

改性纳米 TiO₂ 的制备及其对聚丙烯的改性研究*

罗建新, 彭小慧, 胡伟波, 李秋湄, 张春燕**, 曾盛渠
(湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南 衡阳 421002)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛 (TiO₂), 并用硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (CG570) 和油酸 (OA) 对其进行表面改性, 提高了其亲油性; 将改性 TiO₂ 对聚丙烯 (PP) 进行共混改性制备得到 PP 复合材料。分别研究改性剂类型和 CG570-TiO₂ 用量对 PP 复合材料力学性能、耐热性能和结晶性能的影响。研究表明, CG570-TiO₂ 对 PP 共混改性效果相对较好; 当 CG570-TiO₂ 的用量为 3% 时, PP 复合材料的综合性能最佳; 相比于纯 PP, 其热分解温度、结晶温度和力学性能均有所提高, 其中冲击强度提高了 35%。

关键词: 二氧化钛; 表面改性; 共混; 聚丙烯

doi: 10.3969/j.issn.1005-5770.2017.12.028

中图分类号: TQ320

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770 (2017) 12-0115-05

Preparation of Modified Titanium Dioxide and Its Blending Modification for Polypropylene

LUO Jian-xin, PENG Xiao-hui, HU Wei-bo, LI Qiu-mei, ZHANG Chun-yan, ZENG Sheng-qu
(Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

Abstract: Nano-titanium dioxide (TiO₂) was prepared by sol-gel method and it was modified by γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (CG570) and oleic acid (OA) respectively. The modified TiO₂ with good lipophilicity was used for blending modification of polypropylene (PP), and the PP composites were prepared. The effects of modifier type and the amount of CG570-TiO₂ on the mechanical properties, heat resistance and crystallization properties of PP composites were investigated respectively. The results shows that CG570-TiO₂ has a relative good modification effect on PP blending; when the amount of CG570-TiO₂ is 3%, the comprehensive performance of PP composite material is the best. Compared with pure PP, the thermal decomposition temperature, crystallization temperature and mechanical properties of the PP composites are improved; particularly, the impact strength is increased by 35%.

Keywords: Titanium Dioxide; Surface Modification; Blend; Polypropylene

聚丙烯 (PP) 具有价格低廉、易成型加工等优点, 但其韧性较差、模塑收缩率大、耐低温性差、耐候性差, 从而在很大程度上限制了其应用。纳米二氧化钛 (TiO₂) 无毒、无味, 具有优良的稳定性和持久性, 因此 PP/纳米 TiO₂ 复合材料的制备受到广大研究者的关注。郭刚等^[1] 制备了 PP/纳米 TiO₂/POE 和 PP/体相 TiO₂/POE 复合材料, 发现纳米粒子对 PP/POE 基体具有增韧作用, 且改性后具有优异的抗老化性能。梅文杰等^[2] 发现改性后的纳米 TiO₂ 的抗老化效果更佳。李彩凤等^[3] 研究发现加入 nano-TiO₂ 可以改善 PP 的发泡性能, 随着 nano-TiO₂ 质量分数增

加, 泡孔密度增加, 泡孔直径减小。纳米 TiO₂ 的比表面积大、表面能高, 在聚合物基体中极易团聚, 分散性较差。因此, 对纳米 TiO₂ 进行表面改性, 可以提高其与 PP 基体的相容性。杨青等^[4] 研究发现超分散剂对纳米 TiO₂ 具有明显的分散效果, 可显著降低 PP 复合材料的熔融黏度, 改善加工性能, 并具有明显的增强增韧作用。王永忠等^[5] 用硅烷偶联剂 KH560 对载银纳米 TiO₂ 进行表面处理, 并制备得到了 PP/载银纳米 TiO₂ 复合材料。刘昌贵等^[6] 先用钛酸酯类的偶联剂对纳米 TiO₂ 进行表面改性, 然后与 PP 共混制备得到复合材料。

* 湖南省教育厅科学研究项目 (项目编号: 16C0430), 湖南工学院 2017 年大学生研究性学习和创新性实验计划项目, 湖南省重点建设学科资金资助 (湘教发 [2011] 76 号) ** 通信作者 chinachunyan@126.com
作者简介: 张春燕, 女, 讲师, 主要从事有机高分子功能材料研究。

上述研究均是直接对纳米 TiO₂ 粒子进行表面改性, 再将改性粒子与 PP 复合从而改善了 PP 的性能, 改性效果仍然有待进一步提高。本文首先用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂, 并首次用硅烷偶联剂 (γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, CG570) 和油酸分别对其进行表面改性, 然后探讨其对 PP 共混改性的影响, 为高性能 PP 复合材料的制备奠定基础。

1 实验部分

1.1 原材料

钛酸四丁酯: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇、醋酸、氢氧化钠: 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 盐酸: 分析纯, 湖南省株洲市化学工业研究所; γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷: CG570, 分析纯, 南京辰工有机硅材料有限公司; 油酸 (OA): 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; PP 树脂: T30S, 中国石油天然气股份有限公司大连石化分公司; 马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH): J401T, 长沙达联塑料有限公司。

1.2 仪器和设备

傅里叶红外光谱仪: Spectrum One, 美国 PerkinElmer 公司; 双螺杆挤出机: SHJ-36, 张家港市雨沫机械有限公司; 注塑机: WY-1000, 宁波银泽机械制造有限公司; 微控万能试验机: UTM4103, 深圳三思纵横科技股份有限公司; 摆锤式冲击试验机: PTM1501-C, 深圳三思纵横科技股份有限公司; 热重分析仪: TGA-Q500, 美国 TA 公司; 差示扫描量热分析仪: DSC-Q20, 美国 TA 公司。

1.3 改性纳米 TiO₂ 的制备

将一定量钛酸四丁酯、无水乙醇、醋酸混合均匀, 配制溶液 A; 将无水乙醇与定量的去离子水混合, 并加入盐酸调节 pH 值为 1 左右, 配制溶液 B。在 25 °C 下, 搅拌溶液 A, 并逐滴加入溶液 B; 再高速搅拌 2 h, 得到淡黄色的溶胶, 在 60 °C 下真空干燥 24 h, 研磨得到淡黄色粉末, 即得纳米 TiO₂。

(1) 油酸改性纳米二氧化钛 (OA-TiO₂)

称量 10 g 纳米 TiO₂ 和 200 mL 去离子水, 加入三口烧瓶中, 高速搅拌 30 min, 再超声分散 15 min, 调节 pH 值=2, 升温至 70 °C 后, 滴加 6% 油酸, 反应 3 h。产物经抽滤并用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 2 次, 65 °C 真空干燥 24 h, 保存备用。

(2) CG570 改性纳米二氧化钛 (CG570-TiO₂)

将 36 g 无水乙醇与 2 g 去离子水加入锥形瓶, 用醋酸调节 pH 值=4; 加入 2 g CG570, 在 30 °C 搅拌 3h, 制得硅烷偶联剂水解液。然后将 2 g 纳米 TiO₂ 与

34 mL 无水乙醇依次加入三口瓶中, 高速搅拌 30 min, 再超声分散 15 min, 升温至 60 °C, 滴加 6mL 硅烷偶联剂水解液, 并用 NaOH 溶液调节 pH 值为 8, 反应 2 h。产物经离心并用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 2 次, 在 50 °C 下真空干燥 24 h, 保存备用。

1.4 聚丙烯/改性纳米 TiO₂ 复合材料的制备

(1) 制备母料: 将改性纳米 TiO₂ 或 PP-g-MAH 分别与 PP 充分混合, 通过双螺杆挤出机挤出造粒制备含 10% 改性纳米 TiO₂ 或 PP-g-MAH 的聚丙烯母料。

(2) 制备复合材料: 将上述 (1) 所制备的母料与 PP 按表 1 所示配方进行混合, 并用双螺杆挤出机挤出造粒, 得到改性 PP 复合材料颗粒。

表 1 PP 复合材料的原料配方

Tab 1 Formula of PP composites

样品代号	纯 PP 质量/g	母料质量/g
PP/0%CG570-TiO ₂	200	0
PP/1%CG570-TiO ₂	180	20
PP/2%CG570-TiO ₂	160	40
PP/3%CG570-TiO ₂	140	60
PP/4%CG570-TiO ₂	120	80
PP/5%CG570-TiO ₂	100	100
PP/2%OA-TiO ₂	160	40
PP/2%PP-g-MAH	160	40

(3) 注塑样条: 将上述 (2) 所制备的改性 PP 复合材料颗粒通过注塑成型, 制备得到标准样条, 可用于冲击性能、拉伸性能的检测。

(4) 成型加工设备参数设定: 挤出机机筒一区温度 180 °C, 机筒二区温度 185 °C, 机筒三区温度 185 °C, 模头一区温度 185 °C, 模头二区温度 170 °C; 切粒机转数设定为 100 r/min, 切粒长度为 2~3 mm。注塑机一段温度 190 °C; 二段温度 180 °C; 三段温度 160 °C; 注射压力为 7 MPa。

1.5 测试与表征

红外光谱: 采用溴化钾压片, 测定波长范围在 400~4 000 cm⁻¹。

活化指数: 称取经过研磨的粉末 (质量 m₀), 加入到去离子水中, 搅拌后再静置 2 h。将沉降的粉末抽滤烘干, 称重为 m, 按式 (1) 计算活化指数 (H):

$$H = \frac{m_0 - m}{m} \times 100\% \quad (1)$$

亲油化度: 在烧杯中加入 10 mL 去离子水, 加入 0.1 g 经过研磨的粉末于烧杯中 (搅拌后, 有少量粉体沉于杯底), 边搅拌边滴加无水乙醇, 漂浮在液面

的粉体逐渐分散于乙醇溶液中, 直至液面无漂浮粉末, 记录滴加无水乙醇的用量 (V)。按式 (2) 计算亲油化度 (LD):

$$LD = \frac{V}{50+V} \times 100\% \quad (2)$$

接枝率: 利用热重分析仪测定并计算可得。

力学性能: 按 GB/T 1040.2—2006 测试拉伸性能; 按 GB/T 9341—2008 测试弯曲性能; 按 GB/T 1043.1—2008 测试冲击性能。

热重分析: 测试样品质量约为 5 mg, 测试温度范围为 20~600 °C, 升温速率为 20 °C/min, 流动介质为氮气。

熔融及结晶: 测试样品质量约为 5 mg, 测试温度范围为 -20~220 °C, 其使用气氛为氮气; 将试样以 20 °C/min 的升温速率快速从室温升到 220 °C, 恒温 5 min 以消除热历史, 然后以 10 °C/min 的速率降温, 进行结晶性能测试。再以 10 °C/min 的速率升温, 进行熔融性能测试。按式 (3) 计算结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (3)$$

式中, ΔH_m —结晶熔融热; ΔH_f —完全结晶 PP 熔融时的热焓, 为 209 J/g。

2 结果与讨论

2.1 改性 TiO₂ 的制备与表征

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂, 分别用 6% 的油酸 (OA) 和硅烷偶联剂 (CG570) 对其进行表面改性, 制得改性 TiO₂。测得它们的红外光谱如图 1 所示, 在 500~900 cm⁻¹ 区域均存在 Ti—O 键的振动吸收峰。相对于未改性 TiO₂, OA-TiO₂ 在 1 680、3 550 cm⁻¹ 处分别出现羧基的特征峰, 在 1 046 cm⁻¹ 处出现 C—O 的吸收峰, 说明油酸改性二氧化钛成功。CG570-TiO₂ 在 1 750 cm⁻¹ 处出现了羰基的特征振动峰, 在 2 800~3 000 cm⁻¹ 处出现了一CH 的振动峰, 在 1 200~1 800 cm⁻¹ 出现了一CH₃、—CH₂ 和 Ti—OH 的特征峰, 说明 CG570 也成功接枝到纳米 TiO₂ 的表面。

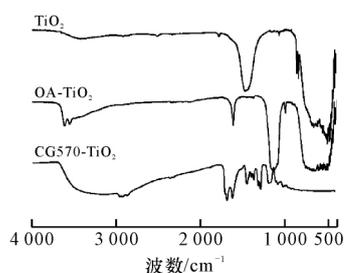


图 1 改性 TiO₂ 的红外光谱

Fig 1 Infrared spectra of modified TiO₂

由表 2 可知, 经过表面改性后, TiO₂ 表面负载了有机物, 其亲油化度和活化指数均有大幅提高, 表明表面接枝改性改善了 TiO₂ 的亲油性能, 可利用其对 PP 进行共混改性。

表 2 改性 TiO₂ 的性能参数

Tab 2 Performance parameters of modified TiO₂

样品	接枝率/%	亲油化度/%	活化指数/%
TiO ₂	0	0	0
OA-TiO ₂	4.2	58	93
CG570-TiO ₂	4.7	63	98

2.2 改性剂类型对 PP 复合材料性能的影响

将 OA-TiO₂、CG570-TiO₂ 和 PP-g-MAH 分别作为改性剂, 对 PP 进行改性制备 PP 复合材料, 改性剂的质量分数均为 2%, 测得 PP 复合材料的力学性能参数如表 3 所示, 热重曲线如图 2 所示, DSC 曲线如图 3 所示。

如表 3 所示, 改性剂对 PP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度影响较小, 对弯曲模量影响较大。这是因为 TiO₂ 粒子的刚性相对较大, 在整体上提高了 PP 复合材料的刚性; 其中, PP/CG570-TiO₂ 复合材料的弯曲模量最大, 这可能是由于 CG570-TiO₂ 表面接枝有机物, 与 PP 相容性好, 不易发生团聚, 从而使复合材料在受力时能够及时传递应力, 表现出较高弯曲模量。另外, 含有改性 TiO₂ 的 PP 复合材料的冲击强度比纯 PP 的好; 其中, PP/CG570-TiO₂ 复合材料的冲击强度最佳。这是因为 TiO₂ 粒子能在裂纹处吸收部分冲击能, 并能及时阻止试样在受到冲击时裂纹扩展, 从而提高复合材料的冲击性能。而 CG570 改性 TiO₂, 改善了 TiO₂ 的亲水性、易团聚等性能缺陷, 提高了 TiO₂ 与 PP 的界面相容性, 从而使得 PP/CG570-TiO₂ 复合材料有更好的抗冲击性能。

表 3 含不同改性剂的 PP 复合材料的力学性能

Tab 3 Mechanical properties of PP composites containing different modifier

PP 复合材料	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²
PP	32.7	37.6	1 314.7	3.88
PP/CG570-TiO ₂	33.2	38.9	1 430.9	4.89
PP/OA-TiO ₂	33.9	39.9	1 404.9	4.44
PP/PP-g-MAH	33.5	40.9	1 283.5	4.72

由图 2 可知, 纯 PP、PP/CG570-TiO₂、PP/OA-TiO₂ 和 PP/PP-g-MAH 的 5% 失重温度分别为 416、423、405、393 °C。CG570-TiO₂ 可提高 PP 的耐热性能, 而油酸改性 TiO₂ 降低了 PP 复合材料的耐热性

能。这是因为油酸易吸水，导致热失重相对较快。

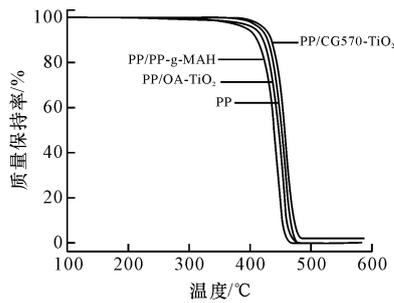


图2 含有不同改性剂的PP复合材料的热重曲线

Fig 2 TGA curves of PP composites containing different modifiers

从图3a可见，相对于纯PP，PP复合材料的结晶温度均有所提高；其中，CG570-TiO₂和PP-g-MAH作为共混改性剂的效果更明显。可以初步判断PP复合材料的结晶热焓要高于纯PP，表明随着改性剂的加入，PP复合材料的结晶度也有一定程度的提高。从图3b可以看出，PP复合材料和纯PP的熔点几乎相同，说明PP复合材料的熔点不随改性纳米粒子的加入而改变。由此可见，改性纳米TiO₂粒子的加入，对PP熔融过程的影响较少，但能在一定程度上影响其结晶性能。

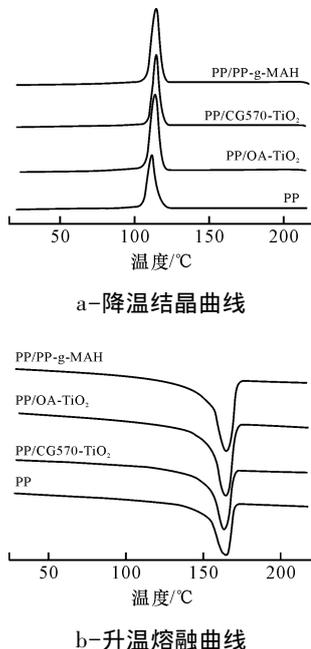


图3 含有不同改性剂的PP复合材料的DSC曲线

Fig 3 DSC curves of PP composites containing different modifiers

2.3 CG570-TiO₂用量对PP复合材料性能的影响

根据上述研究结果可知，CG570-TiO₂对PP的改性效果相对较好，下面重点探讨CG570-TiO₂用量对PP复合材料性能的影响。由表4可知，随着CG570-

TiO₂用量的增加，PP复合材料的拉伸强度变化不大，弯曲强度和弯曲模量都增大，冲击强度先增加而后有所下降。当CG570-TiO₂质量分数为3%时，冲击韧性最好，复合材料冲击强度为5.22 kJ/m²，比纯PP的冲击强度提高了35%。继续增加CG570-TiO₂用量，造成粒子在PP基体中分散不均，从而使得PP复合材料的抗冲击强度反而下降。

表4 含不同CG570-TiO₂用量的PP复合材料的力学性能

Tab 4 Mechanical properties of PP composites containing different amounts of CG570-TiO₂

PP 复合材料	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²
PP/0%CG570-TiO ₂	32.7	37.6	1 314.7	3.88
PP/1%CG570-TiO ₂	32.9	35.0	1 395.7	4.48
PP/2%CG570-TiO ₂	33.2	38.9	1 430.9	4.89
PP/3%CG570-TiO ₂	33.3	38.1	1 457.7	5.22
PP/4%CG570-TiO ₂	32.1	40.0	1 513.9	5.03
PP/5%CG570-TiO ₂	31.9	40.3	1 557.4	5.09

图4为不同用量的CG570-TiO₂与PP共混所得的PP复合材料的TG曲线。由图可见，随着CG570-TiO₂用量的增加，PP复合材料的热分解起始温度、热分解峰值温度和热分解终止温度均逐渐提高，说明CG570-TiO₂的加入改善了PP的耐热性能。此外，随着CG570-TiO₂用量的增加，热分解残留率(500℃)也逐渐增加，且残留率与PP复合材料中TiO₂含量相近，也证明了CG570-TiO₂被成功引入PP复合材料中。

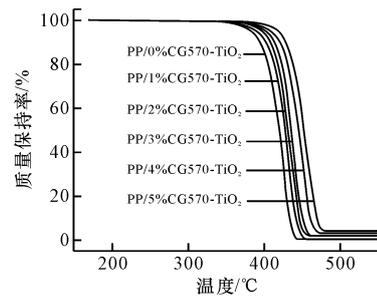


图4 含有不同用量CG570-TiO₂的PP/复合材料的TG曲线

Fig 4 TGA curves of PP composites containing different amounts of CG570-TiO₂

图5分别为不同CG570-TiO₂用量的PP复合材料的降温结晶曲线和熔融曲线。由图5a可以看出，PP复合材料的结晶温度比纯PP的高；随着CG570-TiO₂用量的增加，PP复合材料结晶温度逐渐升高；相比于纯PP，PP复合材料的结晶热焓也有一定程度的提高，表明PP的结晶度有一定幅度的增加，说明

CG570-TiO₂对PP的结晶有诱导作用^[7]。从图5b可以看出,与纯PP相比,PP复合材料的熔点没有发生明显的变化。

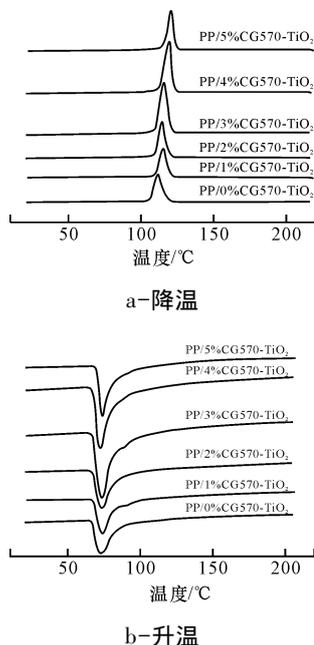


图5 含有不同用量CG570-TiO₂的PP复合材料的DSC曲线
Fig 5 DSC curves of PP composites containing different amounts of CG570-TiO₂

3 结论

用溶胶-凝胶法制备TiO₂,并分别用γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(CG570)和油酸(OA)对其进行表面改性,制备得到CG570-TiO₂和OA-

TiO₂;再将它们和马来酸酐接枝PP作为改性剂,分别对PP进行共混改性制备得到PP复合材料。CG570-TiO₂对PP的共混改性效果相对较好;当CG570-TiO₂的用量为3%时,PP复合材料的综合性能最佳,相比于纯PP,其冲击强度提高了35%。

参 考 文 献

- [1] 郭刚,于杰,罗筑,等. 聚丙烯/纳米级金红石型二氧化钛/聚烯烃弹性体复合材料的抗老化性能研究[J]. 高分子学报, 2006 (2): 219-224.
- [2] 梅文杰,熊玉竹,刘振宇. TiO₂在PP抗老化中的机理及其研究进展[J]. 中国塑料, 2013, 27 (1): 17-20.
- [3] 李彩凤,应三九,肖正刚. 聚丙烯/纳米二氧化钛复合材料的超临界流体微孔发泡[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28 (7): 124-127, 131.
- [4] 杨青,张宝华,毛志平,等. 聚丙烯/改性纳米二氧化钛复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (1): 48-51.
- [5] 王永忠,蒋东升,杨晋涛,等. 聚丙烯/载银纳米TiO₂复合材料力学和加工流变性能[J]. 塑料工业, 2008, 36 (S1): 185-187, 203.
- [6] 刘昌贵,伍玉娇,李娟. 微波与偶联剂对PP/纳米TiO₂复合材料相容性影响[J]. 现代塑料加工应用, 2012, 24 (4): 42-45.
- [7] 蒋东升,王永忠,卢康利,等. 载银纳米二氧化钛对聚丙烯结晶性能影响[J]. 中国塑料, 2008, 22 (3): 18-22.

(本文于2017-08-16收到)

(上接第114页)

3) 添加SAG的ABS/GF复合材料底色更浅,并具有更优异的长期高温色变性,适用于对材料颜色要求较高的领域。

参 考 文 献

- [1] 陈桂兰,罗伟东,陈勇,等. 短玻璃纤维增强ABS复合材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2002, 16 (5): 30-33.
- [2] 罗筑,于杰,刘一春,等. ABS动态接枝提高玻纤增强性能的研究[J]. 中国塑料, 2001, 15 (3): 54-56.
- [3] 陈桂兰,罗伟东,刘法谦,等. 偶联剂对玻纤增强ABS复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2002, 30 (6): 6-8.
- [4] 郭建兵,薛斌,何敏,等. 玻纤增强ABS复合材料的制

备及性能[J]. 塑料工业, 2009, 37 (11): 11-13.

- [5] 马运兰,刘玉明,包明辉,等. 玻纤增强ABS复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料制造, 2007 (9): 74-79.
- [6] 金敏善,张文华,陈光岩. 玻纤增强ABS复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2004 (12): 1-4.
- [7] HAMEED N, SREEKUMAR P A, FRANCIS B, et al. Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fiber composites [J]. Composites Part A, 2007, 38: 2422-2432.
- [8] 傅荣政,王芳,石正金. 玻纤增强本体法ABS、乳液法ABS复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2008, 36 (10): 26-29.

(本文于2017-08-08收到)