

纳米凹凸棒石@MBBT 复合材料的制备 及紫外屏蔽性能研究

吴凤芹^{1,2} 王 栋^{1,3} 于 佳² 左士祥^{1,2} 刘文杰¹ 李霞章¹ 姚 超^{1,3*}

(1.常州大学石油化工学院,常州 213164;2.常州纳欧新材料科技有限公司,常州 213164;
3.常州大学盱眙凹土研发中心,盱眙 211700)

摘 要 MBBT(亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚)是一种具有良好应用前景的广谱防晒剂。然而,由于 MBBT 的粒径较大,紫外吸收效果差,在防晒领域的应用受到限制。将 MBBT 包覆在阳离子表面活性剂与硅烷偶联剂协同改性的凹凸棒石(ATP)表面,制备了 ATP@MBBT 广谱防晒剂。通过 X 射线衍射仪、红外光谱、差示量热,比表面积和透射电镜对所制备的产物进行表征,并将其应用于乳液配方中,通过紫外线透射仪分析乳液的紫外屏蔽性能。结果表明:MBBT 在改性处理的 ATP 表面形成了均匀包覆膜,载体材料的引入降低了 MBBT 的结晶度和粒径。ATP@MBBT 在波长 290~380nm 范围内显示了较好的广谱紫外防护效果,当添加量为 10%(质量分数)时,UVB 防晒系数(SPF)和 UVA 防晒指数(PFA)分别达到了 13.53 和 PA++++。

关键词 凹凸棒石,亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚,广谱防晒剂,紫外屏蔽性能,有机紫外吸收剂

Preparation of nano-attapulgite@MBBT composite for UV radiation shield

Wu Fengqin^{1,2} Wang Dong^{1,3} Yu Jia² Zuo Shixiang^{1,2} Liu Wenjie¹
Li Xiazhang¹ Yao Chao^{1,3}

(1.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;
2.Changzhou Nano-Materials S&T Co.,Ltd.,Changzhou 213164;
3.R&D Center of Xuyi Attapulgite Applied Technology,Changzhou University,Xuyi 211700)

Abstract 2,2'-methylene-(6-(2H-benzotriazole-2-group)-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl) phenol)(MBBT) is a broad-spectrum sunscreen with great potential.However,MBBT has not been widely used in sunscreen due to its large particle size that leads to poorer UV absorption.MBBT was coated on the surface of attapulgite (ATP) pretreated by organic surface synergistic modification with cationic surfactant and silicone coupling agent,then prepared ATP@MBBT broad-spectrum sunscreen. The prepared products were characterized by XRD, FT-IR, DSC, BET and TEM. Subsequently,ATP@MBBT was applied to a formulation and UV shielding properties of obtained emulsion were evaluated via an ultraviolet transmittance analyzer.The results showed that MBBT was encapsulated on the surface of modified ATP to assemble a core-shell structure.The introduction of ATP decreased the degree of crystallinity and the particle size of MBBT.ATP@MBBT showed a good broad-spectrum UV protection in the wavelength range of 290~380nm.When the addition amount was 10%,the sun protection factor of UVB (SPF) and the protection factor of UVA (PFA) were reached 13.53 and PA++++,respectively.

Key words attapulgite,MBBT,broad-spectrum sunscreen,UV shielding performance,organic UV filter

太阳光中存在波长 $\leq 400\text{nm}$ 的紫外线,大约占太阳光总量的 5%,分别为:波长 320~400nm 的长

波紫外线(UVA);波长 280~320nm 的中波紫外线(UVB)以及波长 200~280nm 的短波紫外线

基金项目:江苏省六大人才高峰”第十三批创新人才团队项目(XCL-CXTD-029)

作者简介:吴凤芹(1967-),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为防腐材料的制备与应用。

联系人:姚超(1968-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要研究方向为功能纳米材料。

(UVC)。UVC 穿透力最差,几乎可以被臭氧层吸收,而 UVB 会造成皮肤的急性炎症和晒伤,UVA 则是深度老化和诱发皮肤癌的主要原因^[1-3]。因此,开发具有全波段防护效果的紫外屏蔽剂是人们研究的热点。

目前,有机紫外吸收剂和无机紫外屏蔽剂均被用于屏蔽紫外线辐射^[4]。与无机紫外屏蔽剂相比,有机紫外吸收剂具有种类丰富、吸收能力强的优点^[5-6]。MBBT 是一种新型的广谱有机紫外吸收剂,具有较高的紫外吸收效率和较好的应用潜力^[7]。Herzog 等^[8]证实纳米级 MBBT 晶体能够有效地吸收中长波紫外线。但当粒径大于 200nm 时,紫外吸收能力较差,在前期研究中,通常采用湿法研磨来减小粒径^[9]。

凹凸棒石(ATP)是一种一维纳米棒状结构的富镁铝硅酸黏土矿物^[10],具有比表面积大、价格低廉、易于表面改性等优点^[11-12],ATP 作为载体能够有效地防止 MBBT 团聚。由于 MBBT 包覆过程需要在油相溶剂中进行,而 ATP 表面亲水,在油相体系中分散性较差,因此需要进行有机表面改性。

本研究采用十六烷基三甲基氯化铵(OATC)和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)对 ATP 进行表面协同改性,通过溶剂蒸发法将 MBBT 包覆于改性后的 ATP 表面,制备纳米 ATP@MBBT 复合材料,并对其结构和性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

凹凸棒石(ATP),江苏省华源矿业有限公司;HCl、亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚(MBBT)、十六烷基三甲基氯化铵(OTAC)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、乙醇、乙酸乙酯,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;聚氧乙烯硬脂酸酯(Brij S2)、硬脂醇聚氧乙烯 21 醚(Brij S21),均为分析纯,德国 Cognis 公司; C_{12-15} 醇苯甲酸酯(CETIOL AB)、甘油(Pricerine 9091),均为分析纯,英国 CRODA 公司;聚甘油基自乳化剂(PolyAqual 2W,分析纯),美国 Innovacos 公司;辛酸/癸酸三甘油酯(Myritol 318)、苯氧乙醇(Protectol PE)、D-泛醇 USP(D-Panthenol USP),均为分析纯,德国 BASF 公司;黄原胶(KELTROL CG,化学纯),美国 CP kelco 公司;整个实验中使用电阻率为 $10\mu S/cm$ 的去离子水。

X 射线衍射仪(XRD,XRD-600 型)、透射电子显微镜(TEM,JEM-2010 型),日本 JEOL 公司;傅立叶红外光谱仪(FT-IR,Thermo fisher Nicolet 6700 型),美国 Nicolet 公司;比表面测试仪(BET,ASAP 2020 型),美国麦克仪器公司;热分析仪(TG/DSC,SDTQ 600 型),美国 TA 公司;纳米激光粒度仪(ZEN3600 型),英国 Malvern 公司;紫外-可见近红外分光光度计(UV-Vis,Lamda 950 型),美国 PE 公司;紫外线透射率分析仪(UV-2000S 型),美国 Labsphere 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 有机表面协同改性 ATP 的制备

在 70℃ 水浴条件下,向 200mL 固含量为 50g/L 的 ATP 浆体中滴加 15mL 0.2mol/L OATC 溶液,熟化 60min,将 2g KH570 用无水乙醇稀释至 50mL 并加入到体系中,升温 80℃,搅拌熟化 120min,抽滤洗涤至滤液无 Cl^- (滴加 0.1mol/L $AgNO_3$,溶液无白色沉淀生成),滤饼在 80℃ 下烘干粉碎,获得有机表面协同改性 ATP,并命名为 OTP。

1.2.2 MOTP 的制备

通过溶剂蒸发法将 MBBT 涂覆在 OTP 的表面,并命名为 MOTP。通过超声震荡分别将不同质量的 OTP 分散到 MBBT-乙酸乙酯溶液(1.20g/L)中,并表示为 MOTP-X,其中 X 为 MBBT:OTP 的质量比率。在 80℃ 下搅拌 5h 后,形成的糊状混合物用乙酸乙酯和乙醇反复洗涤,并在 90℃ 下干燥 24h。

1.2.3 乳液的制备

在室温条件下,制备乳液 F1,将黄原胶喷入去离子水中以获得 10%(wt,质量分数,下同)的原液。之后,在 75℃ 下,将该原液与 B 溶液在 12000r/min 搅拌下混合均匀,然后将其与 A 溶液(加入 OTP、MBBT 和 MOTP-1.03 种本研究制备的防晒剂)混合 5min 至均匀,并在 1000r/min 搅拌下自然冷却。当温度降至 50℃ 时,将 C 溶液倒入混合物中,并在持续搅拌下冷却至室温。其中,MBBT 浓度被控制为 2%、4%、6%、8% 和 10%。在相似的工艺条件下制备乳液 F2 作为对比,在配方 F1 和 F2 中,A 溶液、B 溶液和 C 溶液成分及组成与文献[13]一致。

1.2.4 防晒性能测试

通过 COLIPA 方法(UV-2000S 型,美国 Labsphere 公司)测试 SPF 和 PFA,分别用于评估 UVB 和 UVA 范围内的防晒效果。COLIPA 方法使用单面粗糙的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)有机玻璃板(法

国 Aubervilliers 公司)作为空白对照或涂抹防晒样品的基底^[14]。用戴指套的手指,将 32.5mg 乳液快速在 PMMA 板的表面上涂抹均匀,并使用标准软件进行测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 OTP、MBBT 和 MOTP-X 的 XRD 谱图。由图可知,纯 MBBT 在 $2\theta = 14.3^\circ$ 处显示出尖锐的衍射峰,表明纯 MBBT 具有较好的结晶度。通过对比 MOTP-X 和物理混合物,发现当包覆量低于 MOTP-1.0 时,MBBT 所对应衍射峰的峰值较低,表明在这些样品中 MBBT 的结晶度大大降低;当包覆量进一步增加时,MOTP-1.2 在 $2\theta = 14.3^\circ$ 处显示出尖锐的衍射峰,表明 MOTP-1.2 中 MBBT 的结晶度增加。

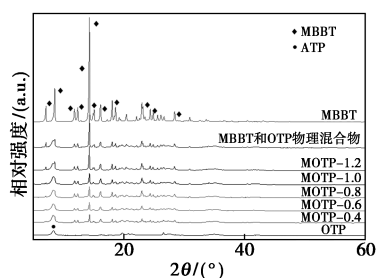


图 1 OTP、MBBT 和 MOTP-X 的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 ATP、OTP、MBBT 和 MOTP-1.0 的 FT-IR 谱图。由图可知,与 ATP 相比,OTP 在 2852.2cm^{-1} 、 2921.6cm^{-1} 和 2956.3cm^{-1} 处出现 3 个明显的吸收峰,是有机改性剂 C—H 键的伸缩振动峰;在 1295.9cm^{-1} 和 1716.3cm^{-1} 处的两个吸收峰是 KH570 的化学键合。纯 MBBT 在 2875.3cm^{-1} 、 2954.4cm^{-1} 和 3074.0cm^{-1} 处出现 3 个 C—H 键的伸缩振动吸收峰;在 $1430 \sim 1650\text{cm}^{-1}$ 和 $950 \sim 1255\text{cm}^{-1}$ 出现的吸收峰,可分别归因于苯环的骨架

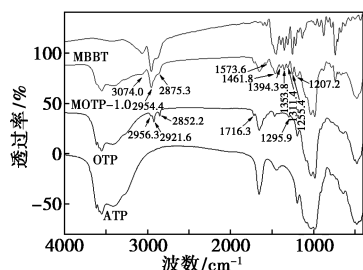


图 2 ATP、OTP、MBBT 和 MOTP-1.0 的 FT-IR 谱图

振动和 C—H 面内弯曲振动; 1353.8cm^{-1} 和 1394.3cm^{-1} 处出现的两个吸收峰归因于 C=O 和苯酚的—OH。除此之外,MBBT 对应吸收峰的位置没有发生改变,也没有新的峰出现。因此,MBBT 通过物理吸附的方式成功涂覆在 OTP 表面。

2.3 BET 和孔容分析

不同样品的 N_2 吸附-脱附曲线见图 3,由图可知,随着包覆量的上升,MOTP-X 的吸附脱附曲线逐渐降低,这意味着氮吸附容量逐渐减少。OTP 的比表面积为 $82.87\text{m}^2/\text{g}$,随着包覆量从 MOTP-0.4 增加到 MOTP-1.0,其比表面积也从 $50.54\text{m}^2/\text{g}$ 降至 $34.23\text{m}^2/\text{g}$ 。然而,当包覆量增加到 MOTP-1.2 时,样品的表面积骤减到 $13.86\text{m}^2/\text{g}$,这是由于 MBBT 堵塞 ATP 孔道,造成了比表面积减小。此外,当包覆量增加到一定程度时,有大颗粒 MBBT 晶体出现,从而导致比表面积和总孔体积减小,也证实了 MBBT 被成功包覆在 OTP 表面上。

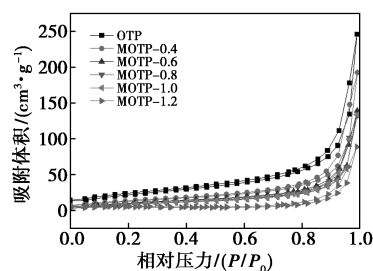


图 3 OTP 和 MOTP-X 的 N_2 吸附-脱附曲线图

2.4 TG/DSC 分析

为确定 MOTP-X 中的 MBBT 含量,对样品进行 TG/DSC 分析,结果见图 4。由图 4(a)可知,纯 MBBT 在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 显示了 99.63% 的失重。在该温度范围内,OTP 的失重率为 9.51%,这主要是由于表面附着有机基团的燃烧引起的。通过对比 OTP 与 MOTP-X 可以发现,在同样的温度范围内,MOTP-X 具有一个明显的失重过程。当投料量 $X = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ 时,MOTP-X 的失重率分别为 15.39%、22.19%、27.07%、32.12% 和 42.80%。这是由于样品表面包覆 MBBT 的燃烧造成。

由图 4(b)可知,纯 MBBT 在 196°C 时显示出尖锐的吸热峰,这是 MBBT 晶体的熔点^[8]。当包覆量低于 MOTP-1.0 时,该吸热峰宽且矮,强度远低于纯 MBBT;当包覆量达到 MOTP-1.2 时,吸热峰强度增强,且在 430°C 出现了一个很强的放热峰,这主要是由于大量 MBBT 共同燃烧。因此,载体的引入成功降低了 MBBT 的结晶度。

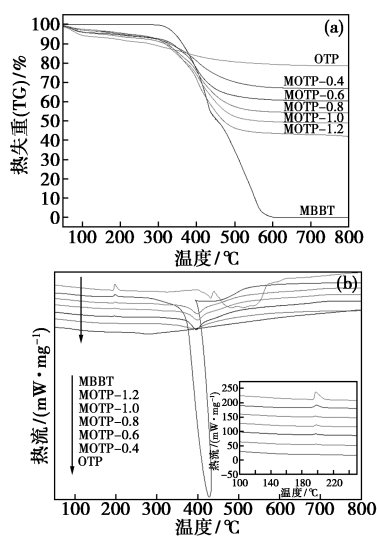


图 4 OTP、MBBT 和 MOTP-X 的 TG(a)曲线和 DSC(b)谱图
(插图为局部放大图)

2.5 粒径分布测试

将 OTP、MOTP-X 和纯 MBBT 分散在乙醇中进行粒度分布测试,结果见图 5。由图可知,OTP 粒径主要集中在 700nm 附近,MOTP-1.0 的粒径与 OTP 大致相同,这表明 MBBT 被均匀涂覆在 OTP 表面上。当包覆量增加到 MOTP-1.2 时,粒径增大到 950nm,这表明有部分 MBBT 自相结晶并团聚为较大颗粒。纯 MBBT 的粒度约 1200nm,已达到微米级。因此,OTP 作为载体有助于 MBBT 粒度的减小。

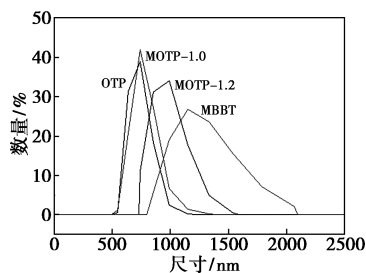


图 5 OTP、MOTP-X 和纯 MBBT 的粒径分布曲线图

2.6 TEM 分析

OTP、MOTP-X 和 MBBT 的 TEM 图见图 6。由图可知,OTP 的直径小于 30nm,长径比较大。MOTP-1.0 表面上可以观察到厚度约 7nm 较均匀的 MBBT 包覆层,且包覆后 OTP 的分散性得到了改善。随着包覆量的进一步增加,在 MOTP-1.2 中出现大颗粒的 MBBT 结晶体。同时,OTP 棒晶被结晶态的 MBBT 包裹在一起,分散性变差。纯 MBBT 显示了较高的结晶度,且原始粒径较大,已达到微米级。因此,OTP 的引入显著降低了 MBBT 粒径。

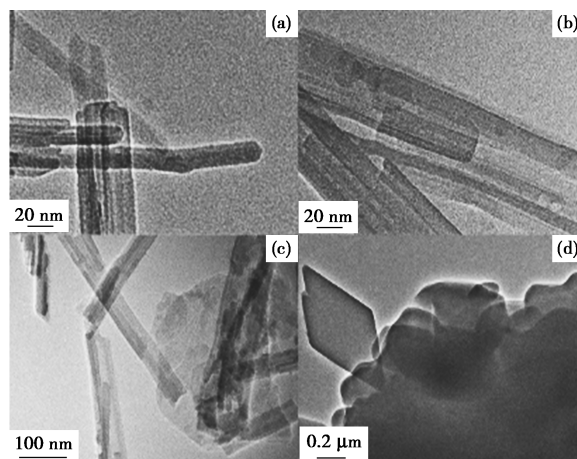


图 6 OTP(a)、MOTP-1.0(b)、MOTP-1.2(c)和 MBBT(d)的 TEM 图

2.7 防晒性能测试

将纯 MBBT、MOTP-X 以及物理混合物分散在乙醇中并配制浓度为 20×10^{-6} 的悬浮液,液体 UV-Vis 谱图见图 7。由图可知,OTP 不具备紫外吸收效果,而纯 MBBT 由于粒径大,表现出较差的紫外吸收能力。由于简单物理混合不改变 MBBT 的粒径,因此对紫外吸收效果并无改善。而 MOTP-X 在 280~380nm 范围内显示出明显的紫外吸收。MOTP-1.0 显示了较佳的紫外吸收效果,在 304nm 和 346nm 处具有两个明显的紫外吸收峰。当 MBBT 用量进一步增加时,MOTP-1.2 的紫外吸收效果下降,这主要是由于 MBBT 自结晶而造成的粒径增大。

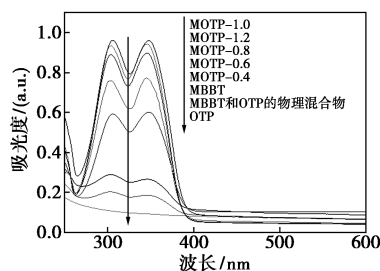


图 7 不同样品的液体 UV-Vis 谱图

使用 MOTP-1.0 制备了模拟防晒乳液,其中 MBBT 的含量分别为 2%、4%、6%、8% 和 10%;并使用物理混合物,按照同样方法制备了模拟防晒乳液。根据配方所制乳液 F1 的防晒性能见表 1 和表 2。由表可知,含有物理混合物的防晒乳液显示了低的 SPF 值,为 1.23~2.09(MBBT, 2%~10%)。使用 MOTP-1.0 制备模拟防晒剂的 SPF 值和 PFA 值总是高于纯 MBBT 和物理混合物,这表明通过在 OTP 表面包覆 MBBT 抑制其自发结晶并控制粒

径,有助于获得更好的紫外吸收效果。当 MBBT 的含量分别为 2%、4%、6%、8% 和 10% 时,该模拟防晒剂分别显示了 5.14、7.31、9.65、11.26 和 13.53 的高体外 SPF 值,且临界波长总是超过 380nm。因此,MOTP-1.0 是一种广谱防晒剂。

表 1 防晒指数与 MOTP-1.0 用量的关系

MBBT 含量/%	2	4	6	8	10
SPF	5.14	7.31	9.65	11.26	13.53
PFA	+	++	++	+++	+++
λ_c /nm	380	381	383	383	384

表 2 防晒指数与 MBBT 和 OTP 物理混合物用量的关系

MBBT 含量/%	2	4	6	8	10
SPF	1.23	1.54	1.72	1.97	2.09
PFA			+	+	+
λ_c /nm	370	373	376	375	377

3 结论

通过对 ATP 进行有机表面协同改性提高其在油相体系的分散性,进一步在改性 ATP 表面包覆 MBBT 制备纳米 ATP@MBBT 复合材料。MBBT 以物理吸附的方式在 MOTP-1.0 复合材料表面形成了连续的包覆膜,膜层厚度约 7nm,且其粒径大约为 700nm。与纯 MBBT 相比,纳米 ATP@MBBT 复合材料中 MBBT 的结晶度降低,粒径显著减小,防晒性能优异;临界波长大于 380nm,且在 290~385nm 范围内显示出良好的紫外吸收效果。

参考文献

- [1] Gilbert E, Pirot F, Bertholle V, et al. Commonly used UV filter toxicity on biological functions: review of last decade studies[J]. International Journal of Cosmetic Science, 2013, 35(3): 208-219.
- [2] Kockler J, Oelgemöller M, Robertson S, et al. Photostability of sunscreens[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(1): 91-110.
- [3] Food and Drug Administration, HHS. Labeling and effectiveness testing: sunscreen drug products for over-the-counter human use. final rule[J]. Federal register, 2011, 76(117): 35620.
- [4] Cockell C, Knowland J. Ultraviolet radiation screening compounds[J]. Biological Reviews, 1999, 74(3): 311-345.
- [5] Shaath N A. Sunscreens (regulations and commercial development)[J]. Cosmetic Science and Technology Series, 2005, 28: 217-238.
- [6] Bonda C A. The photostability of organic sunscreen actives: a review[J]. Sunscreens: Regulations and Commercial Development, 2005, 28: 321-349.
- [7] Cui Z H, Wang X D, Guo J C, et al. Synthesis, spectroscopic properties and applications of novel N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(9): 1019-1022.
- [8] Herzog B, Quass K, Schmidt E, et al. Physical properties of organic particulate UV absorbers used in sunscreens: II. UV-attenuating efficiency as function of particle size[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 276(2): 354-363.
- [9] Herzog B, Quass K, Schmidt E, et al. Physical properties of organic particulate UV absorbers used in sunscreens: III. UV-attenuating efficiency as function of particle size[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 276(2): 354-363.
- [10] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1406-1410.
- [11] Huang J, Liu Y, Liu Y, et al. Effect of attapulgite pore size distribution on soybean oil bleaching[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2007, 84(7): 687-692.
- [12] Chen H, Wang A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307(2): 309-316.
- [13] Wang C, Zuo S, Liu W, et al. Preparation of rutile TiO₂@ avobenzone composites for the further enhancement of sunscreen performance[J]. RSC Advances, 2016, 6(113): 111865-111871.
- [14] Stiller S, Gers-Barlag H, Lergenmueller M, et al. Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 232(2-3): 261-267.
- [5] Sangermano M, Razza N, Crivello J V. Cationic UV curing: technology and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299(7): 775-793.
- [7] Pang B, Ryu C M, Jin X, et al. Preparation and properties of UV curable acrylic PSA by vinyl bonded graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2013, 285: 727-731.
- [8] 孙复钱, 张鹏, 王小玉, 等. 季铵盐型倍半硅氧烷的合成研究[J]. 生物化工, 2016, 2(2): 8-11.

收稿日期: 2018-03-23

收稿日期: 2018-04-09

修稿日期: 2018-08-03

(上接第 136 页)

- [4] Majumdar P, He J, Lee E, et al. Antimicrobial activity of polysiloxane coatings containing quaternary ammonium-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. J Coat Technol Res, 2010, 7(4): 455-467.
- [5] Liu Y W, Leng C, Chisholm B, et al. Surface structures of PDMS incorporated with quaternary ammonium salts designed for antibiofouling and fouling release applications[J]. Langmuir, 2013, 29(9): 2897-2905.