

二氧化钛的表面改性处理及表征

刘立华

(唐山师范学院化学系, 河北唐山 063000)

摘要

采用钛酸酯偶联剂对二氧化钛进行表面改性. 考察了改性温度、改性剂用量、改性时间对粉体改性效果的影响. 通过对比改性前后二氧化钛粉体的活化指数、吸油值以及黏度等性能, 确定了最佳改性条件: 改性温度为 45℃, 改性剂用量为 4%, 改性时间为 1.0 h. 该条件下, 活化指数、吸油值、黏度分别达到 96.54%、22.07%、21.50 mPa·s, 活化指数提高了 96.54%, 吸油值降低了 68.1%, 黏度下降了 32.3%. 由红外光谱分析可知, 钛酸酯偶联剂与二氧化钛之间发生了化学键合, 属于化学吸附.

关键词: 二氧化钛, 表面改性, 钛酸酯偶联剂.

中图分类号: O621.4

0 引言

二氧化钛(TiO_2)是一种稳定的无毒紫外光吸收剂^[1], 因其稳定、价廉、易于回收, 光催化活性好、对光散射力强、着色力高、遮盖力大、白度好、消色力强、折射率高、化学惰性高, 具有很好的电、热性能, 对人体无毒、无害等突出优势^[2], 被广泛应用于感光材料、光催化剂、化妆品、食品包装材料、陶瓷添加剂、橡胶、塑料、皮革鞣制、高级轿车涂料、纺织品的抗菌整理和抗紫外线整理^[3]等领域. 但由于二氧化钛表面能高, 呈现强极性, 处于热力学非稳定态, 极易团聚^[4], 大大降低了二氧化钛的实际应用效果, 同时由于二氧化钛表面亲水疏油, 在有机高分子树脂中难以均匀分散, 为了改善二氧化钛与有机体系的相容性及其在有机体系的分散稳定性, 提高添加二氧化钛的复合体系的综合性能, 必须对其进行表面改性, 从而拓宽二氧化钛的应用领域和范围^[5].

二氧化钛的表面改性方法可以分为物理方法和化学方法两大类^[6]. 物理方法主要分为机械力分散法、超声波分散法以及高能处理法等. 机械力分散是利用外界剪切力或撞击力等机械作用下, 使粒子表面形成一层保护层, 更易于分散; 超声分散是利用超

声波的空化作用使之充分分散; 高能处理需要较高的能量输入设备, 操作复杂, 成本高. 在实际应用中, 常用化学方法改性. 化学改性方法^[7]是利用一定的化学物质通过特定的工艺方法使其与 TiO_2 表面上的羟基发生反应, 消除或减少表面醇羟基的量, 使产品由亲水变为疏水, 以达到改变表面性质的目的^[8]. 利用脂肪酸或表面活性剂对二氧化钛进行有机表面改性的较多, 而采用钛酸酯偶联剂对二氧化钛进行有机表面改性的研究较少, 本实验采用偶联剂法通过钛酸酯偶联剂对二氧化钛进行表面有机改性, 并研究改性剂用量、改性温度及改性时间对二氧化钛粉体活化指数、吸油值及黏度的影响, 从而得到最佳的表面改性工艺条件.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

二氧化钛(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 钛酸酯偶联剂(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 无水乙醇(分析纯, 天津市光复科技发展有限公司); 邻苯二甲酸二辛酯(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 液体石蜡(化学纯, 天津市大茂化学试剂厂); 去离子水(自制).

DHT 型数显恒温磁力搅拌电热套(山东鄞城新天地实验设备厂); AR1140/C 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); TENSORH37 傅里叶

收稿日期: 2017-03-30

红外光谱仪(德国布鲁克光谱有限公司);GZX-9070MBE 电热恒温鼓风干燥箱(江苏省金坛市荣华仪器上海博讯实业有限公司医疗设厂);落球式黏度计(西班牙);SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);KQ-250E 超声波清洗器(河南省予华仪器有限公司).

1.2 二氧化钛表面改性方法

称取 5 g 的二氧化钛粉末,量取 100 mL 去离子水于三颈烧瓶中,搅拌均匀,达到实验温度后,加入一定量的表面改性剂用 10 mL 无水乙醇稀释,改性一段时间后取出样品,冷却至室温,抽滤,并在 110 °C 下将其烘干 24 h. 研磨,即得到已改性的二氧化钛粉体. 正交试验的试验设计如表 1.

表 1 正交试验表

编号	改性温度 A	改性剂用量 B	改性时间 C
实验 1	1	1	1
实验 2	1	2	3
实验 3	1	3	2
实验 4	2	1	3
实验 5	2	2	2
实验 6	2	3	1
实验 7	3	1	2
实验 8	3	2	1
实验 9	3	3	3

表 1 中数字对应各因素所代表的水平如表 2.

表 2 因素水平表

水平	试验因素		
	A (改性温度/°C)	B (改性剂用量/%)	C (改性时间/h)
1	45	2	0.5
2	50	3	1.0
3	55	4	1.5

1.3 二氧化钛表面改性流程图

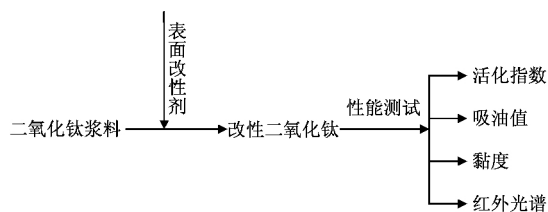


图 1 二氧化钛表面改性流程图

1.4 表征及性能测试

1.4.1 活化指数的测定

未改性的二氧化钛表面极性和相对密度较大,在水中极易自然沉降,而经过改性剂处理的二氧化钛表面由极性转变为非极性,具有很强的疏水性和较大的表面张力使其可以在水中漂浮不沉降,因此

活化指数可以反映出二氧化钛粉体的改性效果.

活化指数的测定方法^[9]:用量筒量取 50 mL 去离子水加入分液漏斗中,取改性后的二氧化钛粉体 1 g 加入其中,上下摇动 3 min,使粉体与去离子水充分接触,静置 2 h,然后打开活塞放出沉降于底部的样品,烘干,称重,用原称取的二氧化钛粉体质量 1 g 减去该沉降样品的质量,即可得到漂浮部分的质量.活化指数可用下式计算:

$$\text{活化指数} = \frac{\text{漂浮质量}}{\text{样品总质量}} \times 100\%$$

1.4.2 吸油值的测定

吸油值的测定方法^[10]:称取 0.5 g 改性二氧化钛粉体,逐滴滴加邻苯二甲酸二辛酯(DOP),慢慢研磨,直至用调墨刀研磨使之成团不散,记录所使用的 DOP 的质量.

$$\text{吸油值} = \frac{\text{吸油量}}{\text{样品质量}} \times 100\%$$

吸油值与颗粒间的空隙、表面性能及比表面积有关,粉体颗粒间空隙越小,分散度越高,表面极性越小,对 DOP 的无效吸收越少.钛酸酯偶联剂使二氧化钛粉体表面由亲水性变为亲油性,在聚合物基料中有较好的分散性,吸油量降低.因此,吸油值越低,表面改性效果越好.

1.4.3 黏度的测定

黏度的测定方法^[11]:称取 1.5 g 改性二氧化钛粉体分散到 45 mL 液体石蜡中,室温条件下加入到落球黏度计样品管中,选择合适比重的球置于管中,让球下落记录球由上刻度线落至下刻度线所需时间,黏度计算可用下式计算:

$$\eta = Kt(\rho - \rho_0)$$

其中 η 为黏度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$); K 为不同球的仪器常数; ρ 为球的密度 (g/mL); ρ_0 为液体石蜡的密度 (g/mL); t 为球下落时间 (s).

黏度用于表征改性效果是因为悬浮液体的黏度与颗粒表面和液体的亲和作用有关.同一温度下,若固液相相容性好,黏度值低表示改性样品与有机溶剂液体石蜡的亲合力好,改性效果好;反之,则改性效果差.

1.4.4 红外光谱分析

红外光谱分析法^[12]可以研究微观上的细微变化.根据改性前后 TiO_2 的红外图谱,可分析出改性剂是否在 TiO_2 粒子表面产生吸附,键合于粒子表面,从而判断出改性剂是否有效地包覆在粒子表面,使粒子表面有机化,改变粒子的表面性质.

取 1 ~ 2 mg 样品粉体和 100 mg 左右干燥的溴化钾粉体一起放入玛瑙研钵中研细,混匀,然后倒入专用的真空压片器中,一边抽真空,一边加压,制成透明的薄圆片.将此片放入仪器的样品架上,进行红外光谱的测量.样品在 TENSORH37 红外光谱仪作漫反射投射谱,波数的范围是 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,扫描速度 10 Hz.

2 结果与讨论

2.1 以活化指数为指标确定改性条件

活化指数越高,表明改性二氧化钛粉体在有机聚合物中的分散性越好,改性效果就越好.在正交实验条件下的数据如表 3 所示.

表 3 以活化指数为指标确定改性条件

编号	A (改性温度 / $^{\circ}\text{C}$)	B (改性剂用量 /%)	C (改性时间 /h)	活化指数 /%
实验 1	45	2	0.5	58.00
实验 2	45	3	1.5	76.94
实验 3	45	4	1.0	96.54
实验 4	50	2	1.5	58.46
实验 5	50	3	1.0	67.42
实验 6	50	4	0.5	64.73
实验 7	55	2	1.0	55.29
实验 8	55	3	0.5	72.30
实验 9	55	4	1.5	70.25
K_1	231.46%	171.75%	195.03%	
K_2	190.61%	216.66%	219.25%	
K_3	197.84%	231.52%	205.65%	
k_1	77.15%	57.25%	65.01%	
k_2	63.54%	72.22%	73.08%	
k_3	65.95%	77.17%	68.55%	
R	13.61%	19.92%	8.07%	

由表 3 可知, $K_{A1} > K_{A3} > K_{A2}$, $K_{B3} > K_{B2} > K_{B1}$, $K_{C3} > K_{C2} > K_{C1}$, 这表明 45 $^{\circ}\text{C}$ 、4%、1 h 分别是改性温度、改性剂用量、改性时间这三个因素的优水平; $R_B > R_A > R_C$, 即表明对改性效果影响最大的因素为改性剂用量,其次为改性温度,影响最小的为改性时间.这是因为改性剂在二氧化钛表面易形成包覆;当改性剂用量为 4%,二氧化钛表面的改性剂达到单分子层覆盖,改性剂用量达到饱和,此时活化指数最大;改性时间为 1 h 时,改性剂与二氧化钛已充分接触,作用完全;时间继续延长,已经吸附在表面的改性剂分子会由于搅拌而部分脱落,影响改性效果.当温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ 时改性最好,活化指数达到最大值.

因此,从活化指数的角度考虑,钛酸酯偶联剂改性二氧化钛的最佳改性温度为 45 $^{\circ}\text{C}$,最佳改性剂用量为 4%,最佳改性时间为 1.0 h.优化条件下,二氧

化钛活化指数可达到 96.54%.

2.2 以吸油值为指标确定最佳改性条件

吸油值越低,表明改性二氧化钛粉体在有机聚合物中的分散性越好,改性效果就越好.正交实验条件下的吸油值如表 4 所示.

表 4 以吸油值为指标确定改性条件

编号	A (改性温度 / $^{\circ}\text{C}$)	B (改性剂用量 /%)	C (改性时间 /h)	吸油值 /%
实验 1	45	2	0.5	29.46
实验 2	45	3	1.5	25.63
实验 3	45	4	1.0	22.07
实验 4	50	2	1.5	29.13
实验 5	50	3	1.0	27.70
实验 6	50	4	0.5	25.30
实验 7	55	2	1.0	28.05
实验 8	55	3	0.5	27.37
实验 9	55	4	1.5	25.29
K_1	77.16%	86.64%	82.13%	
K_2	82.13%	80.70%	77.82%	
K_3	80.71%	72.66%	80.05%	
k_1	25.72%	28.88%	27.38%	
k_2	27.38%	26.90%	25.94%	
k_3	26.90%	24.22%	26.68%	
R	1.66%	4.66%	1.44%	

由表 4 可知, $K_{A1} < K_{A3} < K_{A2}$, $K_{B3} < K_{B2} < K_{B1}$, $K_{C3} < K_{C2} < K_{C1}$, 这表明 45 $^{\circ}\text{C}$ 、4%、1 h 分别是改性温度、改性剂用量、改性时间这三个因素的优水平; $R_B > R_A > R_C$, 即表明对改性效果影响最大的因素为改性剂用量,其次为改性温度,影响最小的为改性时间.未改性的二氧化钛吸油值较高,对邻苯二甲酸二辛酯的无效吸收较严重,而经过改性后的二氧化钛吸油值明显降低.这是由于改性后二氧化钛表面由极性变为非极性,由亲水疏油性变为亲油疏水性,润滑性能变好.当改性剂用量为 4% 时,其吸油值最低,改性效果最好.改性时间为 1 h 时,改性剂与二氧化钛已充分接触,作用完全;时间继续延长,已经吸附在表面的改性剂分子会由于搅拌而部分脱落,影响改性效果.当温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ 时改性最好,吸油值最小.

因此,从吸油值的角度考虑,钛酸酯偶联剂改性二氧化钛的最佳改性温度为 45 $^{\circ}\text{C}$,最佳改性剂用量为 4%,最佳改性时间为 1.0 h.优化条件下,二氧化钛的吸油值可达到 22.07%.

2.3 以黏度为指标确定最佳改性条件

黏度值越低,改性后的二氧化钛粉体与有机溶剂液体石蜡的相容性越好,表明改性效果越好.正交实验条件下的黏度值如表 5 所示.

表5 以黏度为指标确定改性条件

编号	A (改性温度/℃)	B (改性剂用量/%)	C (改性时间/h)	黏度 (mPa·s)
实验1	45	2	0.5	25.39
实验2	45	3	1.5	23.09
实验3	45	4	1.0	21.50
实验4	50	2	1.5	28.28
实验5	50	3	1.0	25.12
实验6	50	4	0.5	25.48
实验7	55	2	1.0	28.66
实验8	55	3	0.5	24.43
实验9	55	4	1.5	24.81
K_1	69.98	82.33	75.30	
K_2	78.88	72.64	75.28	
K_3	77.90	71.79	76.18	
k_1	23.33	27.44	25.10	
k_2	26.29	24.21	25.09	
k_3	25.97	23.93	25.39	
R	2.96	3.51	0.30	

由表5可知, $K_{A1} < K_{A2} < K_{A3}$, $K_{B3} < K_{B2} < K_{B1}$, $K_{C2} < K_{C1} < K_{C3}$, 这表明45℃、4%、1h分别是改性温度、改性剂用量、改性时间这三个因素的优水平; $R_B > R_A > R_C$, 即表明对改性效果影响最大的因素为改性剂用量, 其次为改性温度, 影响最小的为改性时间. 这是由于二氧化钛表面随着被改性剂逐渐包覆, 其表面能也逐渐变小; 当改性剂用量为4%时达到饱和, 二氧化钛表面完全包覆, 体系黏度达最小值; 再增加改性剂用量, 在二氧化钛表面会形成多层包覆, 使得二氧化钛表面非极性降低, 从而影响了改性剂与二氧化钛的相容性. 当温度达到45℃时, 其黏度达到最小, 改性温度更高时, 黏度反而升高. 从节约能耗方面考虑, 改性温度应以45℃为宜. 改性时间为1h时, 改性剂与二氧化钛已充分接触, 作用完全; 时间继续延长, 已经吸附在表面的改性剂分子会由于搅拌而部分脱落, 影响改性效果.

因此, 从黏度的角度考虑, 钛酸酯偶联剂改性二氧化钛的最佳改性温度为45℃, 最佳改性剂用量为4%, 最佳改性时间为1.0h. 优化条件下, 二氧化钛黏度可达到21.50 mPa·s.

2.4 红外光谱分析

由红外谱图可知, 经钛酸酯偶联剂改性后, 在3451.18 cm⁻¹处—OH的伸缩吸收峰明显减小, 说明改性后二氧化钛的表面羟基数减小^[3]; 图3中改性后的二氧化钛在2026.64 cm⁻¹和1111.55 cm⁻¹处出现了与图4相对应的特征吸收峰, 说明二氧化钛粒子表面已成功接枝上了钛酸酯偶联剂; 而在未改性

的二氧化钛的红外谱图2中没有出现, 这表明改性后, 钛酸酯偶联剂在二氧化钛表面发生了键合, 形成了化学键.

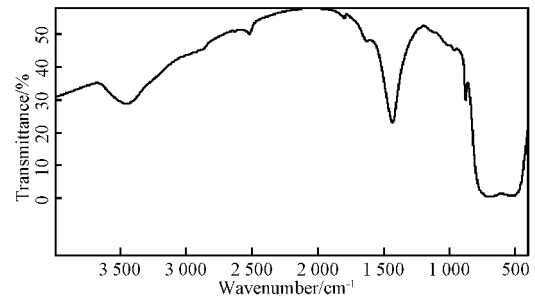


图2 改性前二氧化钛的红外谱图

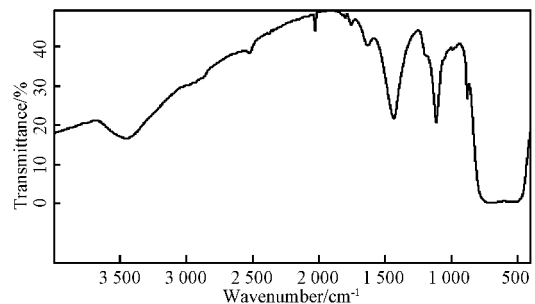


图3 改性后二氧化钛的红外谱图

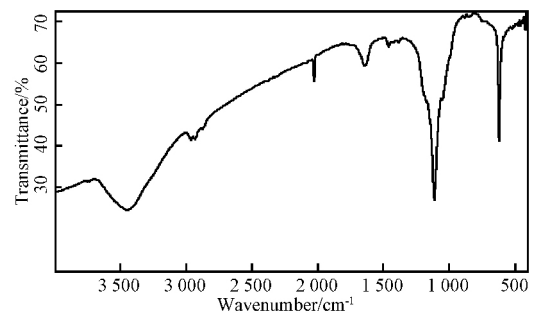


图4 钛酸酯偶联剂的红外谱图

3 结论

(1) 改性实验结果表明, 用钛酸酯偶联剂改性二氧化钛的最佳工艺条件为: 改性温度为45℃, 钛酸酯偶联剂用量为4%, 改性时间为1.0h. 其活化指数达96.54%, 吸油值为22.07%, 黏度为21.50 mPa·s, 活化指数提高了96.54%, 吸油值降低了68.1%, 黏度下降了32.3%.

(2) 对改性效果影响最大的因素为改性剂用量, 其次为改性温度, 最小的为改性时间.

(3) 改性后的二氧化钛活化指数增大, 吸油值降低, 黏度减小.

(4)通过红外光谱分析可知,改性后的二氧化钛分子表面包覆了改性剂分子,有新的物理和化学吸收,从而使其表面有机化,提高了其在有机物中的填充性能。

参 考 文 献

- [1] 徐国财,张立德. 纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社,2002
- [2] 武海燕. 二氧化钛表面改性的研究现状[J]. 中国科技信息,2011 (24): 48-50.
- [3] 张大兴,翁凌. 二氧化钛粉体的表面改性研究[J]. 化学与黏合,2011,33 (1): 21-23.
- [4] 王琳琳,秦少雄,李廷明,等. 纳米 TiO₂ 的表面改性研究[J]. 长江大学学报,2009,6(4): 161-165.
- [5] 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,2011,31(2): 31-33.
- [6] 崔小明. 纳米二氧化钛的表面改性技术进展[J]. 化工文摘,2009(6): 25-28.
- [7] 于艳辉,哈日巴拉,徐传友. 纳米二氧化钛表面改性技术进展[J]. 无机盐工业,2008,40(1): 11-13.
- [8] 鲁良洁,李竟先. 纳米二氧化钛表面改性与应用研究进展[J]. 无机盐工业,2007,39(10): 1-4.
- [9] 郝喜海,李慧敏,李菲,等. 纳米二氧化钛的表面改性研究[J]. 无机盐工业,2012,44(1): 30-32.
- [10] 刘立华. 纳米碳酸钙的表面改性研究[J]. 化工科技市场,2010,33(9): 14-16.
- [11] 刘立华. 硬脂酸镁改性碳酸钙效果研究[J]. 清洗世界,2011,27(12): 9-14.
- [12] 蒋东升,王永忠,王云斌,等. 载银纳米二氧化钛的表面改性[J]. 材料科学与工程学报,2008,26(4): 613-615.

Surface Modification Treatment and Characterization of Titanium Dioxide

Liu Lihua

(Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan Hebei 063000)

Abstract

The titanium dioxide modified by titanate coupling agent is studied in the paper, the influence of factors such as the modified temperature, the amount of modifier and the modified time is discussed in the text. In order to investigate the best modified condition, the surface properties of the modified titanium dioxide are characterized by the activation index, oil absorption and viscosity. The experimental results show that the optimum modification conditions, the modified temperature is 45°C, the amount of modifier is 4% and the modified time is 1.0 h. Through the analysis of IR, the result show that there is the chemical bond between modifier and titanium dioxide, which belongs to the chemical adherence.

Key words: titanium dioxide, surface modification, titanate coupling agent.

作者简介 刘立华(1969-),女,教授,主要从事阻燃剂的制备、表面改性和应用研究. E-mail: liulihuayxy@163.com.