

超重力法纳米肤色氧化锌的制备与表征

蔡意文 毋伟 陈建峰*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 文中研究了在超重力法制备纳米氧化锌的过程中加入少量表面修饰剂进行原位修饰, 制备肤色 ZnO 的新工艺, 并对其表面修饰机理和对紫外-可见光吸收机理进行了分析。通过红外光谱、紫外-可见光漫反射、TEM, XRD 等手段对所得产品进行表征, 结果表明该法制得的肤色 ZnO 粒径小, 分散性较好, 形貌为类球形, 对紫外线的屏蔽优于普通氧化锌, 适用于化妆品、医药及颜料等领域。

关键词: 超重力法; 肤色氧化锌; 表征

中图分类号: TQ132.41

有机防晒剂对紫外线的吸收波长范围有很强的选择性^[1-2], 导致有机防晒剂必须混合使用, 成本增高, 还要考虑各个防晒单体之间的协同效应会不会影响各自的紫外吸收性能。纳米 ZnO 由于其优良的紫外屏蔽能力和较宽的吸收波长范围越来越受到人们的重视, 但是纳米 ZnO 颜色较白^[2], 将其用于化妆品中, 会使人的皮肤显得苍白。已经有人在制备肤色纳米 ZnO 方面做了研究, 但所用工艺复杂^[3]。本文在超重力法制备纳米氧化锌的过程中采用加入少量表面活性剂原位修饰的方法制备纳米肤色 ZnO, 并且修饰剂的加入对制备过程产生一定的促进作用。该法制得的 ZnO 呈类球形, 分散性好, 对紫外吸收比未修饰纳米 ZnO 高, 颜色呈肤色, 对人体无害, 在化妆品、医药、塑料的工业应用中有广泛的前景, 国内外尚未有相同研究的报道。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

六水合硝酸锌, 分析纯, 天津市化学试剂三厂生产; 氨气, 工业产品, 北京通州化工厂生产; 表面修饰剂 (SEW8001), 分析纯, 天津市宏英化工厂生产。

1.2 制备方法

实验装置和实验工艺流程图分别如图 1、2 所

示。

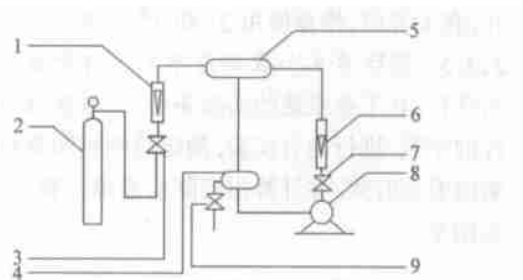


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Sketch of experimental setup



图2 实验工艺流程图

Fig. 2 Flow sketch of experimental process

将一定浓度的六水合硝酸锌水溶液加入超重力反应釜中, 升温, 达到一定温度的硝酸锌溶液自搅拌釜中经管道泵输送, 经过液体流量计和液体分布器进入旋转床内, 并填料层形成强烈的微滴化或微细化丝膜; 氨气经气体流量计从气体入口进入旋转床内, 气液二相逆流接触, 反应生成氢氧化锌。控制一定的气液比, 反应料液达到一定 pH 值后从放料口放出制得前驱体 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。前驱体经陈化后洗涤, 在洗涤过程中加入 SEW8001 进行表面修饰, 过

收稿日期: 2003-12-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20236020); 教育部科学技术研究重大项目 (0202)

第一作者: 男, 1978 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: caiyw @grad. buct. edu. cn

滤,在一定温度下干燥与煅烧,制得肤色纳米氧化锌。

1.3 粉体表征

产品的形貌和粒度大小采用日本日立 H-800 型透射电子显微镜观察;肤色 ZnO 的紫外吸收能力采用日本 UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计来测定;晶体结构采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测定;表面状态采用 EQUINOX55 型红外光谱分析仪测试。

2 结果与讨论

2.1 表面修饰工艺的影响

2.1.1 SEW8001 添加量对产品颜色的影响 将用不同量 SEW8001 原位修饰的前驱体置于马弗炉中,于 350 ℃下煅烧 2 h,考察 SEW8001 添加量于产品颜色之间的规律,所得结果如表 1 所示。

表 1 SEW8001 添加量与产品颜色关系
Table 1 Relation of added quantity of SEW8001 and product color

SEW8001 质量分数/ %	0.1	0.5	1	1.5	2
产品颜色	浅粉色	暗粉色	棕色	咖啡色	深红棕色

由表 1 可见,随着 SEW8001 添加量增加,产品颜色逐渐加深。在高温下修饰剂分解出微碳粒子,微碳粒子较少的时候产品颜色较浅,呈淡黄色;随着温度的升高,有机物分解出的微碳粒子增多,产品颜色变深,呈棕黄色。此为产品呈肤色的原因之一。随着 SEW8001 添加量的增加,有机物高温下生成微碳粒子也越多,产品的颜色也越深。要得到肤色 ZnO,则 SEW8001 的质量分数 0.5 %~1 %为宜。

2.1.2 煅烧温度对产品颜色的影响 将添加相同量 SEW8001 的前驱体置于马弗炉中,在不同温度下分别煅烧 2 h,观察煅烧温度与产品颜色之间的关系。温度低于 200 ℃时,颜色基本无变化,产品为白色;温度为 300,350,400 ℃时,对应产品颜色分别为浅棕色、棕黄色、棕黄色,温度大于 500 ℃以后,产品又变为白色。所得的各个温度下的产品在常温下能长期保持其各自色度不变。低温下产品不变色的原因是有机物未产生微碳粒子;而高温下有机物分解,肤色 ZnO 转变回白色。因此,要得到肤色 ZnO,适宜的煅烧温度为 350~400 ℃。

2.2 红外光谱分析

所得肤色 ZnO 的 IR 曲线如图 3 所示。

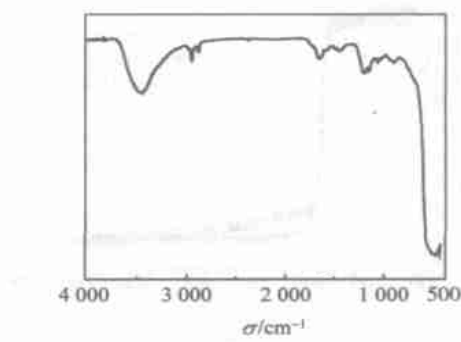


图 3 肤色 ZnO 的 IR 图谱

Fig. 3 IR spectrum of complexional ZnO

从图 3 及图 4 可以看出,在肤色 ZnO 的 IR 图谱中在 1 175.28,1 129.52,2 919.68 和 2 851.00 cm^{-1} 处出现了修饰剂(SEW8001)的峰,且峰的位置比纯的 SEW8001 的特征峰的位置向低频方向偏移。说明 SEW8001 在纳米氧化锌表面发生了化学吸附。

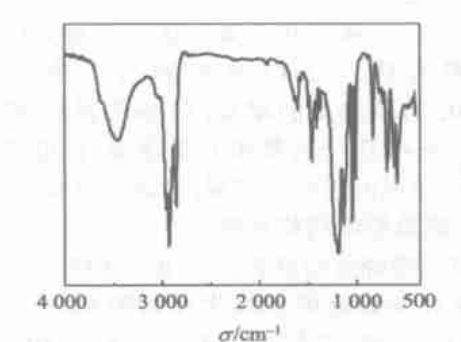


图 4 修饰剂 SEW8001 的 IR 图谱

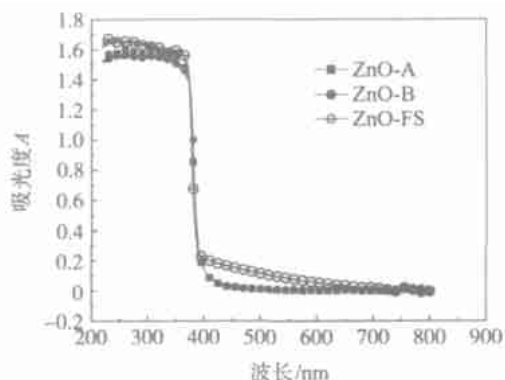
Fig. 4 IR spectrum of SEW8001

影响基团频率位移的内部结构因素主要有诱导效应、共轭效应和氢键的影响等^[4]。其中,诱导效应使得吸收峰频率高移,而共轭效应和氢键常使吸收峰低移。修饰剂中所含的苯环、S 和 ZnO 中的 Zn^{2+} 在一定温度条件下很容易形成大 π 键,产生共轭效应,使体系能量降低,因此推断修饰剂与纳米氧化锌结合的方式为化学吸附。

2.3 紫外分析

将产品做紫外-可见光漫反射测试^[5],所得吸收曲线如图 5 所示。在图 5 中可以看出,肤色 ZnO 在紫外区仍保持了对紫外光的强吸收,并且优于未修饰 ZnO,在波长为 400~650 nm 的可见光范围内对可见光的吸收大于未修饰 ZnO,因此所得产品颜色

会不同于常规纳米 ZnO。



(ZnO-A 与 ZnO-B 为未修饰 ZnO, ZnO-FS 为肤色 ZnO)

图 5 肤色 ZnO 与未修饰纳米 ZnO 紫外吸收曲线对比图

Fig. 5 UV spectrum of complexional ZnO and unmodified ZnO

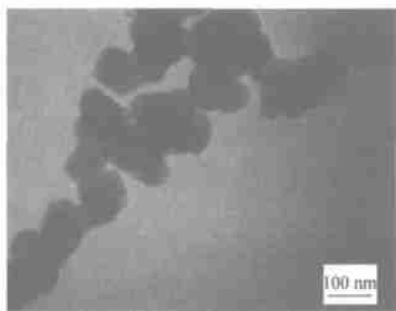
SEW8001 受到紫外-可见光辐射时,可产生

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁形成的吸收峰在紫外区, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁形成的吸收峰在近紫外区以及可见光区。根据吸光度的加和原理, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁导致了肤色 ZnO 在紫外区对紫外光的吸收优于未修饰 ZnO; $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在近紫外区和可见光区形成吸收峰,即为肤色 ZnO 成色的另一原因。随着 SEW8001 的添加量的增加,产品受紫外-可见光辐射产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的基团的量增加,在近紫外区和可见光区形成的吸收峰加强,产品颜色加深。

2.4 形貌及晶体结构分析

350 °C 煅烧所得肤色 ZnO 的 TEM 照片如图 6a 所示,常规未修饰纳米氧化锌如图 6b 所示。由图 6a 和图 6b 可知,肤色 ZnO 粒径为 60 ~ 80 nm,比普通未修饰纳米 ZnO 粒径略大,但前者分散性好与后者。二者均为类球形。说明表面修饰后产品粒径仍为纳米级,且产品形貌变化不大。

350 °C 煅烧所得肤色 ZnO 的 XRD 谱图如图 7

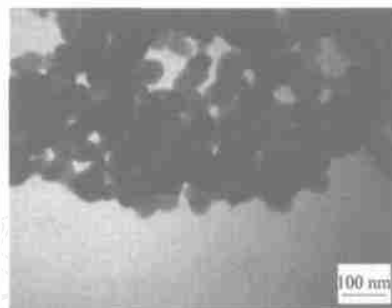


(350 °C 下煅烧,修饰剂添质量分数为 1 %)

图 6a 肤色 ZnO 的 TEM 照片

Fig. 6a TEM micrograph of complexional ZnO

所示。由图 7 可以看出,肤色 ZnO 的衍射峰相当尖锐,结晶性好。各特征峰的位置与标准 ZnO 谱图的特征峰的位置完全吻合,为六方晶系结构。说明修饰剂对前驱体的原位修饰并没有改变最后产品的晶型结构与结晶性。



(350 °C 下煅烧)

图 6b 普通未修饰的纳米 ZnO 的 TEM 照片

Fig. 6b TEM micrograph of nanometer ZnO before modification

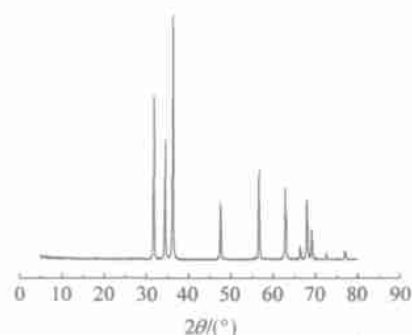


图 7 肤色 ZnO 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD spectrum of complexional ZnO

3 结论

(1) 在超重力法制备纳米氧化锌过程中进行原位表面修饰,不改变原有工艺,在前驱体中加入一定量的修饰剂 SEW8001,在一定的温度下煅烧,即可得到对紫外线具有良好吸收性能的肤色纳米氧化锌,工艺简单可行。

(2) 修饰剂与氧化锌结合方式为化学吸附。

(3) 产品紫外吸收能力增强机理为 SEW8001 的特殊结构使其在紫外与可见光照射下有一定的吸收,与纳米 ZnO 吸光性加和使肤色 ZnO 在紫外区对紫外光的吸收和在近紫外区、可见光区的吸收都强于纳米 ZnO。

(4) 修饰剂高温下分解出微碳粒子,使得产品呈现肤色;随着温度的升高,修饰剂添加量的增多,分

解出的微碳粒子也就越多,颜色也就越深。修饰剂中不饱和基团受紫外-可见光辐射产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在近紫外区和可见光区形成吸收峰。其中在可见光区形成的吸收峰即导致产品呈肤色而不是白色。

(5) 该法合成的肤色 ZnO 平均粒径为 70 nm, 类球形, 分散性好, 有机物含量少, 在化妆品、医药、涂料等领域有较好的应用前景。

参 考 文 献

[1] 李国辉, 李春忠, 朱以华. 防晒化妆品用纳米氧化钛的

表面处理及紫外吸收性能[J]. 化学世界, 2000(5): 59 - 63

[2] 李士英, 路凯, 阮红洁. 紫外线对人体的伤害与防晒化妆品[J]. 卫生研究, 2001, 30(5): 319 - 320

[3] 顾达, 顾艳芳, 胡黎明. 超细肤色氧化锌制备的新工艺研究[J]. 粉体技术, 1996, 2(3): 27 - 30

[4] 李晓娥, 屈宪军, 韩胜, 等. 纳米肤色氧化锌的制备新工艺研究[J]. 化学工程, 2002, 30(2): 41 - 44

[5] 王宗孝, 张维祥, 高霭如. 简明仪器分析[M]. 长春: 东北师范大学出版社, 1989

Preparation of nanometer complexional ZnO by high gravity and its characterization

Cai Yi-wen Wu wei Chen Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new technics for preparation of nanometer complexional ZnO was studied. The modification and anti-UV radiation mechanisms were analyzed on the basis of characterization of IR spectrum, TEM and XRD techniques. The nanometer complexional ZnO prepared by high gravity possesses small nano-size, better dispersion ability and stronger anti-UV radiation ability. The nanometer complexional ZnO can be extensively used in the fields of cosmetic, medicine and paint.

Key words: high gravity; complexional zinc oxide; characterization

(责任编辑 云志学)

(上接第 27 页)

Choice of static mixers for the third oil extraction

He Hao-miao¹ Huang Xiong-bin¹ Xiao Shi-xin¹ Xu De-gang²
Zhou Hong-yan² Zhao Qiang²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Daqing EOR Equipment Corporation, Heilongjiang Saertu 163453, China)

Abstract: Three types of static mixers were selected. Experiments were carried out on the processes of shear thinning and mixing. In this paper, the effect of different types of mixing elements on the shear thinning of PAM solution with a concentration of 0.5 % (mass percentage) and the relations between pressure drop and Re with different mixing elements at different concentrations were obtained. The mixing effects of different mixing elements were investigated. In industrial velocity of flow (0.5 m/s), the relation between pressure drop and number of mixing elements (Type 3 # element) and the relation between factual numbers and each unit numbers of Type 3 # element were obtained. The result showed that the degree of shear thinning and mixing effects of them reached the industrial requests. Finally, Type 2 # and Type 3 # element were recommended in industry.

Key words: static mixer; polyacrylamide; shear thinning; mixing

(责任编辑 云志学)