

文章编号: 1005-0523(2006)01-0169-04

# 新型氧化铈玻璃防雾剂的研制

万屏南<sup>1</sup>, 袁友泉<sup>1</sup>, 熊丽萍<sup>2</sup>

(1. 江西中医学院, 江西 南昌 330006; 2. 华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:**介绍了一种纳米二氧化铈玻璃防雾剂的研制,经纳米粒度分析和透射电镜分析得出,纳米  $\text{CeO}_2$  平均粒径为 27.62 nm,且分散性良好.采用单因素优选法进行了防雾剂配方研究,结果表明所研制的防雾剂具有制备简单,涂布均匀、高透光率、防雾时间长等优点.

**关键词:**玻璃防雾剂;纳米;二氧化铈

**中图分类号:**F062.2

**文献标识码:**A

## 1 前言

在下雨或潮湿天气里,尤其是在冬季,湿气容易凝结在建筑物玻璃、汽车挡风玻璃、汽车观后镜、眼镜片等各式各样的玻璃制品上.其主要原因是湿气或蒸气冷凝在玻璃表面形成小水滴,使玻璃雾化.在玻璃基板上的水滴呈小半球状,易产生如棱镜般的折射效应,从而影响镜面成像的能见度和玻璃的透光率.玻璃的雾化,轻则给人们的生活带来不便,重则危及生命安全,此外,玻璃表面附着灰尘、油污等微粒也会影响镜面成像的能见度或玻璃的透光率.为此,防雾化是一个与生活和工作密切相关的课题.

为了解决这一难题,人们采用很多方法<sup>[1]</sup>来预防,常见方法是采取防雾剂的方法,此方法较简单、适用.表面活性剂类防雾剂报道的较多<sup>[2]</sup>,主要由表面活性剂、溶剂、润湿剂、分散剂等组成.此类防雾剂配制简单,但由于玻璃表面凝结水分,表面活性剂易流失,故防雾持久性差,一般防雾时间为 2~7 天.目前在防雾剂中加入氧化物的研究成果比较多,研究最多的是光催化  $\text{TiO}_2$  防雾薄膜<sup>[3,4]</sup>,纳米二

氧化钛可使玻璃表面附着的水滴迅速扩散成均匀的水膜,表面不会产生会发生光散射的雾,可维持高度的透明性,不燃烧,使用安全,此类防雾薄膜具有良好的耐磨损、耐擦伤、耐溶剂性,其次是  $\text{SiO}_2$  防雾膜<sup>[5]</sup>和  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合膜<sup>[6]</sup>,但是此法缺点是工艺复杂,条件苛刻.

纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒特殊的表面效应和体积效应决定了其具有特殊的化学性质和特殊的作用.如增强表面吸附力,表现出很高的化学反应活性,比表面积增大,使表面活性中心增多,表面活性增强,因而具有很高的催化性能,光照射时,不仅有催化功能,且会产生亲水性.因此向防雾剂中加入超细  $\text{CeO}_2$  颗粒,一是可以增强防雾剂的表面吸附力;其次是可以吸收紫外光,起到防紫外线作用;第三是可以光催化玻璃表面上的有机污物,起到清洁和防雾作用.

因此本文旨在利用纳米稀土氧化铈作为原料研制出一种防雾效果好、防雾时间长、性质稳定、安全、无害、生产简单的新型氧化铈玻璃防雾剂.

收稿日期: 2005-07-20

基金项目: 江西省教育厅科技项目(2005120)资助

作者简介: 万屏南(1971-),女,江西南昌人,讲师.

## 2 实验

### 2.1 实验原料和分析检测仪器

无水乙醇、乙二醇、异丙醇、十二烷基苯磺酸钠(DBS)、过氧化氢、浓硝酸、柠檬酸、均为AR级,购于上海化学试剂公司;二氧化铈为4N级,购于江西省硬质合金厂。

722型分光光度计; Zetasizer S90型纳米粒度分析仪; JEM-200CX型透射电子显微镜(TEM); JXD-B型JXD-B读数显微镜。

### 2.2 纳米CeO<sub>2</sub>的制备<sup>[7]</sup>

称取一定量的CeO<sub>2</sub>,加浓HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使之溶解,配成0.5 mol/L Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液,并按1:1的比例加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和柠檬酸,缓慢加热,将水分蒸发后形成凝胶,继续加热至180℃以上时,放出大量褐色气体,凝胶燃烧后形成纳米CeO<sub>2</sub>粉末。

### 2.3 防雾剂的制备方法

选择合适的溶剂、分散剂、添加剂、表面活性剂与纳米CeO<sub>2</sub>混合配置防雾剂,利用单因素优选法进行实验取得最佳配方。

### 2.4 测试方法

1) 纳米粒径的测定方法:以无水乙醇作分散剂,将所制备得到的超细CeO<sub>2</sub>均匀分散于无水乙醇中,用纳米粒度分析测定仪测定。

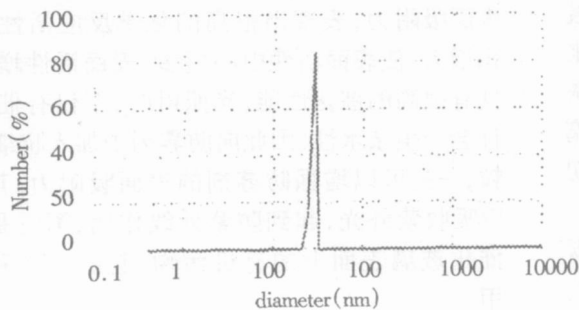


图1 纳米CeO<sub>2</sub>粒径分布

2) 涂敷均匀性和平整性的测试方法:利用等厚干涉实验进行测定。

3) 防雾效果测试方法:

(1) 高温防雾性测定<sup>[8]</sup>:在40℃~50℃温度范围内的水蒸气下测试,在玻璃片的单面涂敷防雾剂,使该面每一次接触水蒸气3 min,用约有10%的玻璃片表面积成雾状前的“反复次数”进行判断,最初3 min以内(第一次)就起雾的,反复次数作为0次,第二次的场合,反复次数作为1次,第三次的场合,反复次数作为2次。

(2) 低温防雾性的测定:在玻璃片两侧涂敷防雾剂,在0℃的冰箱内测试。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 纳米CeO<sub>2</sub>的粒径测试

用纳米粒度分析仪测定超细CeO<sub>2</sub>微粒的粒径,如图1所示,结果表明,粒径为24.36 nm的CeO<sub>2</sub>超细微粒占15.49%,粒径为28.21 nm的CeO<sub>2</sub>超细微粒占84.51%,超细CeO<sub>2</sub>微粒的平均粒径为27.62 nm。图2为制备的纳米氧化铈的透射电镜(TEM)照片,图中的标尺为50 nm,从图中可以看出,氧化铈颗粒的粒径均在50 nm以下,且颗粒分散性较好,无明显的团聚现象。

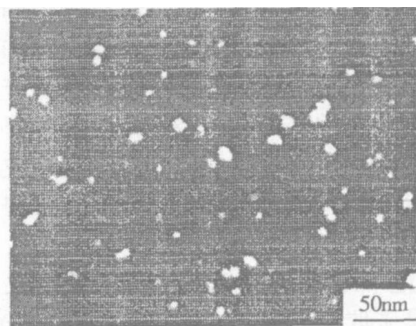


图2 纳米CeO<sub>2</sub>透射电镜照片

### 3.2 表面活性剂的选择

所选择的表面活性剂必须具备以下特性:(1)能很好地降低水的表面张力和接口张力的能力;(2)在玻璃表面上有较强的附着力。(3)亲水性强。

虽然高分子表面活性剂也具有降低表面张力和接口张力的能力,但往往比低分子表面活性剂差些,所以选择多元醇类非离子表面活性剂甘油或乙二醇。但由于低分子非离子表面活性剂表面附着力差,所以又选择增加阴离子表面活性剂十二烷基苯

磺酸钠(DBS)。DBS不仅表面附着力强,而且有洗涤功能,亲水性也强。

### 3.3 防雾剂配方研究

乙醇和异丙醇以体积比为1:1配成溶液A。

1) 乙二醇量的确定

每次取10 ml A溶液,向其中加入一定比例的乙二醇配成不同溶液,然后将所配的各个溶液分别涂布于预处理过的干净玻璃片上,按照高温防雾测试方法进行防雾效果测试比较,结果如表1所示。

表1 加不同量乙二醇的防雾效果比较

A:乙二醇	0.5:1	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1	3:1	3.5:1	4:1
持续时间	30s	1.8min	3.3min	2.6min	2.1min	2min	2.2min	1.5min
反复次数	0	0	1	0	0	0	0	0

从表1可以看出,溶液A与乙二醇的重量比为1.5:1时的防雾性能最好.

### 2) 纳米稀土氧化铈量的确定

在溶液A与乙二醇的质量比为1.5:1的混合物中分别加入不同量纳米稀土氧化铈粉末,并作比较实验,结果如表2所示.

表2 不同量氧化铈防雾效果比较

CeO <sub>2</sub> 加入量/g	0.01	0.02	0.03	0.04
反复次数	1	1	3	2

从表2可以确定,CeO<sub>2</sub>的添加量为0.03克.

### 3) DBS 量的确定

在上述确定比例的溶液中加入不同量的DBS,进行比较实验,结果见表3所示.

表3 不同量 DBS 的防雾效果比较

DBS 加入量/g	0.02	0.03	0.04	0.05
反复次数	3	3	4	3

从表3可以看出,添加量为0.04g时的防雾效果最好.由此确定DBS的加入量为0.04g.

### 4) 水量的确定

从上述的比较实验确定了防雾剂各主要成分间质量比.按此比例配成混合液,向其中加入不同量水,并做比较实验,结果见表4所示.结果表明,水

的加入量是20ml时,防雾效果最佳.

表4 加不同量水的防雾效果比较

加入水量/ml	5	10	15	20	30	40
反复次数	2	3	4	6	5	3

通过上述比较实验,确定防雾剂的最佳配方为:乙醇为5.0ml;异丙醇为5.0ml;乙二醇为4.7ml;CeO<sub>2</sub>为0.03g;DBS为0.04g;去离子水为20ml.

### 3.4 透光率的测定

玻璃上涂敷防雾剂的主要目的是防止因结雾而透光率下降,故防雾剂本身对玻璃的透光率不应有明显的影响.使用722型分光光度计在可见光范围内测量了涂敷防雾剂的样片和空白玻璃的透光率(T%),进行了比较,如图3所示.

图3表明,在可见光范围内,样片的透光率高于空白玻璃片的透光率,说明本防雾剂不仅不会影响玻璃的透光率,反而增加了玻璃的透光率.这就说明我们研制的防雾剂不仅有防雾功能,而且有清洁功能.与现有产品<sup>[7]</sup>相比,本防雾剂获得的透光率也远大于现有产品.

### 3.5 防雾剂涂布均匀性的测定

防雾剂涂布均匀性可以通过测定玻璃表面光洁度和平整度来进行测定.等厚干涉是重要的光学现象之一,利用光的干涉可以检验物件表面的光洁度和平整度.利用劈尖等厚干涉对涂敷有防雾剂的玻璃表面的光洁度和平整度进行了测定,结果如图4和图5所示.

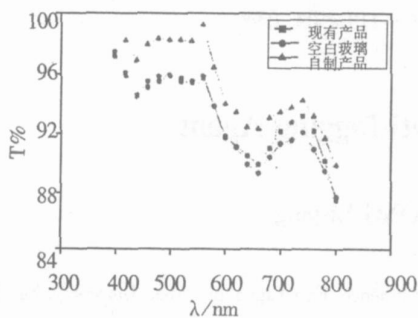


图1 透光率曲线图

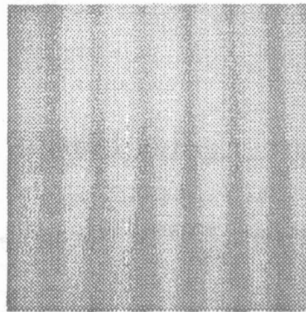


图4 空白玻璃等厚干涉图

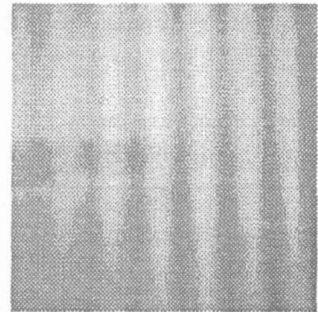


图5 防雾玻璃等厚干涉图

从图4和图5的干涉条纹可以看出,空白玻璃的干涉条纹间距是相等的,说明是同一级的,从而说明玻璃片表面平整.涂布防雾剂玻璃片的等厚干涉条纹间距也是相等的,说明条纹也是同一级的,说明了在玻璃表面上各处是平整的,也就说明了防雾薄膜厚度是一致的.这就说明所研制的防雾剂能在玻璃表面分散均匀.

### 3.6 防雾效果比较

选择空白、肥皂、长效无毒玻璃防雾剂<sup>[8]</sup>、新型

玻璃防雾剂<sup>[7]</sup>和本文所研制的新型纳米CeO<sub>2</sub>玻璃防雾剂进行防雾效果对比实验,结果如表5所示.

表5 不同防雾产品比较

种类	防雾重复次数
空白	0(100%起雾)
肥皂	0(40%起雾)
长效无毒玻璃防雾剂	2
新型玻璃防雾剂	4
新型纳米稀土CeO <sub>2</sub> 玻璃防雾剂	6

现有产品在常规条件下的持续防雾时间一般在2~7天之间,而本文研制的防雾剂持续防雾持续时间大于45天,在浴室这样恶劣的环境中持续防雾时间也大于15天。

文献报道<sup>[9~10]</sup>的许多防雾产品需要加热,而本防雾剂制备中不需要加热,易于生产。由以上比较可知,本文研制的防雾剂明显优于现有产品。

本防雾剂优于其它类似防雾剂作用的原因是使用的表面活性剂使基材表面亲水化,降低水滴的表面张力,生成接触角小的连续水膜而不形成水滴,形成透明极高的水膜。并且其中的纳米稀土氧化物受到光的作用时,具有亲水性、表面活化性和光催化性能,可以降低水的表面张力和催化氧化玻璃表面的有机污物,因此与表面活性剂混合后制得的防雾剂的防雾和清洁功能得到进一步的增强。

## 4 结论

通过上面的研究,可以得出如下的结论:

- 1) 制备的 CeO<sub>2</sub> 微粒的平均粒径为 27.62nm,且分散性好,无明显团聚现象。
- 2) 采用单因素优选法依次对乙二醇量、DBS 量和 CeO<sub>2</sub> 粉末用量进行了确定,确定了最终配方。
- 3) 制备简单,不需要加热,在常规条件下配置即得,并且防雾剂在玻璃片表面上均匀分布,能使玻璃的透光率提高。
- 4) 与同类产品相比,本防雾剂防雾持续时间

长,常规条件下,防雾持续时间可超过45天,在像浴室这样恶劣的环境中,持续防雾时间超过15天,而现有防雾产品一般为27天。本防雾剂防雾持续时间长,具有很好的推广使用价值。

5) 防雾剂的效果强于其它产品的原因和使用的纳米二氧化铈有关。

基于以上结论,本防雾剂具有很好的推广使用价值。另外稀土是我国的丰产资源,本防雾剂可以增加稀土的附加值。

## 参考文献:

- [1] 袁雅君. 玻璃防雾剂技术概述[J]. 近日科技, 1997(1): 7.
- [2] 李东光. 精细化工产品配方与工艺(一)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] Kobayashi H., Iwai A., Tateishi M. Antifogging agent and Antifogging item[P]. JP: 110456301, 2000.
- [4] 薛 嵩, 赵光强, 李宁子, 等. 一种玻璃防雾剂及其制备方法[P]. CN: 03117059. 5, 2003.
- [5] Trou Komatsu et al. Anti-fog Element[P]. US: 5854708, 1998.
- [6] William L. Tonar et al. Electrochromic Device Having A Self-cleaning Hydrophilic Coating[P]. US: 00210066, 2001.
- [7] 李 省, 张景凤, 张 萌, 等. 新型玻璃防雾剂的制备及性能[J]. 河南职工工学院学报, 2003, 15(1): 33-34.
- [8] 沈丹青. 长效无毒玻璃防雾剂的研制[J]. 造船技术, 2001, (4): 17-18.
- [9] 贾建华, 胡尉民, 王依群. 玻璃防雾剂的研制[J]. 河南化工, 1994, 7: 17.
- [10] 李 群, 李善英, 刘靖康, 等. 玻璃防雾剂净液的制备方法[P]. CN: 1183450A, 1998.

## Study of a Novel Cerium Dioxide Anti-fogging Agent

WAN Ping-nan<sup>1</sup>, ZHONG You-quan<sup>1</sup>, XIONG Li-ping<sup>2</sup>

(1. Jiangxi Traditional Chinese Medicine College, Nanchang 330006; 2. School of Basic Science, East China Jiao Tong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** A novel nanometer cerium dioxide glass anti-fogging agent was studied in this paper. The average grain size of CeO<sub>2</sub> power is 27.62nm through nanometer grain size analyzer and transmission electron microscope (TEM) analyzer, and it has good dispersibility. The anti-fogging agent experiment utilized the optimum seeking method of single factor method. The experiment results show that the anti-fogging agent possesses excellence of preparation simpleness, smearing even, high light transmittance, long anti-fogging time.

**Key words:** anti-fogging coating; nanometer; cerium dioxide