

# 二氧化钛高效包覆空心玻璃微珠的研究

张云,俞成丙,吕霞,芮英宇  
(上海大学高分子系,上海201800)

**摘要:**采用水解沉淀法在空心玻璃微珠表面包覆一层二氧化钛,研究了微珠的表面活化处理和制备条件对表面包覆的二氧化钛形貌和硫酸钛利用率的影响。扫描电子显微镜(SEM)分析表明,氢氧化钠和硅烷偶联剂 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)对微珠的表面活化处理能明显改善包覆效果,同未经活化处理的微珠相比,表面的二氧化钛包覆紧密、颗粒均匀。化学分析表明,微珠活化处理后,最佳的包覆条件为:pH为6、 $m(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2):m(\text{微珠})=1.2:1.0$ 、包覆时间为4h、包覆温度为70℃,此时硫酸钛利用率可高达84.3%。

**关键词:**空心玻璃微珠;二氧化钛;活化;包覆工艺;硫酸钛利用率

**中图分类号:**TQ637;TU56

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2011)03-0049-03

## Study on hollow glass microspheres coated with titanium dioxide

ZHANG Yun, YU Cheng-bing, LU Xia, RUI Ying-yu

(Department of Polymer, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** The surface active treating and process conditions of hollow glass microspheres coated with  $\text{TiO}_2$  is studied. SEM analysis shows that treating the surface of hollow glass microspheres by sodium hydroxide and silane coupling agent can significantly improve the coating compared with unactivated microspheres. The coating of  $\text{TiO}_2$  is compact and uniform. The chemical analysis shows that after activation, the best coating conditions are as follows: pH = 6,  $m[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]:m(\text{microspheres}) = 1.2:1.0$ , 4 hours of coating time, 70℃ of coating temperature. Under above conditions, the utilization of titanium sulfate is up to 84.3%.

**Key words:** hollow glass microspheres; titanium dioxide; activation; coating process; titanium sulfate utilization

空心玻璃微珠是一种质轻、中空、超细无机粉体材料,具有导热系数低、绝缘、稳定性高、隔音、耐火、耐辐射等一系列优异性能,广泛应用于复合材料、乳化炸药、石油化工、建筑材料、涂料工业、航天航海等领域<sup>[1-4]</sup>。空心玻璃微珠作为填料直接加入涂料体系中可形成紧密排列的空心隔离层,能起到阻隔作用,制得具有良好隔热保温效果的涂料。为了进一步提高空心玻璃微珠的隔热保温效果,很多学者对此进行了研究。马承银等<sup>[5]</sup>在电荷跃迁理论和能带理论的基础上,制得以 $\text{TiO}_2$ 包覆空心玻璃微珠为填料的反射型隔热保温涂料。郭清泉等<sup>[6]</sup>发现在空心玻璃微珠表面附上一层 $\text{TiO}_2$ 薄膜可以增加微珠白度,提高太阳光反射比。陆洪彬等<sup>[7]</sup>用二氧化钛包覆粉煤灰空心玻璃微珠,制得太阳热反射涂料,其热反射比高达97%,具有显著的反射隔热保温效果。可是以上的研究只是简单地优化二氧化钛包覆空心玻璃微珠的制备工艺,普遍存在钛盐利用率低、包覆时间长和包覆颗粒小等问题。笔者研究了空心玻璃微珠的表面活化处理对包覆效果的影响,通过改变微珠的表面性能,研究和调整了二氧

化钛在空心玻璃微珠表面的包覆工艺,从而制备出钛盐利用率高、包覆后白度高的多功能微珠。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

粉煤灰空心玻璃微珠(150~300目),上海汇精亚纳米新材料有限公司; $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)、硫酸钛,均为化学纯;无水乙醇、氨水,均为分析纯。

### 1.2 空心玻璃微珠表面活化处理

将空心玻璃微珠置于质量分数为4%的NaOH溶液中浸泡2h,稀释,抽滤,先室温烘干,再在80℃下干燥6h后备用。

配置乙醇与水的质量比为9:1的溶液,加入少量KH550搅拌均匀,再加入30g干燥的微珠,80℃下反应1.5h,抽滤,最后在80℃烘箱中处理2h,冷却后收集备用。

### 1.3 水解沉淀法包覆工艺

取5g空心玻璃微珠、50g蒸馏水加入四口瓶,置于恒温水浴中搅拌均匀得到微珠的悬浮液。匀速

收稿日期:2010-10-15

基金项目:上海大学2010年研究生创新基金(SHUCX102260)

作者简介:张云(1986-),女,硕士生;俞成丙(1968-),男,博士,副教授,从事功能材料的开发与性能研究,通讯联系人,ycb101@smmail.cn, ycb101@online.sh.cn。

滴加质量分数为 10% 的硫酸钛溶液,同时用氨水调节 pH 恒定。反应结束后,取出四口瓶,静置冷却 30 min,抽滤,蒸馏水冲洗 2~3 次,烘干,煅烧。

#### 1.4 测试方法

用日立 SU-1510 钨灯丝扫描电镜观察空心玻璃微珠表面包覆二氧化钛前后的表面形态;按照 GB 1706-93 标准,采用金属铝还原法测试二氧化钛的含量,然后计算硫酸钛利用率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

一般情况下,钛离子的水解分为氢离子转移和胶体凝聚 2 个过程,生成沉淀要经历:运动单元 ( $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ ) $\rightarrow$ 多核体(二核、四核钛离子) $\rightarrow$ 晶胚 $\rightarrow$ 晶核(数百钛离子集合体) $\rightarrow$ 晶体(二氧化钛沉淀)的过程<sup>[8-9]</sup>。在静电力、范德华力、氢键作用下,水解产物水合二氧化钛 ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 在空心玻璃微珠表面沉积。由图 1(a)可见,空心玻璃原珠表面光滑,而未活化直接包覆的微珠表面粗糙,沉积的大部分二氧化钛晶体颗粒细小,包覆不均匀、不完全,样品外观灰度很高,见图 1(b)。这是由于未活化的微珠表面光滑、活性低、硅羟基含量少,造成  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  非均相成核困难,微珠表面沉积量少,硫酸钛的利用率偏低。

但玻璃微珠先经活化处理,再进行包覆,就可在其表面沉积大量二氧化钛,并且包覆层密实而且均匀,见图 1(c);从其局部放大图 1(d)可进一步看

出,沉积的二氧化钛颗粒均匀,包覆紧密,样品外观白度很高。这是由于微珠的主要成分为二氧化硅,用 NaOH 溶液处理可以打开 Si—O—Si 键<sup>[10]</sup>,形成的 Si—O 非桥氧键与偶联剂水解后的硅羟基进行了反应<sup>[11]</sup>。包覆时,偶联剂上未参与反应的胺基改变了微珠的电荷性能,在  $\text{pH} < 7$  下带正电。 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在水中的等电点为 2.7 左右<sup>[9]</sup>,在  $\text{pH} = 4$  时带负电;与微珠静电吸引,可以改善沉积效果。同时胺基、硅羟基和多核钛离子间形成的大量氢键也进一步提高了  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  在微珠表面的沉积。由此

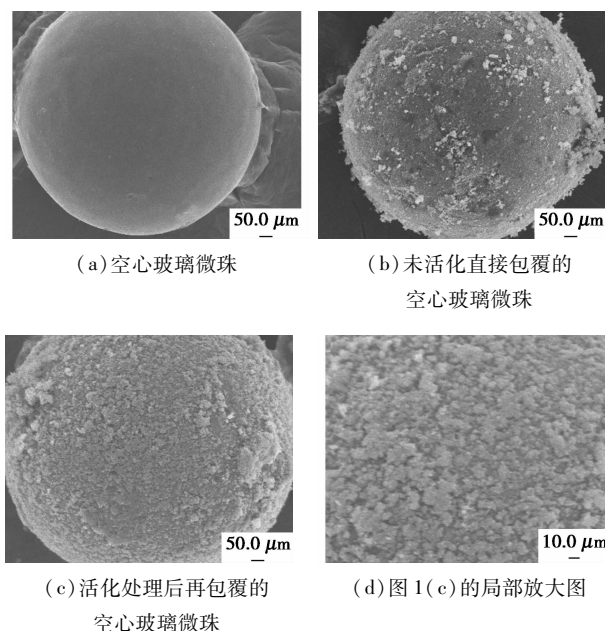


图 1 空心玻璃微珠的 SEM 形貌

(上接第 48 页)

- [2] Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating[J]. *Nature*, 1997, 389: 948-951.
- [3] 郭泉周, 沈勇, 李玉光. 三维有序大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制备的新方法及表征[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(8): 737-741.
- [4] 王晓东, 董鹏, 陈胜利. 颗粒模板法制备大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(7): 831-835.
- [5] 王晓东, 仪桂云, 刘豫. 贯通孔道网络结构大孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化材料的制备[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(2): 349-354.
- [6] Zhao D Y, Yang P D, Bradley F, *et al.* Multiphase assembly of mesoporous-macroporous membranes[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(5): 1174-1178.
- [7] Wang C H, Yang C, Song Y Y, *et al.* Adsorption and direct electron transfer from hemoglobin into a three-dimensionally ordered macroporous gold film[J]. *Adv Func Mater*, 2005, 15(8): 1267-1275.
- [8] Holland B T, Blanford C F, Do T, *et al.* Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites[J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 795-805.
- [9] Lei Z, Li J, Ke Y, *et al.* Two-step templating route to macroporous and hollow spheres oxides[J]. *Mater Chem*, 2001, 11: 2930-2933.
- [10] 李雄伟, 严昌虹, 周成德, 等. 功能高分子微球研究——无乳化剂乳液聚合合成苯乙烯-苯乙烯磺酸钠胶乳微球[J]. *功能高分子学报*, 1989, 2(4): 267-274.
- [11] 丁敬, 高继宁, 唐芳琼. 胶体晶体自组装排列进展[J]. *化学进展*, 2004, 16(3): 321-326.
- [12] Dushkin C D, Lazarov G S, Kotsev S N, *et al.* Effect of growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: Experiment[J]. *Colloid Polym Sci*, 1999, 277: 914-930.
- [13] 杨卫亚, 郑经堂. 胶体晶体模板法制备三维有序排列的大孔  $\text{SiO}_2$  材料[J]. *化工进展*, 2006, 25(11): 1324-1327.
- [14] Blanford C F, Carter C B, Stein A. Determination of void arrangements in inverse opals by transmission electron microscopy[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 26: 264-267.
- [15] Blanford C F, Carter C B, Stein A. A method for determining void arrangements in inverse opals[J]. *Journal of Microscopy*, 2004, 216(3): 263-287. ■

可知,活化处理对微珠的包覆效果影响很大,微珠活化处理后的包覆效果更好。

## 2.2 包覆工艺条件的讨论

### 2.2.1 pH 的影响

由表1可以看出,随着pH的增大,硫酸钛利用率先提高后降低。 $Ti^{4+}$ 的水解速率随pH增大而增大。pH=2时,抑制了 $Ti^{4+}$ 的水解, $TiO_2 \cdot nH_2O$ 带正电,与微珠静电相斥,造成包覆困难、硫酸钛利用率低。pH=4时, $TiO_2 \cdot nH_2O$ 带负电,与微珠静电吸引,改善了包覆情况,硫酸钛利用率提高。当pH=6时,水解速度适宜,微珠和 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 间的静电引力最强,包覆效果最好,硫酸钛利用率最高达到78.3%。随着pH继续增大,水解速度太快,容易形成游离 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 粒子,包覆效果变差,硫酸钛利用率降低。由此,我们认为最佳的pH为6。

表1 pH对硫酸钛利用率的影响

| 样品反应体系 pH | 2    | 4    | 6    | 7    | 8    | 10  |
|-----------|------|------|------|------|------|-----|
| 硫酸钛利用率/%  | 15.3 | 25.5 | 78.3 | 53.8 | 37.9 | 5.0 |

### 2.2.2 硫酸钛用量的影响

由表2可以看出,随着硫酸钛用量的增大,其利用率先快速提高,然后趋于稳定。硫酸钛用量较少时,反应初期形成的二氧化钛晶核较少,不利于 $Ti^{4+}$ 的水解和沉积,利用率较低。用量为6g时,足够形成大量晶核,此时沉淀的生成速率和在微珠表面沉积的速率相近,使利用率快速提高到80.0%。随着用量的继续增加,利用率升高缓慢,且增加的用量只用于加厚包覆层。因而, $Ti(SO_4)_2$ 与微珠最合适的质量比为1.2:1.0。

表2 硫酸钛用量对硫酸钛利用率的影响

| 样品硫酸钛用量/g | 2    | 4    | 6    | 8    | 10   |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 硫酸钛利用率/%  | 28.0 | 34.9 | 80.0 | 81.2 | 83.2 |

### 2.2.3 包覆时间的影响

由表3可以看出,硫酸钛利用率随着包覆时间的延长而缓慢提高。时间少于2h时, $Ti^{4+}$ 水解过快, $TiO_2 \cdot nH_2O$ 容易均相成核析出,硫酸钛利用率较低。随着时间的延长, $Ti^{4+}$ 的水解速率减慢,控制容易,水解形成 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 的速率等于或小于其在微珠表面沉积的速率,沉积颗粒细小、均匀,包覆效果好,硫酸钛利用率提高。综合考虑效率和效益,我们认为包覆时间4h最佳。

表3 包覆时间对硫酸钛利用率的影响

| 样品包覆时间/h | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|----------|------|------|------|------|------|
| 硫酸钛利用率/% | 50.0 | 64.1 | 74.6 | 82.3 | 87.1 |

### 2.2.4 包覆温度的影响

由表4可以看出,硫酸钛利用率在50~70℃时较高,高于或低于这个范围都较低。硫酸钛的水解是吸热反应,提高温度有利于 $Ti^{4+}$ 的水解。40℃时,水解不完全,硫酸钛利用率低。80℃时,微珠表面的偶联剂易在高温搅拌下解吸,导致硫酸钛利用率降低。50、60℃和70℃时,硫酸钛利用率差别不大,分别为81.2%、80.5%和84.3%,但70℃样品的白度较高,因此我们认为最佳包覆温度为70℃。

表4 包覆温度对硫酸钛利用率的影响

| 样品包覆温度/℃ | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   |
|----------|------|------|------|------|------|
| 硫酸钛利用率/% | 29.6 | 81.2 | 80.5 | 84.3 | 52.0 |

## 3 结语

(1)空心玻璃微珠表面二氧化硅的Si—O—Si键被氢氧化钠打开后,进一步与硅烷偶联剂KH550反应,可改变空心玻璃微珠的表面性能。经此活化改性的空心玻璃微珠表面更容易沉积二氧化钛,制得的包覆层密实而均匀。

(2)针对活化改性后的空心玻璃微珠,水解沉淀法的最佳条件是:pH=6、 $m[Ti(SO_4)_2]:m(\text{微珠})=1.2:1.0$ 、包覆时间为4h、包覆温度为70℃,此时硫酸钛利用率可高达84.3%。

## 参考文献

- [1] Patankar S N, Kranov Y A. Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(6): 1316-1366.
- [2] Schmitt M L, Shelby J E, Hall M M. Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(6/7): 626-631.
- [3] Dombrovsky L A, Randrianalisoa J H, Baillis D. Infrared radiative properties of polymer coatings hollow microspheres[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(7/8): 1516-1527.
- [4] Li Shuyi, Nguyen L, Xiong Hairong, et al. Porous-wall hollow glass microspheres as novel potential nanocarriers for biomedical applications[J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2010, 6(1): 127-136.
- [5] 马承银, 李延升. 反射近红外辐射涂料的研究[J]. 材料导报, 2004, 18(4): 27-29.
- [6] 郭清泉, 傅维勤, 黄惠民, 等. 空心微珠表面包覆 $TiO_2$ 的研究[J]. 现代化工, 2006, 26: 166-168.

槽型为滤压式电解槽,外径为 70 mm 的圆柱形结构,电极为石墨电极,形状尺寸均与电解槽配套,隔膜采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维膜。电解液通过恒流泵从电解槽阴极室底部进入,反应后的电解液和生成的气体从电解槽上方一起通过导流管分别排出,经过气液分离器后,循环回用或者安全处理。

### 1.3 分析项目与检测方法

游离氯用分光光度法测定,槽电压用电压表测定,氯的电流效率采用碘量法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流密度的影响

为了研究电流密度对槽电压与电流效率的影响,根据氯碱工业指标分别取了 5 个水平进行实验,从图 2 可以看出,槽电压随电流密度增加而明显升高,趋势接近线性关系。而电流效率则随着电流密度增加,呈先升高后降低的趋势。由于电解液为 HCl 与 NaCl 混合液,电导率大,适当增大电流密度使单位面积上电流增大,电解反应更加充分,电流效率提高。但是当电流密度过大,会导致产生的气体来不及从极板表面离开,从而使得电解液不能充分与极板接触,反而使电流效率降低。

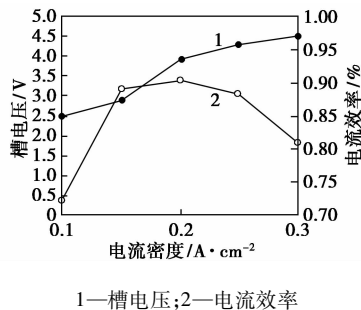


图 2 电流密度对槽电压与电流效率的影响

### 2.2 流量的影响

考察流量对槽电压和电流效率的影响,将流量分别控制在 2、4、8、10、12 mL/min 进行测定,结果如图 3 所示。在相同电流密度下,随着流量的增加,槽电压降低,电流效率逐渐增加。这是因为流量太小

反应器的传质效率低,增大流量会使阳极表面  $Cl^-$  浓度增大,传质效率提高,从而使电流效率提高,槽电压降低<sup>[8]</sup>。但是流量过大会使盐酸的电解率降低,能耗增大。因此要根据实际需要选取合理的流量。

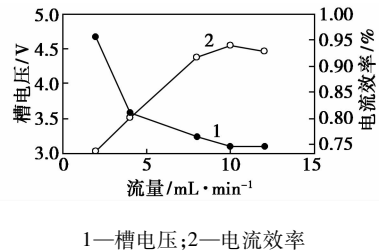


图 3 流量对槽电压与电流效率的影响

### 2.3 浓度的影响

图 4 为电解液浓度对槽电压和电流效率的影响,根据 NaCl 的溶解度,配置不同浓度的 HCl 与 NaCl 混合电解液,该混合液为饱和溶液,溶液的配置方法如表 1 所示。

表 1 混合电解液配比

| 混合液       | HCl 的质量分数/% |        |        |        |        |
|-----------|-------------|--------|--------|--------|--------|
|           | 3           | 5      | 7      | 9      | 11     |
| 氯化钠质量/g   | 262.79      | 229.50 | 195.62 | 161.05 | 125.95 |
| 浓盐酸体积/mL  | 73.97       | 124.54 | 175.96 | 228.46 | 281.76 |
| 加水后总体积/mL | 1000        | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   |

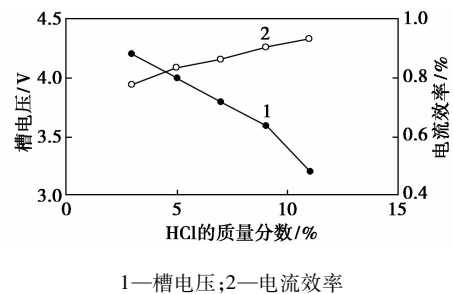


图 4 电解液浓度对槽电压与电流效率的影响

槽电压随着电解液浓度增大而降低,且降低的趋势接近线性;电流效率随着电解液浓度增大而线性增大。这一方面是由于浓度增加电导率增大,

(上接第 51 页)

[7] 陆洪彬,陈建华,冯春霞,等. 新型太阳热反射隔热涂料的研制[J]. 太阳能学报,2008,29(12):1522-1527.  
 [8] 裴润. 硫酸法钛白生产[M]. 北京:化学工业出版社,1982:105-107.  
 [9] 辛忠,吴军,戴干策. 液相化学沉积法制备云母钛珠光颜料[J]. 华东理工大学学报,1997,28(3):332-338.

[10] 孙文强,曾辉,牛兰刚,等. 耐高温复合材料用玻璃纤维表面处理研究(1)—酸碱刻蚀处理的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2000(1):33-35.  
 [11] Leu C, Wu Z, Wei K. Synthesis and properties of covalently bonded layered silicates/polyimide (BTDA-ODA) nanocomposites [J]. Chemistry of Materials,2002,14(7):3016-3021. ■