

微米 TiO₂ 的表面改性及其分散性研究

孙晓, 吴燕喆, 张瑞涵, 任丹, 杨正阳, 方健

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: 为提高微米 TiO₂ 的分散性, 采用偶联剂(KH570)法、无机包覆(铝包覆)法、超声法、非离子表面活性剂(PEG)法、阴离子表面活性剂(月桂酸钠)法, 分别对微米 TiO₂ 进行表面改性。分析了改性前后微米 TiO₂ 的亲油化度、表面形态以及粒径大小。结果表明: 超声法(功率 90 W、时间 15 min、温度 40 ℃、分散剂质量分数 0.5%) 和阴离子表面活性剂法(pH 为 5、月桂酸钠浓度 0.050 mol/L、时间 30 min) 改性微米 TiO₂ 的效果比较显著, 更有利于改善其分散性。

关键词: 微米 TiO₂; 分散性; 亲油化度; 粒径

中图分类号: TB484; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)07-0031-05

Study on Surface Modification and Dispersion of Micron Titanium Dioxide

SUN Xiao, WU Yan-zhe, ZHANG Rui-han, REN Dan, YANG Zheng-yang, FANG Jian

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Surface modification of micron titanium dioxide was carried out using coupling agent (KH570) method, inorganic coating (aluminum coating) method, ultrasonic method, nonionic surfactant (PEG) method, and anionic surfactant (sodium laurate) method to improve dispersion of micron titanium dioxide. The lipophilic degree, surface morphology and particle size of micron titanium dioxide before and after modification were analyzed. The result showed that ultrasonic method (power 90 W, time 15 min, temperature 40 ℃, mass fraction of dispersant 0.5%) and anionic surfactant method (pH 5, concentration of sodium laurate 0.050 mol/L, time 30 min) are better than the other three methods; they are effective to improve the dispersion of micron titanium dioxide.

Key words: micron titanium dioxide; dispersion; lipophilic degree; particle size

微米 TiO₂ 因具有良好的抗菌性^[1]、抗紫外线性、光催化活性^[2]、环保性、无毒性、稳定性等优势而倍受关注, 因其完全可以直接接触食品和人体, 所以被广泛应用于食品包装材料、保鲜材料^[3]、纺织品抗菌纤维、涂料、化妆品等多个领域。

然而, 微米 TiO₂ 拥有极强的表面活性, 颗粒容易发生团聚, 所以其实际应用效果会降低; 同时, 微米 TiO₂ 表面具有亲水疏油的性质, 在有机溶剂中难以分散均匀^[4], 会使食品包装材料的抗菌性、降解性以及稳定性下降。为了改善微米 TiO₂ 与有机体系的相容性及其在有机体系中的分散性, 提高添加微米 TiO₂ 的

有机体系的各种性能, 必须对其进行表面改性。

文中采用偶联剂(KH570)法、无机包覆(铝包覆)法、超声法、非离子表面活性剂(PEG)法、阴离子表面活性剂(月桂酸钠)法分别对微米 TiO₂ 进行表面改性, 研究微米 TiO₂ 改性前后的亲油化度、表面形态以及粒径大小, 拟得出较好的改性方法以及相应工艺参数。

1 试验

1.1 原料、药品及仪器

微米 TiO₂: 白色粉末状, 表面性质亲油, 锐钛晶

收稿日期: 2011-11-15

基金项目: 北京林业大学科技创新计划(YX2011-2); 北京林业大学本科生科技创新项目

作者简介: 孙晓(1989—), 女, 河北廊坊人, 北京林业大学本科生, 主攻包装工程专业。

通讯作者: 方健(1978—), 女, 山东龙口人, 北京林业大学讲师, 主要研究方向为包装材料及结构设计。

型含量 $\geq 96.0\%$ (质量分数),杭州万景新材料有限公司生产。无水甲醇、无水乙醇、偶联剂 KH570、六偏磷酸钠、十八水合硫酸铝、聚乙二醇 PEG、浓硝酸、浓盐酸、氢氧化钠、浓硫酸、月桂酸钠,均为 CP,北京化工厂生产。

电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂);HJ-4 四联磁力加热搅拌器(金坛市华山峰仪器有限公司);KQ-50DB 型数控超声波清洗器(昆明市超声仪器有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);DHG-9075A 型电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);S-3000N 型扫描电子显微镜(日本 Hiachi 公司);HI-98128 笔式酸度计(意大利哈纳公司);LA-950 型激光散射粒度分布分析仪(日本 HORIBA 公司)。

1.2 亲油化度测定

亲油化度体现粒子的亲油疏水性,其大小是评价改性效果的标准之一。将 1 g 微米 TiO_2 粉末轻轻加入 50 mL 去离子水中,粉体因为极性小而漂浮在水面上。滴加甲醇至漂浮粉末完全润湿,记录甲醇加入量 α (mL),则亲油化度 $=\alpha/(50+\alpha)\times 100\%$ ^[5]。经测定,未改性样品的亲油化度为 67.1%。

1.3 改性方法

1.3.1 偶联剂法

在 250 mL 无水乙醇中加入 5 g TiO_2 ,充分搅拌后置于超声波清洗器中,在 99 W、20 °C 条件下超声分散 20 min。加入不同剂量的偶联剂 KH570,以不同温度、不同时间水浴加热搅拌该溶液,抽滤后用无水乙醇洗涤滤渣,后置于干燥箱内,于 100 °C 干燥 12 h,取出固体研磨成粉。

1.3.2 无机包覆法

在 40 mL 去离子水中加入 10 g TiO_2 ,用一定浓度的酸、碱溶液调节 pH 值至 8.5,然后加入 0.01 g 分散剂六偏磷酸钠。在不同温度的水浴锅内加热、搅拌该溶液,保持 pH 值,60 min 内均匀、缓慢地加入不同质量的包覆剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,陈化处理抽滤,并放入干燥箱,于 105 °C 干燥 4 h,取出固体研磨成粉。

1.3.3 超声法

在 500 mL 去离子水中加入 5 g TiO_2 ,充分搅拌后置于超声波清洗器中,以不同的功率、时间、温度进行超声分散,后抽滤并放入干燥箱,于 105 °C 干燥 4 h,取出固体研磨成粉。

1.3.4 非离子表面活性剂法

在 100 mL 去离子水中加入 5 g TiO_2 ,充分搅拌后加入不同质量的非离子表面活性剂 PEG,在不同 pH 值条件下加热搅拌 15 min,加入稀硝酸使样品 pH 值保持在预设状态,再放置 105 min,然后抽滤并放入干燥箱,于 105 °C 干燥 4 h,取出固体研磨成粉。

1.3.5 阴离子表面活性剂法

在 400 mL 去离子水中加入 4 g TiO_2 和 0.005 g 分散剂六偏磷酸钠,用稀盐酸溶液调至不同 pH 值,加入 0.5 g 不同浓度的月桂酸钠溶液,在水浴锅中保持 40 °C 并搅拌,后抽滤并放入干燥箱,于 105 °C 干燥 4 h,取出固体研磨成粉。

2 结果与讨论

2.1 亲油化度测定结果分析

2.1.1 偶联剂法改性

偶联剂(KH570)用量、改性时间、改性温度是影响微米 TiO_2 改性效果的 3 个重要因素。通过设计平行试验与正交试验,得到每一种影响因素的峰值,见图 1,从而得到偶联剂法改性微米 TiO_2 的最佳工艺

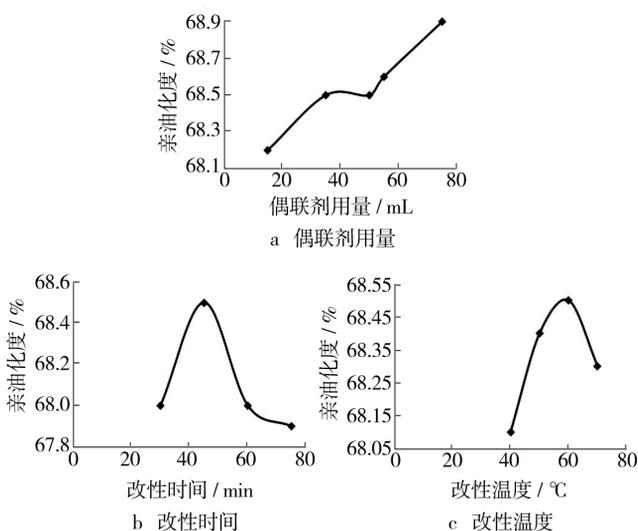


图 1 偶联剂法各因素对改性微米 TiO_2 亲油化度的影响

Fig. 1 Influence of each factor of coupling agent method on lipophilic degree of micron titanium dioxide

条件。由试验结果可知,偶联剂法改性的最优条件组合是:改性温度 60 °C,改性时间 50 min,KH570 用量 75 mL。此条件所得改性微米 TiO_2 的亲油化度为 70.4%,与未改性的微米 TiO_2 相比,改性效果不明

显。

2.1.2 无机包覆法改性

改性温度、Al₂O₃ 用量、陈化时间是影响微米 TiO₂ 改性效果的 3 个重要因素。通过设计试验,得到每一种影响因素的峰值见图 2,从而得出无机包覆

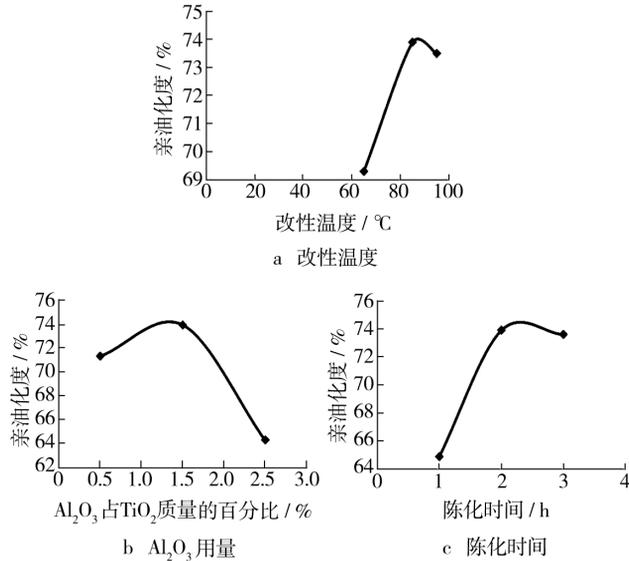


图 2 无机包覆法各因素对改性微米 TiO₂ 亲油化度的影响

Fig. 2 Influence of each factor of inorganic coating method on lipophilic degree of micron titanium dioxide

法改性微米 TiO₂ 的最佳工艺条件。由试验结果可知,无机包覆法改性的最优条件组合是:改性温度 40 °C, Al₂O₃ 占 TiO₂ 质量的百分比为 1.5%, 陈化时间 2 h。此条件所得改性微米 TiO₂ 的亲油化度可达 73.9%, 与未改性的微米 TiO₂ 相比, 改性效果不明显。

2.1.3 超声法改性

图 3a 反映了超声功率对微米 TiO₂ 亲油化度的影响, 其他条件固定(超声时间 15 min、超声温度 40 °C), 随着试验范围内超声功率增加, 亲油化度先增大后减小。可见, 超声波有利于粉体颗粒的分散。但当功率达到 99 W 以后, 超声波所激发出的能量、粒子分散程度与碰撞几率都有所增大, 部分颗粒发生再次团聚^[6], 相应地, 亲油化度和分散性明显降低, 所以颗粒分散效果有所下降。因此, 在试验有效范围内, 选择超声功率为 90 W。相同条件下, 在样品中添加质量分数 0.5% 的分散剂六偏磷酸钠, 亲油化度达到 80.9%。

图 3b 反映了超声时间对微米 TiO₂ 亲油化度的影响, 其他条件固定(超声功率 90 W、超声温度 40 °C), 随着试验范围内超声时间的增加, 亲油化度先增

大后减小。超声时间小于 15 min 时, 由于超声作用, 粉体颗粒间的相互作用减弱, 所以亲油化度增大, 粉体在水中的分散性能得到改善。但超过 15 min 后, 超声波产生的能量不断累积, 从而导致颗粒运动加剧, 且颗粒碰撞次数增多, 部分颗粒再次团聚^[6], 亲油化度逐渐减小, 分散性能下降。

图 3c 反映了超声温度对微米 TiO₂ 亲油化度的影响, 其他条件固定(超声功率 90 W、超声时间 15 min), 随着试验范围内超声温度的升高, 亲油化度先增大后减小。这说明超声分散作用在一定温度范围内会有所加强, 但如果升温过高, 会导致颗粒运动加速且碰撞几率增大, 同时颗粒不易沉降, 相应分散液的颗粒会发生团聚^[6], 微米 TiO₂ 的亲油化度下降。

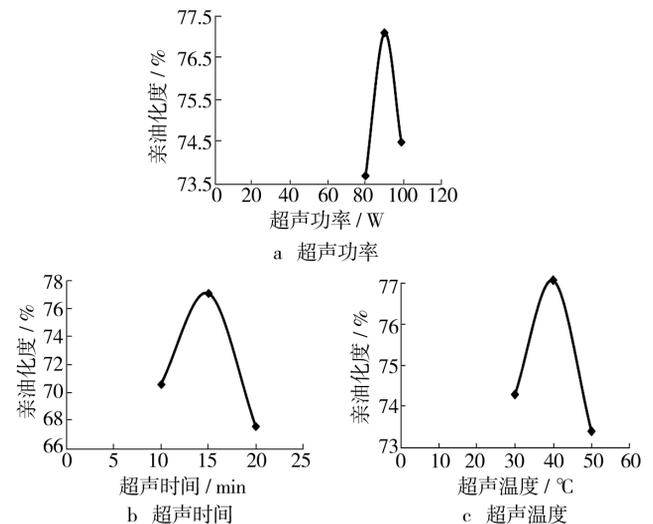


图 3 超声法各因素对改性微米 TiO₂ 亲油化度的影响

Fig. 3 Influence of each factor of ultrasonic method on lipophilic degree of micron titanium dioxide

在超声法改性的最优条件下, 即超声功率 90 W、超声时间 15 min、超声温度 40 °C、分散剂质量分数 0.5%, 所得改性微米 TiO₂ 的亲油化度可达 80.9%。

2.1.4 非离子表面活性剂法改性

图 4a 反映了 PEG 用量对微米 TiO₂ 亲油化度的影响, 其他条件固定(改性 pH 值为 4), 随着试验范围内 PEG 质量分数的增加, 微米 TiO₂ 的亲油化度先增大后减小, 当 PEG 质量分数为 1.5% 时, 亲油化度达到最大。PEG 用量过小, 颗粒间团聚比较严重, 达不到改性的要求; PEG 用量过大, 颗粒分散较好, 但会增加成本, 而且还能引起粉体的团聚^[7]。

图 4b 反映了改性时 pH 值对微米 TiO₂ 亲油化度的影响, 其他条件固定(PEG 质量分数 1.5%)。在

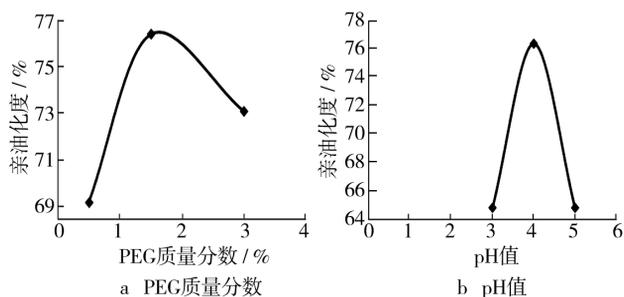


图4 非离子表面活性剂法各因素对改性微米 TiO₂ 亲油化度的影响

Fig. 4 Influence of each factor of nonionic surfactant method on lipophilic degree of micron titanium dioxide

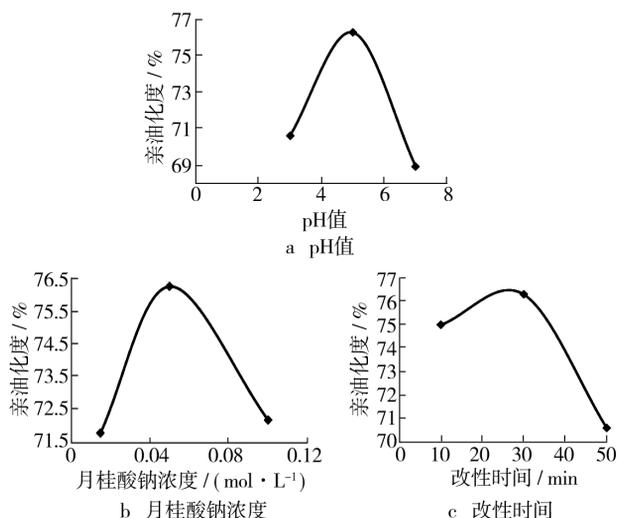


图5 阴离子表面活性剂法各因素对改性微米 TiO₂ 亲油化度的影响

Fig. 5 Influence of each factor of anionic surfactant method on lipophilic degree of micron titanium dioxide

溶液整体呈酸性的 pH 值范围内,随着 pH 值升高,亲油化度先增大后减小。非离子型表面活性剂只有在一定的 pH 值范围内使用,才能取得好的改性效果。在酸性环境中,微米 TiO₂ 表面带正电,容易吸附非离子表面活性剂;相反,溶液碱性越大^[7],颗粒团聚会越来越严重,改性效果越差。

在非离子表面活性剂法改性的最优条件下,即 PEG 质量分数 1.5%、改性 pH 值为 4,所得改性微米 TiO₂ 的亲油化度可达 76.4%。

2.1.5 阴离子表面活性剂法改性

图 5a 反映了 pH 值对微米 TiO₂ 亲油化度的影响,其他条件固定(月桂酸钠浓度 0.050 mol/L、改性时间 30 min)。随着试验允许范围内 pH 值的增加,亲油化度先增大后减小。当 pH 值小于 5 时,微米 TiO₂ 表面带正电,容易吸附阴离子表面活性剂,从而改善其在水中的分散性能;但当 pH 大于 5 时,亲油化度逐渐降低,分散性能下降。

图 5b 反映了月桂酸钠浓度对微米 TiO₂ 亲油化度的影响,其他条件固定(改性 pH 值为 5、改性时间 30 min)。月桂酸钠在微米 TiO₂ 表面的吸附分为 2 个阶段:第 1 阶段是分子、离子的相互吸附;第 2 阶段是分子、离子相互吸附后形成胶团^[5]。随着试验范围内月桂酸钠浓度的增加,亲油化度先增大后减小。当浓度为 0.050 mol/L 时,微米 TiO₂ 的亲油化度达到最大,此时共混液体体系浓度与临界表面胶团浓度接近,有利于改善微米 TiO₂ 在水中的分散性能。

图 5c 反映了改性时间对微米 TiO₂ 亲油化度的影响,其他条件固定(改性 pH 值为 5、月桂酸钠浓度 0.050 mol/L)。随着试验范围内改性时间的延长,亲油化度先增大后减小。当改性时间小于 30 min 时,

表面活性剂月桂酸钠正在参与反应的阶段,从而慢慢改善 TiO₂ 在水中的分散性能,亲油化度增加;但超过 30 min 后,亲油化度逐渐降低,其原因是月桂酸钠对微米 TiO₂ 进行的是物理吸附改性,速率较快^[5],而不需要太长的反应时间。

在阴离子表面活性剂法改性的最优条件下,即改性 pH 值为 5、月桂酸钠浓度 0.050 mol/L、改性时间 30 min,所得改性微米 TiO₂ 的亲油化度可达 76.3%。

2.2 SEM 形貌分析

由图 6 可以看出,改性前的微米 TiO₂ 团聚严重,

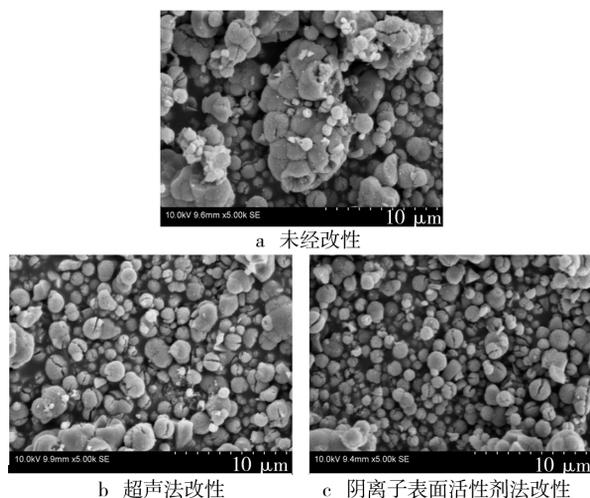


图6 改性前后微米 TiO₂ 的 SEM

Fig. 6 SEM images of micron titanium dioxide before and after modification

分布不均匀,主要是因为其表面存在大量的羟基,使得微米 TiO₂ 颗粒产生团聚。而经改性处理后的微米 TiO₂ 分散性较好,颗粒大小均匀而疏松,这是因为其表面羟基数目大大减少,使得颗粒间的氢键作用减弱,颗粒间的团聚现象有明显改善。

2.3 激光粒度测试结果分析

对五种改性方法最优工艺所得改性样品以及未改性微米 TiO₂ 进行激光粒度测试,测试结果见表 1。

表 1 激光粒度测试结果

Tab. 1 Test results of laser particle size

微米 TiO ₂ 改性方法	粒径中值 /μm	粒径平均值 /μm	粒径 5 μm 以下粒 子的数量百分比/%
未改性	5.07	5.45	49.01
偶联剂法	5.44	5.95	43.55
超声法	4.24	4.54	63.22
无机包覆法	5.21	5.62	46.65
非离子表面活性剂法	4.47	4.68	60.77
阴离子表面活性剂法	4.10	4.53	64.06

由表 1 数据可知,偶联剂法、无机包覆法改性效果不明显,微米 TiO₂ 颗粒的粒径没有明显减小;非离子表面活性剂(PEG)法改性效果稍明显,微米 TiO₂ 颗粒的粒径有所减小;超声法、阴离子表面活性剂法改性效果比较明显,微米 TiO₂ 颗粒的粒径明显减小,且约 70%的颗粒粒径都小于未经改性的微米 TiO₂ 粒径中值。

3 结语

超声法(功率 90 W、时间 15 min、温度 40 ℃、分散剂质量分数 0.5%)和阴离子表面活性剂法(pH 为 5、月桂酸钠浓度 0.050 mol/L、时间 30 min)改性微米 TiO₂ 效果比较显著,更有利于改善其分散性,此外,这两种方法过程相对简单,对环境友好且无污染,是简便、经济、环保、高效的改性方法。如果把超声法作为预处理方法,并结合阴离子表面活性剂(月桂酸钠)法来改性微米 TiO₂,根据以上试验结果,应该会得到分散性更好的微米 TiO₂,这有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 王伟伟,杨福鑫,胡安华. 纳米 TiO₂ 保鲜包装纸的制备及其对迷你黄瓜保鲜效果的研究[J]. 包装工程,2011,32(19):18-21.
WANG Wei-wei, YANG Fu-xin, HU An-hua. Preparation of Nano-TiO₂ Fresh-keeping Paper and Its Fresh-keeping Effect on Mini Cucumbers[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(19): 18-21.
- [2] 黄晓英,刘天模. 纳米包装材料及其应用[J]. 包装工程, 2006, 27(5): 304-305.
HUANG Xiao-ying, LIU Tian-mo. Nanometered Packaging Materials and Its Application[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(5): 304-305.
- [3] 徐绍虎. 纳米材料在食品包装中的应用研究进展[J]. 包装工程, 2011, 32(13): 108-111.
XU Shao-hu. Progress on Application Research of Nanometer Material for Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(13): 108-111.
- [4] 刘立华,刘会媛,张相平. 纳米二氧化钛表面改性[J]. 唐山师范学院学报, 2009, 31(2): 31-33.
LIU Li-hua, LIU Hui-yuan, ZHANG Xiang-ping. Surface Modification of Nano-sized Titania[J]. Journal of Tangshan Teachers College, 2009, 31(2): 31-33.
- [5] 李晓娥. 纳米二氧化钛有机化改性工艺研究[J]. 无机盐工业, 2001, 33(4): 5-7.
LI Xiao-e. Study on the Surface Organic Modification Process of Nanometer TiO₂ Powders [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2001, 33(4): 5-7.
- [6] 杨文亮,李友亮,李滨. 超声预处理对纳米二氧化钛改性效果的影响[J]. 无机盐工业, 2008, 40(8): 27-29.
YANG Wen-liang, LI You-liang, LI Bin. Influence of Ultrasonic Pretreatment on Modification Effect of Nano-sized Titanium Dioxide[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(8): 27-29.
- [7] 鄢程,李竟先,潘志东. 纳米 TiO₂ 颗粒的表面改性研究进展[J]. 陶瓷学报, 2002, 23(1): 62-66.
YAN Cheng, LI Jin-xian, PAN Zhi-dong. Progress in the Surface Modification Research of Nano-TiO₂ Particles [J]. Journal of Ceramics, 2002, 23(1): 62-66.