

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.020

复合改性纳米 TiO_2 的抗紫外性能及其应用^{*}

马学艳¹, 王刚^{1,2}, 杨桂军¹, 陈慧媛¹, 李小松³, 林红^{1,4}

(1. 青海大学, 西宁 810016; 2. 青海民族大学, 西宁 810007; 3. 青海省经济和信息化委员会, 西宁 810001;

4. 清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 采用硅烷偶联剂 (KH570) 以及偶联剂和有机物 (山梨醇、油酸、钛酸酯、聚乙二醇 6000) 复合对纳米二氧化钛 (TiO_2) 进行表面改性, 研究了偶联剂和复合改性剂对纳米 TiO_2 抗紫外性能的影响。通过扫描电子显微镜、二次粒径分析、沉降试验、傅里叶变换红外光谱、同步热分析等对改性前后的纳米 TiO_2 进行表征。结果表明, KH570+聚乙二醇 6000 复合改性的纳米 TiO_2 二次粒径最小, 平均粒径为 $0.047\ \mu\text{m}$; 沉降试验中其上清液在 $350\ \text{nm}$ 处的吸光度达最高为 1.06776 ; 吸油值最大达 $86.19\ \text{cm}^3/\text{g}$, 呈现良好的分散性和疏水性。另外, KH570+聚乙二醇 6000 改性的纳米 TiO_2 具有相对最强的紫外吸收能力, 而且对亚甲基蓝溶液的降解率相对最小。将改性后的纳米 TiO_2 添加到 PVC 基体中, 制得 PVC/ TiO_2 薄膜, 该薄膜经 $120\ \text{h}$ 加速老化后, 发现由 KH570+聚乙二醇 6000 改性纳米 TiO_2 制得的 PVC 薄膜的光透过率相对最低, 拉伸性能最高, 体现了其相对优越的抗紫外性能以及 KH570+聚乙二醇 6000 相对优异的改性效果。

关键词: 复合改性; 纳米二氧化钛; 聚氯乙烯; 硅烷偶联剂; 分散性; 抗紫外性能

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0101-06

UV Resistant Properties of Composite Modified Nano Titanium Dioxide and Its Application

Ma Xueyan¹, Wang Gang^{1,2}, Yang Guijun¹, Chen Huiyuan¹, Li Xiaosong³, Lin Hong^{1,4}

(1. Qinghai University, Xining 810016, China; 2. Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China; 3. Qinghai Province Economic and Information Commission, Xining 810001, China; 4. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Surface of nanometer titanium dioxide (nano- TiO_2) was modified by silane coupling agent (KH570) and compound modifiers of KH570 with organics [sorbitol, oleic acid, titanium acid ester, polyethylene glycol 6000 (PEG6000)]. The influences of coupling agent and different compound modifiers on the anti-ultraviolet capability of nano- TiO_2 were studied. The nano- TiO_2 before and after modified was characterized by scan electron microscope, secondary particle size analysis, the sedimentation test, fourier transform infrared spectroscopy, simultaneous thermal analysis. The results show that the nano- TiO_2 modified by compound modifier KH570 + PEG6000 has a minimum secondary particle size, and the average particle size is $0.047\ \mu\text{m}$, the absorbance of its supernate at sedimentation experiment is up to the highest of 1.06776 at $350\ \text{nm}$, its oil absorption value is up to the maximum of $86.19\ \text{cm}^3/\text{g}$, and the dispersibility and hydrophobicity are good. In addition, the nano- TiO_2 modified by KH570 + PEG6000 has the strongest ultraviolet absorption ability, and the lowest degradation rate to methylene blue solution. The PVC films were made through adding the modified nano- TiO_2 into the poly(vinyl chloride) (PVC) matrix. The UV transmittance of those PVC films were received by accelerated aging for $120\ \text{h}$. It shows that the PVC films with nano- TiO_2 modified by KH570+PEG6000 has a relatively lowest UV transmittance and highest tensile properties, which presents relatively superior resistance to ultraviolet and relatively excellent modification effects of KH570 + PEG6000.

Keywords: composite modifying; nano titanium dioxide; poly(vinyl chloride); silane coupling agent; dispersion; UV resistant property

纳米二氧化钛 (TiO_2) 因其良好的紫外吸收能力和光催化性能, 稳定的化学和热稳定性, 以及无毒、无迁移性、可以和食品直接接触等特性, 被广泛应用于抗紫外材料、纳米器件、催化触媒, 及其它众多领域^[1-5]。聚氯乙烯 (PVC) 合成材料在全球使用量巨

大, 尤其户外使用制品日益增多, 但 PVC 材料在户

^{*} 青海省盐湖资源综合利用重点实验室开放基金项目 (Q-SYS-2014-KF-01), 青海省昆仑学者项目

联系人: 王刚, 教授, 博士, 主要研究方向为新能源材料及应用技术

收稿日期: 2016-10-31

外久经日照后, PVC 主链会发生链式脱 HCl 反应, 形成共轭双链, 生成多烯结构, 共轭链的加长会使材料变黄老化; 同时空气中的氧气会促进多烯结构发生交联和降解反应, 加速恶化材料的力学性能, 减少材料的使用寿命^[6]。纳米 TiO_2 作为紫外屏蔽剂, 通过吸收、散射和反射紫外光, 减缓 PVC 脱 HCl 反应, 延缓老化^[7], 这主要是由于纳米 TiO_2 的表面效应、量子尺寸效应及特殊的电子结构引起的^[8-10]。

纳米颗粒均有以下缺陷: 表面裸露的原子使粒子表面能很大, 极易处于热力学非稳定状态, 氢键及分子间的作用力等使粒子发生粘连团聚^[11]; 另外, 粒子表面亲水疏油, 不易与有机物界面相容。因此要对纳米粒子表面处理, 一般表面处理方法有无机改性法和有机改性法^[12]。有机改性法是在纳米颗粒表面形成有机包覆层, 减少表面羟基的产生, 增大空间位阻, 降低颗粒的团聚, 主要有偶联剂法, 表面活性剂法和聚合物包覆法。笔者采用偶联剂以及偶联剂和有机物复合包覆在纳米 TiO_2 表面, 偶联剂为 KH570, 有机物包括山梨醇、油酸、有机低聚物钛酸酯和聚乙二醇 (PEG)6000, 对改性后纳米 TiO_2 的分散性能进行分析, 研究不同改性剂对纳米 TiO_2 抗紫外性能的影响以及改性纳米 TiO_2 对 PVC 抗紫外性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

金红石型纳米 TiO_2 : 分析纯, 粒径 25 nm, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

硅烷偶联剂 [3-(异丁烯酰基) 丙基三甲氧基硅烷]: 分析纯, KH570, 上海晶纯生化科技股份有限公司;

山梨醇: 生物试剂, 天津市凯通化学试剂有限公司;

油酸、钛酸酯、PEG6000、无水乙醇、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP): 分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司;

环己酮: 分析纯, 西陇化工股份有限公司;

亚甲基蓝: 指示剂, 西陇化工股份有限公司;

三乙醇胺: 分析纯, 天津光复精细化工研究所;

去离子水: 自制;

PVC: SG-5, 青海省盐湖工业股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平: ISO 9001 型, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司;

集热式磁力搅拌器: DF-101S 型, 江苏金怡仪器科技有限公司;

高剪切乳化机: FM200 型, 上海弗鲁克设备有限公司;

超声波清洗机: SB-3200DTD 型, 宁波新艺超声设备有限公司;

低速离心机: LD4-8 型, 北京京立离心机有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海一恒科技有限公司;

紫外杀菌灯: ZW30S19W 型, 江苏巨光光电科技有限公司;

紫外可见分光光度计: UV-3 型, 上海美普达仪器有限公司;

紫外可见分光光度计: Cary 60 型, 安捷龙科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6610LV 型, 日本电子株式会社;

激光粒度分析仪: WJL 系列, 上海仪电物理光学仪器有限公司;

同步热分析仪: STA449 F 型, 德国耐驰有限公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 TiO_2 的改性。

称取 5 份 (2 g/ 份) 纳米 TiO_2 加入到 35 mL 无水乙醇中, 将所得溶液磁力搅拌 30 min, 加入不同的改性剂 (其中, 对于复合改性剂, 先加入适量 KH570, 再加入适量其它改性剂), 然后在高速剪切乳化机中乳化 20 min, 乳化后的浆液 pH 调至 7.5, 再将浆液转移到 60℃ 水浴条件下磁力搅拌反应 2 h, 反应液超声分散 20 min, 超声后的悬浮液离心分离, 倒去上清液, 沉淀用无水乙醇洗涤 2~3 次, 得到的样品在 100℃ 下干燥 12 h, 冷却、研磨、封装, 即得到 KH570, KH570+ 山梨醇, KH570+ 油酸, KH570+ 钛酸酯和 KH570+PEG6000 改性的纳米 TiO_2 , 分别记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], 未改性的纳米 TiO_2 记为 0[#]。

(2) PVC/ TiO_2 薄膜的制备。

称取 1 g PVC 粉末, 在磁力搅拌下充分溶解于 10 mL 环己酮中, 加入各种改性的纳米 TiO_2 , 磁力搅拌 30 min, 得到的产品超声分散 20 min, 然后用玻璃棒在干净的玻璃板上刮膜, 刮膜好的玻璃板在空气中静置 24 h, 即得 PVC/ TiO_2 薄膜。

1.4 测试与表征

(1) SEM 表征。

称取 0.1 g 纳米 TiO₂, 溶解到 10 mL 无水乙醇中, 将得到的混合溶液超声分散 20 min, 用滴管取得适量超声后的纳米 TiO₂ 溶液, 滴到锡纸上, 待乙醇挥发完全、纳米 TiO₂ 在锡纸上形成一层致密的薄膜后, 即可利用 SEM 对其进行观察并拍照。

(2) 粒径分布测试。

将纳米 TiO₂ 溶解在去离子水中, 超声分散 10 min, 分散液移入激光粒度分析仪的试样槽中, 设定纳米 TiO₂ 的折射率为 2.75, 遮光比为 1。

(3) 沉降实验。

称取 0.1 g 纳米 TiO₂, 加入到盛有 10 mL 蒸馏水的量筒中摇匀, 静置 24 h, 取上清液, 用 UV-3 型紫外可见分光光度计测量其吸光度, 用吸光度法测定分散体系的浓度, 浓度与吸光度遵循朗伯-比尔定律, 即:

$$A = \lg(1/T) = Kbc \quad (1)$$

式 (1) 中 A 为吸光度; T 为透射比, 即透射光强度与入射光强度之比; K 为吸光物质的吸收系数或摩尔吸收系数; b 为吸收层厚度; c 为吸光物质的浓度。吸光物质浓度越大, 吸光度越大, 说明分散效果越佳。

(4) 吸油值测试。

取干燥恒重的烧杯和玻璃棒, 称其总质量为 m_1 , 称取 1 g 纳米 TiO₂ 于烧杯中, 称得质量为 m_2 , 然后边搅拌边缓慢滴加 DOP, 直至纳米颗粒刚好形成团聚物, 称得总质量为 m_3 , 此时的吸油值按式 (2) 计算。

$$\text{吸油值} = V_{(\text{DOP})} / m_{(\text{TiO}_2)} \quad (2)$$

式 (2) 中, $V_{(\text{DOP})} = m_{(\text{DOP})} / \rho$, $m_{(\text{DOP})}$ 为 DOP 的消耗量, 即 $m_{(\text{DOP})} = m_3 - m_2$, ρ 为 DOP 的密度。

(5) FTIR 测试。

将干燥后的纳米 TiO₂ 与溴化钾以 1:10 混合后, 进行压片, 以纯溴化钾压片为空白样, 对样品进行 FTIR 测试, 测试范围为 400~4 000 cm⁻¹。

(6) TG 表征。

测试前先将纳米 TiO₂ 进行充分干燥, 测试条件为空气气氛, 以 10 °C/min 的升温速率从 100 °C 升温至 900 °C。

(7) 紫外可见光吸收光谱测试。

称取少量的纳米 TiO₂ 溶解在无水乙醇中, 超声分散均匀, 用滴管取适量溶液于比色皿中, 采用

UV-3 型紫外分光光度计测试其紫外吸收能力, 扫描范围为 100~1 000 cm⁻¹。

(8) 光催化活性测试。

量取 10 mL 纳米 TiO₂ 分散液, 与 40 mL 的 10 mg/500 mL 的亚甲基蓝水溶液混合均匀, 将混合液放入暗箱内, 用 20 W 紫外灯照射 5 h, 光源距离为 5 cm, 每小时取适量离心, 测得离心后上清液在最大吸收波长 663 nm 处的吸光度, 按式 (3) 计算亚甲基蓝的光降解率 D 。

$$D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (3)$$

式 (3) 中, A_0 表示亚甲基蓝溶液的吸光度, A_t 表示纳米 TiO₂-亚甲基蓝溶液紫外照射 5 h 后的吸光度。

(9) PVC/TiO₂ 薄膜的加速紫外老化试验。

将制得的 PVC/TiO₂ 薄膜置于 30 W 紫外灯下, 距离光源 5 cm 位置, 照射 120 h 后观察材料的老化程度。老化后的薄膜制成 100 mm × 30 mm 的试样, 按照 ASTM D882-2012 进行拉伸测试, 测试温度为室温, 速度为 2 mm/min。剪取适量大小老化后的薄膜, 贴于 Cary 60 型紫外分光光度计试样槽, 测得薄膜的光透过率。

2 结果与讨论

2.1 不同改性剂对纳米 TiO₂ 分散性的影响

图 1 是改性前后纳米 TiO₂ 的 SEM 照片, 图 2 为改性后纳米 TiO₂ 的粒径分布。

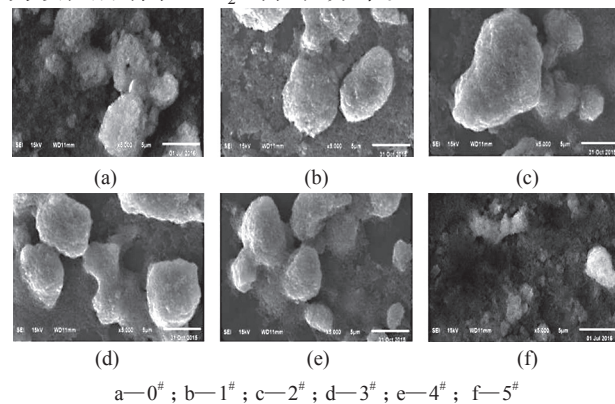


图 1 改性前后纳米 TiO₂ 的 SEM 照片

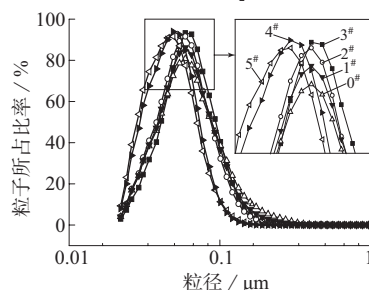


图 2 改性前后纳米 TiO₂ 的粒径分布曲线

图1中,与0[#]相比,1[#],2[#],3[#]的二次粒径均没有发生大的变化($>5\ \mu\text{m}$),纳米粒子团聚现象依旧很明显;4[#],5[#]的二次粒径均有所减小($\leq 5\ \mu\text{m}$),团聚现象有所改善。图2中,与0[#]相比,1[#],2[#],3[#]的平均粒径均都在60 nm左右,4[#],5[#]的平均粒径均分布在50 nm以下,粒径分布相关数据详见表1。结合图表,可以发现5[#]即KH570+PEG6000改性的纳米TiO₂团聚现象有所改善,平均粒径相对最小,为0.047 μm 。

表1 改性前后纳米TiO₂的粒径分布相关数据 μm

编号	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{av}
0 [#]	0.032	0.058	0.113	0.068
1 [#]	0.032	0.057	0.102	0.063
2 [#]	0.032	0.055	0.093	0.059
3 [#]	0.035	0.059	0.098	0.063
4 [#]	0.028	0.056	0.073	0.048
5 [#]	0.028	0.044	0.073	0.047

注: D_{10} , D_{50} , D_{90} 分别表示粒径分布曲线中不同粒径粒子累积分布90%,50%,10%时,最大颗粒的等效直径(平均粒径); D_{av} 表示不同粒径粒子累积分布100%时,纳米粒子的平均粒径。

图3为改性前后纳米TiO₂的沉降实验现象。由图3可以发现,静置24 h后,0[#]完全沉降,没有分散现象;2[#]和4[#]沉降明显,只有少量的TiO₂分散在水中;1[#]和3[#]沉降不明显,TiO₂在水中的分散量明显比2[#]和4[#]多,均有一层上清液,5[#]在水中分散均匀,无明显沉降。

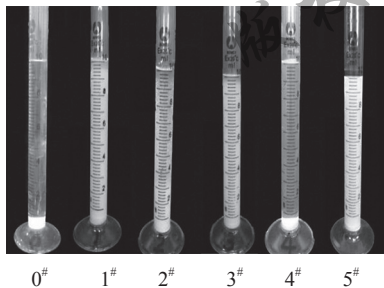


图3 纳米TiO₂改性前后的沉降实验现象

取少量上清液,稀释后,在350 nm处测得其吸光度如表2所示。

表2 沉降实验中上清液在350 nm处的吸光度

项目	编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
吸光度		0.247 7	0.940 83	0.381 75	0.770 43	0.389 42	1.067 76

表2数据显示,5[#]在350 nm处的吸光度最高,达1.067 76,是0[#]的4.3倍,1[#]的1.13倍,根据式(1),吸光物质浓度越大,吸光度越大,分散性越好。这是由于复合改性剂KH570+PEG6000在纳米TiO₂表面形成了较厚的有机包覆层,其溶剂化链在介质中延伸,形成位阻层,强化了空间位阻效应,使颗粒间的位阻排斥作用能增大,阻碍颗粒的碰撞聚集和重力沉降

[13],使其高度均匀分散在蒸馏水中,故其上清液浓度最大,吸光度最大,分散性相对最好。

图4是改性前后纳米TiO₂的吸油值。表面改性剂是一种双亲分子,在改性过程中,亲水基与TiO₂表面的羟基结合,疏水基裸露在外,改性后纳米TiO₂表面包覆一层疏水基,有效的抑制表面羟基的形成,阻止颗粒团聚,因此吸油值的大小反映了纳米粒子的疏水性。图4中,5[#]的吸油值高达0.8619 cm^3/g ,是0[#]的2倍,1[#]的1.5倍,表现出良好的疏水性。

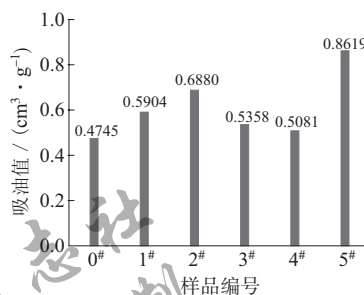


图4 改性前后纳米TiO₂的吸油值

图5是改性前后纳米TiO₂的FTIR谱图。图中,1[#],2[#],3[#],4[#],5[#]在1080 cm^{-1} 处均有Si—O—C键的振动吸收峰,说明KH-570与TiO₂表面发生了化学反应,4[#]在此处吸收不明显,说明复合改性剂KH570+钛酸酯不能有效地与纳米TiO₂反应;2360 cm^{-1} 左右是C—H伸缩振动峰,2880 cm^{-1} 左右是—CH₃的反对称伸缩振动峰,1[#],3[#],5[#]在此处均有较强的吸收,说明KH570和复合改性剂KH570+山梨醇、KH570+PEG6000更易与纳米TiO₂表面反应;1680 cm^{-1} 和3440 cm^{-1} 左右的羟基吸收峰宽而强,5[#]在此处的吸收峰最强,说明复合改性剂KH570+PEG6000能更有效地接枝在纳米TiO₂表面。

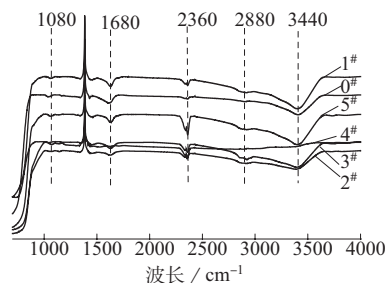


图5 改性前后纳米TiO₂的FTIR谱图

图6是0[#],1[#],5[#]的TG曲线。由图6可以得出,1[#]的表面有机物包覆量约为2.29%,5[#]的表面有机物包覆量达5.96%。一般在200℃以下的失重主要由水蒸发引起,0[#]在100~200℃过程中只有水分子

的蒸发,失重约 1%,1[#] 失重约 0.59%,5[#] 失重最少,约 0.42%,这可能是由于 5[#] 表面疏水性增强,表面吸附水量明显减少的缘故;200~500℃之间,0[#] 基本没有失重,1[#] 失重约 1.7%,主要是包覆在纳米 TiO₂ 表面的 KH-570 硅烷醇基的羟基燃烧所致,5[#] 失重约 5.54%,有机物的分解一般在 400~500℃^[14],可以认为 5[#] 表面包覆的有机物最多。根据 DLVO 理论,随纳米粒子粒径减小,其单位面积的自由能升高,表面张力变大,此时的 ζ 电位会较高,导致纳米粒子团聚,5[#] 表面有机物包覆量较多,说明吸附在颗粒表面的电荷增多,形成的双电层增厚, ζ 电位减小,颗粒间排斥力增强,从而改善了纳米粒子的团聚。

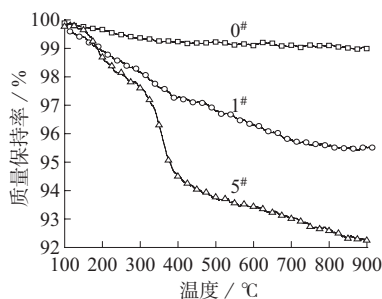


图 6 改性前后纳米 TiO₂ 的 TG 曲线

2.2 不同改性剂对纳米 TiO₂ 抗紫外性能的影响

图 7 为改性前后纳米 TiO₂ 的紫外可见光吸收光谱。由图 7 可以看出,350 nm 附近是纳米 TiO₂ 带间跃迁的吸收峰,纳米 TiO₂ 在 350~400 nm 的近紫外区均有明显的吸收。

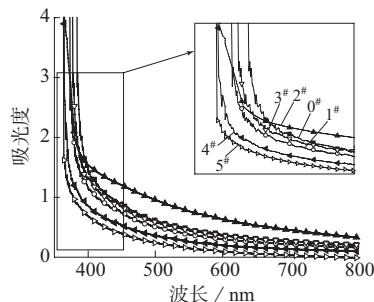


图 7 改性前后纳米 TiO₂ 的紫外可见光吸收光谱

根据式 (3) 计算加入不同改性纳米 TiO₂ 的亚甲基蓝溶液的降解率,结果如图 8 所示(图中的空白样为未加入纳米 TiO₂ 的亚甲基蓝溶液)。由图 8 可以看出,未加入纳米 TiO₂ 的亚甲基蓝溶液经 5 h 紫外光照之后没有发生降解,加入纳米 TiO₂ 的亚甲基蓝溶液均发生了不同程度的降解。光照 1 h,添加 0[#] 和 5[#] 的亚甲基蓝溶液降解 80% 左右,添加 1[#],2[#],3[#],4[#] 的亚甲基蓝溶液降解率均在 50% 以下;继续光照至 2 h,添加 5[#] 的亚甲基蓝溶液几乎没有发生降解,其它体系均有进一步的降解,且光照至 3 h 时仍有部

分体系降解。3 h 后,各个体系的降解程度基本趋于稳定。这主要是由于纳米 TiO₂ 受到一定波长的光激发后,价带上的电子被激发,越过禁带进入导带,同时在价带上产生相应的空穴。这些电子和空穴有一定的能量,可以自由迁移,也极易复合,此时改性剂有效地分离了光生电荷和光生空穴,当它们迁移到催化剂表面时,和吸附在催化剂表面的化学物质反应,产生大量的高活性自由基 ($\cdot\text{OH}$),这些自由基有效地将有机化合物氧化分解^[15-16],其中,光照至 5 h 时,添加 5[#] 的亚甲基蓝溶液约有 80% 被降解,而其它体系 95% 以上都被降解,用于 PVC 材料的纳米 TiO₂ 光催化活性过高会加速 PVC 材料自降解,可以看出 5[#] 的光催化性相对较低,相比其它改性的纳米 TiO₂ 稳定。

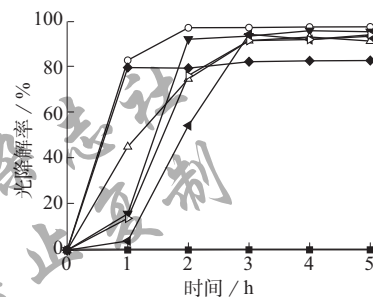


图 8 添加未改性和改性纳米 TiO₂ 的亚甲基蓝溶液的光降解率

2.3 不同改性剂对 PVC/纳米 TiO₂ 薄膜抗紫外性能的影响

图 9 是不同改性剂改性的 PVC/TiO₂ 薄膜的透过率,图 10 和图 11 分别为薄膜经 120 h 强紫外加速老化后的形貌和拉伸性能。

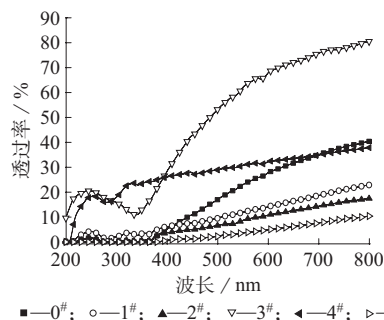


图 9 不同改性剂改性的 PVC/TiO₂ 薄膜的透过率

由图 9 可以看出,添加 3[#],4[#] 制得的薄膜紫外透过率总体上比添加 0[#] 制得的薄膜高,材料的抗紫外性能较差;添加 1[#],2[#],5[#] 制得的薄膜紫外透过率总体上明显比添加 0[#] 制得的薄膜低,说明 1[#],2[#],5[#] 在 PVC 基体中分散均匀,能更有效地吸收和散射紫外光,其中添加 5[#] 的薄膜,紫外透过率最低。图 10 中,经 120 h 强紫外的加速老化后,薄膜均有不同程度的着色现象,其中,0[#],1[#],2[#],3[#],4[#] 着色较深,且容

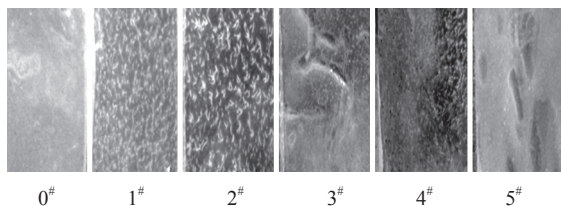
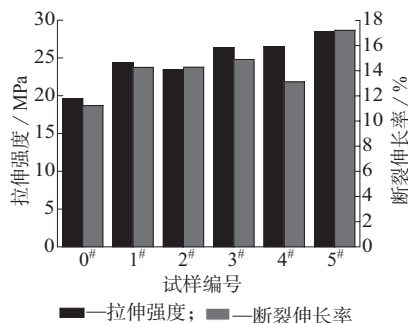
图10 加速老化后不同改性剂改性的 PVC/TiO₂ 薄膜的形貌

图11 加速老化后不同改性剂改性的 PVC/TiO₂ 薄膜的拉伸性能
易脆裂,5#着色不明显。图11中,可以发现,纳米 TiO₂ 经改性后,薄膜在 120 h 强紫外加速老化后的拉伸性能均有所提升,其中添加 5# 制得的薄膜的拉伸强度和断裂伸长率最高,明显优于其它薄膜。

3 结论

(1) 不同改性剂对纳米 TiO₂ 的分散性及抗紫外性能均会产生不同的影响。其中, KH570+PEG6000 相对有效地改善了纳米 TiO₂ 的分散性,其改性的纳米 TiO₂ 二次粒径明显减小,疏水性相对最强,表面有机物包覆量达 5.96%,其紫外吸收能力相对最强,对亚甲基蓝的降解率为 80%。

(2) 由 KH570+PEG6000 改性纳米 TiO₂ 制得的 PVC/TiO₂ 薄膜具有相对最佳的紫外光吸收能力,经 120 h 强紫外加速老化后,薄膜着色不明显,力学性能相对最佳。这表明, KH570+PEG6000 复合改性剂将为纳米 TiO₂ 的表面改性提供新的途径。

参考文献

- [1] Zhang Haimin, Han Yanhe, Liu Xiaolu, et al. Anatase TiO₂ microspheres with exposed mirror-like plane {001} facets for high performance dye-sensitized solar cells(DSSCs)[J]. Chemical Communications, 2010, 46(44):8 395–8 397.
- [2] Hu Chao, Zhang Xuan, Li Wentao, et al. Large-scale, ultrathin and (001) facet exposed TiO₂ nanosheet superstructures and their applications in photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry, 2014, 2(7):2 040–2 043.
- [3] Yu Yanlong, Zhang Peng, Guo Limei, et al. The design of TiO₂ nanostructures (nanoparticle, nanotube, and nanosheet) and their photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(24):12 727–12 733.
- [4] Yu Jiaguo, Fan Jiajie, Lv Kangle. Anatase TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets:Improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells[J]. Nanoscale, 2010, 2(10):2 144–2 149.
- [5] Wu Liyan, Liu Zhifang, Qin Qing, et al. Ionic liquid-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanotubes and their UV light photocatalytic activities[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(5):934–940.
- [6] Minsker K S, Zailov G E. Achievements and research tasks for poly(vinyl chloride) aging and stabilization[J]. Journal of vinyl and additive technology, 2001, 7(4):222–234.
- [7] Wang Desong, Shi Lei, Luo Qingzhi, et al. An efficient visible light photocatalyst prepared from TiO₂ and polyvinyl chloride[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(5):2 136–2 145.
- [8] Pi Hong, Chen Shengqing, Guo Shaoyun, et al. Microstructure and properties development of impact-modified PVC during photoaging[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(5):1 029–1 034.
- [9] Murty B S, Shankar P, Raj B, et al. Textbook of nanoscience and nanotechnology[M]. Berlin:Springer, 2013:107–148.
- [10] 王冲, 南辉, 王刚, 等. 纳米 TiO₂ 包覆改性研究及其对 PVC 性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(1):108–111.
Wang Chong, Nan Hui, Wang Gang, et al. Modification research of nanometer TiO₂ coating and its effect on properties of PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1):108–111.
- [11] Kobayashi S, Klaus M. Encyclopedia of polymeric nanomaterials[M]. Berlin:Springer, 2015:2 525–2 528.
- [12] Deusser H, Kerner D, Meyer J. Surface-modified pyrogenically produced titanium dioxide:US5415936[P]. 1995-05-16.
- [13] 郝喜海, 李慧敏, 李菲, 等. 纳米二氧化钛的表面改性研究 [J]. 无机盐工业, 2012, 44(1):30–32.
Hao Xihai, Li Huimin, Li Fei, et al. Study on surface modification of nanosized titania[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(1):30–32.
- [14] Zhao J, Milanova M, Warmoeskerken M M C G, et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents[J]. Colloids and surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 413:273–279.
- [15] Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. Solar water splitting cells[J]. Chemical Reviews, 2010, 110:6 446–6 473.
- [16] Osterloh F E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water[J]. Chemistry Materials, 2008, 20:35–54.