

超细二氧化钛在水溶液中分散性研究

陈云, 冯其明, 陈远道, 张国范

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用沉降法研究了不同分散剂对超细二氧化钛粉末在水溶液中分散性的影响。结果表明 SDS、TPB、聚丙烯酸钠、乙二醇是超细二氧化钛粉末的有效分散剂。通过测定颗粒表面 Zeta 电位、悬浮体系粘度, 分析了分散剂的作用机理。实验结果表明 SDS、TPB、聚丙烯酸钠能显著提高水溶液中二氧化钛表面 Zeta 电位绝对值, 增大了颗粒间静电排斥力, 改善了悬浮液稳定性, 降低了体系的粘度。而乙二醇能在颗粒表面形成良好的溶剂化层, 提高了二氧化钛在水溶液中的分散稳定性。

关键词: 超细二氧化钛; 分散; Zeta 电位; 稳定性; 粘度

中图分类号: TQ134.1+1, TB383 **文章标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2004)05-0023-03

Research on Dispersion Behavior of Ultrafine TiO₂ Particles in Aqueous Solution

CHEN Yun, FENG Qi-ming,

CHEN Yuan-dao, ZHANG Guo-fan

(School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The sedimentation method is used to determine the effects of dispersant on the dispersion of ultrafine TiO₂ particles in aqueous solution. The results show that SDS, TPB, sodium polyacrylate are effective dispersants for TiO₂ particles in aqueous solution. The dispersion mechanism is analysed by testing Zeta potential and the viscosity of the suspensions. SDS, TPB, sodium polyacrylate can significantly increase the absolute value of Zeta potential, and ethylene glycol can form a good solvent layer on the particle surfaces. This lead to the enhancement of the stability of the TiO₂ suspensions.

Key words: ultrafine TiO₂; dispersion; zeta potential; stability; viscosity

超细二氧化钛是一种化学、物理性质非常稳定的超细粉体, 具有较高的折光率和较小的粒度, 因而具有很好的附着力和白度, 广泛应用于合成树脂、化学纤维、橡胶、涂料、化妆品、纸张、陶瓷等制作领域。超细二氧化钛由于粒度小、比表面积大, 在制备、后处理和应用过程中极易发生团聚。然而, 在

材料成型、涂料制备等工业领域, 产品性能在很大程度上依赖于超细二氧化钛的分散程度。二氧化钛本身的强极性和颗粒的微细化, 使其不易在非极性介质中分散, 在极性介质中易于凝聚, 直接影响二氧化钛本身优异性能的发挥。因此, 改善二氧化钛在水溶液中的分散性具有极其重要的意义。

国外在这方面的研究有一定的文献报导, 如 Chadwick^[1]等研究了胶体二氧化钛在水介质和乙二醇中表面电荷性质, Stuart Croll^[2]则将 DLVO 理论应用于开发商品化的二氧化钛涂料的研究中。Xiaobin Chen^[3]、P. Mikulasek^[4]等研究了二氧化钛分散过程中的流变行为及其影响因素。而国内学者则集中在二氧化钛的表面处理和成膜包覆等方面的研究。如崔爱莉^[5]、李国辉^[6]、谈定生^[7]、丁延伟^[8]、王顺^[9]、刘幼璋^[10]等人的研究。本文考查了几种分散剂对二氧化钛的分散效果, 通过颗粒表面 Zeta 电位测试、悬浮液粘度测定, 分析了分散剂的作用机理。

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器设备

本研究采用的二氧化钛为金红石型, 经激光粒度仪测试平均粒径为 0.32 μm。所用到的试剂: H₂SO₄、NaOH 为分析纯; 六偏磷酸钠(LPL)、溴代十四烷基吡啶(TPB)、十四烷基硫酸钠(SDS)、乙二醇、Triton(X-100)为化学纯。实验中用到的仪器设备有: PHS-3C 精密 pH 计、NDJ-8 旋转粘度计、Coulter Delsa Zeta 电位仪、紫外可见分光光度计(UV9100)、超声波清洗器(CQ50)、托盘式扭力天平。

1.2 实验方法

1.2.1 沉降实验

将一定量二氧化钛加入蒸馏水中, 配成 10%(体积浓度)悬浮液, 加入一定量的分散剂, 调节 pH 值后超声分散 10 min, 将其迅速移入沉降管中进行自由沉降, 并每隔一定时间吸取少量上部悬浮液测定其吸光度(Absorbance)与时间的关系。以指定时间内

收稿日期: 2003-11-24, 修回日期: 2004-03-10

第一作者简介: 陈云(1980-), 男, 博士研究生。

颗粒制备与处理

吸光度(absorbance)值表征不同条件下悬浮液稳定性。原始浓度相同时,吸光度越大,表明悬浮液越稳定^[11]。

1.2.2 表面 Zeta 电位测定

将按沉降实验方法制好的二氧化钛悬浮液稀释至一定浓度,用 Coulter Delsa Zeta 电位仪测定颗粒表面 Zeta 电位(Zeta 电位测试重复测 3 次,误差小于 5%,再将 3 个数据平均即得)。0.1 mol/L 的 H_2SO_4 和 $NaOH$ 调节 pH。

1.2.3 悬浮液粘度测定

将配制好的二氧化钛悬浮液,强力搅拌 10 min 后,用 NDJ-8 旋转粘度计测定悬浮体系的粘度(3 min 内读取数值)。

2 结果与讨论

2.1 pH 对二氧化钛悬浮液分散稳定性的影响

图 1 为二氧化钛悬浮液自由沉降 4 h 后吸光度与颗粒表面 Zeta 电位随 pH 的变化曲线。由图可知,二氧化钛的“零电点”在 4.0 附近,与文献[3]的报道结果相符。在 pH 为 4 附近,悬浮液分散稳定性最差,增加或降低悬浮液的 pH 值都可改善悬浮液的稳定性,在工业应用中,一般使悬浮液 pH 在 9~10 之间。由图中的 Zeta 电位-pH 曲线可知静电稳定为控制悬浮液分散稳定性好坏的主导因素。

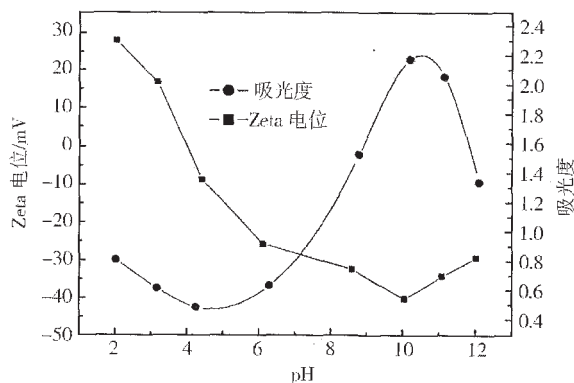


图 1 TiO_2 悬浮液的稳定性和 Zeta 电位

2.2 分散剂对二氧化钛悬浮液稳定性影响

各种分散剂对二氧化钛悬浮液分散稳定性影响见图 2。由图 2 可知 5 种分散剂对超细二氧化钛粒子均有明显的抗凝聚、抗互凝作用,各种分散剂之间存在着明显的分散能力差异,分散稳定性随其分散剂用量的增加而变化,分散剂的浓度存在一最佳值,在该值附近,体系的分散稳定性最好。

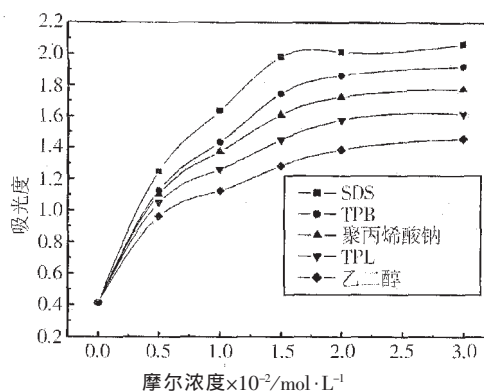


图 2 各种分散剂对二氧化钛悬浮液分散稳定性的影响

2.3 分散剂的用量对二氧化钛悬浮液粘度的影响

粘度是表征悬浮液分散性好坏的一个因素,如果悬浮液分散性差,粒子聚结在一起,则悬浮液粘度偏大,反之则粘度变小。图 3 为分散剂加入前后二氧化钛悬浮液粘度变化曲线。从图中可看出,分散剂的加入明显改善了悬浮液的流变性,粘度的变化与分散性的好坏有着良好的对应关系。聚丙烯酸钠最后阶段粘度的上升可能是由于分散剂用量过大,因为这种高分子化合物超过一定浓度后粘度会上升。实验结果与 Xiaobin Chen^[3]及 P.Mikulasek^[4]的研究结果一致。

2.4 分散剂对颗粒表面 Zeta 电位的影响

图 4 为分散剂加入前后,二氧化钛粒子表面 Zeta 电位与 pH 的关系曲线。从该图可看出,加入分散剂后(药剂用量为 2 mg/L),使得二氧化钛粒子在较宽的 pH 范围内带负电荷,只是乙二醇的加入 Zeta 电位变化不大,并使得二氧化钛粒子表面 Zeta 电位绝对值变大。由于前面几种分散剂为阴离子表面活性剂,二氧化钛颗粒表面吸附了阴离子, Zeta 电位变得更负,从而增强了颗粒间的静电排斥作用,使悬浮液的分散稳定性得到进一步提高。

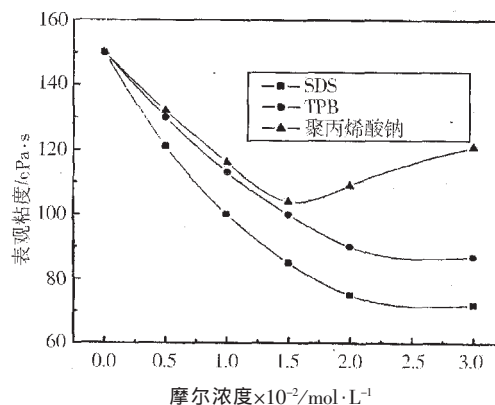


图 3 分散剂对二氧化钛悬浮液粘度的影响

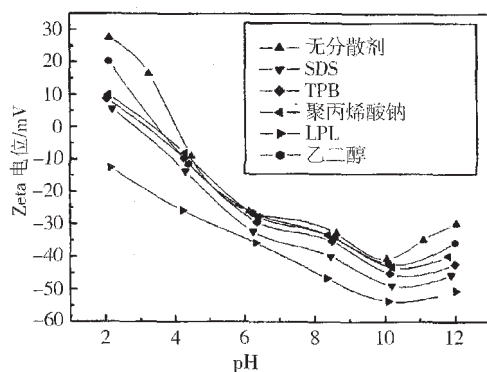


图4 分散剂对二氧化钛表面 Zeta 电位的影响

3 颗粒在水中的分散作用机理

由实验结果可知,几种阴离子表面活性剂对超细二氧化钛粒子具有良好的分散性,使得颗粒表面 Zeta 电位变得更负,增大了粒子间的静电排斥作用,使粒子更趋于彼此远离,悬浮体系稳定性增强。粒子间排斥作用的增强使得悬浮体系的网状结构更易破坏,引起体系粘度的降低。

Stuart Croll^[2]应用 DLVO 理论计算了二氧化钛粒子吸附聚丙烯酸钠前后的颗粒间相互作用势能变化,结果表明吸附聚丙烯酸钠后颗粒间的静电排斥能显著增大,静电排斥为控制二氧化钛分散稳定的主导因素。乙二醇对 Zeta 电位变化影响不大,却能提高二氧化钛悬浮液的分散稳定性,这是由于溶液中乙二醇的羟基与二氧化钛表面的羟基通过氢键作用,吸附在二氧化钛表面形成溶剂化层,乙二醇对悬浮液中颗粒的分散不是双电层作用,而是溶剂化作用的结果。

4 结 论

(1) 颗粒表面 Zeta 电位是影响超细二氧化钛在

水溶液中分散性的主导因素,其绝对值越高,分散稳定性越好;

(2) 分散剂 SDS、TPB、LPL、聚丙烯酸钠的添加能明显提高颗粒表面 Zeta 电位绝对值,降低悬浮体系粘度,提高了体系的稳定性;

(3) 乙二醇由于其对二氧化钛颗粒有很好的润湿性,能在颗粒表面形成良好的溶剂化层,使悬浮体系的稳定性得到增强。

参考文献:

- [1] Chadwick M D, Goodwin J W, Lawson E J, et al. Surface charge properties of colloidal titanium dioxide in ethylene glycol and water[J] Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 203:229-236.
- [2] Stuart Croll. DLVO theory applied to TiO₂ pigments and other materials in latex paints[J] Progress in Organic Coatings 2002,44: 131-146.
- [3] Xiaobin Chen, Humin Cheng, Jiming Ma. A study on the stability and rheological behavior of concentrated TiO₂ dispersions[J] Powder Technology, 1998,99: 171-176.
- [4] Mikulasek P, Wakeman R J, Marchant J Q. The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions[J] Chemical Engineering Journal, 1997,67:639-641.
- [5] 崔爱莉, 王亭杰. SiO₂ 和 Al₂O₃ 在 TiO₂ 表面的成核包覆与成膜包覆[J] 化工冶金, 1999, 20(2): 178-181.
- [6] 吕志敏, 李春忠, 李国辉. 纳米氧化钛颗粒表面处理及表征[J] 华东理工大学学报, 2000(26), 6: 639-641.
- [7] 谈定生. 氧化钛表面微胶化包覆[D] 学位论文, 华东理工大学, 1993.
- [8] 丁延伟, 范崇政. 纳米二氧化钛表面包覆的研究[J] 现代化工, 2001, (7): 18-22.
- [9] 王 顺. 纳米 TiO₂ 表面改性[J] 化工进展, 2000, 19(1): 67-70.
- [10] 刘幼璋, 林素文. 致密硅包膜二氧化钛颜料[J] 涂料工业, 1984, (8): 10-13.
- [11] 黄苏萍, 张清岑. 超微 SiO₂ 的分散机理[J] 中国有色金属学报, 2001, (3): 522-526.

书 刊 邮 购 信 息

《超细粉体技术》由南京理工大学超细粉体与表面科学技术研究所李凤生教授(博士生导师)等编著,由国防工业出版社出版,获国防出版一等奖。

定价 38.00 元,包装邮寄费 7.00 元(挂号)共计 45.00 元。

《中国粉体技术》(双月刊)1999、2000、2001、2002、2003 年各年度合订本,每套 45.00 元(免邮费)。另有 1997、1998 年过刊,每套 20.00 元(内部资料,季刊),1999、2000、2001、2002、2003 年过刊,每套 30.00 元,均免收邮费。

邮购地址:山东省济南市微路 106 号 中国粉体技术杂志社

电话 0531-7154935, 2765659 传真 0531-7154935 邮政编码 250022