

纳米二氧化钛的复合改性

崔益顺¹, 徐伟², 杨静¹, 赵勇¹

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 自贡市中皓化工有限公司, 四川 自贡 643000)

摘要: 采用有机改性剂硬脂酸钠和山梨醇处理纳米二氧化钛, 通过正交实验讨论改性剂浓度、改性剂用量、改性时间、改性剂配比和改性温度等因素对亲油化度、活化度和沉降体积的影响。得出最佳改性条件为: 改性剂浓度 0.06 mol/L, 改性剂用量 0.003 mol/10g T₀₂, 改性时间 70 min, 改性剂配比(硬脂酸钠:山梨醇) 3:2, 改性温度 80℃。在此条件下改性后的二氧化钛亲油化度为 9.42%, 活化度高达 97.39%, 沉降体积低于 0.90 mL/g。二氧化钛的分散性有明显的改进。

关键词: 二氧化钛; 有机复合改性; 性能指标

中图分类号: TQ 134.1

文献标识码: A

引言

从纳米二氧化钛问世以来, 就以独特的颜色效应、光催化作用及紫外线屏蔽等功能使其在汽车工业、防晒化妆品、废水处理、杀菌、文物保护和环保等方面有着广阔的应用前景^[1]。但未经处理的二氧化钛其本身存在一定的缺陷, 表面是亲水的, 在有机介质中不能很好的分散。特别在涂料工业, 二氧化钛的润湿与分散问题更多地受到了人们的关注^[2-6], 因此对二氧化钛进行表面改性处理提高其分散性具有重要意义。

本文采用硬脂酸钠和山梨醇对纳米二氧化钛进行有机复合改性。采用正交实验着重讨论改性剂浓度、改性剂用量、改性时间、改性温度以及改性剂配比等因素对纳米二氧化钛亲油化度、活化度和沉降体积等指标的影响, 从而得到优化改性方案。改善二氧化钛的应用性能。

1 实验原料和方法

1.1 原料和试剂

二氧化钛(重庆渝港钛白粉有限公司); 山梨醇(上海化学试剂厂); 硬脂酸钠(成都科龙化工试剂厂); 氢氧化钠(重庆东方试剂厂); 盐酸(四川德阳化学试剂厂)。

1.2 实验方法

取待改性的二氧化钛 10 克, 与水按 1:11 的比例混合于反应器中, 将反应器放入恒温水浴中, 控制一定的温度, 搅拌强度 300 r/min。将计量后的改性剂, 加入浆液中, 再缓慢加入沉淀剂盐酸(或烧碱), 控制浆液 pH 值为 5.0。继续恒温搅拌到所规定的时间, 过滤洗涤, 于 80℃ 干燥, 将干燥好的产品仔细研磨, 筛分, 装瓶以待性能检测。

1.3 分析测试方法

1.3.1 亲油化度的测定

取改性的二氧化钛粉体置于 50 mL 水中, 加入甲醇。当漂浮于水面上的粉体完全润湿时, 记下甲醇加入量 V (mL)。

$$\text{亲油化度} = [V / (50 + V)] \times 100\%$$

1.3.2 活化度的测定

取二氧化钛粉体 W 加入装有去离子水的漏斗(漏斗下方套有带夹子的橡皮管)中, 用玻璃棒搅拌 2 min 以上, 并静置约 2 h, 然后放掉沉入水中的部分, 将漂浮部分倒入已烘至恒重 W₁ 的玻璃砂心漏斗中过滤, 烘干, 称重 W₂。

活化度 = 样品中漂浮部分质量 / 样品总质量

$$= \frac{W_2 - W_1}{W} \times 100\%$$

式中: W₁: 玻璃砂心漏斗质量 (g), W₂: 玻璃砂心漏

斗和试样质量之和 (g)。

1.3.3 沉降体积的测定

称取已改性的二氧化钛粉体 W (2.00g左右), 置于带磨口塞的 10mL 刻度量筒中, 加入正戊烷至 10mL, 上下振动 3min, 在室温下静置 3h 记录沉降物所占容积 V , 以每克所占容积表示二氧化钛的沉降体积。

$$\text{沉降体积} = \frac{V}{W}$$

式中: V : 二氧化钛所占体积 (mL), W : 二氧化钛粉体的质量 (g)。

2 实验结果与讨论

未改性的二氧化钛亲油化度为 1.67%, 活化度为 3.15%, 沉降体积为 5.45mL/g

固定因素: 二氧化钛: 10g 搅拌强度: 300r/min 液固比: 11:1; pH 值: 5.0 采用正交表 $L_{16}(4^5)$, 因素水平选取见表 1, 实验数据见表 2, 数据处理见表 3

表 1 因素水平表

因素					
水平	改性剂用量 A (mol/10gTiO ₂)	改性剂浓度 B (mol/L)	改性时间 C (min)	改性剂配比 D (硬脂酸钠: 山梨醇)	改性温度 E (°C)
1	0.001	0.02	10	1:1	25
2	0.003	0.04	30	2:1	40
3	0.004	0.06	50	1:2	60
4	0.006	0.08	70	3:2	80

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交表

实验号	因素					指标		
	A	B	C	D	E	亲油化度 (%)	活化度 (%)	沉降体积 (mL/g)
1	1	1	1	1	1	4.76	57.43	4.80
2	1	2	2	2	2	6.54	58.35	4.375
3	1	3	3	3	3	4.76	91.46	4.65
4	1	4	4	4	4	5.48	95.37	1.60
5	2	1	2	3	4	4.58	96.90	1.095
6	2	2	1	4	3	12.28	94.13	2.39
7	2	3	4	1	2	11.97	88.47	2.00
8	2	4	3	2	1	8.09	96.81	1.20
9	3	1	3	4	2	5.39	96.05	1.625
10	3	2	4	3	1	11.06	95.02	1.75
11	3	3	1	2	4	14.38	85.32	2.20
12	3	4	2	1	3	4.03	90.02	1.75
13	4	1	4	2	3	5.66	91.21	1.503
14	4	2	3	1	4	4.21	93.26	1.35
15	4	3	2	4	1	11.03	96.55	2.90
16	4	4	1	3	2	6.37	84.47	2.30

表 3 极差分析表

指标	A	B	C	D	E
K ₁	21.54	20.39	37.79	24.97	34.94
K ₂	36.92	27.55	26.18	34.67	30.27
K ₃	34.86	42.14	22.45	26.77	26.73
K ₄	31.48	23.97	34.17	34.18	28.65
亲油化度	K ₁ /4 5.36	5.10	9.45	6.24	8.74
	K ₂ /4 9.23	6.89	6.55	8.67	7.57
	K ₃ /4 8.72	10.54	5.61	6.69	6.68
	K ₄ /4 7.87	5.99	8.54	8.55	7.16
R	3.87	5.44	3.84	2.43	2.06
较优水平	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂	E ₁
因素主次	B > A > C > D > E				
K ₁	305.61	346.59	321.35	329.18	350.76
K ₂	379.31	342.76	347.82	343.39	333.34
K ₃	370.41	364.80	379.58	372.85	366.82
K ₄	368.49	369.67	375.07	390.10	378.38
活化度	K ₁ /4 76.40	86.65	80.34	82.30	87.69
	K ₂ /4 94.83	85.69	86.96	85.85	83.34
	K ₃ /4 92.60	91.20	94.90	93.21	91.71
	K ₄ /4 92.12	92.42	93.77	95.53	94.60
R	18.43	6.73	14.56	15.23	11.26
较优水平	A ₂	B ₄	C ₃	D ₄	E ₄
因素主次	A > D > C > E > B				
K ₁	15.425	9.023	11.690	9.900	10.525
K ₂	6.685	11.215	10.120	9.078	10.300
K ₃	7.325	11.750	8.825	9.795	10.293
K ₄	8.053	6.850	6.853	8.515	6.245
沉降体积	K ₁ /4 3.856	2.256	2.923	2.475	2.631
	K ₂ /4 1.671	2.804	2.530	2.320	2.575
	K ₃ /4 1.831	2.938	2.206	2.449	2.573
	K ₄ /4 2.013	1.713	1.713	2.129	1.561
R	2.185	1.225	1.210	0.346	1.070
较优水平	A ₂	B ₄	C ₄	D ₄	E ₄
因素主次	A > B > C > E > D				

由极差分析可知: 各因素对指标的影响主次分别为: 亲油化度: B > A > C > D > E; 活化度: A > D > C > E > B; 沉降体积: A > B > C > E > D。对三个指标进行综合考虑, 对于改性剂用量, 三个指标均以 A₂ 为优; 对于改性剂浓度, 活化度和分散性以 B₄ 为优, 亲油化度以 B₃ 为优, 但此因素对亲油化度影响最大, 对活化度和沉降体积影响较小, 故选 B₃; 对于改性时间, 亲油化度以 C₁ 为优, 活化度以 C₃ 为优, 分散性以 C₄ 为优, 但由于活化度作为主要考察指标, 故选 C₃; 对改性温度和改性剂配比, 活化度和沉降体积都以 D₄ 和 E₄ 为优, 亲油化度以 D₂ 和 E₁ 为优, 但改性温度和改性剂比对亲油化度的影响很小, 故选 D₄ 和 E₄。根据以上分析, 可以得出较优工艺改性方案为 A₂B₃C₃D₄E₄。

通过验证实验得到改性二氧化钛的亲油化度为 9.42%, 活化度为 97.39%, 沉降体积低于 0.90mL/g

(下转第 320页)

[J]. *Wat Sci Tech*, 1997, 36(11): 121-128

[5] 许文林, 何玉芳, 王雅琼. 超声空化气泡运动方程

的求解及过程模拟 [J]. *扬州大学学报: 自然科学版*, 2005, 38(8): 28-31

Experimental Research of Sullage Disintegration by Ultrasound

ZHANG Ning-ning¹, WU Sheng-ju²

(1. Department of Physics and Electronic Engineering Weinan Normal College Weinan 714000 China

2. Research Institute of Applied Acoustics Shaanxi Normal University Xi'an 710062 China)

Abstract Different Effect factors (temperature control of temperature time of sullage disintegration power of ultrasound frequency ultrasound) by change of COD, NH₃-N, TP in the filtrate have been discussed for in the experiment of sullage disintegration. The rule of sullage disintegration is explored and this gives the foundation to experiment. The result shows that ultrasound is an effective method for sullage disintegration.

Key words ultrasound filtrate of sullage nephelx sullage disintegration

(上接第 316页)

3 结束语

采用硬脂酸钠和山梨醇对纳米二氧化钛进行复合改性后, 纳米二氧化钛的分散性有明显改善。其优化改性条件为: 改性剂用量 0.003mol/10gTiO₂; 改性剂浓度 0.06mol/L; 改性时间 70min; 硬脂酸钠与山梨醇的配比 3:2; 改性温度 80°C。

参考文献:

- [1] 单凤君, 高杰, 贾文东, 等. 纳米 TiO₂ 粉体分散性的研究 [J]. *化学工程*, 2006, 34(1): 26-28.
[2] 徐金宝, 李荣, 王永红, 等. 纳米 TiO₂ 在介质中分

散性研究进展 [J]. *科技通报*, 2009, 25(6): 831-834

- [3] 崔益顺. 二氧化钛的有机表面改性研究 [J]. *四川理工学院学报: 自然科学版*, 2004, 17(34): 124-126
[4] 邓建国, 陈建, 刘东亮. 纳米二氧化钛的制备及应用研究 [J]. *四川理工学院学报: 自然科学版*, 2005, 18(3): 43-48.
[5] 陈秋月. 纳米二氧化钛改性的研究 [J]. *内蒙古石油*, 2008(14): 4-5.
[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.

Compound Modification of Nano-TiO₂

CUI Yirshun¹, XU Wei², YANG Jing¹, ZHAO Yong¹

(1. College of Material and Chemical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China

2. Zigong Zhonghao Chemical Co. Ltd., Zigong 643000 China)

Abstract The organic surface modification of nano-TiO₂ was studied with sodium stearate and sorbitol by using the orthogonal experimental. The effect of all the factors (concentration the amount of modifier time mixed proportion and temperature) are discussed on the degree of oleophilic activation and settlement volume. The optimal conditions were given: concentration 0.06mol/L, amount of modifier 0.003mol/10gTiO₂, time 70min, mixed proportion (sodium stearate sorbitol) 3:2, temperature 80°C. Under the conditions, the degree of oleophilic of TiO₂ 9.42%, activation degree 97.39%, settling volume below 0.90mL/g. The dispersing of TiO₂ will be improved.

Key words TiO₂; organic compound modification; capability index