

## 奈米自潔塗覆材料之研究

李秋萍<sup>1</sup> 莊高樹<sup>1</sup> 林嘉鼎<sup>2</sup> 王偉洪<sup>2</sup>

<sup>1</sup>台灣中油股份有限公司綠能科技所材料科技組 高雄市左楠路2號

<sup>2</sup>中山科學研究院化學研究所特化工程組 桃園縣龍潭鄉佳安村6鄰中正路佳安段481號

### 摘要

本研究以TiO<sub>2</sub> anatase作為光觸媒原料製備奈米自潔油性塗料，並與PU漆及瓷漆做均勻混合，以求達到高強度耐磨、耐候、超親水性以及高分解效率的目的。其中為了達成均勻混合，實驗中加入不同種類及比例的分散劑及矽烷偶合劑。實驗塗佈於玻璃表面，厚度為200 μm，塗佈後採用奈米標章自潔塗料TN-031之相關規範做驗證，包含亞甲基藍分解試驗、耐候試驗及鉛筆硬度試驗，其結果：亞甲基藍分解係數R最高可達到45.5 nmole/L/min，而經過500小時耐候試驗及1000次耐刷洗試驗後亞甲基藍的分解係數R依然可以達到30.8 nmole/L/min，鉛筆硬度則可以達到4H。驗證後認定本次實驗所調配之奈米自潔油性塗料具備奈米標章之規範。

**關鍵詞：**光觸媒，自潔，油性塗料

## Preparation and Characterization of Nano Self-cleaning on Paint Application

CHIU PING LI<sup>1</sup>, KAO-SHU CHUANG<sup>1</sup>, CHIA-TING LIN<sup>2</sup> AND WEI-HONG WANG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Green Material Technology, Green Technology Research Institute,  
CPC Corporation, Kaoshiung 81126, Taiwan

<sup>2</sup>Chung-Shan Institute of Science and Technology  
Taoyuan County 325, Taiwan

### ABSTRACT

A self-cleaning paint that contains nano anatase titanium dioxide was formulated with PU paint and Enamel paint which would be applied on the outside of plant and construction for high photocatalytic and mechanical properties. With the ingredients, the nano TiO<sub>2</sub> Anatase powder, dispersion agent and silane coupling agent were mixed, then, added into the paint with homogenizer to prepare the self-cleaning paint. By the standard method of the National Nanomark (TN-031):to verify the self cleaning ability of nano photocatalyst paint by discoloration of Methylene Blue(MB) with durability test. In our formula self-cleaning paint, the highest decomposition activity coefficient has 45.5 nmole/L/min of MB discoloration. After 500 hrs weathering and 1000 times wet scrubbing of durability test, it still have 30.8 nmole/L/min MB discoloration rate and pencil hardness 4H. This paint satisfied the self-cleaning requirements.

**Key Words:** photocatalyst, self-cleaning, paint

## 一、前言

台灣氣候環境較為潮濕加上空氣品質不佳，又有酸雨的侵蝕，所以對於建築物油漆表面常會造成傷害，其污染原因主要是由於環境空氣中懸浮微粒與油污，附著於建物與設施表面，產生不潔淨之外觀，加速油漆老化，降低油漆功效，尤其在大型工廠外觀油漆塗料更是會因為塗料表面不潔污泥之累積、改變塗料表面酸鹼性及氧化還原電位，以及提供微生物附著與生長之養份等因素而加速油漆老化，降低油漆功效，包括產生青苔、銹蝕、甚至剝漆等現象。

奈米光觸媒的用途相當廣泛，包括在空氣清淨及水質淨化方面，一直擁有許多的優點，例如汙水處理、廢氣處理甚至於能源再生利用等方面，可以發揮降低成本及環境友善的功效[1,2]，而TiO<sub>2</sub> Anatase除製程成熟及原料成本低，比起許多其他半導體光觸媒材料，擁有更優良的效果及應用範圍。而現階段TiO<sub>2</sub> Anatase奈米光觸媒的應用也涵蓋了自潔塗料上[3]，因為它擁有超親水性，所以可以輕易地將汙染物分解並且順著水流帶下，而形成自潔的效果，另一方面也可以針對汙漬及油汙作光觸媒分解。

本研究開發奈米自潔油性塗料，採用TiO<sub>2</sub> Anatase奈米光觸媒粉體，製成均勻分散之漿料，再分散於兩種不同油性性質的塗料中，並測試其硬度、耐磨及光分解效率測試，以符合台灣奈米標章TN-031所規範之奈米自潔塗料 [4]，用以戶外設備與設施之塗佈，以達自潔、耐用、防蝕等目標。

## 二、實驗方法

將奈米光觸媒粉體均勻分散在油性塗料中為本實驗研究重點之一，而使用的油性塗料則分為單劑型瓷漆及兩劑型PU塗料。首先使用奈米TiO<sub>2</sub> Anatase粉末:無水酒精 = 1:10的比例混合，以均質機攪拌下，加入TMAH或TEA兩種分散劑與矽烷偶合劑，使用離心過濾製得光觸媒膏餅；再將光觸媒膏餅:松香水 = 1:1的比例混合，以均質機分散攪拌製得光觸媒漿料。

兩劑型塗料再與硬化劑以不同重量比例的調配，再刮塗在玻璃基材表面上，並且做相關測試，試驗包括了鉛筆硬度、耐磨測試以及分解效率測試。其實驗步驟如圖一所示。

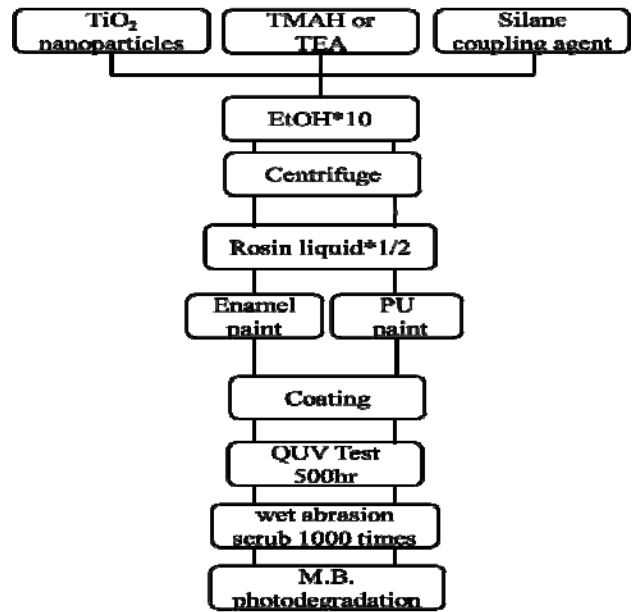


圖1.自潔塗料配製流程圖

為了探討減少光觸媒添加量及兩劑型塗料硬化劑是否添加，對於自潔效率及塗料強度產生影響，而利用不同比例的光觸媒含量，針對單劑型瓷漆做試驗；另外也對於兩劑型PU塗料進行硬化劑添加與否與光觸媒含量變化進行塗料試製。而實驗流程如圖二所示。

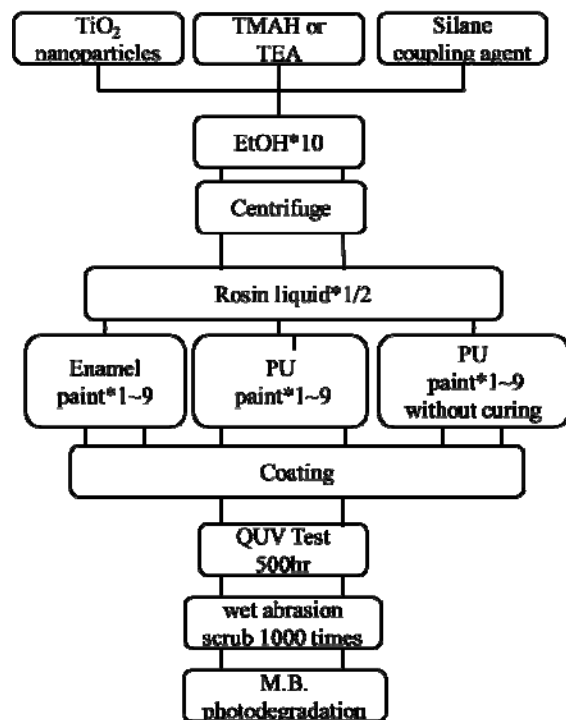


圖2.改變光觸媒比例及有無硬化劑之實驗流程圖

最後由於離心分離後會造成分散劑損失，以至於分散效

果大打折扣，而若用減壓濃縮則又會因加熱及抽氣造成能源成本上升，故採用奈米TiO<sub>2</sub> Anatase粉末:松香水=1:1的比例混合，以均質機攪拌下，加入TMAH及TEA兩種分散劑與矽烷偶合劑，製得光觸媒漿料，再與漆料作混和。如圖三所示。

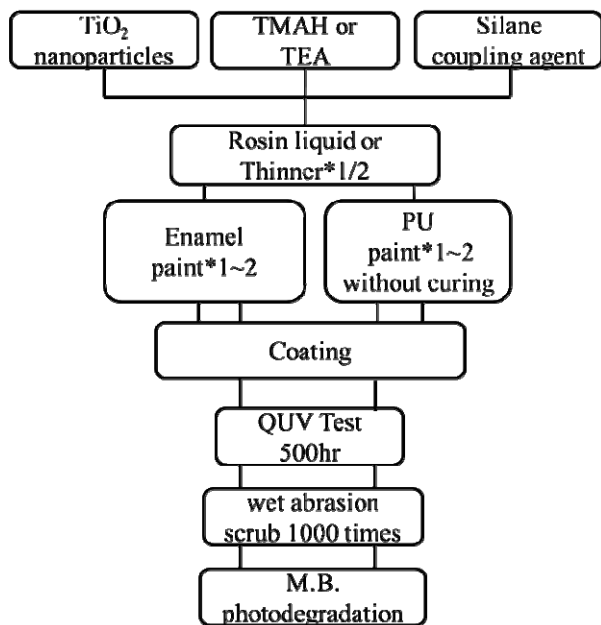


圖3.以香蕉水或松香水作為稀釋劑之實驗流程圖

### 三、結果

兩劑型自潔塗料研製：

以酒精為溶劑進行光觸媒分散，使用奈米TiO<sub>2</sub> Anatase 粉末:無水酒精 = 1:10的重量比混合，以均質機攪拌下，加入TMAH或TEA兩種分散劑與矽烷偶合劑，使用離心過濾製得光觸媒膏；再將光觸媒膏:松香水 = 1:1的重量比混合，以均質機分散攪拌製得光觸媒漿料；加入PU油性塗料，製成PU奈米自潔油性塗料。其奈米自潔塗料性能測試，亞甲基藍分解活性指數及鉛筆硬度如表一所示。顯示當採用酒精為溶劑進行光觸媒漿料製備，漆料/光觸媒重量比例增加時，其分解活性指數則有明顯的降低，這說明了光觸媒在漆料中的含量多寡對於分解效率有著正向的效果，這個結果也符合常理預期。

PU油性塗料/光觸媒漿料用量比為1.0時，使用TMAH或TEA分散光觸媒粉體，製成之光觸媒漿料，配製奈米自潔油性塗料，兩者光觸媒活性指數皆達到10 nmol/L/min以上；其中使用TMAH為分散劑，其光觸媒自潔活性較高，其原因可能有二，其一：TMAH在酒精中對光觸媒分散性較好，而導

致漆料中光觸媒之遮蔽效應較低，自潔活性較高；其二：在奈米自潔油性塗料塗佈照光後，光觸媒與PU塗料中TEA及矽烷偶合劑反應較好，故鉛筆硬度較高，光觸媒自潔活性較低。

而PU油性塗料/光觸媒漿料用量比為2.0情況下，僅使用TEA為分散劑，其光觸媒活性指數可達10 nmol/L/min以上。其原因亦可能有二，其一：使用TMAH為分散劑，使光觸媒與漆料反應成正比，故鉛筆硬度較高，以致其光觸媒自潔活性較低；其二：TEA與PU塗料硬化劑反應成正比，故鉛筆硬度較高，以致使用TEA為分散劑，硬化劑/漆料用量比較高者(1/4)，其光觸媒自潔活性低。

綜合以上研究結果發現，製程參數對於奈米碳管的型態影響甚鉅，些許微調，就會造成產物明顯的變化。我們希望藉由增加氫氣的流量以合成小管徑的產物，同時由於乙炔濃度較低，裂解出的碳原子較少，系統副產物減少，另外增加氫氣流量，維持催化劑表面活性狀態，使不受非晶碳沉積影響，以增加奈米碳管的產率與純度。

表一:酒精為溶劑製備光觸媒膏配製奈米自潔油性塗料其分解活性指數及鉛筆硬度

PU 漆料/光觸媒重量比例	硬化劑/漆料重量比例	分散劑種類	分解活性指數 (nmol/L/min)	鉛筆硬度
1	1/4	TMAH	20.9	4H
		TEA	15	5H
	1/10	TMAH	24.8	4H
		TEA	22	5H
2	1/4	TMAH	2	5H
		TEA	3.4	5H
	1/10	TMAH	4.1	5H
		TEA	14.2	4H

改變光觸媒比例及硬化劑使用：

顯示當採用酒精為溶劑進行光觸媒漿料製備，漆料/光觸媒重量比例增加時，其分解活性指數則有明顯的降低，這說明了光觸媒在漆料中的含量多寡對於分解效率有著正向的效果，這個結果也符合常理預期。為了探討單劑型瓷漆減

少光觸媒添加量，兩劑型塗料硬化劑添加，對塗料自潔效率及塗佈耐用性產生影響。由表二中顯示單劑型塗漆中光觸媒的添加量，對於分解活性指數影響不大，而比較分散劑TMAH及TEA的分解效率可以觀察到；TEA明顯的要優於TMAH，這主要是由於分散程度不同所造成的結果，使用TEA分散光觸媒於單劑型塗漆中要優於使用TMAH。由於單劑型塗漆本身未加光觸媒時的鉛筆硬度大約為HB，而表二中光觸媒的比例越多有助於鉛筆硬度的提升至3H，光觸媒的用量比>1.0，不會對於單劑型塗漆的強度造成太多的影響。

使用硬化劑於兩劑型塗料塗佈之前原本的作用是利用硬化劑加強漆料的耐用性、強度及加速乾燥時間，但是由觀察本部分實驗可以發現，若是不加入硬化劑時，兩劑型塗料自潔塗料的硬度雖有下降，但是依舊比不加光觸媒之兩劑型塗料鉛筆硬度2H高，大於2H。但是分解活性指數大幅度的增加，尤其是在光觸媒比例較多時尤其明顯，原因為光觸媒會因硬化劑的添加，而有遮蔽效應的產生；當不使用硬化劑時，光觸媒與污染物的接觸將更為直接。

另外在亞甲基藍吸附實驗中觀察到一現象，當兩劑型塗料沒有添加硬化劑及光觸媒重量比例較多時，漆料表面較容易吸附亞甲基藍，造成表面呈現藍色，而光照後吸附的亞甲基藍則會被分解，恢復原本之顏色，這代表了硬化劑會在表面形成一層保護膜，雖然可以加強兩劑型塗料的硬度，但是也會造成污染物因吸附量較少，而降低分解量，不過若是增加光觸媒含量，則會增加吸附量，進而增加分解效率。

#### 以香蕉水或松香水作為稀釋劑

以表三之實驗結果顯示，使用松香水或香蕉水直接做光觸媒的分散及稀釋時，其分解活性指數有非常明顯的增加，這代表了分散劑並沒有損失而造成光觸媒效率的降低；鉛筆硬度也有因為較好的分散效果，光觸媒的添加而加強了硬度；實驗結果顯示，不論對於單劑型塗漆及兩劑型PU漆來說，TEA的分散效果及分解效率都要比TMAH來的優秀。

表二 改變光觸媒比例分解活性指數及鉛筆硬度結果

漆料種類	漆料/ 光觸媒 用量比	分散劑種類	分解活性指數 (nmol/L/min)	鉛筆硬度
單劑型 塗漆	1	TMAH	18.0	2H
		TEA	28.8	3H
	2	TMAH	20.1	HB
		TEA	28.7	HB
	4	TMAH	17.9	HB
		TEA	24.7	HB
	9	TMAH	20.5	HB
		TEA	26.9	HB
兩劑型 PU漆	1	TMAH	26.5	4H
		TEA	23.9	5H
	2	TMAH	19.7	5H
		TEA	25.4	5H
	4	TMAH	20.5	5H
		TEA	21.1	5H
	9	TMAH	20.2	5H
		TEA	20.0	5H
PU漆 無硬化劑	1	TMAH	34.6	3H
		TEA	37.4	3H
	2	TMAH	32.3	5H
		TEA	32.3	2H
	4	TMAH	19.7	3H
		TEA	25.6	3H
	9	TMAH	22.9	3H
		TEA	20.4	2H

表三 改變稀釋劑之分解活性指數及鉛筆硬度結果

漆料種類	漆料/光觸媒 用量比	分散劑種類	分解活性指數 (nmol/L/min)	鉛筆硬度
單劑型 瓷漆	一般塗料*1	TMAH	33.9	3H
		TEA	37.9	3H
	一般塗料*2	TMAH	29.6	3H
		TEA	35.9	3H
PU漆 無硬化劑	兩劑型塗料*1	TMAH	45.5	5H
		TEA	42.4	4H
	兩劑型塗料*2	TMAH	37.9	5H
		TEA	31.2	5H

#### 四、結論結果

由實驗結果可以得到以下的結論：

1. 分散劑的存留可以顯著的提升光觸媒自潔塗料的分解效率，並且可以幫助增加其硬度。
2. 硬化劑會抑制兩劑型塗料中光觸媒的效率。
3. 在一般塗料中添加光觸媒可以增加其本身之硬度。
4. 光觸媒在漆料中的比例越多則可以對分解效率有明顯的幫助。
5. 若希望漆料顏色更為艷麗，則可上漆前利用光觸媒及超音波分散來達到。
6. 若是直接將光觸媒溶膠直接噴塗於漆料表面上，也可以達到自潔效果，但唯獨硬度則不盡理想。

#### 參考文獻

1. Sajjad, A. K. L., S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang. (2009) One step activation of  $WO_x/TiO_2$  nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **91**, 397-405.
2. “奈米光觸媒自我潔淨塗料驗證規範”，奈米標章產品驗證制度, TN-031
3. Krishnan, P., M. Zhang, L. Yu, H. Feng (2013) Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of  $TiO_2$ -containing silicate coating and mortar. *Construction and Building Materials* **44**, 309-316.
4. Quagliarini, E., F. Bondioli, G. Goffredo (2013)

Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of  $TiO_2$  coatings on stone surfaces. *Journal of Cultural Heritage* **14**, 1-7.