

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2016.01.010

# 海洋防污用新型 TiO<sub>2</sub>/氟化丙烯酸 纳米复合涂料的研制

张金霞, 周涛, 潘明希, 徐宝, 范百林

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 合成了一种 TiO<sub>2</sub>/氟化丙烯酸纳米复合涂料, 对树脂和合成产物进行了一系列的检测。采用凝胶渗透色谱法和差示扫描量热法分别检测氟化丙烯酸树脂的重均分子量和玻璃化转变温度, 红外光谱检测确认了纳米 TiO<sub>2</sub> 在树脂上的成功接枝, 海洋浸没实验分析了复合涂层的防污程度。实验结果显示, 通过添加表面改性的纳米 TiO<sub>2</sub> 能够显著提高氟化丙烯酸聚合物的防污性能, 从而提供了一种无毒、环保的海洋防污涂料制备方法。

**关键词:** 丙烯酸树脂; 涂料; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 防污

**中图分类号:** TQ630.7+9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2016)01-0052-07

## Preparation of a Novel TiO<sub>2</sub>/Fluorinated Acrylic Nanocomposite for Antifouling Application in Marine

ZHANG Jinxia, ZHOU Tao, PAN Mingxi, XU Bao, FAN Bailin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A TiO<sub>2</sub>/fluorinated acrylic nano-composite paint is synthesized. A series of detection were conducted on the obtained resin product. The gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC) were applied to detect the weight-average molar mass (Mw) and glass transition temperature (Tg) of the fluorinated acrylic resin. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis was used to determine successful grafting of nano-TiO<sub>2</sub> on resin, and the antifouling degree of the composite coatings was analyzed by the marine immersion test. The experimental results showed that the antifouling performance can be improved significantly by adding surface-modified nano-TiO<sub>2</sub>. Therefore a toxin-free and eco-friendly preparation of marine antifouling paint was provided.

**Keywords:** acrylic resin; paint; nano-TiO<sub>2</sub>; antifouling

### 1 研究背景

当海洋生物附着在船舶表面和水下设施时, 会造成海洋生物污损, 从而带来巨大危害。随着船舶航行, 海洋生物不断向船舶表面聚集, 最后海洋生

物种类可能增至 4 000 多种<sup>[1-3]</sup>。在此阶段, 大量的生物种类包括细菌、海藻孢子等大量繁殖, 不仅增大了船舶航行阻力和耗油量, 也进一步加速了船体的腐蚀<sup>[4]</sup>。因此, 阻止或降低船体表面微生物的吸附是涂料研究的热点之一。

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21176266)

作者简介: 张金霞(1990-), 女, 河南周口人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为船舶涂料, E-mail: jinxzhang@163.com

通信作者: 周涛(1963-), 男, 湖南常德人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料, 超微细颗粒的制备和表面改性, 多相流与流态化技术方面的研究, E-mail: zhoutao@csu.edu.cn

在过去的几十年中, 有机锡类的涂料因具有良好的防污效果而被广泛使用。尽管这类表面涂层释放出的毒剂能够有效地杀灭微生物, 从而使大量污损物无法附着, 但是该类涂料的使用也给环境带来了严重的影响<sup>[5-7]</sup>。例如, 一定浓度的三丁基锡(tributyltin, TBT)可能会造成海洋生物及沿海居民的畸形, 据统计, 每年有成百上千吨的毒素被释放到海洋当中<sup>[8-9]</sup>。此外, 铜基体的防污涂料用途也很广泛, 虽然其对人体的直接伤害尚不明确, 但其对某些鱼鲸类的毒性作用日益显现<sup>[10]</sup>。而随着全球人类对海洋环保呼声的不断高涨和对节约能源意识的不断增强, 有毒或会对海洋生物链造成影响的涂料终将被淘汰。

在这种情况下, 无毒、环保的防污涂料越来越受到广泛的关注。当前用于船舶防污的方法主要有二类: 一类是受自然界的启发, 通过化学或者物理的方法对物质表面形貌进行改性, 从而构造仿生模型<sup>[11-12]</sup>。然而这类研究发现表面形貌并没有有效地抑制微生物的积聚。另一类常用的方法是低表面能疏水涂料, 低表面能特性能降低极性和微生物间吸附的氢键作用力, 使得大面积的生物污损物体从弹性涂层上剥离下来<sup>[1, 13-14]</sup>。而低表面能防污涂料常用的树脂, 一般是对有特殊的原子结构和键能的硅、氟类物质改性所得<sup>[15-17]</sup>, 不过这类涂料也有某些特定的缺陷, 比如, 它们通常比较软, 容易受损, 而且有时不能应用于静态过程中<sup>[1, 18]</sup>。

本文的工作是通过把改性的纳米 TiO<sub>2</sub> 添加到氟化丙烯酸共聚物中, 从而制得一种低表面能的疏水防污涂料。氟化丙烯酸聚合物拥有优秀的耐候性、硬度、耐碱性和自清洁性, 使得它在涂料、造纸业、纺织品等方面有很广泛的用途。纳米 TiO<sub>2</sub> 是一种备受青睐的纳米材料<sup>[19-22]</sup>, 其具有优越的化学稳定性、耐磨耐刮擦性、防腐及无毒性等, 成为防污涂料中用途最多的颜料之一, 且在废水处理、杀菌材料、空气净化材料和紫外屏蔽剂等领域有着广阔的应用前景<sup>[23-24]</sup>。本文将二者优势结合起来, 并且详细地评估了所制备复合涂料的防污性能。

## 2 实验部分

### 2.1 实验药品和试剂

甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA); 丙烯酸 (acrylic acid, AA)、丙烯酸丁酯 (benzoic acid, BA)、苯乙烯 (styrene, ST)、甲基丙烯酸 2 羟乙酯 (hydroxyethyl methacrylate, HEMA)、乙酸乙酯, 均

为分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司;

甲基丙烯酸十二氟庚酯 (dodecafluoroheptyl methacrylate, G04), 分析纯, 玛雅试剂网;

六亚甲基二异氰酸酯 (hexamethylene diisocyanate, HDI), 国药集团化学试剂有限公司;

过氧化苯甲酰 (benzoperoxide, BPO), 分析纯、BYK-052, BYK-331, 氨丙基三乙氧基硅烷 KH550 (3-Aminopropyl, triethoxysilane), 均为分析纯, 阿拉丁试剂网。

所有的材料和试剂使用前都未经进一步提纯。

### 2.2 氟化丙烯酸树脂的合成

将组装好的 250 mL 三口烧瓶、冷凝管、搅拌器和 N<sub>2</sub> 通入口放入恒温油浴锅, 称取一定量的混合溶剂 (乙酸乙酯、乙酸丁酯共 50 g) 并置于烧瓶中, 转速为 10 πrad/s, 在 N<sub>2</sub> 环境下升温到 75 °C, 保持 0.5 h 后, 再逐滴加入丙烯酸单体混合物 (MMA、AA、BA、ST、HEMA、G04 共 59 g) 和引发剂过氧化苯甲酰 (BPO) 0.7 g, 在 105 °C 下自由基聚合反应 3 h, 之后保持以上操作条件保温 2.5 h。最后得到一种透明微黄的粘稠液体。

### 2.3 纳米 TiO<sub>2</sub> 的改性

称量 1 g 纳米 TiO<sub>2</sub>, 并置于 250 mL 的三口烧瓶中, 再加入对二甲苯 22 mL, 待 TiO<sub>2</sub> 试样表面润湿以后, 搅拌 0.5 h 以使其混合均匀。然后, 将该三口烧瓶在油浴锅中加热到 90 °C 并恒温搅拌 (带有冷凝管), 再逐滴加入 2 mL 的硅烷偶联剂 KH550, 滴加完以后, 将混合液保持在 90 °C 恒温下搅拌 12 h 以除去溶剂。最后降温, 即可得到改性后的纳米 TiO<sub>2</sub> 悬浮液。将部分悬浮液经过离心机分离 30 min, 用甲苯洗涤后再次分离 15 min, 倒去上层溶剂, 将改性过的纳米 TiO<sub>2</sub> 沉淀物放入干燥箱中干燥 12 h。纳米 TiO<sub>2</sub> 改性过程参见图 1。

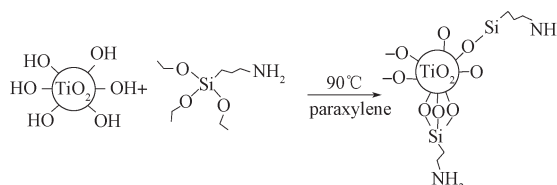


图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 的改性

Fig.1 Modification of nano TiO<sub>2</sub>

由图 1 可得, TiO<sub>2</sub> 与硅烷偶联剂 KH550 进行硅烷化反应后, 其分子量增大, 且分子表面的极性成分降低, 由亲水性结构变为了亲油性结构, 从而大大提高了该无机粉体材料在有机聚合物中的分散性能。

### 2.4 复合涂料的制备

将改性过的纳米 TiO<sub>2</sub> 悬浮液 (质量分数为 3%)

分散在含氟丙烯酸清漆中, 超声(功率 200 W, 频率 50 Hz)分散 30 min, 使得纳米 TiO<sub>2</sub> 分散均匀, 从而得到复合纳米含氟涂料。

### 2.5 涂层的制备

在该复合涂料应用之前, 先将基板(即矩形尺寸的铝板)用磨砂纸抛光, 再用去离子水和甲醇清洗几遍, 然后放入烘箱中干燥 12 h。涂装时, 将制备好的复合涂料用刷子均匀地涂在铝板上, 连续涂 2 层, 涂层厚度约为 1 mm, 然后在室温下固化 1 周。将没有加纳米 TiO<sub>2</sub> 悬浮液的清漆板和添加纳米 TiO<sub>2</sub> 悬浮液质量分数为 3% 的复合涂层板分别标记为 A、B 样板, 然后将 2 个样板放入人造海水中浸泡, 并通过扫描电镜和光学显微镜观察样板的表面状态。

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层的防污反应机理

在 BPO 的引发下, AA、BA、ST、MMA、功能性单体 HEMA 和氟单体 G04 通过自由基聚合生成氟化丙烯酸树脂, 基聚合反应机理见图 2, 图中 a~f 为不确定的数目。

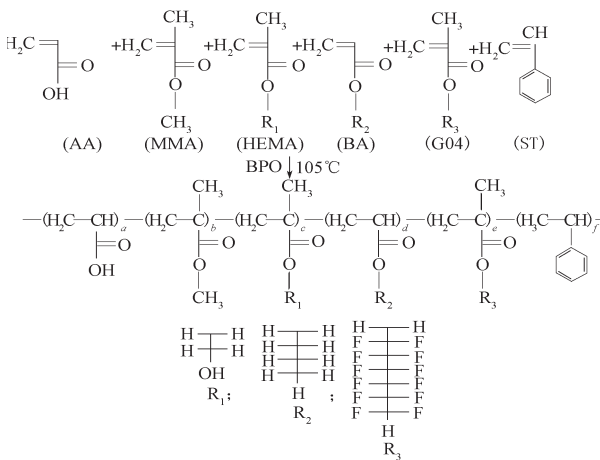


图 2 氟化丙烯酸树脂的聚合

Fig. 2 Polymerization of fluorinated acrylic resin

从图 2 可清楚地看到, 含氟丙烯酸酯聚合物中的氟基团位于聚合物的侧链上, 在成膜过程中, 含氟烷基会迁移至聚合物与海水的界面上, 并向海水中伸展, 由于含氟侧链趋向朝外, 可对主链及其内部分子形成“屏蔽保护”, 因此也保护了碳链不被海水所破坏。

### 3.2 性能表征

#### 3.2.1 分子量及其分布

分子量和分子量分布都能够通过现代凝胶渗透色谱系统来获得。图 3 所示为实验所得氟化丙烯酸树脂的分子量校正图, 并且很好地再现了测试的准

确性, 由图 3 可以观察到一条光滑清晰又对称的色谱图, 由该校正曲线可知, 该聚合物的重均分子量 (weight-average molecular weight,  $M_w$ ) 为 47 177, 数均分子量 (number-average molecular mass,  $M_n$ ) 为 20 409, 多分散性系数 (polydispersity, PDI) 为 2.3, 这一结果说明其分子量分布比较均匀。由于产物的高分子量部分支撑其使用性能, 低分子量部分提供其合适的加工性能<sup>[25]</sup>。因此在一定程度上, 该聚合物在一定宽度的分子量分布较好地兼顾了它的加工性能和使用性能。

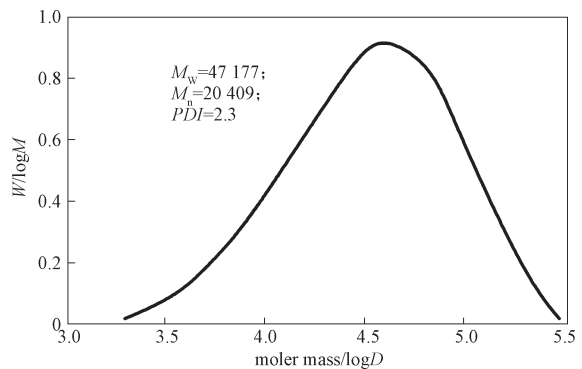
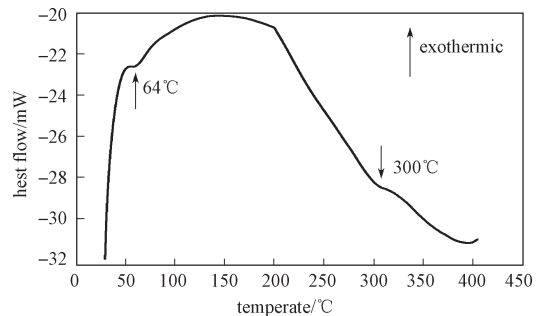


图 3 氟化丙烯酸树脂的分子量校正曲线

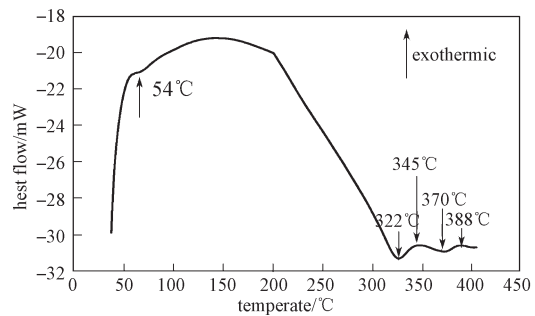
Fig. 3 Molar mass calibrations of the fluorinated acrylic resin

#### 3.2.2 玻璃化转变温度

氟化丙烯酸树脂和无氟丙烯酸树脂的热力学性质是在常压条件下获得的, 结果如图 4 所示。



a) 氟化丙烯酸树脂



b) 无氟丙烯酸树脂

图 4 差示扫描量热曲线

Fig. 4 The curves of DSC Test

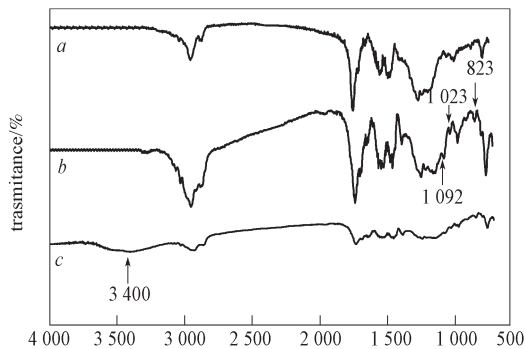
由图 4a 可知, 氟化丙烯酸树脂显示了大约 2% 的

重量损失, 这是溶剂蒸发的缘故。该树脂的热分解从 275 °C 开始, 300 °C 时达到最大, 由以上分析还可以推断出该树脂在 64 °C 时存在热不稳定性, 表明此处有一小的吸热峰。64 °C 可认为是氟化丙烯酸树脂的玻璃化转变温度  $T_g$ , 它与理论玻璃化转变温度非常接近 (误差 < 5 °C)。

从图 4b 可知, 无氟丙烯酸树脂显示了 2 个热分解过程: 第 1 个吸热阶段发生在 310~345 °C 之间, 对应的重量损失为 15.37%; 第 2 阶段的吸热过程在 348~388 °C 之间进行。该树脂的玻璃化转变温度大约为 54 °C。因此可以得知, 氟化丙烯酸树脂比无氟丙烯酸树脂的  $T_g$  略高。对于丙烯酸树脂的加工成型来说, 掌握材料的  $T_g$  可以选择合理的温度范围, 优化成型工艺。

### 3.2.3 红外光谱分析

图 5 显示了 M1 和 M2 板浸没实验前和实验后的红外光谱图。



a- 浸没在海洋环境之前 M1 涂层; b- 浸没在海洋环境之前 M2 板; c- 浸没在海洋环境中 8 个月后 M2 板

图 5 M1 和 M2 的红外光谱图

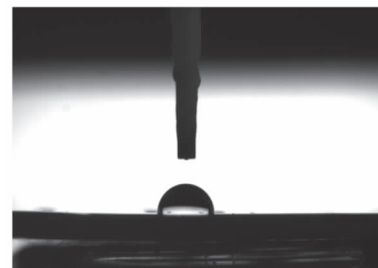
Fig. 5 FTIR spectra of M1 and M2 samples

如图 5 的曲线 a 所示, 在 M1 板的红外峰中, 出现在  $2945\text{ cm}^{-1}$  处的是  $\text{—CH}_2\text{—}$  的伸缩振动特征吸收峰,  $1728\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{C=O}$  的非对称伸缩振动特征吸收峰,  $1639\text{ cm}^{-1}$  附近有较弱的特征吸收峰, 表明对应的  $\text{C=C}$  双键含量很少, 即丙烯酸酯单体间的自由基聚合很彻底。 $1561\text{ cm}^{-1}$  和  $1467\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应着仲酰胺  $\text{N—H}$  弯曲振动特征吸收和亚甲基  $\text{—CH}_2\text{—}$  的变形特征吸收峰, 复合涂层中  $\text{C—F}$  的特征吸收峰在  $1155\text{—}1224\text{ cm}^{-1}$  范围内, 而  $702$  和  $762\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则与芳烃基的振动有关。M2 板浸没实验前的红外谱图 (图 5 中曲线 b) 与 M1 的 (图 5 中曲线 a) 非常相似, 不仅出现了 M1 的红外峰, 且在  $1023\text{ cm}^{-1}$  处出现了微弱的  $\text{Si—O—Si}$  特征伸缩振动吸收峰,  $\text{Si—O—CH}_3$  的官能团吸收谱带出现在  $1092\text{ cm}^{-1}$  附近, 此外,  $823\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应着  $\text{Ti—O—Ti}$  官能团。这些新出现的吸收

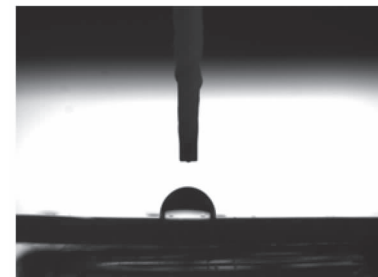
峰充分证明了改性纳米  $\text{TiO}_2$  乳液成功接枝在了清漆 M1 上。如图 5 中曲线 c 所示, 当 M2 板沉浸在海水 8 个月后,  $3400\text{ cm}^{-1}$  处出现了一新的吸收峰, 该特征峰与羟基吸收峰有关, 这说明部分涂层被海水溶胀。

### 3.2.4 接触角

图 6 显示了 M1 和 M2 的接触角。一般来说, 低表面能意味着大的接触角, 与其他材料的结合力也相对较弱<sup>[29]</sup>, 本研究中用水滴对完全干燥的复合涂层接触角来表征水对涂层的排斥能力大小, 即接触角越大, 水对涂层的排斥力越大, 疏水性越好。而且丙烯酸聚合物中氟的含量越高, 涂层的疏水性能越好。这一说法被以下数据证实: 无氟的丙烯酸酯涂层的接触角为  $88^\circ$ , 而含氟涂层 (氟单体占总单体的质量分数约为 15%, 即 M1 板) 的接触角变为  $94^\circ$ 。这种效果可认为是含氟侧链分散在涂层外侧, 即碳氟分子侧链转移到了涂层表面, 由于氟的富集从而使得材料的表面能极低。此外, M2 涂层与水的接触角接近  $98^\circ$ , 这可能是由于改性纳米  $\text{TiO}_2$  中乳液的添加增大了复合涂层的表面疏水性解。这说明低表面能和纳米结构在维持涂料的疏水方面起了很大作用。



a) M1



b) M2

图 6 M1 和 M2 板的接触角

Fig. 6 The contact angles of M1 and M2 samples

### 3.2.5 浸没实验

放置样板的模拟海水不仅有适当的盐度, 且将温度控制在  $20\text{—}30\text{ }^\circ\text{C}$ 。有空板、M1 和 M2 板浸没在海洋环境中 8 个月, 然后通过扫描电镜和光学显微镜来观察各样板的表面状态, 所得结果如图 7~8 所示。从图 7a 可知, 浸泡 8 个月的空板表面分布有高浓度的



微生物和细菌,相反,M1板(图7b)和M2板(图7c)的涂层表面只有轻微的污损物附着,它们的腐蚀状态也是肉眼不可见的,这些实验现象也证实了M1和M2板的涂层具有防污性能。

图8显示了浸没8个月的样板表面扫描电镜图。由图8a可知,浸没后的空板很清晰地呈现了严重的污损情况,并且观察到藻类似乎是微生物污染的主要形式,此外,该空板的全部或大部分面积上都有均匀的腐蚀,甚至出现了点蚀。图8b对应着浸没后的M1板,其表面的扫描电镜图显示了不规则的污染层,而M2样板(图8c)与M1相比,其表面的污损物相对少些,并且二者涂层表面的腐蚀情况也是非常的轻微。M1和M2板之间的防污性能比较表明这两种涂料有相似的行为,它们对海洋微生物的污损都有化学对抗作用。总之M2板是性能最优的,这可能是添加了改性纳米TiO<sub>2</sub>的缘故,M2样板在浸泡10个月后其表面依然很光滑。

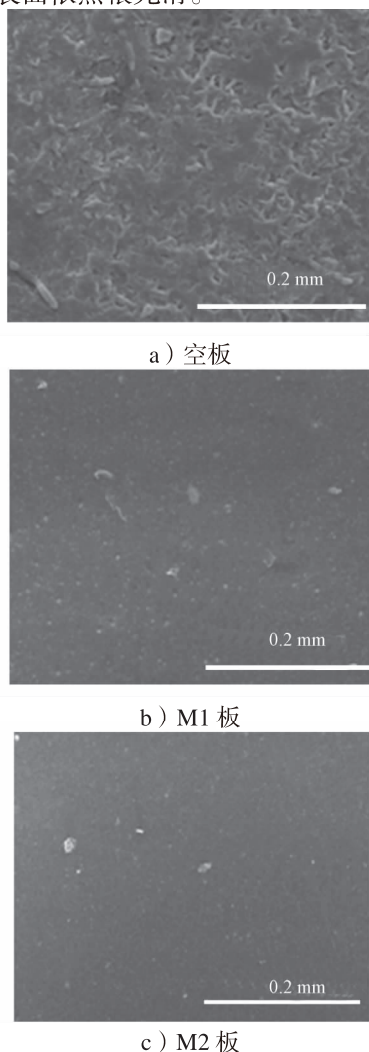


图7 浸没在海洋环境中8个月的样板光学显微镜图  
Fig. 7 Optical micrographs of samples after eight months immersion in marine environment

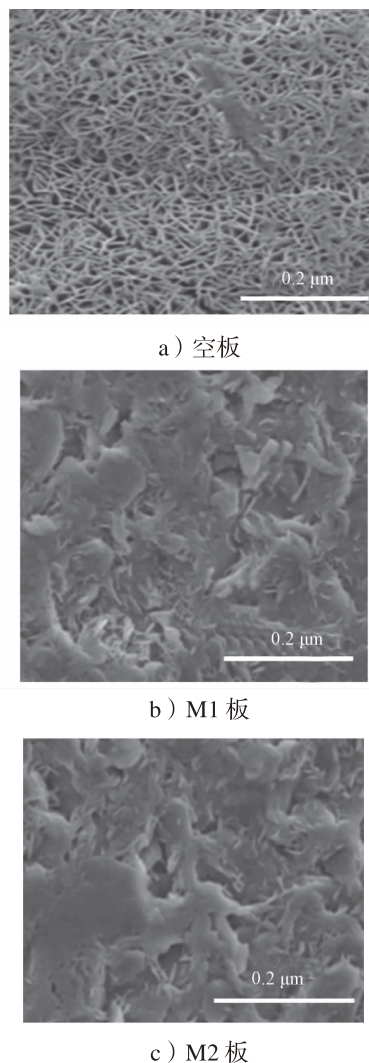


图8 浸没在海洋环境中8个月的样板扫描电镜图  
Fig. 8 SEM of samples after eight months of immersion in marine environment

#### 4 结语

由于防污涂料对保护船体不受海洋微生物的污损具有很重要的意义,故本课题组提出以一种很温和的方法来制备疏水低表面能涂料,以便用于海洋防污,即将改性后的纳米TiO<sub>2</sub>乳液添加到氟化丙烯酸聚合物中。实验结果表明,清漆板M1与水的接触角小于复合涂层M2板与水的接触角,而且浸没实验中M2板的防污性能也优于M1板的,观察到接触角和浸没实验结果具有很好的相关性,此外该复合涂层还呈现出良好的吸附性、自清洁性和防污性能等,因此在防污涂料方面,疏水聚合物和纳米材料的结合具有很好的前景。

该工作的创新性在于将氟化丙烯酸酯涂料与改性的纳米材料相结合,从而制备出综合性能优良的复合涂料,既保留了原有清漆的保色保光性、耐碱

耐候、自清洁性, 又具有改性纳米 TiO<sub>2</sub> 的耐腐蚀耐磨性。

#### 参考文献:

- [1] BUSKENS P, WOUTERS M, RENTROP C, et al. A Brief Review of Environmentally Benign Antifouling and Foul-Release Coatings for Marine Applications[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013, 10(1): 29-36.
- [2] ABDOLAH A, HAMZAH E, IBRAHIM Z, et al. Application of Environmentally-Friendly Coatings Toward Inhibiting the Microbially Influenced Corrosion (MIC) of Steel: A Review[J]. Polymer Reviews, 2014, 54(4): 702-745.
- [3] YE BR D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K. Antifouling Technology: Past, Present and Future Steps Towards Efficient and Environmentally Friendly Antifouling Coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(2): 75-104.
- [4] GERLINGER M, ROWAN A J, HORSWELL S, et al. Intratumor Heterogeneity and Branchedevolution Revealed by Multiregion Sequencing[J]. New England Journal of Medicine, 2012, 366(10): 883-892.
- [5] BRADY R F. Fouling-Release Coatings for Warships[J]. Defence Science Journal, 2005, 55(1): 75-81.
- [6] BRAITHWAITE R A, MCEVOY L A. Marine Biofouling on Fish Farms and Its Remediation[J]. Advances in Marine Biology, 2004, 47: 215-252.
- [7] AL-JUHNI A A, NEWBY B Z. Incorporation of Benzoic Acid and Sodium Benzoate into Silicone Coatings and Subsequent Leaching of the Compound From the Incorporated Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56(2): 135-145.
- [8] STRAND J, JACOBSEN J A. Accumulation and Trophic Transfer of Organotins in a Marine Food Web from the Danish Coastal Waters[J]. Science of the Total Environment, 2005, 350(1): 72-85.
- [9] KOICHI O, HIROKAZU K, TOSHIYOKI M, et al. TRPA1 Induced in Sensory Neurons Contributes to Cold Hyperalgesia After Inflammation and Nerve Injury[J]. Journal of Clinical Investigation, 2005, 115(9): 2393-2401.
- [10] 高红秋, 于良民, 赵 静, 等. 纳米氧化亚铜的制备及其在防污涂料中的应用[J]. 上海涂料, 2008, 46(12): 30-33.  
GAO Hongqiu, YU Liangmin, ZHAO Jing, et al. Preparation Methods of Nano-Cuprous Oxide and Its Application in Antifouling Coatings[J]. Shanghai Coatings, 2008, 46(12): 30-33.
- [11] RENNER L D, WEIBEL D B. Physicochemical Regulation of Biofilm Formation[J]. MRS Bulletin, 2011, 36(5): 347-355.
- [12] SCHUMACHER J F, LONG C J, CALLOW M E, et al. Engineered Nanoforce Gradients for Inhibition of Settlement (Attachment) of Swimming Algal Spores[J]. Langmuir, 2008, 24(9): 4931-4937.
- [13] KRISHNAN S, WEINMAN C J, OBER C K. Advances in Polymers for Anti-Biofouling Surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(29): 3405-3413.
- [14] WOUTERS M, RENTROP C, WILLEMSSEN P. Surface Structuring and Coating Performance: Novel Biocide-free Nanocomposite Coatings with Anti-Fouling and Fouling-Release Properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(1): 4-11.
- [15] SOMMER S, EKIN A, WEBSTER D C, et al. A Preliminary Study on the Properties and Fouling-Release Performance of Siloxane Polyurethane Coatings Prepared from Poly(Dimethylsiloxane)(PDMS) Macromers[J]. Biofouling, 2010, 26(8): 961-972.
- [16] 孙静静, 许利剑, 李文, 等. APTES 改性介孔二氧化硅的制备及其对重金属离子的吸附[J]. 湖南工业大学学报, 2013, 27(2): 16-20.  
SUN Jingjing, XU Lijian, LI Wen, et al. APTES-Modified Mesoporous Silica Preparation and Its Adsorption on Heavy Metal Ions[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2013, 27(2): 16-20.
- [17] ADKINS J D, MERA A E, ROE-SHORT M A, et al. Novel Non-Toxic Coatings Designed to Resist Marine Fouling[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 29(1): 1-5.
- [18] Fang J, Kelarakis A, Wang D, et al. Fouling Release Nanostructured Coatings Based on PDMS-Polyurea Segmented Copolymers[J]. Polymer, 2010, 51(12): 2636-2642.
- [19] 申亚倩, 安永超, 陈志周. 纳米 TiO<sub>2</sub> 对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的影响研究[J]. 包装学报, 2015, 7(3): 20-26.  
SHEN Yaqian, AN Yongchao, CHEN Zhizhou. Study on Effects of Nano-TiO<sub>2</sub> on Soy Protein/ Polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. Packaging Journal, 2015, 7(3): 20-26.
- [20] 林琳, 肖芳, 盛志华, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 粉体及其光催化性能研究[J]. 包装学报, 2015, 7(2): 32-37.  
LIN Lin, XIAO Fang, SHENG Zhihua, et al. The Synthesis of TiO<sub>2</sub> Powder by Sol-Gel Method and the Study of Its Photocatalytic Activity[J]. Packaging Journal, 2015, 7(2): 32-37.
- [21] 周涛, 段昊, 唐文江, 等. 混合纳米 SiO<sub>2</sub> 和纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒在添加 FCC 的流态化研究[J]. 湖南工业大学学报, 2014, 28(4): 1-7.

- ZHOU Tao, DUAN Hao, TANG Wenjiang, et al. Fluidization Behavior of Mixed SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with FCC Particles[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2014, 28(4): 1-7.
- [22] 伍小波, 高凌燕, 陈明. 溶胶-凝胶法制备纳米TiO<sub>2</sub>先驱体及其晶型演化研究[J]. 包装学报, 2012, 4(3), 6-10.
- WU Xiaobo, GAO Lingyan, CHEN Ming. Nanoscale TiO<sub>2</sub> Precursors Preparation via Sol-Gel Method and Their Crystal Phase Evolution[J]. Packaging Journal, 2012, 4(3), 6-10.
- [23] 唐文江, 周涛, 段昊, 等. 由废旧钛酸锂电极材料浸出液制备纳米TiO<sub>2</sub>[J]. 湖南工业大学学报, 2014, 28(4): 96-101.
- TANG Wenjiang, ZHOU Tao, DUAN Hao, et al. Preparation of Nano TiO<sub>2</sub> from Leach Liquor of Waste Lithium Titanate Electrode Material[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2014, 28(4): 96-101.
- [24] 侯清麟, 王靖文, 段海婷, 等. 正交试验优化金红石型钛白粉铝包膜工艺研究[J]. 湖南工业大学学报, 2014, 28(5): 5-9.
- HOU Qinglin, WANG Jingwen, DUAN Haiting, et al. Orthogonal Experiment Optimization of the Rutile Titanium Dioxide Zr-Al Coating Process[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2014, 28(5): 5-9.
- [25] 夏正斌, 张燕红, 涂伟萍, 等. 高固体分热固性丙烯酸树脂的合成及性能研究( I )合成研究[J]. 热固性树脂, 2003, 18(1): 5-9.
- XIA Zhengbin, ZHANG Yanhong, TU Weiping, et al. Synthesis and Characteristic of High-Solid Thermosetting Acrylic Polymers ( I ) Synthesis[J]. Thermosetting Resin, 2003, 18(1): 5-9.
- [26] ELREBII M, BOUFI S. Surfactant-Free Waterborne Hybrid Alkyd Acrylic Dispersion: Synthesis, Properties and Long Term Stability[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3631-3638.
- [27] DAHER C, PARIS C, Le HÔ A S, et al. A Joint Use of Raman and Infrared Spectroscopies for the Identification of Natural Organic Media Used in Ancient Varnishes[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41(11): 1494-1499.
- [28] KIM H J, PARK S, Kim S H, et al. Biocompatible Cellulose Nanocrystals as Supports to Immobilize Lipase [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2015, 122: 170-178.
- [29] AZEMARD C, VIEILLES CAZES C, MENAGER M. Effect of Photodegradation on the Identification of Natural Varnishes by FT-IR Spectroscopy[J]. Microchemical Journal, 2014, 112: 137-149.
- [30] SU Y C, CHANG F C. Synthesis and Characterization of Fluorinated Polybenzoxazine Material with Low Dielectric Constant[J]. Polymer, 2003, 44(26): 7989-7996.
- [31] FONT J, SALVADO N, BUTI S, et al. Fourier Transform Infrared Spectroscopy as a Suitable Technique in the Study of the Materials used in Waterproofing of Archaeological Amphorae[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 598(1): 119-127.

(责任编辑: 申剑)