

二氧化钛对 PP/SPTW 复合材料性能的影响

张峻岭

(东莞职业技术学院, 东莞 523808)

摘要: **目的** 研究不同质量分数的二氧化钛(TiO_2)对聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料力学性能的影响,并找出 TiO_2 的最佳质量分数。**方法** 首先采用硅烷偶联剂 KH550 改性二氧化钛和六钛酸钾晶须(SPTW),然后将改性过的二氧化钛与改性过的六钛酸钾晶须、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)、聚丙烯(PP)通过熔融共混法制得 PP/PP-g-MAH/SPTW/ TiO_2 复合材料。**结果** 比较了不同含量二氧化钛对聚丙烯/钛酸钾晶须复合材料性能的影响。研究表明,二氧化钛能够明显改善复合材料的力学性能,随着二氧化钛含量的递增,复合材料的力学性能总体呈先增加后降低的趋势。当二氧化钛质量分数为 1%时,复合材料的弯曲强度、拉伸强度和冲击强度分别增大了 35.2%, 41.2%和 33.7%。随着 TiO_2 质量分数的继续增加,复合材料的弯曲强度逐渐开始下降,拉伸强度和冲击强度在其质量分数超过 2%时逐渐开始减小。**结论** 当 TiO_2 质量分数约为 2%时,复合材料的综合力学性能最佳。

关键词: 聚丙烯; 二氧化钛; 六钛酸钾晶须; 包装容器

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0059-05

Effect of TiO_2 on PP/SPTW Composite Properties

ZHANG Jun-ling

(Dongguan Polytechnic, Dongguan 523808, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of titanium dioxide on the mechanical properties of polypropylene/six potassium titanate whisker composite, and work out the optimal mass fraction of TiO_2 . Firstly, titanium dioxide (TiO_2) and potassium hexatitanate whisker (SPTW) were modified by silane coupling agent KH550. Then, PP/PP-g-MAH/SPTW/ TiO_2 composite was prepared by melt blending of modified TiO_2 , potassium hexatitanate whisker, maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) and polypropylene (PP). Finally, the influences of different content of titanium dioxide on properties of polypropylene/potassium titanate whisker composite were compared. The research showed that titanium dioxide could significantly improve the mechanical properties of the composite. With the increase of the content of titanium dioxide, the mechanical properties of the composite increased at first and then decreased. The bending strength, tensile strength and impact strength of the composite increased by 35.2%, 41.2% and 33.7% respectively when the amount of titanium dioxide was 1%. Subsequently with the increase of TiO_2 content, the flexural strength of the composite gradually began to decline, and the tensile strength and impact strength gradually began to decrease when the amount of the composite was added for more than 2%. In conclusion, when the TiO_2 mass fraction is about 2%, the composite has the best mechanical properties.

KEY WORDS: polypropylene; titanium dioxide; six potassium titanate whisker; packaging containers

收稿日期: 2016-04-05

基金项目: 东莞市社会发展计划 (2014106101036)

作者简介: 张峻岭 (1976—), 男, 河南南阳人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为包装材料与工艺。

聚丙烯是一种无味、无毒、质轻、结构规整的结晶性热塑性树脂,因其加工易、成本低、来源广、综合性能优良,在包装领域常用作塑料包装结构与膜用材料。聚丙烯结构单元含有甲基基团,增大了聚丙烯分子链的刚性,使得聚丙烯表现出低温脆性、韧性差、成型收缩率大等不足,从而限制了聚丙烯在包装领域的应用,因此对聚丙烯改性的研究是当前包装领域的研究热点之一^[1-3]。

对聚丙烯的改性方法有许多种,20 世纪 80 年代科研工作者采用物理或者化学方法对聚丙烯进行改性研究,开发出具有一定功能的聚丙烯产品。当前,以添加无机刚性纳米粒子或者晶须来增强、增韧聚丙烯成为研究热点^[4-6]。无机晶须是近年来开发出来的针状单晶纤维材料,其单晶体中原子排列整齐,几乎可以克服多晶材料的各种缺陷。无机晶须具有界面规整、长径比高、强度高、结构纤细以及模量高等优点,经过改性能够在聚合物中分散均匀,起到骨架支撑作用,形成聚合物-晶须复合材料,进而使聚合物表现出良好的力学性能^[7]。无机纳米粒子在聚合物中可以起到交联、缓冲作用,同时提高聚合物的剪切强度,改善聚合物的拉伸强度。文中采用二氧化钛和六钛酸钾晶须填充聚丙烯,研究不同添加量二氧化钛对聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料性能的影响,为二氧化钛和六钛酸钾晶须填充聚丙烯复合材料的加工和应用研究提供基础,同时指导包装领域的应用,进而开发出可应用在电器的包装结构壳体材料、特种功能包装箱体、大型包装容器等领域的聚丙烯复合材料。

1 实验

1.1 主要原料和仪器

原料:聚丙烯, K8003, 独山子石油化工股份有限公司;马来酸酐接枝聚丙烯, KH PP-GMAH 01, 海尔科化;硅烷偶联剂, KH550, 无色液体, 南京道宁化工有限公司;二氧化钛, 平均粒径为 25 nm, 西亚试剂。

主要仪器:摆锤冲击试验机, ZBC7501-B, 美特斯工业系统(中国)有限公司;精密开炼机, ZG-120, 东莞正工精密检测仪器设备厂;箱式电阻炉, SX2-2.5-10, 浙江省上虞市沪南电炉烘箱厂;塑料粉碎机, SWP/160, 青岛胶州市宏达塑料辅机厂;平板硫化机, TP1400, 上海沃迪科技有限公司;万能制

样机, ZHY-W, 河北省承德实验机厂;高速混合机, SHR-10A, 张家港市星火降解设备机械厂;SEM, JEOL-2010, 日本电子株式会社;电子万能试验机, CMT-4304, 美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.2 样品制备

首先,分别称取 4 g 硅烷偶联剂 KH550 置于 980 mL 的无水乙醇中, 40 °C 水浴, 搅拌 10 min, 制成硅烷偶联剂/乙醇溶液。然后,分别称取 200 g 钛酸钾晶须和二氧化钛,置于偶联剂/乙醇溶液中,水浴温度 50 °C 搅拌 1.5 h。最后,置于 80 °C 烘箱中烘干,研磨,制得硅烷偶联剂 KH550 改性的钛酸钾晶须和二氧化钛^[8]。按照复合材料的配比,即 PP, PP-g-MAH, K₂Ti₆O₁₃ 晶须的质量比为 100 : 10 : 10, TiO₂ 的质量分数分别为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 以及将未添加 TiO₂ 的复合材料作为对照,再将聚丙烯、改性钛酸钾晶须、马来酸酐接枝聚丙烯加入高速混合机中混合均匀,待精密开炼机双辊温度达到 175 °C 后,把混合均匀的物料加入开炼机熔融、混炼,3 min 后加入改性二氧化钛,待混炼均匀后出片。将片状物料加入粉碎机上进行粉碎,最后将粉碎后的物料在平板硫化机上于 180 °C 下压制成板材(热压条件:预热熔融 12 min,热压 10 min,冷压 10 min,压力 10 MPa),接着把板材在万能制样机上裁切成规定尺寸的样条进行力学性能测试和其他表征。

1.3 测试与表征

室温下测定复合材料的弯曲强度、拉伸强度 and 无缺口冲击强度等力学性能,样品尺寸为 80 mm×10 mm×3 mm。冲击强度按 GB/T 1843—2008 测试;拉伸强度按 GB/T 1040.1—2006 测试;弯曲强度按 GB/T 9341—2008 测试,十字头速度为 2 mm/min。测试中,每组样品有 5 个试样进行测量,平均值为实验采用值。

采用 JEOL-2010 扫描电镜观察复合材料冲击断面的微观形貌,电压保持为 20 kV,样品表面做喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 聚六钛酸钾晶须/纳米二氧化钛协同模型

六钛酸钾晶须和纳米二氧化钛的模型见图 1,

其中针状体为六钛酸钾晶须, 圆形颗粒状为纳米二氧化钛。二氧化钛粒子填充在交织成网状结构的六钛酸钾晶须间, 或者桥接在六钛酸钾晶须间, 形成架桥效应, 这样在聚丙烯基体中形成更多的能量传输通道, 有利于能量的传递, 提高复合材料的力学性能^[9]。

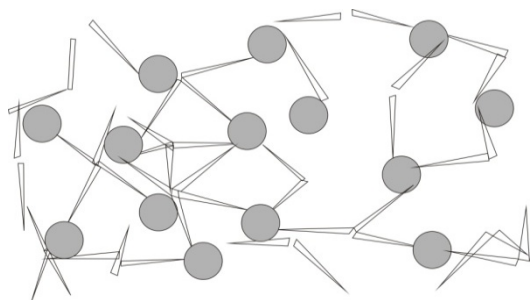


图 1 六钛酸钾晶须和纳米二氧化钛的模型

Fig.1 Model of SPTW and Nano-TiO₂

2.2 二氧化钛对复合材料力学性能的影响

2.2.1 弯曲强度

随二氧化钛质量分数的增大, 聚丙烯/六钛酸钾晶须/二氧化钛复合材料的弯曲强度变化曲线见图 2a, 可以看出, 适量的二氧化钛可以提高聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料的弯曲强度, 但是随着二氧化钛的继续增加, 聚丙烯/六钛酸钾晶须/二氧化钛复合材料的弯曲强度呈减小趋势。这主要是因为二氧化钛经过硅烷偶联剂 KH550 改性后, 适量的改性二氧化钛不仅均匀分散在聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料中, 还改善了二氧化钛与聚丙烯的相容性^[10]。六钛酸钾晶须在聚丙烯基体中均匀分散并交织成网状结构, 二氧化钛粒子填充在网状结构间, 增强骨架作用, 形成聚合物-晶须-粒子复合材料。在晶须和纳米粒子共同的作用下, 聚合物各向异性结构减小, 减少复合材料内部各种缺陷的形成, 复合材料在受到外界应力的作用下可以有效地将应力转移给六钛酸钾晶须和纳米二氧化钛粒子, 提高复合材料的内聚强度, 减小缺陷, 进而显著提高复合材料的机械强度^[11-13]。随着二氧化钛的继续增加, 二氧化钛出现团聚现象, 形成缺陷, 进而使复合材料弯曲强度降低。

2.2.2 拉伸性能

聚丙烯/六钛酸钾晶须/二氧化钛复合材料拉伸强度随二氧化钛质量分数增大的变化曲线见图 2b, 可知聚丙烯/六钛酸钾晶须/二氧化钛复合材料的拉伸强度随二氧化钛的增加呈现增加后减小的趋势,

在二氧化钛的质量分数为 1.5% 左右时, 复合材料的拉伸强度达到最大。这主要是因为纳米二氧化钛粒子尺寸比较小, 微粒的比表面积较大, 适量的纳米二氧化钛颗粒在复合材料中, 具有不饱和性的纳米二氧化钛粒子表面原子容易与聚合物的分子链发生物理或者化学作用, 使纳米粒子与聚合物基体结合良好, 当受到外界应力时, 纳米粒子也不容易与聚合物基体分离, 界面相互之间能够有效地传递应力, 使得聚合物局部发生变形, 吸收大量能量, 增加复合材料的拉伸强度^[2,14]; 随着二氧化钛的继续增加, 二氧化钛纳米粒子很容易发生团聚现象, 导致粒子与复合材料间接触面积减小, 界面相互作用降低, 使得外界应力不能很好传递, 进而导致拉伸强度降低^[15]。

2.2.3 冲击强度

聚丙烯/六钛酸钾晶须/二氧化钛复合材料冲击强度随二氧化钛质量分数增大的变化曲线见图 2c, 可以看出, 在聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料中添加二氧化钛可以提高聚合物的冲击强度, 随着二氧化钛的继续增加, 复合材料的冲击强度呈减小趋势。其原因主要为以下几个方面: 纳米二氧化钛颗粒由于其尺寸小, 在基体中可以作为聚丙烯的成核剂, 具有异相成核作用, 适量的二氧化钛可以明显提高聚丙烯的结晶度, 细化晶体颗粒, 改善复合材料微观结构, 减小复合材料内部缺陷, 有效提高复合材料冲击强度^[16-17]; 纳米二氧化钛表面活性高, 能够与聚丙烯基体紧密结合, 受到外界作用时, 在基体内部产生未变形区域, 吸收消耗大量的能量, 随着外力的继续增加, 在复合材料表面出现银纹, 继续吸收能量, 起到增韧增强作用, 提高复合材料力学性能^[18]。随着二氧化钛的增加, 一方面会使聚丙烯的结晶度降低, 另一方面在复合材料中纳米二氧化钛容易自聚, 形成结构缺陷, 降低复合材料的韧性。

2.3 复合材料冲击断面扫描电镜图片

不同质量分数 TiO₂ 复合材料冲击实验样品断面的 SEM 照片见图 3。从图 3a 中可以看出, 六钛酸钾晶须被聚合物基体包裹, 并且均匀分散, 能够有效传递应力^[19]。图 3b—e 中 TiO₂ 添加量不同, 照片中明亮的圆点为 TiO₂ 颗粒, 可以看出, 在复合材料中添加 TiO₂ 后, 复合材料的冲击断面变得粗糙, 并且适量的 TiO₂ 能够均匀分散在基体中, 对聚合物起到增强增韧作用, 但是随着 TiO₂ 的增

加,从图 3e 中可以看出 TiO_2 开始出现团聚,在外界应力作用下,复合材料易在团聚处形成缺陷,

使复合材料冲击强度降低,这与上述实验结果是一致的^[20]。

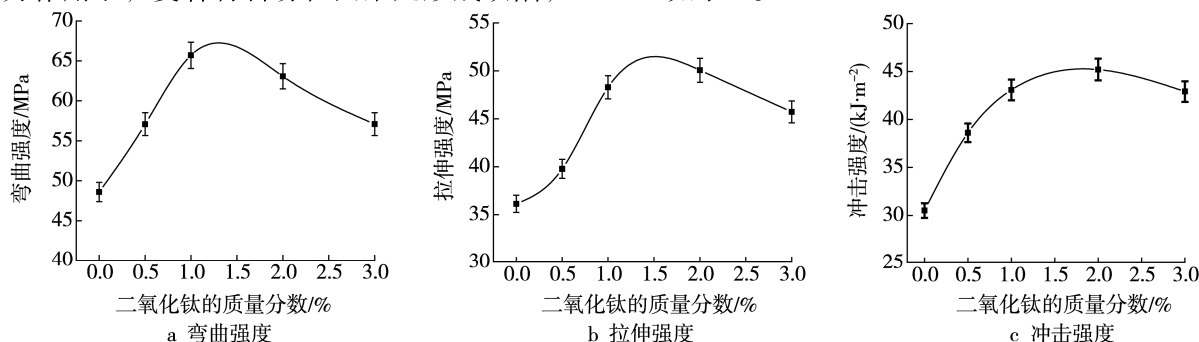


图 2 不同 TiO_2 质量分数的复合材料的力学性能

Fig.2 Mechanical properties of composite under different content of TiO_2

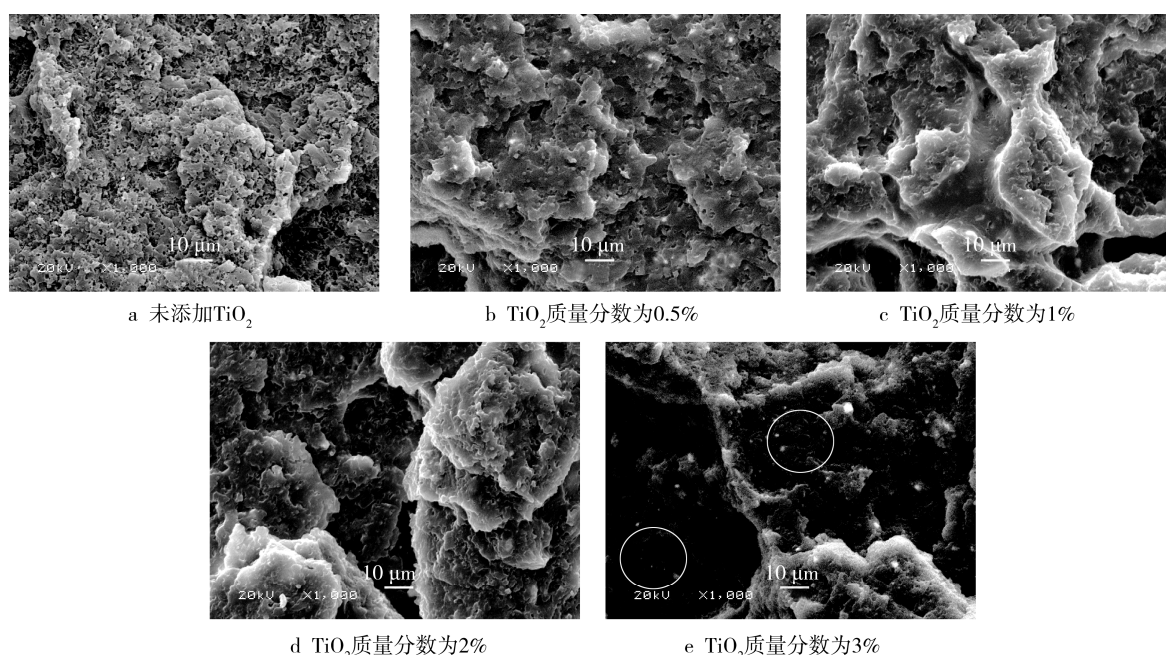


图 3 不同 TiO_2 质量分数的复合材料冲击断面的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the cross-section of composite with different content of TiO_2

3 结语

纳米二氧化钛经过偶联剂 KH550 改性后,改善了二氧化钛与聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料的相容性,使二氧化钛充分发挥出自身良好性能,显著提高了 PP/SPTW 复合材料的力学性能。适量的纳米二氧化钛粒子可以对聚丙烯/六钛酸钾晶须复合材料起到增强增韧作用,但纳米二氧化钛添加量较大时,复合材料的力学性能反而会减小。纳米二氧化钛质量分数为 2% 左右时,聚丙烯/六钛酸钾晶须/二氧化钛复合材料的拉伸强度和冲击强度达到最大值。当 TiO_2 质量分数约为 2% 时,复合材料的综合力学性能最佳。

参考文献:

- [1] BLEDZKI A, HEIM H P, PABMANN D, et al. Manufacturing of Self-Reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer: Polymer Composites, 2012(2): 719—738.
- [2] 彭富昌, 邹建新, 叶蓬, 等. PP/ TiO_2 复合材料的力学性能研究[J]. 攀枝花学院学报, 2005, 22(5): 116—118.
PENG Fu-chang, ZOU Jian-xin, YE Peng, et al. Study on the Mechanical Properties of PP/ TiO_2 Composites[J]. Journal of Panzhihua University, 2005, 22(5): 116—118.
- [3] MONTEIRO S N, LOPES F P, FERREIRA A S, et al. Natural Fiber Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher and Environmentally Friendly[J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2009(1):

- 17—22.
- [4] 蔡佑星, 金玉洁, 王章苹. 纳米材料 Al_2O_3 充填改性聚丙烯[J]. 包装工程, 2010, 31(13): 39—41.
CAI You-xing, JIN Yu-jie, WANG Zhang-ping. Filling Nano- Al_2O_3 for Modifying Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(13): 39—41.
- [5] 周健, 王毓琦. 钛酸钾晶须改性聚丙烯的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11): 21—24.
ZHOU Jian, WANG Yu-qi. Study on Property of PP Modified with Potassium Titanate Whisker[J]. Engineering Plastics Applications, 2005, 33(11): 21—24.
- [6] 何春霞, 顾红艳. 聚合物/无机纳米粒子复合材料的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24(2): 69—72.
HE Chun-xia, GU Hong-yan. Progress in Research of Polymeric Composites Filled with Inorganic Nano Particles[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2007, 24(2): 69—72.
- [7] XU Z Z, HUANG J Q, CHEN M J, et al. Flame Retardant Mechanism of an Efficient Flame-retardant Polymeric Synergist with Ammonium Polyphosphate for Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013(10): 2011—2020.
- [8] 张峻岭, 魏风军, 张彦粉, 等. 不同偶联剂改性 PTW 对 PP/GF 复合材料性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(6): 80—83.
ZHANG Jun-ling, WEI Feng-jun, ZHANG Yan-fen, et al. Different Coupling Agent Modified Effect of PTW on PP/GF Properties of Composite[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(6): 80—83.
- [9] 周文英, 丁小卫. 导热高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014(4): 186—197.
ZHOU Wen-ying, DING Xiao-wei. Thermal Conductive Polymer Materials[M]. Beijing: Defense Industry Publishing House, 2014(4): 186—197.
- [10] 王冲, 南辉, 王刚, 等. 纳米 TiO_2 包覆改性研究及其对 PVC 性能影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(1): 108—111.
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 Applications, 2015, 43(1): 108—111.
- [11] 刘婧, 许文才, 曾国荣, 等. 聚丙烯接枝改性研究[J]. 包装工程, 2007, 28(9): 33—35.
LIU Jing, XU Wen-cai, ZENG Guo-rong, et al. Study on the Graft Modification of Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(9): 33—35.
- [12] 程芳伟, 姜其斌, 张志军, 等. 六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 123—126.
CHENG Fang-wei, JIANG Qi-bin, ZHANG Zhi-jun, et al. Potassium Titanate Whisker Application in Polymer Composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2014, 42(12): 123—126.
- [13] 吴永, 郑安节, 韩飞宇, 等. 一种新型的短纤维加强聚合物发泡复合材料[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 46—47.
WU Yong, ZHENG An-jie, HAN Fei-yu, et al. A New Type of Short Fiber Reinforced Polymer Composites[J]. Journal of High Polymer, 2008, 29(6): 46—47.
- [14] 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.
YANG Qing, ZHANG Bao-hua, MAO Zhi-ping, et al. Preparation and Properties of PP/Modified Nano- TiO_2 Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(1): 48—51.
- [15] 童玉清, 田明, 徐瑞芬, 等. 新型的高杀菌纳米二氧化钛/聚丙烯复合材料的结构和物理特性研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 87—94.
TONG Yu-qing, TIAN Ming, XU Rui-fen, et al. The Novel High-antimicrobial Nano- TiO_2 /PP Composites and Its Structure and Properties[J]. Acta Materialia Sinica, 2003, 20(5): 87—94.
- [16] 吴培熙, 张留成. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1996.
WU Pei-xi, ZHANG Liu-cheng. Polymer Blending Modification[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996.
- [17] 倪焕春, 刘娅. 改性 TiO_2 纳米粒子对聚丙烯抗紫外光老化及结晶性能的影响[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(10): 1404—1407.
NI Huan-chun, LIU Ya. Influence of TiO_2 Composite Nanoparticles on the Anti-ultraviolet Ability and Crystallization of PP[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(10): 1404—1407.
- [18] 丁雪佳, 王军, 张鹏, 等. 新型纳米光触媒剂二氧化钛改性聚丙烯的研究[J]. 弹性体, 2004, 14(4): 1—4.
DING Xue-jia, WANG Jun, ZHANG Peng, et al. Studies on the Influence of Novel Nano-activator Titanium Dioxide on the Properties of PP[J]. China Elastomerics, 2004, 14(4): 1—4.
- [19] 张峻岭, 魏风军. SPTW 对聚丙烯复合材料力学性能的影响研究[J]. 包装工程, 2016, 37(13): 14—18.
ZHANG Jun-ling, WEI Feng-jun. Effects of Six Potassium Titanate Whiskers on Mechanical Properties of Polypropylene Composite[J]. Journal of High Polymer, 2016, 37(13): 14—18.
- [20] 王志峰. 纳米二氧化钛及其复合材料的制备与性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2010.
WANG Zhi-feng. Preparation and Properties Research on Nano TiO_2 and Its Composite[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2010.