

HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料综合性能的研究

王兆波 叶林忠 张志焜

(山东省纳米材料工程技术重点实验室,青岛 266042)

摘要 研究了 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料的加工流动性、力学性能、吸光行为及抗菌性能。结果表明,当纳米 TiO₂ 含量为 0.5% ~2.0% 时, HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料的加工流动性优于纯 HIPS; 复合材料的冲击强度略有提高, 拉伸强度、断裂伸长率及弯曲强度均有一定程度的降低; 当纳米 TiO₂ 含量为 1.0% 左右时, 复合材料制品的表面具有良好的紫外光吸收能力, 较好的抗菌、分解内毒素作用及一定的表面自清洁功能。

关键词 纳米 TiO₂ HIPS 复合材料 抗菌 分解内毒素

在人们生活环境中,相当一部分有害细菌是在日常生活用塑料制品的表面存在并繁殖,且通过接触而传播致病,文献[1]列举了在不同场合使用的塑料制品上的菌种及数量。

国外抗菌剂的研究始于 20 世纪 80 年代初,二氧化钛(TiO₂)半导体光催化抗菌剂,因具有无毒、稳定性好、光催化活性高等优点而引起人们的重视并成为研究热点; Ruxiong 等以玻璃为载体镀覆 TiO₂ 薄膜,研究了 TiO₂ 薄膜降解内毒素的活性^[2]。美国、日本等在 TiO₂ 光催化消毒大肠杆菌、氯化物废料、噬菌体、癌细胞等方面进行了研究,取得了较好效果^[3]。

作为通用塑料之一,高抗冲聚苯乙烯(HIPS)在各行各业得到广泛的应用。将纳米 TiO₂ 抗菌剂和塑料树脂均匀共混,制成塑料制品即可成为抗菌广谱、长效、安全稳定的功能性塑料^[4],同时,又因纳米粒子的小尺寸效应,可使复合材料产生许多独特的改性效果^[5]。

目前,对 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料的研究多集中于力学性能,对其综合性能研究较少,考虑到制品性能及应用领域,对功能方面的研究更具有实际意义。笔者对 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料的综合性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HIPS: M-02 型,海尔新材料研发有限公司;

纳米 TiO₂: 锐钛矿含量 ≥ 80%, 粒径 ≤ 50 nm, 青岛海尔科大纳米技术开发有限公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: ZKS-25 型,德国 Krupp Werner & Pfleiderer GmbH 公司;

注塑机: J110EL III 型,日本 Steel Works 有限公

司;

精确万能试验机: H10KS-0282 型,英国 Hounsfield Test Equipment 公司;

摆锤式冲击试验机: API 型,美国 Atlas 公司;

毛细管流变仪: Rosand Presicion Rheometer 型,美国 Bohlin Instrument 公司;

熔体流动速率仪: MP600 型,美国 Willow Grove 公司;

原子显微镜: 瑞士 Nanosurf Scan Easy 公司。

1.3 试样制备

试样制备流程见图 1。

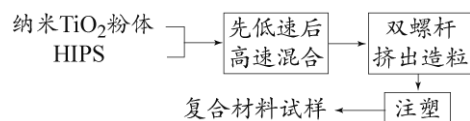


图 1 试样制备流程图

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速度为 10 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试,弯曲速度为 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,摆锤为 2.0 J;

熔体流动速率按 GB/T 3682-2000 测试,温度 200℃,负荷 5 kg;

流变测试温度为 200℃,按 Double-Bore 实验,数据经 Bagley 及 Rabinowitch 校正。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 含量对复合材料加工流动性的影响

对于 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料,根据 GB/T 15979-1995 中抑菌产品的抗菌要求,纳米 TiO₂

的含量为 1.0% 左右, 考虑到不同抗菌制品的具体需求, 纳米 TiO_2 用量控制在 0.5% ~ 2.0%。HIPS/纳米 TiO_2 复合材料的熔体流动速率 (MFR) 与纳米 TiO_2 含量的关系见图 2。

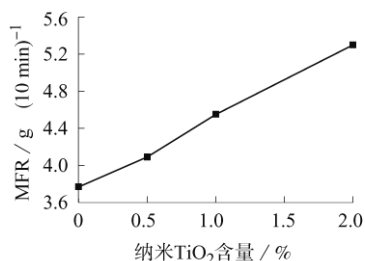


图 2 MFR 与纳米 TiO_2 含量的关系

由图 2 可见, HIPS/纳米 TiO_2 复合材料的流动性较纯 HIPS 体系得以改善。该复合材料在成型前均经熔融挤出造粒, 保证了纳米 TiO_2 粒子在基体中的良好分散, 少量纳米 TiO_2 在基体中无规均匀分散, 可增大 HIPS 分子链间的距离, 复合体系的自由体积相应增大, 从而提高了链段的运动能力, 起到了“增塑”作用, 有效改善了复合体系的加工流动性。

在工业生产中, MFR 通常被用来考核树脂的加工流动性, 但 MFR 测试时的剪切速率相对较低, 难以反映实际加工时的流变行为。采用毛细管流变仪, 对纳米 TiO_2 含量为 1.0% 的复合体系及纯 HIPS 的流变行为进行测试。图 3 是剪切速率与表观粘度的关系。

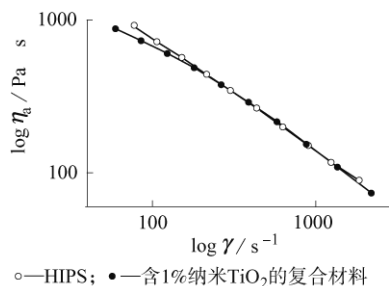


图 3 剪切速率与表观粘度的关系

由图 3 可见, HIPS/纳米 TiO_2 复合体系的流变行为与纯 HIPS 基本一致, 在测试范围内属典型的假塑性流体。且在 100 s^{-1} 的剪切速率下, 复合体系的 η 比纯 HIPS 体系有较大幅度降低, 这一点与文献[6]报道的结果类似。纳米 TiO_2 掺入 HIPS 中, 对熔体粘度的影响表现在两个方面, 一是纳米 TiO_2 粒子对复合体系粘度影响的体积效应可按 Einstein 方程^[7]进行估算, 这是使粘度增大的因素; 二是对于分子刚性较大的 HIPS, 其内部的纳米分散相可以带来自由体积的增大^[8]。结合图 3 可认为, 在纳米

TiO_2 含量较低的情况下, 自由体积效应占主导地位, 因此复合材料的粘度略有降低, 这与 MFR 的测试结果是一致的。

从图 3 还可看出, 当剪切速率继续提高时 (1000 s^{-1}), 大分子链已在高速剪切作用下发生高度取向, 并对流变行为的降低起主导作用, 此时纳米 TiO_2 对 η 降低的贡献可忽略, 因而体系的粘度趋于一致。

2.2 纳米含量对复合材料力学性能的影响

对于纳米/树脂复合体系, 如纳米粒子团聚或不均匀分散, 则对提高力学性能没有贡献。本研究中的纳米 TiO_2 粒径小且表面能高, 易聚集成微米级颗粒, 若不能均匀地分散于 HIPS 中, 则只能得到微米级复合材料。图 4 是纳米 TiO_2 含量对复合材料冲击强度的影响。

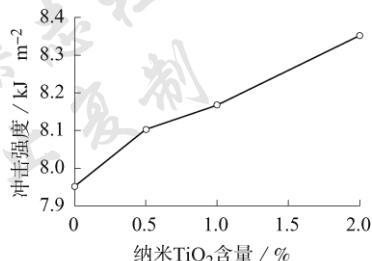


图 4 纳米 TiO_2 含量对复合材料冲击强度的影响

由图 4 可看出, 随着纳米 TiO_2 含量的增加, 体系的冲击强度略有提高。结合图 2 分析可知, 少量纳米 TiO_2 的存在, 对体系起到了一定的增塑作用, 增大了大分子链段的运动能力, 从而可改善复合体系的韧性; 同时, 纳米 TiO_2 硬质粒子均匀地分散于基体中, 当基体受到冲击时, 纳米 TiO_2 粒子容易成为应力集中点, 粒子界面会产生银纹, 消耗一部分能量, 使复合材料的冲击强度提高。图 4 所示的试验结果因纳米 TiO_2 含量较低, 增韧效果不很显著。图 5 示出纳米 TiO_2 含量对复合材料拉伸强度及弯曲强度的影响。

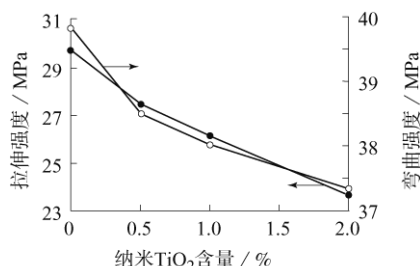


图 5 纳米 TiO_2 含量对复合材料拉伸强度、弯曲强度的影响

由图 5 可见, 随着纳米 TiO_2 含量的增加, 拉伸强度较大幅度地降低。这是因为, 为改善纳米 TiO_2

在复合体系中的分散性及与基体树脂的亲合力, 纳米 TiO₂ 粉体虽在造粒前经过钛酸酯偶联剂的亲油处理, 但其表面与大分子链的结合能力仍不是很强, 在拉伸应力作用下, 纳米粒子与基体树脂一起移动变形, 但界面处在不很大的外力作用下就发生脱离并形成缺陷, 减少了承受外界负荷的有效截面, 降低了单位面积上沿拉伸方向承受应力的分子链数量, 导致复合材料拉伸强度低于原 HIPS; 图 5 中弯曲强度的降低原因也是如此。

2.3 复合材料的吸光行为

图 6 是复合材料的紫外-可见光吸收谱图。

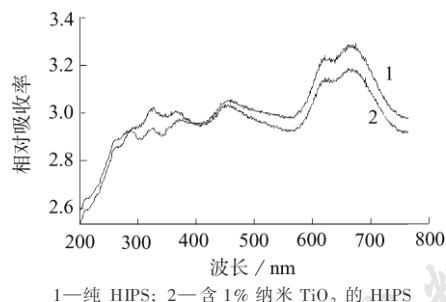


图 6 复合材料的紫外-可见光吸收谱图

由图 6 可见, 对于添加 1% 纳米 TiO₂ 的 HIPS 制品, 与纯 HIPS 比较, 复合材料制品表面在 400 ~ 800 nm 的可见光区域内, 对光线有着更高的反射率, 这在谱图中表现为相对吸收率的明显降低。与之相反, 在 280 ~ 380 nm 的紫外光区域内, 复合材料制品对紫外光有较高的吸收率, 这与纳米 TiO₂ 粉体的 Uv-Vis 吸收特征是一致的^[9]。这一特征很重要, 因为纳米 TiO₂ 只有吸收一定紫外光后, 才能通过价带电子的能级激发跃迁, 产生空穴, 并继而产生活性自由基, 发挥抗菌、分解内毒素及除异味的功能。

2.4 复合材料的抗菌及分解内毒素效果

笔者采用光催化覆膜抗菌法, 对纳米 TiO₂ 含量为 1% 的家电 HIPS 制品的抗菌率进行测试, 采用 25 W 荧光灯照射, 距离检测表面 30 cm, 3 h 后抗菌制品对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率达到 90% 以上, 表明 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料具有良好的抗菌效果。

为了检测 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料分解内毒素的效果, 笔者以纳米 TiO₂ 含量为 0.7% 的注射成型 HIPS 样板为检测样, 采用动态浊度法, 在 100 μW/cm² 辐射照度荧光灯照射下, 测定内毒素的分解率, 经过 17 h 后, 检测样品对溶液中的内毒素分解率可达 90% 以上, 可见, 即使对于纳米 TiO₂ 含量

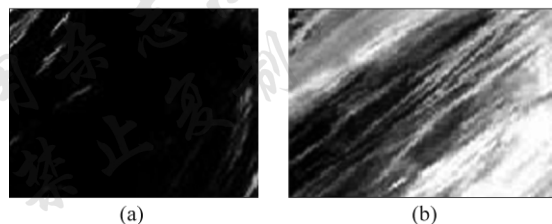
较低的 HIPS 制品, 仍有较高的分解内毒素效果。

由于具备了解毒内毒素的功能, 使纳米 TiO₂ 抗菌剂较普通无机抗菌剂, 在功能上实现了飞跃。

2.5 复合材料的自清洁效果评价

纳米 TiO₂ 在光催化时产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 O_3^- 非常活泼, 具有强氧化性, 对制品表面有机污染物具有降解作用, 降低污染物与基体的结合力, 使制品具有自清洁功能。

采用与 HIPS 树脂结合力较强的黑色油性签字笔, 分别在普通及 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料样品的表面进行涂抹, 以刚能遮盖底色为准, 而后将检测样品置于 25 W 荧光灯下, 距离 30 cm, 放置 8 h 后, 用干净软毛巾以 30 N 的力量在涂抹处反复擦拭 20 次, 擦拭后样品表面的照片如图 7 所示。



a—空白 HIPS 样板; b—HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料样板

图 7 HIPS 与 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料的表面自清洁效果图

由图 7 可见, HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料对于污染物具有一定的分解自清洁效果, 但不很彻底, 存在一定残留。这是因为纳米 TiO₂ 对于微量污染物质的分解效果较显著, 但当污染物含量较高时, 则需相对较长的催化时间; 另一方面, 即使对于表面非常平整的注塑制品, 其微观表面也不平整, 污染物渗入表面的凹处后, 难以通过催化及擦拭而彻底清洁。

图 8 为 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料制品表面的原子力显微镜图。由图 8 可以发现, 对于 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料, 因微观表面的不平整性容易造成污染物及催化降解物的渗入, 从而导致 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料只能具备一定表面自清洁效果。

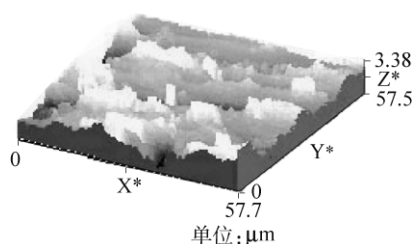


图 8 HIPS/纳米 TiO₂ 复合材料制品表面的原子力显微镜图

3 结论

(1) 低含量的纳米 TiO₂ 均匀分散于 HIPS 树脂

基体中,可有效改善复合体系的加工流动性。

(2) 纳米 TiO_2 含量在 0.5% ~2.0% 范围内, 纳米 TiO_2 对复合体系起到一定的增塑作用, 材料的韧性略有提高, 而拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度均有一定程度的降低。

(3) 纳米 TiO_2 含量为 1.0% 左右时, 复合材料就具有较强的抗菌及分解内毒素效果。

(4) HIPS/纳米 TiO_2 复合材料具有一定的表面自清洁功能, 但存在一定的污染物残留。

参考文献

- 1 刘绍强. 塑料抗菌添加剂. 中国塑料橡胶, 1993(3): 90
- 2 黄惠莉, 黄妙良, 蔡阿娜, 等. TiO_2 光催化薄膜在陶瓷器具上抗菌效果的研究, 应用化学, 2002, 19(1): 48

- 3 黄妙良, 伴隆幸. 溶胶-凝胶法制备金属铂分散的二氧化钛薄膜. 催化学报, 2001, 22(1): 74
- 4 徐瑞芬, 许秀艳, 付国柱, 等. 纳米二氧化钛在抗菌塑料中的应用性能研究. 塑料, 2002, 31(3): 26
- 5 王旭, 黄锐. PP/纳米级 CaCO_3 复合材料性能研究, 中国塑料, 1999, 13(10): 22
- 6 尹志辉, 张晓民, 殷敬华, 等. 稀土氧化钨填充尼龙 6 体系的流变行为研究, 中国塑料, 1996, 10(3): 35
- 7 吴其晔, 巫静安. 高分子流变学导论. 北京: 化学工业出版社, 1994. 7
- 8 Theo A Tervoort, Jemen Visjagen, Paul Smith. Abrasive wear of polyethylene. Macromolecules, 2002, 35: 8467
- 9 张青红, 高谦, 郭景坤, 等. 四氯化钛水解法制备二氧化钛纳米晶体的影响因素. 无机材料学报, 2000, 15(6): 992

STUDY ON THE COMBINED PROPERTY OF THE HIPS/NANO- TiO_2 COMPOSITE

Wang Zhaobo, Ye Linzhong, Zhang Zhikun

(Shandong Key Laboratory of Nanostructured Materials Engineering, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT The rheology behaviour, mechanical property, light absorption property and anti-bacterium effect were investigated. The results showed that when the content of nano- TiO_2 was between 0.5% to 2.0%, the rheology property of the HIPS/nano- TiO_2 composite was better than pure HIPS system, while the impact strength increased a bit, the tensile strength and flexural strength decreased remarkably. The HIPS/nano- TiO_2 composite with about 1.0% nano- TiO_2 showed good UV absorption ability, well effect of anti-bacterium, endotoxin decomposition and self-cleanliness.

KEYWORDS nano- TiO_2 , HIPS, composite, anti-bacterium, endotoxin decomposition

设备优惠转让

因我公司转产, 有以下板材生产设备低价转让:

●120型单螺杆挤出机1套

含主机、辅机、覆膜装置、剪板、模头(模口宽度1 000 mm), 使用半年。

原进价: 15万元; 现转让价: 7.5万元

●青岛产60-125型双螺杆挤出机1套

含主机、辅机、覆膜装置、剪板、模头(模口宽度1 000 mm), 使用1年。

原进价: 45万元; 现转让价: 18万元

●80-156型双螺杆挤出机1套(上海王牌)

含主机、辅机、覆膜机、剪板机、上料泵、模头(模口宽度1 300 mm), 使用1年。

原进价: 70万元; 现转让价: 40万元

●SHRL-200/500型高速搅拌机组1台(购进2个月)

原购价: 13万元; 现转让价: 8万元

●江苏产SWP-360型破碎机1台(使用1年)

原购价: 1.2万元; 现转让价: 0.5万元

●江苏产SMF-390型磨粉机1台(购进2个月)

原购价: 2.5万元; 现转让价: 1.8万元

以上设备若一次性全部转让, 其转让价尚可协商

江西华春企业集团有限公司

电 话: 0791-3897999
传 真: 0791-3897278
手 机: 13807082588

联系人: 朱总
地 址: 江西省南昌经济技术开发区玉屏大道
邮 编: 330013