



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS

**SAVAIME NUSIVALANČIŲ IR ORĄ VALANČIŲ  
STATYBINIŲ MEDŽIAGŲ TYRIMAS, VEIKIANT UV**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Ričardas Gasevičius**  
Projekto autorius

**Doc. dr. Algirdas Augonis**  
Vadovas

---

**Kaunas, 2020**



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS

**SAVAIME NUSIVALANČIŲ IR ORĄ VALANČIŲ  
STATYBINIŲ MEDŽIAGŲ TYRIMAS, VEIKIANT UV**

Baigiamasis magistro projektas  
Statybos inžinerija (kodas 6211EX008)

---

**Ričardas Gasevičius**  
Projekto autorius

**Doc. dr. Algirdas Augonis**  
Vadovas

**Prof. dr. Danutė Vaičiukynienė**  
Recenzentė

---

**Kaunas, 2020**



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

**STATYBOS IR ARCHITEKTŪROS FAKULTETAS**

Ričardas Gasevičius

**SAVAIME NUSIVALANČIŲ IR ORĄ VALANČIŲ  
STATYBINIŲ MEDŽIAGŲ TYRIMAS, VEIKIANT UV**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Ričardo Gasevičiaus, baigiamasis projektas tema „Savaime nusivalančių ir orą valančių statybinių medžiagų tyrimas, veikiant UV“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

Gasevičiaus, Ričardo. Savaimė nusivalančių ir orą valančių statybinių medžiagų tyrimas, veikiant UV. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Algirdas Augonis; Kauno technologijos universitetas, statybos ir architektūros fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, statybinių konstrukcijų ir gaminių inžinerija.

Reikšminiai žodžiai:  $\text{TiO}_2$ , titano dioksidas, UV spinduliai, savaiminis nusivalymas, oro valymas.

Kaunas, 2020. 51 p.

## **Santrauka**

Šio magistro baigiamojo darbo tikslas yra nustatyti savaimė nusivalančių ir orą valančių statybinių medžiagų savybes, veikiant jas UV spinduliais. Darbas susideda iš trijų pagrindinių dalių: literatūros analizės,  $\text{TiO}_2$  tyrimo metodikos ir rezultatų apibendrinimo.

Pirmojoje darbo dalyje yra pateikiami skirtingi  $\text{TiO}_2$  susidarymo ir veikimo principai, jo panaudojimo galimybės bei naudingos savybės, priklausomai nuo tipo. Taip pat analizuojant mokslines publikacijas aprašytas  $\text{TiO}_2$  savaiminio nusivalymo ir oro valymo efekto poveikis veikiant UV spinduliams, skirtinguose bandiniuose ir paviršiuose.

Antrojoje dalyje yra pateikiama savaimė nusivalančių ir orą valančių statybinių medžiagų tyrimo metodika. Eksperimentų aprašyme nurodomi prietaisai ir bandymų priemonės, naudojamos tyrimams atlikti, pateikiama atlikimo eiga, kuria buvo atliekami bandymai norint nustatyti medžiagų savybes bei pateikiamos formulės rezultatams skaičiuoti.

Trečiojoje magistro baigiamojoje darbo dalyje pateikiami atliktų tyrimų rezultatai ir jų aptarimas. Analizuojami rezultatai, sudaromi grafikai ir kreivės, kurios naudojamos palyginti skirtingų bandinių savybės. Taip pat analizuojami skirtumai tarp bandinių, kurie buvo tiriami laboratorijoje ir kurie buvo tiriami natūraliomis lauko sąlygomis.

Apibendrinant magistrinį darbą suformuluotos 7 išvados.

Darbo apimtis be priedų – 48 psl., kuriuose pateikta 51 paveikslai, 13 lentelių ir 21 literatūros šaltiniai.

Gasevičius Ričardas. Self-cleaning and Air-cleaning Construction Material Analysis, Under UV. Master's Final / supervisor assoc. dr. Algirdas Augonis; Faculty of civil engineering and architecture, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering science, Structural and Building Products Engineering.

Keywords: TiO<sub>2</sub>, titanium dioxide, UV radiation, self-cleaning, air-cleaning.

Kaunas, 2020. 51 p.

## **Summary**

The aim of master's thesis is to determine self-cleaning and air cleaning construction material analysis acting them under UV light. Master's thesis consists of three main parts: literature review, TiO<sub>2</sub> study methods and geraldization of results.

In the first part different principles of TiO<sub>2</sub> formation and operation are given, possibilities of its application and useful properties depending on type are presented. Analyzing scientific publications also described the effect of TiO<sub>2</sub> self-cleaning and air-cleaning effect on different specimens and surfaces under UV light.

In the second part self-cleaning and air cleaning construction material analysis methods are presented. In the description of the experiments the instruments and testing tools are indicated for testings that were done, the course of testing that has been conducted were given to determine the properties of the materials, and needed equations to calculate results are given.

In the third part of master's thesis the results of the research are presented. Results are analyzed to create graphs and curves that are used to compare the properties of the different samples. Differences between samples tested in the laboratory and under field conditions are also analyzed.

By summarizing master's thesis 7 main conclusions are given.

Thesis consist of 48 pages of text, 51 figures, 13 tables and 21 references.

## Turinys

<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>7</b>
<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>11</b>
<b>1. Literatūros duomenų analizė.....</b>	<b>13</b>
1.1. TiO <sub>2</sub> savaiminio nusivalymo veikimo principas .....	13
1.2. TiO <sub>2</sub> panaudojimas dažuose .....	14
1.3. Medžiagų dengimas tiesiogiai užtepant TiO <sub>2</sub> sluoksnį .....	15
1.4. Medžiagų dengimas naudojant Sol-Gel metodą.....	15
1.5. TiO <sub>2</sub> panaudojimas medžiagai suteikiant nerasojo savybes.....	17
1.6. TiO <sub>2</sub> panaudojimas medžiagų mišiniuose .....	17
1.7. TiO <sub>2</sub> panaudojimas NO <sub>x</sub> šalinimui .....	18
<b>2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika .....</b>	<b>20</b>
2.1. Naudotos medžiagos ir mišinių su TiO <sub>2</sub> sudėtys .....	20
2.1.1. TiO <sub>2</sub> panaudojimas fasadiniuose dažuose .....	20
2.1.2. TiO <sub>2</sub> panaudojimas su silano-siloksanu.....	21
2.1.3. TiO <sub>2</sub> panaudojimas su skystu stiklu .....	22
2.1.4. TiO <sub>2</sub> panaudojimas su kelio ženklavimo dažais.....	23
2.1.5. TiO <sub>2</sub> panaudojimas keraminių plytelių glazūroje.....	23
2.2. <b>Tyrimų metodika .....</b>	<b>25</b>
2.2.1. Spalvos kinetikos tyrimas, veikiant UV .....	26
2.2.2. Vandens lašo nubėgimo nuo paviršiaus kampo tyrimas.....	26
2.2.3. Vandens lašo įgeriamumo tyrimas bandiniams, dengtiems TiO <sub>2</sub> dangoms .....	27
2.2.4. Paviršiaus savaiminio nusivalymo tyrimas .....	27
2.2.5. NO <sub>x</sub> dalelių koncentracijos mažinimo tyrimas.....	28
2.2.6. Anti-rasojo savybės tyrimas .....	30
2.2.7. TiO <sub>2</sub> dalelių išgavimo tyrimas.....	30
<b>3. Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>31</b>
3.1. Spalvos kinetika.....	31
3.2. Vandens lašo nubėgimo kampo nuo paviršiaus nustatymas.....	32
3.3. Vandens lašo įgeriamumo nustatymas .....	36
3.4. Savaiminio nusivalymo bandymai .....	38
3.5. NO <sub>2</sub> dujų koncentracijos mažinimo nustatymas.....	42
3.6. Anti-rasojo savybės nustatymas .....	44
3.7. TiO <sub>2</sub> dalelių išgavimas .....	44
<b>Išvados .....</b>	<b>46</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>47</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>49</b>
1 priedas. Vandens įgeriamumo matavimo duomenys.....	49
2 priedas. Vandens nubėgimo kampo matavimo duomenys .....	50

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Fotokatalizės veikimo mechanizmas.....	13
<b>2 pav.</b> Fotokatalizės veikimo etapai .....	13
<b>3 pav.</b> TiO <sub>2</sub> panaudojimas pasaulinėje rinkoje .....	14
<b>4 pav.</b> Dažų senėjimas. Kairėje dažai su TiO <sub>2</sub> dalelėmis, dešinėje be .....	14
<b>5 pav.</b> TiO <sub>2</sub> emulsijos purškimas .....	15
<b>6 pav.</b> „Lotoso efektas“ .....	15
<b>7 pav.</b> Schematinės Sol-Gel panaudojimo galimybės .....	16
<b>8 pav.</b> Lašo kontakto kampo pakitimo pavyzdys .....	16
<b>9 pav.</b> Anti-rasojimo pavyzdžiai .....	17
<b>10 pav.</b> Anti-rasojimo plėvelė .....	17
<b>11 pav.</b> Super drėkimo plėvelė.....	17
<b>12 pav.</b> 9% mikro-TiO <sub>2</sub> dėmės skaidymas, kas 24 val. ....	18
<b>13 pav.</b> 3% nano-TiO <sub>2</sub> dėmės skaidymas, kas 24 val. ....	18
<b>14 pav.</b> Laboratorijos įrengimo schema patikrinti NO <sub>x</sub> valymo tyrimui.....	19
<b>15 pav.</b> Fasadinių dažų bandiniai .....	21
<b>16 pav.</b> Silano-siloksano dangomis padengti bandiniai .....	21
<b>17 pav.</b> Skysto stiklo bandiniai ant stiklinių paviršių .....	22
<b>18 pav.</b> Kelio ženklavimo dažais padengti bandiniai .....	23
<b>19 pav.</b> Skysto stiklo bandiniai su silano-siloksanu ant cementinio paviršiaus.....	24
<b>20 pav.</b> Skysto stiklo bandiniai ant cementinio paviršiaus .....	24
<b>21 pav.</b> Keraminių plytelių glazūros bandiniai .....	24
<b>22 pav.</b> Bandinio vertimas vandens kampui nustatyti.....	26
<b>23 pav.</b> NCS Colour Scan 2.0 prietaisas .....	26
<b>24 pav.</b> Vandens lašas, kai vandens paviršiaus įtempimas sumažėja .....	27
<b>25 pav.</b> Vandens lašas ant bandinio TiO <sub>2</sub> paviršiaus .....	27
<b>26 pav.</b> Cheminių indikatorių išdėstymo schema .....	27
<b>27 pav.</b> Organinių dėmių išdėstymo schema.....	28
<b>28 pav.</b> Žolės ir gumos dėmių išdėstymo schema.....	28
<b>29 pav.</b> MX6 iBrid® dujų matavimo įrenginys .....	29
<b>30 pav.</b> Bandymo dujų kamera.....	29
<b>31 pav.</b> Vandens lašo nubėgimo kampo pokytis su silano-siloksano danga.....	32
<b>32 pav.</b> Vandens lašo nubėgimo kampo kreivės su silano-siloksano danga .....	33
<b>33 pav.</b> Vandens lašo nubėgimo kampo kreivės nuo bandinių paviršiaus su fasadinių dažų danga. 34	
<b>34 pav.</b> Vandens lašo nubėgimo kampas nuo bandinių su fasadinių dažų danga.....	35
<b>35 pav.</b> Vandens lašo nubėgimo kampas nuo bandinių su kelio ženklavimo dažų danga.....	35
<b>36 pav.</b> Vandens lašo nubėgimo kampas nuo stiklinių bandinių .....	36
<b>37 pav.</b> Vandens lašo įgeriamumo matavimo duomenys silano-siloksano bandiniams .....	37
<b>38 pav.</b> Vandens lašo įgeriamumo matavimo duomenys cementinių plytelių bandiniams .....	38
<b>39 pav.</b> Silano-siloksano bandiniai, užtepti cheminiais indikatoriais .....	39
<b>40 pav.</b> Fasadinių dažų bandiniai, užtepti organinės kilmės dėmėmis .....	39
<b>41 pav.</b> Kelio ženklavimo dažų bandiniai, užtrinti žolės ir gumos dėmėmis ir po 10 d.....	39
<b>42 pav.</b> Cheminių dėmių nusivalymo laikas (dienomis) po UV poveikio .....	40
<b>43 pav.</b> Organinių dėmių nusivalymo laikas (dienomis) po UV poveikio.....	40
<b>44 pav.</b> Žolės ir gumos dėmių nusivalymo laikas (dienomis) po UV poveikio .....	41

<b>45 pav.</b> NO <sub>2</sub> dujų koncentracijos kitimo kreivės veikiant UV .....	42
<b>46 pav.</b> NO <sub>2</sub> dujų koncentracijos kitimo kreivės su kelio ženklavimo dažais .....	43
<b>47 pav.</b> NO <sub>2</sub> dujų koncentracijos kitimo kreivės su fasadiniais dažais .....	43
<b>48 pav.</b> Milteliai, susidarę bandinį kaitinant kaitinimo krosnyje .....	45
<b>49 pav.</b> Milteliai, susidarę bandinį kaitinant mikrobangų krosnelėje .....	45
<b>50 pav.</b> Ištirpinto Ti tirpalas supiltas į autoklavą kaitinimui.....	45
<b>51 pav.</b> Autoklavas kaitinimo krosnyje.....	45



## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Fasadinių bandinių mišinių sudėtys .....	20
<b>2 lentelė.</b> Silano-siloksano skystos dangos mišinių sudėtis .....	21
<b>3 lentelė.</b> Skysto stiklo bandinių mišinių sudėtys, užteptos ant stiklinių paviršių .....	22
<b>4 lentelė.</b> Skysto stiklo bandinių mišinio sudėtys, užteptos ant cementinių paviršių .....	22
<b>5 lentelė.</b> Kelio ženklavimo dažų mišinių sudėtis.....	23
<b>6 lentelė.</b> Keraminių plytelių glazūros mišinių sudėtys .....	24
<b>7 lentelė.</b> Cheminių indikatorių sąrašas ir žymėjimas.....	27
<b>8 lentelė.</b> Organinių dėmių sąrašas ir žymėjimas.....	28
<b>9 lentelė.</b> Žolės ir gumos dėmės ir jų žymėjimas .....	28
<b>10 lentelė.</b> Medžiagų kiekiai, reikalingi TiO <sub>2</sub> dalelių išgavimui .....	30
<b>11 lentelė.</b> Spalvos kodų lentelė.....	31
<b>12 lentelė.</b> Vandens lašo įgeriamumo laikas bandiniuose su silano-siloksano danga .....	37
<b>13 lentelė.</b> Stiklinių bandinių rasojimo rezultatai .....	44

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

TiO<sub>2</sub> – titano dioksidas;

UV – ultravioletiniai spinduliai;

PCO – fotokalistinės oksidacijos;

CO<sub>2</sub> – anglies dioksidas;

NO<sub>x</sub> – azoto oksidai;

OH – hidroksidas;

O<sub>2</sub> – deguonis;

Cu – varis;

HNO<sub>3</sub> – azoto rūgštis;

NO<sub>3</sub> – azoto nitratas;

NO<sub>2</sub> – azoto dioksidas;

NO – azoto monoksidas;

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – vandenilio peroksidas;

NH<sub>3</sub> – amoniakas;

Ppm – (milijoninės dalys) matavimo vienetas. Naudojamas nurodyti priemaišų (tirpinių) milijonines masės dalis;

### Terminai:

Anti-fog – anti-rasojimo savybė;

Superwetting – super drėkstantis;

Sweating – (iš angl. kalbos prakaitavimas) medžiagos savybė momentiška suformuoti lašus ant medžiagos paviršiaus;

Hidrofobizatorius – medžiaga padidinanti atsparumą vandeniui;

Hidrofobinis paviršius – vandenį atstumiantis paviršius, kuris turi mažą paviršiaus energijos kiekį, kuris yra atsparus sudrėkimui;

Hidrofilinis paviršius – paviršius turintis didelį paviršiaus energijos kiekį, kuris pritraukia vandenį ir yra neatsparus sudrėkimui;

Nano-dalelės – mikroskopinė dalelė, kurios dydis mažesnis nei 100 nm.

Mikro-dalelės – mikroskopinė dalelė, kurios dydis yra tarp 1 μm ir 1000 μm.

## Ivadas

### Temos aktualumas

Pasaulis nepaliaujamai auga, o kartu su juo auga ir žmonių populiacija. Šiomis dienomis didėja poreikis elektros ir šilumos energijai, daugėja automobilių skaičius gatvėse. Proporcingai aplink mus auga ir teršalų kiekis, kuris teršia orą, vandenį, žmonių sveikatą. Mūsų žemę saugantis ozono sluoksnis po truputį yra dėl mūsų daromos kasdienės žalos. Per ozono skylės į žemę prasiskverbia vis didesnis kiekis kosmoso radiacijos ir pavojingų UV spindulių, kurie daro žalą ne tik žmonių sveikatai, bet ir augalams bei pastatams. Norint sustabdyti žalos augimą reikia pradėti mažinti ne tik pačius teršalus mūsų aplinkoje, bet ir teršalų šaltinius. Dabar matome vis daugiau statomų atsinaujinančių energijos šaltinių, kurie turėtų mažinti teršalus, išskiriamus gaminant energiją šiluminėse ir atominėse elektrinėse. Rinkoje pasirodo vis daugiau skirtingų rūšių elektromobilių, kurie turėtų pakeisti mums gerai žinomus benzininius ir dyzelinius automobilius. Naujai statomų pastatų fasadai sensta vis greičiau dėl temperatūrų kaitos ir drėgmės, dėl didelio CO<sub>2</sub> kiekio aplinkoje ir dėl didelės UV spinduliuotės, kurią jie sugeria, taip pat jie apsineša dulkėmis ir kitomis organinės kilmės atliekomis, kurios sklinda oru didelio intensyvumo vietose. Norint pradėti efektyvinti tai, kas padaryta, reikia ne tik keisti senus automobilius naujais ar statyti vis daugiau atsinaujinančių energijos šaltinių, bet ir kartu pradėti valyti tai, ką turime – mūsų aplinką. Darbe numatoma išnagrinėti titano dioksido (toliau – TiO<sub>2</sub>) nano dalelių panaudojimo galimybes, norint prailginti pastatų fasadų ir stogų gyvavimo trukmę, taip pat oro valymo savybes nuo išmetamųjų azoto oksidų (toliau – NO<sub>x</sub>) dalelių, panaudojant TiO<sub>2</sub> mišinius kelio dangoje.

### Darbo tikslas

Išnagrinėti TiO<sub>2</sub> panaudojimo galimybes, siekiant įvertinti medžiagos savybę ir savaime nuvalyti organinės kilmės dėmes ir NO<sub>2</sub> dujas veikiant UV spinduliams.

### Uždaviniai

1. Naudojant TiO<sub>2</sub> nano-daleles ir mikro-daleles bandiniuose, bei išgauti savaime nusivalančią medžiagos paviršiaus savybę.
2. Rasti optimaliausią TiO<sub>2</sub> koncentraciją ir dalelių dydį skirtingose bandinio dangose.
3. Palyginti TiO<sub>2</sub> nano-dalelių ir mikro-dalelių efektyvumą (lašo susidarymo kampą, lašo nubėgimo kampą, dėmių nusivalymo trukmę, savaime nusivalančio sluoksnio gyvavimo laiką ir NO<sub>x</sub> dalelių koncentracijos mažinimą) veikiant UV spinduliais.
4. Palyginti dangos spalvų pokyčius prieš ir po sluoksnio aktyvavimo UV spinduliais.
5. Patikrinti NO<sub>2</sub> dujų koncentracijos mažinimo efektyvumą TiO<sub>2</sub> modifikuotose dangose veikiant UV spinduliams.

### Mokslinis naujumas

Tyrimai su TiO<sub>2</sub> Lietuvoje pradėti visai neseniai – tai yra pakankamai nauja medžiaga, su kuria mūsų šalyje atliekami įvairūs bandymai. Siekiant įdiegti savaime nusivalančius paviršius, reikia surinkti kuo daugiau skirtingų tyrimų duomenų. Norint surasti tinkamiausią ir efektyviausią savaime nusivalančio paviršiaus sudėtį bei geriausią paviršių, reikia atlikti eksperimentinius tyrimus, kuriais būtų patikrintos paviršiaus fizikinės mechaninės ir kitos savybės.

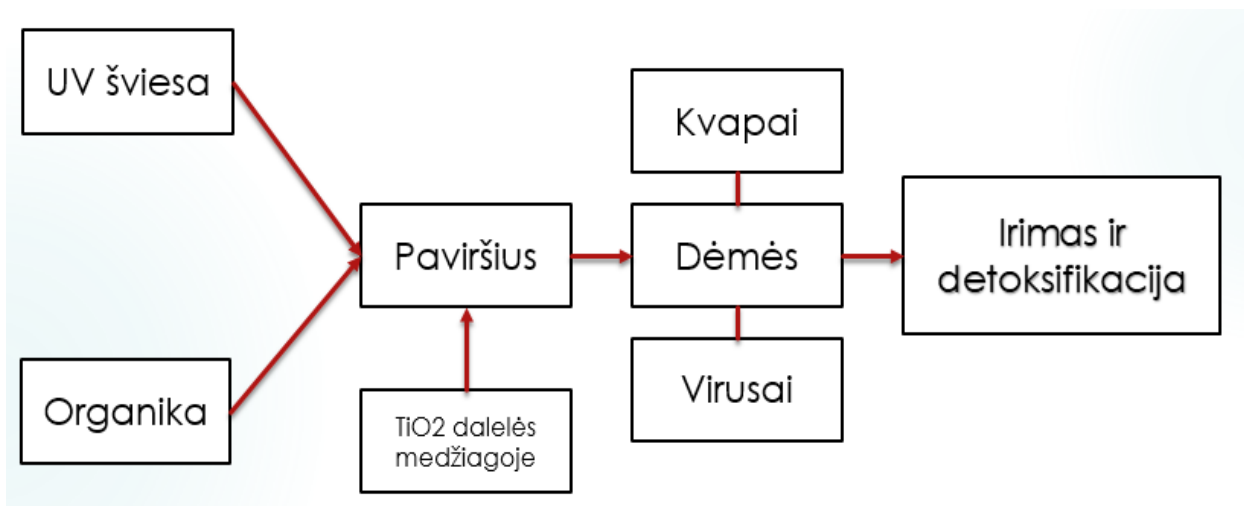
## **Praktinė vertė**

Darbe atliekant įvairius eksperimentus buvo bandoma sukurti savaime nusivalantį ir orą valantį paviršių, kuris turėtų TiO<sub>2</sub> daleles. Analizuotos skirtingos dangos ant skirtingų paviršių realiomis laboratorijos ir lauko sąlygomis, kas leido surinkti duomenis apie aktyvaus veikiančio paviršiaus trukmę. Tyrimo rezultatai įrodė, kad tiek TiO<sub>2</sub> nano-dalelės tiek mikro-dalelės naudojant optimalius jų kiekius, leidžia sukurti efektyvų savaime nusivalantį paviršių, kurį galima pritaikyti urbanistinėje aplinkoje.

## 1. Literatūros duomenų analizė

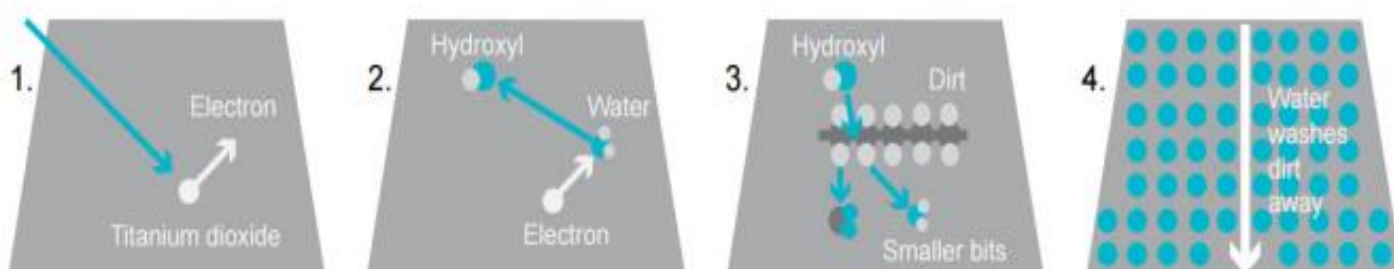
### 1.1. $\text{TiO}_2$ savaiminio nusivalymo veikimo principas

Fotokatalizėje saulės arba fluorescencinės lempos skleidžiama šviesa aktyvuoja  $\text{TiO}_2$  ir pradeda organikos skaidymą ant medžiagos paviršiaus. Pašalinių medžiagų, tokių, kaip: kvapai, virusai ir dėmės skaidymas būna tęsiamas nuolatos, tol, kol medžiagos tampa nekenksmingos. [11]



1 pav. Fotokatalizės veikimo mechanizmas

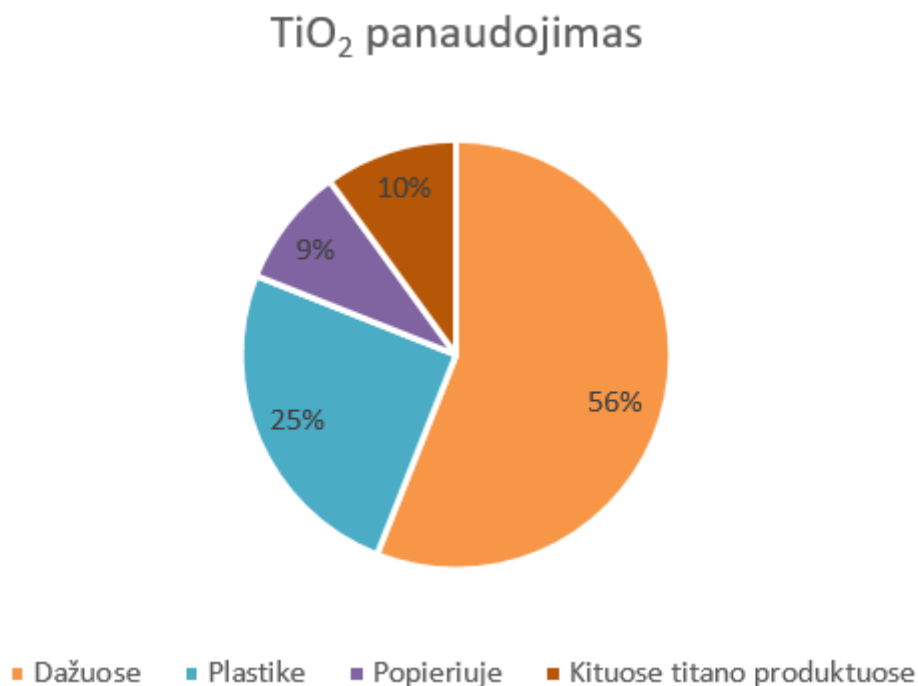
Fotokatalizės reakcija prasideda, kai paviršius absorbuoja fotoną, kuris savyje turi  $\text{TiO}_2$  dalelių, tuomet laisvieji elektronai būna paleisti iš medžiagos. Paleisti laisvieji elektronai jungiasi su deguonių ( $\text{O}_2$ ) ir sukuria super deguonies anijonus (ang. super oxide anion). Tuo pačiu metu paviršius, turintis  $\text{TiO}_2$ , tampa teigiamai įkrautas ir priima elektronus iš drėgmės ore ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Drėgmė, kuri prarado elektronus, tampa hidroksilio radikalais (ang. hydroxy radical). Super deguonies anijonas ir hidroksilio radikalas yra labai nestabilios medžiagos, bet jos turi savybę prisilietusios prie organinės kilmės medžiagų jungtis su jomis ir pradėti organinių medžiagų skaidymą, tuo pačiu išskirdamos anglies dioksidą ( $\text{CO}_2$ ) ir vandenį ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Tokiu būdu išskaidomi tepalai, bakterijos, kenksmingos dujos ( $\text{NO}_x$ ), grybeliai ir įvairūs kvapai. [4][11]



2 pav. Fotokatalizės veikimo etapai: 1. Fotonų absorbcija ir elektrono išstūmimas. 2. Iš drėgmės priimami elektronai sukuria hidroksilio radikalus. 3. Organikos skaidymas ir vandens bei  $\text{CO}_2$  išsiskyrimas. 4. Likusios organikos nuplovimas lietaus vandeniu [4]

## 1.2. TiO<sub>2</sub> panaudojimas dažuose

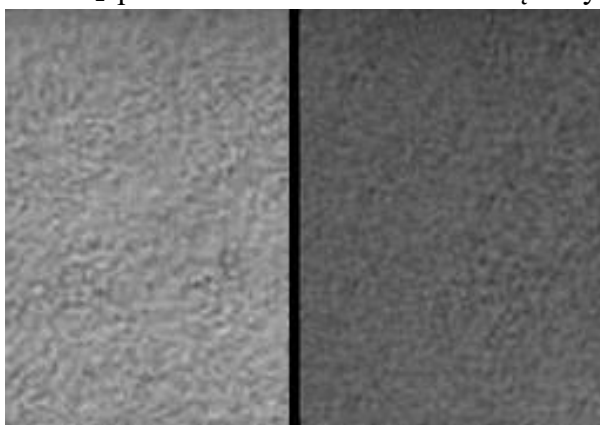
Indijoje atliktais tyrimais nustatyta, kad didžiausias TiO<sub>2</sub> kiekis, parduodamas pasaulyje, yra nukreiptas į dažų rinką. (3 pav.) TiO<sub>2</sub> dalelės dažuose veikia kaip pigmentas, padėdamas išgauti baltesnę spalvą (jis veikia kaip baltos spalvos pigmentas), taip pat jis tinkamas naudoti ir norint išgauti neonines ryškias spalvas. TiO<sub>2</sub> kristalas turi didesnę šviesos lūžio kampą negu deimantas, tokių medžiagų pasaulyje nėra daug. Viena iš panašių medžiagų yra HgS (gyvsidabrio sulfidas), kuri istoriškai buvo naudojama norint išgauti raudoną pigmentą. [17][18]



3 pav. TiO<sub>2</sub> panaudojimas pasaulinėje rinkoje

TiO<sub>2</sub> panaudojimas dažuose yra plačiai paplitęs Kinijoje. Dažų kompanijos yra skatinamos gaminti vis daugiau ir daugiau dažų, kurie turėtų savaime nusivalančių paviršių savybes. Metinė apimtis dažams, kurie turi TiO<sub>2</sub>, negali būti mažesnė negu 90% visų įmonės pagamintų dažų. [4] Dažų panaudojimas yra vienas iš sprendinių, kaip panaudoti TiO<sub>2</sub> kaip apsauginį sluoksnį konstrukcijoms ir kovoti su pavojingais aplinkos teršalais. [9]

TiO<sub>2</sub> puikiai žinomas dėl baltinančių savybių, bet, nepaisant to, jis turi savybę sustiprinti dažų

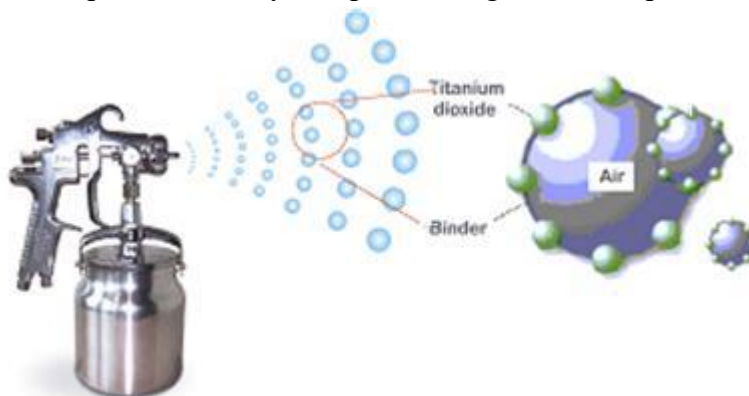


sluoksnio tvirtumą ant užnešto paviršiaus. Taip pat jis daro teigiamą įtaką apsaugant paviršių nuo tiesioginių UV spindulių, kadangi turi savybę sugerti UV šviesos energiją, o kitą dalį UV šviesos atspindėti į aplinką. TiO<sub>2</sub> sustiprintas dažų sluoksnis išlieka nepakeitęs spalvos keletą metų ilgiau, lyginant su dažų sluoksniu, kuris neturi TiO<sub>2</sub> priedo. [19] (4 pav.)

4 pav. Dažų senėjimas. Kairėje dažai su TiO<sub>2</sub> dalelėmis, dešinėje be

### 1.3. Medžiagų dengimas tiesiogiai užtepant TiO<sub>2</sub> sluoksnį

Užtepant TiO<sub>2</sub> emulsijos (5 pav.) ant medžiagos yra kitas pigus ir greitas būdas paviršiams suteikti savaime nusivalančių ir orą valančių savybių, tačiau iškyla problema, kad po apačia esantis sluoksnis, pavyzdžiui, dažai, gali būti pradėtas skaidyti kaip ir kita organika, kuri pateks ant paviršiaus. [9]



5 pav. TiO<sub>2</sub> emulsijos purškimas

Norint išvengti šios problemos atrastas būdas, kad prieš padengiant paviršių TiO<sub>2</sub>, reikia paviršių paruošti ir padengti cinko oksidu (toliau ZnO) arba silicio oksidu (toliau SiO<sub>2</sub>). [12] Atliekant eksperimentus buvo pastebėta, kad dažų sluoksnis, esantis po apačia, būna apsaugomas daug geriau nuo UV ir drėgmės, kai būna panaudojamas papildomas SiO<sub>2</sub> arba ZnO sluoksnis. [9] Kadangi TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> arba TiO<sub>2</sub>/ZnO užnešami sluoksniai būna skaidrūs, jie apsaugo po apačia esančius dažus ir neleidžia jiems senti, taip ilgiau išlaikant jų spalvas. [4] Užnešant TiO<sub>2</sub> ant medžiagos ir medžiagai sureagavus su UV spinduliais, ji pradeda suteikinti paviršiui hidrofobinių savybių ir taip medžiagos, esančios po denginiu, nebegauna drėgmės, nes paviršiui būna suteiktas „lotuso efektas“ (6 pav.), kuris atstumia visa vandenį. [2]



6 pav. „Lotoso efektas“

### 1.4. Medžiagų dengimas naudojant Sol-Gel metoda

Naudojant Sol-Gel metoda, pirmiausia reikia išgauti Sol-Gel tirpalą, kurį vėliau turime užnešti ant paviršiaus. Principas panašus į tiesioginio užnešimo metoda, tiesiog dengimas vyksta ne TiO<sub>2</sub> nano dalelių emulsija, o medžiaga būna padengiama išgautu zoliu. Vėliau susidaręs gelis yra porėta

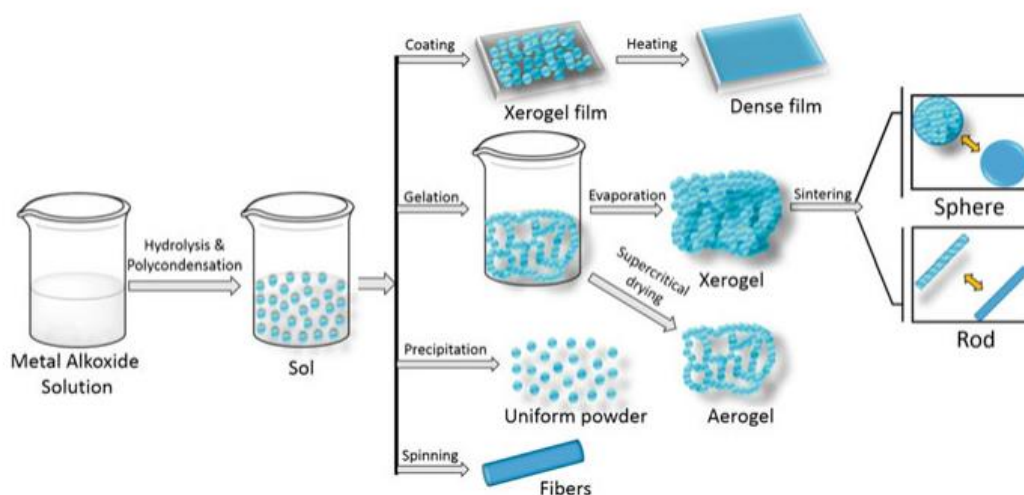
permatoma medžiaga, kadangi ji sudaryta iš mažų dalelių. Gelis būna pusiau kieta medžiaga skystyje, kuris susidaro reakcijų metu. Vykstant stingimui užmaišytas kiekis medžiagos iš lėto virsta į vientisą medžiagą – gelį, kuris turi šiek tiek elastiškumo. Gelyje esančios dalelės gali būti amorfinės, kristalinės, kietos ir makromolekulinės. [14]

Sol-Gel panaudojimo galimybės yra labai plačios, taip pat jo užnešimui yra keletas skirtingų variantų (7 pav.) Sol-Gel užnešimo būdai, kuriuos naudosime, bus medžiagos dengimas geliu ir medžiagos įmerkimas į gelį.

Dengimas – medžiaga būna padengiama (nutepama)  $TiO_2$  geliu, toliau bandinys nešamas į kaitinimo krosnelę, būdamas tinkamoje temperatūroje gelis suformuoja didelio tankio plėvelę ant bandinio, kuri turi turėti savaime nusivalančios ir orą valančios medžiagos savybes.

Įmerkimas – medžiaga yra įmerkiama į indą su jame esančiu geliu ir palaikoma inde, kol pradeda vykti medžiagos sukibimas su geliu. Vėliau bandinys būna ištraukiamas ir paliekamas, kad nugaruotų laisvasis skystis, kuris liko ant bandinio paviršiaus. Toliau medžiaga pakaitinama ir sudaro vientisą didelio tankio plėvelę, kuri taip pat turi savaiminio nusivalymo savybes. [1] [6] [9]

Sol-Gel tipas taip pat tinkamas stiklams dengti ir jiems suteikti savaiminio nusivalymo savybes.



7 pav. Schematinės Sol-Gel panaudojimo galimybės [6]

Padengtas stiklas skaido organines atliekas, patekusias ant jo paviršiaus. [6] Kadangi stiklas būna dengtas  $TiO_2$  geliu, kontakto kampas tarp stiklo, dengto  $TiO_2$ , ir vandens, patekusio ant jo, yra didesnis negu  $90^\circ$  (hidrofobinės medžiagos visada turi kontakto kampą, didesnę už  $90^\circ$  (jeigu kampas didesnis už  $150^\circ$ , jos vadinamos super-hidrofobinėmis)), todėl patekęs ant paviršiaus vanduo neprikimba prie paviršiaus ir lengvai nubėga, taip nusinešdamas visus nešvarumus. [2]

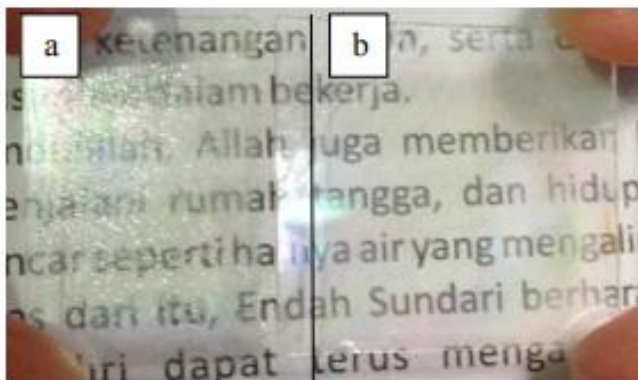


8 pav. Lašo kontakto kampo pakeitimo pavyzdys: užtepus a) 1 sluoksnį b) 2 sluoksnius c) 3 sluoksnius



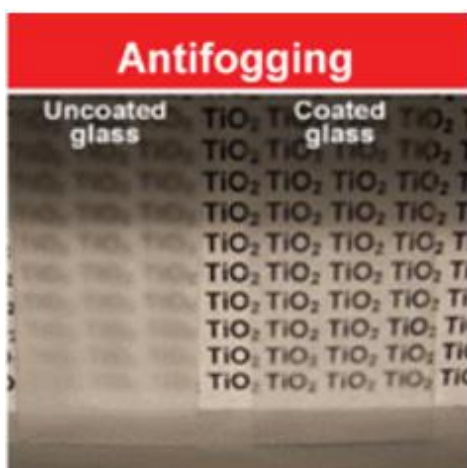
## 1.5. TiO<sub>2</sub> panaudojimas medžiagai suteikiant nerasojimo savybes.

Atliekant tyrimus buvo pastebėta, kad stiklui taip pat papildomai būna suteikiamos nerasojimo savybės (anti-fog) (9 pav.). [6] Nerasojantys paviršiai yra labai naudingi daugelyje sričių, tokių, kaip: automobilių, langų, veidrodžių industrijos. Taip pat tai labai naudinga saulės baterijų gamintojams, kadangi padėtų sumažinti energijos nuostolius. [20]



9 pav. Anti-rasojimo pavyzdžiai: a) stiklas be denginio, b) stiklas, dengtas TiO<sub>2</sub>

Neseniai buvo sukurtas naujas būdas naudojant TiO<sub>2</sub> išgauti ploną plėvelę, kuri net ir neaktyvuota UV spinduliais išlieka turinti anti-rasojimo savybes iki 15 sudrėkimo ir išdžiūvimo ciklų. (10 pav.) Uždėjus plėvelę ant stiklo papildomai buvo pastebėta, kad paviršius tampa super drėgnas (angl. superwettability) (11 pav.) ir taip pagerina matomumą dėl didelio paviršiaus hidrofiliškumo, kuris leidžia vandeniui vienodai pasiskirstyti visame paviršiuje. Be visa to, išgaunama plėvelė yra pakankamai pigi pagaminti ir gali būti plačiai panaudojama. [21]



10 pav. Anti-rasojimo plėvelė



11 pav. Super drėkimo plėvelė

## 1.6. TiO<sub>2</sub> panaudojimas medžiagų mišiniuose

TiO<sub>2</sub> gali būti panaudojamas ne tik denginiuose, jis taip pat gali būti naudojamas ir medžiagose, tokiose, kaip: dažai [9], betonas [16], cementinis skiedinys [16], asfaltas [15] ir t.t., pridėdam TiO<sub>2</sub> į mišyklę.

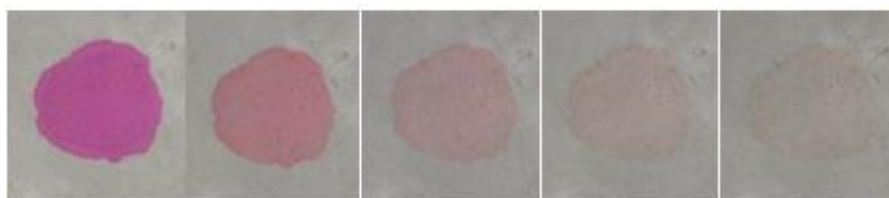
Betonas yra viena svarbiausių šiuolaikinio pasaulio statybinių medžiagų, jis naudojamas namuose, keliuose ir kitur. Deja, bet šiuolaikinis pasaulis turi ir savo teršalų. Aplinkos apsaugos agentūros stebi pačius pavojingiausius teršalus, tokius, kaip: anglies monoksidą ir dioksidą (CO ir CO<sub>2</sub>), sieros

dioksidą ( $\text{SO}_2$ ), kietąsias daleles, kitus nepastovius organinius junginius, azoto oksidus ( $\text{NO}_x$ ) ir šviną (Pb). Išėitis yra pradėti naudoti „išmanųjį“ betoną. „Išmanusis“ betonas sukuriamas maišant betono mišinį ir į jį pridedant papildomų medžiagų, kurios gali skaidyti ir neutralizuoti pavojingus oro teršalus. Viena iš tokių medžiagų yra  $\text{TiO}_2$ , kuri pademonstravo didelį potencialą kovoje su teršalais, kai buvo panaudota betono mišinyje. Taip pat medžiaga buvo fotoaktyvi, kai UV šviesa apšvietė betono paviršių,  $\text{TiO}_2$  pradėdavo veikti kaip katalizatorius ir skaidyti pavojingus teršalus į nepavojingus. [16]

Buvo atliktas tyrimas, kur į betono mišinį papildomai buvo įmaišyta  $\text{TiO}_2$  nano-dalelių ir mikro-dalelių ir lyginamos jų savybės. Gavus rezultatus pastebėta, kad optimaliausias  $\text{TiO}_2$  mikro-dalelių kiekis buvo 9%, kuris pašalino 98,25% (12 pav.) dėmės, o optimaliausias  $\text{TiO}_2$  nano-dalelių kiekis buvo 3%, kuris pašalino 89% dėmės (13 pav.). [16]



**12 pav.** 9% mikro- $\text{TiO}_2$  dėmės skaidymas, kas 24 val.



**13 pav.** 3% nano- $\text{TiO}_2$  dėmės skaidymas, kas 24 val.

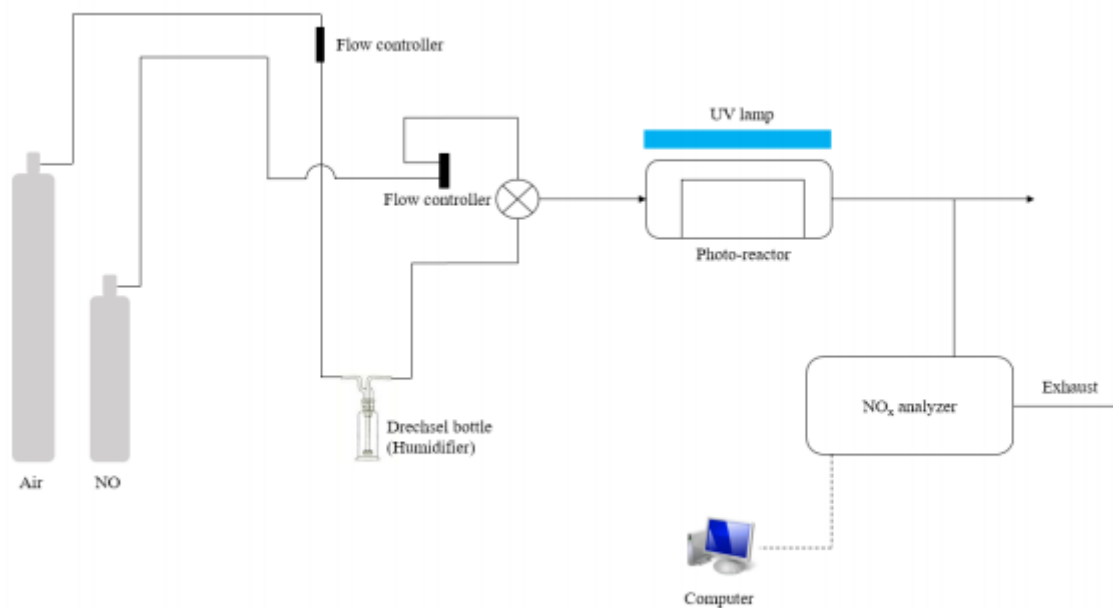
Didžioji dalis pasaulio kelių yra pagaminti iš asfalto ir tik maža dalis jų yra betoniniai. Buvo atlikti tyrimai, maišant 3%, 5% ir 7%  $\text{TiO}_2$  į bendrą asfalto mišinį. Ištyrus  $\text{TiO}_2$  nano dalelių poveikį asfalte, nustatyta, kad priedai neturi jokio blogo poveikio asfaltui, taip pat pastebėta, kad asfalto senėjimo procesas sulėtėjo. [15]

### **1.7. $\text{TiO}_2$ panaudojimas $\text{NO}_x$ šalinimui**

Dėl augančių pavojingų išmetamųjų dujų kiekio pasaulio miestuose yra reikalinga iš atmosferos pradėti valyti teršalus, tokius, kaip: azoto oksidus  $\text{NO}_x$  ir sieros oksidus  $\text{SO}_2$ .

Naudojant  $\text{TiO}_2$  kaip katalizatorių galima pašalinti  $\text{NO}_x$  dujas iš atmosferos.  $\text{TiO}_2$  yra puslaidininkis fotokatalizatorius, kuris turi 3,2 eV. Kai medžiaga būna apšviečiama UV spinduliais, kurių bangos ilgis mažesnis už 380 nm, tuomet valentiniai elektronai pereina į laidininkus elektronus ir taip palieka elektronų skylę, kuri gali atlikinėti įvairias oksidacijos ir redukcijos chemines reakcijas. Tokiu būdu pavojingos  $\text{NO}_x$  dujos būna oksiduojamos į nitratus, kurie vėliau yra lengvai suvartojami augalų. [3] Kasmetinė  $\text{NO}_x$  dujų koncentracija miestuose yra 20-90 ppm ((*angl. parts per million*) dalelių kiekis per milioną), bet kartais gali viršyti ir 100 ppm tose vietose, kur vyksta intensyvus eismas. Fotokatalistinės oksidacijos (toliau – PCO) buvo pasiūlytos kaip geriausias ir efektyviausias būdas kontroliuoti oro kilmės teršalus, tokius, kaip  $\text{NO}_x$ . PCO yra priklausomass nuo fotokatalizės, kuriai pasitelkti reikia UV spindulių iš saulės arba dirbtinių šaltinių.

TiO<sub>2</sub> yra naudojamas labiausiai dėl jo cheminio stabilumo, netoksiškumo ir palyginus mažos kainos. Papildomai TiO<sub>2</sub> nano dalelės suteikia medžiagai daugiau efektyvumo negu standartinė malta medžiaga ir tai padidina jos efektyvumą teršalų skaidyme.[5]



**14 pav.** Laboratorijos įrengimo schema patikrinti NO<sub>x</sub> valymo tyrimui [5]

## 2. Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Buvo tiriami 2 rūšių TiO<sub>2</sub>: nano-dalelės („Degussa P25“) ir mikro-dalelės („Crystal 128“), jie buvo bandomi ant skirtingų dangų ir vertinamos jų savybės. Iš viso buvo pagaminti 55 skirtingi bandiniai su savaime nusivalančia danga. Atlikus testus, tam tikrų bandinių buvo atsisakyta, nes jie netenkino keliamų fizikinių arba mechaninių savybių, galiausiai buvo pasirinktas 21 bandinys. Savaime nusivalantis paviršius buvo bandomas maišant TiO<sub>2</sub> su akrilinais dažais, silano-siloksanu, skystu stiklu, kelio ženklavimo dažais. Taip pat TiO<sub>2</sub> buvo įmaišytas į bandytą sukurti savaime nusivalančią glazūros dangą.

### 2.1. Naudotos medžiagos ir mišinių su TiO<sub>2</sub> sudėtys

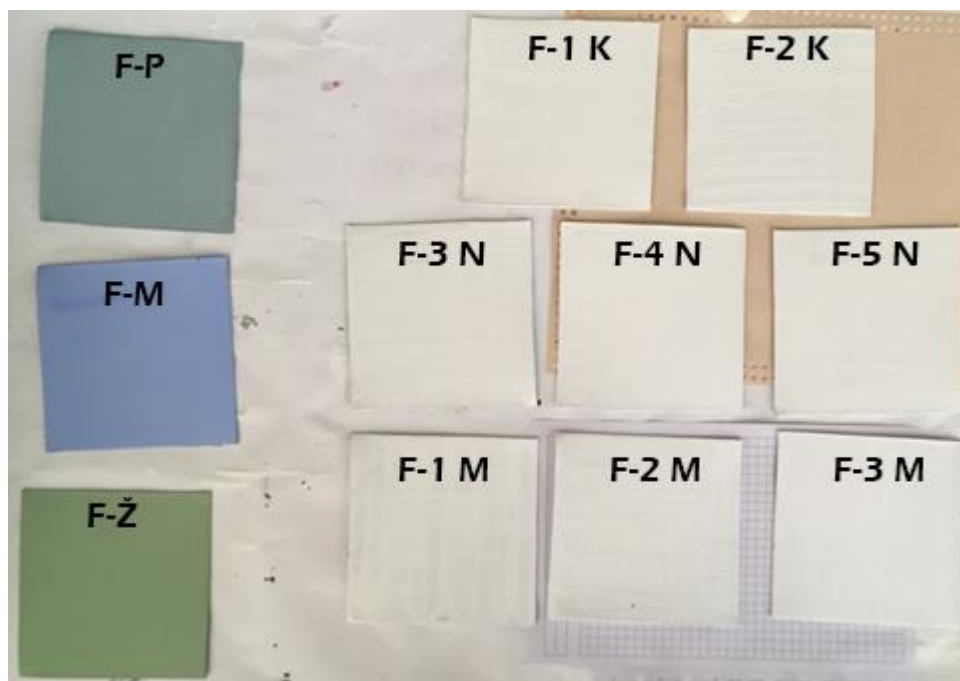
Kadangi atliekant eksperimentus buvo sukurta daug įvairių bandinių, buvo numatyta žymėjimo sistema. Kiekviena bandinių rūšis turi savo inicialą, bandinio pavadinimo pirmoji didžioji raidė. Toliau eina bandinio numeris ir galiausiai yra pažymima bandinio klasė: **K** – kontrolinis bandinys, **N** – bandinys, turintis TiO<sub>2</sub> nano-dalelių, **M** – bandinys, turintis TiO<sub>2</sub> mikro-dalelių.

#### 2.1.1. TiO<sub>2</sub> panaudojimas fasadiniuose dažuose

Abiejų tipų TiO<sub>2</sub> buvo maišomi su akrilinais fasadiniais dažais („Dispers Acryl Fasad“) ir užtepami ant bandinių (iškirpti skardos lakštai, 200x200x1 mm). Tarpusavyje buvo lyginami 1,5%, 3% ir 4,5% koncentracijų bandiniai. Iš viso buvo sukurta 11 skirtingų bandinių, bandinių sudėtys pateikiamos 1 lentelėje.

**1 lentelė.** Fasadinių bandinių mišinių sudėtys

Bandinio Nr.	Dažų kiekis, g.	TiO <sub>2</sub> , g.	H <sub>2</sub> O, ml.	TiO <sub>2</sub> dalis, %
F-1 K	30,0	-	-	0,00
F-2 K	30,0	-	5,00	0,00
F-3 N	30,0	0,05	5,00	1,50
F-4 N	30,0	0,10	5,00	3,00
F-5 N	30,0	0,15	5,00	4,50
F-1 M	30,0	0,05	5,00	1,50
F-2 M	30,0	0,10	5,00	3,00
F-3 M	30,0	0,15	5,00	4,50
F-Ž	15,0	0,15	5,00	2,30
F-M	15,0	0,15	5,00	2,30
F-P	30,0	0,15	5,00	4,50



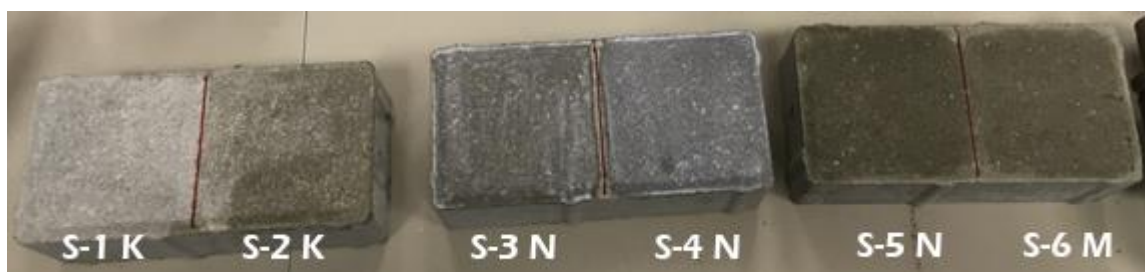
15 pav. Fasadinių dažų bandiniai

### 2.1.2. TiO<sub>2</sub> panaudojimas su silano-siloksanu

Didžioji šio tipo bandinių dalis buvo su TiO<sub>2</sub> nano-dalelėmis ir tik vienas bandinys buvo pagamintas su TiO<sub>2</sub> mikro-dalelėmis. Ant šio tipo bandinių buvo bandoma palyginti 3% koncentracijos TiO<sub>2</sub> daleles. Sumaišyti TiO<sub>2</sub> ir silano-siloksano mišiniai buvo tepami ant cementinių trinkelėlių. Iš viso buvo sukurti 6 skirtingi bandiniai, bandinių sudėtys pateikiamos 2 lentelėje.

2 lentelė. Silano-siloksano skystos dangos mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Silano-siloksano, g	TiO <sub>2</sub> , g	TiO <sub>2</sub> dalis, %
S-1 K	-	-	0,00
S-2 K	30,0	-	0,00
S-3 N	30,0	0,05	1,5
S-4 N	30,0	0,15	5,0
S-5 N	30,0	0,10	3,0
S-6 M	30,0	0,10	3,0



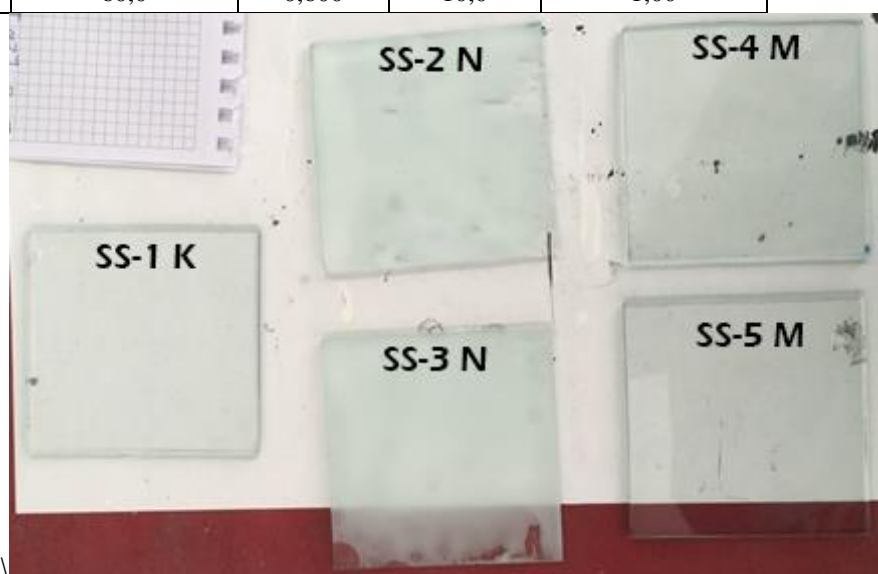
16 pav. Silano-siloksano dangomis padengti bandiniai (betono trinkelės); S-1 K – nedengtas; S-2 K – dengtas silano-siloksanu; S-3 N – dengtas 1,5% mišiniu; S-4 N – dengtas 5,0% mišiniu; S-5 N – dengtas 3% mišiniu; S-6 M – dengtas 3% mikro-dalelių mišiniu;

### 2.1.3. TiO<sub>2</sub> panaudojimas su skystu stiklu

Skysto stiklo panaudojimas buvo taikomas dviem skirtingais būdais dviems skirtingiems paviršiams. Pirmuoju būdu skystas stiklas buvo maišomas su vandeniu ir TiO<sub>2</sub> dalelėmis, tepamas ant stiklinių bandinių (supjaustyti stiklo lakštai 100x100x4 mm). Taip buvo bandoma patikrinti TiO<sub>2</sub> anti-rasojimo savybę. Buvo pagaminti 5 tokio tipo gaminiai, bandinių mišinių sudėtys pateiktos 3 lentelėje.

**3 lentelė.** Skysto stiklo bandinių mišinių sudėtys, užteptos ant stiklinių paviršių

Bandinio Nr.	Skystas stiklas, g	TiO <sub>2</sub> , g	H <sub>2</sub> O, ml.	TiO <sub>2</sub> dalis, %
SS-1 K	30,0	-	5,00	0,000
SS-2 N	60,0	0,005	10,0	0,008
SS-3 N	60,0	0,050	10,0	0,083
SS-4 M	60,0	0,300	10,0	0,500
SS-5 M	60,0	0,600	10,0	1,00



**17 pav.** Skysto stiklo bandiniai ant stiklinių paviršių

Antroju būdu skystas stiklas buvo užteptas ant cementinės plytelės paviršiaus. Buvo bandomi du skirtingi mišiniai: skystas stiklas su silano-siloksanu ir skystas stiklas su maltu stiklu. Abu mišiniai buvo maišomi su TiO<sub>2</sub> nano-dalelėmis ir mikro-dalelėmis. Taip buvo siekiama padidinti cementinio gaminio hidrofobiškumą ir suteikti jam savaime nusivalančias savybes. Buvo sukurta 10 skirtingų tokio tipo mišinių, kurių sudėtys pateikiamos 4 lentelėje. Bandinys SM-10 buvo atliekamas taikant 2 skirtingas technologijas.

**4 lentelė.** Skysto stiklo bandinių mišinio sudėtys, užteptos ant cementinių paviršių

Bandinio Nr.	Maltas stiklas, g	Silano-siloksanas, g	Skystas stiklas, g	H <sub>2</sub> O, ml.	TiO <sub>2</sub> , g	TiO <sub>2</sub> dalis, %
SM-1 K	6,60	-	1,50	3,80	-	0,00
SM-2 N	6,60	-	1,50	3,80	0,060	1,50
SM-3 N	6,60	-	1,50	3,80	0,120	3,00
SM-4 M	6,60	-	1,50	3,80	0,120	3,00
SM-5 M	6,60	-	1,50	3,80	0,237	6,00
SM-6 K	-	-	10,0	5,00	-	0,00
SM-7 K	-	5,00	10,0	-	-	0,00



Bandinio Nr.	Maltas stiklas, g	Silano-siloksanas, g	Skystas stiklas, g	H <sub>2</sub> O, ml.	TiO <sub>2</sub> , g	TiO <sub>2</sub> dalis, %
SM-8 N	-	-	20,0	10,0	0,050	0,25
SM-9 M	-	10,00	20,0	-	0,050	0,25
SM-10 a	-	+	20,0	10,0	0,050	0,25
SM-10 b	-	+	20,0	10,0	0,50	0,25

#### 2.1.4. TiO<sub>2</sub> panaudojimas su kelio ženklavimo dažais

Bandiniams su kelio ženklavimo dažais (toliau – ženklavimo dažais) buvo pasirinkta naudoti TiO<sub>2</sub> mikro-daleles, kadangi toks sprendimas būtų lengviau įgyvendinamas ekonominiu atžvilgiu. Sumaišius ženklavimo dažus su TiO<sub>2</sub>, skirtingi mišiniai buvo užtepami ant cementinių kubelių. Iš viso buvo pagaminti 4 skirtingi bandiniai, kurių sudėtys pateikiamos 5 lentelėje.

5 lentelė. Kelio ženklavimo dažų mišinių sudėtis

Bandinio Nr.	Dažų kiekis, g	TiO <sub>2</sub> , g	TiO <sub>2</sub> dalis, %
K-1 K	30,0	-	0,00
K-2 M	30,0	0,05	1,50
K-3 M	30,0	0,10	3,00
K-4 M	30,0	0,15	4,50



18 pav. Kelio ženklavimo dažais padengti bandiniai

#### 2.1.5. TiO<sub>2</sub> panaudojimas keraminių plytelių glazūroje

Kuriant šiuos bandinius buvo bandoma sukurti savaimę nusivalančią keraminių plytelių glazūrą. Skirtinguose mišiniuose buvo bandomos TiO<sub>2</sub> nano-dalelės ir mikro-dalelės ir lyginamas jų veikimas. Iš pradžių buvo lyginamos dvi skirtingos glazūros formulės: pirmoje buvo naudojamas šarminis fritas, maltas stiklas, deflokuliantas. Antroje formulėje buvo naudojamas maltas stiklas, skystas stiklas ir vanduo. Antroji formulė parodė didesnę atsparumą vandeniui ir turėjo didesnę stiprumą, todėl buvo nuspręsta bandinius daryti naudojantis antrąja formule, įmaišant TiO<sub>2</sub> dalelių. Iš viso buvo padaryta 15 bandinių, jų sudėtys pateikiamos 6 lentelėje.

**6 lentelė.** Keraminių plytelių glazūros mišinių sudėtys

Bandinio Nr.	Maltas stiklas, g	Skysto stiklas, g	H <sub>2</sub> O, ml.	TiO <sub>2</sub> , g	TiO <sub>2</sub> dalis, %
G-1 K	6,60	1,50	3,80	-	0,00
G-2 K	6,60	1,50	3,80	-	0,00
G-3 K	6,60	1,50	3,80	-	0,00
G-4 N	6,60	1,50	3,80	0,060	1,50
G-5 N	6,60	1,50	3,80	0,120	3,00
G-6 M	6,60	1,50	3,80	0,120	3,00
G-7 M	6,60	1,50	3,80	0,237	6,00
G-8 N	6,60	1,50	3,80	0,060	1,50
G-9 N	6,60	1,50	3,80	0,120	3,00
G-10 M	6,60	1,50	3,80	0,120	3,00
G-11 M	6,60	1,50	3,80	0,237	6,00
G-12 N	6,60	1,50	3,80	-	0,00
G-13 N	6,60	1,50	3,80	-	0,00
G-14 M	6,60	1,50	3,80	-	0,00
G-15 M	6,60	1,50	3,80	-	0,00



**20 pav.** Skysto stiklo bandiniai ant cementinio paviršiaus



**19 pav.** Skysto stiklo bandiniai su silano-siloksanu ant cementinio paviršiaus

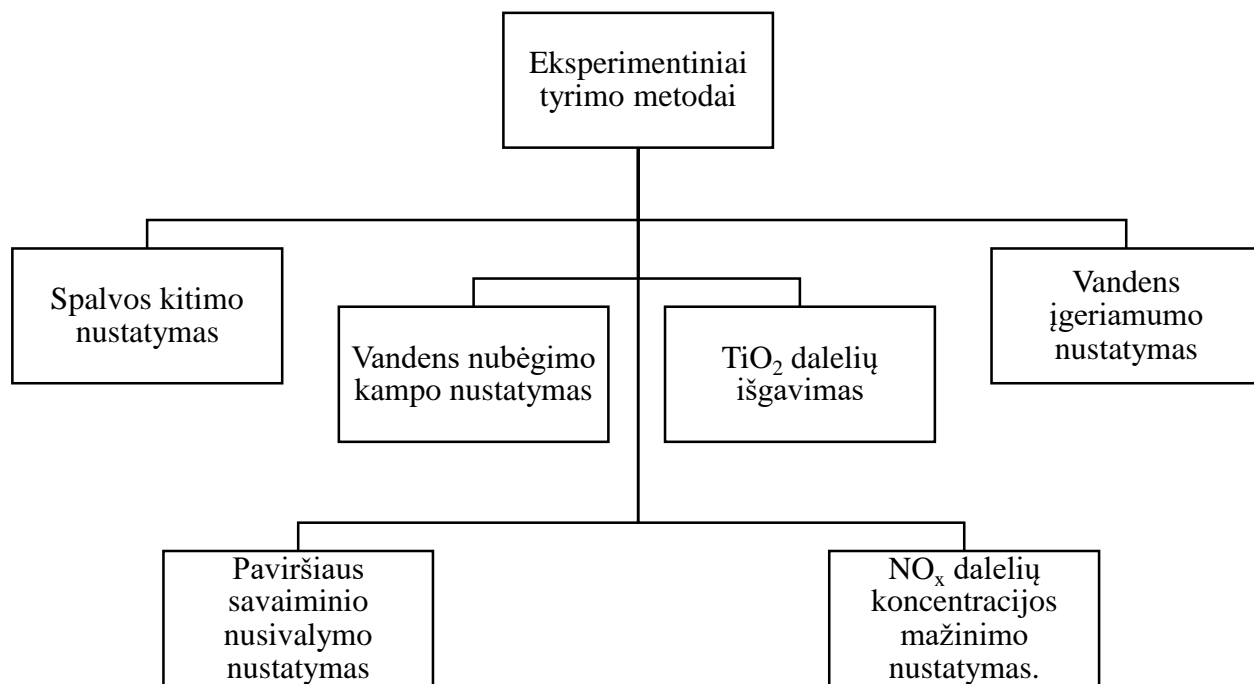


**21 pav.** Keraminių plytelių glazūros bandiniai



## 2.2. Tyrimų metodika

Šiame magistro baigiamajame darbe aprašomi tyrimai buvo atliekami pagal toliau pateiktą schemą.



Kaip matoma pateiktoje schemeje, šiame darbe buvo atliekami eksperimentiniai TiO<sub>2</sub> savybių bandymai, šiam tikslui atlikti buvo atliekami tokie tyrimai:

- *Spalvos kitimo nustatymas.* Kadangi TiO<sub>2</sub> yra naudojamas kaip pigmentas pasaulinėje gamyboje, todėl tikslinga nustatyti ar TiO<sub>2</sub> kaip priedas turės įtakos bandinių spalvos pokyčiams. Tyrimai atliekami su visais turimais bandiniais.
- *Vandens nubėgimo kampo nustatymas.* Šis tyrimas padeda nustatyti ar TiO<sub>2</sub> dalelės dangoje vis dar yra aktyvios ir efektyvios, mažėjant kampui, mažėja ir efektyvumas. Tyrimai atlikti visiems bandiniams.
- *TiO<sub>2</sub> dalelių išgavimas.* Šis tyrimas suteikia galimybę išgauti TiO<sub>2</sub> daleles, ir nustatyti kokio tipo dalelės buvo išgautos ir kiek jos yra panšios į tyrimuose naudotas daleles.
- *Vandens įgeriamumo nustatymas.* Šiuo tyrimu bandoma nustatyti, kiek pagerėjo vandens įgeriamumas į bandinius, padengtus TiO<sub>2</sub> danga, lyginant su kontroliniais bandiniais. Tyrimai atlikti visiems bandiniams, kurie turi galimybę įgerti vandenį.
- *Paviršiaus savaiminio nusivalymo nustatymas.* Šio tyrimo metu ant bandinių paviršiaus buvo užteptos įvairios organinės kilmės dėmės ir buvo stebima, kaip aktyvuotas TiO<sub>2</sub> pradės skaidyti organiką ant paviršiaus. Tyrimai atlikti visiems bandiniams.
- *NO<sub>x</sub> dalelių koncentracijos mažinimo nustatymas.* Viena iš TiO<sub>2</sub> savybių yra NO<sub>x</sub> dalelių skaidymas. Tyrimo metu buvo stebima, kaip aktyvuoti paviršiai skaido NO<sub>2</sub> dujas. Tyrimai buvo atlikti su kelio ženklavimo ir fasadiniais dažais.

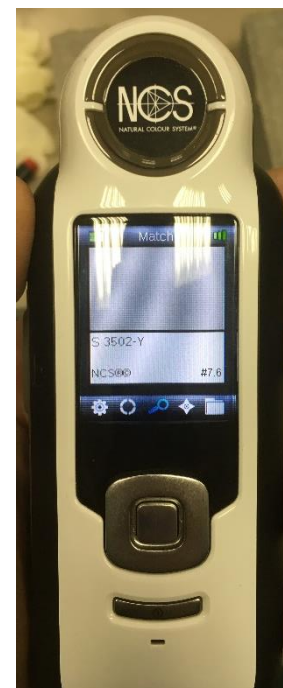
### 2.2.1. Spalvos kinetikos tyrimas, veikiant UV

TiO<sub>2</sub> yra naudojamas kaip baltos spalvos pigmentas arba kaip priedas paryškinti spalvas, todėl yra tikimybė, kad aktyvuotas TiO<sub>2</sub> turintis paviršius gali pradėti rodyti šviesėjimo tendencijas ant bandinių paviršių. Spalvos nustatymas atliekamas pagal tokią metodiką:

1. Bandinių paviršius nuvalomas nuo dulkių ir kitų apnašų.
2. Prie bandinio paviršiaus pridedamas specialus NCS Colour Scan 2.0 prietaisas, skirtas spalvos kodui nustatyti (žr. 23 pav.).
3. Bandinių spalvos kodas lyginamas prieš ir po paviršių UV apšvietimo.
4. Tyrimas kartojamas po kelių UV spindulių apšvietos ciklų.



22 pav. Bandinio vertimas vandens kampui nustatyti



23 pav. NCS Colour Scan 2.0 prietaisas

### 2.2.2. Vandens lašo nubėgimo nuo paviršiaus kampo tyrimas

Vandens nubėgimo kampas nuo paviršiaus yra vienas iš pagrindinių rodiklių, nusakančių, koks yra bandinio paviršius – hidrofobinis ar hidrofilinis. Mažesnis kampas reiškia geresnes hidrofobinio paviršiaus savybes. Didėjant kampui, paviršiaus efektyvumas mažėja. Vandens nubėgimo nuo paviršiaus kampo nustatymas atliekamas pagal tokią metodiką:

1. Bandinys padedamas ant lygaus paviršiaus.
2. Prie bandinio krašto pridedamas kampamatis, sulyginamas su bandinio kraštais ir nunulinamas.
3. Ant bandinio paviršiaus per centrą užlašinamas 0,5 ml vandens lašas, naudojant pipetę (žr. 24 pav.).
4. Iš lėto bandinys verčiamas tol, kol ant paviršiaus esantis lašas praranda vandens įtempimą su paviršiumi ir nurieda nuo bandinio paviršiaus (žr. 22 pav.).
5. Užfiksuojami kampačio rodmenys, koku kampu bandiniui reikėjo pavirsti, kad lašas pradėtų riedėti.

### 2.2.3. Vandens lašo įgeriamumo tyrimas bandiniams, dengtiems TiO<sub>2</sub> dangoms

Šis tyrimas buvo atliekamas cementinėms trinkelėms ir cementinėms plytelėms, norint procentaliai pamatyti, kokio tipo TiO<sub>2</sub> rodo geresnes savybes, užneštas ant vandenį įgeriančio paviršiaus. Vandens įgeriamumo nustatymas bandiniams, dengtiems TiO<sub>2</sub>, atliekamas pagal tokią metodiką:

1. Bandiniai sudedami ant lygaus paviršiaus.
2. Ant bandinio paviršiaus užnešamas 1 ml vandens lašas, naudojant pipetę (žr. 24 pav.).
3. Paleidžiamas laikmatis.
4. Fiksuojamas laikas, kai lašas ant bandinio praranda paviršiuje susidariusį įtempimą ir subliūkšta (žr. 25 pav.).



25 pav. Vandens lašas ant bandinio TiO<sub>2</sub> paviršiaus



24 pav. Vandens lašas, kai vandens paviršiaus įtempimas sumažėja

### 2.2.4. Paviršiaus savaiminio nusivalymo tyrimas

Savaime nusivalantis paviršius yra viena iš pagrindinių TiO<sub>2</sub> savybių. Aktyvuotas paviršius pradeda skaidyti organinės kilmės medžiagas iki visai nepavojingų arba mažiau pavojingų, kurios laikui bėgant degraduoja ir tampa nepavojingos. Šio eksperimento metu lyginami nano ir mikro dalelių efektyvumai. Paviršiaus savaiminio nusivalymo nustatymas atliekamas pagal tokią metodiką:

1. Paruoštų bandinių paviršius nuvalomas.
2. Ant silano-siloksano bandinių paviršių užnešami cheminiai indikatoriai. Bandiniai su fasadiniais dažais buvo ištepti organinėmis dėmėmis. Kelio ženklavimo bandiniai buvo užteršti žolės ir gumos dėmėmis.
3. Stebimi ir fiksuojami bandinių dėmių nusivalymai, lyginant su kontroliniu bandiniu.

7 lentelė. Cheminių indikatorių sąrašas ir žymėjimas

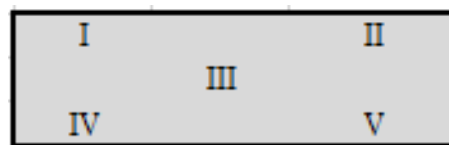
Žymuo	Cheminis indikatorius
I	Metilo raudonas
II	Metilo oranžinis
IV	Chromo tamsiai mėlynas
V	Naftaleno raudonas



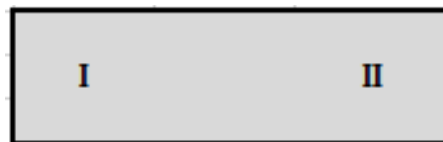
26 pav. Cheminių indikatorių išdėstymo schema

**8 lentelė.** Organinių dėmių sąrašas ir žymėjimas

Žymuo	Organinės dėmės
I	Braškės dėmė
II	Avietės dėmė
III	Vyšnios dėmė
IV	Šilauogės dėmė
V	Serbento dėmė

**27 pav.** Organinių dėmių išdėstymo schema**9 lentelė.** Žolės ir gumos dėmės ir jų žymėjimas

Žymuo	Organinės dėmės
I	Žolės dėmė
II	Gumos dėmė

**28 pav.** Žolės ir gumos dėmių išdėstymo schema**2.2.5. NO<sub>x</sub> dalelių koncentracijos mažinimo tyrimas**

TiO<sub>2</sub> dalelės turi dar vieną savybę, kuri leidžia mažinti NO<sub>x</sub> dalelių koncentraciją ore. TiO<sub>2</sub> dalelės, paveiktos UV spindulių, paviršiuje sukuria neigiamą elektroną (1 formulė), kuris vėliau jungiasi su deguonies atomu (O<sub>2</sub>) ir duoda jam neigiamą krūvį (2 formulė). Taip pat būna sukuriamas teigiamo krūvio hidroksilio radikalas [11]:



Norėdami patikrinti šią TiO<sub>2</sub> savybę, laboratorijoje turime išgauti NO<sub>2</sub> daleles. Naudodamiesi 4 formule į indą įdedame 0,006 g. vario (Cu) ir įpilame 5ml azoto rūgšties (HNO<sub>3</sub>), reakcijos galutinis produktas yra vario nitratas (Cu(NO<sub>3</sub>)), azoto dioksidas (NO<sub>2</sub>) ir vanduo (H<sub>2</sub>O):



Išgautos NO<sub>2</sub> dujos dujų kameroje reaguoja su laisvuju hidroksilio radikalų, kuris susidaro bandinio paviršiuje ir taip dujų kameroje NO<sub>2</sub> dalelės būna išskaidomos į mažiau pavojingą azoto nitrata (NO<sub>3</sub>) ir pavojingą, tačiau nestabilią (sparčiai reaguojantį) azoto monoksida (NO) [11]:



NO<sub>x</sub> dalelių koncentracijos mažinimo nustatymas atliekamas pagal tokią metodiką:

1. Paruošiama dujų kamera (žr. 29 pav.).
2. Paruošiama 5 ml azoto rūgšties (HNO<sub>3</sub>) ir 0,006 g. vario (Cu).
3. Paruošiamas MX6 iBrid® dujų matavimo įrenginys (žr. 30 pav.).
4. Bandinio paviršius sudrėkinamas ir bandinys įdedamas į dujų kamerą.
5. Įjungiamas dujų matavimo prietaisas ir viena dalis įkišama į dujų kamerą.

6. Į inde esančią azoto rūgštį pincetu įmetamas paruoštas vario kiekis ir indas įstatomas į dujų kamerą.
7. Dujų kameros durys užsandarinamos, kad pavojingi garai nepatektų į išorę.
8. Įjungiamas dujų kameros viduje esantis ventiliatorius, kuris padeda cirkuliuoti dujas viduje.
9. Įjungiamos UV lempos, kurios aktyvuoja bandinio dangoje esantį  $\text{TiO}_2$ .
10. Fiksuojami įrenginio rodmenys, rodantys  $\text{NO}_x$  koncentraciją (ppm) pirmąsias 7 minutes, fiksuojami kiekvienos minutės duomenys, toliau duomenys fiksuojami kas 10 minučių, kol aparato rodmenys rodo koncentraciją, kuri yra  $<3,00$  ppm.
11. Atlikus paskutinį matavimą, išjungiamas ventiliatorius ir UV lempos. Išimamas indas su sureagavusiu tirpalu ir švariai išplaunamas. Visas procesas kartojamas su nauju bandiniu.



**30 pav.** Bandyto dujų kamera



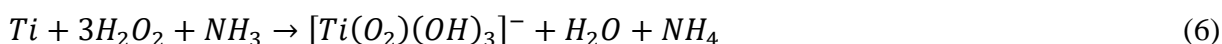
**29 pav.** MX6 iBrid® dujų matavimo įrenginys

### 2.2.6. Anti-rasojimo savybės tyrimas

Paviršius, turintis savyje TiO<sub>2</sub> dalelių, suteikia bandiniui anti-rasojimo savybę. Tokia savybė puikiai gali būti pritaikoma veidrodžiams arba stiklams. Taip pat tokia savybė padeda paviršiui ilgiau išlikti švariam, kadangi prie sauso paviršiaus sėdancios dulės prilimpa sunkiau. Anti-rasojimo savybės nustatymas atliekamas naudojantis vandens garais. Bandinys, ant kurio yra užteptas mišinys, turintis TiO<sub>2</sub> dalelių, yra atnešamas maždaug 10 cm atstumu virš vandens garų šaltinio ir ten yra palaikomas 10 sek., 20 sek. ir 30 sek. Rezultatai yra fiksuojami ar paviršius pradėjo rasoti, ar ne.

### 2.2.7. TiO<sub>2</sub> dalelių išgavimo tyrimas

Buvo atlikta daug tyrimų naudojant TiO<sub>2</sub> daleles, tačiau TiO<sub>2</sub> kaip medžiaga nėra pigi ir jos negalima nusipirkti bet kur. Buvo nuspręsta pamėginti išgauti TiO<sub>2</sub> daleles naudojant 3 skirtingus metodus. Naudojantis 6 formule buvo sumaišoma vandenilio peroksidas (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), amoniakas (NH<sub>3</sub>) ir smulkinti titano gabalėliai (Ti). Sumaišyti medžiagų kiekiai pateikiami 10 lentelėje.



**10 lentelė.** Medžiagų kiekiai, reikalingi TiO<sub>2</sub> dalelių išgavimui

Medžiaga	Ti	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Kiekis, g.	2	15	3

Sumaišius medžiagas pagal nurodytus kiekius ir ištirpinus titano gabalėlius, tirpalas buvo padalintas į 3 lygias 20 ml dalis. Viena dalis buvo 15 minučių kaitinama mikrobangėje, kol išgaruos skystis, o tada dedama į kaitinimo krosnį prie 450 °C džiovinimui. Antroji tirpalo dalis iš karto buvo dedama į kaitinimo krosnį prie 450 °C ir džiovinama. Trečioji dalis buvo supilta į mažą autoklavą ir 24 val. kaitinama 180 °C temperatūroje.



### 3. Eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Spalvos kinetika

Atlikus spalvos nustatymo tyrimus pagal 2.2.1 skyriuje aprašytą metodiką, gauti rezultatai pateikiami 11 lentelėje.

11 lentelė. Spalvos kodų lentelė. Pirmas matavimas po 1d., antras matavimas po 3d., trečias matavimas po 7d.

Bandinys	Pirmas matavimas`		Antras matavimas		Matavimas lauko sąlygomis	
	Pries UV	Po UV	Prieš UV	Po UV	Prieš UV	Po UV
F-1 K	S0500-B50G	S0500-B50G	S0500-B50G	S0500-B50G	S0500-B50G	S0500-B50G
F-2 K	S0502-G	S0502-G	S0502-G	S0502-G	S0502-G	S0502-G
F-3 N	S0502-G	S0502-G	S0500-G	S0500-N	S0500-N	S0500-N
F-4 N	S0500-G	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N
F-5 N	S0502-G	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N
F-1 M	S0502-G	S0502-G	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-N
F-2 M	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-N	S0500-N	S0500-N
F-3 M	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N
F-Ž	S2010-G20Y	S2010-G20Y	S2010-G20Y	S2010-G	S2010-G	S2010-G
F-M	S1040-R80B	S1030-R80B	S1040-R80B	S1030-B	S1040-B	S1030-B
F-P	S2010-B10G	S2010-B10G	S2010-B10G	S2010-B	S2010-B	S2010-B
S-1 K	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y
S-2 K	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y	S 3502-Y
S-3 N	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y
S-4 N	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y
S-5 N	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y	S 4502-Y
S-6 M	S 5005-Y20R	S 5502-Y	S 5502-Y	S 5502-Y	S 5502-Y	S 5502-Y
K-1 K	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-G
K-2 M	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-G	S0500-G
K-3 M	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N
K-4 M	S0500-G	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N	S0500-N

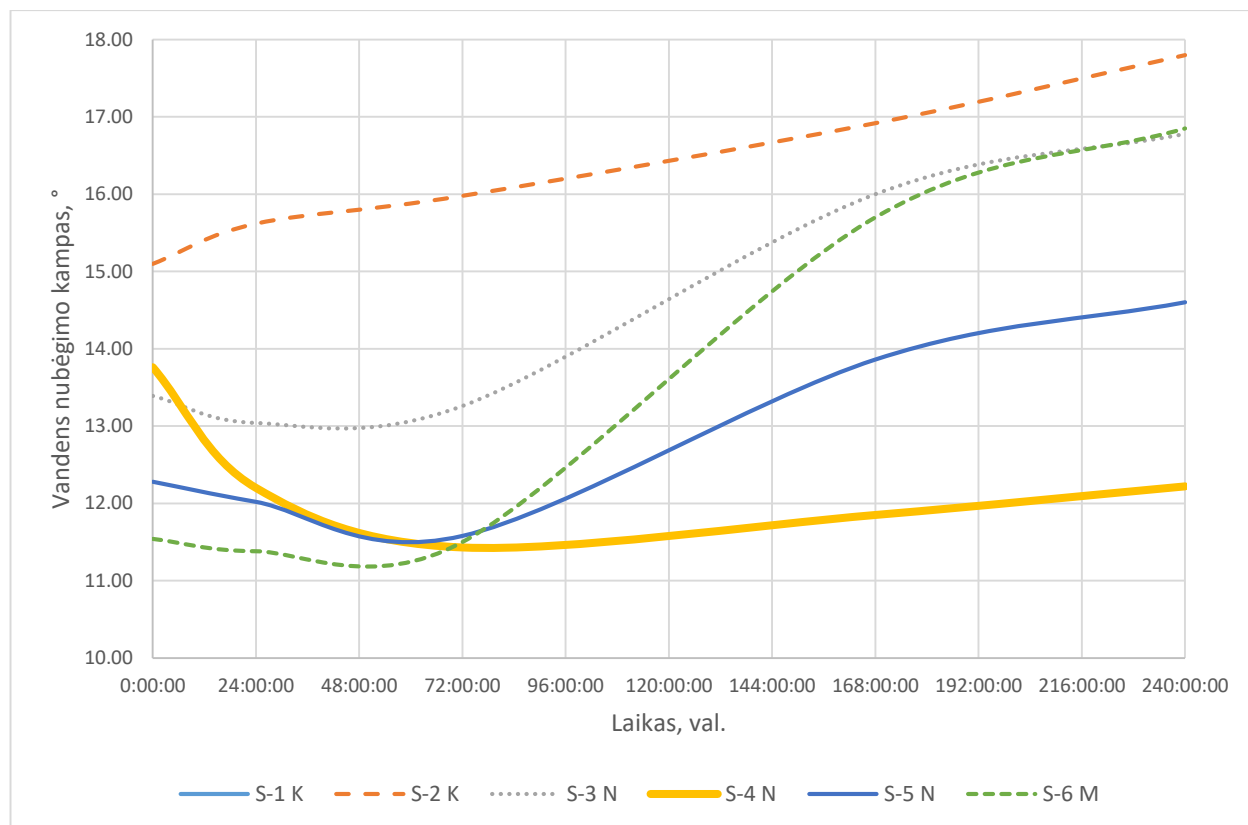
Lentelėje matome, kad fasadinių dažų bandiniai (F klasės bandiniai) laikui bėgant parodė spalvos kodo suvienodėjimą, nors vizualiai skirtumo išvėlgti buvo neįmanoma, nes bandiniai buvo balti. Tačiau bandinių, kurie turėjo spalvos pigmento (žalio, mėlyno, pilko), spalvos kodas kito. Vizualiai bandiniai pašviesėjo. Lentelėje taip pat galima matyti, kad nano dalelės įgavo savo galutinę spalvą (kodą) daug greičiau negu mikro dalelės. Galima teigti, kad  $\text{TiO}_2$  dalelės, esančios bandinyje kartu su dažais, minimaliai pašviesino bandinius, nes bandiniai, kurie savyje neturėjo  $\text{TiO}_2$ , spalvos kodo nepakeitė visai.

Bandiniai, kuriuose  $\text{TiO}_2$  dalelės buvo maišomos su silano-siloksanu (S klasės bandiniai), nuo eksperimento pradžios iki eksperimento pabaigos išlaikė vienodą spalvos kodą. Šiuose bandiniuose  $\text{TiO}_2$  įtakos spalvai neturėjo.

Buvo ištirti dar vieni bandiniai, kurie buvo padengti kelio ženklinimo dažais (K klasės bandiniai). Bandiniai rodė panašias tendencijas, kaip ir kiti bandiniai su dažais, tačiau šiuose dažuose buvo naudojamos tik  $\text{TiO}_2$  mikro-dalelės. Mažiausią koncentraciją turintis bandinys per visą laiką nepakeitė spalvos kodo, liko toks pats, kaip ir kontrolinis. Šiuose bandiniuose sunku teigti ar  $\text{TiO}_2$  turi įtaką spalvai.

### 3.2. Vandens lašo nubėgimo kampo nuo paviršiaus nustatymas

Vandens lašo nubėgimo nuo paviršiaus bandymai atliekami pagal 2.2.2. skyriuje pateiktą metodiką. Šis tyrimas bandiniams buvo atliekamas laboratorijos ir lauko sąlygomis. Laboratorijoje bandiniai buvo laikomi 10 d. po UV lempomis. Lauko sąlygomis bandiniai buvo tiriami 3 mėn. laikotarpyje. Pirmiausia buvo tiriami bandiniai su silano-siloksanu, jų rezultatai pateikiami grafikuose žemiau.

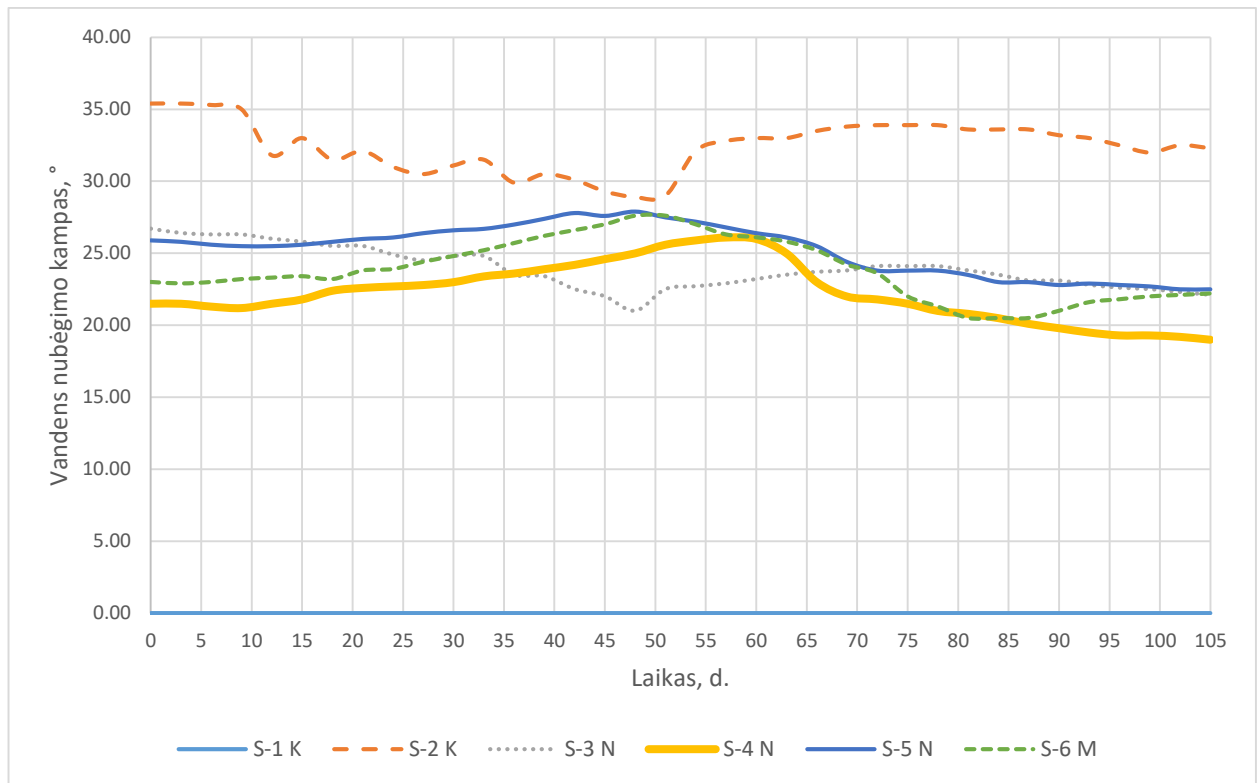


**31 pav.** Vandens lašo nubėgimo kampo pokytis nuo bandinių paviršiaus su silano-siloksano danga (laboratorijos sąlygomis)

Pagal gautą grafiką matyti, kad po trumpo laiko po UV šviesomis bandinių paviršius aktyvavosi ir vandens nubėgimo kampas sumažėjo, tačiau laikui einant, jų vandens nubėgimo kampas po truputį pradėjo didėti, tai reiškia, kad paviršiaus efektyvumas pradėjo mažėti. Taip pat pagal grafiką matyti, kad paviršius dengtas tik silano-siloksanu rodė efektyvumo mažėjimą. Pirmojo bandinio, kuris nebuvo dengtas jokia danga, kreivė buvo lygi 0, kadangi nebuvo įmanoma pamatuoti vandens nubėgimo kampo, nes vanduo susigerdavo į bandinį. Laboratorijos sąlygomis efektyviausias bandinys buvo S-4 N (geltonas), pagal kurio kreivę matome, kad per visą bandymo laiką jis išlaikė didžiausią paviršiaus efektyvumą. Bandinys S-4 N turėjo nano  $\text{TiO}_2$  daleles, bandinio koncentracija buvo 5%, po 10 dienų jo vandens nubėgimo kampas buvo lygus  $12,22^\circ$ .

Žemiau pateiktame grafike pateikiami duomenys, kurie buvo atliekami bandiniams lauko sąlygomis.

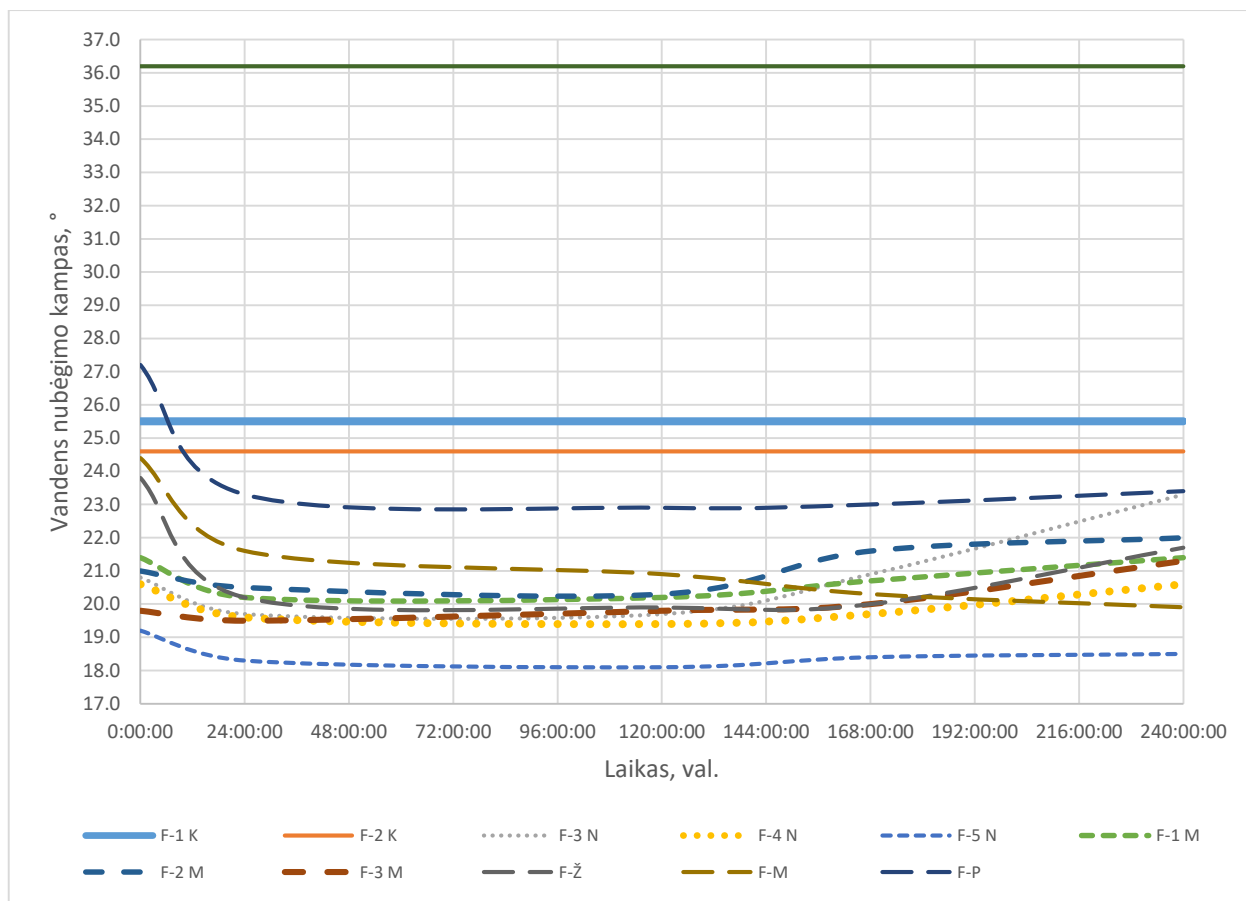




**32 pav.** Vandens lašo nubėgimo kampo kreivės nuo bandinių paviršiaus su silano-siloksano danga (lauko sąlygomis)

Grafike matyti, kad lauko sąlygomis bandyti bandiniai parodė didesnius pokyčius kreivėse negu bandiniai, kurie buvo bandomi laboratorijoje. Pagal grafiką galima pastebėti, kad lauko sąlygomis bandytų bandinių vandens nubėgimo kampas didesnis negu bandinių, kurie buvo bandomi laboratorijoje. Toks reiškinys galėjo pasireikšti todėl, kad lauke esanti saulės UV spindulių spinduliuotė yra ne tokia intensyvi, kaip laboratorijoje esančių UV lempų. Taip pat fiksuojant rezultatus buvo pastebėta, kad kreivių pakilimai ir nusileidimai tiesiogiai proporcingi nuo saulės intensyvumo lauko sąlygomis. Saulėtos dienos davė mažesnę vandens nubėgimo kampą, o lietingos dienos darė įtaką vandens nubėgimo kampo kreivės pakilimui.

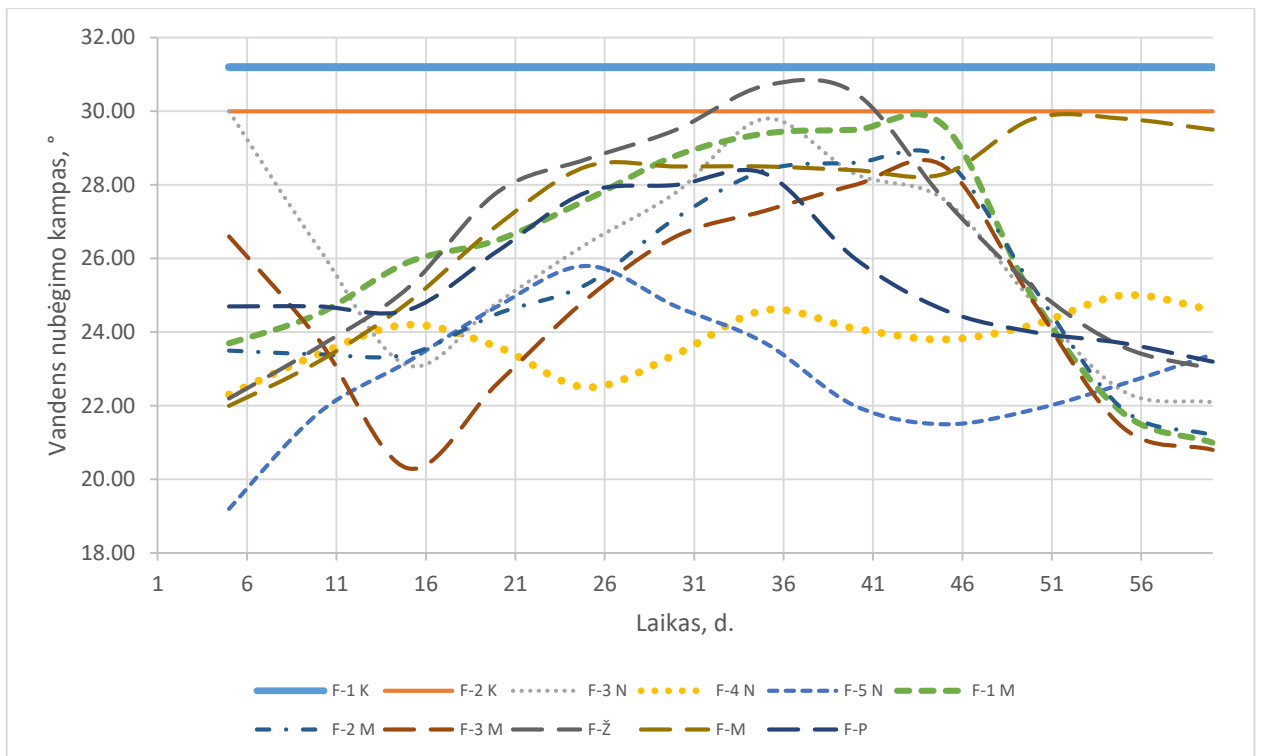
Antroje eilėje buvo tiriami bandiniai su dažytais paviršiais, kurie turėjo  $\text{TiO}_2$  dalelių. Tokio tipo bandinių buvo dviejų rūšių: su fasadiniais dažais ir kelio ženklavimo dažais. Pirmoje eilėje buvo tiriami bandiniai su fasadiniais dažais. Tyrimai atlikti laboratorijos ir lauko sąlygomis, gauti duomenys pateikiami žemiau.



**33 pav.** Vandens lašo nubėgimo kampo kreivės nuo bandinių paviršiaus su fasadinių dažų danga (laboratorijos sąlygomis)

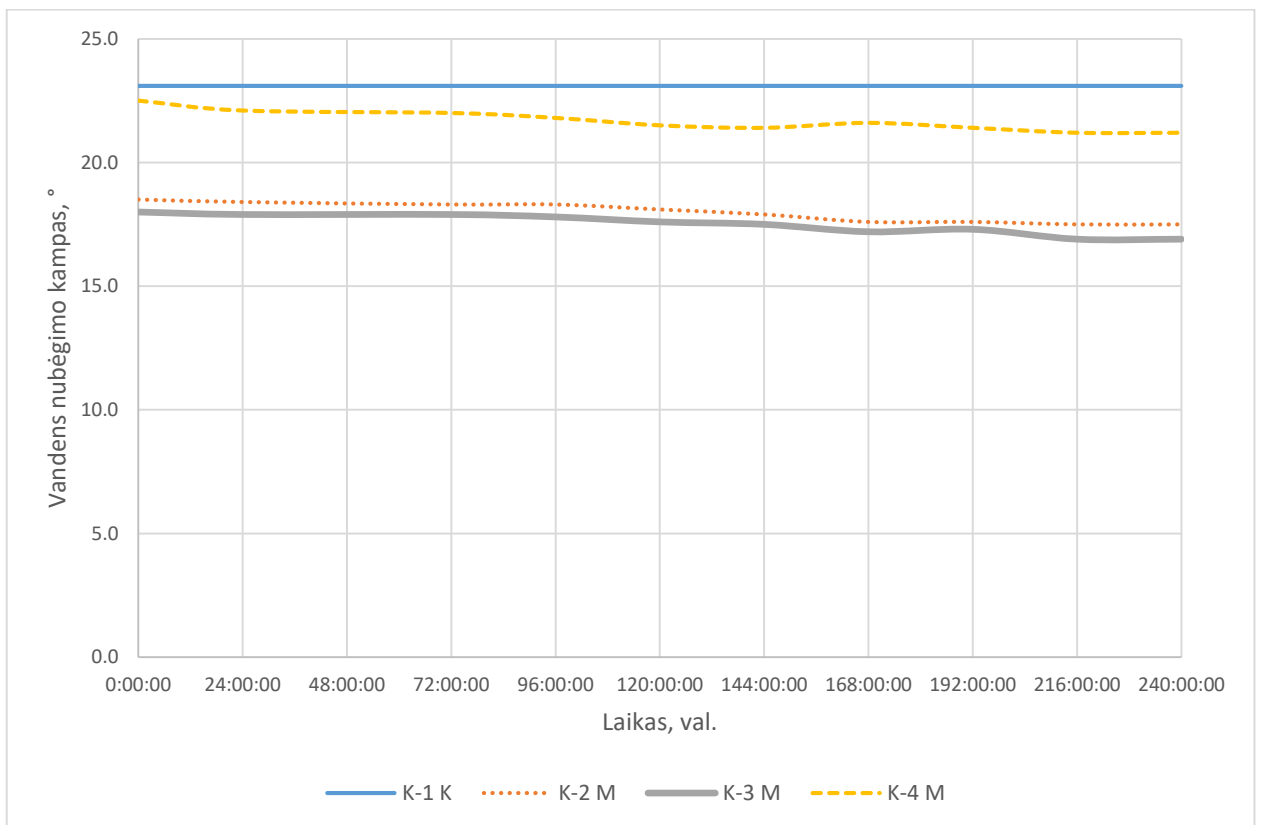
Pagal gautą grafiką matyti, kad, kaip ir su silano-siloksano bandiniais, kreivės išlieka stabilios ir nėra didelių šuolių ir pokyčių per visas 10 tyrimo dienų. Grafike matosi, kad pirmas 120 val. visos kreivės lėtai leidžiasi, tačiau po daugiau kaip 120 val. kreivės lėtai, bet stabiliai pradeda kilti. Kontrolinio bandinio be jokios dangos vandens nubėgimo kampas nesikeitė ir buvo lygus 36,2°. Bandinio F-1 K, kuris buvo dengtas tik dažais kampas buvo lygus 25,5°, o kito kontrolinio F-2 K bandinio, kuris buvo dengtas praskiestais dažais, nubėgimo kampas buvo 24,6°. Stabiliausias buvo F-5 N bandinys, kuris turėjo TiO<sub>2</sub> nano-dalelių, po 10 dienų jo vandens nubėgimo kampas buvo lygus 18,5°, bandinio TiO<sub>2</sub> dalelių koncentracija buvo 4,5%.

Lauko sąlygomis atlikus tą patį tyrimą buvo pastebėta tokia pati besikeičianti tendencija, kaip ir su silano-siloksano bandiniais. Duomenys pateikiami 34 pav. Pagal 34 pav. matyti, kad atsiranda didelis rezultatų kitimas, tam įtakos turėjo meteorologinės sąlygos lauke. Lauko sąlygomis išbandyti bandiniai parodė, kad stabiliausias bandinys, kuris rodė mažiausius kitimus kreivėje, buvo F-4 N. Jame buvo TiO<sub>2</sub> nano-dalelių, o po 60 dienų vandens nubėgimo kampas buvo 24,6°. Nors stabiliausias bandinys ir turėjo nano-dalelių, tačiau po 60 dienų mažiausią vandens nubėgimo kampą turėjo mikro-dalelių turintis bandinys F-3 M. Bandinio vandens nubėgimo kampas buvo 20,8°, dalelių koncentracija buvo 4,5% nuo dažų masės.



**34 pav.** Vandens lašo nubėgimo kampas nuo bandinių su fasadinių dažų danga (lauko sąlygomis)

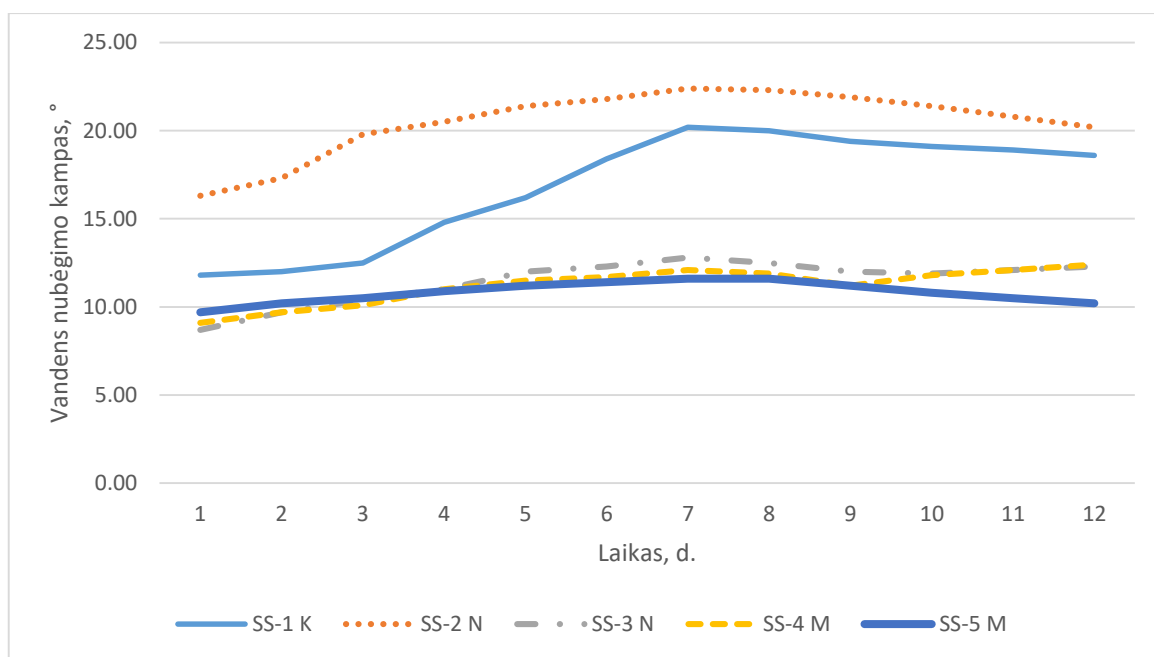
Toliau buvo atliekami vandens lašo nubėgimo tyrimai su kelio ženklavimo dažais. Eksperimentas buvo atliekamas lauko sąlygomis, kadangi kelio ženklavimo dažų nebūtų įmanoma pritaikyti pastato vidaus panaudojime. Gauti duomenys pateikiami 35 pav. žemiau.



**35 pav.** Vandens lašo nubėgimo kampas nuo bandinių su kelio ženklavimo dažų danga (lauko sąlygomis)

Šio tipo dažai yra labai tiršti ir greitai džiustantys, taip pat jie garuoja. Pagal gautą grafiką matyti, kad šio tipo bandiniai vieninteliai lauko sąlygomis išlaikė stabilias kreives su labai mažais nuokrypiais. Kontrolinio bandinio kreivė per visą bandymo laiką nepakito ir išlaikė 23,1° vandens nubėgimo kampą. Geriausias bandinys buvo K-3 M, kuris pabaigoje turėjo 16,9° kampą ir buvo 3% mikro-dalelių koncentracijos. Taip pat grafike galima matyti, kad labai panašiai veikė ir bandinys K-2 M, eksperimento pabaigoje jo vandens nubėgimo kampas buvo 17,5° ir jo koncentracija buvo 1,5%. Bandinys, kuris turėjo didžiausią TiO<sub>2</sub> mikro-dalelių koncentraciją, kuri buvo 4,5%, pasirodė praščiausiai, jo vandens nubėgimo kampas buvo lygus 21,2°.

Vandens nubėgimo kampo nustatymas taip pat buvo atliekamas ir stikliniams bandiniams, kurie buvo nutepti skysto stiklo ir TiO<sub>2</sub> dalelių mišiniu, kurie yra pateikti 3 lentelėje. Gauti duomenys pateikiami grafike žemiau.



**36 pav.** Vandens lašo nubėgimo kampas nuo stiklinių bandinių (lauko sąlygomis)

Paprasto niekuo nedengto stiklo vandens nubėgimo kampas yra apie 30°. Visi bandiniai, kurie buvo padengti mišiniais, turėjo mažesnę vandens nubėgimo kampą. Mažiausią vandens nubėgimo kampą turėjo SS-5 M bandinys – jo koncentracija buvo 1% nuo skysto stiklo masės. Tačiau toks bandinys, kaip ir SS-4 M, turėjo per dideles koncentracijas ir stiklas tapo nepermatomas. Bandinys SS-3 M, kurio koncentracija buvo 0,08%, stiklą paliko ne tik skaidrų ir permatomą, bet ir jo vandens nubėgimo kampas buvo 12,3°.

### 3.3. Vandens lašo įgeriamumo nustatymas

Pagal 2.2.3. skyriuje pateiktą tyrimo eigą buvo atliekami tyrimai, norint nustatyti vandens įgeriamumą paviršiuje, dengtame TiO<sub>2</sub>. Tokių tyrimų galima atlikti tik bandiniams, kurie gali įgerti vandenį, pvz.: cementinėms trinkelėms ir plytelėms. Pradžioje buvo bandomos cementinės trinkelės, dengtos silano-siloksanu (mišiniai pateikti 2 lentelėje), vėliau buvo bandomos cementinės plytelės, dengtos mišiniais, pateiktais 4 lentelėje.

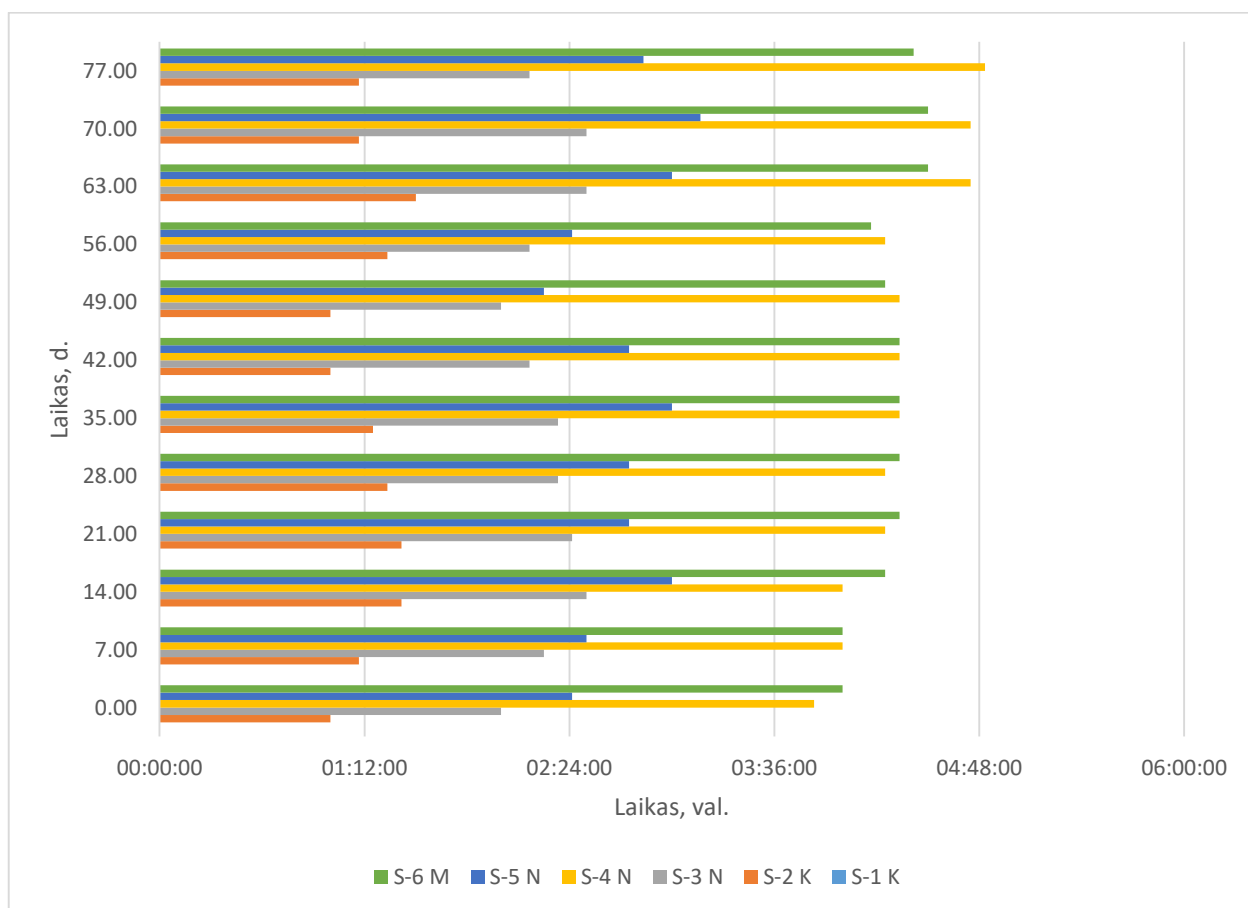
Visų pirma užtepta danga sumažino vandens įgeriamumą laiko atžvilgiu, o vėliau, kai paviršius aktyvavosi, vandens įgeriamumas buvo dar labiau sumažintas. Duomenys pateikiami lentelėje žemiau.

**12 lentelė.** Vandens lašo įgeriamumo laikas bandiniuose su silano-siloksano danga

Bandinys	S-1 K	S-2 K	S-3 N	S-4 N	S-5 N	S-6 M
Be dangos	00:00	00:00	00:00	00:00	00:00	00:00
Prieš UV	00:00	00:10	00:08	34:00	14:00	00:08
Po UV	00:00	32:00	>60:00	>60:00	>60:00	>60:00

Pateiktoje lentelėje matome, kad visi bandiniai, kol ant jų nebuvo užtepta danga, vandenį įgėrė iš karto. Ant bandinių užtepus paruoštus dangos mišinius, (pateiktus 4 lentelėje), ir jiems išdžiūvus, bandiniai rodė padidėjusį atsparumą vandeniui. Ilgiausiai vandens lašas nesugėrė į S-4 N bandinį, kuris turėjo didžiausią TiO<sub>2</sub> nano-dalelių koncentraciją. Po aktyvavimosi po UV šviesa bandiniai dar labiau padidino savo savybę neįgerti vandens. Visi bandiniai, kurių sudėtyje buvo TiO<sub>2</sub>, neįgėrė vandens lašo per daugiau nei 60 min. Atlikus matavimą po 7 dienų visi bandiniai rodė tokius pačius rezultatus, t.y. neįgėrė vandens lašo per daugiau nei 60 min.

Lauko sąlygomis buvo atliekamas toks pats tyrimas, tik vandens įgeriamumas buvo matuojamas 7 dienų intervalais. Gauti duomenys pateikiami paveikslėlyje žemiau. Detali duomenų lentelė pateikiama prieduose.

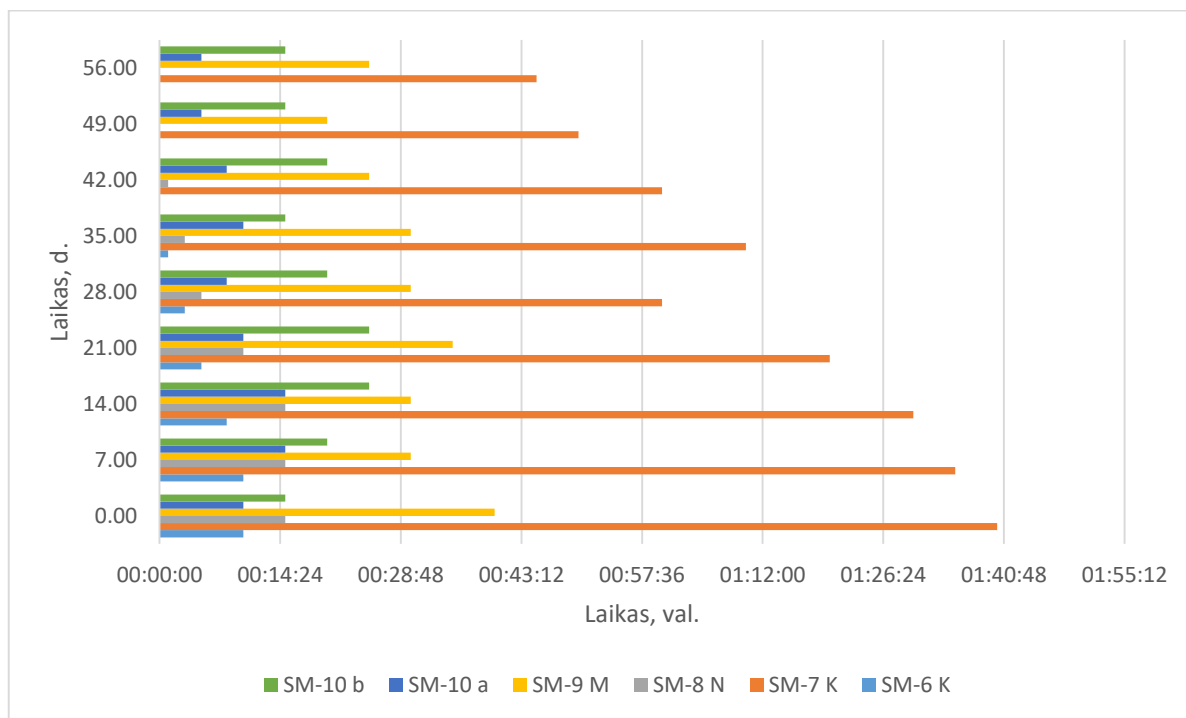


**37 pav.** Vandens lašo įgeriamumo matavimo duomenys silano-siloksano bandiniams lauko sąlygomis

Gauti duomenys rodo, kad visų bandinių vandens įgeriamumas proporcingai kito, tačiau labiausiai iš visų bandinių išsiskyrė S-4 N ir S-6 M bandiniai. S-4 N bandinys buvo paruoštas su nano-dalelėmis, o S-6 M bandinys buvo su mikro-dalelėmis. Pirmas 28 dienas bandinys S-6 M ilgiau neįgėrė vandens lašo negu visi likę bandiniai. Tarp 28 ir 42 bandymo dienos S-4 N ir S-6 M bandinys išlaikė vandens

lašą paviršiuje praktiškai vienodai (~ 4 val. 20 min.). Po 42 dienos iki eksperimento galo S-4 N bandinys vandens lašo neįgėrė 5% ilgiau negu S-6 M bandinys.

Atliekant bandymą su cementinėmis plytelėmis, pirmieji penki mišiniai buvo užtepami ant bandinių, jie savyje neturėjo silano-siloksano ir  $TiO_2$  dalelės buvo maišomos su skystu stiklu. Likusieji 6 mišiniai buvo maišomi su silano-siloksanu ir užtepami ant cementinių plytelių. Rezultatai pateikiami 38 pav. Detali duomenų lentelė pateikiama prieduose.



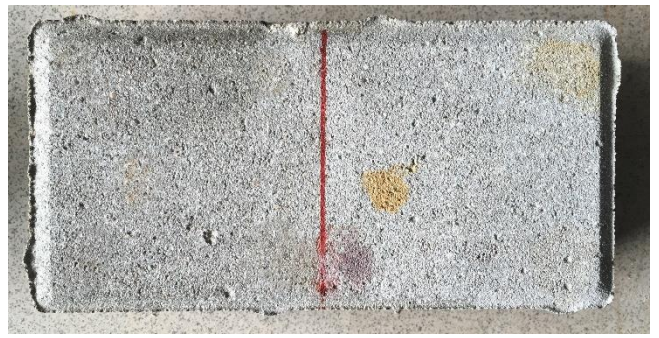
**38 pav.** Vandens lašo įgeriamumo matavimo duomenys cementinių plytelių bandiniams lauko sąlygomis

Aukščiau pateiktame paveikslyje matome tik bandinius, kurie savyje turėjo silano-siloksano, kadangi bandiniai su skystu stiklu kontaktuodami su vandens lašu jį sugėrė. Grafike matyti mažėjimo tendencija, taip pat 5 bandinys po 35 dienų pradėjo sugerdinėti vandenį, kaip ir kontrolinis bandinys. Bandinio danga pradėjo irti ir tokiu būdu vandens įgeriamumas pradėjo didėti.

Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad  $TiO_2$ , naudojamas su silano-siloksanu, padidina bandinio vandens neįgeriamumą, tačiau laikui bėgant danga po truputį skaidosi ir tampa ne tokia efektyvi.  $TiO_2$  naudojimas su skystu stiklu šiam tyrimui nedavė jokių rezultatų.

### 3.4. Savaiminio nusivalymo bandymai

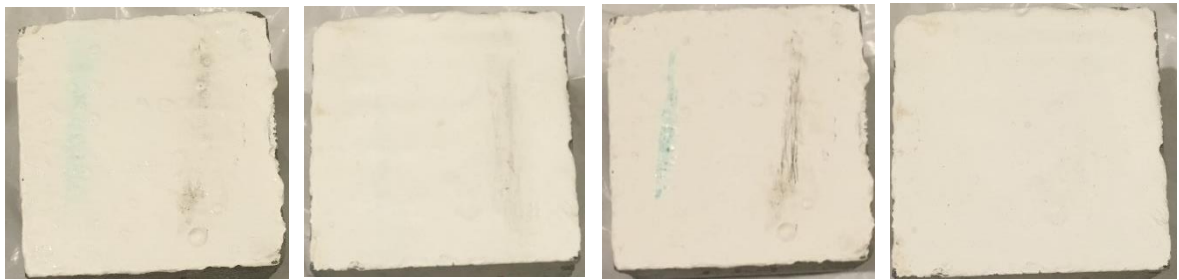
Pagal 2.2.4. skyriuje pateiktą metodologiją buvo atliekami savaiminio nusivalymo tyrimai ant skirtingų bandinių. Cheminių indikatorių dėmės buvo užteptos ant bandinių su silano-siloksano danga (39 pav.). Organinės kilmės dėmės buvo užteptos ant dažytų bandinių (fasadiniai dažai (40 pav.), kelio ženklavimo dažai (41 pav.)).



**39 pav.** Silano-siloksano bandiniai, užtepti cheminiais indikatoriais (kairėje) ir po 45 d. UV poveikio (dešinėje)



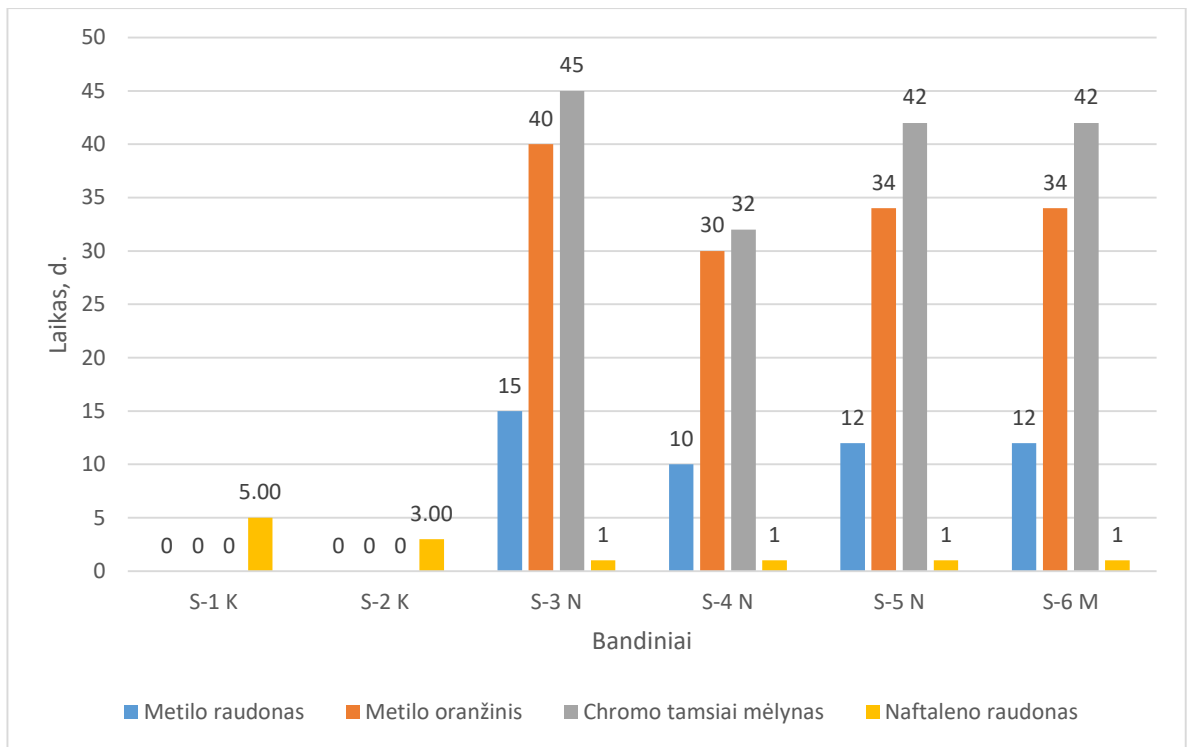
**40 pav.** Fasadinių dažų bandiniai, užtepti organinės kilmės dėmėmis (kairėje) ir po 10 d. UV poveikio (dešinėje)



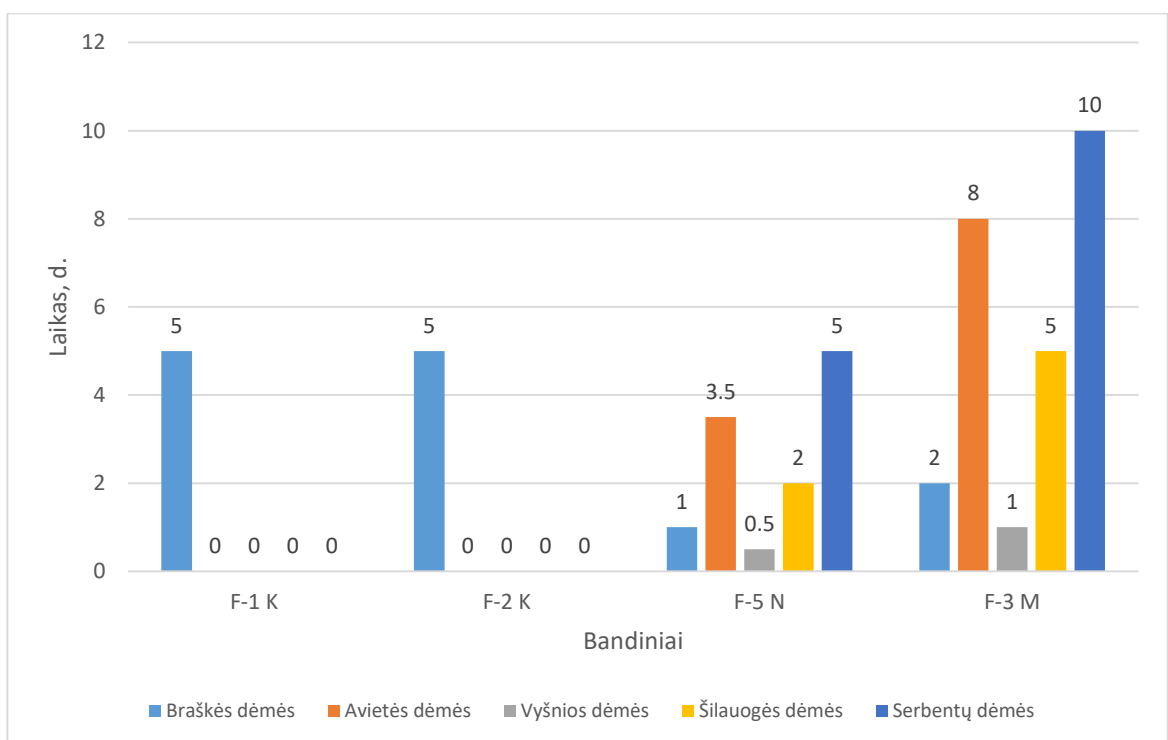
**41 pav.** Kelio ženklavimo dažų bandiniai, užtrinti žolės ir gumos dėmėmis ir po 10 d. (kairiau esantys pav. yra kontrolinis bandinys, dešiniau esantys pav. yra bandiniai, turintys TiO<sub>2</sub>)

Pateiktuose paveikslėliuose galima matyti, kad lyginant kontrolinius bandinius su bandiniais, kurie turėjo TiO<sub>2</sub> dangą, matomas aiškus dėmių nykimas. Bandinių savaiminis nusivalymas buvo stebimas kiekvieną dieną, surinkti duomenys pateikiami grafike žemiau visiem bandiniams.



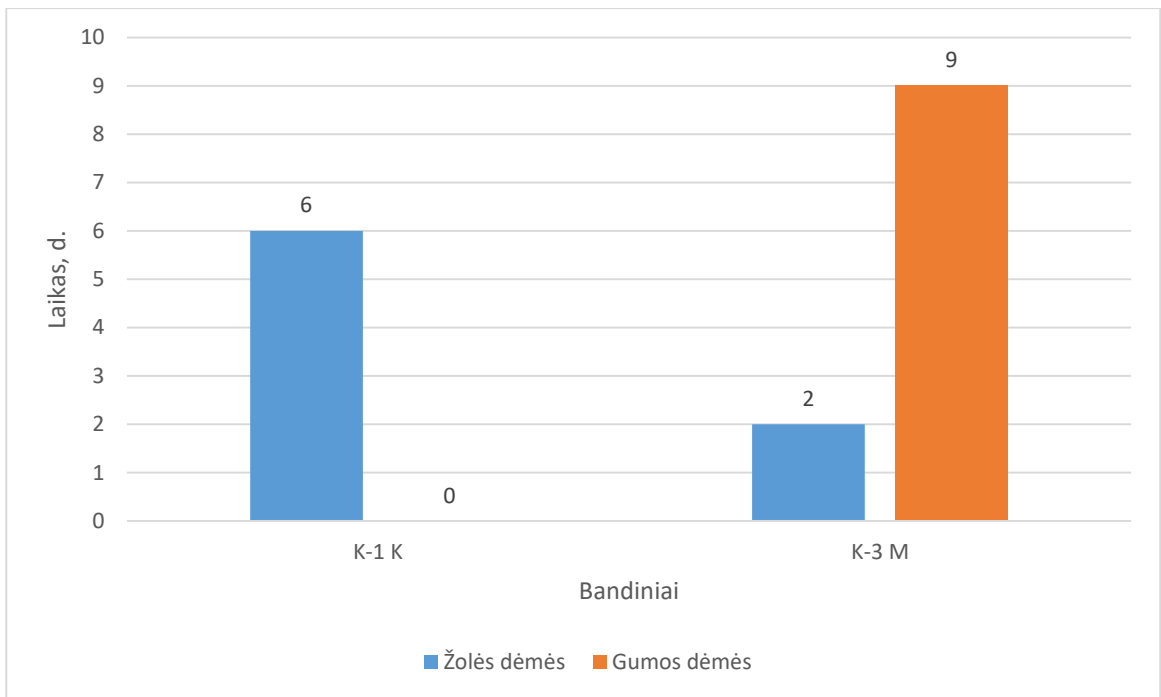


**42 pav.** Cheminių dėmių nusivalymo laikas (dienomis) po UV poveikio



**43 pav.** Organinių dėmių nusivalymo laikas (dienomis) po UV poveikio



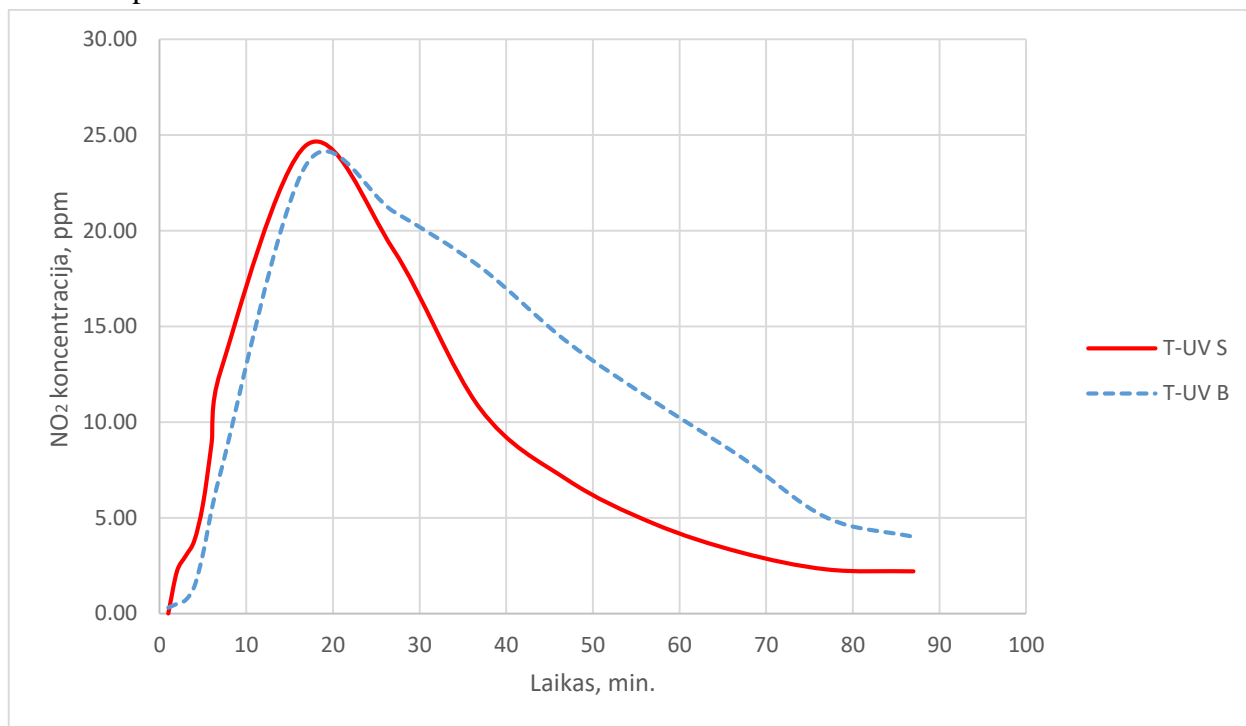


**44 pav.** Žolės ir gumos dėmių nusivalymo laikas (dienomis) po UV poveikio

Pagal gautus grafikus galima matyti, kad cheminiai indikatoriai nuo paviršių nyksta maždaug 20% ilgiau negu organinės kilmės junginiai. Taip pat grafikuose matoma, kad didelės koncentracijos cheminiai indikatoriai sunkiai nusivalo nuo cementinio paviršiaus. Nuo fasadiniais dažais dažytų paviršių per 10 d. laikotarpį nuo kontrolinių bandinių nusivalė tik vyšnios dėmės, priešingai, negu bandiniai su  $\text{TiO}_2$  danga, kurie nusivalė visas dėmes. Kelio ženklavimo dažais dažytų paviršių bandiniai taip pat parodė, kad organinės kilmės dėmės nusivalo daug lengviau, kontroliniam bandiniui pavyko nusivalyti žolės dėmes per 5 d., tačiau per 10 d. nepavyko nusivalyti gumos žymių. Bandinys, turintis  $\text{TiO}_2$  dangą, žolės dėmes nusivalė per 1 d., o gumos per 9 d.

### 3.5. NO<sub>2</sub> dujų koncentracijos mažinimo nustatymas

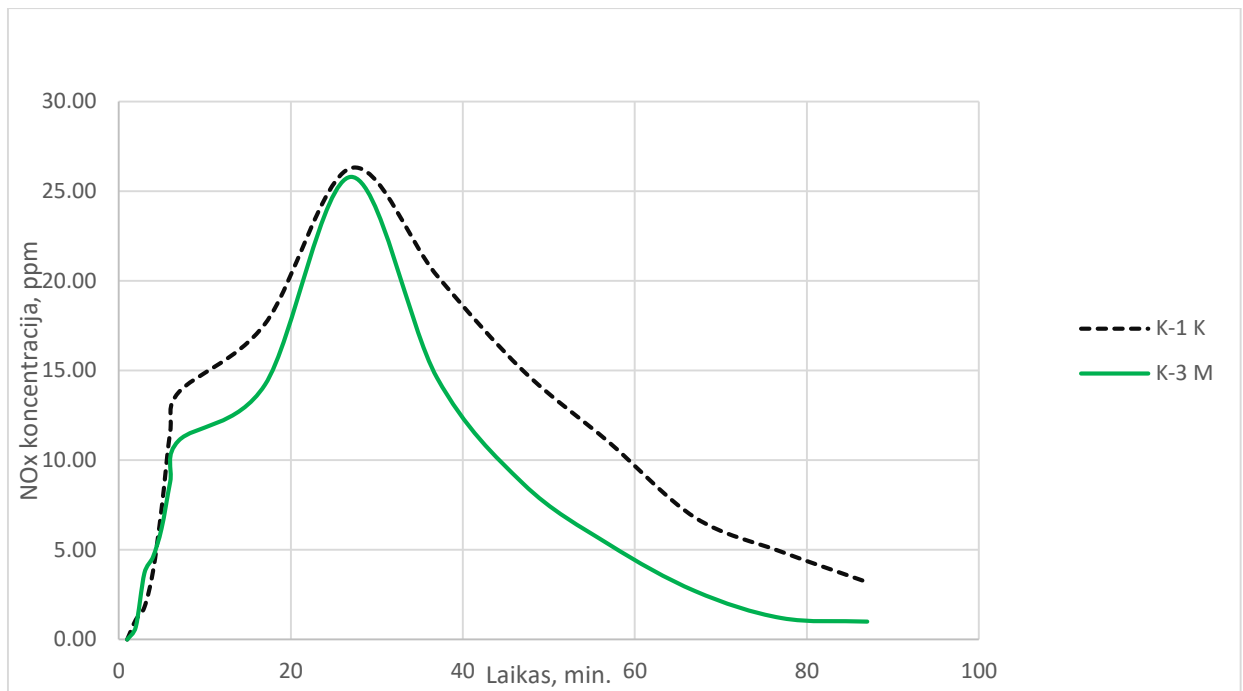
Atlikus NO<sub>x</sub> dalelių mažinimo tyrimą pagal 2.2.5. skyriuje aprašytą tyrimų metodiką, gautos kreivės, kurios parodo dalelių koncentracijos kitimą dujų kameroje priklausomai nuo laiko. Iš pradžių buvo tikrinama ar patys UV spinduliai turi savybę skaidyti NO<sub>2</sub> dujas, todėl dujų kamera buvo išbandoma tuščia su įjungta UV lempa ir tuščia neįjungus UV lempos, rezultatai matyti grafike, kuris pateiktas 45 pav.



45 pav. NO<sub>2</sub> dujų koncentracijos kitimo kreivės veikiant UV

Pagal gautą kreivę galima matyti, kad abiem atvejais aukščiausia koncentracija dujų kameroje buvo pasiekta po maždaug vienodo laiko tarpo. Lyginant raudoną liniją (UV lempa įjungta) su mėlyna linija (UV lempa išjungta), galima matyti, kad pasiekus aukščiausią tašką raudona kreivė krenta daug greičiau negu mėlyna. Dėl to galima teigti, kad UV spinduliai turi įtakos NO<sub>x</sub> molekulių skaidymui. Skaidymas vyko 24% greičiau, kai kameroje buvo įjungta UV spindulių lempa.

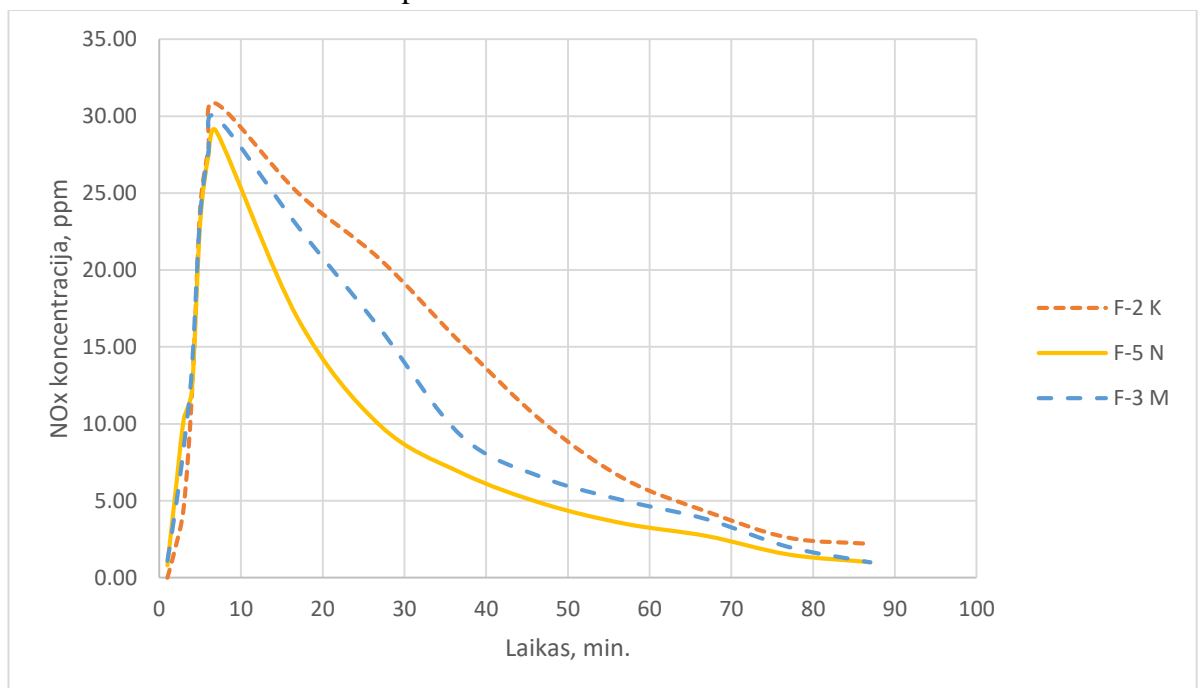
Taip pat buvo testuojami kelio ženklavimo dažus turintys bandiniai, kadangi jie būtų aktualiausiai pritaikomi taršos valymui. Tada NO<sub>x</sub> dalelių koncentracija būtų mažinama taršos šaltinyje. Rezultatai, gauti testuojant šiuos bandinius, pateikiami grafike. (žr. 46 pav.)



**46 pav.** NO<sub>2</sub> dujų koncentracijos kitimo kreivės su kelio ženklavimo dažais

Aukščiau pateiktame grafike matyti, kad kontrolinio bandinio kreivė (juoda) pasiekė didesnę aukščiausią tašką negu bandinys, turėjęs TiO<sub>2</sub> daleles. Bandinys, savyje turėjęs TiO<sub>2</sub> dalelių (žalias), pasiekė 2 proc. mažesnę didžiausią koncentracijos tašką, taip pat grafike matyti, kad jo kreivė laikėsi žemiau kontrolinio bandinio ribos. Lyginant kontrolinį ir mikro-dalelių turintį gaminį matome, kad K-3 M bandinio kreivė nuo maksimumo ribos krito 19% greičiau negu K-1 K bandinio.

Kadangi pasaulyje didžioji dalis TiO<sub>2</sub> yra parduodama dažų industrijoms, todėl buvo patikrintas ir TiO<sub>2</sub> poveikis dažuose. Dažuose panaudotas TiO<sub>2</sub> labai efektyviai prisidėtų prie švaresnės ateities kūrimo. Gauti rezultatai matomi 47 pav.



**47 pav.** NO<sub>2</sub> dujų koncentracijos kitimo kreivės su fasadiniai dažais

Grafike matyti, kad, kaip ir su kelio ženklavimo dažais, kontrolinio bandinio (mėlyno) kreivė pasiekė 6% didesnę ekstremumą. Bandinio, turinčio TiO<sub>2</sub> mikro-dalelių, grafiko maksimalus taškas buvo 3% mažesnis negu kontrolinio bandinio. Bandinys su nano-dalelėmis pasiekė 3% mažesnę maksimalų ekstremumo tašką, lyginant su kontroliniu bandiniu. Abiejų bandinių, turinčių TiO<sub>2</sub> dalelių, grafikai, pasiekus maksimalius taškus, krito greičiau negu kontrolinio bandinio. Mikro-dalelių turinčio bandinio kreivė krito 12% greičiau negu kontrolinio bandinio. Nano-dalelių bandinio kreivė krito 24% greičiau negu kontrolinio bandinio.

Pagal gautus duomenis galima teigti, kad TiO<sub>2</sub> dalelės suteikia teigiamą efektą NO<sub>x</sub> dalelių valyme, nes visi bandiniai, kurie buvo su TiO<sub>2</sub>, parodė geresnius rezultatus negu kontroliniai bandiniai, tačiau sunku pasakyti, kiek tiksliai TiO<sub>2</sub> sumažina NO<sub>x</sub> koncentraciją, nes UV šviesa pati veikia kaip efektyvi NO<sub>x</sub> dalelių skaidymo priemonė.

### 3.6. Anti-rasojimo savybės nustatymas

Pagal 2.2.6. skyriuje pateiktą tyrimo aprašymą buvo iširta TiO<sub>2</sub> anti-rasojimo savybė ant stiklinių bandinių. Buvo tiriamos mikro-dalelės ir nano-dalelės. Gauti rezultatai pateikiami lentelėje žemiau.

13 lentelė. Stiklinių bandinių rasojimo rezultatai

Bandinio Nr. Laikas, sek.	SS-1 K	SS-2 N	SS-3 N	SS-4 M	SS-5 M
10	YRA	YRA	NĖRA	NĖRA	NĖRA
20	YRA	YRA	NĖRA	NĖRA	NĖRA
30	YRA	YRA	YRA	NĖRA	NĖRA
45	YRA	YRA	YRA	YRA	YRA

Lentelėje galima matyti, kad bandiniai, turintys didesnes koncentracijas ilgiau išlaiko anti-rasojimo savybę, tačiau po 45 sek. visi bandiniai dėl intensyvaus garavimo pradeda „prakaituoti“ (angl. – sweating). Bandinys SS-3 N, kuris buvo skaidrus, pradėjo rasoti po maždaug 25 sek. Bandiniai su mikro-dalelėmis nebuvo skaidrūs, tačiau po maždaug 38 sek. jie taip pat pradėjo rasoti. Iš gautų duomenų galima daryti prielaidą, kad TiO<sub>2</sub> paviršiui suteikia anti-rasojimo savybę, tačiau, kai yra intensyvus garavimas ilgą laiką, paviršius vistiek pradeda rasoti.

### 3.7. TiO<sub>2</sub> dalelių išgavimas

Pagal 2.2.7. skyriuje pateiktą metodologiją buvo atliekami bandymai, norint išgauti dalelių smulkumo TiO<sub>2</sub> daleles. Naudojantis 6 formule buvo pagaminti 3 skirtingi 20 ml mėginiai (žr. 10 pav.). Išgauto tirpalo pH buvo 9,74.

Pirmasis mėginys buvo kaitinamas mikrobangų krosnelėje, o po to buvo džiovinamas krosnyje 450 °C temperatūroje. Iškaitinus bandinį, tiglio apačioje liko geltonos spalvos milteliai, kurie buvo šiek tiek sulipę (žr. 49 pav.)



**49 pav.** Milteliai, susidarę bandinį kaitinant mikrobangų krosnelėje



**48 pav.** Milteliai, susidarę bandinį kaitinant kaitinimo krosnyje

Antrajame tiglyje, kuris buvo tik džiovinamas krosnelėje prie 450 °C temperatūros, susiformavo gelsvos spalvos milteliai, tačiau jie buvo smulkesni ir ne tokie sulipę kaip pirmajame tiglyje. (žr. 48 pav.)

Trečiasis bandinys buvo kaitinamas mažame autoklave (žr. 51 pav.) 24 val. 180 °C temperatūroje. Autoklave susiformavo šviesiai balti smulkūs milteliai, kurie buvo panašiausi į  $\text{TiO}_2$ , naudotą visiems bandymams.



**51 pav.** Autoklavas kaitinimo krosnyje



**50 pav.** Ištirpinto Ti tirpalas supiltas į autoklavą kaitinimui

Visoms išgautoms dalelėms buvo padarytos mikroskopinės nuotraukos. Taip pat nuotraukos buvo padarytos mikro-dalelėms ir nano-dalelėms, kurios buvo naudojamos atliekant eksperimentus. Visas gautas nuotraukas galima palyginti ir pamatyti, kiek išgautos dalelės yra panašios į naudotas daleles eksperimente.

## Išvados

1. Atlikus visus eksperimentus ir veikiant bandinius UV spinduliais, buvo pastebėtos savaiminio nusivalymo savybės: sumažėjęs vandens lašo nubėgimo kampas (~14%), taip pat padidėjęs medžiagos hidrofobiškumas (daugiau negu 60 kartų). Ant skirtingų bandinių užteptos dėmės pradėjo nykti: cheminiai indikatoriai apie 40 kartų greičiau, organinės kilmės dėmės beveik 3 kartus greičiau, žolės ir gumos dėmės 2 kartus greičiau lyginant su kontroliniais bandiniais.
2. Atlikus visus bandymus ir išanalizavus duomenis galima teigti, kad optimaliausia  $\text{TiO}_2$  nano-dalelių koncentracija dangose yra 3%, o mikro-dalelių optimaliausia koncentracija yra 6%.
3. Tiriant  $\text{TiO}_2$  nano-daleles ir mikro-daleles buvo padarytos išvados, kad mikro-dalelės suteikia greitesnį nusivalymo efektą, tačiau jų efektyvumas taip pat daug greičiau mažėja, lyginant su nano-dalelėmis. Nano-dalelės išlieka stabilesnės per visą bandymo laiką, todėl galima teigti, kad katalizatoriaus ilgaamžiškumui turi įtakos jo smulkumas.
4. Palyginus bandinių spalvos kodus prieš ir po UV poveikio, buvo pastebėtos šviesėjimo tendencijos ant tų bandinių paviršių, kurie turėjo pigmentų. Balti bandinių paviršiai neparodė vizualiai matomo pakitimo, tačiau spalvų kodai rodė šviesėjimą.
5. Gauti rezultatai parodė, kad  $\text{TiO}_2$  nano-dalelės ir mikro-dalelės turi įtakos  $\text{NO}_2$  koncentracijos mažinimui veikiant šias dangas UV. Palyginus bandinius su mikro-dalelėmis ir nano-dalelėmis buvo pastebėta, kad nano-dalelės buvo efektyvesnės iki 24%, o mikro-dalelės iki 12%, lyginant su kontroliniais bandiniais. Taip pat atliekant bandymus buvo pastebėta, kad ir patys UV spinduliai laboratorijos sąlygomis efektyviai skaido  $\text{NO}_2$  junginius. Veikiant UV  $\text{NO}_2$  dujos buvo skaidomos 24% greičiau negu be UV spindulių.
6. Laboratorijos sąlygomis ir natūraliomis lauko sąlygomis katalizatoriaus aktyvavimuisi didelę įtaką daro tiesioginis saulės poveikis į bandinio paviršių ir nuo to priklauso rezultatai. Laboratorijos sąlygomis bandiniai išlaikė stabilesnius rezultatus, tačiau efektyvumas pradėjo mažėti daug greičiau negu lauko sąlygomis. Bandiniai kurie buvo bandomi natūraliomis sąlygomis turėjo 2 kartus didesnę vandens nubėgimo kampą negu laboratorijos sąlygomis, bet jų naudingumas daug ilgiau išliko efektyvus.
7. Apibendrinant magistro baigiamajame darbe atliktus tyrimų rezultatus, galima teigti, kad  $\text{TiO}_2$  dalelės paviršiams suteikia savaime nusivalančių savybių, kurios padeda paviršiui išlikti ilgaamžiškesniam, o stikliniams bandiniams jis papildomai suteikia anti-rasojimo savybę. Taip pat abiejų rūšių  $\text{TiO}_2$  veikia ir oro valyme, mažindamas  $\text{NO}_2$  dujų koncentracijas.

## Literatūros sąrašas

1. ANDALORO A. Ir kt. Photocatalytic self-cleaning coatings for building facade maintenance. Performance analysis through a case-study application. Politecnico di Milano, Department of Architecture, Built Environment and Construction Engineering, Ponzio, Milan, Italy, 2016. [žiūrėta 2018-12-18]. Prieiga per doi: 10.3233/FDE-160054
2. Biolin Scientific: Self-cleaning coatings. 2014 [žiūrėta 2018-11-30]. Prieiga per: <https://cdn2.hubspot.net/hubfs/516902/Pdf/Attension/Application%20notes/AT-AN-03-Self-cleaning-coatings.pdf>
3. DALTON J.S ir kt. Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach. Interface Analysis Centre, University of Bristol, Oldbury House, 2001. [žiūrėta 2018-12-22]. Prieiga per : <http://nathan.instras.com/documentDB/paper-236.pdf>
4. JINHUI, Z. Ir kt. The progress of TiO<sub>2</sub> photocatalyst coating. Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning, China. Journal of Engineering, Volume 2, Issue 8, August 2012, 50-53 [žiūrėta 2018-11-30]. Prieiga per: doi: 10.1.1.452.694
5. MENDOZA J.A, Dong Hoon Lee, Joo-Hyon Kang. Photocatalytic removal of NO<sub>x</sub> using TiO<sub>2</sub>-coated zeolite. Department of Civil and Environmental Engineering, Dongguk University-Seoul Campus, Seoul, Republic of Korea, 2016. [žiūrėta 2018-12-18] Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2016.016>
6. MUFTI, N. Ir kt. The effect of TiO<sub>2</sub> thin film thicknesses on self-cleaning glass properties. State University of Malang, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Indonesia. Journal of Physics. 2017 [žiūrėta 2018-11-28]. Prieiga per:doi:10.1088/1742-6596/853/1/012035
7. ROSSELER O. Ir kt. Chemistry of NO<sub>x</sub> on TiO<sub>2</sub> surfaces studied by ambient pressure XPS; products, effect of UV irradiation, water, and coadsorbed K<sup>+</sup>. Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory and Material Science and Engineering Department, University of California, Berkeley, California, United States, 2013. [žiūrėta 2018-12-18]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jz302119g>
8. SASSONI, E. Ir kt. Durable Self-Cleaning Coatings for Architectural Surfaces by Incorporation of TiO<sub>2</sub> Nano-Particles into Hydroxyapatite Films. University of Bologna, Department of Civil, Chemical, environmental and Materials Engineering, Italy. 2018 [žiūrėta 2018-11-28]. Prieiga per:doi:10.3390/ma11020177
9. XU, F. Ir kt. Preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based self-cleaning coatings for painted surface without interlayer. Fudan University, Shanghai. Department of Material Science, China. 2016, 15-24 [žiūrėta 2018-12-03]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.005>
10. ZOUZELKA R ir Jiri Rathousky. Photocatalytic abatement of NO<sub>x</sub> pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic, 2017. [žiūrėta 2018-12-03. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.009>
11. TiO<sub>2</sub> photocatalyst self-cleaning coating, 2018.[žiūrėta 2018-12-18]. Prieiga per: <https://www.youtube.com/watch?v=wkfLbVxQfH4>
12. FENG K. Ir kt. A self-protected self-cleaning ultrafiltration membrane by using polydopamine as a free-radical scavenger, J. Membr. Sci. 490 (2015) 120–128.

13. E. Jimenez-Relinque, J.R. Rodriguez-Garcia, A. Castillo, M. Castellote, Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: type of binder, roughness and microstructure, *Cem. Concr. Res.* 71 (2015) 124–131.
14. SANJAY U., Pradeepan P. Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide. 2017. [žiūrēta 2018-12-23]. Prieiga per doi: 10.1007/978-3-319-50144-4\_9
15. MARWA M. ir kt. Evaluation of Nano–Titanium Dioxide Additive on Asphalt Binder Aging Properties. *Transportation Research Record*, 2207(1), 11–15, 2011. [žiūrēta: 2018-12-26] Prieiga per doi: <https://doi.org/10.3141/2207-02>
16. ELLA H. N., ir kt. Using Nano- and Micro-Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) in Concrete to Reduce Air Pollution, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 2018. [žiūrēta: 2019-11-10] Prieiga per doi: 10.4172/2157-7439.1000505
17. PV ENTERPRISES: Titanium Dioxide Uses, Maharashtra, India.. 2018 [žiūrēta 2019-11-28]. Prieiga per: <https://pventerprises.co.in/products/titanium-dioxide-tio2/titanium-dioxide-uses>
18. SpecialChem: Titanium Dioxide Pigment for Paints & Coatings. 2019 [žiūrēta 2019-11-30]. Prieiga per: <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/complete-guide-on-titanium-dioxide>
19. ROMMENS J., ir kt. Coating World: TiO<sub>2</sub> Impact on Paint Weather Resistance, USA. 2017 [žiūrēta 2019-10-05]. Prieiga per: [https://www.coatingsworld.com/issues/2017-09-01/view\\_features/tio2-impact-on-paint-weather-resistance/](https://www.coatingsworld.com/issues/2017-09-01/view_features/tio2-impact-on-paint-weather-resistance/)
20. CHEMIN J. B., Simon B., Kamal B. Transparent anti-fogging and self-cleaning TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates using atmospheric plasma, 2018. [žiūrēta: 2019-10-18] Prieiga per doi: 10.1038/s41598-018-27526-7
21. WEE Y. G., ir kt. Novel TiO<sub>2</sub> thin film with non-UV activated superwetting and antifogging behaviours, *Issue 10*, 2007. [žiūrēta: 2019-11-10] Prieiga per doi: 10.1039/B618280A



## Priedai

### 1 priedas. Vandens įgeriamumo matavimo duomenys

**P 1 lentelė.** Vandens įgeriamumo matavimo duomenys silano-siloksano bandiniams lauko sąlygomis

<b>Bandinys</b> <b>Dienos</b>	<b>S-1 K</b>	<b>S-2 K</b>	<b>S-3 N</b>	<b>S-4 N</b>	<b>S-5 N</b>	<b>S-6 M</b>
0	-	01:00:00	02:00:00	03:50:00	02:25:00	04:00:00
7	-	01:10:00	02:15:00	04:00:00	02:30:00	04:00:00
14	-	01:25:00	02:30:00	04:00:00	03:00:00	04:15:00
21	-	01:25:00	02:25:00	04:15:00	02:45:00	04:20:00
28	-	01:20:00	02:20:00	04:15:00	02:45:00	04:20:00
35	-	01:15:00	02:20:00	04:20:00	03:00:00	04:20:00
42	-	01:00:00	02:10:00	04:20:00	02:45:00	04:20:00
49	-	01:00:00	02:00:00	04:20:00	02:15:00	04:15:00
56	-	01:20:00	02:10:00	04:15:00	02:25:00	04:10:00
63	-	01:30:00	02:30:00	04:45:00	03:00:00	04:30:00
70	-	01:10:00	02:30:00	04:45:00	03:10:00	04:30:00
77	-	01:10:00	02:10:00	04:50:00	02:50:00	04:25:00

**P 2 lentelė.** Vandens įgeriamumo matavimo duomenys cementinių plytelių bandiniams lauko sąlygomis

<b>Bandinys</b> <b>Dienos</b>	<b>SM-6 K</b>	<b>SM-7 K</b>	<b>SM-8 K</b>	<b>SM-9 K</b>	<b>SM-10 a</b>	<b>SM-10 b</b>
0	00:10:00	01:40:00	00:15:00	00:40:00	00:10:00	00:15:00
7	00:10:00	01:35:00	00:15:00	00:30:00	00:15:00	00:20:00
14	00:08:00	01:30:00	00:15:00	00:30:00	00:15:00	00:25:00
21	00:05:00	01:20:00	00:10:00	00:35:00	00:10:00	00:25:00
28	00:03:00	01:00:00	00:05:00	00:30:00	00:08:00	00:20:00
35	00:01:00	01:10:00	00:03:00	00:30:00	00:10:00	00:15:00
42	-	01:00:00	00:01:00	00:25:00	00:08:00	00:20:00
49	-	00:50:00	-	00:20:00	00:05:00	00:15:00
56	-	00:45:00	-	00:25:00	00:05:00	00:15:00

## 2 priedas. Vandens nubėgimo kampo matavimo duomenys

P 3 lentelė. Vandens nubėgimo kampo matavimo duomenys silano-siloksano bandiniams laboratorijos sąlygomis

Bandinys Valandos	S-1 K	S-2 K	S-3 N	S-4 N	S-5 N	S-6 M
0:00:00	-	15,10°	13,39°	13,76°	12,28°	11,54°
24:00:00	-	15,62°	13,04°	12,20°	12,02°	11,38°
72:00:00	-	15,98°	13,26°	11,43°	11,58°	11,50°
168:00:00	-	16,92°	16,00°	11,85°	13,86°	15,70°
240:00:00	-	17,80°	16,78°	12,22°	14,60°	16,85°

P 4 lentelė. Vandens nubėgimo kampo matavimo duomenys silano-siloksano bandiniams lauko sąlygomis

Bandinys Dienos	S-1 K	S-2 K	S-3 N	S-4 N	S-5 N	S-6 M
0	-	35,40°	26,70°	21,50°	25,90°	23,00°
3	-	35,40°	26,40°	21,50°	25,80°	22,90°
6	-	35,30°	26,30°	21,30°	25,60°	23,00°
9	-	35,00°	26,30°	21,20°	25,50°	23,20°
12	-	31,80°	26,00°	21,50°	25,50°	23,30°
15	-	33,00°	25,80°	21,80°	25,60°	23,40°
18	-	31,50°	25,50°	22,40°	25,80°	23,20°
21	-	32,10°	25,50°	22,60°	26,00°	23,80°
24	-	31,00°	24,90°	22,70°	26,10°	23,90°
27	-	30,50°	24,50°	22,80°	26,40°	24,40°
30	-	31,10°	24,80°	23,00°	26,60°	24,80°
33	-	31,50°	24,80°	23,40°	26,70°	25,20°
36	-	29,90°	23,50°	23,60°	27,00°	25,70°
39	-	30,50°	23,40°	23,90°	27,40°	26,20°
42	-	30,10°	22,50°	24,20°	27,80°	26,60°
45	-	29,30°	22,00°	24,60°	27,60°	27,00°
48	-	28,90°	21,00°	25,00°	27,90°	27,60°
51	-	29,00°	22,50°	25,60°	27,50°	27,60°
54	-	32,10°	22,70°	25,90°	27,20°	27,00°
57	-	32,80°	22,90°	26,10°	26,80°	26,30°
60	-	33,00°	23,20°	26,00°	26,40°	26,10°
63	-	33,00°	23,50°	25,00°	26,10°	25,80°
66	-	33,50°	23,70°	23,00°	25,50°	25,20°
69	-	33,80°	23,80°	22,00°	24,40°	24,20°
72	-	33,90°	24,10°	21,80°	23,80°	23,60°
75	-	33,90°	24,10°	21,50°	23,80°	22,00°
78	-	33,90°	24,10°	21,00°	23,80°	21,30°
81	-	33,60°	23,80°	20,80°	23,50°	20,50°
84	-	33,60°	23,50°	20,50°	23,00°	20,50°
87	-	33,60°	23,10°	20,10°	23,00°	20,50°
90	-	33,20°	23,10°	19,80°	22,80°	21,00°
93	-	33,00°	22,80°	19,50°	22,90°	21,60°
96	-	32,50°	22,60°	19,30°	22,80°	21,80°
99	-	32,00°	22,50°	19,30°	22,70°	22,00°
102	-	32,50°	22,30°	19,20°	22,50°	22,10°
105	-	32,30°	22,10°	19,00°	22,50°	22,20°

**P 5 lentelė.** Vandens nubėgimo kampo matavimo duomenys fasadinių dažų bandiniams laboratorijos sąlygomis

<b>Bandinys</b> <b>Valandos</b>	<b>F-1 K</b>	<b>F-2 K</b>	<b>F-3 N</b>	<b>F-4 N</b>	<b>F-5 N</b>	<b>F-1 M</b>	<b>F-2 M</b>	<b>F-3 M</b>
<b>0:00:00</b>	25,50°	24,60°	20,80°	20,60°	19,20°	21,40°	21,00°	19,80°
<b>24:00:00</b>	25,50°	24,60°	19,70°	19,60°	18,30°	20,20°	20,50°	19,50°
<b>72:00:00</b>	25,50°	24,60°	19,70°	19,40°	18,10°	20,20°	20,30°	19,80°
<b>168:00:00</b>	25,50°	24,60°	20,90°	19,70°	18,40°	20,70°	21,60°	20,00°
<b>240:00:00</b>	25,50°	24,60°	23,30°	20,60°	18,50°	21,40°	22,00°	21,30°

**P 6 lentelė.** Vandens nubėgimo kampo matavimo duomenys fasadinių dažų bandiniams lauko sąlygomis

<b>Bandinys</b> <b>Dienos</b>	<b>F-1 K</b>	<b>F-2 K</b>	<b>F-3 N</b>	<b>F-4 N</b>	<b>F-5 N</b>	<b>F-1 M</b>	<b>F-2 M</b>	<b>F-3 M</b>
<b>0</b>	31,20°	30,00°	30,00°	30,00°	30,00°	30,00°	30,00°	30,00°
<b>5</b>	31,20°	30,00°	30,00°	22,30°	19,20°	23,70	23,50°	26,60°
<b>10</b>	31,20°	30,00°	26,30°	23,40°	21,80°	24,50	23,40°	23,80°
<b>15</b>	31,20°	30,00°	23,10°	24,20°	23,20°	25,90	23,40°	20,30°
<b>20</b>	31,20°	30,00°	24,80°	23,60°	24,70°	26,50	24,50°	22,60°
<b>25</b>	31,20°	30,00°	26,40°	22,50°	25,80°	27,60	25,30°	24,90°
<b>30</b>	31,20°	30,00°	27,80°	23,40°	24,70°	28,80	27,10°	26,60°
<b>35</b>	31,20°	30,00°	29,80°	24,60°	23,70°	29,40	28,40°	27,30°
<b>40</b>	31,20°	30,00°	28,30°	24,10°	22,00°	29,50	28,60°	28,00°
<b>45</b>	31,20°	30,00°	27,60°	23,80°	21,50°	29,60	28,70°	28,50°
<b>50</b>	31,20°	30,00°	24,80°	24,20°	21,90°	24,90	25,20°	24,80°
<b>55</b>	31,20°	30,00°	22,40°	25,00°	22,60°	21,80°	21,90°	21,40°
<b>60</b>	31,20°	30,00°	22,10°	24,60°	23,40°	21,00°	21,20°	20,80°