

纳米复合涂料的 制备及应用

PREPARATION AND APPLICATION OF
NANO COMPOSITE COATINGS

姜洪泉 王鹏 著

黑龙江人民出版社

哈尔滨师范大学骨干教师资助计划项目

纳米复合涂料的 制备及应用

姜洪泉 王 鹏 著

黑龙江人民出版社

责任编辑:姜海霞
封面设计:罗悦铭

纳米复合涂料的制备及应用

姜洪泉 王 鹏 著

出 版 者 黑龙江人民出版社
通讯地址 哈尔滨市南岗区宣庆小区1号楼
邮 编 150008
网 址 [www. longpress. com](http://www.longpress.com) E-mail hljrmchs@yeah. net
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 850×1168 毫米 1/32·印张 5.25
字 数 130 000
版 次 2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-207-07096-9/TQ·2

定价: 16.80 元

(如发现本书有印制质量问题,印刷厂负责调换)

内 容 提 要

本书介绍了具有矿化环境污染物和抑菌杀菌功能的新型纳米复合涂料的制备及其在空气净化中应用的最新成果及相关技术,为室内空气污染治理提供了一种安全、高效、经济、绿色的新技术和新产品。

本书第1章绪论中概述了涂料的发展、国内外纳米复合涂料研究现状等相关内容。第2章介绍了实验材料及研究方法。第3章介绍了高分散性 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米粉体的制备工艺技术及性能表征,实现了在室温条件下对 TiO_2 纳米粉体的有效包覆。第4章介绍了金属掺杂改性 TiO_2 纳米粉体的制备工艺,并基于掺杂机理和偶合机理的协同作用,设计研制出高光催化活性的锌镉共掺杂 TiO_2 纳米粉体。第5、6章介绍了两段式纳米复合涂料制备工艺,分别将 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米粉体和锌镉共掺杂 TiO_2 纳米粉体应用于苯丙乳液中制备出新型环境净化功能纳米复合涂料,开展了对空气中 VOCs 降解效能及抗菌性能研究。

本书适合从事环境功能纳米材料的科研、开发、生产、应用的科技、生产及管理人员阅读。

前 言

近年来,随着家装行业的兴起,人类已进入以室内空气污染为标志的第三代污染时期。室内污染被国际社会公认为是对公众健康危害最大的环境因素。新装修或新建建筑物室内有害气体的含量通常高于室外 10~100 倍。在我国,随着人民生活水平的提高,室内装饰装修、大量电器产品和空调的普及、多种日用化学品的使用致使室内产生大量的物理、化学、生物以及放射性影响因素,造成室内空气质量严重下降。世界卫生组织(WHO)在 20 世纪 80 年代对欧洲的室内空气质量估计认为,有 30% 的建筑物要发生不良建筑物综合症(SBS)问题,还有 30% 多可能发生 SBS 问题。全球每年因室内空气污染导致死亡的人数高达 280 万人。因此,研究开发经济有效的室内空气净化技术是当前一项重要而紧迫的任务。

半导体多相光催化氧化技术(PCO)作为一种绿色的环境净化技术,在净化空气和水中的微污染物方面展示出强大的应用潜能,日益引起人们广泛关注。因此,针对目前室内空气污染日益严重的现状,利用光催化技术开发具有矿化环境污染物和抑菌杀菌功能的环境功能涂料,为环境工程提供一种安全、高效、经济、绿色的空气污染治理的新技术和新产品,具有广阔的应用前景和重要的现实意义。

本书针对环境功能涂料制备过程中 TiO_2 纳米颗粒在水性涂料中极易团聚、分散性差的问题,以提高分散稳定性和提高光催化

氧化活性为目的,开展了对纳米 TiO_2 的表面改性工艺研究,拓宽了纳米 TiO_2 实际应用领域,具有重要学术价值。

本书主要介绍了环境净化功能纳米 TiO_2 内墙涂料的制备技术及其空气净化效能。本书对光催化氧化(PCO)技术在室内空气污染治理领域上的推广与应用、深入开展高效低耗的空气污染治理新技术的研发具有重要的理论意义和实用价值。

本书介绍的主要研究内容是姜洪泉在哈尔滨工业大学攻读工学博士学位期间在导师王鹏教授的指导下完成并取得的创新性研究成果,在此向导师王鹏教授致以崇高的敬意。

中科院生态环境研究中心曲久辉研究员、清华大学王建龙教授审阅了本书并提出许多建设性意见,在此致谢。另外,也要诚挚地感谢哈尔滨工业大学绿色化学与技术研究中心的研究生郭晓龙、许秋颖、钟敏、同亚茹等同学在实验研究方面给予的无私帮助与支持。本书出版得到哈尔滨师范大学骨干教师资助计划项目的资助。

希望本书能对纳米复合涂料的发展和广泛应用起到积极的推动作用。本书仅是阶段性研究成果的总结,目前仍处于探索阶段,加之作者学识有限,书中错误在所难免,敬请批评指正。

作者

2006年3月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 涂料的发展	(1)
1.2 绿色涂料	(3)
1.2.1 绿色涂料的意义	(3)
1.2.2 绿色涂料的类型	(7)
1.3 纳米复合涂料的国内外研究现状	(12)
1.3.1 纳米复合涂料的分类及功能	(14)
1.3.2 纳米复合涂料的研究发展方向	(17)
1.4 纳米 TiO_2 光催化剂的国内外研究现状	(17)
1.4.1 纳米 TiO_2 光催化剂	(17)
1.4.2 纳米 TiO_2 的制备方法	(21)
1.4.3 纳米 TiO_2 光催化氧化的机理与特点	(26)
1.4.4 纳米 TiO_2 团聚与分散的机理	(28)
1.4.5 纳米 TiO_2 光催化氧化技术在环境工程领域的应用	(30)
1.4.6 纳米 TiO_2 的改性技术	(33)
1.5 纳米环境功能涂料在室内空气污染防治中的应用研究 现状	(39)
1.5.1 室内空气污染及防治	(39)
1.5.2 纳米环境功能涂料的应用	(40)
第二章 实验材料及研究方法	(44)

2.1	实验试剂	(44)
2.2	实验仪器和设备	(45)
2.3	实验方法	(46)
2.3.1	TiO ₂ /SiO ₂ 纳米粉体的制备	(46)
2.3.2	掺杂改性 TiO ₂ 纳米粉体的制备	(47)
2.3.3	TiO ₂ 纳米复合涂料的制备	(48)
2.3.4	光催化剂的表征	(49)
2.3.5	光催化剂的分散性及光催化活性评价	(50)
2.3.6	纳米复合涂料的性能评价	(51)
第三章 高分散性 TiO ₂ /SiO ₂ 纳米粉体的制备与性能表征		(59)
3.1	TiO ₂ /SiO ₂ 纳米粉体的制备工艺技术研究	(60)
3.1.1	纳米 TiO ₂ 粉体预分散工艺条件的确定	(60)
3.1.2	纳米 TiO ₂ 粉体包覆工艺条件的确定	(62)
3.2	TiO ₂ /SiO ₂ 纳米粉体的表征及光催化活性	(66)
3.2.1	XRD 分析	(66)
3.2.2	XRF 分析	(67)
3.2.3	TEM 分析	(68)
3.2.4	BET 比表面和孔结构分析	(69)
3.2.5	光催化活性	(71)
3.3	本章小结	(72)
第四章 高光活性稀土掺杂 TiO ₂ 纳米粉体的制备与性能表征		(74)
4.1	稀土掺杂 TiO ₂ 纳米粉体的制备工艺条件优化	(76)
4.1.1	铈掺杂对 TiO ₂ 纳米粉体的光催化活性的影响	(76)
4.1.2	钪掺杂对 TiO ₂ 纳米粉体的光催化活性的影响	

.....	(78)
4.1.3 锗掺杂对 TiO_2 纳米粉体的光催化活性的影响	(80)
4.2 稀土掺杂 TiO_2 纳米粉体的表征及光催化活性	(81)
4.2.1 稀土掺杂量对 TiO_2 纳米粉体相变的影响	(81)
4.2.2 焙烧温度对稀土掺杂 TiO_2 纳米粉体相变的影响	(85)
4.2.3 稀土掺杂量对 TiO_2 纳米粉体表面织构特性的影响	(88)
4.2.4 焙烧温度对稀土掺杂 TiO_2 纳米粉体表面织构特性的影响	(90)
4.2.5 稀土掺杂对 TiO_2 纳米粉体表面组成的影响 ...	(91)
4.2.6 稀土掺杂对 TiO_2 纳米粉体表面吸光性能的影响	(93)
4.2.7 稀土掺杂对 TiO_2 纳米粉体表面光伏特性的影响	(94)
4.2.8 稀土掺杂对 TiO_2 纳米粒子光催化活性的影响机制	(96)
4.3 铈共掺杂 TiO_2 纳米粉体的制备工艺研究	(99)
4.3.1 铈掺杂对 TiO_2 纳米粉体的光催化活性的影响	(99)
4.3.2 铈共掺杂对 TiO_2 纳米粉体的光催化活性的影响	(100)
4.4 铈共掺杂 TiO_2 纳米粉体的表征及光催化活性	(102)
4.4.1 XRD 分析	(102)
4.4.2 BET 分析	(103)

4.4.3 XPS 分析	(104)
4.4.4 DRS 分析	(107)
4.4.5 SPS 分析	(108)
4.4.6 光催化活性比较	(110)
4.3 本章小结	(111)
第五章 TiO_2 纳米复合涂料的制备与性能表征	(114)
5.1 TiO_2 纳米复合涂料的制备工艺技术研究	(115)
5.1.1 分散方式对 TiO_2 纳米粉体分散性的影响	(115)
5.1.2 分散时间对 TiO_2 纳米粉体分散性的影响	(116)
5.1.3 分散液 pH 值对 TiO_2 纳米粉体分散性的影响	(116)
5.1.4 分散剂的种类及用量对 TiO_2 纳米粉体分散性的影响	(118)
5.1.5 TiO_2 纳米粉体的添加量对涂料的光催化活性的影响	(119)
5.2 TiO_2 纳米粉体在涂膜中的分散性能	(121)
5.3 TiO_2 纳米复合涂料的传统性能评价	(122)
5.3.1 TiO_2 纳米复合涂料的耐水性	(122)
5.3.2 TiO_2 纳米复合涂料的耐碱性	(122)
5.3.3 TiO_2 纳米复合涂料的耐洗刷性	(122)
5.3.4 TiO_2 纳米复合涂料的抗老化性	(123)
5.4 TiO_2 纳米复合涂料降解空气中 VOC 效能	(124)
5.4.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合涂料光催化降解苯的动力学规律	(124)
5.4.2 锌铈共掺杂 TiO_2 纳米复合涂料对甲醛的光催化降解 效能	(126)
5.5 TiO_2 纳米复合涂料的抗菌性能	(129)

5.6 本章小结	(130)
第六章 锌镓共掺杂 TiO_2 纳米复合涂料杀菌性能研究	(132)
6.1 锌镓共掺杂 TiO_2 纳米涂料在自然落菌实验中的杀菌性	(133)
6.2 锌镓共掺杂 TiO_2 纳米复合涂膜对低浓度菌液的杀菌性	(134)
6.3 锌镓共掺杂 TiO_2 纳米复合涂膜对高浓度菌液的杀菌性	(135)
6.4 光源对涂膜杀菌性能的影响	(136)
6.5 温度对涂膜杀菌性能的影响	(137)
6.6 涂膜中不同粉体添加量对杀菌性能的影响	(138)
6.7 锌镓共掺杂 TiO_2 纳米复合涂膜的杀菌机理初探	(139)
6.8 本章小结	(140)
参考文献	(142)

第一章 绪 论

1.1 涂料的发展

涂料的应用开始于史前时代,我国使用生漆和桐油作为涂料至少有 4000 年以上的历史,秦始皇墓的兵马俑已使用了彩色的涂料,在马王堆出土的汉代文物中更有精美的漆器。埃及也早已知道用阿拉伯胶、蛋白等来制备色漆,用于装饰。11 世纪欧洲开始用亚麻油制备油基清漆,17 世纪含铅的油漆得到发展,而且在 1762 年在波士顿就开始了用石墨制漆,此后工业制漆得到较快的发展。尽管涂料的应用与生产有漫长的历史,但它只能以一种技艺的形式相传,而不能进入科学的领域。这种情况至今还影响着不少人对涂料的看法,认为涂料是靠经验传授的工艺。另一方面,我国最早的涂料所用原料主要是天然的桐油和大漆,因此涂料被称为油漆。

自然,现在的涂料已不是旧时的模样了,它已进入科学的时代。涂料第一次和科学的结合是 20 世纪 20 年代杜邦公司开始使用硝基纤维素作为喷漆,它的出现为汽车提供了快干、耐久和光泽好的涂料。30 年代 W. H. Carothers 以及其后他的 P. J. Flory 对高分子化学和高分子物理的研究,为高分子科学的发展奠定了基础,也为现代涂料的发展奠定了基础,此后涂料工业便和高分子科学

的发展结下了不解之缘。30 年代开始有了醇酸树脂,后来它发展成为涂料中最重要的品种—醇酸漆。第二次世界大战时,由于大力发展合成乳胶,为乳胶漆的发展开阔了道路。40 年代 Ciba 化学公司等发展了环氧树脂涂料,它的出现使防腐蚀涂料有了突破性发展。50 年代开始使用聚丙烯酸酯涂料,聚丙烯酸酯涂料具有优良的性质,如优越的耐久性和高光泽,结合当时出现的静电喷涂技术,使汽车漆的发展又上了一个台阶,例如出现了高质量的金属闪光漆。在 50 年代, Ford Motor 公司和 Glidden 油漆公司发展了阳极电泳漆,以后 PPG 又发展了阴极电泳漆,电泳漆不但是一种低污染的水性漆,而且进一步提高了涂料防腐蚀的效果,为工业涂料的发展做出了贡献。60 年代聚氨酯涂料得到较快的发展,它可以室温固化,而且性能特别优异,尽管价格较贵,但仍受到重视,是最有前途的现代涂料品种之一。粉末涂料是一种无溶剂涂料,它的制备方法更接近于塑料成型的方法,50 年代开始研制,由于受到涂装技术的限制一直到 70 年代才得到很大发展,80 年代涂料发展的重要标志曾被认为是杜邦公司发现的基团转移聚合方法,基团转移聚合可以控制聚合物的相对分子质量和分布以及共聚物的组成,是制备高固体份涂料用的聚合物的理想聚合方法。但由于受引发剂和催化剂的限制,近 20 年来尚未见有很大发展。另一方面,由于对环境污染问题越来越重视,涂料的高固体份化、水性化和无溶剂化得到了迅速的发展。90 年代关于纳米材料的研究特别是聚合物基纳米复合材料的研究,是材料科学的前沿,有关研究在涂料中也成为研究热点。其它高性能的涂料如氟碳涂料的研究和使用也取得了重要进展。

自从 20 世纪 80 年代以来,能源、材料与环境已成为具有时代特征的三大课题。使用涂料是保护材料的重要手段,也是对各种材料进行改性以赋予新性能的最简便的方法。涂料中大量使用溶

剂,它们是大气污染的重要来源,因此,发展低污染的涂料是环境保护的需要;另一方面,又由于有涂料的保护,从而减轻了材料的破坏所引起的环境污染;涂料更是美化环境的重要材料。现在,涂料已经和国民经济的发展、人民生活水平的提高、国家高科技和军事技术的发展又密切的关系。可以说涂料工业的水平是国家现代化标志之一^[1]。

1.2 绿色涂料

1.2.1 绿色涂料的意义

大多数建筑物都需要用涂料进行装修,一方面起到装饰作用,另一方面起到保护建筑物的作用。在国外,建筑涂料是涂料生产中最大的一种,据 1998 年资料统计,全世界生产的涂料已达 2500 万 t,其中美国为 550 万 t,俄罗斯为 300 万 t,日本为 200 万 t,德国为 180 万 t,我国为 110 万 t。涂料按用途分为内墙涂料系列、外墙涂料系列及浮雕涂层系列;按类型分为面漆、中层漆、底漆等,目前室内装修所使用的涂料基本上有硝基双相型多彩漆、双组分环氧树脂面漆、双组分聚酯面漆等几种类型。其中硝基双相型多彩漆由硝化棉、醇酸树脂、增韧剂及相应的颜料溶于混合溶剂中制成,双组分聚氨酯面漆的主要成分有异氰酸酯及环氧醇酸树脂等,双组分环氧树脂面漆由环氧树脂加入各种颜料溶于有机溶剂中制成。

从上述这几种类型涂料的主要成分及组成可以看出,涂料的主要成分多为树脂类有机高分子化合物,在使用时(刷或喷涂),需用稀释剂调成合适粘度以方便施工。这些稀释剂挥发性强,大

量弥散于空气中,是引起人中毒的罪魁祸首。所谓的稀释剂,又叫“稀料”,市场上销售有许多种,如“辛那水”、“松香水”、“香蕉水”,等等。松香水是石油制品,又叫 200 号溶剂汽油,属低毒物质,但如果在空气中浓度过高,可使人麻醉、缺氧而窒息,甚至导致死亡。其他各类“稀料”,是由一些酯类、酮类、醚类、醇类以及苯、甲苯、二甲苯等芳香烃以不同比例配制而成,传统的低固含量溶剂型涂料约含 50% 的有机溶剂。涂料的加工和生产产生的有机化合物在人类活动所产生的有机挥发组分(VOC)总量中仅次于交通,居第二位,约占 20% ~ 25%,因而涂料中释放出来的 VOC 被视为空气的污染物之一。有机挥发物在 NO_x 存在下,循环进入平流层,可导致光化学烟雾的产生和污染,还可引起大气臭氧层的破坏。也威胁着工作地点的人员健康和安全,而且施工完成后遗留下来的液态有机物也是污染环境的废物之一。这些都给人类的未来带来不利的影响。当空气中这些挥发性物质浓度较高时,除可引起人体麻醉、窒息外,还可能引起神经炎、肺炎等疾病,甲苯和二甲苯对心、肾也会有损害。其中危害最大的是苯,它不仅能引起麻醉和刺激呼吸道,而且能在体内神经组织及骨髓中积蓄,破坏造血功能(红、白血球和血小板减少),长期接触可能造成严重后果,所以空气中允许浓度仅为 25 mg/kg。由于吸人大量稀料蒸气而引起的中毒症状最初可有恶心、头痛、呕吐等反应,严重的可有意识丧失等症状。如有此症状必须尽快去求医。

由于涂料中的各种溶剂对人体造成的危害很大,所以我们要采取措施,进行自我保护。将空气中的各种有机溶剂的含量控制在最高允许浓度之下(见表 1-1)^[2]。

表 1-1 有机溶剂最高允许浓度参照表

有机溶剂	最高允许浓度 (mg/mL)	有机溶剂	最高允许浓度 (mg/mL)
二甲苯	100	甲醇	50
甲苯	100	乙醇	1 500
丙酮	400	丙醇	200
松香水	300	丁醇	200
松节油	300	戊醇	100
苯	50	醋酸甲酯	100
二氯乙烷	50	醋酸乙酯	200
三氯乙烷	50	醋酸丙酯	200
氯苯	50	醋酸丁酯	200
溶剂石蜡油	1 000	醋酸戊酯	100

近年来,随着家装行业的兴起,人类已进入以室内空气污染为标志的第三代污染时期。室内污染被国际社会公认为是对公众健康危害最大的环境因素。新装修或新建建筑物室内有害气体的含量通常高于室外 10 ~ 100 倍。在我国,随着人民生活水平的提高,室内装饰装修、大量电器产品和空调的普及、多种日用化学品的使用致使室内产生大量的物理、化学、生物以及放射性影响因素,造成室内空气质量严重下降。这些污染因素包括有刺激作用的甲醛、氨等有害气体,有致敏作用的挥发性有机物和微生物,有致癌作用的苯、氡及其子体等。长期暴露于这些有毒有害物质下,就会对人体产生不良影响,甚至发生各种疾病^[3]。世界卫生组织 (WHO) 在 20 世纪 80 年代对欧洲的室内空气质量估计认为,有 30% 的建筑物要发生不良建筑物综合症 (Sick Building Syndrome, SBS) 问题,还有 30% 多可能发生 SBS 问题。全球每年因室内空气污染导致死亡的人数高达 280 万人^[4]。因此,研究开发经济有效的室内空气净化技术是当前一项重要而紧迫的任务。

近年来,半导体多相光催化氧化技术(Photo-catalytic Oxidation, PCO)作为一种绿色的环境净化技术,在净化空气和水中的微污染物方面展示出强大的应用潜能,日益引起人们广泛关注^[5-7]。光催化净化技术可以在室温和常压条件下,利用太阳光的照射,在光催化剂的表面,不仅能够将绝大多数有机污染物完全降解成 CO_2 和 H_2O ,也能氧化分解 NO_x 、 H_2S 、 SO_2 等许多无机污染物^[8,9],同时还能杀灭病毒、细菌、真菌、藻类及癌细胞等许多微生物^[10,11],是经济有效的环境污染治理新技术。由于空气中挥发性有机物(VOC)的浓度通常较低,并且气-固界面的光子利用率远高于液-固界面的光子利用率约十倍^[12]。因此,针对目前室内空气污染日益严重的现状,利用光催化技术开发具有矿化环境污染物和抑菌杀菌功能的环境功能涂料,为环境工程提供一种安全、高效、经济、绿色的空气污染治理的新技术和新产品,具有广阔的应用前景和重要的现实意义。

针对环境功能涂料制备过程中 TiO_2 纳米颗粒在水性涂料中极易团聚、分散性差的问题,以提高分散稳定性和提高光催化氧化活性为目的,开展对纳米 TiO_2 的表面改性工艺研究,是拓宽纳米 TiO_2 实际应用领域的关键问题之一,具有重要学术价值。

开发具有抗菌、净化、自洁等环境净化功能纳米 TiO_2 内墙涂料,以有效地减少室内空气污染,从而提高居室空间环境空气质量。环境功能纳米复合涂料研制成功,可进一步扩试以实现产业化。该产品提高了原有涂料的装饰性和保护性,更突出的是它所具有的环境净化功能。作为应用领域相当广泛的涂料新品种,加上其特有的环境功能,市场开发前景是十分广阔。该课题对光催化氧化(PCO)技术在室内空气污染治理领域上的推广与应用、深入开展高效低耗的空气污染治理新技术的研发具有重要的理论意义和实用价值。