

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 TiO₂)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⁺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”^[1-4]。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^[5-6]。

由于 TiO₂ 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^[7]。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^[8-12]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^[13-14]。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

TiO₂ 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⁻¹); 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^[15-16]。

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 ⁻¹)	分散剂 质量分数 /%	氧氯化锆 质量分数 /%	PEG600 用量 / (mol·(100 g TiO ₂) ⁻¹)
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 ⁻¹)	分散剂质量 分数 /%	氧氯化锆质 量分数 /%	PEG600 用量 / (mol·(100 g TiO ₂) ⁻¹)	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 ₁	28.4	24.4	25.3	28.1	
S ₂	27.7	30.1	29.5	27.8	
S ₃	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: S₁、S₂、S₃ 为因素中每个水平出现 3 次的 Zeta 电位的平均值; 极差是 S₁、S₂、S₃ 的最大值与最小值的差; 较优水平为 S₁、S₂、S₃ 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 TiO₂)。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。

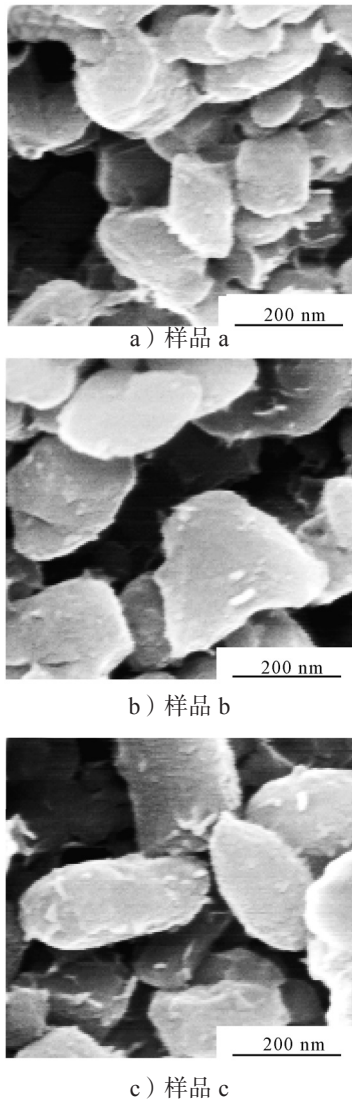


图 1 样品 a、样品 b、样品 c 的 SEM 图

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。

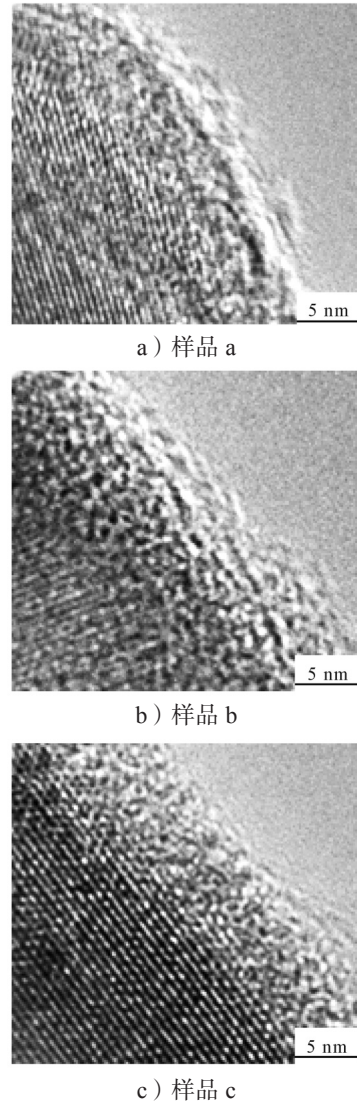


图 2 样品 a、样品 b、样品 c 的 TEM 图

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
高度	51	54	78	72	61	76	65	58	58	74
	10									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 TiO₂)。

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 TiO₂)。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 TiO₂ 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包 Al₂O₃ 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 Al₂O₃ via Orthogonal Experiment[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1): 18-22.

[8] 侯清麟, 陈 隆, 段海婷, 等. 铈硅包覆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. CeO₂/SiO₂ Coated Rutile TiO₂ 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 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 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 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 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 ZrO_2 Optimization Process[J]. Function Materials, 2013, 44(11): 1667–1671.
- [13] SIMPSON D J, THILAGAM A, CAVALLARO G P, et al. 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. 金红石型钛白粉单铝包膜的工艺研究 [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 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, 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% ZrOCl , 0.005 mol/(100 g TiO_2) PEG600 achieved the optimal process.

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