

纳米 ZnO 和 TiO₂ 粉体的表面改性及其应用研究

郭广生¹ 甄志超¹ 俞行²

(1. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 化工科学技术研究总院, 北京 100011)

摘要: 选用 Span80 对纳米级 ZnO、TiO₂ 和抗菌粉体进行表面处理, 使 Span80 包覆于粉体表面, 不但解决了粉体的严重团聚问题, 而且将粉体的表面由极性变为非极性, 在纺丝过程中能很好的与纤维表面相结合, 测试结果表明, 加入这种粉体生产的织物的抗菌和抗紫外线效率很高。

关键词: 表面处理; 抗菌; 抗紫外线; Span80

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0126-03

Surface modification of nanometer ZnO and TiO₂ powder

GUO Guang-sheng¹, ZHEN Zhi-chao¹, YU Hang²

(1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Central Research Institute of China Chemical Science and Technology, Beijing 100011, China)

Abstract: The surface of nano particles ZnO, TiO₂ and antimicrobial powder were modified by using Span80 clung to the surface of powder. The material can not only avoid the serious reunion but also convert the polar surface to unpolar surface, so that the nanometer powder can combine very well with fiber and textile. Test results indicated the textile added with the modified powder has high antimicrobial and anti-ultraviolet ray efficiency.

Key words: surface modification; antimicrobial; anti-ultraviolet ray; Span80

纳米材料在纺织行业中有着广阔的应用前景, 利用其抗紫外线的功能用来开发多种化纤和天然化纤抗紫外织物。纳米级 ZnO-TiO₂ 复合粉体对 400~700 nm 的可见光具有低的散射能力, 并且对光谱中 200~350 nm 的紫外线能很好地吸收, 有很强的防紫外线的能力^[1]。纳米微粒的高表面能使其易于团聚、分散性差, 通过纳米材料的复配增效特性, 利用其小尺寸效应和宏观量子隧道效应^[2], 可使纳米 ZnO、TiO₂ 和抗菌粉体经过复配后产生更好的抗菌、抗紫外线的功能。对纳米粉体进行表面处理用得最多的就是硬脂酸和各种偶联剂, 经过对 Span80 和硬脂酸以及各种偶联剂的分子式进行分析后, 笔者选用 Span80 对纳米级 ZnO、TiO₂ 和抗菌粉体进行表面处理, 使几种粉体相结合, 互相起到了改性的效果, 再加上 Span80 改变了粉体的分散性和表面极性, 使其表面由极性变为非极性。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

纳米 ZnO、纳米 TiO₂、抗菌粉体, 化工科学技术研究总院提供; 无水乙醇、Span80, 分析纯。模拟高速搅拌器制做的小型高速搅拌器等。

1.2 实验步骤

首先把 Span80 配成乙醇溶液(稍微加热)。将纳米 TiO₂、ZnO 和抗菌粉体加入搅拌器中, 加入适量的无水乙醇作溶剂使粉体成浆糊状, 在搅拌状态下用注射器把溶于无水乙醇中的 Span80 慢慢地射入, 类似于喷雾加料, 搅拌一定时间后倒出干燥。

2 结果与讨论

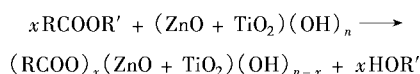
实验中选取加料顺序、3 种粉体的质量比、Span80 用量(相对于粉体总质量的质量分数)、反应温度、搅拌速度、搅拌时间、干燥温度 7 个因素进行

考察。以产物的极性变化情况和分散性为目标,寻求最佳工艺条件,并进行了抗菌和抗紫外线的测试。

2.1 红外光谱分析

ZnO 和 TiO₂ 的表面有丰富的—OH 基团,可与 Span80 分子中的羰基结合,油酸基长的碳链起到空间位阻的作用,使团聚的粉体能够分散开。

图 1 中在 1 742.20 cm⁻¹ 处有非常明显的羰基峰,在图 2 中几乎消失,这是由于 Span80 中油酸基连到了粉体表面,粉体强的极性使羰基峰几乎消失,由此说明进行了以下反应:



其中 R 和 R' 分别为:

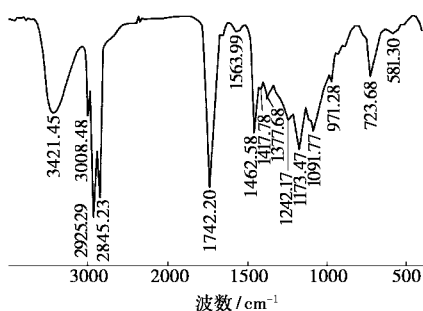
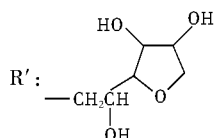
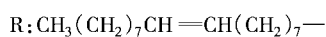


图 1 Span80 的红外光谱

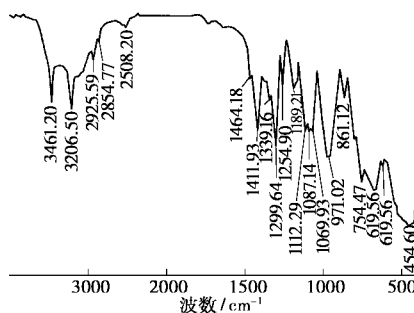


图 2 用 Span80 进行表面改性后粉体的红外光谱

Span80 中油酸基连到了粉体表面起到了空间位阻的作用,消除了粉体的严重团聚。图 2 中 754.47 cm⁻¹ 到 454.60 cm⁻¹ 处的几个峰为纳米 ZnO 和 TiO₂ 的特征峰。

2.2 Span80 加入量对粉体分散性的影响

粉体粒径和分散性用电镜(日立 H-800 型)进行观察。通过大量的实验发现,加料顺序影响不大, $m(\text{纳米 TiO}_2) : m(\text{ZnO}) : m(\text{抗菌粉体}) = 2 : 3 : 2$ 时通

过电镜发现其分散性最好。图中的 2 种粒子分别为粒径 50 ~ 100 nm 的 TiO₂ 和粒径 10 ~ 30 nm 的 ZnO。图 3(a) 为未加 Span80, 只把 3 种粉体进行简单混合的电镜照片, 2 种粉体存在严重的团聚; 图 3(b) 中粉体的分散性有一定的改善, 但是还是存在着团聚, 而且 2 种粉体没有互相结合; 图 3(c) 2 种粉体互相结合, 起到了分散的作用, 再加上 Span80 的分散作用, 使 2 种粉体分散得都很好; 而图 3(d) 粉体团聚很严重。可见 Span80 的最佳用量为粉体总质量的 3%。

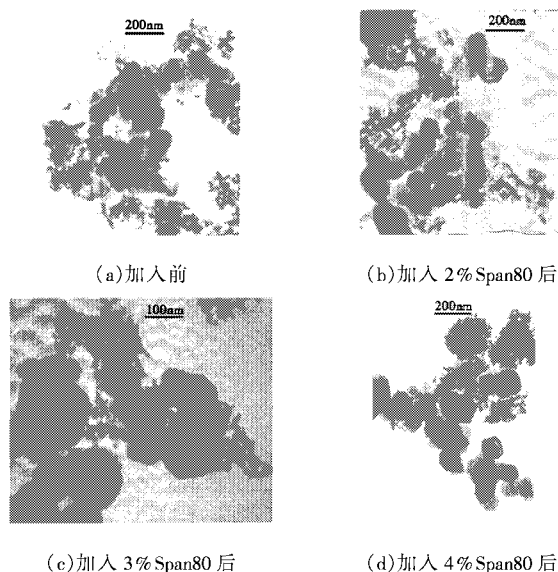


图 3 不同 Span80 加入量的粉体电镜照片

2.3 粉体表面包覆情况测试

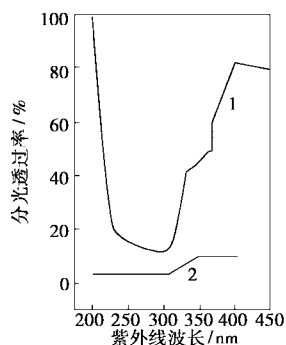
通过测试粉体表面的极性来反映其包覆情况, 把粉体分别投入极性液体去离子水和非极性液体正己烷中, 如果粉体表面是极性的, 则溶于去离子水而不溶于正己烷, 如果是非极性的, 则溶于正己烷而不溶于去离子水^[3], 根据溶解情况来判断表面包覆情况, 这种定性方法比通过测接触角反映表面包覆情况简便得多。经过 Span80 包覆后, 粉体的表面会由极性变为非极性。当加入粉体中 Span80 的量小于 3% 时, 把粉体加入去离子水和正己烷中, 虽然粉体浮于去离子水的表面而溶于正己烷中, 但是把去离子水摇晃时, 有混溶现象, 粉体成大块状悬浮于去离子水中; 当加入粉体中 Span80 的量大于 3% 时, 不但粉体浮于去离子水的表面而溶于正己烷中, 而且摇晃去离子水时, 粉体没有任何混溶的迹象, 全部悬浮于水的表面。

反应温度分别在 50、70、90、120℃ 下试验, 发现在 90℃ 和 120℃ 时分散性和粉体的极性最好, 考虑到乙醇的蒸发等各方面的原因, 认为 90℃ 为最佳反

应温度。搅拌速度分别在 800、1 000、1 200、1 600 r/min 下进行试验,发现在 1 600 r/min 时团聚严重,800 r/min 时粉体表面的非极性不好,另外考虑到仪器本身的一些性能选择最佳转速为 1 000 r/min。最佳搅拌时间为 50 ~ 60 min,干燥温度在 50℃ 和 90℃ 时均可,但是温度低时所需时间比较长,对产品的各项性能无明显影响。

2.4 抗紫外线性能测试

把用 Span80 改性后的纳米粉体加入到聚酯纤维中,用紫外分光光度计(UV-2501PC 型)加积分球测试整理后聚酯纤维的紫外线屏蔽性能,并且与普通聚酯纤维的紫外线屏蔽性能进行比较。测试结果如图 4 所示,检验依据 QB/T2410—98,可以看到含纳米粒子的纤维能够较好地屏蔽 UVB 和 UVA 波段的紫外线。



1—普通聚酯纤维;2—含纳米粒子的聚酯纤维

图 4 不同类型聚酯纤维的紫外线透过率

2.5 抗菌性能测试

采用复合抗菌系列纳米材料,先后工业化生产出了抗菌丙纶、抗菌涤纶、抗菌涤-棉、抗菌锦纶等

多种抗菌纤维;同时通过后整理的方法,生产出了系列化抗菌棉织物、毛织物以及棉-丙纶、棉-涤纶、毛-涤纶等抗菌纺织新产品,并由中国人民解放军 304 医院创伤研究室帮助进行了抗菌性能的测试。测试仪器分别为 T-2AG 台式往复旋转振荡器、高压蒸汽灭菌锅等。

表 1 抗菌织物测试结果

试验菌种	菌数 (lg n)		抑菌率 / %
	对照织物	抗菌织物 (3046)	
金黄色葡萄球菌 ATCC29213	9.602	9.237	96.20
大肠杆菌 ATCC25922	9.778	9.249	94.60
绿脓杆菌 ATCC27853	9.602	9.0643	94.40
白色念珠菌	8.477	3.000	99.99

3 结论

用 Span80 对纳米 TiO₂、ZnO 和抗菌粉体进行表面改性,其效果很好,最佳工艺条件为 $m(\text{纳米 TiO}_2) : m(\text{ZnO}) : m(\text{抗菌粉体}) = 2 : 3 : 2$,Span80 用量为粉体总质量的 3%,反应温度为 90℃,搅拌速度 1 000 r/min,搅拌时间 50 ~ 60 min,干燥温度 90℃ 左右。进行小试生产所得产品抗紫外线和抗菌效果良好。

参考文献

- [1] Kentaro Ohshima, Keiichi Tsuto. [J]. Aerosol Science and Technology, 1993, 19:464 - 477.
- [2] 张晓琴,章杰. [J]. 现代化工, 2002, 22(12): 1 - 4.
- [3] 周吉高,李包顺,黄校先,等. [J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 237 - 240. ■

上海港银混合机厂 上海银鲨机器制造有限公司

主要产品:YSH 锥形混合机;YSH-D 螺带式混合机;LDH 犁刀式混合机;WZ 无重力双轴桨叶混合机;WLD 螺带式混合机;JM 胶体磨

电 话:021-56098888

56080066

杭州原正化学工程技术装备有限公司

主要产品:GKJ 型空心桨叶式干燥机;MZX 型自吸式搅拌机;MG 系列共轴搅拌机;自吸式加氢反应;MLD 型螺带式搅拌机;各种粉体混合设备

电 话:0571-87968436

85024568