

文章编号: 1000-2278(2007)04-0255-04

外墙涂料表面 TiO_2 耐沾污薄膜研究高基伟^{1,2} 郭兴忠^{1,2} 申乾宏¹ 杨辉^{1,2}

(1. 浙江大学材料科学与工程学系, 杭州: 310027)

(2. 浙江大学绿色建材与应用技术工程研究中心, 杭州: 310027)

摘 要

常温下, 将采用溶胶-凝胶法制备的锐钛矿晶体溶胶在外墙涂料层表面涂膜, 获得具有耐沾污性能的 TiO_2 功能薄膜。利用 XRD、TEM、SEM 等测试方法对 TiO_2 溶胶及薄膜进行了结构表征, 并考察其耐沾污性能。结果表明 TiO_2 锐钛矿晶体溶胶可在常温下成膜, 在涂料层表面形成较为致密的锐钛矿薄膜, 该功能层可有效提高涂料层的耐沾污性能, 成为绿色建材中的新品和亮点。

关键词 外墙涂料, 耐沾污性, 锐钛矿溶胶, 氧化钛薄膜

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

1 前 言

我国当前环境和气候下, 大多外墙涂料存在涂层耐沾污能力不足的问题^[1-5]。因此在日晒风吹雨淋之后, 大多建筑表面会出现脏污或流痕。对此, 目前大多采用人工或机器清洗, 但存在安全隐患、费用较高、效果短暂等问题。很多科研人员采用氟碳类物质制成外墙涂料, 利用其低表面能达赋予外墙涂料本身疏水耐沾污的性能, 但这类材料使用成本较高且制备过程不环保^[2-3]; 另外一些研究者则将结晶型纳米 TiO_2 粉体加入外墙涂料中, 用以提高外墙涂料的耐沾污性能^[4-5], 但由于团聚、改性、分散等问题, 对涂料耐沾污性能提高并不理想, 且常常对涂料基础组分中的树脂产生不利影响^[4-6]。

在前期的工作中, 作者所在浙江大学绿色建材课题组合成了具有锐钛矿晶体的 TiO_2 溶胶, 实现了常温下结晶 TiO_2 薄膜的制备^[7-11], 避免了常见溶胶-凝胶法中高温热处理工艺, 可以用于外墙墙体涂料层表面成膜并赋予涂料层耐沾污性能。这有效解决了涂

料层耐沾污能力不足、纳米 TiO_2 粉体难于分散等问题, 为 TiO_2 在涂料领域的应用提供了一种新的方式, 为氧化钛材料在绿色建材方面应用开拓了新的思路。

2 试验内容

按照文献[7]报道的方法制备锐钛矿晶体溶胶。使用国标规定的水泥样板上制备耐沾污性测试样品: 水泥板经处理后涂覆普通的市售外墙涂料, 再将该 TiO_2 溶胶以刷涂的方法在涂料层表面上均匀涂上一层, 常温晾干后再重复刷涂, 总共刷涂 5 次。

使用日本理学电机公司的 D/max-RA 型 X 射线衍射仪测试 TiO_2 晶型, CuK α 辐射源, 靶电压 40 kV, 靶电流 80 mA, 采用石墨单色器滤波, 波长 $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本 JEOL 公司的 JEM200CX 型透射电镜 (加速电压 200 kV) 对 TiO_2 溶胶粒子的大小、形态进行观察。使用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型冷场发射扫描式电子显微镜 (加速电压 5 kV) 观察薄膜的表面形貌。

根据国标 GB9780-88 涂层耐沾污性实验方法来

收稿日期: 2007-04-27

基金项目: 国家科技支撑计划 编号: 2006BAJ05B05; 浙江省科技计划 编号: 2005C24005

通讯联系人: 杨辉, 男, 教授, E-mail: yanghui@zju.edu.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

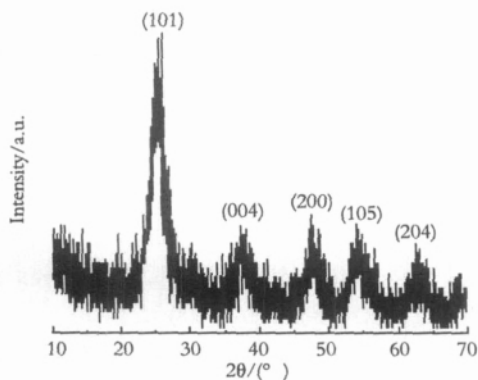
图 1 TiO_2 溶胶室温干燥后的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of dried TiO_2 powder obtained at room temperature

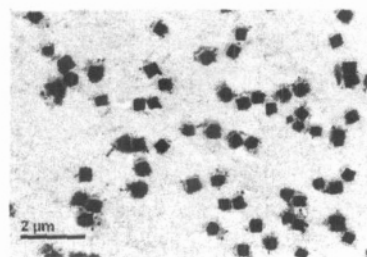
图 2 TiO_2 溶胶的 TEM 图片

Fig.2 TEM image of TiO_2 sol

考察涂料层的耐沾污性能。测试中,采用粉煤灰作为污染源,将其涂刷在涂和未涂 TiO_2 层的水泥样板表面,再用水冲洗,观察粉煤灰的残留程度,计算其耐沾污率 $x\%$ 。粉煤灰的残留越多,样板表面反射系数降低越大, x 值也越大,样板的耐沾污性越差。

3 结果及讨论

3.1 XRD 测试

图 1 为该粉末的 XRD 图谱。可知室温下获得的 TiO_2 粉末为锐钛矿型,这是由于所制溶胶中具有锐钛矿型 TiO_2 晶体的缘故^[9]。不过结晶衍射峰强度较低,各峰均存在明显的宽化现象,说明溶胶中的 TiO_2 结晶尚不完善,一次晶粒尺寸较小。

3.2 TEM 图片

图 2 是 TiO_2 溶胶的 TEM 图片。由图可知, TiO_2 溶胶粒子在透射电镜的支持膜上成膜,成膜的细小粒子为 5~10 nm。在这层膜上分布有原位生长的锐钛矿晶体,这主要是由于钛酸丁酯充分水解生成的水合

TiO_2 粒子,在溶胶中发生了重排和生长,长大后的锐钛矿晶体近似呈正方形,边长约为 250 nm。由于溶胶中具备了锐钛矿型 TiO_2 晶体,因此可以实现结晶 TiO_2 薄膜的常温制备,从而拓展了 TiO_2 薄膜在一些不能加热或不易加热领域的应用。

3.3 SEM 图片

图 3 是不同样品的 SEM 图片。可以看到,涂料层表面较为疏松,存在着较大的空隙(图 3a);在其表面涂上 TiO_2 溶胶后,获得薄膜表面有开裂现象(图 3b),对该薄膜较为平整的区域进一步放大,可以看到 TiO_2 胶粒形成的薄膜比较致密(图 3c)。

3.4 耐沾污性能测试

按照国标 GB9780-88 涂层耐沾污性实验方法,测得涂有 TiO_2 薄膜和未涂 TiO_2 薄膜的涂料层的耐沾污率 $x\%$ 分别为 3% 和 18%,即涂覆 TiO_2 能有效提高涂料层的耐沾污性能。以人眼观察,未涂 TiO_2 薄膜的涂料层部分因粘附粉煤灰而明显变暗变黑,而涂有 TiO_2 薄膜的涂料层部分几乎可以维持原有表面白度和光洁度。图 4 是在耐沾污测试后的照片,样板的左

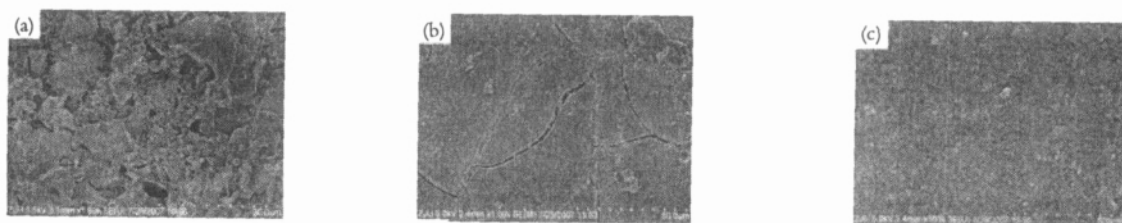


图 3 不同样品的 SEM 图片

Fig.3 SEM images of different samples

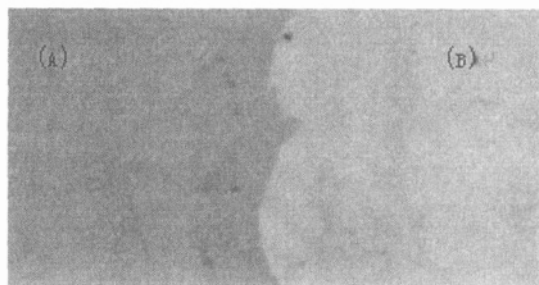


图 4 涂料层在耐沾污测试后的照片

Fig.4 Photograph of paint coatings after stain resistance test

半部分未涂 TiO_2 薄膜, 右半部分涂有 TiO_2 薄膜, 可见两部分的耐沾污性能差别非常明显。

这主要是由于未涂 TiO_2 溶胶的涂料层有较多孔隙, 粉煤灰颗粒很容易渗透到涂料层内部, 而不容易被冲洗掉, 所以耐沾污能力较差; 而涂有 TiO_2 溶胶的涂料层, 由于其表面较为致密, 粉煤灰很难进入孔隙。再加上 TiO_2 膜本身较好的耐污特性, 因此, 薄膜上的粉煤灰很容易被冲洗掉, 从而显示出良好的耐沾污能力。而在实际的使用过程中, TiO_2 还可以依靠阳光中紫外线的激发产生电子 (e^-)、空穴 (h^+), 在膜层表面生成具有光催化作用的活性氧和具有超亲水功能的活性羟基基团, 能够分解表面粘附的有机污染物, 并使表面对水完全润湿, 赋予表面自洁功能, 从而进一步提高外墙涂料层的耐沾污性能^[9]。

4 结 论

采用溶胶 - 凝胶法制备了具有锐钛矿晶体的 TiO_2 溶胶, 并在外墙墙体涂料层表面涂膜, 获得致密

性较好、耐沾污性优良的 TiO_2 功能薄膜, 可将常见外墙涂料层的耐沾污率提高 15%, 在绿色建材领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 王雪松, 张玲华, 潘施泓. 外墙涂料树脂种类与涂膜耐沾污性关系研究. 建筑材料学报, 2007, 10(3): 323-330
- 2 张华洁, 陈明凤, 瞿金东等. 氟聚合物在核壳乳液及耐沾污外墙涂料中的应用. 新型建筑材料, 2007, (6): 63-65
- 3 刘洪珠, 高达. 水性氟(碳)树脂的制备及应用研究. 新型建筑材料, 2005, (9): 60-62
- 4 郭江, 于顺洋, 张宪康. 纳米 TiO_2 的表面改性及其在有机/无机复合乳液制备中的应用. 化学建材, 2004, (4): 1-4
- 5 张玉林, 冯辉, 马维新. 纳米多功能外墙涂料的研制. 新型建筑材料, 2002, (3): 18-21
- 6 高基伟, 丁新更, 杨辉. 采用改性纳米 TiO_2 制备高耐洗刷性乳胶漆. 稀有金属材料与工程, 2005, 33(3): 49-51
- 7 高基伟, 杨辉, 申乾宏. 光催化型 TiO_2 溶胶的制备和分析. 电子元件与材料, 2006, 25(8): 39-40
- 8 Gao J W, Shen Q H, Fang M, et al. Preparation and investigation of TiO_2 sol containing nanometer anatase crystalline grains. Key Engineering Materials, 2007, 336-338: 2350-2352
- 9 方明, 高基伟, 申乾宏等. 锐钛矿晶型 TiO_2 溶胶的精细结构及其光催化活性. 硅酸盐学报, 2006, 34(4): 438-441
- 10 申乾宏, 杨辉, 高基伟等. 锐钛矿型多孔 TiO_2 薄膜的溶解法制备及性能表征. 无机化学学报, 2007, 23(7): 1159-1164
- 11 Shen Q H, Yang H, Gao J W, et al. Low-temperature fabrication of porous anatase TiO_2 film with tiny slots and its photocatalytic activity. Materials Letters, 2007, 61 (19-20): 4160-4162

STUDY ON STAIN RESISTANCE PROPERTY OF TiO_2 FILM ON EXTERIOR WALL PAINT COATINGS

Gao Jiwei^{1,2} Guo Xingzhong^{1,2} Shen Qianhong¹ Yang Hui^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Engineering of Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(2. Green Building Materials and Applied Technology Engineering Research Center, Hangzhou 310027)

Abstract

By means of sol-gel method, TiO_2 sol containing anatase colloidal particles was synthesized, and then anatase TiO_2 film was prepared on the paint coating at ambient temperature. XRD, TEM and SEM were adopted to characterize TiO_2 sol and film, and the influence of TiO_2 film on the stain resistance of paint coating was also investigated. The results show that TiO_2 sol coated on the paint coating forms compact TiO_2 film, and this film can enhance the stain resistance of paint coating effectively.

Keywords Exterior wall coating, Stain resistance property, Anatase sol, Titania films