

摘要

纳米二氧化钛不仅具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应、介电限域效应和宏观量子隧道效应，还具有光催化效应。在用量较少的情况下，即可改善醋丙乳液涂料的强度、附着力、光泽度和透明性等。本实验采用羧甲基纤维素钠包覆法，对纳米二氧化钛表面进行改性，将改性纳米二氧化钛加入到乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯制备醋丙乳液原料中，合成出纳米 TiO₂/醋丙复合乳液。通过对乳液固含量、稳定性、红外光谱图等性能的测试，分析单体用量、乳化剂用量、引发剂用量、改性纳米 TiO₂ 等因素对乳液性能影响。

关键词 纳米 TiO₂；醋丙乳液；原位聚合；复合乳

1 绪论

1.1 纳米二氧化钛

1.1.1 纳米二氧化钛的性质

纳米二氧化钛是金红石型白色疏松粉末，纳米粒子具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应、介电限域效应和宏观量子隧道效应。纳米二氧化钛屏蔽紫外线作用强，有良好的分散性和耐候性。可用于化妆品、功能纤维、塑料、涂料、油漆等领域，作为紫外线屏蔽剂，防止紫外线的侵害。也可用于高档汽车面漆，具有随角异色效应。纳米二氧化钛具有光催化活性，殷竟洲^[1]通过凝胶-溶胶法制备的二氧化钛薄膜有很好的光催化性能。由于纳米二氧化钛独特的性能，其制备和应用具有广泛的研究。

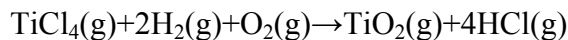
1.1.2 纳米二氧化钛的制备

目前制备二氧化钛的制备方法可归纳为物理法和化学法。化学法分为气相法、液相法和固相法。^[2-5]

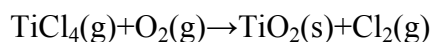
气相法 气相法包括物理气相沉积法和化学气相沉积法。物理气相沉积法优点是产物的纯度高、晶型结构好、粒度可控，但是对设备和技术水平要求高。化学气相沉积法制备的二氧化钛纯度高、分散性好、团聚少、表面活性大。

化学气相沉积法制备二氧化钛的主要方法有：

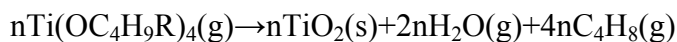
1、TiCl₄ 气相氢火焰水解法：



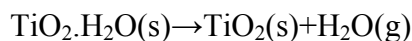
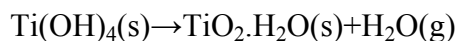
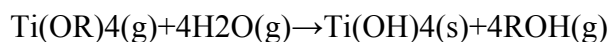
2、TiCl₄ 气相氧化法：



3、钛醇盐气相分解法：



4、钛醇盐气相水解法：



5、激光法：制备纳米粉体的激光源有连续激光和脉冲激光。纳米粉体的制备方法分为：激光诱导化学气相沉积法和蒸发/冷凝法。

液相法 液相法具有合成温度低、设备简单、易操作、成本低等优点，是目前实验室和工业上广泛使用的制备二氧化钛的方法。液相法主要包括：水热法、溶胶-凝胶法、沉积法。

1、水热法

水热过程是指在高温高压下水溶液或水蒸气等流体中所进行的有关化学反应的总称，水热法制备的粉体晶粒完整、晶粒粒径小且分布均匀、无团聚，可以制备出直接使用无需后处理的纳米二氧化钛晶体，但是该方法对设备要求高。

2、溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛的方法是以钛醇盐为原料，将钛醇盐溶于有机溶剂中，加入蒸馏水或酸溶液使醇盐水解，形成溶胶，溶胶凝化处理得到凝胶，再经干燥和焙烧，即得微细二氧化钛粉体。溶胶-凝胶法的特点是，制备的二氧化钛颗粒细、纯度高、化学均匀性好、反应温度低、设备简单，但原料昂贵、颗粒容易团聚。工艺流程如图 1-1 所示。

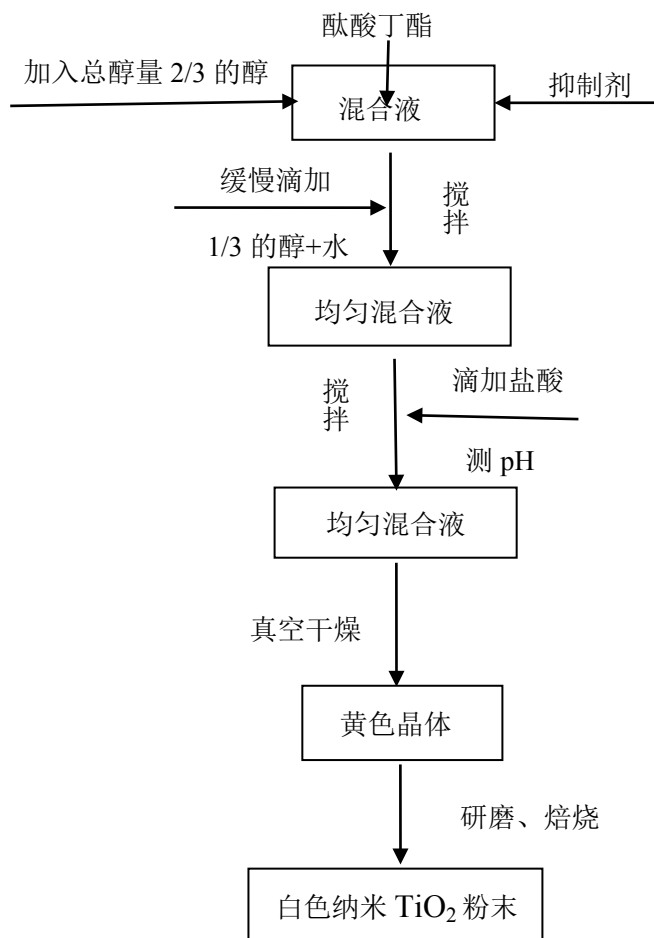
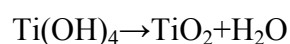
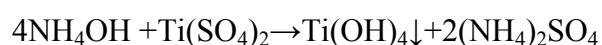
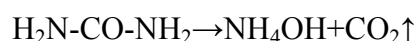


图 1-1 溶胶-凝胶法制备二氧化钛工艺流程图

3、沉积法

反应机理：



沉积法制备纳米二氧化钛工艺简单，容易工业化生产，但是二氧化钛粒度不易控制，容易引入杂质。

固相法 固相法制备纳米二氧化钛是根据固态物料热分解进行的，包括热解法、反应法和氧化还原法。常用的偏钛酸热解法制备的纳米二氧化钛工艺简单，但是制备的粒径分布范围较宽。

1.1.3 纳米二氧化钛的表面改性

纳米粒子等纳米体容易发生团聚，因此在制成纳米颗粒之后必须采取措施对纳米粒子进行有效分散和保护。纳米粒子团聚的原因^[6]有几个方面，首先纳米粒子具有很高的比表面积。其次，在溶剂介质中，纳米小颗粒在做布朗运动时彼此经常发生碰撞，由于吸引作用链接在一起，形成二次颗粒，二次颗粒仍会与其他颗粒发生碰撞，进而形成更大的团具体，直至大道无法运动而沉降下来。另外，悬浮在溶液中的微粒普遍受范德华力的作用，很容易发生团聚。纳米粒子团聚过程如图 1-2 所示。克服团聚的通常做法是对纳米粒子进行表面改性。有机/无机纳米复合材料的性质取决于组分的性质、与组分之间的形态和界面性质。单纯的纳米粒子不易分散于有机物中，对纳米粒子的表面改性，能提高复合体系的稳定性和均匀分散性。

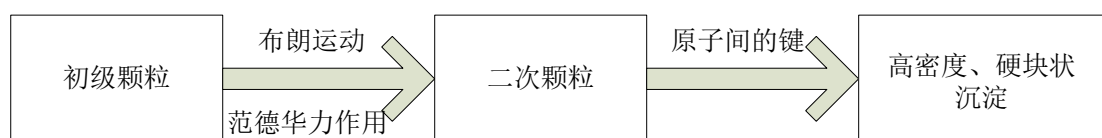


图 1-2 纳米颗粒团聚过程示意图

对纳米粒子表面改性的方法可分为表面物理改性和表面化学改性两大类。常用的纳米粒子改性方法是表面物理吸附包覆和偶联改性。^[7]

1、表面物理改性

表面物理吸附包覆是指通过氢键力、范德华力等分子作用力将无机、有机改性剂吸附在纳米粒子表面，在表面形包覆层，从而降低表面张力，减少纳米粒子之间的团聚。常用的物理表面改性方法包括表面活性剂法和表面沉积法。

表面活性剂法 表面活性剂法采用表面活性剂对无机纳米粒子表面进行修饰，原理是无机纳米粒子在水溶液中分散，表面活性剂非极性的亲油基吸附到粒子表面，而极性的亲水基团与水相溶，从而达到无机纳米粒子在水中分散的目的。表面活性剂及聚合物型分散剂在液固界面上的吸附行为决定了表面改性的效果，而各种分子在液固界面上的吸附行为受到吸附物和被吸附物的性质、溶剂、竞争吸附的存在、温度及混合方式等因素的影响。常用的表面活性剂是聚乙烯醇、硅酸盐、羧甲基纤维素钠等。苗海龙^[8]等用表面活性剂处理纳米氧化锌制备纳米氧化锌纯丙复合乳液。

表面沉积法 表面沉积法是纳米粒子的表面沉积一层与表面化学结合的异质包覆层。纳米二氧化钛由于本身的强极性的颗粒的细微化，不易在非极性介质中分散，在极性介质中容易凝结。利用无机化合物在表面进行沉淀反应，可形成表面包覆结构达到改性的目的。纳米粒子常用的吸附包覆改性剂一般为高分子表面活性剂和聚合物，如刘军辉^[6]

等用十六烷基三甲基溴化铵改性蒙脱土制备了具有阻燃性能的苯乙烯-丙烯酸丁酯 / 蒙脱土纳米复合乳液。

2、表面化学改性

表面化学改性通过纳米粒子表面与改性剂之间进行化学反应或化学吸附，改变纳米粒子表面结构达到表面改性的目的。常用的化学改性方法包括偶联改性、酯化反应改性、表面接枝改性等方法。表面改性方法可以在纳米粒子制成后，也可以再制备过程中。

偶联改性 偶联改性是纳米粒子与偶联剂发生化学偶联反应，两组分之间除了范德华力、氢键或配位键相互作用下，还有离子键或共价键的结合。纳米粒子经表面偶联处理后与有机物之间有很好的相容性。偶联剂具有与纳米粒子表面或制备纳米粒子的前驱体进行化学反应的基团，如图 1-3 是硅烷偶联剂对 TiO_2 进行表面改性示意图，图 1-4 是钛酸酯偶联剂对 TiO_2 进行表面改性的示意图。

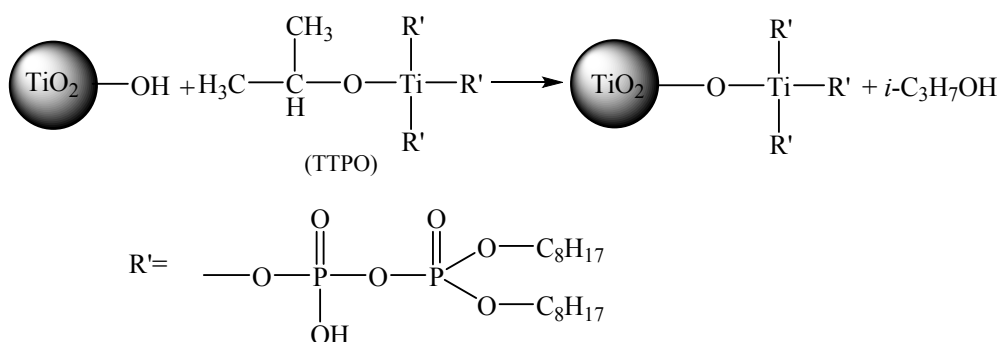


图 1-3 硅烷偶联剂对 TiO_2 进行表面改性示意图

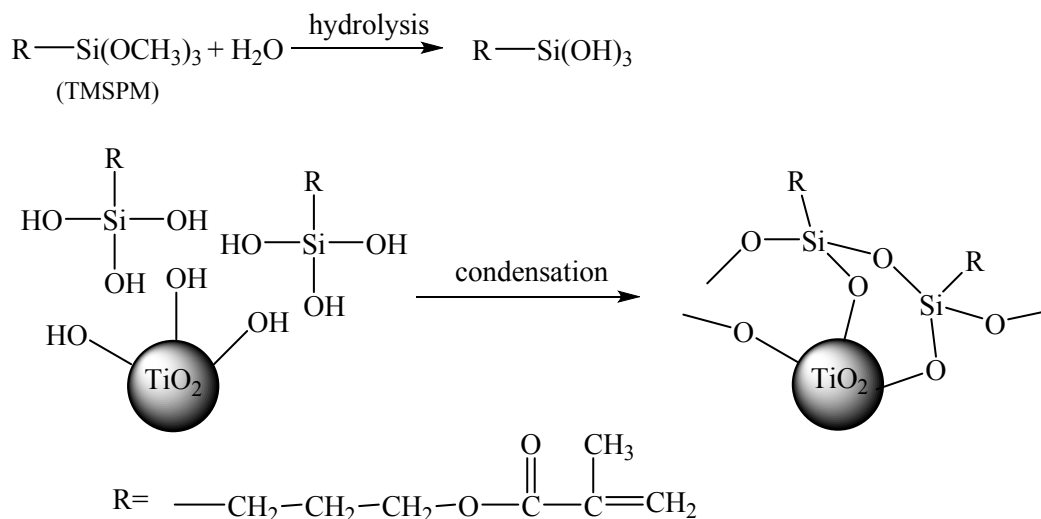


图 1-4 钛酸酯偶联剂对 TiO_2 进行表面改性的示意图

偶联改性常使用硅烷偶联剂，改性后的 TiO_2

，其表面的硅烷偶联剂的亲偶基团与有机体之间有很好的相容性，同时可以增大粒子的间距，使其在有机相团聚现象得到改善。李晓娥等^[10]通过不同改性剂对 TiO₂ 改性效果的对比，发现酸酯类偶联剂对 TiO₂ 有很好的改性效果；胡哲^[11]的文章中通过对 KH-550、KH-560 和 KH-570 三种硅烷偶联剂对二氧化钛的改性，发现 KH-570 对二氧化碳的改性效果最佳。偶联剂偶联剂改性操作简单，偶联剂选择比较多，在纳米复合材料中应用广泛。

酯化反应改性 酯化反应是指金属氧化物的羟基和醇的反应，利用酯化反应对纳米粒子表面进行改性只要是把粒子表面由亲水疏油变为亲油疏水。纳米粒子表面有大量的悬挂氢。容易水解形成羟基，这些羟基具有酸性可以和醇发生酯化反应，纳米表面变为亲有机疏无机，有利于与有机物形成复合材料。

表面接枝改性 在制备无机纳米粒子/有机聚合物复合材料时，常采用表面接枝改性。郝世雄^[12]等人用羟丙甲基纤维素对纳米 TiO₂ 物理吸附处理，然后再处理后的 HPMC 接枝甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯，对对纳米二氧化钛的有机改性具有良好的性能；徐金宝等^[13]人在纳米二氧化钛在接枝中分散研究得出利用高速搅拌机将团聚的 TiO₂ 分散成足够小的粒子，再加入分散剂进一步搅拌可以使其分散稳定。

1.2 醋丙乳液

醋丙乳液一般是由醋酸乙烯酯和丙烯酸丁酯为主要单体，并加入一定量的丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等作为功能性单体得到的共聚乳液。醋丙共聚物^[14]的聚合机理是自由基的反应机理，主要用溶液容易聚合法和乳液聚合法。醋丙乳液具有耐候性好、耐老化性好、透明度高和无污染等优点，广泛用于卷烟专用胶、弹性腻子、嵌缝膏、防水涂料、纺织整理剂、木材和纸张粘合剂等诸多领域。

表 1-1 苯丙乳液、VAE 乳液和传统醋丙乳液特点比较

特点	苯丙乳液	VAE 乳液	传统醋丙乳液
单体	苯乙烯和丙烯酸酯	乙烯和醋酸乙烯	醋酸乙烯酯和丙烯酸丁酯
外观	乳白色液体，带蓝光	乳白色或微黄色	乳白色
反应方法	乳液聚合	乳液聚合	乳液聚合
优点	附着力好，胶膜透明，耐水、耐油、耐热、耐老化性能良好	柔韧性、较好的耐酸碱性、耐紫外老化、良好的混溶性、良好的成膜性和良好的粘结性	无 APEO、无甲醛、成膜温度低、耐候性好、耐老化性好、透明度高

缺点	涂膜硬度低、耐水性差	硬度大、低温使用性能欠佳、耐水性、抗蠕变性差耐黄变性差等缺陷	硬度大、耐水性、耐热性比较差
----	------------	--------------------------------	----------------

续表 1-1

特点	苯丙乳液	VAE 乳液	传统醋丙乳液
用途	用作建筑涂料、金属表面乳胶漆料、地面涂料、纸张粘合剂、胶粘剂等。	用于胶粘剂、涂料、水泥改性剂和纸加工	用于卷烟专用胶、弹性腻子、嵌缝膏、防水涂料、纺织整理剂、木材和纸张粘合剂等诸多领域

通过表 1-1 可以看出传统醋丙乳液与苯丙乳液、VAE 乳液相比耐水性健康环保，符合当今健康、环保的人文理念，但是这三种乳液的耐水性都比较差。因此要对传统传统的醋丙乳液的耐水性、耐热性比较差，为提高其性能需要对其进行改性，常用的提高醋丙乳液性能的有以下几种方法。

1、合成交联型乳液，交联聚合度可以改善乳液的耐热、耐水性能，提高内聚强度。聚合中采用外交联、离子交联、自交联等方式。外交联常使用的外交联试剂是异氰酸酯、三聚氰胺等物质，通过高温加热使乳液交联从而达到提高性能的目的。离子交联是共聚物与金属离子之间发生交联，只要是应用在压敏胶的制备。自交联是指乳液中的官能团由于高温加热，均与分布在乳液中的官能团单体交联成膜，从而提高乳液的耐高温、耐水性和还学稳定性。

2、通过与带有特殊官能团单体共聚研发性能优良的丙烯酸酯乳液，要开发综合性能好的醋丙乳液一般通过加入新的功能性单体及多元共聚等方法。孙志娟^[15]等采用种子乳液聚合法合成的醋丙乳液，引入功能性单体甲基丙烯酸可以提高乳胶膜的性能。

3、无皂乳液聚合，聚合体系没有乳化剂，乳液耐水性提高，制备出的产品的粘结强度也得到了提高。由于乳化剂的加入量会影响胶膜的耐水性，因此会采用无皂乳液聚合的制备耐水性比较高的乳液。

4、核/壳型复合乳液，是指性质不同的几种丙烯酸酯类单体在一定条件下分阶段聚合，获得由于乳胶粒的内侧/外侧聚集不同高分子的成分，因而具有更好层膜性的共聚物，这种方法制的醋丙乳液有更广的使用温度范围和力学性能。

5、纳米醋丙乳液的聚合，魏倩等^[16]采用半连续种子乳液聚合合成了纳米粒径的醋丙乳液，通过研究表明醋丙乳液的粒径在 100nm 左右，其稳定性优良。与传统的乳液聚合相比，现在已经出现多种新型乳液聚合方法，如微乳液聚合、无皂乳液聚合、辐射乳液聚合和细乳液聚合等方法。通过这些方法，我们可以制备符合各种需求的乳液。

1.3 纳米二氧化钛/醋丙复合乳液的制备方法

醋丙复合乳液属于丙烯酸酯类聚合物，纳米粒子的比制备纳米二氧化钛/丙烯酸酯复合乳液的只要方法有：原位复合法、共混法、溶胶-凝胶法和插层复合法。^[17]

1、原位聚合法

原位聚合法制备有机/无机纳米复合乳液具有良好的稳定性和综合性能。原位聚合法是将改性纳米 TiO_2 与单体在机械作用下分散均匀形成预乳化液，再在适当条件下引发单体，从而制备纳米二氧化钛/丙烯酸酯复合乳液的方法。这种方法由于表面改性后的纳米 TiO_2 有较好的亲油性，使得其在预乳化液中容易分散均匀；聚合时粘度低，保证了体系的均匀性和各项物理性能。但该方法的主要缺点在于复合乳液粘度高，不利于制备高固含量的乳液；同时当纳米粒子添加量高时，体系容易发生相分离，因此实际研究中，纳米粒子的含量一般不高。周向东等^[18]等就聚合物对无机粒子表面进行改性的原位聚合方法，介绍了接枝聚合法中的预先接枝引发基团不饱和基团、预先接枝终止基团及预先接枝不饱和基团等方法；张良均等采用原位聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯包覆二氧化钛，发现加入二氧化钛可以改善涂膜的性能。

2、共混法

共混法是将纳米 TiO_2 通过物理方法，如震荡、搅拌和研磨等，分散于聚合物中的方法。任宪明、王全杰等^[19]人也对纳米二氧化钛在丙烯酸酯等合成树脂类聚合物中的共混进行了研究。运用共混法得到纳米二氧化钛/丙烯酸酯复合乳液的工艺简单，容易实现工业化。但是这种方式也存在不足，即纳米二氧化钛如果没有表面改性处理容易发生团聚，破坏丙烯酸酯的稳定体系，影响复合乳液的稳定性和使用性能。

3、溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法有两种：一种方法是将前驱体与单体一起通过机械搅拌混合成为预乳化液，然后水解与预乳化过程同时进行，再进行聚合反应，得到核壳结构的纳米二氧化钛/丙烯酸酯复合乳液。另一种是将 TiO_2 前驱体溶解在醋丙烯酸酯聚合物乳液中，再通过酸或碱催化，使前驱体水解生成纳米 TiO_2 溶胶，干燥后得到半互穿网络的纳米二氧化钛/丙烯酸酯复合材料。这一方法的优点能够使一些不溶的有机聚合物直接生成进入无机网络中，并且这种方法发生反应条件比较温和。

4、插层复合法

插层复合法是制备聚合物基纳米复合材料的方法之一，将聚合物单体或聚合物插入具有层状结构的无机材料中，形成插层型复合材料。插层复合有两种常用的方式，即插层聚合和聚合物插层。插层聚合法是将单体插入的层状结构中，然后原位聚合；聚合物插层是聚合物与层状结构的粒子混合，利用化学和热力学作用使层状结构的粒子变成纳米尺度。插层聚合法工艺简单，原料来源丰富。片层无机物只是一维方向上处于纳米级，粒子不容易团聚。也较容易分散。

1.4 本文研究的背景、意义和内容

1.4.1 本文研究的背景和意义

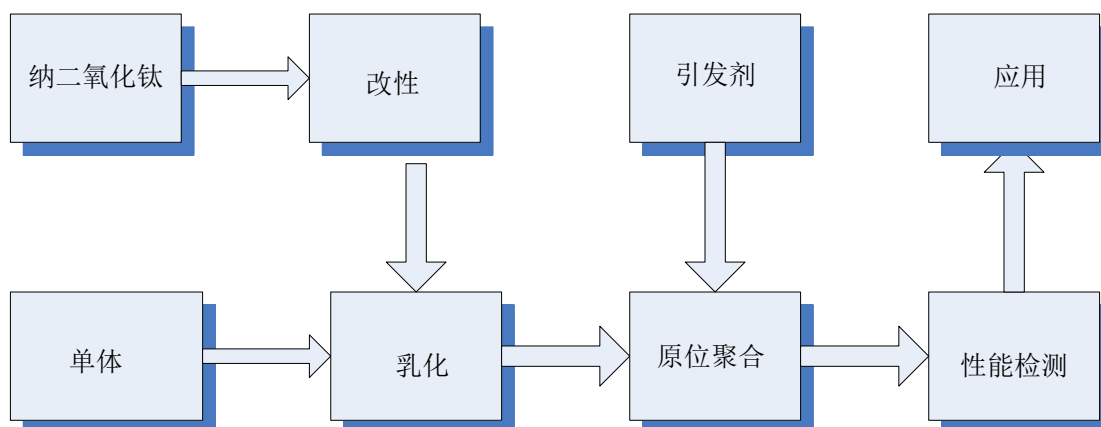
醋丙乳液是重要的乳液粘合剂之一，具有成膜性好、粘结强度高、保色性佳、使用安全、无污染、原料来源广泛等优点。近年来，随着乳液聚合理论和技术的不断完善和发展，醋丙乳液的改性受到了广泛的重视。

由于纳米材料自身所具有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，在用量较少的情况下，即可改善醋丙乳液涂料的强度、附着力、光泽度和透明性等。纳米 TiO_2 有较强的氧化能力，可以降解许多的有机物，如甲苯、甲醛、二甲苯及微生物等有害物质分解成二氧化碳和水，具有很强的杀菌效果。徐瑞芬等合成纳米二氧化钛/苯丙复合涂料，研究表明复合乳液显现更好的光催化杀菌作用，能将所吸收的紫外及可见光转化为杀灭病菌的化学能。此外，纳米二氧化钛是无机纳米广泛、成本低廉等优点，但耐水耐油性差，耐高低温性、抗污耐候半导体材料，具有光触媒作用，可以在太阳光照射下催化甲醛等小分子有机物以及氮的氧化物等对人体有害的物质安全分解，也可以吸收紫外光能量起到抗菌杀菌的作用。本实验采用羧甲基纤维素钠包覆法，对纳米二氧化钛表面进行改性，将改性纳米二氧化钛加入到醋丙乳液制备的原料中，形成性能良好的涂料产品，具有很好的应用价值，由于其对环保、健康等人文要求的迎合，因此也具有很广阔的市场前景，本课题具有较好的实际应用价值。

1.4.2 本文研究的内容

本文的主要内容为将市售的纳米二氧化钛进行表面处理改性，加入到醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸等反应单体中，采用原位乳液聚合法，合成出纳米 TiO_2 /醋丙乳液。通过对乳液固含量、稳定性、红外光谱图等性能进行测试确定乳化剂用量、引发剂用量、有机化纳米 TiO_2 用量，并分析乳化剂用量、引发剂用量、改性纳米 TiO_2 等因素对乳液聚合反应和乳胶膜性能的影响。

本文研究的纳米二氧化钛/醋丙复合乳液和合成路线为：



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/348023064016006115>