

阴离子型水性超分散剂对纳米 TiO_2 的表面改性

王 伟^{1,2}, 冯晓健^{1,2}, 胡华国¹

(1. 南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097; 2 南京大学 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

[摘要] 为制备稳定分散的纳米 TiO_2 水悬浮液, 采用自制的阴离子型水性超分散剂对纳米 TiO_2 进行表面改性, 使用红外、紫外、扫描电镜、沉降实验、黏度测试等方法对钛白粉的分散性进行表征. 结果表明, 阴离子型水性超分散剂能成功地包覆于粉体表面; 经超分散剂改性后粒子基本无团聚现象, 平均粒径在 100 nm 以内; 在 $\text{pH} = 9$ 时, 能使 TiO_2 较好地分散于水溶液中, 完全沉降时间达到了 1 152 h 以上, 分散性能较改性前大大提高.

[关键词] 阴离子型, 超分散剂, 纳米 TiO_2 , 分散性

[中图分类号] TQ314.24 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2008)02-0051-05

Surface Modification of Nanosized TiO_2 by Aqueous Anionic Hyperdispersant

Wang Wei^{1,2}, Feng Xiaojian^{1,2}, Hu Huaguo¹

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

2 National Key Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract Nanosized TiO_2 was modified by water-based anionic hyperdispersant in order to obtain steady nanosized TiO_2 aqueous suspension. IR, UV, SEM, sedimentation experiment, viscosimetry were used to characterize the dispersibility of TiO_2 . The results showed that the hyperdispersant was adsorbed onto the TiO_2 surface successfully. The SEM showed that there was no agglomerated modified TiO_2 particles and the whole average size was less than 100 nm; the nanosized TiO_2 aqueous suspension was very stable at pH value 9, the modified nanosized TiO_2 can be steadily suspended for 1 152 h in water solvent. Compared with the pre-modified TiO_2 , the dispersibility was increased greatly.

Key words anionic hyperdispersant, nanosized TiO_2 , dispersibility

纳米 TiO_2 是一种物理、化学性质都非常稳定的超细粉体. 除具有良好的紫外线屏蔽性、热稳定性、耐腐蚀性和无毒等性能外, 还具有优异的光催化性能, 已广泛应用于空气净化、水处理、抗菌防霉、化妆品等领域^[1-3]. 虽然纳米 TiO_2 表面富含大量的 $-\text{OH}$, 但由于纳米 TiO_2 粒子比表面能很大, 极性较强, 使其在水溶液中仍不易分散, 易于凝聚, 这直接影响了纳米 TiO_2 本身优异性能的发挥. 通过阴离子型水性超分散剂的处理, 能明显地使纳米 TiO_2 稳定地存在于水溶液中.

本文研究分析了纳米 TiO_2 经改性后在水性分散体系中的分散性能, 以及体系的 pH 值对纳米 TiO_2 分散稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 纳米 TiO_2 (光谱纯, BASF 公司); 超分散剂 (自制); HCl (AR); NaOH (AR); 二次蒸馏水.

仪器: 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 85-2 恒温磁力搅拌器 (国华电器有限公司); Hitachi S-450 型扫描电子显微镜 (日本 HITACHI 公司); UV 1201 紫外分光光度计 (北京瑞利分析仪器有限公司); NDJ-7 型旋转式黏度计 (上海天平仪器厂); Tensio 27 红外光谱仪 (德国布鲁克公司); pH 计; 电子天平.

收稿日期: 2007-09-07

基金项目: 南京大学固体微结构物理国家重点实验室基金 (M05010) 资助项目.

通讯联系人: 王 伟, 硕士研究生, 研究方向: 高分子材料. E-mail: ziyouwangweil020@126.com

1.2 实验步骤

1.2.1 纳米 TiO₂ 的表面改性

按固含量 0.1% 称取所需的纳米 TiO₂ 和二次蒸馏水,在磁力搅拌器上高速搅拌 1 h,加入含有一定质量浓度(以纳米 TiO₂ 质量计)的超分散剂水溶液后,用 HCl 和 NaOH 调节所需 pH 值,将所得的悬浮液超声分散 0.5 h 备用.

1.2.2 样品的表征

(1) 包覆性能表征.将改性前后的样品烘干,通过红外光谱比较改性前后纳米 TiO₂ 表面官能团的变化.

(2) 吸光度法表征悬浮液稳定性.配固含量为 0.1% 的纳米 TiO₂ 悬浮液,以及同样浓度经超分散剂改性后的纳米 TiO₂ 悬浮液,经高速搅拌后,调节成不同的 pH 值^[4].静置 4 d 取少许上层清液,用紫外分光光度计测其吸光度.

(3) 扫描电镜观测改性前后纳米 TiO₂ 的粒径及分散状态.将改性后的 TiO₂ 悬浮液自然干燥 24 h 以上,制得表面改性的纳米粒子,与未经改性的纳米 TiO₂ 同时在扫描电镜下观察其粒径和分散状态^[5].

(4) 沉降性观测.分别称取一定量改性前后的粉体,装入比色管(外贴刻度),加入一定体积的二次蒸馏水,充分混合,振荡,竖直放在试管架上;同时用四氯化碳做溶剂,步骤同上,观察不同时间粉体的沉降高度^[5].

(5) 黏度测试.配置质量百分比浓度为 1% 的 TiO₂ 浆料,加入一定量的水性超分散剂,经超声分散后,恒温 25℃,用旋转黏度计测定 TiO₂ 悬浮液的黏度,同时做空白实验.

2 结果和讨论

2.1 包覆性能

2.1.1 包覆机理

如图 1 所示,超分散剂的分子结构主要分为锚固基团和溶剂化链两个部分.在 TiO₂ 浆料中,颗粒表面富集电荷,很容易与锚固基团(—COO⁻、—SO₃H、—SO₃⁻等)发生相互作用,锚固基团紧紧地吸附在颗粒表面,防止超分散剂脱附.再通过溶剂化链的空间位阻作用,在钛白粉颗粒表面形成足够厚度的保护层,从而使钛白粉达到稳定的分散效果^[6].

2.1.2 包覆性能表征

通过红外光谱可以得到钛白粉官能团的信息,从而分析出钛白粉的结构及其表面性质.图 2 是经超分散剂改性前后的纳米 TiO₂ 的红外光谱图.

比较两个样品的红外光谱图可知:1 560 cm⁻¹和 1 398 cm⁻¹附近的吸收峰为 COO—Ti 的特征吸收峰,说明自制的阴离子型水性超分散剂主要是通过与粒子表面的 Ti⁴⁺ 形成配位键而吸附到粒子表面的.游离羧基(—COOH)的伸缩振动峰 1 700~1 725 cm⁻¹处出峰很小,这说明吸附基本为单分子层吸附.3 430 cm⁻¹左右的吸收峰为纳米 TiO₂ 表面羟基的特征峰,此峰在经过阴离子型水性超分散剂改性后并没有明显地偏移,表明超分散剂并没有与 TiO₂ 表面的一OH 形成氢键^[7].通过红外光谱得知:自制的超分散剂已较好地包覆于纳米 TiO₂ 的表面.

2.2 pH 值对纳米 TiO₂ 悬浮液稳定性的影响

分别配制 pH = 9 的 TiO₂ 悬浮液以及 pH = 3,5,7,8,9,11 的加有超分散剂的 TiO₂ 悬浮液,浓度均为 0.1%,静置 4 d 后取上层清液测其吸光度,如图 3 所示.

由图 3 可知,pH = 9 时,改性前的纳米 TiO₂ 在紫外区几乎无吸收.而改性后的纳米 TiO₂ 在 pH = 9 时,紫外区吸收峰为最大且分布最宽,其次是 pH = 8 时的吸收峰;当 pH = 3,5,7,11 时,它们的吸收峰更小更狭窄,由于靠得很近,已无法明显地区别出来.

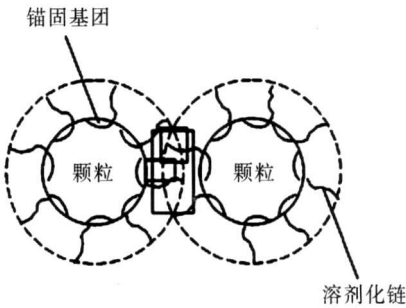


图 1 超分散剂的作用机理

Fig.1 Reaction mechanism of hyperdispersant

自制的超分散剂主要是由马来酸酐、丙烯酸以及其它的一些有机物共聚而成,是一种阴离子型的高聚物分散剂,在 $\text{pH} = 3$ 左右开始电离出 $\text{R}-\text{COO}^-$ 离子,并且随着 pH 的增大,电离度也增大,大约在 $\text{pH} = 8.5$ 左右完全电离.因而,随着 pH 的增大,超分散剂的锚固基团 ($-\text{COO}^-$) 也增多.锚固基团牢牢地吸附在颗粒表面,溶剂化链则溶解在溶剂里,从而在颗粒表面形成了一定厚度的保护层.当颗粒相互靠近时,由于溶剂化链的作用使彼此分开,从而达到在介质中稳定分散的目的^[7].当 $\text{pH} < 9$ 时,锚固基团的数量还没有达到最优的数目,因而它的分散效果一般.当 $\text{pH} = 9$ 时,锚固基团最多,因此它的分散效果也最好,吸收峰也最大.而当 $\text{pH} > 9$ 时,它对锚固基团的数量已不会产生太大影响,但由于 pH 值的增加,导致了溶液的离子强度增大,反而不利于悬浮液的稳定,因此在紫外区的吸收也会相应地减少.

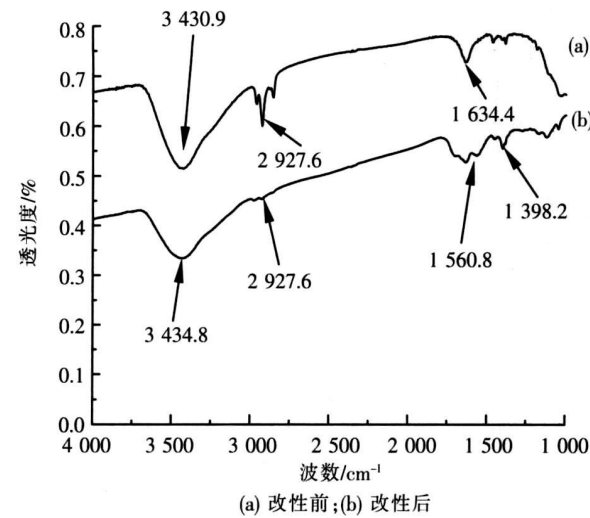


图 2 改性前后纳米 TiO_2 的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR of the pre-modified and modified TiO_2

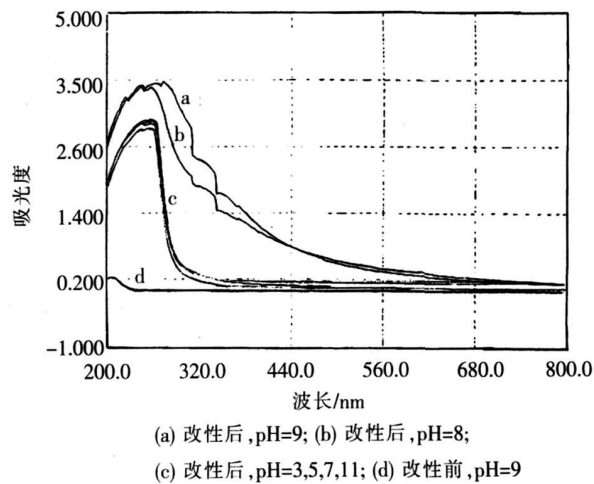


图 3 改性前后的纳米 TiO_2 在不同 pH 值时吸光度曲线比较

Fig.3 Absorbency curve at different pH value of pre-modified and modified nanosized TiO_2

2.3 改性前后纳米 TiO_2 的扫描电镜 (SEM) 分析

改性前后纳米 TiO_2 的分散状态,可通过扫描电镜 SEM 进行观察分析,如图 4所示.

由图 4可知,在改性前,纳米 TiO_2 团聚得非常严重,这样的尺寸很难发挥纳米 TiO_2 的光催化活性.而经过超分散剂改性后的纳米 TiO_2 的分散状态良好,基本无大块的团聚,粒子几乎呈现一个平铺的状态,粒径分布较均匀,都保持在纳米级的范围,因此可以更好地发挥纳米 TiO_2 的光催化活性,使其能吸收紫外光,并产生抗菌、降解有机污染物等光催化特性.

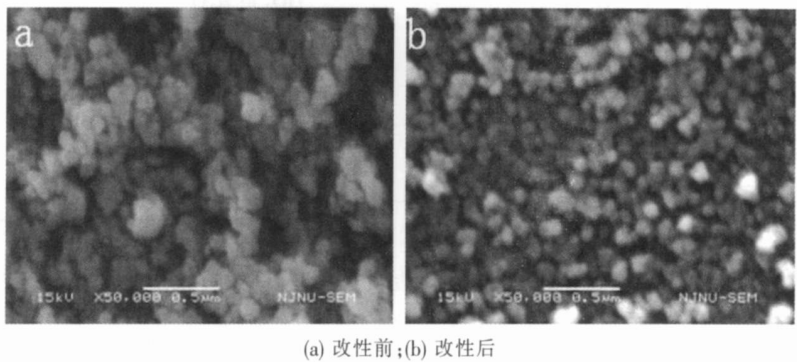


图 4 改性前后的纳米 TiO_2 扫描电镜图

Fig.4 SEM images of pre-modified and modified nanosized TiO_2

2.4 沉降性实验结果与分析

未经超分散剂改性的纳米 TiO_2 表面虽然富含 $-\text{OH}$,但由于纳米颗粒的表面能很大,相互之间容易发生团聚,在水性体系中也很难分散开来.在非极性的油性体系中,未经超分散剂改性的纳米 TiO_2 根本分散不开,团聚体呈大颗粒状态存在,在油性体系中会发生快速沉降.本文对纳米 TiO_2 在极性介质 (H_2O) 和非

极性介质 (CCl₄) 中的沉降性进行了对比实验, 考察其表面的亲油性能和分散性能. 改性前后的 TiO₂ 在 H₂O 和 CCl₄ 中的沉降情况如表 1 及图 5 所示.

表 1 纳米 TiO₂ 在 H₂O 和 CCl₄ 中改性前后沉降性对比

Table 1 Sedimentation comparison between pre-modified and modified TiO ₂ in H ₂ O and CCl ₄			
介质	物质	初始沉降时间 /min	完全沉降时间 /min
H ₂ O	未改性的 TiO ₂	20	120 (2 h)
	改性后的 TiO ₂	1 440 (24 h)	69 120 (1 152 h) 以上
CCl ₄	未改性的 TiO ₂	0	10
	改性后的 TiO ₂	10	300 (5 h)

从表 1 和图 5 可以看出, 未经超分散剂改性的 TiO₂ 在水中约 2 h 完全沉淀; 而经超分散剂改性后的 TiO₂ 在 2 h 内无明显沉降, 大约 24 h 后才开始发生沉降, 经过 1 152 h 后才沉降完全. 未经超分散剂改性的 TiO₂ 在 CCl₄ 中仅 10 min 就沉降完全; 而经超分散剂改性后的 TiO₂ 的初始沉降时间延长到了 10 min, 完全沉降时间延长到 5 h 以上.

由此可见, 改性前的 TiO₂ 与水无法相容在一起, 原因在于纳米 TiO₂ 之间的亲和力远大于它和水的亲和力, 造成 TiO₂ 颗粒之间的强吸引力, 只漂浮于水上, 完全不溶于水中. 而经过超分散剂改性后, TiO₂ 表面基团发生了变化, 颗粒表面状态随之改变, 使其相互之间的亲和力减小, 与水的亲和力得以增强. 所以, 改性后纳米 TiO₂ 相互间团聚的程度大为减少, 并使其在水中以较小的尺寸存在, 在相当长的时间内保持很好的悬浮状态, 分散性能得到明显改善. 同样, 在 CCl₄ 中, 纳米 TiO₂ 的分散性能也得到了较好的改善, 但由于自制的超分散剂是水性超分散剂, 在 CCl₄ 中的溶解性比在 H₂O 中差很多, 因此, 在分散纳米 TiO₂ 的效果上也相差较大.

2. 5 黏度法实验结果与分析

流变性能是颗粒悬浮体系分散性的另一个重要参数. 流变性好, 颗粒分散性能就好; 反之, 分散性能差. 悬浮液黏度在某种意义上可以说是衡量分散性的一个重要标志^[8]. 通过测定改性前后纳米 TiO₂ 悬浮液的黏度也可判定悬浮液的稳定性. 选用 × 0. 1 的转子, 其各自的黏度如表 2 所示.

由表 2 可知, 未改性 TiO₂ 的黏度只有 1 mPa·s 与水的黏度值相同, 说明 TiO₂ 在水中基本不溶解, 稳定性较差. 加有超分散剂的水溶液的黏度略微增大到 1. 2 mPa·s 而经改性后的 TiO₂ 黏度值变大至 2. 15 mPa·s 说明其在水中的溶解性较未改性前有所改善, 悬浮液稳定性变得较好.

3 结论

(1) 通过红外光谱分析证明, 以水为介质用超分散剂改性钛白粉, 其锚固基团与粉体形成吸附, 溶剂化链伸展开来, 形成空间位阻, 并使其表面官能团发生一些变化, TiO₂ 粉体表面成功包覆上了超分散剂分子.

(2) 溶液稳定性与体系 pH 值有关. 当分散体系 pH < 9 和 pH > 9 时, 改性后的纳米微粒在紫外区吸收较差, 稳定性也较差; 当分散体系 pH = 9 时悬浮液的稳定性最好, 在紫外区的吸收最大.

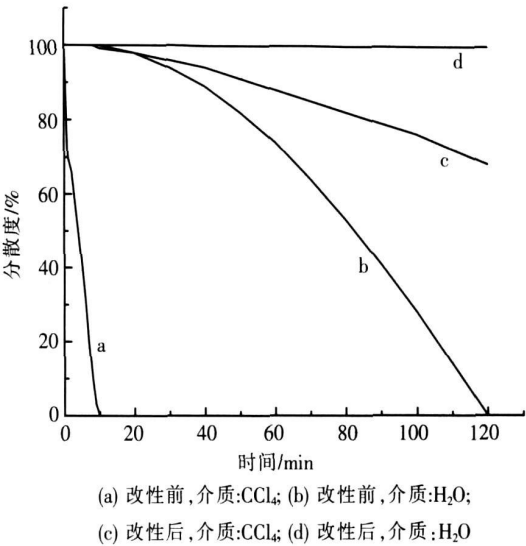


图 5 2 h 内纳米 TiO₂ 在 CCl₄ 和 H₂O 中改性前后沉降性对比

Fig.5 Sedimentation comparison between pre-modified TiO₂ and modified TiO₂ in CCl₄ and H₂O in 2 h

表 2 纳米 TiO₂ 在 H₂O 中改性前后黏度对比

Table 2 Viscosity comparison between pre-modified and modified TiO ₂ in H ₂ O	
物质	黏度 / (× 0. 1) m Pa· s (25℃)
H ₂ O	10
改性前的 TiO ₂	10
超分散剂的水溶液	12
经超分散剂改性后的 TiO ₂	21. 5

(3)由 SEM 观察得知,改性前的纳米 TiO_2 发生严重团聚,颗粒尺寸大;而经过超分散剂改性后的纳米 TiO_2 分散均匀,无团聚,粒子粒径小,纳米 TiO_2 分散性能大大提高.

(4)通过沉降性实验可知,经超分散剂改性后的 TiO_2 无论是在 H_2O 中还是在 CCl_4 中其分散稳定性都得到了很好的改善.

(5)经超分散剂改性后的悬浮液黏度增大,说明改性后的纳米 TiO_2 能较好地分散于水溶液中.

[参考文献] (References)

- [1] 单凤君,高杰,贾文东,等. 纳米 TiO_2 粉体分散性的研究 [J]. 化学工程, 2006 34(1): 52-54
Shan Fengjun, Gao Jie, Jia Wendong et al. Study on the dispersion of nanometer TiO_2 powder by Sol-Gel method [J]. Chemical Engineering 2006 34(1): 52-54 (in Chinese)
- [2] 章金兵,许民,周小英. 抗紫外纳米 ZnO/TiO_2 粉体的氧化铝表面改性 [J]. 精细化工, 2006 23(4): 414-416
Zhang Jinbing Xu Min Zhou Xiaoying. Surface modification of UV-screen nanometer ZnO/TiO_2 powder by alumina [J]. Fine Chemicals 2006 23(4): 414-416 (in Chinese)
- [3] 冒爱琴,宋红昌,沙菲,等. 纳米 TiO_2 复合涂料研究概况 [J]. 江苏化工, 2003 31(6): 1-4
Mao Ai qin, Song Hongchang Sha Fei et al. The development of nano- TiO_2 composite coatings [J]. Jiangsu Chemical Industry 2003 31(6): 1-4 (in Chinese)
- [4] 张清岑,刘小鹤,刘建平,等. 超分散剂的合成及其对 SiO_2 微粉分散稳定性的影响 [J]. 中南工业大学学报, 2002 33(3): 234-237.
Zhang Qingcen, Liu Xiaohu, Liu Jianping et al. Synthesis of hyperdispersant and its influence on dispersion and stabilization of the silica particles [J]. Journal of Central South University Technical 2002 33(3): 234-237. (in Chinese)
- [5] Zhao Jiangling Wang Xiaohui Guizhilun, et al. Dispersion of barium titanate with poly(acrylic acid-co-maleic acid) in aqueous media [J]. Ceramic International 2004 30 1 985-1 988 (in Chinese)
- [6] 李郁,乔辉,吴立峰. 色母粒用钛白粉的表面有机改性及表征 [J]. 塑料, 2005 34(3): 35-38
Li Yu, Qiao Hui, Wu Lifeng. Surface organic modification and characterization of titanium dioxide in masterbatch [J]. Plastic 2005 34(3): 35-38 (in Chinese)
- [7] 黄毅,彭兵,柴立元,等. 聚合物分散剂对纳米 TiO_2 水悬浮液分散稳定性的影响 [J]. 粉体纳米技术, 2006(2): 24-28
Huang Yi, Peng Bing, Chai Liyuan, et al. Influence of polymer dispersant on dispersion stability of nano-sized TiO_2 aqueous suspension [J]. Technology of Nano-sized Particles 2006(2): 24-28 (in Chinese)
- [8] 邹孔标,卢文庆,王伟,等. 超分散剂对超细碳酸钙悬浮液分散性能的影响 [J]. 科学研究月刊, 2007(25): 138-139
Zou Kongbiao, Lu Wenqing, Wang Wei et al. Effect of hyperdispersant on dispersion property of ultra-fine calcium carbonate suspensions [J]. Scientific Research Monthly 2007(25): 138-139. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]