下降率差值要大于疏水涂膜,表明疏水涂膜在自然环境中能更长久地保持良好的耐沾污性能。这主要是由于疏水涂膜用 TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸仅有 7 nm,且粒径分布均匀,从而能够在涂料表层形成一层致密的涂膜,阻止了空气中一些细小尘粒进入涂料表层的缝隙中,避免了污染物对涂膜造成沉积性污染。

## 3 结 论

1)以四正丙醇钛为钛源,利用水热法,可在 180 °C 条件下分别制得锐钛型的亲水型纳米 TiO<sub>2</sub> 和疏水型纳米 TiO<sub>2</sub>,其中,亲水型的粒径约为 40 nm,疏水型的粒径约为 7 nm,前者有较为严重的团聚现象,后者的分散情况良好。

2)亲水型纳米 TiO<sub>2</sub> 涂膜与水的接触角为 18°,疏水型纳米 TiO<sub>2</sub> 的接触角为 95°,均较大程度地改善了涂料涂膜的水敏感性。

3)亲水和疏水型纳米 TiO<sub>2</sub> 涂膜均可较大程度地改善涂料涂层的耐沾污性能,两者相比较,疏水型涂膜的耐沾污性能更好。

## 参考文献:

- [1] 侯云芬,蔡光汀,陈家珑,等. 建筑物外墙涂料饰面层的劣化分析及对策[J]. 房材与应用,2004,32(1):16-17.  
HOU Yunfen, CAI Guangting, CHEN Jialong, et al. The analyses and solutions on the inferiority of the building external coating [J]. Housing materials and Application,2004,32(1):16-17.
- [2] 秦钢. 提高外墙涂料涂层耐污染性的技术途径[J]. 建设科技,2002(9):67.  
QIN Gang. The technical ways to improve the pollution resistance of paint coating of exterior wall [J]. Construction Science and Technology,2002(9):67.
- [3] 孙旭东,张子勇. 自清洁涂料的发展[J]. 涂料工业,2010,40(12):65-71.  
SUN Xudong, ZHANG Ziyong. Developm ent of self-cleaning coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2010,40(12):65-71.
- [4] Benjamin S, Carr C, Walbridge D J. Self-stratifying coatings for metallic substrates [J]. Progress in Organic Coatings,1996,28(3):197-207.
- [5] Verkholtantsev V. Self-stratifying coatings [J]. European Coatings Journal,2000(12):24-33.
- [6] 上村茂人. 水性低污染硅丙树脂涂料[J]. 涂料技术,2001(3):41-45.  
SHANGCUNMAOREN. Water pollution of silicone acrylic resin coating [J]. Coating Technology, 2001(3):41-45.
- [7] 四国化研(上海)有限公司. 超低污染型涂料[C]. 第二届中国建筑涂料产业发展战略与合作论坛. 上海,2002.
- [8] 王贤明,王华进,阎永江. 耐沾污涂料[J]. 涂料工业,2004,34(9):32-35.  
WANG Xianming, WANG Huajin, YAN Yongjiang. Stain resistant paint [J]. Paint & Coatings Industry, 2004,34(9):32-35.
- [9] Neinhuis C, Barthlott, W. Characterization and distribution of water-repellent self-cleaning plant surfaces [J]. Annals of Botany,1997,79(6):667-677.
- [10] Wagner P, Furstner R, Barthlott W, et al. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces [J]. Journal of Experimental Botany,2003,54(385):1295-1303.
- [11] Walbridge D J. Self-stratifying coatings-an overview of a European community research project [J]. Progress in Organic Coatings,2002,28(3):155-159.

- [12] 张人韬, 闫金霞, 温霖. 建筑涂料的亲疏水性与耐沾污性问题[J]. 建材发展导向, 2004(4):42-44.  
ZHANG Rentao, YAN Jinxia, WEN lin. The hydrophilicity and stain resistance of coating [J]. Development Guide to Building Materials, 2004 (4): 42-44.
- [13] 瞿金东, 彭家惠, 陈明凤, 等. 自清洁外墙涂料的研究与应用[J]. 涂料工业, 2006, 36(1):43-47.  
QU Jindong, PENG Jiahui, CHEN Mingfeng, et al. Research and application of self-cleaning exterior wall coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(1): 43-47.
- [14] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.
- [15] Guan K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> films [J]. Surface & Coatings Technology, 2005191(2/3):155-160.
- [16] Allen N S, Edge M, Ortega A, et al. Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles [J]. Polymer Degradation And Stability, 2004, 85(3):927-946.
- [17] He M, Liu X H, Feng X, et al. A simple approach to mesoporous fibrous titania from potassium dititanate[J]. Chemical Communications, 2004 (19): 2202-2203.
- [18] 王世良, 贺跃辉, 高程, 等. 氧化钨单晶纳米带和纳米线的气相合成[J]. 中国钨业, 2008, 23(1):33-37.  
WANG Shiliang, HE Yuehui, GAO Chen, et al. Vapor phase synthesis of single crystal nanobelts and nanowires tungsten oxide [J]. China Tungsten Industry, 2008, 23(1):33-37.
- [19] 邱宝玉. 仿生自清洁外墙涂料的制备[D]. 南昌: 南昌大学, 2006.

(编辑 王维朗)

(上接第 34 页)

2) 三角形分布. 假设  $\lambda$  服从三角形分布  $[a, c, b]$ :

$$f(\lambda) = \begin{cases} \frac{2(\lambda-a)}{(b-a)(c-a)}, \lambda \in [a, c], \\ \frac{2(b-\lambda)}{(b-a)(b-c)}, \lambda \in [c, b]. \end{cases}$$

代入式(25)得到

$$F(t) = \frac{2(c-b)e^{-at} + 2(a-c)e^{-bt} + 2(b-a)e^{-ct}}{t^2(a-b)(a-c)(b-c)} - \frac{a(b^2-c^2) + b(c^2-a^2) + c(a^2-b^2)}{(a-b)(a-c)(b-c)}$$

3) 其他分布 (如正态分布、Gamma 分布等)。由于  $f(\lambda)$  的表达式过于复杂, 无法用初等函数表示积分式

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda e^{-\lambda t} \cdot f(\lambda) d\lambda, \text{ 可采取数值积分计算。}$$

将区间  $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$   $n$  等分, 步长  $h = \frac{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}}{n}$ , 节点  $\lambda_i =$

$\lambda_{\min} + ih, i = 0, 1, \dots, n$ , 根据 Simpson 公式:

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda e^{-\lambda t} \cdot f(\lambda) d\lambda \approx$$

$$\sum_{i=0}^{n-1} \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} \lambda_i e^{-\lambda_i t} \cdot f(\lambda) d\lambda = \frac{h}{6} \sum_{i=0}^{n-1} [a_i e^{-\lambda_i t} + b_i e^{-\lambda_{i+\frac{1}{2}} t} + c_i e^{-\lambda_{i+1} t}],$$

式中:  $\lambda_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\lambda_i + \lambda_{i+1}}{2}, a_i = \lambda_i f(\lambda_i), b_i = 4\lambda_{i+\frac{1}{2}} f(\lambda_{i+\frac{1}{2}}), c_i = \lambda_{i+1} f(\lambda_{i+1})$ 。

$$F(t) = \int_0^t dt \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda e^{-\lambda t} \cdot f(\lambda) d\lambda \approx$$

$$\frac{h}{6} \sum_{i=0}^{n-1} \left[ \frac{a_i}{\lambda_i} (1 - e^{-\lambda_i t}) + \frac{b_i}{\lambda_{i+\frac{1}{2}}} (1 - e^{-\lambda_{i+\frac{1}{2}} t}) + \frac{c_i}{\lambda_{i+1}} (1 - e^{-\lambda_{i+1} t}) \right].$$

$\varphi(t)$  的推导方法与  $F(t)$  相近, 可参见  $F(t)$  的推导过程, 此处不再赘述。

(编辑 张 苹)