



防晒用有机-无机纳米 TiO_2 复合材料的制备及表征

苏 岚, 徐 进

(宣城晶瑞新材料有限公司 研发部, 浙江 杭州 310011)

摘要: 以纯锐钛矿型纳米二氧化钛粉体为原料, 采用无机包膜和有机包覆改性方法, 制备一种高透明度和高效屏蔽紫外线的有机-无机纳米 TiO_2 复合材料; 通过透射电镜、X 射线衍射、紫外-可见分光光度法等表征纳米复合材料的粒径、形貌、晶型、屏蔽紫外线性能和透明度; 同时分析改性过程中有关无机包膜和有机包覆效果的影响因素。结果表明, 该产品应用于防晒剂时, 在包覆完整性、屏蔽紫外线性能和透明度等方面都超越了市售同类产品。

关键词: 锐钛矿; 纳米二氧化钛; 复合材料; 防晒剂

中图分类号: TB332, TQ175.12

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)05-0011-05

Preparation and Characterization of Organic-Inorganic Nanometer TiO_2 Composites Using for Sunscreen

SU Lan, XU Jin

(Department of Research and Department, Xuancheng Jingrui New Material Co. Ltd., Hangzhou 310011, China)

Abstract: A kind of organic-inorganic nanometer TiO_2 composites with high transparency and excellent anti-UV property was prepared, using inorganic and organic coating modification method with nanometer TiO_2 powders (anatase) as raw materials. By the method of TEM, XRD and UV-visible spectrophotometer, etc., the particle size, internal morphology, crystal, the anti-UV property and transparency of the nanometer composites were characterized. The influence factors concerning the inorganic and organic coating in the process of modification were also analyzed. The result shows that the coating rate efficacy, anti-UV property and transparency of nanometer TiO_2 composites are far beyond the similar product for sale.

Key words: anatase; nanometer titanium dioxide; composites; sunscreen

近年来, 以纳米二氧化钛为代表的无机防晒剂在高档化妆品中的应用日益广泛。有研究^[1-6]表明, 某些纳米二氧化钛会穿透皮肤, 破坏人体细胞。也有人指出, 纳米二氧化钛对紫外线的吸收率不如有机屏蔽剂^[7], 这其实是这些纳米二氧化钛的颗粒性质和表

面处理还不够理想所致。经过恰当表面改性的纳米二氧化钛^[8], 不仅能超越有机防晒剂的紫外屏蔽性能, 实现广谱性, 减弱对人体的侵害, 还能提升一系列应用性能^[9]。

目前在这一领域知名的产品有: 帝斯曼公司的 Parsol[®]TX、德固赛公司的 T805^[10-11]、默克公司的 Eusolex[®]T 系列、日本帝国化工的 MT 系列等。首先, 这些产品在屏蔽紫外线的广谱性上仍不够理想。其次, 它们普遍是金红石晶型。由于混晶或纯锐钛矿型纳米粉体的光催化性更强, 易使有机物氧化黄变, 紫外线长期照射下易粉化, 润湿分散性变差, 所以, 它们对包膜完整性和表面处理的要求也更高。再次, 现有产品的可见光透过率仍不够理想。添加量少时, 可见光透过率虽有提高, 却不能实现良好的防晒; 当有效量使用时, 易出现不美观的泛白现象。目前已报道的研究都没能解决优异的防晒性能和不合乎需要的白色外观之间的矛盾。

本文中采用表面沉积包覆法对锐钛矿型纳米二氧化钛粉体进行无机包膜, 再利用直接分散法对其进行有机硅聚合物包覆, 制备出一种有机-无机纳米复合材料。其中表面沉积包覆法是将一种物质沉积在纳米颗粒表面, 形成与颗粒表面结合(兼有物理和化学作用)的一个异质絮凝层, 来实现颗粒表面改性的目的^[12-14]。整个复合材料的制备基于物理吸附和共价键结合的机理, 其中有机械铰合和次级键的作用, 也有水解、缩聚等反应形成的纳米粒子网络的作用。

1 实验

1.1 原料

未经处理的锐钛矿型二氧化钛, VK-TA18, 工业级, 宣城晶瑞新材料有限公司; 四氯化钛, 化学纯, 大连丰瑞化学制品有限公司; 硅酸钠, 分析纯, 沈阳市新光化工厂; 焦磷酸钠, 分析纯, 天津博迪股份有限公司; 其他化学试剂, 均为分析纯。

1.2 有机-无机纳米 TiO_2 复合材料的制备

向 TiO_2 与 H_2O 的质量比为 1:4 的 TiO_2 浆液中加入焦磷酸钠, 加入量控制为 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 与 TiO_2 的质量比

收稿日期: 2012-02-19, 修回日期: 2012-03-23。

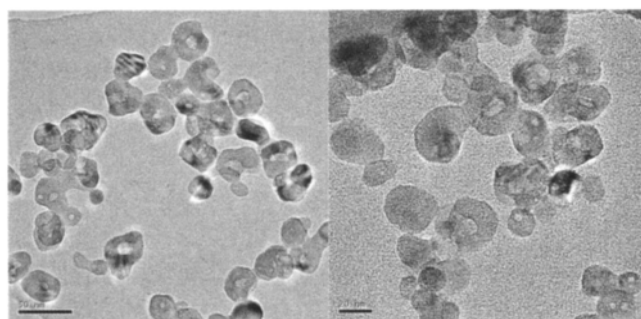
第一作者简介: 苏岚(1983—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事纳米氧化物的合成和改性研究。电话: 13958112230, E-mail: sulanvk@163.com。

为 0.001~0.010,再调节浆料使 pH<6,超声分散 45 min。在 80 ℃ 左右加入浓度为 0.25 mol/L 的四氯化钛溶液,其加入量控制为新生 TiO_2 与 TiO_2 的质量比为 0.005~0.070,然后调节浆料 pH 为 8~10,反应 1.5 h。接着,升温到 90 ℃ 左右,加入硅酸钠溶液,加入量控制为 SiO_2 与 TiO_2 的质量比为 0.05~0.20,再调节浆料 pH=5~7,反应 3 h。过滤浆料,用蒸馏水洗涤滤饼。取出滤饼,在 110 ℃ 下烘至干燥。取出并分散在有机溶剂中,制成 TiO_2 质量分数为 20%~30% 的油性分散液,在 70 ℃ 下将含有机硅氧烷的有机溶剂溶液加入到上述浆液中,有机硅氧烷的加入量控制为 $(\text{R}_2\text{SiO})_x$ 与 TiO_2 的质量比为 0.01~0.05,搅拌 30 min 后过滤,干燥,粉碎,最后检测。所制备的粉体命名为 VK-40S,下同。

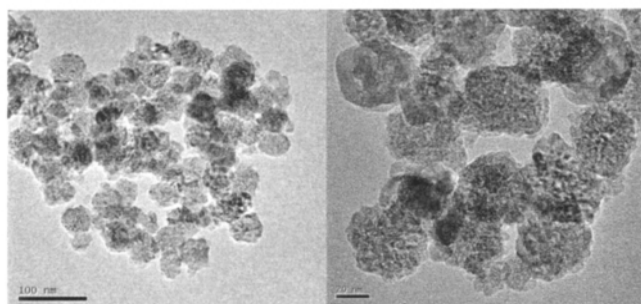
2 性能表征

2.1 形貌表征

用透射电镜对改性前、后的 TiO_2 粉体进行表征(图 1(a)、(b))。可以看出,原料颗粒为球形,空心,球形直径为 15~40 nm。而改性后的粉体颗粒为纳米团簇而成的类球形,直径多数在 40~50 nm 之间。颗粒边缘色泽变浅,且中心的空洞全部消失,粒径和形貌也发生了变化,表明纳米 TiO_2 表面确已包覆了一层物质。



(a) 原料

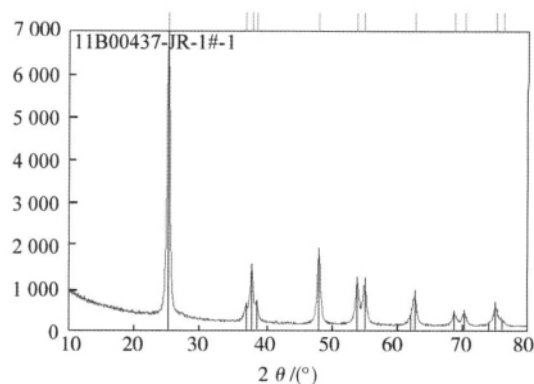


(b) 改性后试样 VK-40S

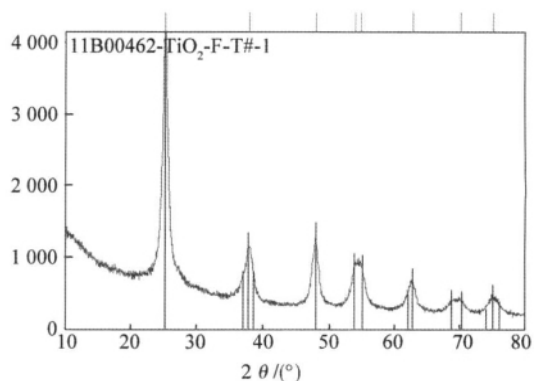
图 1 改性前、后的 TiO_2 纳米粉体透射电镜图像
Fig.1 TEM images of TiO_2 nano-particles before and after modification

2.2 物相分析

TiO_2 粉体改性前、后的 X 射线衍射谱图如图 2 所示。可以看出,包膜改性前、后 TiO_2 的晶型均为锐钛



(a) 原料



(b) 改性后试样 VK-40S

图 2 TiO_2 粉体改性前、后的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of TiO_2 nano-particles before and after modification

矿,说明表面改性并不改变物质的晶型。

2.3 屏蔽 UVA 和 UVB 的效果和透明度测定

Eusolex[®]T 为默克公司的纯锐钛矿型纳米 TiO_2 产品。配制与改性试样 VK-40S 和 Eusolex[®]T 分别具有相同浓度的 5# 白油分散液,采用紫外-可见分光光度计测定透过率,得到透过率-波长曲线,如图 3 所示。从它们的可见光透过率($\lambda=400\sim700$ nm)和紫外线透过率($\lambda=280\sim320$ nm)的对比曲线中可以看出,VK-40S 呈现明显的“S”型,在 UVB 和 UVA 波段的屏蔽性和在可见光区的透明度都远远优于 Eusolex[®]T。数据见表 1。

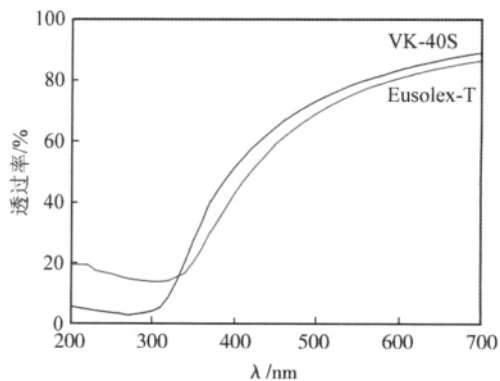


图 3 Eusolex[®]T 产品和改性试样 VK-40S 的透过率-波长曲线
Fig.3 Transparency-wavelength curves of Eusolex[®]T and sample VK-40S

表 1 Eusolex[®]T 产品和改性试样 VK-40S 的透明度及屏蔽紫外线效果评估

Tab.1 Effect evaluation in transparency and UV-shielding of Eusolex[®]T and sample VK-40S

样品	可见光区($\lambda=400\sim700$ nm)的透明度/%	UVA 波段($\lambda=320\sim400$ nm)的屏蔽性/%	UVB 波段($\lambda=280\sim320$ nm)的屏蔽性/%
Eusolex [®] T	优(86.7)	中(14.5~44.0)	良(13.9~14.5)
VK-40S	优(90.0)	良(8.8~49.5)	优(3.1~8.8)

2.4 表面包覆的完整性测定

本文中无机包覆是为了衔接粉体表面与有机层,屏蔽自身的光催化活性和提升白度。以改性前、后的粉体及 3 种市售纳米 TiO₂ 产品为对象,通过测定白度、光催化性、光稳定性等指标,间接评价粉体的包覆完整性,结果见表 2。其中光催化性的数据是在同等强度的紫外灯下降解亚甲基蓝的数据取平均值而得。而光稳定性是将粉体与等量的市售化妆品混匀后置于同等强度的紫外灯下晾晒,观察晾晒前、后的黄变情况进行判断,结果见图 4。

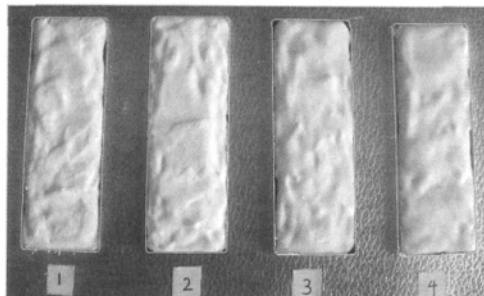
如表 2 所示,经表面包覆的粉体白度由 95.9% 提升为 98.0%,光催化性数值由 20.0 降低为 2.7,屏蔽了 86.5% 的光催化性。与混晶型的 T805 产品和同为纯锐钛矿型的 Eusolex[®]T 产品相比,改性试样 VK-40S 屏蔽光催化的效果更加优异。从图 4 可以看出,光稳定性由高到低排序为:VK-40S、T805、Eusolex[®]T、VK-TA18。可见改性试样 VK-40S 的表面形成了较为完整的无机膜层,包覆完整性优于市售同类产品。

表 2 TiO₂ 粉体表面包覆效果评价和对比

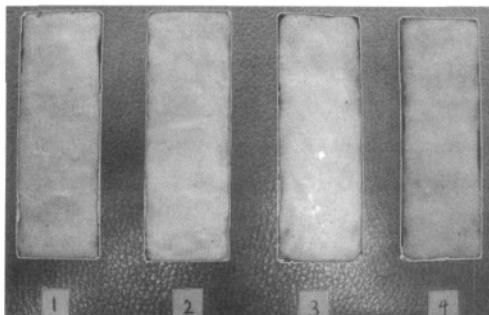
Tab.2 Evaluation and comparison in coated effect of TiO₂ nano-particles

编号	样品	晶型	白度/%	光催化性数值	屏蔽光催化效率/%	与化妆品配伍的光稳定性	包覆完整性
1	Eusolex [®] T	锐钛矿	95.5	14.5(20.0)	27.5	稍变黄	良
2	VK-40S	锐钛矿	98.0	2.7(20.0)	86.5	未变黄	最优
3	VK-TA18	锐钛矿	95.9	20.0	—	变黄,粉化	—
4	T805	锐钛矿,金红石	99.4	9.8(31.8)	69.2	微变黄	优

注:光催化性值越大,光催化性越强;括号内的数值为原料的光催化性数值。



(a)晾晒前



(b)晾晒 24 h 后

图 4 紫外灯下晾晒 4 种化妆品涂片

Fig.4 Condition of four smears sunning under UV lamp

2.5 润湿分散性测定

添加适量分散剂,将改性前后的粉体分散,得到固相质量分数为 20% 的 5# 白油分散液。用激光粒度

仪进行粒度分析,测得原料 VK-TA18 平均粒径为 280 nm,而改性试样 VK-40S 平均粒径为 110 nm,说明润湿分散性得到改善。

2.6 储存稳定性测定

将 VK-TA18、VK-40S 和 Eusolex[®]T 均采用 2.5 节中的方法制备分散液后,对比 1~10 d 的沉降效果,发现 VK-40S 长期不分层,无沉淀,而原料和 Eusolex[®]T 均在不同程度上出现了浓度梯度和沉淀。

3 结果与讨论

3.1 影响 TiO₂ 无机包覆效果的因素

影响 TiO₂ 无机包覆效果的因素见表 3。由于篇幅有限,表中仅以单一 1 层 SiO₂ 的包覆试验为例,实际包覆层数大于 1。可以看出,1) 包覆剂的种类和数量对包覆完整性影响很大。相对包膜量越多,效果越好。2) 包膜试剂熟化时的 pH 因包膜试剂而异,对于包覆剂为 SiO₂ 时,其沉积量随着浆液 pH 的减小而增大,当 pH=6~7 时, SiO₂ 完全沉积,屏蔽光催化效果(即包覆效果)最好。当 pH>7 时,性能却逐渐变差,这是由于 SiO₂ 在碱性条件下沉积不完全所致,因此, pH 的最佳范围为 6~7。3) 共滴更均匀,比单滴效果好。4) 反应时间短,易生成不均匀的海绵状膜,且颗粒分布带宽,

从而降低颗粒对光的散射能力,降低白度和包膜效果。延长反应时间则易于形成均匀致密的膜,因此包覆 SiO₂ 的最佳反应时间为 3 h。⁵⁾ 浆料温度过低时,表面包膜较疏松,高的温度有利于聚集体的分散,但温度过高则会使包膜剂不易均匀沉积。对于 SiO₂,浆液温度超过 90 ℃时,效果变差。可见其最佳浆液温度为

90 ℃。另外,良好的分散和添加适量的水解抑制剂等也对包膜有利。

3.2 影响 TiO₂ 有机包覆效果的因素

影响 TiO₂ 有机包覆效果的因素见表 4。由表可知,在有机包覆过程中,处理剂若具有较长碳链且含有 4 个以上的活性基团,则更有利于疏水改性。此外,

表 3 无机包膜的包覆效果的影响因素

Tab.3 Effect factors in process of inorganic modification

实验编号	质量分数/% ¹⁾	浆料 pH	加料方式	反应时间/h	浆料温度/℃	体系的分散性	水解抑制剂的加入	屏蔽光催化效率/%
1	9	6~7	单滴	2	90	好	否	50
2	5	6~7	单滴	2	90	好	否	33
3	9	8~9	单滴	2	90	好	否	21
4	9	6~7	共滴	2	90	好	否	61
5	9	6~7	共滴	4	90	好	否	68
6	9	6~7	共滴	3	90	好	否	68
7	9	6~7	共滴	3	70	好	否	46
8	9	6~7	共滴	3	90	较差 ²⁾	否	25
9	9	6~7	共滴	3	90	好	否	79
10	9	6~7	共滴	3	95	好	是	81

注:1)指包覆剂占包覆后的粉体总质量的分率;2)由于分散剂使用不当或者搅拌不力,导致体系的分散性变差,下同。

表 4 有机包膜的包覆效果的影响因素

Tab.4 Effect factors in the process of organic modification

实验编号	处理剂碳链数 ¹⁾	活性基团个数	处理剂质量分数/%	处理剂与溶剂相容性	表面水分含量	处理温度/℃	体系的分散性	疏水化度 L ²⁾
1	5	3	2	好	多	65	好	0.467
2	8	3	2	好	多	65	好	0.515
3	12	3	2	好	多	65	好	0.532
4	16	3	2	好	多	65	好	0.539
5	12	4	2	好	多	65	好	0.587
6	12	<3	2	好	多	65	好	0.485
7	12	4	4	好	多	65	好	0.602
8	12	4	4	差	多	65	好	0.512
9	12	4	4	好	少	65	好	0.613
10	12	4	4	好	少	75	好	0.642

注:1)处理剂碳链数指不包含活性基团中碳原子的数目;2)L 的测定方法:将待测粉体充分研细后取 0.5 g 于盛有 50 mL 去离子水的小烧杯中,搅拌下滴加甲醇,测得使粉体全部沉降的甲醇体积数 V, $L=V/(V+50)$, L 值越大说明疏水性越强。

相对多的处理剂用量、处理剂与溶剂间良好的相容性、相对少的表面水分含量、较高的处理温度等,对于提高疏水化度也有明显效果。

4 结论

经过较完整的无机包覆,纯锐钛矿纳米二氧化钛自身的光催化活性大大降低。再经过有效的有机包覆,制备出的纳米 TiO₂ 复合材料具有良好的光稳定性、疏水性和分散性,与 Eusolex[®]T 产品相比,在透明度和广谱屏蔽紫外线方面都大大改善,将它应用于防晒化妆品,可以填补目前市售纯锐钛矿型二氧化钛品种的稀缺。

参考文献 (References):

- [1] DUNFORD R, SALINARO A, CAI L, et al. Chemical oxidation and DNA damage catalyzed by inorganic sunscreen ingredients[J]. FEBS Lett, 1997, 418(1/2): 87-90.
- [2] ASHIKAGA T, WADA M, KOBAYASHI H, et al. Effect of the photo catalytic activity of TiO₂ on plasmid DNA[J]. Mutat Res, 2000, 466(1): 1-7.
- [3] XIONG X L, WU M L, LI S P. The influence of cell cycle of human hpatoma cell by nanometer titanium dioxide[J]. Cancer Res Pre Treat, 2003, 30(4): 300-305.
- [4] 朱融融, 汪世龙, 姚思德. 纳米二氧化钛的生物学效应[J]. 生命的化学, 2005, 24(4): 344-346.
- [5] 王燕, 康现江, 穆淑梅. 纳米二氧化钛的毒理学研究进展[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2008, 22(1): 77-80.

- [6] 熊校勤. 纳米二氧化钛生物安全性的初步研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [7] 贾俊辉, 陈志祥. 用于防晒霜的二氧化钛等材料的光吸收测量[J]. 中国粉体技术, 2005, 11(4): 268-270.
- [8] 邵艳群, 唐电. 纳米级二氧化钛的表面包覆技术[J]. 中国粉体技术, 1999, 5(5): 18-20.
- [9] 王世范, 高甲友, 刘培运. 包衣纳米 TiO₂ 微粒的合成和对桑蚕皮肤的吸入性研究[J]. 化学世界, 2004 (9): 500-501.
- [10] KLAUS J. Formulating hydrophobic pigments via the water phase: a new aqueous titanium dioxide dispersion [J]. Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide, 2000, 35: 170-175.
- [11] ETTLINGER M, HARTMANN W, KERNER D, et al. Surface-modified pyrogenically produced mixed oxides method of their production and use: US, 20050255134A1[P]. 2005-11-17.
- [12] 徐志军, 初瑞清. 纳米材料与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 21-22.
- [13] 李凤生, 刘宏英. 微纳米粉体技术理论基础[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 145-164.
- [14] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003: 33-34.

精细分级使超微粉体材料身价倍增 浙江丰利高效涡轮超微分级机获国家专利

随着我国现代高新技术和战略性新兴产业的迅猛发展,被誉为 21 世纪新材料的“超微粉体材料”几乎应用于国民经济的所有行业。

粉体物料最主要和最重要的质量指标之一是其粒度。但现阶段国内的分级机分选粒度较粗,产品粒度不均,一般只能达到 10 μm(1 200 目)左右,且存在着产量低、能耗高、使用可靠性差,分选效率较低等缺点。

为破解这一状况,国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司在引进吸收消化国际先进粉体设备技术的基础上,采用当今先进的涡轮分级原理,创新研制而成一种高性能、适用性广的新一代超微粉体材料分级机——高效涡轮超微分级机,其核心技术日前获得国家实用新型专利(专利号:201120387573.6;授权公告号:CN202290575U)。这是该产品获得浙江省科技成果鉴定后的又一殊荣。该机可自由调节产品粒径,分级效果理想,粒径分布均匀,维修方便,分级范围广泛,分级精度高,为粉体生产企业提供了一种低到中等硬度超微粉体材料理想的精细分级设备。

超细分级机是粉体生产过程中的关键设备,它不仅精确地控制粉体产品的粒度分布,而且还可以极大地降低整个粉磨系统的能耗。浙江丰利推出的这种高效涡轮超微分级机为干式物料空气分级机,拥有多项先进工艺技术:(1)分级涡轮和与之相连的配套均采用国内首创、国际领先的动态气流密封装置,具有结构合理、分级精确、产品粒度分布范围窄及效率高、能耗低的特点。(2)分级叶轮的叶片采用特殊高强度耐磨材料,提高了高速运转的稳定性,使得分级粒度更细,使用寿命更长,处理黏性及凝聚性物料时,极大地减少了微粉在出料管中的沉积。(3)自动化程度高,操作方便。(4)分级精度高,分级范围广,能在 3~150 微米之间任意调整产品粒度。带二次进风和高精度涡轮,能获得最细达 3 微米的细料。使用特殊材料的转子可分级高硬度物料。(5)占用空间少,易损件少,费用低。(6)先进的涡轮涡壳设计使其噪音很小,运转非常平稳,振动小。

目前,高效涡轮超微分级机与球磨机、超细机械冲击磨、气流粉碎机及配套或单独设置,广泛应用于化工、医药、食品、非金属材料等行业超微粉体加工中的分粒、除铁、精选等,如非金属矿中的石膏粉、碳酸钙等的精选,长石、石英、氧化铝、重晶石的除铁加工和分粒;易形成沉淀的黏性物料,如颜料、染料、水泥和非晶体的石灰石、白垩、E-PVC 及填料工业中无机粉末的分级。同时可对不同密度物料,如再生橡胶等分离纤维杂质、特种工业超细粉末的提取,如磁粉等。用户使用证实:普通粉体材料经该机分选出超微细粉体材料即可身价倍增,大大提高产品的附加值和资源利用率,社会效益和经济效益显著。

(浙江丰利热线:0575-83105888、83100888、83185888、83183618;网址:www.zjfengli.com)

(吴宏富)

中国颗粒学会-赢创颗粒学创新奖评选结果揭晓

2012 年 9 月 7 日,首届中国颗粒学会-赢创颗粒学创新奖的评选结果揭晓,颁奖典礼于当日在杭州举行。中国颗粒学会理事长陈运法研究员与赢创工业集团冯兢博士共同为获奖者颁奖。

赢创颗粒学创新奖(Evonik Particuology Innovation Award)为赢创工业集团与中国颗粒学会于 2012 年起开始共同设立,以奖励在无机颗粒设计、合成及相应的应用研究领域做出具有开拓性、创新性研究成果的中国颗粒学科研工作者。

本奖项的评选及颁奖每 2 年组织一次,与两年一届的中国颗粒学会年会同步进行,奖项的颁发仪式在当届的中国颗粒学会年会上举行。赢创颗粒学创新奖每次奖励优秀科学家 2 名,优秀青年科学家 2 名。奖励金额为优秀科学家每人 5 万元人民币,优秀青年科学家每人 1 万元。奖励颁发给成果最主要的承担者。

本次共评选出 4 位获奖人:国家纳米科学中心的唐智勇研究员与中科院过程工程研究所的苏发兵研究员获得优秀科学家奖;宁波工程学院的杨为佑教授与清华大学的徐建鸿副教授获得优秀青年科学家奖。

赢创是一家来自德国的创新型工业集团,我们的核心业务——特种化工在全球处于领先地位。我们将业务与全球大趋势相结合,即健康、营养、资源效率、全球化。提升业务盈利、保持企业价值的持续增长是赢创的核心战略。赢创的发展得益于其创新实力和一体化技术平台。赢创的业务遍及全球 100 多个国家。在 2011 财年,赢创的 33,000 余名员工创造了 145 亿欧元的销售额和营业利润(税息折旧及摊销前利润)达 28 亿欧元。

赢创工业集团自上世纪七十年代末期开始在大中华区(包括中国大陆、香港和台湾)生产特种化工产品,并早在此之前就在这一地区有了广泛的业务活动。赢创视大中华区为推动全球经济发展的驱动力之一,并为实现业务在大中华区持续增长而不断努力。2011 年,赢创大中华区约有 3,500 名员工,总销售额超过 12 亿欧元。