

TiO₂ 基自清洁粉末涂料的制备与性能研究

赵 玥^{1,2}

(1. 唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000; 2. 唐山市微纳米材料制备及应用重点实验室, 河北 唐山 063000)

摘要:利用蒸发法制备了含有 TiO₂ 的自清洁涂料, 考察了相关条件对涂层材料自清洁效果的影响。结果显示:随着 TiO₂ 含量的增加, 涂层干燥时间逐渐提高, 涂层的水接触角增大; TiO₂ 含量为 15% 时涂层的光催化性能最强; 含 TiO₂ 的涂层对灰尘、油污、咖啡都具有较好的自清洁效果, 其机械性能满足涂料应用的一般性要求。

关键词:二氧化钛; 自清洁涂料; 制备; 性能

中图分类号: TQ635.55 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-349X(2015)06-0057-04

DOI: 10.16160/j.cnki.tsxyxb.2015.06.021

On Preparation and Properties of TiO₂-Based Self-cleaning Powder Coating Materials

ZHAO Yue^{1,2}

(1. Department of Environment and Chemistry Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China; 2. Key Laboratory of Micro-nano Material Preparation and Application of Tangshan City, Tangshan 063000, China)

Abstract: The author of this paper has made self-cleaning powder coating materials containing TiO₂ by the evaporation method and studied the influence of various conditions on the their self-cleaning effect. The results show that with the increase of TiO₂, the drying time of coating gradually increases, the water contact angle also increases, that the photocatalytic capacity of coating is the greatest when the proportion of TiO₂ is 15%, and that coating with TiO₂ has good self-cleaning effect on dust, oil, and coffee, and the mechanical performance can meet the general requirements for coating application.

Key Words: TiO₂; self-cleaning coating; preparation; performance

0 引言

随着空气和粉尘污染的日益严重, 城市中的建筑外墙、玻璃展示窗以及广告展示牌等正在遭受着越来越严重的侵蚀。根据我国大城市(北京、上海、广州等)市容环境卫生行业协会规定, 楼宇外墙为玻璃或氟碳幕墙的, 3 至 6 个月必须清洗一次; 为石材或贴面砖的, 一年必须清洗一次^[1]。频繁的清洗过程, 不仅会造成水资源的浪费, 同时还会耗费大量的人力物力。在墙体外涂装自清洁涂料能够较好地避免粉尘的污染。目前, 自清洁涂料的研发已有十几年的历史, 它是一种较为新型的涂料种类, 其主要功能是墙体等物体表面涂装此材料后, 灰尘或油污等污染物不易粘附或粘附后容易

去除。“荷叶自清洁原理”是最早应用在自清洁涂料研发中的理论^[2], 根据该理论制备的涂层, 具有仿荷叶结构的微纳米表面, 水滴到表面之后, 非常容易形成水珠, 从而带走在涂层表面粘附的灰尘类物质。

现有研究表明, 如果在涂料中添加纳米 TiO₂ 或者纳米 ZnO 等可光诱导的催化材料, 能够增强涂料本身的自清洁能力。其中, 纳米 TiO₂ 的作用机理是: 在紫外光的诱导下, TiO₂ 可生成电子空穴对, 进而与吸附在涂层表面的 H₂O 或者 O₂ 生成氢氧自由基, 氢氧自由基活性很高, 促使涂层表面的污渍发生分解反应, 最终将有机物分解成 CO₂, H₂O, H₂SO₄, HNO₃ 等容易被冲刷的物质^[3]; 而且, TiO₂ 形成的

收稿日期: 2015-08-05

基金项目: 唐山市科技计划项目(131302114b); 唐山学院精细化工重点实验室项目(140080105); 唐山学院博士创新基金项目(tsxybc201403)

作者简介: 赵玥(1978-), 女, 河北唐山人, 讲师, 博士, 主要从事功能高分子及涂料研究。

超双亲表面,也使得分解的物质更易于冲刷和清洗^[4]。目前,TiO₂自清洁材料有两种制备方法:一是纯无机TiO₂直接涂层,另一种是TiO₂纳米复合物涂层。TiO₂直接涂层制备比较简单,但具有不耐高温、涂层附着能力和自清洁能力弱等缺点,因此在应用上存在一定的局限性;而由TiO₂与聚合物在偶联剂的作用下形成的复合物在基材上涂覆、干燥后制成的TiO₂纳米复合物涂层,则具有良好的杀菌与自清洁效果,因此拥有广阔的市场空间与发展前景。

本实验以聚酯树脂、TiO₂、硅烷偶联剂、增稠剂、流平剂和水为原料,先用硅烷偶联剂对TiO₂进行表面改性,再采用蒸发法制备TiO₂基复合物涂料,同时考察相关条件对涂层自清洁效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品

实验所用药品如表1所示。

表1 实验试剂

试剂	纯度	含量(%)	生产厂家
聚酯树脂	工业纯	93	扬州市欣宝树脂有限公司
流平剂	分析纯	≥90	长沙晶康新材料科技有限公司
增稠剂	分析纯	≥90	长沙晶康新材料科技有限公司
二氧化钛	分析纯	≥99	天津市光复化工研究所
无水乙醇	分析纯	≥99.7	天津市致远化学试剂有限公司
硅烷偶联剂	工业纯	≥99	长沙晶康新材料科技有限公司
亚甲基蓝	指示剂	≥98.5	天津市天新精细化工开发中心

其中,硅烷偶联剂为3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷,结构如图1所示。

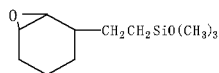


图1 3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷结构式

1.2 TiO₂基自清洁粉末涂料的制备

1.2.1 改性TiO₂粉末的制备

用硅烷偶联剂对TiO₂表面进行改性。将0.15 g硅烷偶联剂加入到4 g去离子水中,水解30 min后,加入300 mL无水乙醇(分析纯)及10 g TiO₂粉末,混合均匀,80℃下搅拌35 min;将TiO₂分离出来,先用无水乙醇溶液清洗后再用蒸馏水清洗,晾干后置于电热恒温鼓风干燥箱50℃下干燥24 h,再研磨成细小的TiO₂粉末,留存备用。

1.2.2 自清洁粉末涂料的制备

将改性后的TiO₂粉末与聚酯树脂、硅烷偶联剂、固化剂、流平剂、颜填料、助剂、溶剂等按一定比例混合,配制成溶剂型涂料,蒸发法除去溶剂得到固体状涂料,等涂料冷却后破碎,分级过筛,得到自清洁粉末涂料。

1.3 TiO₂基自清洁粉末涂料性能表征

1.3.1 涂层干燥时间

涂层干燥时间按GB/T1728—1989《漆膜、腻子膜干燥时

间测定法》中厚层干燥法的规定进行测定。

1.3.2 涂层表面润湿性能

采用水接触角分析仪测试涂层表面的润湿性能。

1.3.3 涂层光催化性能

选取具有不同TiO₂含量的涂层,将配制好的1.5 g/L的亚甲基蓝溶液均匀涂抹在涂层的表面,待其干燥后,继续涂抹亚甲基蓝溶液,直到干燥后的亚甲基蓝颜色明显时,将涂层板放在太阳光下照射,观察涂层颜色变化。

1.3.4 涂层防尘性能

取3块TiO₂含量相同的涂层分别进行如下实验:(a)一块倾斜45°角,放在密闭的表面皿中放置24 h;(b)一块倾斜45°角,在密闭表面皿中放置12 h,然后在空气中继续暴露12 h;(c)一块倾斜45°角,完全在空气中暴露24 h。利用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察各个样品表面灰尘的积攒情况。

1.3.5 涂层防污性能

取具有不同TiO₂含量的涂层分别进行如下实验:在各个涂层上分别滴加0.1 mL污物(油和咖啡)。一组滴加污物后,直接用20 mL蒸馏水冲洗,观察残留污渍的附着状态;另一组滴加污物后放置1 h,再用20 mL蒸馏水冲洗,观察残留污渍的附着状态。

1.3.6 涂层机械性能

附着力检测按照GB/T9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》的规定进行测试;硬度测试按照GB/T 6739—2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》的规定进行。

2 实验结果与讨论

2.1 涂层干燥性能分析

在40℃时,测定不同TiO₂含量的涂层干燥时间变化情况,结果如表2所示。

表2 不同TiO₂含量的涂层干燥时间

TiO ₂ 含量(w/w,%)	0	5	15	25
干燥时间/min	35	45	52	61

由表2可知,在具有相同体积的溶剂型涂料当中,随着TiO₂含量的增加涂层干燥时间逐渐增长,这主要是由于均匀分散在溶剂型涂料中的TiO₂粉末具有一定的隔热性能,添加的TiO₂含量越多,其发挥的隔热性能越显著^[5],从而阻止了溶剂的挥发,使干燥时间变长。

2.2 涂层表面润湿性能分析

将蒸馏水分别滴加到具有不同TiO₂含量的涂层表面,利用水接触角分析仪测定水对涂层表面的润湿性能。由于涂料中含有的聚酯树脂、固化剂、流平剂等物质均具有相当的亲水性,因此,不含TiO₂粉末的涂层表现出良好的亲水性,水滴滴到涂层表面后,能够快速渗入到涂层当中,经仪器测得水接触角为63°,进一步证实了非TiO₂涂层的亲水性;而在含TiO₂的涂层表面,水滴均能形成大于90°的接触角,表

明涂层表面具有良好的憎水性能。相关数据如表3所示。

表3 TiO₂ 含量对涂层水接触角的影响

TiO ₂ 含量(w/w, %)	0	5	15	25
接触角(°)	63	93	97	102

2.3 TiO₂ 涂层光催化性能分析

TiO₂ 具有一定的光催化性能,能利用太阳光中紫外线的能量将涂层表面有机污染物分解为较易冲洗的小分子物质,实现自清洁效果。由图2可知,在不同光照时间下,不含TiO₂的涂层上亚甲基蓝颜色会随着时间的延长而逐渐变淡,这是由于太阳光本身就具有分解亚甲基蓝的能力;而不同光照时间下含有TiO₂的涂层由于含量不同降解亚甲基蓝的效果也不同。光照15 min时,TiO₂的含量为15%和25%的涂层颜色已经明显变浅;光照25 min时,含量为5%的涂层颜色变浅,含量为15%和25%的涂层颜色更浅;光照30 min时,含量为5%的涂层表面变为浅蓝色,含量为15%的涂层变为白色,含量为25%的涂层略带淡蓝色;光照35 min时,含量为5%的涂层呈淡蓝色,含量为15%的涂层呈纯白色,含量25%的涂层已接近纯白色。以上现象表明:在涂层TiO₂含量分别为5%和15%时,光照时间的增长使涂层表面的亚甲基蓝降解率逐渐增加,而当涂层TiO₂含量为25%时,随着光照时间延长显示出降解率的逐渐降低,所以,粉末涂料中TiO₂含量为15%时,涂料的光催化性能最强,此时的涂层最为经济实用。

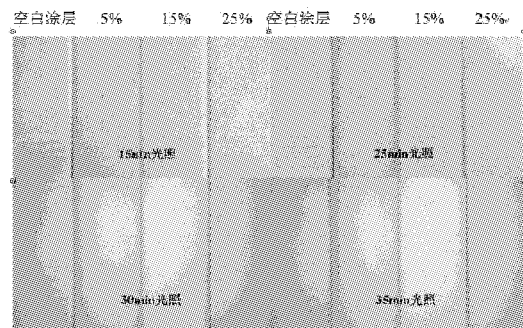


图2 TiO₂ 含量对涂层光催化性能的影响

2.4 涂层防尘性能分析

选取TiO₂含量为15%的涂层3块,分别进行密闭和暴露在空气中的实验,利用SEM观察涂层表面对空气中的微小灰尘颗粒的堆积情况,结果如图3所示。



图3 三种情况下样品的SEM图

由图3可知,暴露在空气中12 h和24 h的涂层与未暴露在空气中的涂层一样,其表面几乎看不到任何微小的颗粒状物质,并且涂层的表面形貌并没有随着放置时间的延长而改变,因此,含有TiO₂的涂层对空气中的微小灰尘颗粒具有良好的防粘附效果。

2.5 涂层防污性能分析

利用食用豆油和咖啡对涂层表面的防污性能进行检测,结果如图4所示。

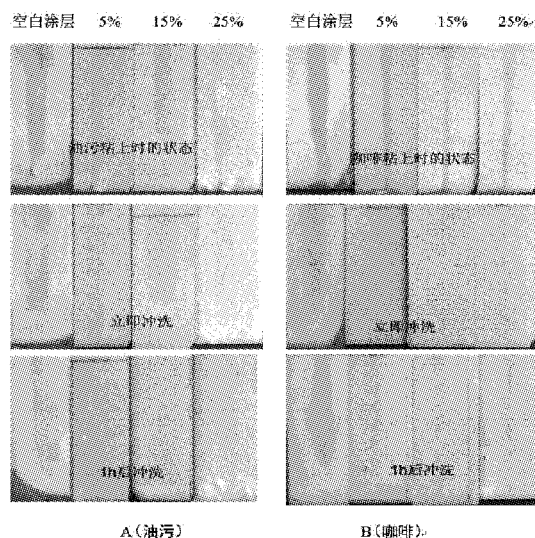


图4 油和咖啡污渍在样品表面的粘附情况及冲洗后状况

分别采用不含TiO₂的空白涂层,以及含量为5%,15%,25%的涂层进行油污及咖啡沾污实验。相对于不含TiO₂的空白涂层,经油污污染后,含有TiO₂的涂层表面冲洗后油污粘附均较少。

从图4A可以看出,油污在不含TiO₂的涂层上粘附较多,不管是立即冲洗还是1 h后冲洗,在涂层表面都有比较明显的污渍,这说明,不含有TiO₂的空白涂层抗油污能力较差,并且随着时间的延长,对于涂料表面的冲洗难度会逐渐增加;而含有TiO₂的涂层,在初始状态所沾污的油污量与不含TiO₂的涂层沾污的油污量大致相等,但不管是立即冲洗还是1 h以后冲洗,涂层表面的冲洗效果都非常明显,并且1 h以后冲洗的效果要明显优于立即冲洗的效果。

从图4B中可以看出,开始时,对4种涂层施以同样量的咖啡污渍,含有TiO₂的涂层对咖啡的粘附效果基本相同,但较空白涂层,表现出较好的防沾污能力,在立即冲洗的情况下,咖啡渍基本能够冲洗干净,并且TiO₂含量为15%和25%的涂层,在1 h以后冲洗,其表面几乎没有任何咖啡的残留痕迹。

对比空白涂层和含有TiO₂的涂层对污渍的粘附情况和冲洗后状态,可以看出,3种含有TiO₂的涂层对于油和咖啡均具有较好的防粘附功能,涂层经油和咖啡涂覆后,虽然没

有达到完全不粘附的效果,但是冲洗起来却非常容易,即使是粘附了一段时间后(1 h)仍然非常容易冲洗。

2.6 涂层机械性能分析

测试结果如表 4 所示,3 种含有 TiO_2 的涂层在玻璃上的附着级数均为 2 级,硬度均达到了 4 H,表明这 3 种涂层附着能力较好,而且具有一定的抗划伤能力,机械性能能够满足涂料应用的一般性要求。

表 4 涂层机械性能检测结果

TiO_2 含量(w/w, %)	5	15	25
附着力/级	2	2	2
硬度/H	4	4	4

3 结语

本实验的 TiO_2 基自清洁粉末涂层是将预制的 TiO_2 粒子与有机粘结剂复配后,在基材表面涂覆,再经干燥后制得。在整个制作过程中,对环境污染小,涂层固化速度快,所得涂料具有较好的附着力和自清洁特性。而且实验结果显示:

(1)在 40°C 时,随着涂层中 TiO_2 含量的增加,涂层的干燥时间会增长。

(2)随 TiO_2 含量的增加,涂层的水接触角增大,涂层表面具有良好的憎水性能。

(上接第 43 页)

由图 5 可以看出,当交变应力上升到大约为设计应力的 3.2 倍(51 000 N)时振动梁的疲劳寿命才出现明显缩短,这也符合了前面对振动梁安全系数的分析。对于本振动弧形筛而言,在实际工作中这种交变应力几乎是不可能达到的,所以,对于该振动梁的设计,符合疲劳应力的要求。

3 结论

(1)疲劳应力校核表明,振动筛横梁的最大应力远远小于材料的屈服极限,验证了振动横梁的破坏不是由静强度不足引起的,而是因为交变应力的持续作用产生的疲劳所致。

(2)经分析,振动梁的振动次数可达 10^9 次。以振动电机每分钟 910 r/min 计算,振动梁可保证使用 18 315 h,按振动弧形筛每天工作 16 h 计算,振动梁的疲劳寿命为 1 144 d,至少使用 3 年不会出现疲劳破坏。

参考文献:

[1] 吴镇,石端伟.大型升船机船箱门静力与疲劳有限元分

(3) TiO_2 含量为 15% 时,涂层对亚甲基蓝的催化分解能力最强。

(4)涂层中加入不同含量的 TiO_2 ,都会使涂层对灰尘、油污、咖啡具有较好的自清洁效果。

参考文献:

- [1] Zhang L W, Dillert R, Bahnemann D, et al. Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: models and reality[J]. Energy Environ. Sci., 2012(5):7488 - 7518.
- [2] 邱宝玉. 仿生自清洁外墙涂料的制备[D]. 南昌:南昌大学, 2006.
- [3] Anand Ganesh V, Raut H K, Naira A S, et al. A review on self-cleaning coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 41(21):16304 - 16322.
- [4] 李娜,贺蓉,崔大祥,等. 一种抗紫外自清洁纳米涂料的制备及应用[J]. 功能材料, 2010, 41(5):808 - 811.
- [5] 王科林,陈克宁,牛家嵘,等. 二氧化钛的隔热机理及其在功能织物上的应用[J]. 现代纺织技术, 2009(1):59 - 62.

(责任编辑:李秀荣)

析[J]. 起重运输机械, 2007(12):44 - 45.

- [2] Anon. Fatigue resistance[J]. Advanced Materials and Processes, 1990, 137:89 - 94.
- [3] 徐灏. 疲劳强度[M]. 北京:高等教育出版社, 1988:121.
- [4] Joosten M W. New study shows how to predict accumulated drill pipe fatigue[J]. World Oil, 1985, 196:65 - 70.
- [5] 徐才发,李伟. 起重机主梁舱门处开裂的故障分析[J]. 起重运输机械, 2000(9):32 - 35.
- [6] 曾春华,邹十践. 疲劳分析方法与应用[M]. 北京:国防工业出版社, 1991:11.
- [7] 徐玉兴. 转子强度及疲劳寿命分析[J]. 理论与研究, 2008(2):1 - 8.
- [8] 姜年朝. ANSYS 和 ANSYS/FE-SAFE 软件的工程应用实例[M]. 南京:河海大学出版社, 2006:72 - 73.

(责任编辑:夏玉玲)