

# 锆-聚乙二醇 600 复合包膜金红石型 钛白粉工艺优化及其性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.05.004

段海婷 侯清麟 田 旺

湖南工业大学  
生命科学与化学学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 为提高金红石型钛白粉的应用性能, 提出锆-聚乙二醇 600 复合包膜金红石型钛白粉。采用正交试验法研究包膜过程中搅拌速度、分散剂六偏磷酸钠的用量、氧氯化锆的用量和聚乙二醇 600 的用量对金红石型钛白粉性能的影响。利用 Nano-zs 电位仪检测包膜后金红石型钛白粉的 Zeta 电位, 通过扫描电镜、透射电镜、沉降试验分析金红石型钛白粉包覆前后的效果。试验结果表明: 搅拌的转速为 300 r/min, 六偏磷酸钠和氧氯化锆的质量分数分别为 1.0%, 2%, PEG600 的用量为 0.005 mol/(100 g TiO<sub>2</sub>) 是锆-聚乙二醇 600 复合包膜金红石型钛白粉的最佳工艺条件。

**关键词:** 金红石型钛白粉; 锆-聚乙二醇 600; 正交试验法

**中图分类号:** TQ621.1<sup>+</sup>2; TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)05-0020-05

## 0 引言

钛白粉的物理和化学性质都比较稳定。与传统的白色颜料相比, 钛白粉具有较好的白度、较强的着色力、遮盖力, 对环境无污染、对健康无害等优点, 因此钛白粉也被称作“白色颜料之王”<sup>[1-4]</sup>。钛白粉的应用非常广泛, 主要用于涂料、油漆、塑料、油墨、化纤、橡胶等行业<sup>[5-6]</sup>。

由于 TiO<sub>2</sub> 颗粒本身的晶格缺陷, 钛白粉的表面存在很多的光活化点, 被太阳光特别是紫外线照射时, 会释放新生态氧<sup>[7]</sup>。新生态氧具有很强的氧化性, 会氧化周围的有机物, 造成产品黄变、失光、粉化等一系列物理化学变化, 从而影响产品的使用寿命。金红石型钛白粉是钛白粉的重要种类之一。为了改善金红石型钛白粉的这一表面性质, 需要在其表面包覆上

一层膜, 改善其分散性与耐候性。金红石型钛白粉通常用硅、铝、锆等无机表面处理剂<sup>[8-12]</sup>进行表面改性。研究表明: 在无机包膜剂硅、铝、锆中锆的包膜效果较好; 在有机包膜剂中聚乙二醇 600 (polyethylene glycol 600, PEG600) 的包膜效果较好<sup>[13-14]</sup>。因此, 本课题组采用氧氯化锆和 PEG600 复合包膜金红石型钛白粉, 并采用正交试验法探究包膜过程中的搅拌速度、分散剂用量和包膜剂用量对金红石型钛白粉性能的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

TiO<sub>2</sub> 由衡阳天友股份有限公司生产; 氧氯化锆、六偏磷酸钠 (sodium hexametaphosphate, SHMP)、

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51674114)

作者简介: 段海婷 (1977-), 女, 湖南郴州人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为化学工程与技术,  
E-mail: 549127052@qq.com

通信作者: 侯清麟 (1956-), 男, 湖南郴州人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事化学工程与技术方面的研究,  
E-mail: qinglinhou@aliyun.com

PEG600、硫酸、氢氧化钠均为分析纯, 国产试剂。

电热恒温水浴锅, HK-2A 型, 南京南大万和科技有限公司生产; 变频调速搅拌器, JBV-III 型, 淄博博华谨化工机械有限公司生产; 循环水式真空泵, SHZ-D (III) 型, 上海长江医疗器厂生产; 精密电导率仪, NDDS-11A 型, 南京南大万和科技有限公司生产; 分析天平, AL204 型, 梅特勒-托利多集团生产; 电热鼓风干燥箱, DHG 型, 余姚市亚泰仪表有限公司生产; 气流粉碎机, CP-20 型, 南京航帆机械厂生产; Nano-zs 电位仪, 马尔文仪器有限公司生产; 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM), JSM-5900 型, 日本电子株式会社生产; 透射电镜 (transmission electron microscope, TEM), JEM-2011 型, 日本电子株式会社生产。

### 1.2 样品制备

用分析天平称取 40 g 金红石型钛白粉放入 100 mL 容量瓶中, 配制成 400 g/L 的浆液, 将配好的浆液倒入四口烧瓶并将其置于水浴锅中, 再称取适量的 SHMP 加入浆液中, 安装搅拌器, 用校正好的 pH 计检测浆液的 pH 值, 然后用浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节浆液的 pH 值, 使其在 9.5~10.5 之间, 打开水浴锅, 控制浆液温度在 60~65 °C, 开启搅拌器, 调节速度控制旋钮至所需的转速, 搅拌 30 min。之后, 移取适量的氧氯化锆溶液于分压漏斗, 均匀滴加至浆液中, 控制转速和温度 (70 °C 左右), 同时滴加浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液, 滴速为 5 滴/min, 直至浆液 pH 值在 9 左右, 关闭搅拌器, 静置 2 h。静置完后, 移取适量 PEG600 溶液于分压漏斗中, 均匀地滴加到浆液中, 控制转速和温度 (65 °C 左右), 同时滴加浓度为 1 mol/L 的硫酸溶液, 滴速为 5 滴/min, 直至浆液 pH 值在 5 左右, 静置 2 h。将包膜陈化后的反应液倒于布氏漏斗中抽滤, 并用去离子水洗涤至电导率合格, 即用水洗涤至电导率为 0.835 (20 ms·cm<sup>-1</sup>); 将滤饼转移到瓷坩埚, 在温度为 130 °C 的电热恒温箱中持续干燥 12 h, 冷却后用 CP-20 气流粉碎机粉碎, 即得 Zr-PEG600 复合包膜金红石型钛白粉<sup>[15-16]</sup>。

### 1.3 性能测试

采用 Nano-zs 电位仪测定颗粒的 Zeta 电位; 采用扫描电镜观察样品的表面形貌; 采用场发射高分辨透射电镜检测钛白粉颗粒表面的膜层形貌; 利用沉降试验观察样品的分散性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 Zeta 电位分析

本课题组以搅拌速度、分散剂 (SHMP) 用量、氧氯化锆用量、PEG600 用量为影响因素, 采用正交试验法探究 Zr-PEG600 复合包膜金红石型钛白粉的最佳工艺。正交试验设计因素和水平如表 1 所示; 正交试验结果与分析如表 2 所示。

表 1 正交试验设计因素与水平

水平	搅拌速度 / (rmin <sup>-1</sup> )	分散剂 质量分数 / %	氧氯化锆 质量分数 / %	PEG600 用量 / (mol·(100 g TiO <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> )
1	300	0.5	1	0.005
2	350	1.0	2	0.010
3	400	1.5	3	0.015

表 2 正交试验结果与分析

组号	搅拌速度 / (rmin <sup>-1</sup> )	分散剂 质量分数 / %	氧氯化锆 质量分数 / %	PEG600 用量 / (mol·(100 g TiO <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup> )	Zeta 电位 / mV
1	300	0.5	1	0.005	23.1
2	300	1.0	2	0.010	32.8
3	300	1.5	3	0.015	29.4
4	350	0.5	2	0.015	25.7
5	350	1.0	3	0.005	31.1
6	350	1.5	1	0.010	26.2
7	400	0.5	3	0.010	24.5
8	400	1.0	1	0.015	26.5
9	400	1.5	2	0.005	30.1
S <sub>1</sub>	28.4	24.4	25.3	28.1	
S <sub>2</sub>	27.7	30.1	29.5	27.8	
S <sub>3</sub>	27.0	28.6	28.3	26.3	
极差	1.4	5.7	4.2	1.8	
较优水平	300	1.0	2	0.005	
主次因素	分散剂 用量	氧氯化锆 用量	PEG600 用量	搅拌速度	

注: S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub> 为因素中每个水平出现 3 次的 Zeta 电位的平均值; 极差是 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub> 的最大值与最小值的差; 较优水平为 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub> 的最大值。

Zeta 电位越高, 金红石型钛白粉颗粒之间的斥力越大, 其分散性越好。从表 2 可以看出: 1) 搅拌速度、分散剂用量、包膜剂氧氯化锆用量、PEG600 用量 4 个因素对金红石型钛白粉分散性的影响程度各不相同, 分散剂用量对金红石型钛白粉的分散性影响最大, 其次是包膜剂氧氯化锆用量和 PEG600 用量, 最后是搅拌速度。由此可知, Zr-PEG600 复合包膜金红石型钛白粉的最佳工艺条件如下: 搅拌速度为 300 r/min, 分散剂和包膜剂氧氯化锆的质量分数分别为 1.0%、2%, PEG600 用量为 0.005 mol/(100 g TiO<sub>2</sub>)。2) 2

号样品的 Zeta 电位最高, 说明 2 号样品的分散性是 9 个实验组中最好的, 但该样品不是最佳工艺条件下制备的样品。因此, 追加一组最佳工艺条件下的实验, 得到样品 c, 并测得其 Zeta 电位为 33.6 mV, 说明样品 c 的分散性优于 2 号样品。

## 2.2 扫描电镜分析

图 1a~1c 分别为样品 a (即未包膜的金红石型钛白粉)、样品 b (即 2 号样品)、样品 c 在 80 000 倍扫描电镜下的形态表征图。

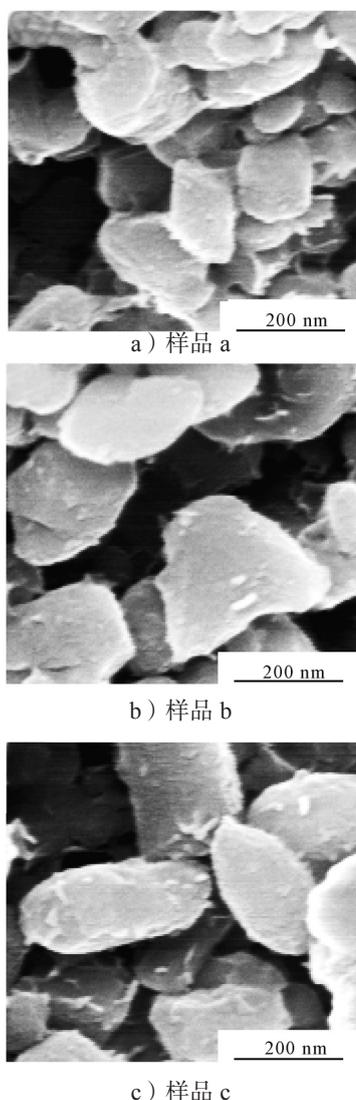


图 1 样品 a、样品 b、样品 c 的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of sample a, sample b and sample c

由图 1 可知: 样品 a 中颗粒聚积在一起, 发生了团聚现象, 并且其表面没有任何的包覆物质; 样品 b 中颗粒没有发生明显的团聚现象, 颗粒表面有包覆层, 但包覆层不均匀、不连续, 且粗糙; 样品

c 中颗粒呈椭球形状, 大小和分布都较均匀, 没有团聚现象, 颗粒表面的包覆层均匀致密。因此, 经过 Zr-PEG600 复合包膜的金红石型钛白粉的样品 b 和 c 的分散性要明显优于样品 a; 样品 c 的分散性要优于样品 b, 且样品 c 颗粒的表面包覆上了一层均匀致密的膜层。

## 2.3 透射电镜分析

图 2a~2c 分别为在场发射高分辨透射电镜下样品 a、样品 b、样品 c 颗粒的表面膜层形貌图。

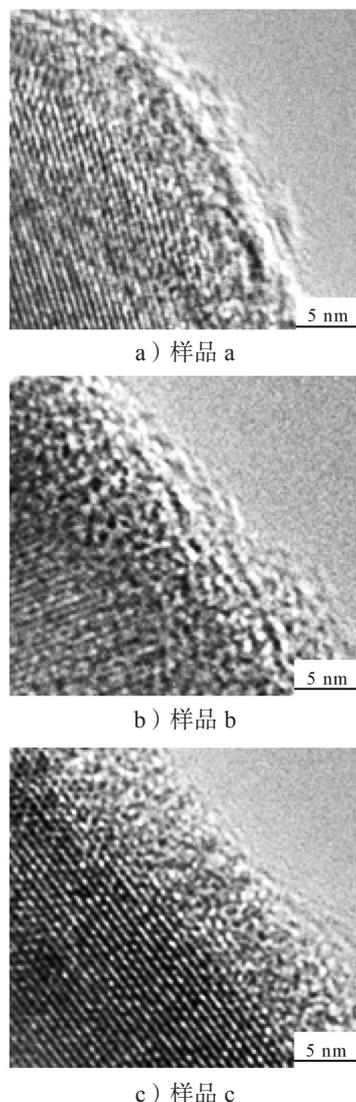


图 2 样品 a、样品 b、样品 c 的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of sample a, sample b and sample c

由图 2 可知: 样品 a 表面光滑, 没有膜层, 只有一种晶格; 样品 b 有了明显的膜层, 出现了 3 种晶格, 膜层单薄粗糙, 厚度不均匀, 最外层晶格不连续; 样品 c 也有 3 种晶格, 其膜层厚度均匀, 包覆层致密连

续。经过透射电镜分析, 样品 c 包覆了 2 层均匀致密氧化膜, 且样品 c 的包膜效果要优于样品 b。

## 2.4 沉降试验

0 号样品为未包膜的金红石型钛白粉, 1~9 号样品分别为正交试验的 1~9 号样品, 10 号样品为样品 c。取相同质量的上述 11 种金红石型钛白粉样品于比色管中, 加入等体积的分子水, 超声分散 10 min, 同时竖立放置在试管架上, 24 h 后观察并记录下层浊液的高度。沉降试验结果如表 3 所示。

表 3 沉降试验结果

Table 3 Results of sedimentation experiment mm

组号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
高度	51	54	78	72	61	76	65	58	58	74	81

由表 3 可知, 0 号样品的浊液高度最小, 10 号样品的浊液高度最高, 2 号样品是 1~9 号样品中浊液高度最高的。浊液高度越高说明该样品的分散性越好, 因此, 1~9 号样品都比 0 号样品的浊液高度高, 说明包膜后的金红石型钛白粉的分散性都有所提高; 10 号样品的沉降高度最高, 说明其分散性最好。因此可以得出 Zr-PEG600 复合包膜金红石型钛白粉的最佳工艺条件如下: 搅拌速度为 300 r/min, 分散剂用量和包膜剂氧氯化锆的质量分数分别为 1.0%, 2%, PEG600 用量为 0.005 mol/(100 g TiO<sub>2</sub>)。

## 3 结论

本课题组制备了 Zr-PEG600 复合包膜的金红石型钛白粉, 并分析了其性能。试验分析结果如下:

1) 通过正交试验得到 Zr-PEG600 复合包膜的金红石型钛白粉的最佳工艺条件, 即搅拌速度为 300 r/min, 分散剂和包膜剂氧氯化锆的质量分数分别为 1.0%, 2%, PEG600 用量为 0.005 mol/(100 g TiO<sub>2</sub>)。并通过沉降试验进一步验证了正交试验所得的结论。

2) 通过扫描电镜、透射电镜, 分析了未经包膜的金红石型钛白粉样品 a、正交试验中 Zeta 电位最高的样品 b、最佳工艺条件下复合包膜的样品 c。试验结果表明样品 c 的分散性最好。

### 参考文献:

[1] 张茹慧, 周大利, 蒋凤舟, 等. 钛白粉铝包膜的结构特性及对水分散性的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2016,

37(3): 35-40, 47.

ZHANG Ruhui, ZHOU Daliu, JIANG Fengzhou, et al. Structure Characteristics of Hydrated Alumina Coated on Titanium Dioxide and Its Effect on Water Dispersibility of Titanium Dioxide[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(3): 35-40, 47.

[2] YOON T H, HONG L Y, KIM D P. Photocatalytic Reaction Using Novel Inorganic Polymer Derived Packed Bed Microreactor with Modified TiO<sub>2</sub> Microbeads[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167: 666-670.

[3] MAURY-RAMIREZ A, DEMEESTERE K, DE BELIE N. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanoparticle Coatings Applied on Autoclaved Aerated Concrete: Effect of Weathering on Coating Physical Characteristics and Gaseous Toluene Removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211/212: 218-225.

[4] LIGA M V, BRYANT E L, COLVIN V L, et al. Virus Inactivation by Silver Doped Titanium Dioxide Nanoparticles for Drinking Water Treatment[J]. Water Research, 2011, 45(2): 535-544.

[5] SGRAJA M, BLÖMER J, BERTLING J, et al. Experimental and Theoretical Investigations of the Coating of Capsules with Titanium Dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 351-362.

[6] 侯清麟, 王靖文, 段海婷, 等. 正交试验优化金红石型钛白粉铝包膜工艺研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2014, 28(5): 6-10.

HOU Qinglin, WANG Jingwen, DUAN Haiting, et al. Orthogonal Experiment Optimization of the Rutile Titanium Dioxide Zr-Al Coating Process[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2014, 28(5): 6-10.

[7] 侯清麟, 王靖文, 段海婷, 等. 正交试验优化金红石型钛白粉表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的工艺研究 [J]. 包装学报, 2015, 7(1): 18-22.

HOU Qinglin, WANG Jingwen, DUAN Haiting, et al. Process Optimization of Rutile Titanium Dioxide Coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via Orthogonal Experiment[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1): 18-22.

[8] 侯清麟, 陈 隆, 段海婷, 等. 铈硅包膜金红石型钛白粉及光催化性研究 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(1): 71-74.

HOU Qinglin, CHEN Long, DUAN Haiting, et al. CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Coated Rutile TiO<sub>2</sub> and Photocatalytic Performance[J]. Inorganic Salt Industry, 2016, 48(1): 71-74.

[9] 侯清麟, 段海婷, 侯熠徽, 等. 锆硅包膜金红石型钛白粉工艺优化及性能 [J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(1): 42-47.

- HOU Qinglin, DUAN Haiting, HOU Yihui, et al. Process Optimization and Performance of Rutile  $\text{TiO}_2$  Coated with  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(1): 42-47.
- [10] 侯清麟, 王靖文, 段海婷, 等. 六偏磷酸钠对金红石型钛白粉表面包覆  $\text{ZrO}_2$  的影响 [J]. 功能材料, 2015, 46(7): 96-99.
- HOU Qinglin, WANG Jingwen, DUAN Haiting, et al. Influence of SHMP on  $\text{ZrO}_2$  Coated on the Surface of the Rutile Titanium Dioxide[J]. Function Materials, 2015, 46(7): 96-99.
- [11] 段海婷, 饶居华, 侯熠徽. 金红石型钛白粉锆铝包膜优化工艺及机理研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(9): 139-143.
- DUAN Haiting, RAO Juhua, HOU Yihui. Study on the Optimizing Technology and Mechanism of the Titanium Dioxide on  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Coated[J]. Function Materials, 2015, 46(9): 139-143.
- [12] 段海婷, 侯清麟, 罗 焱, 等. 正交试验优化  $\text{ZrO}_2$  包覆钛白粉工艺研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(11): 1667-1671.
- DUAN Haiting, HOU Qinglin, LUO Chi, et al. The Orthogonal Experiment Coated Titanium Dioxide  $\text{ZrO}_2$  Optimization Process[J]. Function Materials, 2013, 44(11): 1667-1671.
- [13] SIMPSON D J, THILAGAM A, CAVALLARO G P, et al.  $\text{SiO}_2$  Coated Pure and Doped Titania Pigments: Low Temperature CVD Deposition and Quantum Chemical Study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(47): 21132-21138.
- [14] ANDRONIC L, ANDRASI D, ENESCA A, et al. The Influence of Titanium Dioxide Phase Composition on Dyes Photocatalysis[J]. Journal of Sol-Gel Science Technology, 2011, 58(1): 201-208.
- [15] 陈水清, 侯清麟, 段海婷, 等. 基于正交实验法的钛白粉硅铝二元包覆工艺研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2012, 26(6): 4-7.
- CHEN Shuiqing, HOU Qinglin, DUAN Haiting, et al. The Technology Study of Titanium Dioxide Pre-Coated with Silica-Alumina by Orthogonal Test Method[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2012, 26(6): 4-7.
- [16] 侯清麟, 段海婷, 杨 思, 等. 金红石型钛白粉单锆包膜的工艺研究 [J]. 稀有金属, 2013, 37(3): 411-417.
- HOU Qinglin, DUAN Haiting, YANG Si, et al. Process of Rutile Titanium Dioxide Coated with  $\text{ZrO}_2$ [J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2013, 37(3): 411-417.

## Process Optimization and Performance of Rutile Titanium Dioxide Composite Coated with Zr-PEG600

DUAN Haiting, HOU Qinglin, TIAN Wang

( College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** The rutile titanium dioxide was coated with Zr-PEG600 to improve its application performance. By means of orthogonal test method, the effects of the stirring speed, the dosage of SHMP,  $\text{ZrOCl}$  and PEG600 on titanium dioxide in the performance were explored. The Zeta potential of rutile titanium dioxide was examined by Nano-zs potential instrument, and the surface effect of rutile titanium dioxide was observed by scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) and settlement test. The result showed that stirring speed of 300 r/min, 1.0% dispersant, 2%  $\text{ZrOCl}$ , 0.005 mol/(100 g  $\text{TiO}_2$ ) PEG600 achieved the optimal process.

**Keywords:** rutile titanium dioxide; Zr-PEG600; orthogonal test