

钛白粉表面锆-硅二元包膜改性研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.04.009

段海婷 侯清麟

李依林 秦 严

饶居华

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

摘 要:以六偏磷酸钠为分散剂, 二氧化锆为锆包覆剂, 九水硅酸钠为硅包覆剂, 采用中和法在金红石型钛白粉表面进行二元包膜, 设计 9 组正交试验探究搅拌速度、反应温度、分散剂用量、陈化时间对金红石型钛白粉包膜后的性能影响。采用沉降实验、Zeta 电位测试、扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜等对包膜前后的金红石型钛白粉进行表征。研究表明, 包膜后的金红石型钛白粉的分散性有显著提高; 锆硅对金红石钛白粉复合包膜的优化工艺: 搅拌速度为 350 r/min、反应温度为 60 ℃、分散剂质量分数为 0.1%、陈化时间为 80 min。

关键词:金红石型钛白粉; 复合包膜; 中和法; 正交试验; 二氧化锆; 九水硅酸钠

中图分类号: TQ621.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)04-0075-06

引文格式: 段海婷, 侯清麟, 李依林, 等. 钛白粉表面锆-硅二元包膜改性研究 [J]. 包装学报, 2023, 15(4): 75-80.

TiO₂ 又称为钛白粉, 是一种具有稳定物理和化学性能白色无毒颜料, 是目前世界上已知的最优的白色无机颜料。钛白粉作为一种多功能应用材料^[1-4], 除了应用于传统的橡胶、涂料、塑料和造纸等领域外, 也逐渐应用于光催化及太阳能电子材料等领域。但是钛白粉 (TiO₂) 中 Ti⁴⁺ 的表面有众多光化学活性位点^[5-7], 存在光催化的缺陷, 使其应用有一定局限性。在一定强度的紫外线及杂质存在的情况下, 二氧化钛晶格上的氧离子会失去两个电子变为活性氧原子, 从而加剧钛白粉的光化学反应。因此, 钛白粉容易发生失光等一系列老化问题, 从而使涂料的耐候性变差, 影响产品的使用效能。为解决这一问题, 可以通过在钛白粉表面包覆一层或多层保护膜的方式, 将钛白粉与紫外线隔离开, 避免二者直接接触, 从而改善钛白

粉表面的化学性能^[8]。

于康等^[9]研究了油墨专用钛白粉锆铝复合包膜工艺: 通过金属离子的氧化完成表面包覆。范基隆等^[10]对采用 SiO₂、Al₂O₃ 包膜和硅铝复合包膜提高钛白粉耐候性的工艺进行了研究。马文^[11]采用正交试验法优化工艺条件, 制备了锆铈复合包膜的金红石型钛白粉, 并检验了该包膜具有连续、均匀、致密的特点。顾勇等^[12]研究了锆铝包膜金红石型钛白粉的生产工艺。

受上述文献的启发, 本研究采用中和法^[13]对金红石型钛白粉进行包膜, 通过正交试验优化影响包膜性能的实验条件: 搅拌速度、反应温度、分散剂用量、陈化时间, 以期能得到锆-硅包膜后性能优良的金红石型钛白粉。

收稿日期: 2023-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21978076)

作者简介: 段海婷 (1977-), 女, 湖南郴州人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事化学工程与技术研究,

E-mail: 549127052@qq.com

1 实验

1.1 材料与仪器

1) 材料。二氧化钛, 未经包覆的金红石型, 衡阳天友化工有限公司。六偏磷酸钠、氧化锆、九水硅酸钠、盐酸、氢氧化钠, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

2) 仪器。变频调速搅拌器, JBV-3 型, 淄博华谨化工机械有限公司。智能型超级恒温水槽, ZC-18Q 型, 宁波天恒仪器厂。pH 计, PHS-3CB 型, 长沙创远仪器设备有限公司。电子天平, AL204 型, 湘仪有限公司。循环水式真空泵, SHZ-D(III) 型, 河南省予华仪器有限公司。电热恒温干燥箱, 10HSB 型, 济南欧莱博生物科技有限公司。电导率仪, NDDS-11A 型, 南大万和有限公司。激光粒度仪, Nano-ZS 型, 马尔文有限公司。扫描电子显微镜, JSM-5900 型, 国仪量子(合肥)技术有限公司。高分辨透射电子显微镜, JEM-2011 型, 日本日立公司。傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet-380 型, 日本日立公司。

1.2 样品制备

以六偏磷酸钠为分散剂, 二氧化锆和九水硅酸钠为包膜剂, 采用中和法制备锆-硅二元包膜的金红石型钛白粉。

1) 称取 40 g 未经包覆的金红石型钛白粉置于干净烧杯中, 加入去离子水定容, 边搅拌边加入六偏磷酸钠, 调节浆液 pH 值; 将金红石型钛白粉浆液转移至洁净的三口烧瓶中。在三口烧瓶上依次安装好恒压滴液漏斗、搅拌器以及 pH 计。打开搅拌器开关, 设置搅拌参数, 搅拌分散 0.5 h, 得到分散均匀的金红石型钛白粉浆液。

2) 将二氧化锆加入恒压滴液漏斗, 在搅拌的同时滴入金红石型钛白粉浆液中; 滴加完毕后, 停止搅拌, 水浴温度下陈化, 制得锆包膜的金红石型钛白粉浆液。

3) 将九水硅酸钠加入恒压滴液漏斗, 在搅拌的同时缓慢均匀滴入锆包膜金红石型钛白粉浆液中, 并严格控制浆液 pH 值; 滴加完毕后停止搅拌, 水浴温度下陈化, 制得锆-硅二元包膜的金红石型钛白粉浆液。

4) 将锆-硅二元包膜的金红石型钛白粉浆液转移至布氏漏斗中抽滤, 用去离子水洗涤直至电导率合格; 将洗涤后的固体转移至坩埚中, 并置入烘箱

中 140 ℃ 下干燥 8 h, 然后粉碎得到锆-硅二元包膜后的金红石型钛白粉。

不同实验条件下, 制备出 9 种锆-硅二元包膜后的金红石型钛白粉样品。实验条件及所得样品编号如表 1 所示。

表 1 样品制备条件

Table 1 Sample preparation conditions

样品 编号	搅拌速度 / ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	反应温度 / ℃	分散剂 质量分数 /%	陈化时间 / min
1	250	55	0.1	60
2	250	60	0.2	80
3	250	65	0.3	100
4	300	55	0.2	100
5	300	60	0.3	60
6	300	65	0.1	80
7	350	55	0.3	80
8	350	60	0.1	100
9	350	65	0.2	60

注: 0 号样品为金红石型钛白粉基料, 即包膜前的金红石型钛白粉。

1.3 样品表征

通过沉降实验以及 Zeta 电位测定, 探究包膜前后金红石型钛白粉的分散性; 采用扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜, 观察包膜前后样品的表面形态; 通过红外光谱分析来证实金红石型钛白粉样品表面是否包覆了 ZrO_2 膜和 SiO_2 膜。

2 结果与讨论

2.1 沉降实验

为了探究包膜前后的金红石型钛白粉的分散性, 对金红石型钛白粉基料以及包膜后的金红石型钛白粉, 共 10 种样品进行沉降实验。分别称取 10 种样品各 0.5 g 置于比色管中, 加入去离子水定容至 100 mL, 超声分散 30 min 后放置在试管架上。在相同时间内观察并测量每个比色管内样品沉降后的差异, 可以判断出样品的分散性强弱, 从而判定出包膜效果较好的实验条件。经过 72 h 沉降后高度如图 1 所示。

由图 1 可知, 10 个比色管中的样品在重力作用下都发生了不同程度的沉降现象。包膜后的金红石型钛白粉在 72 h 后的沉降后高度都高于基料, 表明包膜后的金红石型钛白粉在浆液中不易形成团块并在底层沉淀; 包膜后的金红石型钛白粉分散性比基料更优。8 号样品沉降后高度相对较高, 这说明 8 号样品对应的实验条件可能是较优的工艺条件。

图2为比色管中样品沉降前后照片。

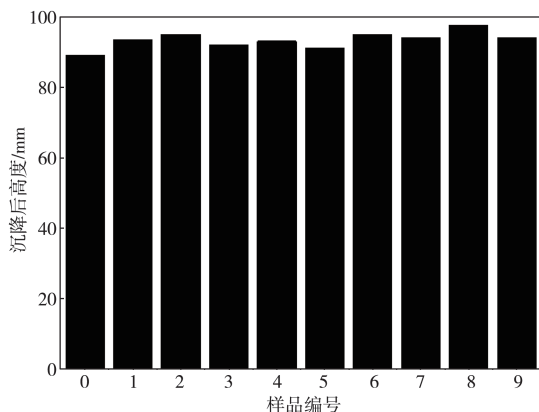
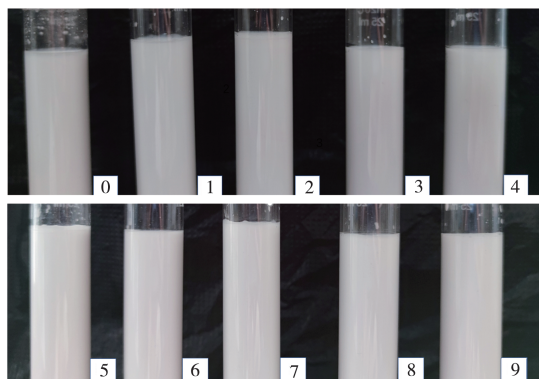
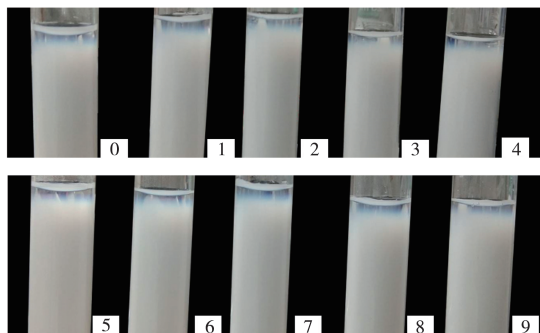


图1 样品沉降后高度

Fig. 1 The height of the sample after deposition



a) 沉降前



b) 沉降后

图2 样品沉降前后照片

Fig. 2 Photo before and after sample settlement

从图2可以看出: 10个比色管中样品都发生了不同程度的分层。0号样品(基料)呈现出上下两层, 且层与层之间分界面清晰, 金红石型钛白粉颗粒都沉降在比色管底部, 分散性较差; 1~7号和9号样品出现了渐变形态的分层, 层与层之间分界面模糊, 少部分金红石型钛白粉发生了沉降现象, 分散性一般;

8号样品分层现象不太明显, 仅仅存在较模糊的渐变现象, 样品分散性较好。由此可知8号样品对应的实验条件可能是较优的工艺条件。

2.2 Zeta 电位测试

为了进一步探究包膜前后金红石型钛白粉的分散性, 采用激光粒度仪测定10种样品分散液的Zeta电位。具体步骤是: 将一定质量的样品置于离心管中, 然后加入去离子水, 超声波分散10 min; 打开Zeta电位测定仪及电脑开关, 将样品通过进样器缓慢推入样品池开始测试; 每个样品检测3次, 取平均值。测试结果如表2所示。

表2 样品的Zeta 电位测试结果

Table2 Zeta Potential test result of the samples

样品编号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zeta 电位 /mV	-3.25	-51.3	-55.1	-49.5	-50.2	-48.6	-55.4	-53.7	-56.3	-53.6

由表2可知, 金红石型钛白粉经锆-硅二元包膜后, 其Zeta电位值均为负, 且数值较大。这是由于在包膜过程中, 先加入的氧氯化锆包膜剂中的 Zr^{2+} 进入电极相内, 使电极相带正电荷, 金红石型钛白粉溶液相带负电荷; 同理, 后加入的九水硅酸钠中的 Si^{4+} 也会进入电极相中, 使金红石型钛白粉溶液相依旧带负电荷。因此, 经过锆-硅包膜后的金红石型钛白粉溶液带负电荷, 检测出的Zeta电位为负值且数值较大^[14-15]。由表2可知, 8号样品的Zeta电位绝对值最大, 说明该样品的金红石型钛白粉颗粒之间的排斥力最大, 更有利于金红石型钛白粉体系的分散, 即8号样品分散效果最好。

对表1和表2中数据进行正交试验分析, 得到如表3所示的结果。其中D1、D2、D3为各个因素每个水平中3个Zeta电位的平均值; 极差是指D1、D2、D3中最大值与最小值的差; 较优水平是D1、D2、D3中最大值对应的水平; 主次因素是根据极差绝对值由大到小的因素排序。

由表3可知, 4因素对实验结果有着差异化的影响: 受分散剂用量的影响最大, 其次是陈化时间、搅拌速度, 最后是反应温度。包膜效果较优实验条件为: 搅拌速度350 r/min, 反应温度60℃、分散剂质量分数为0.1%、陈化时间为80 min。因此, 采用与较优条件最接近的包膜条件制备的的锆-硅二元包膜金红石型钛白粉(8号样品)的分散效果最好。

表3 正交试验结果

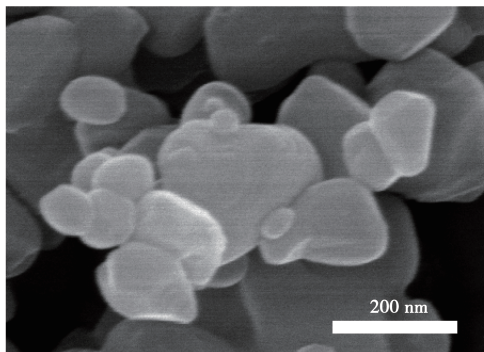
Table 3 Results of orthogonal experiment

项目	搅拌速度	反应温度	分散剂用量	陈化时间
D1	-52.0	-51.7	-54.3	-51.2
D2	-51.4	-53.3	-53.0	-54.7
D3	-54.5	-52.8	-50.6	-52.0
极差	-3.1	-1.6	-3.7	-3.5
较优水平	350 r/min	60 ℃	0.1%	80 min
主次因素	分散剂用量	陈化时间	搅拌速度	反应温度

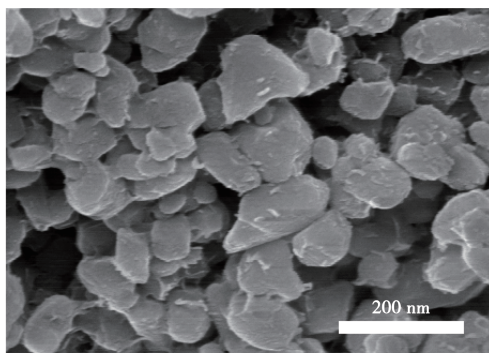
2.3 表面形貌分析

为探究包膜前后的金红石型钛白粉的表面形貌,选取包膜前的0号和锆-硅二元包膜后分散性最好的8号样品,进行扫描电子显微镜和高分辨透射电子显微镜测试,测试结果如图3和图4所示。

由图3a可以看出,包膜前金红石型钛白粉颗粒的表面不太平整,形状不规则,边缘比较模糊,存在大量棱角;颗粒表层没有物质包覆。由图3b可以看出,包膜后金红石型钛白粉颗粒的表面光滑且形状较圆润,分布较均匀,没有产生堆积的现象;颗粒表面有包膜层存在,且明显不止一层。由此可知,8号样品表面附着了明显的无机氧化物层。



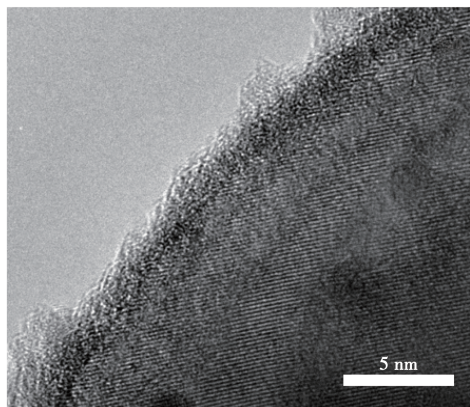
a) 0号样品



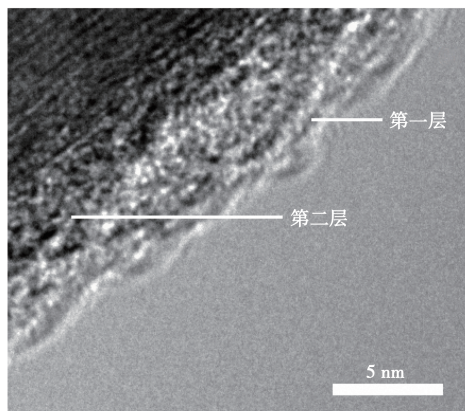
b) 8号样品

图3 样品的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of the samples



a) 0号样品



b) 8号样品

图4 样品的透射电镜图

Fig. 4 TEM images of the samples

高分辨透射电子显微镜比扫描电子显微镜具有更高的分辨率,可以更加清晰、直观地看出金红石型钛白粉表面的膜层厚度和膜层分布均匀度。由图4a可以看出,包膜前金红石型钛白粉颗粒表面没有包膜层;由图4b可以清晰地观察到,金红石型钛白粉颗粒表面覆盖上了两层致密的膜层,且膜层厚度在2~3 nm之间。

2.4 红外光谱分析

通过SEM和TEM测试,证实了8号样品颗粒表面覆盖了两层包膜层。为确定膜层的化学成分,对0号和8号样品进行红外光谱分析,结果如图5所示。

由图5可知,0号样品图谱中,在约 1619 cm^{-1} 处出现了金红石型钛白粉(TiO_2)的特征峰。8号样品图谱中,在约 1072 cm^{-1} 处出现了二氧化硅(SiO_2)的特征峰;在约 1641 cm^{-1} 处出现了二氧化锆(ZrO_2)的特征峰。由此可见,8号样品表面两层膜的化学成分分别为二氧化锆和二氧化硅。

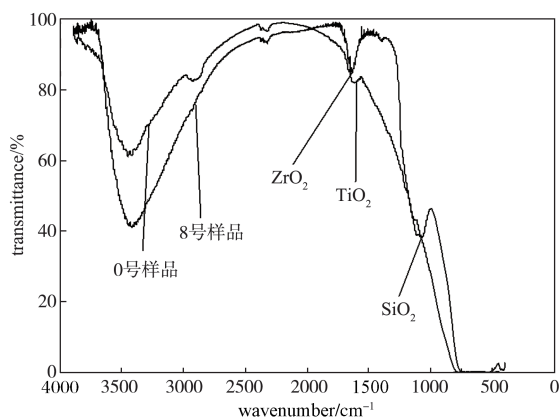


图5 样品的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of the samples

3 结论

本文采用中和法, 在4因素3水平的条件下, 实验制备了锆-硅二元包膜的金红石型钛白粉样品, 采用5种不同的表征方法对样品进行了表征, 可得以下结论:

1) 沉降实验和Zeta电位测试结果表明, 制备锆-硅二元包膜的金红石型钛白粉样品较优的实验条件为搅拌速度350 r/min, 反应温度60℃, 分散剂质量分数0.1%, 陈化时间80 min。

2) 采用扫描电子显微镜观察样品表面形貌, 证实了较优的实验条件下的样品表面包覆了一层均匀致密的包覆层; 采用高分辨透射电子显微镜观察样品表面形貌, 进一步证实了较优的实验条件下样品表面包覆了两层均匀致密的包覆层。

3) 红外光谱分析结果表明, 金红石型钛白粉表面的包膜层为二氧化锆-二氧化硅二元膜层。

参考文献:

- [1] PAW N R, KIMURA T, ISHIJIMA T, et al. Surface Treatment of Titanium Dioxide Nanopowder Using Rotary Electrode Dielectric Barrier Discharge Reactor[J]. Plasma Science and Technology, 2021, 23(10): 105505.
- [2] 肖 晖, 王经逸, 李文海, 等. 钛白粉表面处理及应用研究进展[J]. 稀有金属, 2022, 46(4): 523-537. XIAO Hui, WANG Jingyi, LI Wenhai, et al. Progress on Surface Treatment and Application of Titanium Dioxide[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(4): 523-537.
- [3] 谢 旭, 秦纪华, 亢荣敏. 几款疏水疏油型钛白粉性质研究[J]. 日用化学品科学, 2021, 44(6): 18-22. XIE Xu, QIN Jihua, KANG Rongmin. Analysis on the Properties of Several Hydrophobic and Oleophobic Titanium Dioxides[J]. Detergent & Cosmetics, 2021, 44(6): 18-22.
- [4] 王永珊. 无机包覆钛白粉研究进展及发展趋势[J]. 化学工程与装备, 2021(6): 224-226. WANG Yongshan. Research Progress and Development Trend of Inorganic Coated Titanium Dioxide[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2021(6): 224-226.
- [5] 吴 琼. 钛白粉有机改性及对ABS工程塑料的性能影响[J]. 上海涂料, 2021, 59(2): 33-36. WU Qiong. Organic Modification of Titanium Dioxide and Its Effect on Properties of ABS Engineering Plastics[J]. Shanghai Coatings, 2021, 59(2): 33-36.
- [6] 贺志娟, 崔 伟, 何 涛. 钛白粉耐候性的光电化学评价新方法[J]. 涂层与防护, 2020, 41(11): 21-25. HE Zhijuan, CUI Wei, HE Tao. Photoelectrochemical Approach for Weatherability Assessment of TiO₂ Pigments[J]. Coating and Protection, 2020, 41(11): 21-25.
- [7] 秦国强, 王永珊, 豆 君, 等. 氯化法钛白粉表面处理分析[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(3): 132-133. QIN Guoqiang, WANG Yongshan, DOU Jun, et al. Analysis of Surface Treatment of Chloride Titanium Dioxide[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(3): 132-133.
- [8] 薛 峰. 钛白粉与粉末涂料耐候性的关系[J]. 涂层与防护, 2020, 41(9): 37-43. XUE Feng. Relationship Between Titanium Dioxide and Weather Resistance of Powder Coatings[J]. Coating and Protection, 2020, 41(9): 37-43.
- [9] 于 康, 陈海平, 李 庆, 等. 油墨专用钛白粉铝复合包膜的工艺研究[J]. 当代化工研究, 2020(2): 117-119. YU Kang, CHEN Haiping, LI Qing, et al. Research on the Technology of Zirconium Aluminum Composite Coating for Titanium Dioxide Special for Ink[J]. Modern Chemical Research, 2020(2): 117-119.
- [10] 范基隆, 丁复兴. 提高钛白粉耐候性的工艺研究[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(7): 117-118. FAN Jilong, DING Fuxing. Technological Study on Improving Weatherability of Titanium Dioxide[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(7): 117-118.
- [11] 马 文. 锆铈包膜金红石型钛白粉制备工艺研究[J].

- 化工设计通讯, 2019, 45(6): 122-123.
MA Wen. Study on Preparation Technology of Rutile Titanium Dioxide Coated with Zirconium and Cerium[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(6): 122-123.
- [12] 顾 勇, 徐新春. 锆铝包膜金红石型钛白粉在涂料体系中的应用 [J]. 当代化工研究, 2020(18): 72-73.
GU Yong, XU Xinchun. Application of Zirconium-Aluminum Coated Rutile Titanium Dioxide in Coating System[J]. Modern Chemical Research, 2020(18): 72-73.
- [13] 陈 隆. 金红石型钛白粉无机-有机包覆及耐候性研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2016.
CHEN Long. A Study on the Inorganic-Organic Coating and Photocatalytic Properties of Rutile Titanium Dioxide[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2016.
- [14] 侯清麟, 段海婷, 侯熠微, 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.
- [15] 顾 勇, 杜茂平, 徐新春, 等. 钛白粉的 Zeta 电位对丙烯酸乳胶漆应用性能的影响 [J]. 涂料工业, 2020, 50(11): 81-83, 88.
GU Yong, DU Maoping, XU Xinchun, et al. Effect of Zeta Potential of Titanium Dioxide on Its Application Performance in Acrylic Latex Paint[J]. Paint & Coatings Industry, 2020, 50(11): 81-83, 88.
- (责任编辑: 邓光辉)

Study on Surface Modification of Titanium Dioxide by Zirconia-Silicon Binary Coating

DUAN Haiting, HOU Qinglin, LI Yilin, QIN Yan, RAO Juhua

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

Abstract: The surface of rutile titanium dioxide was coated with sodium hexametaphosphate as dispersant, zirconium dioxide as coating agent and sodium silicate nine water as silicon coating agent. Nine orthogonal experiments were designed to investigate the effects of stirring speed, reaction temperature, dispersant dosage and curing time on the properties of rutile titanium dioxide coating. Sedimentation experiment, Zeta potential test, scanning electron microscopy, and high resolution mass transmission electron microscopy were adopted to characterize the rutile titanium dioxide before and after coating. The results showed that the dispersion of coated rutile titanium dioxide was significantly improved. It was found that when the stirring speed was 350 r/min, the reaction temperature was 60 °C, the amount of dispersant was 0.1%, and the curing time was 80 min, the composite coating process of rutile titanium dioxide was optimized.

Keywords: rutile titanium dioxide; composite envelope; neutralization; orthogonal experiment; zirconium dioxide; sodium silicate nonahydrate