

中国涂料工业协会团体标准

《抗菌及净化用纳米二氧化钛》

编制说明

《抗菌及净化用纳米二氧化钛》标准编制组

2019年6月

目录

1 项目背景	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 编制过程.....	1
2 标准编制的必要性.....	1
2.1 促进传统钛白转变升级.....	1
2.2 推动我国先进环保产业快速发展.....	1
2.3 满足纳米二氧化钛抗菌市场发展需要.....	2
2.4 促进建全纳米二氧化钛技术标准体系.....	2
3 行业概况.....	3
3.1 纳米二氧化钛发展现状.....	3
3.2 抗菌净化纳米二氧化钛.....	3
3.3 行业存在问题.....	4
3.4 行业发展趋势.....	4
4 编制依据及参考文献.....	4
5 研究方法.....	5
6 相关内容确定说明.....	5
6.1 总体说明.....	5
6.2 适用范围.....	5
6.3 技术要求.....	5
6.4 关于“附录 A 资料性附录”的说明.....	6
7 标准实施的可行性分析.....	6

1 项目背景

1.1 任务来源

2018年12月27日，中国涂料工业协会召开《钛白粉行业绿色工厂评价要求》、《绿色设计产品评价技术规范 钛白粉》标准研讨会暨绿色供应链研讨会，会议追加计划，要求2019年12月前完成《抗菌及净化用纳米二氧化钛》团体标准的制定。以规范纳米二氧化钛抗菌性能和净化性能的检测方法为目标，针对二氧化钛的抗菌及净化市场应用需求，由河北麦森钛白粉有限公司作为负责主编单位承担该团体标准的编制工作，中国涂料工业协会组织提出并归口管理。

1.2 编制过程

本标广泛收集国内外抗菌及净化用纳米二氧化钛生产相关政策、法律法规、技术导则、标准等文献，选择典型企业开展系统深入地实地调研，结合我国抗菌及净化用纳米二氧化钛生产现状，进行全面系统研究的基础上，完成了本标准征求意见稿的撰写。该标准给出了抗菌及净化用纳米二氧化钛产品的基本要求、评价指标与检测方法。具体编制过程如下：

- (1) 2018年12月27日，在北京召开启动会，下达任务；
- (2) 2019年01月12日，由中国涂料工业协会牵头，成立标准编制组；
- (3) 2019年03月28日，按照GB/T 1.1-2009的要求，编制组完成《抗菌及净化用纳米二氧化钛》标准草案；
- (4) 2019年04月25日，由中国涂料工业协会组织进行草案讨论，会后修改形成工作组讨论稿；
- (5) 2019年06月15日，向社会发出征求意见稿，公开征求意见。

2 标准编制的必要性

2.1 促进传统钛白转变升级

传统二氧化钛作为一种白色颜料，因其高遮盖力及极佳白度被业内者所推崇，在颜料界有着“颜料之王”的美称，近十多年来，在巨大市场需求带动下，我国二氧化钛行业取得了快速发展。伴随国家供给侧改革的推行，中小企业产能逐步被淘汰，以及整体下游产业链中低端产品的处理，市场对于高端产品的需求越来越多，在这种形势下，突破传统思路，通过技术创新，利用功能性纳米材料制造技术，改造传统二氧化钛的制造技术，有助于二氧化钛行业景气度的进一步提升。

2.2 推动我国先进环保产业快速发展

材料工业生产是我国国民经济的支柱产业和重要的民生产业，伴随我国科学技术的不断突破，中国逐步成为世界环保产品制造大国，中国制造的产品已经有举足轻重的影响。但是我国在很多领域使用的高档环保产品原材料，很大程度上依赖进口，这已成为制约我国在新材料环保领域发展成为强国的瓶颈。

目前，纳米技术已成为科学发展的主流，为全世界新材料环保领域的研究热点及前沿之一。同时，纳米新材料技术也推动了信息、能源、环境、生物、农业、国防等环保领域的技术创新。纳米二氧化钛因其具有半导体和光催化性能，氧化能力强、化学性质稳定、无毒、

无污染，成为世界上应用最广泛的纳米光催化材料。开发具有自主知识产权的、高品质功能性纳米二氧化钛环保新材料，对推动行业技术创新、提升行业竞争力、促进我国先进环保产业快速发展，成为世界先进环保新材料的强国，具有革命性历史意义。

2.3 满足纳米二氧化钛抗菌市场发展需要

微生物在自然界中的分布极其广泛，为生产和生活带来了很多益处的同时，也造成不少危害，如因细菌、霉菌和酵母菌等微生物危害动植物进而病变。另外，涂料、纸张、纺织品、化妆品以及某些塑料等在环境条件适宜的情况下，微生物迅速生长和繁殖，从而破坏材料的物质结构，使其劣化、腐蚀、破坏和变质，造成严重经济损失。因此，抗菌一直是全人类共同关注的课题。抗菌的方法可以分为物理法、化学法和生物法三类。其中，使用抗菌剂防止微生物生长是迄今采用最广泛的方法。从战国时代的“流赭以涂牛马之病，熏草佩之可以己疢”到 1996 年日本在全国范围掀起的“抗菌潮”，这些都表明抗菌剂已引起人们的高度重视并被应用于各个领域，以消灭病菌和抑制菌体的滋生。

与 25 年前不同，水性涂料已获得了愈来愈广泛的应用。传统溶剂型涂料在生产使用过程中所释放的有机挥发性物质（VOC）产生的污染，目前成为排在汽车之后的城市主要污染源。水性涂料作为传统溶剂型涂料的替代物之一，可以降低 VOC 的排放、减少有害废物的生成、减少工人对有毒释放物的接触。如今，水性涂料覆盖了 70% 以上的市场份额。然而，这种发展也有一个缺点：水基涂料和清漆易受微生物侵袭。在水基颜色中存在着细菌和真菌的理想生长条件，如果没有抗菌剂，涂料桶内大约三分之一的颜料会在短时间内遭到破坏，甚至在它们到达消费者之前成为不能使用的损坏颜料。对于大多数水性涂料，抗菌剂是保护它们免受微生物侵袭的唯一方法。德国“蓝天使”一直致力于控制颜料中的抗菌剂含量保持在最低限度，确保消费者免受抗菌剂的不良副作用，同时仍然以真正可持续性的精神接受安全耐用、无副作用的颜料助剂。不幸的是，鉴于异噻唑啉酮抗菌剂等过敏医疗记录原因的影响，生态标签陪审团已决定在未来完全禁止墙体颜料使用抗菌剂。

二氧化钛被广泛应用于各行各业，其中用量最大的为涂料行业，约占 60%。二氧化钛用量占涂料用颜料总量的 90% 以上，在涂料原材料成本中占 10%~25%。二氧化钛作为一种高效的光散射颜料，为涂膜提供了优异的白度和遮盖力。在白色和彩色色调生产中是必不可少的，不存在等效替代方案。自 1972 年 Fujishima 等发现受辐射的二氧化钛表面发生持续的氧化还原反应以来，光催化技术方面的研究得到迅速发展。近年来，以二氧化钛为代表的光催化材料得到了广泛的研究，由于二氧化钛光催化抗菌材料作用效果持久，利用太阳光、荧光灯中含有的紫外光作激发源就可具有抗菌效应，在环保方面展示了广泛的应用前景，已成为新一代的无机抗菌净化材料。纳米级二氧化钛在油漆和涂料中可以杀死细菌而不会消耗它们。牢固地嵌入涂层中，不会进入环境。此外涂料制造商还开发了内部涂料，确保长效保护并防止细菌在墙壁和天花板上定植。据 2006 年第五届中国抗菌产业发展大会发布的工作报告显示，我国抗菌产业已形成年产值到 600 亿元的新兴产业。抗菌产品国内外市场逐渐成熟，随着抗菌要求企业及广大消费者对抗菌产品的认识趋于科学化和理性化，抗菌纳米二氧化钛在国内外抗菌剂市场中的竞争将更加激烈。

2.4 促进健全纳米二氧化钛技术标准体系

国外二氧化钛已有的标准有：ISO/TS 11937-2012《纳米技术.粉末状纳米级二氧化钛特征和测量》、ISO 18473-2-2015《特殊应用的功能性颜料和体质颜料 第 2 部分：防晒霜用

纳米二氧化钛》、ASTM D4677-1987(2013)、《橡胶配料的标准分类(二氧化钛)》、EN ISO 591-1-2000 《涂料用二氧化钛颜料》、JIS K5116-2004 《二氧化钛(颜料)》等,但是,国际抗菌及净化用纳米二氧化钛的相应标准并没有制定。

国内二氧化钛已有的标准有:GB/T 19591-2004《纳米二氧化钛》、GB/T 1706-2006《二氧化钛颜料》、GB 25577-2010《食品添加剂二氧化钛》、GB 27599-2011《化妆品用二氧化钛》和HGT 4525-2013《触媒用二氧化钛》。医药用二氧化钛相关标准参考《中国药典》2015年版第四部。但是,国内抗菌及净化用纳米二氧化钛的相应标准并没有制定。

纳米二氧化钛作为一种新型环保材料所显示的巨大潜在优异性能是不容忽视的。本标准项目的提出可以作为未来技术的发展基础,适用于实际生产需要,推进市场产品研究成果在此基础上不断优化。推进健全纳米二氧化钛标准体系,规范化检测技术的标准管理,能满足国内市场质量需求,对引导和规范我国抗菌及净化用纳米二氧化钛产品生产,成为国家经济发展高增长领域,包括制定基础性标准及高新技术和高附加值产品标准,转化高新科技成果,提升标准科技含量具有推进作用。对纳米二氧化钛功能性环保材料相关产业集聚化发展,优化产业结构、提高技术水平、高效利用资源都将会起到重要的作用。

3 行业概况

3.1 纳米二氧化钛发展现状

目前,我国二氧化钛工业总体规模已位居全球第一,国际先进的生产设备、工艺技术和检测手段在业内已逐渐普及,全行业的综合生产力水平有了明显的提升。20世纪80年代以前,纳米二氧化钛的研究开发目的主要作为精细陶瓷原料、催化剂、传感器等,需求量不大,没有形成大的生产规模。80年代以后,纳米二氧化钛用作透明效应和紫外线屏蔽剂,为纳米二氧化钛打开了市场,其生产和需求大大增加,成为二氧化钛工业和涂料工业的一个新的增长点。阶段研究表明,利用纳米二氧化钛的光电效应,可以实现防紫外线,空气及污水净化并起到屏蔽电磁辐射的效果等更多种环保作用,纳米二氧化钛在催化及环境保护等方面具有广阔的应用前景,可用于日用产品、涂料、电子、电力等工业部门。

日本、美国、英国、德国和意大利等国对纳米二氧化钛进行深入研究,并已实现纳米二氧化钛的工业化生产。目前全世界已经有十几家公司生产纳米二氧化钛,总生产能力估计在(6000~10000)吨/年,单线生产能力一般为(400~500)吨/年。据莎哈里本公司统计,2003年纳米二氧化钛在全球范围内的销售量约为1800吨,2005年全球销售量达到3500吨,2015年达到生产量1万吨,消费量7200吨,约8000万美元的市值。在未来,纳米二氧化钛平均每年的销售量还将以15%的速度继续增长。

我国是世界上钛资源最为丰富的国家,世界上现已探明的钛资源为44.1亿吨,仅我国已探明的钛矿资源就达到了8.4亿吨,占据了世界总储量的19%。近期,在河南境内又发现了一处世界上特大金红石矿藏,储量达5000万吨以上,它将为我国功能性二氧化钛产品的开发提供更有利的条件。目前,我国纳米二氧化钛的市场价格大致为(7~42)万元/吨,因为晶型、质量和产地不同价格差距较大,国内生产的产品价格为(7~24)万元/吨。

3.2 抗菌净化纳米二氧化钛

纳米二氧化钛的杀菌作用是利用光催化产生的空穴和形成于表面的活性氧类与细菌细胞或细胞内的组成成分进行生化反应,使细菌头单元失活而导致细胞死亡,并且能使细菌死亡后产生的内毒素分解。研究表明:将二氧化钛涂覆在陶瓷、玻璃表面,经室内荧光灯照射

1 小时后可将其表面 99% 的大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌等杀死。

目前国外新型纳米二氧化钛抗菌剂的开发技术进展较快,已经形成系列化产品。日本在二氧化钛光催化抗菌材料研究与应用起步较早,日本东陶等多家公司开发的光催化二氧化钛抗菌瓷砖和卫生洁具已经大量投放市场。抗菌型纳米二氧化钛生态陶瓷亦称绿色陶瓷,它无毒、无味、无刺激性、热稳定性和耐热性好。这种光催化瓷砖具有分解油污、杀菌灭菌等功能,可以用于厨房、卫生间的墙面。日本食品分析中心的测试结果表明,抗菌性陶瓷制品上的细菌生存数还不到普通陶瓷制品的 1%。抗菌涂料是利用了纳米二氧化钛在光催化作用下具有分解病原菌和毒素的功能,作为一种新型助剂应用于杀菌涂料中,赋予了制品持久、长效的抗菌、杀菌能力,是受到人们关注的新型功能材料。服用纺织品在人体穿着的过程中,不可避免会沾染汗液、皮脂和其他分泌物,同时也会被环境沾污,细菌等各类微生物就在这些纺织品上滋生。纳米二氧化钛抗菌材料在紫外线的照射下,依靠光催化作用,将细菌等有机物氧化成二氧化碳和水,从而实现了抗菌效果。江海风等采用涂层整理的方法,探讨了涂覆二氧化钛织物的抗菌性能,实验表明,整理后织物抗菌性能较强,灭菌率达到 97% 以上。

3.3 行业存在问题

- (1) 敏捷的客户个性需求满足
- (2) 技术创新能力还要进一步提升
- (3) 传统二氧化钛产品附加值低、核心竞争力低

3.4 行业发展趋势

为了更好的实现高附加值功能化,二氧化钛行业需要做出转变,主要趋势有:

创新型的功能型产品的不断推出,如抗菌净化纳米二氧化钛,增加功能性和建筑节能产品,如反射隔热涂料以及环境友好型产品,如高纯二氧化钛等。符合国家的可持续发展战略,顺应时代的要求,大幅度地提高功能性,争取替代国外进口的同行业环保领域的高性能产品。

4 编制依据及参考文献

《抗菌及净化用纳米二氧化钛》编制严格按照国家标准规范性文件的基本要求,在国家现行法律、法规以及行业政策要求的前提下,从规范产品检测方法和生产技术参数的角度,对抗菌净化纳米二氧化钛产品设计做出了详细的规定。

主要编制依据包括:

- GB/T 191—2008 包装储运图示标志
- GB/T 1706-2006 二氧化钛颜料
- GB/T 5211.3 颜料在105℃挥发物的测定
- GB/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 18204.2—2014 公共场所卫生检验方法 第2部分:化学污染物
- GB/T 19077 粒度分析 激光衍射法
- GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积
- GB/T 21866 抗菌涂料(漆膜)抗菌性测定法和抗菌效果
- GB/T 23763 光催化抗菌材料及制品 抗菌性能的评价
- GB 25577-2010 食品安全国家标准 食品添加剂 二氧化钛

GB/T 30793 X-射线衍射法测定二氧化钛颜料中锐钛型与金红石型比率

GB/T 33871 墨粉中总挥发性有机化合物（TVOC）、苯和苯乙烯的测定 热脱附-气相色谱法

HG/T 3852 颜料筛余物测定法

5 研究方法

标准研究采用文献搜集、专家咨询、问卷发放等方法对我国二氧化钛行业的抗菌及净化用纳米二氧化钛进行调研。在此基础上，为研究及评价构建做准备。

(1) 国内外二氧化钛行业政策法规、有关抗菌指标的分析；

(2) 行业调研：对二氧化钛企业进行函调，调查内容主要包括：抗菌指标、净化指标、检测方法、产品质量、市场使用等。

(3) 专家咨询：为了使其不偏离相对应的标准，标准在制定过程中会向行业的技术、应用专家进行咨询；

(4) 广泛征求意见：初稿完成后，为保证标准的合理性、可操作性，选择对二氧化钛企业征求意见，通过对意见的汇总、分析，进行相应的修正。

6 相关内容确定说明

6.1 总体说明

主要内容包括以下几个方面：

- (1) 范围
- (2) 规范性引用文件
- (3) 术语和定义
- (4) 要求
- (5) 试验方法
- (6) 检验规则
- (7) 标志、包装、运输、贮存
- (8) 附录 A（规范性附录）

6.2 适用范围

本标准规定抗菌及净化用纳米二氧化钛的术语和定义、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于在紫外光照激发下实现二氧化钛粉体的抗菌和净化功能，产品可以用于涂料、陶瓷、玻璃、织物、塑料等材质中，主要用于居室和公共场所的抗菌净化。

6.3 技术要求

表 1 基本性能

项目		技术指标
外观		白色粉末
TiO ₂ 含量/%	≥	92
TiO ₂ 中锐钛型的含量/%	≥	99
平均粒径/nm	≤	100
比表面积/（m ² /g）	≥	80

105℃挥发物/%	≤	0.5
筛余物（45μm）/%	≤	0.01
铅（Pb）含量/（mg/kg）	≤	10

表 2 抗菌性能

项目		技术指标
抗菌率/%	大肠埃希氏菌	≥ 90
	金黄色葡萄球菌	≥ 90
抗菌耐久性/%		≥ 85

表 3 净化性能

项目		技术指标
甲醛去除率/%	≥	90
TVOC去除率/%	≥	90

6.4 关于“附录 A 资料性附录”的说明

附录 A 中给出了用于测定纳米二氧化钛净化性能的试验方法。

7 标准实施的可行性分析

《抗菌净化纳米二氧化钛》是在系统调研和反复论证的基础上完成的。不仅汲取了发达国家的成熟经验，还紧密结合了国内现状与发展需求。技术要求设置合理、实践可行。内容侧重以产品技术指标要求为指导，以规范抗菌净化纳米二氧化钛的检测方法为目标，针对市场应用需求，制定相关评价技术标准；以提高抗菌净化纳米二氧化钛产品评价的科学性、客观性和可操作性，确保抗菌净化纳米二氧化钛产品的质量安全性和生态友好性，促进产品的规模化推广。