

超细 TiO₂ 分散液的流变特性与紫外防护性能

刘经纬¹ 姚 超²

(1.中国石化扬子石油化工有限公司,南京 210048;2.常州大学石油化工学院,常州 213164)

摘 要 超细 TiO₂ 颗粒因无毒、稳定性高,成为一种化妆品中的重要无机紫外线防护材料。将 TiO₂ 粉体分散在液体介质中形成紫外防护能力强、稳定性好的分散液受到了学术界的关注。为了控制分散液的分散稳定性,使用 3 种带有不同支链结构的硅氧烷作为分散剂。结果表明:当使用聚甘油和烷基支链的硅氧烷作分散剂时,随着剪切速率的增大,黏度基本不变,表现为牛顿流体,无明显的絮凝沉降结构,而选用聚醚和烷基支链的硅氧烷作分散剂时,分散液表现出剪切稀化现象,有明显的絮凝结构。同时考察了 3 种分散液的储能模量。随着剪切应力的增加,聚甘油和烷基支链改性的硅氧烷分散剂制备的分散液的储能模量基本不变,结构没有破坏,而聚醚和烷基支链改性的分散剂制得的分散液在 30Pa 时,储能模量明显下降,表明体系内有粒子絮凝且结构被破坏。光学测量结果证实紫外防护性能随着絮凝程度的增加而降低。因此,聚甘油和烷基支链改性的分散剂能够很好地分散 TiO₂,所得分散液无明显的絮凝结构,紫外保护能力强、储存稳定性好。通过流变学参数为桥梁,建立了分散液的絮凝结构与紫外保护性能的反比关系。

关键词 TiO₂,分散液,絮凝,流变性,紫外保护

Rheological and UV protection properties of ultrafine TiO₂ dispersion

Liu Jingwei¹ Yao Chao²

(1.Sinopec Yangzi Petrochemical Company Limited,Nanjing 210048;
2.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract Due to non toxicity and high stability, ultrafine titanium dioxide (TiO₂) particles are used as important inorganic UV protective materials in cosmetics. Dispersing TiO₂ powder in liquid medium to form a strong UV protection and stable dispersion has received great attention in academy. In order to control the dispersion stability, three kinds of siloxanes with different branched structures were applied as a dispersing agent. The results shown that when polyglycerol and alkyl branched siloxanes were used as dispersing agents, the viscosity was basically unchanged with the increase of shear rate, which was expressed as newtonian fluid without obvious flocculation and sedimentation structure. When the ether and the alkyl branched siloxane were used as dispersing agents, the dispersion exhibited shear thinning and had a remarkable flocculation structure. The storage modulus of the three dispersions was also investigated. With the increase of shear stress, the storage modulus of the dispersion prepared by polyglycerol and alkyl branched modified siloxane dispersant was basically unchanged, indicative of a stable structure. In comparison, when the dispersant prepared by the polyether and alkyl branch modification at 30Pa, the storage modulus decreased significantly, indicating that the particles in the system were flocculated and the structure was destroyed. Optical measurements confirmed that the UV protection performance decreased as the degree of flocculation increased. Therefore, the polyglycerol and alkyl branch-modified dispersant can highly disperse TiO₂, and the obtained dispersion had no obvious flocculation structure, and had strong ultraviolet protection ability and good storage stability. Through the rheological parameters of the bridge, the inverse relationship between the flocculation structure of the dispersion and the UV protection performance was established.

Key words titanium dioxide, dispersion, flocculation, rheology, UV protection

太阳光中存在约 5% 波长介于 200~400nm 的 280nm)、中波 UVB (280~315nm) 和长波 UVA 紫外线,按波长大小又可分为短波 UVC (200~ (315~400nm)^[1]。其中 UVA 是晒黑和皮肤老化

基金项目:江苏省产业前瞻与共性关键技术——竞争项目(BE2018100)

作者简介:刘经纬(1978-),男,理学博士,高级工程师,主要从事芳烃氧化催化剂、环保催化剂和 TiO₂ 基材料的研究。

的主要原因,而 UVB 会造成皮肤炎症,诱发皮肤癌。此外,紫外线还可以破坏有机聚合物的化学键,使其老化^[2-3]。因此紫外屏蔽材料是近年研究的热点。目前大量应用于紫外屏蔽的纳米材料有:氧化钛、氧化锌、氧化铈等。而纳米 TiO_2 作为一种常见的无机功能材料,因其无毒、稳定性高且紫外屏蔽性能优等特点,在防晒化妆品领域被广泛使用^[4-5]。紫外线防护是通过颗粒的吸收和颗粒对光散射来实现的,这主要取决于颗粒的折射率和粒径^[6]。紫外线散射或遮盖力随着 TiO_2 颗粒分散程度的增加而增加^[7]。

超细 TiO_2 分散液是以胶体悬浮液的形式存在,通常情况下,分散在液体中的细颗粒如 TiO_2 ,由于颗粒间的吸引力而倾向于形成絮凝物^[8]。紫外线防护是通过光散射完成的,而粒子间絮凝结构的形成会降低紫外保护性能。在生产过程中,分散方法的选择直接影响紫外线防护能力。此外,商业产品长期保持良好的抗絮凝和沉降稳定性也是一个衡量分散液性能的重要指标。因此对于防晒化妆品的配方研究颗粒间悬浮液的絮凝行为与紫外防护性能之间的关系是关键。

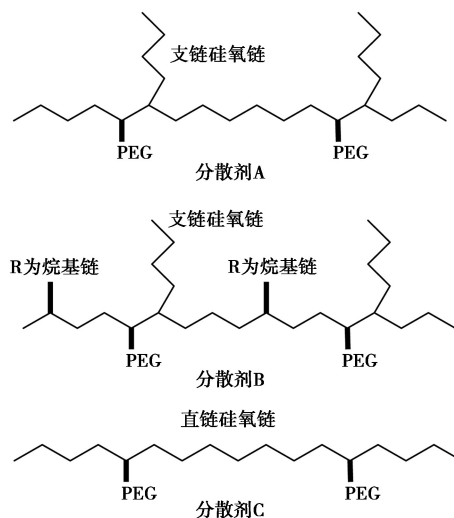
在本研究中,以易溶于硅油的不同支链改性的直链硅氧烷作为分散剂,该分散剂是化妆品成分中最常用的分散剂。通过流变学方法检测絮凝结构的存在与否,讨论超细 TiO_2 颗粒分散液的紫外线防护能力与絮凝程度的关系,并确定合适的分散剂种类。

1 实验部分

1.1 样品的制备

悬浮液是由超细 TiO_2 颗粒、分散剂和硅油组成。超细 TiO_2 颗粒(常州纳欧新材料科技有限公司)为纺锤形式,直径约 10nm,长度约 30nm,表面为硬脂酸处理,其含量为 10%(相对于 TiO_2 质量)。分散介质的硅油为十甲基环五硅氧烷(信越化学工业株式会社)。分散剂是 3 种结构相似的支链型有机硅乳化剂,是由聚醚改性、烷基改性和聚甘油改性中的一种或两种方式共同改性而成,其分子结构式见式 1。分散剂 A 为 PEG-9 聚二甲基硅氧乙基聚二甲基硅氧烷(信越化学工业株式会社),是一种聚醚改性有机硅的支链型乳化剂。分散剂 B 为月桂基 PEG-9 聚二甲基硅氧乙基聚二甲基硅氧烷(信越化学工业株式会社),是由聚醚和烷基共同改性有机硅的支链型乳化剂。分散剂 C 为月桂基聚甘油-3

聚二甲基硅氧乙基聚二甲基硅氧烷(信越化学工业株式会社),是由聚甘油和烷基共同改性有机硅的支链型乳化剂。



式 1 分散剂分子式

通过球磨机(上海现代环境工程技术股份有限公司)分散超细 TiO_2 颗粒,其中氧化锆圆球与分散液以 1.5:1 质量比填充至料筒中研磨分散,转速 5000r/min,所有悬浮液的球磨时间为 90min,悬浮液中 TiO_2 的质量分数为 40%。

1.2 实验方法

利用高级旋转流变仪(MCR302 型,奥地利安东帕有限公司)测试样品的稳态流动和动态黏弹性,在稳态测量中,剪切速率为 $1 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$;测量动态黏弹性控制频率为 1Hz,剪切应力在 0.01~50Pa 范围内作线性规律变化,测量温度为 25℃。

通过 COLIPA 方法(UV-2000S 型,美国 Lab-sphere 公司)测试防晒样品的 SPF 值和 PA 值,SPF 值和 PA 值分别用于评估 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 Europlast 公司)作为空白对照或涂抹防晒样品的基底。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^[9]。

2 结果与讨论

2.1 分散剂对悬浮液流变性的影响

本实验的目的是研究高紫外线屏蔽性能的悬浮液的制备方法,主要集中于不同分散剂对悬浮液分散稳定性的影响,因此检测 TiO_2 在同一体系不同分散剂作用下的流变学参数,以体系稳定性和紫外屏蔽性能为目标,以絮凝结构为桥梁,搭建其稳定性

及紫外屏蔽性能与流变学参数的大道。

图1显示了基于连续介质,含有浓度8%(质量分数)3种不同分散剂悬浮液黏度与剪切速率之间的依赖性。由图可见,分散剂B分散的悬浮液体系表现出最明显的剪切稀化性,而分散剂C分散的悬浮液体系表现出较小的剪切稀化,可近似为牛顿流体。相比分散剂C分散的悬浮液体系,分散剂A、B分散体系的黏度增加,并且从牛顿流体向剪切稀化的转变可归因于絮凝水平的增强。由于体系内粒子与粒子的相互吸引,导致粒子絮凝聚集在一起,增加了体系的黏度,而随着剪切速率的增大,絮凝结构被破坏,展现出剪切稀化现象。

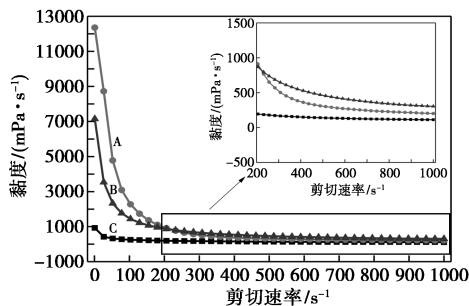


图1 3种不同分散剂悬浮液黏度与剪切速率之间的依赖性关系图(插图为局部放大图)

3种分散剂体系悬浮液的触变性研究结果见图2。由图可见,分散剂C的分散悬浮液的上升曲线与下降曲线基本重合,即没有明显的触变性,而分散剂A、B的分散悬浮液的上升曲线和下降曲线所围成的滞回曲线的面积均较大,即表现为触变性增大。由于体系内部粒子相互吸引,形成三维的网络絮凝结构,在高速剪切下,三维的网络絮凝结构被破坏,重新形成三维网络絮凝结构需要一定的时间,从而表现出滞回曲线的面积增大。因此,触变面积也能说明分散剂C的分散悬浮液基本没有形成絮凝结构,优于A、B两种分散剂。

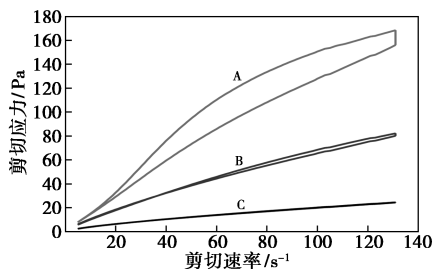


图2 3种分散剂体系悬浮液的触变性研究结果图

为了进一步研究 TiO_2 颗粒之间絮凝结构的存在,测量了不同分散剂(分散剂质量分数8%)制备的悬浮液的动态黏弹性,考察了3种体系在1Hz的

频率下,储能模量对剪切应力的依赖性,结果见图3。由图可见,在很多絮凝悬浮液中,储能和损耗模量在非常低的剪切应力下是恒定的,并且随着剪切应力的增加而急剧减小。模量的急剧下降与内部结构的破坏有关。使用A、B种分散剂时,分散的悬浮液在较低的应力下表现出较高的储能模量,并且在约30Pa快速下降。这是由于分散的悬浮液形成了三维的网络结构,随着剪切应力的增大,结构被破坏。所以,当应力达到一定值后,储能模量快速下降。然而,分散剂C制备的悬浮液的储能模量对剪切应力的响应曲线不同,在整个剪切应力范围内,储能模量非常低,无明显的结构被破坏的现象。因此,分散剂C可以阻碍 TiO_2 粒子形成三维的絮凝结构,有助于促使分散体系更加稳定和发挥较佳的紫外保护能力。

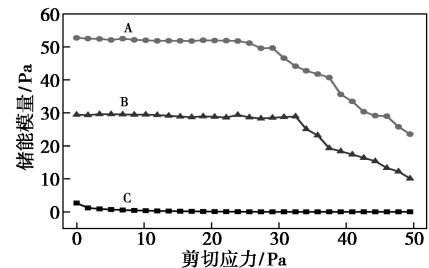


图3 3种体系在1Hz的频率下,储能模量对剪切应力的依赖性变化趋势图

2.2 紫外防护能力分析

为了确定分散体系中粒子絮凝结构减弱超细 TiO_2 粒子的紫外保护性能,通过模拟制备防晒霜,由超细 TiO_2 制备的分散液分散在凡士林中(TiO_2 质量分数5%)的紫外吸收曲线见图4。由图可见,由分散剂C制备的超细 TiO_2 分散液的紫外曲线(FC)吸收明显高于另外两种分散液(FB、FA),其在UVA段的吸收峰有极大的提高。综上,絮凝结构会影响分散液的紫外吸收,基于此,可以借助流变学参数直观地判断超细 TiO_2 分散液的紫外保护性能。

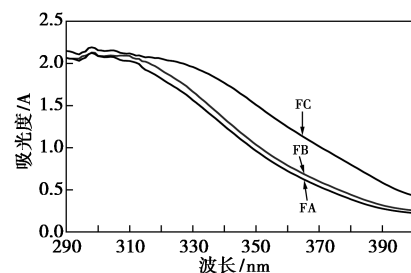


图4 3种分散液模拟制备防晒霜的紫外吸收曲线图

2.3 分散液储存稳定性分析

为了考察分散液的储存稳定性,将分散液放在 50℃ 环境下,储存 2 周,加速粒子吸附沉降实验,最终在剪切速率 500s^{-1} 下测试 3 种分散液的黏度,结果见图 5。由图可见,经过加速实验后,分散液的黏度均有所增加,C 型分散液的黏度增加量少且黏度小于 A、B 型分散液。因此,C 型分散液体系更加稳定。

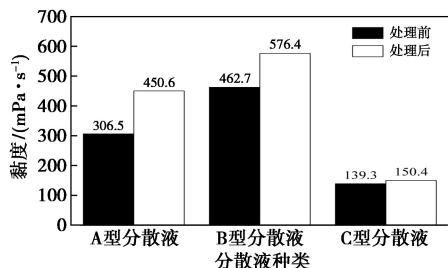


图 5 3 种分散液的储存稳定性柱状图

2.4 温度对分散液的影响

温度对 3 种分散液黏度的影响见图 6。由图可见,随着温度的增加($10\sim 80^\circ\text{C}$),A、B 型分散液的黏度变化十分明显,这是由于温度升高,体系内分子热运动更加剧烈,增加了分子间的距离并减弱了作用力,表现为黏度降低。而 C 型分散液黏度基本没有变化,表现出更加稳定的耐温性,这是由于 C 型分散剂具有更加优异的分散性,在 TiO_2 粒子与硅油之间搭建了更加稳定的结构,不易受温度影响。同时运用阿伦尼乌斯方程研究 3 种分散液的黏度对温度的依耐性,结果见表 1。由表 1 可知,相比 A、B 型分散液,C 型分散液具有更小的分子活化能(E_a),这意味着 C 型分散液的黏度随温度变化不敏感。

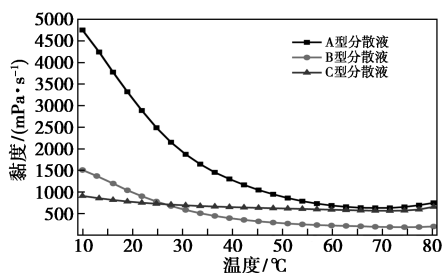


图 6 温度对 3 种分散液黏度的影响

表 1 分散液的阿伦尼乌斯参数

不同分散剂的分散液	黏度/(Pa·s)	E_a /(J·mol ⁻¹)
A 型分散液	7.8760×10^{-5}	25548
B 型分散液	1.7182×10^{-5}	26457
C 型分散液	10856×10^{-5}	4766.9

3 结论

(1)聚甘油和烷基支链改性的硅氧烷分散剂有助于分散超细 TiO_2 粒子,形成的分散液为低黏度的牛顿型流体,分散液具有更佳的紫外保护性能、储存稳定性和耐温性。

(2)超细 TiO_2 (硬脂酸湿法改性)在硅油中能否形成絮凝结构和所用的硅氧烷分散剂直接相关,流变学数据能更好地描述分散液的絮凝状态,同时结合紫外保护性能,建立了良好的一致性。

参考文献

- [1] Jutta K, Michael O, Sherry R, et al. Photostability of sunscreens[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C, Photochemistry Reviews, 2012, 13(1): 91-110.
- [2] Jia Lin, Wang Xixian, Zhang Haixia, et al. Ultraviolet protective properties of polyacrylonitrile/ TiO_2 nanofiber[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(7): 18-22.
- [3] Zeng Xiuni, Zeng Zhi, Han Chunchun. Research progress of polymer nanocomposites in the field of light shielding[J]. Plastic Additives, 2017(3): 14-18.
- [4] Wang Chong, Nan Hui, Wang Gang, et al. Modification research of nanometer TiO_2 coating and its effect on properties of PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1): 108-111.
- [5] Wang Yawen, Mo Zunli, Zhang Chun, et al. Morphology-controllable 3D flower-like TiO_2 for UV shielding application[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 32(25): 172-177.
- [6] Egerton T A, Tooley I R. Physical characterization of titanium dioxide nanoparticles[J]. International Journal of Cosmetic Science, 2014, 36(3): 195-206.
- [7] Nasu A, Otsubo Y. Rheology and UV protection properties of suspensions of fine titanium dioxides in a silicone oil[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 296(2): 558-564.
- [8] Nasu A, Otsubo Y. Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2007, 310(2): 617-623.
- [9] 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.

收稿日期: 2020-02-17