

# 有机硅/纳米 $\text{TiO}_2$ 改性丙烯酸酯乳胶涂料的研究

罗建新 张春燕\* 姜泽光 刘丽芳 邵家骏 李秋涓 陈 维

(湖南工学院材料与化学工程学院 绿色建筑功能材料实验室 湖南衡阳 421002)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制备二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ) 溶胶,并用含有可聚合基团的硅烷偶联剂(KH-570) 对其进行接枝改性,制备可聚合的有机硅改性纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶,然后通过核壳乳液聚合法,制备有机硅/纳米  $\text{TiO}_2$  改性丙烯酸酯乳液,并配制乳胶涂料。研究了改性纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶、乳化剂和引发剂的用量对乳液及乳胶膜性能的影响。结果表明:有机硅/纳米  $\text{TiO}_2$  改性乳胶膜玻璃化转变温度和热稳定性有所提高,乳胶涂料的综合性能也有所改善。

**关键词:** 纳米  $\text{TiO}_2$ ; 有机硅; 丙烯酸酯乳液; 核壳乳液聚合; 乳胶涂料

中图分类号: TQ 635.5 文献标识码: A 文章编号: 0253-4312(2017)03-0025-06

## Study of Acrylate Latex Paint Modified by Organosilicone/Nano- $\text{TiO}_2$

Luo Jianxin, Zhang Chunyan, Jiang Zeguang, Liu Lifang, Shao Jiajun, Li Qiumei, Chen Wei

(Green Building Materials Laboratory, Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, Hunan 421002, China)

**Abstract:** Nano- $\text{TiO}_2$  particles were prepared by sol-gel method and further modified using silane coupling agent (KH-570) having polymerizable group. The acrylate emulsion modified with organosilicon/nano- $\text{TiO}_2$  was prepared by core-shell emulsion polymerization. Nano- $\text{TiO}_2$  particles were used as shell layer and organic polymer was used as core. The effects of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, emulsifier and initiating agent on the properties of emulsion and film thereof were studied. The results showed that the glass transition temperature and thermal stability of the modified film had been improved successfully and the comprehensive properties including impact strength, adhesion and hardness of the modified coatings were improved.

**Key Words:** nano- $\text{TiO}_2$ ; organosilicon; acrylic emulsion; core-shell emulsion polymerization; latex paint

丙烯酸酯乳胶涂料具有透气、耐碱和低污染等优点,近年来已发展成为建筑涂料的主要品种。纳米  $\text{TiO}_2$  是一种催化活性高、氧化能力强的无机纳米材料,具有较好的抗菌和自清洁性能,已被广泛应用于抗菌涂料、水处理装置、自清洁玻璃、自清洁陶瓷及医

用设备等领域<sup>[1-2]</sup>。将纳米  $\text{TiO}_2$  与丙烯酸酯乳液有机结合,改善丙烯酸酯乳液及乳胶涂料的综合性能是目前研究的热点之一<sup>[3-8]</sup>。李红强等<sup>[3]</sup>采用种子乳液聚合方法制备了纳米二氧化钛/丙烯酸酯复合乳液,研究了聚合反应稳定性的影响因素及其规律。张

[基金项目] 湖南省教育厅科学研究项目(16C0430);湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目(湘教通(2014)24号);衡阳市科技计划项目(2015KJ33);湖南省重点建设学科的资金资助(湘教发[2011]76号)

\* 通信联系人

绍原等<sup>[4]</sup>采用硅烷偶联剂对纳米二氧化钛进行表面处理,以其和有机硅中间体为种子乳液,通过原位聚合制备纳米 TiO<sub>2</sub>-硅丙复合乳液。文献[5-6]用溶胶-凝胶法制备了一系列有机硅(KH-550、KH-560、KH-570)改性二氧化钛溶胶;并分别制备了聚丙烯酸酯/纳米二氧化钛复合乳液;研究发现,加入适量改性纳米二氧化钛,可以改善复合乳胶膜的耐冲击性、硬度、耐紫外老化性能和热稳定性。谢思等<sup>[7]</sup>通过单体预乳化法结合半连续种子乳液聚合制备了改性钛溶胶/羟基丙烯酸酯复合乳液;该体系采用反应型乳化剂,合成的复合乳液的稳定性、耐水性较好,但成本相对较高,限制了其应用范围。徐群娜等<sup>[8]</sup>以酪素为基材,采用双原位法制备了可应用于皮革涂饰的酪素基纳米 TiO<sub>2</sub> 杂化乳液;该杂化乳液中,纳米 TiO<sub>2</sub> 均匀包裹在壳层,其乳胶膜具有优异的光催化自清洁性能。本文采用溶胶-凝胶法制备 KH-570 改性的纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶,并通过核壳乳液聚合制备得到以聚丙烯酸酯为核、TiO<sub>2</sub> 为壳的复合乳液,并探讨乳液稳定性及其在乳胶涂料中的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

钛酸丁酯(TBOT):化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570):工业级,成都艾科达化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)、十二烷基硫酸钠(SDS)、壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、六偏磷酸钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸钾(KPS):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇、盐酸:广州市东红化工厂;钛白粉、滑石粉、碳酸钙:工业级,天津市北联精细化学品有限公司;丙二醇、磷酸三丁酯:化学纯,湖南汇虹试剂有限公司;去离子水:自制。所有试剂未经处理,直接使用。

傅里叶红外光谱仪(Spectrum one):美国 PE 公司;热重分析仪(TA Q500)、差示扫描量热分析仪(TA Q20):美国 TA 仪器公司;离心机(800B):上海安亭科学仪器厂;漆膜附着力测试仪(QFZ 型)、漆膜冲击器(QCJ 型):天津市精科材料试验机厂。

### 1.2 有机硅改性纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

参照文献[5]并稍作修改,采用溶胶-凝胶法制

备有机硅改性纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶。首先,称取 17.02 g TBOT 与 6.91 g 无水乙醇,将其加入到装有电动搅拌器、温度计和冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中,开启搅拌 0.5 h;然后称取 0.5 g 去离子水、6.91 g 无水乙醇和 0.76 mL 盐酸倒入锥形瓶,混匀,在 15 min 内滴加至反应瓶中,继续搅拌 0.5 h;再加入 2 mL KH-570,在室温下搅拌 24 h 后,将反应温度升至 80 ℃ 继续反应 2 h,将所得产物于 40 ℃ 旋转蒸发,得到有机硅改性纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶(m-TiO<sub>2</sub>)

### 1.3 有机硅/纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯乳液的制备

参照文献[5]并稍作修改,按照表 1 制备有机硅/纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯乳液。称量 0.5 g NaHCO<sub>3</sub>、0.4 g SDS、0.3 g OP-10、5 mL MMA、15 mL BA、0.5 mL AA、20 mL 去离子水和一定量 m-TiO<sub>2</sub> 于圆底烧瓶中,300 r/min 搅拌 20 min,然后超声分散 20 min,制备壳层预乳液。将 20 mL 去离子水、0.6 g SDS、15 mL MMA、5 mL BA、0.5 mL AA 和剩余的乳化剂 OP-10 加入到装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中,300 r/min 搅拌乳化 20 min,升温至 70 ℃ 后开始滴加引发剂溶液(0.1 g KPS 溶于 5 mL 水),30 min 内滴完;随后升温至 75 ℃ 保温反应 1 h,然后滴加壳层预乳液,同时滴加剩余引发剂溶液(剩余 KPS 溶于 5 mL 水),1.5 h 内滴完,再升温至 82 ℃ 熟化 2 h;冷却至室温用 300 目的尼龙网过滤,用氨水调节 pH=7~8,即得有机硅/纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯乳液。

表 1 乳液聚合所用原料的配比

Table 1 The ratio of the various materials used in emulsion polymerization

| 序号  | m-TiO <sub>2</sub><br>用量/% | KPS<br>用量/% | OP-10<br>用量/% |
|-----|----------------------------|-------------|---------------|
| P1  | 0                          | 0.05        | 1.25          |
| P2  | 0.5                        | 0.05        | 1.25          |
| P3  | 1.0                        | 0.05        | 1.25          |
| P4  | 1.5                        | 0.05        | 1.25          |
| P5  | 2.0                        | 0.05        | 1.25          |
| P6  | 2.5                        | 0.05        | 1.25          |
| P7  | 1.0                        | 0.075       | 1.25          |
| P8  | 1.0                        | 0.10        | 1.25          |
| P9  | 1.0                        | 0.05        | 0.75          |
| P10 | 1.0                        | 0.05        | 1.75          |

注: m-TiO<sub>2</sub>、KPS、OP-10 的用量是以丙烯酸(酯)单体总质量计。

## 1.4 有机硅/纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯乳胶漆的配制

将 4.7 g 丙二醇、8.75 g 10% 的六偏磷酸钠水溶液和 45 g 去离子水依次加入三口烧瓶中,在慢速搅拌(500~600 r/min)下加入 29.2 g 钛白粉、14.6 g 滑石粉和 10.5 g 碳酸钙,快速搅拌(900~1 000 r/min)均匀;然后在 5 min 内加入 0.6 g 磷酸三丁酯,继续快速搅拌 30 min;再慢速搅拌(500~600 r/min)加入 70 g 有机硅/纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯乳液,直至搅拌均匀,得到白色乳胶漆。

## 1.5 结构表征与性能测试

**红外表征:** 将有机硅改性 TiO<sub>2</sub> 溶胶和未改性 TiO<sub>2</sub> 溶胶经真空烘箱干燥后,并用 KBr 压片法制样,测试改性和未改性的 TiO<sub>2</sub> 溶胶的红外光谱;将几滴乳液均匀涂覆在溴化钾盐片上,用电风吹干制样,测试未改性和改性丙烯酸酯乳液的红外光谱。将样品置于傅里叶红外光谱仪上测试,波数范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

**转化率:** 先称量干燥洁净的表面皿的质量  $m_1$ ,滴加几滴阻聚剂(2%的对苯二酚溶液)后称质量为  $m_2$ ;然后加入约 1 mL 乳液后称质量为  $m_3$ ,在 110 °C 烘箱中烘干至恒质量,称质量为  $m_4$ 。根据式(1)计算转化率。

$$C = \frac{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2) \times \frac{m_s}{m_0} - (m_2 - m_1) \times 2\%}{(m_3 - m_2) \times \frac{m_a}{m_0}} \quad \text{式(1)}$$

式中:  $C$ —单体的转化率;  $m_s$ —配方中乳化剂、引发剂和 NaHCO<sub>3</sub> 的总质量;  $m_0$ —配方中所有物质的总质量;  $m_a$ —配方中所有单体的总质量。

**凝胶率:** 聚合反应结束后,将乳液用 300 目尼龙网过滤,收集过滤后的滤渣及反应器、搅拌器上的凝聚物,水洗后于 110 °C 烘干至恒质量,称质量,计算其占单体和乳化剂总质量的百分比。

乳液的钙离子稳定性、稀释稳定性和离心稳定性,参照文献[7]的方法测试。

**乳胶膜性能测试:** 采用示差扫描量热仪(DSC)测定乳胶膜的玻璃化转变温度( $T_g$ ),升温速率 10 °C/min,在氮气保护下扫描 2 个循环。采用热重分析仪(TGA)测定乳胶膜的耐热性能,升温速率

20 °C/min, N<sub>2</sub> 气氛,测试温度范围为室温~500 °C。取一定量的乳液置于表面皿中,在烘箱中干燥至恒质量后称量;然后将胶膜浸泡在水中 24 h,取出胶膜并吸干表面水分后称质量,计算浸水后胶膜质量增加百分数,即为胶膜吸水率。

涂膜铅笔硬度按照 GB/T 6739—2006 采用铅笔硬度计进行测定;附着力按照 GB/T 1720—1979 采用划格器进行测定;耐冲击性按照 GB/T 1732—1993 采用漆膜冲击器进行测定;耐酸碱性按照 GB/T 9274—1988 进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外表征

图 1 为未改性 TiO<sub>2</sub> 和有机硅改性 TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>) 的红外光谱。

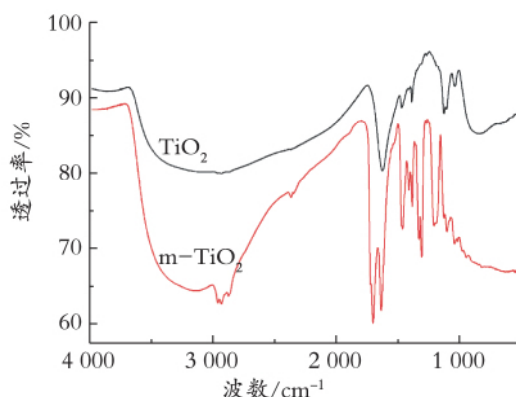


图 1 有机硅改性纳米 TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>) 和未改性 TiO<sub>2</sub> 的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of organic silicon modified TiO<sub>2</sub> (m-TiO<sub>2</sub>) and unmodified TiO<sub>2</sub>

从图 1 可以看出,与未改性的 TiO<sub>2</sub> 相比, m-TiO<sub>2</sub> 在 1 750 cm<sup>-1</sup> 处出现了羰基的特征吸收峰,在 2 800~3 000 cm<sup>-1</sup> 出现了一CH—的吸收峰,在 1 200~1 800 cm<sup>-1</sup> 出现了一CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>—和—Ti—OH 的特征吸收峰,在 900~1 000 cm<sup>-1</sup> 出现了 Si—O—Ti 键的伸缩振动吸收峰;这些特征峰均证明 KH-570 成功引入到纳米 TiO<sub>2</sub> 的表面<sup>[9]</sup>。

图 2 为未改性丙烯酸酯(P1)和 m-TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯(P4)的红外光谱。

从图 2 可以看出,与 P1 相比,P4 在 1 000~1 300 cm<sup>-1</sup> 显示了较强的 Si—O 伸缩振动峰、在 500~800 cm<sup>-1</sup> 出现了 Ti—O 键的伸缩振动峰<sup>[10]</sup>,表明 m-TiO<sub>2</sub> 已经成功接枝在丙烯酸酯聚合物链上。但由于

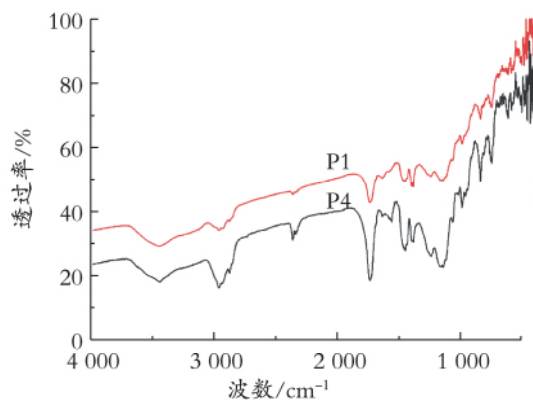


图2 未改性丙烯酸酯(P1)和有机硅/纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯(P4)的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of unmodified (P1) and organic silicon/nano TiO<sub>2</sub> modified acrylic emulsion (P4)

m-TiO<sub>2</sub> 加入量较少,且二氧化钛本身在红外区的吸收较弱,因此 Ti-O 键的伸缩振动峰较弱。

## 2.2 乳液聚合转化率和凝胶率

m-TiO<sub>2</sub> 用量(以 MMA、BA、AA 的质量计)对乳液聚合转化率和凝胶率的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着 m-TiO<sub>2</sub> 用量增加,单体转化率先基本不变而后迅速下降;m-TiO<sub>2</sub> 用量低于 1.5%时,单体转化率达到 96%;而用量为 2%时,单体转化率下降至 84%左右。从图 3 还可以发现,随着 m-TiO<sub>2</sub> 用量增加,凝胶率呈上升趋势。这可能是 m-TiO<sub>2</sub>

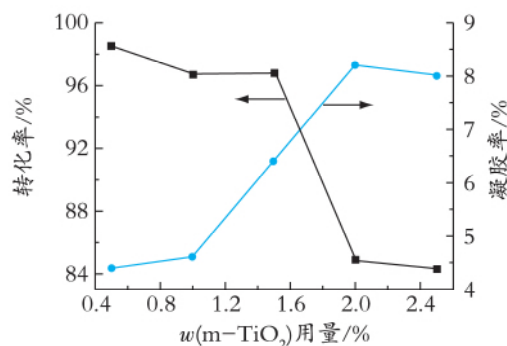


图3 m-TiO<sub>2</sub> 用量对乳液转化率和凝胶率的影响

Fig.3 Effect of m-TiO<sub>2</sub> on the conversion rate and the gel rate of emulsion

溶胶虽然与丙烯酸酯有一定的相容性,但是随着其用量的增加,分子间碰撞加剧发生聚集,从而引起体系凝胶率升高。此外, m-TiO<sub>2</sub> 体系溶剂为乙醇,残留的醇类物质会加速过硫酸盐的分解,使得聚合速率加快,反应产生的局部热量如果来不及释放和传递,则部分乳胶粒之间会相互碰撞形成凝胶,导致凝胶率上升<sup>[11]</sup>。由于在聚合前期消耗了较多的引发剂,而在反应后期体系中引发剂的量较少,从而使得单体转化率下降。

引发剂和乳化剂用量对乳液转化率和凝胶率的影响如表 2 所示。

表2 引发剂和乳化剂用量对乳液转化率和凝胶率的影响

Table 2 Effect of initiator and emulsifier on the conversion rate and gel rate of emulsion

| 项目    | 引发剂 KPS 用量 <sup>(1)</sup> /% |       |       | 乳化剂 OP-10 用量 <sup>(2)</sup> /% |       |       |
|-------|------------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|
|       | 0.05                         | 0.075 | 0.10  | 0.75                           | 1.25  | 1.75  |
| 转化率/% | 96.80                        | 89.39 | 79.64 | 95.61                          | 96.80 | 80.13 |
| 凝胶率/% | 4.58                         | 7.96  | 10.86 | 9.49                           | 4.58  | 2.90  |

注:(1)一对应于表 1 中的 P3、P7 和 P8;(2)一对应于表 1 中的 P9、P3 和 P10。

由表 2 可见,当 KPS 用量增加,体系中的自由基浓度升高,聚合速率加快,同时释放出来的反应热也会加速乳胶粒的布朗运动,增大相互之间的碰撞几率,使得聚合稳定性下降,凝胶率有所上升<sup>[3]</sup>。同时,凝胶的形成,导致链活性种被包埋,不能继续引发单体聚合,从而使转化率有所下降。乳化剂用量较少时,则部分单体和二氧化钛溶胶转移至水相中,单体聚合形成低聚物,形成的胶束不稳定,容易凝胶,导致凝胶率增加;乳化剂用量较多时,可使乳液体系稳定,凝胶率较低,但过多的乳化剂会使体系产生大量的泡沫,对乳液的胶膜性能产生影响。

## 2.3 乳液稳定性和胶膜吸水率

乳液稳定性和胶膜性能如表 3 所示。

从表 3 中可以看出,乳胶膜的吸水率随着 m-TiO<sub>2</sub> 用量增加(P1~P6)先减小后增加,这是因为有机硅改性纳米 TiO<sub>2</sub> 为疏水性粒子,在聚合物中起阻隔作用,使水分子在向乳胶膜内部渗透的过程中必须绕过二氧化钛粒子,降低了复合乳胶膜的吸水率,而随着 m-TiO<sub>2</sub> 用量的进一步增加,复合乳胶膜的吸水率略有升高,这可能是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子过量加入之后,部分未被聚合物包覆的纳米 TiO<sub>2</sub> 在成膜过程中

表 3 乳液稳定性和胶膜性能  
Table 3 Stability and water absorption of emulsion

| 项目                   | 乳液编号  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                      | P1    | P2    | P3    | P4    | P5    | P6    | P7    | P8    | P9    | P10   |
| 钙离子稳定性               | 不稳定   | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    |
| 稀释稳定性                | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    |
| 离心稳定性                | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    | 稳定    |
| 吸水率/%                | 30.11 | 24.52 | 22.96 | 22.88 | 26.18 | 35.47 | 36.93 | 30.52 | 23.51 | 44.95 |
| $T_g/^\circ\text{C}$ | 63    | 67    | 71    | 74    | 76    | 77    | —     | —     | —     | —     |

部分裸露在乳胶膜的表面,而少部分未被改性完全的二氧化钛仍有一定的亲水性,能吸附水分。同时,乳化剂在成膜过程中会以小分子形式残存于乳胶膜中,使胶膜容易吸水。随着乳化剂用量的增加,其残留量也随之增多,导致乳胶膜的吸水率增加<sup>[12]</sup>。由此可见,当  $m\text{-TiO}_2$ 、KPS、OP-10 的用量分别为丙烯酸(酯)单体总质量的 1.0%~1.5%、0.05% 和 1.25% 时,所制备得到的  $m\text{-TiO}_2$  改性丙烯酸酯乳液(P3 和 P4)及其乳胶膜的性能相对较好。

## 2.4 乳胶膜的热稳定性

乳胶膜的玻璃化转变温度如表 3 所示。

由表 3 可知,未改性丙烯酸酯 P1 乳胶膜  $T_g = 63^\circ\text{C}$ ,加入改性纳米  $\text{TiO}_2$  之后, $m\text{-TiO}_2$  改性丙烯酸酯乳胶膜的玻璃化转变温度逐渐升高;这可能是纳米  $\text{TiO}_2$  粒子的位阻相对较大,引入聚合物链中会阻碍高分子链段的活动,从而使玻璃化转变温度升高。当  $m\text{-TiO}_2$  用量为 2.5%(P6) 时,玻璃化转变温度达到  $77^\circ\text{C}$ 。乳胶膜的热重(TGA)曲线如图 4 所示。

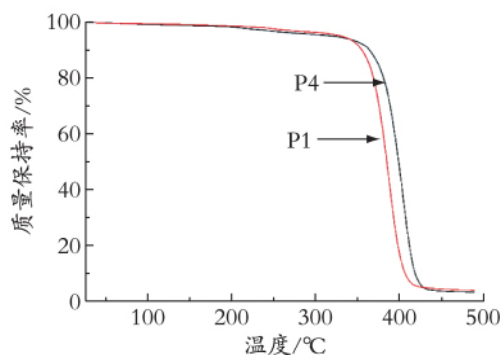


图 4 乳胶膜的 TGA 曲线  
Fig.4 TGA curves of latex film

由图 4 可知,改性纳米  $\text{TiO}_2$  的加入使乳胶膜的热稳定性有一定的提高。其失质量 10% 的温度和最大分解速度时温度均比未改性丙烯酸酯乳胶膜的高。

可能是因为纳米  $\text{TiO}_2$  具有一定的耐热性,在乳胶粒中可以阻碍热传递,在一定程度上能保护丙烯酸酯链段,因此  $m\text{-TiO}_2$  改性丙烯酸酯乳胶膜的耐热性优于纯丙烯酸酯乳胶膜<sup>[13]</sup>。

## 2.5 乳胶涂料涂膜的性能

以乳液 P1、P3、P7、P9 为原料与其他助剂复配制备有机硅/纳米  $\text{TiO}_2$  改性丙烯酸酯乳胶漆,测得涂膜性能如表 4 所示。

表 4 乳胶涂料的性能  
Table 4 Performance of latex coatings

| 项目       | 乳液  |     |     |     |
|----------|-----|-----|-----|-----|
|          | P1  | P3  | P7  | P9  |
| 硬度       | 2H  | 5H  | 4H  | 4H  |
| 耐冲击强度/cm | <50 | >50 | >50 | >50 |
| 附着力/级    | 2   | 1   | 1   | 1   |
| 耐水性      | 无异常 | 无异常 | 无异常 | 无异常 |
| 耐碱性      | 稳定  | 稳定  | 稳定  | 稳定  |

改性后的涂膜在附着力、冲击强度和硬度方面均优于未改性丙烯酸酯乳胶漆,且具有良好的耐碱性和耐水性。这可能是由于改性粒子的加入使核壳结构的聚合物分子更稳定、更耐冲击,核层聚合物对冲击力有较大的缓冲作用,壳层的二氧化钛粒子增强了涂层的硬度,纳米粒子的表面能使其涂膜附着力有所提升。由此可见,通过有机硅/纳米  $\text{TiO}_2$  改性可进一步改善丙烯酸酯乳胶漆的综合性能。

## 3 结 语

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了有机硅改性纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶,用溶胶作为单体与 MMA、BA、AA 进行核壳乳液聚合,通过改变  $m\text{-TiO}_2$  溶胶、引发剂和乳化剂用量,考察了乳液稳定性、乳胶膜的吸水率、玻璃化

转变温度及耐热性能,以探索乳液聚合最佳配比。研究发现:当  $m-TiO_2$ 、KPS、OP-10 的用量分别为 1.5%、0.05%、1.25% 时,改性乳液及其乳胶膜具有良好的性能。

(2) 有机硅/纳米 TiO<sub>2</sub> 改性可进一步改善丙烯酸酯乳胶涂料涂膜的综合性能。

### 参考文献

- [1] YU H T, XIE Q. Nano-heterojunction photocatalytic materials in environmental pollution controlling [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21: 406-419.
- [2] LIANG F X, KELLY T L, LUO L B, et al. Self-cleaning organic vapor sensor based on a nanoporous TiO<sub>2</sub> interferometer [J]. Applied Materials and Interfaces, 2012, 4: 4177-4183.
- [3] 李红强,叶超贤,蔡阿满,等.纳米二氧化钛/丙烯酸酯复合乳液的制备及反应稳定性研究 [J].应用化工, 2011, 40(1): 55-57.
- [4] 张绍原,潘峰,潘金炎,等.纳米 TiO<sub>2</sub> 原位聚合硅丙复合乳液的制备 [J].涂料工业, 2012, 42(4): 21-25.
- [5] 叶超贤.聚丙烯酸酯/纳米二氧化钛复合乳液的原位制备及结构与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [6] 胡哲.纳米二氧化钛/丙烯酸酯核-壳复合乳液的制备及

其性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

- [7] 谢思,林炳盛,卢杨劲,等.改性钛溶胶/羟基丙烯酸酯复合乳液的制备与表征 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015, 47(5): 58-64.
- [8] 徐群娜,张帆,马建中,等.酪素基纳米 TiO<sub>2</sub> 杂化乳液的制备及其涂层自清洁性能研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(21): 21069-21075, 21080.
- [9] 蔡阿满. 纳米 TiO<sub>2</sub>/丙烯酸酯复合乳液的制备与表征 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [10] ZURMÜHL C, POPESCU R, GERTHSEN D, et al. Micro-emulsion-based synthesis of nanoscale TiO<sub>2</sub> hollow spheres [J]. Solid State Sciences, 2011(13): 1505-1509.
- [11] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [12] 杨新革. 纳米水性丙烯酸涂料的制备与性能研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2005.
- [13] KAN C, KONG X, YUAN Q, et al. Morphological prediction and its application to the synthesis of polyacrylate/polysiloxane core/shell latex particles [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(12): 2251-2258.

收稿日期 2017-01-13(修改稿)

(上接第 24 页)

晶结构 ZnO/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜表面致密均匀。经过退火处理的 ZnO/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜具有超亲水性,其中,当溅射时间为 120 min 时,薄膜的接触角几乎为 0°,薄膜的亲水性最好。当在暗处放置一段时间后亲水性消失,但经紫外光照射 12 h 后,亲水性迅速恢复,并且随着溅射时间的增加,亲水性逐渐升高,制备的薄膜具有光致超亲水性。

### 参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] ZHAO Y L, QIU F L, LIU J, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of S, Sr-Codoped Nano-TiO<sub>2</sub> [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 52(13): 547-550.
- [3] 朱荣淑,田斐,曾胜. 稀土元素负载改性 TiO<sub>2</sub> 紫外光催化降解林丹 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(3): 1166-1173.
- [4] WU H, FAN J, YANG Y, et al. Hydrothermal synthesis of Graphene-TiO<sub>2</sub> nanowire with an enhanced photocatalytic activity [J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 2015,

89(7): 1189-1194.

- [5] KALEJI B K, HOSSEINABADI N. Enhanced photoinduced super-hydrophilicity in sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with co-doped Sn/Nb [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2014, 69(2): 412-417.
- [6] CHEN W F, KOSHY P, SORRELL C C. Effects of film topology and contamination as a function of thickness on the photo-induced hydrophilicity of transparent TiO<sub>2</sub> thin films deposited on glass substrates by spin coating [J]. Journal of Materials Science, 2015, 51(5): 2465-2480.
- [7] 邵红红,都红,王季. 磁控溅射法 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的制备及性能 [J]. 金属热处理, 2012, 37(5): 92-95.
- [8] 张瑞奇,董磊,李德军,等. O<sub>2</sub> 分压和退火对 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米多层膜结构和光学性能的影响 [J]. 2012, 23(12): 2355-2361.
- [9] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [10] SIRGHI L, HATANAKA Y. Hydrophilicity of amorphous TiO<sub>2</sub> ultra thin films [J]. Surface Science, 2003, 530(3): 323-327.

收稿日期 2017-01-08(修改稿)