

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.025

# TiO<sub>2</sub>的表面处理及其在PP中的分散行为\*

曹国洲<sup>1,2</sup>, 李娟<sup>3</sup>, 刘在美<sup>2</sup>

(1. 宁波大学材化学院, 浙江宁波 315201; 2. 宁波检验检疫科学技术研究院, 浙江宁波 315012;

3. 中国科学院宁波工业技术研究院, 浙江宁波 315201)

**摘要:** 选用硅烷偶联剂 KH-570 对 TiO<sub>2</sub> 进行表面处理, 并采用热失重分析、红外光谱分析、两相沉降测试、接触角测试等对其进行表征。结果表明, KH-570 改性使纳米 TiO<sub>2</sub> 由亲水性变为亲油性, 在溶剂中有较好的分散稳定性, 并且接触角提高到 107°。将改性后 TiO<sub>2</sub> 与聚丙烯 (PP) 基体通过熔融共混制成复合膜, 并采用扫描电子显微镜、差示扫描量热法进行分析。结果表明, 未改性 TiO<sub>2</sub> 存在较大的团聚, 而改性后的 TiO<sub>2</sub> 在 PP 中分散比较均匀, 说明表面处理提高了 TiO<sub>2</sub> 与 PP 的相容性。此外纳米 TiO<sub>2</sub> 的添加对结晶和熔融行为影响不大。

**关键词:** 二氧化钛; 聚丙烯; 表面改性; 分散; 结晶

**中图分类号:** TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0112-04

## Surface Modification of Titanium Dioxide and Its Dispersion Behavior in Polypropylene

Cao Guozhou<sup>1,2</sup>, Li Juan<sup>3</sup>, Liu Zaimei<sup>2</sup>

(1. Ningbo University, Ningbo 315201, China; 2. Ningbo Academy of Inspection and Quarantine, Ningbo 315012, China;

3. Ningbo Institute of Technology, CAS, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) was modified by using the coupling agent KH-570. The modified TiO<sub>2</sub>(*m*-TiO<sub>2</sub>) were tested by thermogravimetric, infrared spectra, two-phase settlement tests and contact angle tests. The results show that *m*-TiO<sub>2</sub> particles became hydrophobicity from hydrophilicity and has a contact angle 107°. Then *m*-TiO<sub>2</sub> and polypropylene(PP) were blended through melt compounding. Scanning electron microscope and differential scanning calorimetry were used to study the dispersion and crystallization performance of PP composite film. The results show that the aggregations size of *m*-TiO<sub>2</sub> are smaller than TiO<sub>2</sub> without modification and *m*-TiO<sub>2</sub> is dispersed more uniformly in PP matrix indicating the surface treatment improving the compatibility between TiO<sub>2</sub> and PP. In addition, the *m*-TiO<sub>2</sub> has slight effects on crystallization and melting behaviors of PP.

**Keywords:** titanium dioxide; polypropylene; surface modification; dispersion; crystallization

聚丙烯 (PP) 是五大通用塑料之一, 因其综合性能优良而广泛应用于日常生活各领域。除此之外 PP 膜也是用量最大的包装材料。但是 PP 本身不具有抗菌性, 因此在作为食品包装材料时存在易生菌的问题, 故 PP 膜的抗菌改性非常重要。目前, 对 PP 膜的抗菌处理主要采用添加抗菌剂的方式, 分为有机类、无机类、生物类等。其中纳米无机粒子用于抗菌材料的研究备受关注, 常见的无机纳米粒子有纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米银、纳米氧化锌等。

纳米 TiO<sub>2</sub> 是一种乳白色粉末状材料, 又被称为钛白粉。尺寸在 100 nm 以下, 产品外观为白色疏松粉末。具有抗紫外、抗菌、自洁净、抗老化性能, 可用于化妆品、功能纤维、塑料、油墨、涂料、油漆、精细陶瓷等领域。但是作为一种无机粒子, 纳米 TiO<sub>2</sub> 表面缺少活性基团, 不容易在 PP 中均匀分散。因而如何有效地对其进行表面处理, 使其能够均匀分散

到聚合物中, 是其效用发挥的关键。笔者选用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米 TiO<sub>2</sub> 进行表面处理, 并使用热失重 (TG) 分析、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、两相沉降测试、接触角测试等对改性效果进行表征, 并对其在 PP 中的分散行为进行了研究。这对于抗菌 PP 膜的制备具有一定的参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

纳米 TiO<sub>2</sub>: 上海阿拉丁试剂公司;

氨水、无水乙醇、硅烷偶联剂 KH-570、二甲苯: 国药集团化学试剂有限公司;

PP: F401, 中石化扬子石油化工有限公司。

\* 浙江省基金项目 (LY13E010004)

联系人: 曹国洲, 研究员, 主要从事食品接触纳米功能材料的合成及安全性研究

收稿日期: 2016-12-03

## 1.2 主要设备及仪器

平板硫化机: SZT-2 型, 湖州双力自动化科技装备公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S4800 型, 日本日立公司;

FTIR 仪: Nicolette 6700 型, 美国热电公司;

TG 分析仪: TGA/DCS1 型, 梅特勒-托利多有限公司;

接触角测试仪: OCA20 型, 德国 Data Physics 公司。

## 1.3 试样制备

### (1) 纳米 TiO<sub>2</sub> 的表面处理。

将水和无水乙醇按照 1 : 1 的体积比例配置 50 mL 的混合溶液, 用氨水调节 pH 值至 9; 称取 4 g 干燥好的 TiO<sub>2</sub> 粉末加入到混合溶液中, 超声分散 10 min, 转入 100 mL 三口烧瓶中, 80℃ 的恒温油浴条件下搅拌 20 min, 使 TiO<sub>2</sub> 粉末在溶液中分散均匀。再将 0.4 g 偶联剂溶于 10 mL 乙醇中, 缓慢滴加至三口烧瓶中, 80℃ 恒温反应 2 h, 室温陈化、抽滤、用乙醇洗涤 2~3 次, 干燥, 即得到表面改性的 TiO<sub>2</sub> 粉末 (*m*-TiO<sub>2</sub>)。

### (2) PP 复合膜的制备。

在 200℃、转速为 50 r/min 的密炼机中加入 PP, *m*-TiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub>, 共混 8 min, 然后将共混料在 200℃、压力为 10 MPa 平板硫化机上热压 3 min, 制备 PP 复合膜。

## 1.4 性能测试

FTIR 分析: 采用 FTIR 仪对与 KBr 粉末混合压片后的样品进行 FTIR 分析。

TG 分析: 采用 TG 分析仪对材料的热降解性能进行测试, 氮气氛围, 温度范围为 25~800℃, 升温速度为 10℃/min。

两相界面: 采用相机对改性前后的 TiO<sub>2</sub> 粉末分散于装有二甲苯、水、二甲苯/水的分散情况进行拍摄记录。

接触角测试: 称取 2 g 改性 TiO<sub>2</sub>, 加入到 10 mL 乙醇中, 超声分散 10 min。将混合物均匀涂抹在玻璃片上, 并将试片轻轻挂瓶, 静置干燥形成 TiO<sub>2</sub> 涂层。采用接触角测试仪测试改性前后 TiO<sub>2</sub> 涂层与水的静态接触角。

沉降实验: 沉降实验采用改性前后的 TiO<sub>2</sub> 粉末分散于装有二甲苯的样品瓶中, 再超声分散 2 min 后静置, 记录 0 min, 1 min, 10 min, 1 h, 6 h, 12 h

的沉降情况, 用相机进行拍摄记录。

SEM 分析: 采用 SEM 对 PP/TiO<sub>2</sub> 及 PP/*m*-TiO<sub>2</sub> 复合膜进行对比分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性 TiO<sub>2</sub> 的结构表征

改性前后纳米 TiO<sub>2</sub> 的 FTIR 谱图及 KH-570 的谱图如图 1 所示。a 曲线是 TiO<sub>2</sub> 谱图, 3 205 cm<sup>-1</sup> 处出现—OH 峰的特征谱带, 说明 TiO<sub>2</sub> 粒子表面存在大量羟基。c 曲线是 KH-570 谱图, 2 946, 2 841 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰为 KH-570 中的—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰, 1 719 cm<sup>-1</sup> 处对应 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 1 638 cm<sup>-1</sup> 处对应 C=O 的伸缩振动峰。1 011, 820 cm<sup>-1</sup> 处为 KH-570 中 Si—O—C 的对称伸缩峰。b 曲线是改性 TiO<sub>2</sub> 谱图, 2 958, 2 844 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰对应 KH-570 的—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 特征吸收峰, 说明表面 TiO<sub>2</sub> 粒子表面存在 KH-570, 说明改性成功。

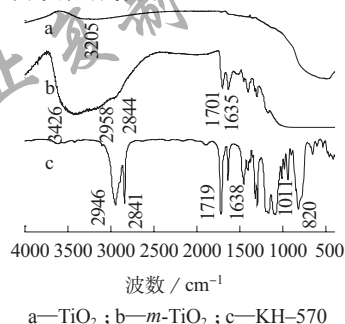


图 1 FTIR 谱图

改性前后 TiO<sub>2</sub> 的 TG 分析结果见图 2。从图 2 可以看出, 改性后 TiO<sub>2</sub> 在 200℃ 前热失重小于未改性的 TiO<sub>2</sub>, 这一阶段的失重主要由吸水引起, 这说明改性后的 TiO<sub>2</sub> 吸水性变差, 随着温度的进一步升高, TiO<sub>2</sub> 仍有一定的失重, 这可能是由表面羟基或吸附的杂质引起, 而改性后的 TiO<sub>2</sub> 则除了这些因素, 还由于吸附的硅烷偶联剂分解, 故两者的差值应该是表面改性剂的量, 大概为 1.3%。

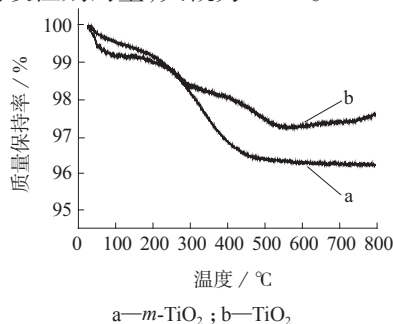


图 2 TG 曲线

## 2.2 改性 $\text{TiO}_2$ 的沉降行为

改性前后  $\text{TiO}_2$  (分别以 A, B 表示) 在水、二甲苯、水/二甲苯混合溶剂中的沉降实验结果如图 3 所示。图 3a 为改性前后的  $\text{TiO}_2$  在水中的沉降实验图,  $\text{TiO}_2$  在水中分散呈悬浮分散, 改性后的  $\text{TiO}_2$  则漂浮在水表面, 水相澄清, 说明其由亲水性变为疏水性。图 3b 为改性前后的  $\text{TiO}_2$  在二甲苯中的沉降实验图,  $\text{TiO}_2$  在二甲苯中分散性较差, 几乎全部沉淀在底部, 改性后的  $\text{TiO}_2$  在二甲苯中分散较好, 呈悬浮分散, 这进一步说明 KH-570 成功改性了  $\text{TiO}_2$ , 使其表面由亲水性转变为亲油性。由于水和二甲苯不相容, 两者存在明显的界面, 图 3c 中未改性的  $\text{TiO}_2$  由于是亲水性, 因此分散在下方的水相中, 上层二甲苯澄清; 而改性  $\text{TiO}_2$  则分散在上层的二甲苯相中, 下层水相为清澈透明, 进一步说明了改性的效果。

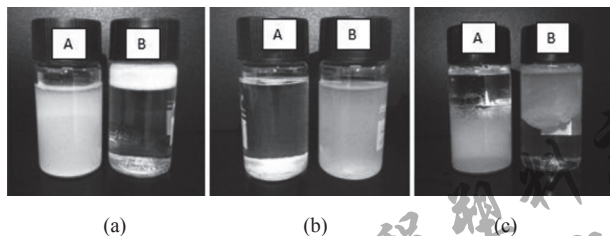


图 3 改性前后  $\text{TiO}_2$  在溶液中的分散性

图 4 为改性  $\text{TiO}_2$  在二甲苯中 0 min, 1 min, 10 min, 1 h, 6 h, 12 h 时的沉降情况。由图 4 可以看出, 随着时间延长, 10 min 后  $\text{TiO}_2$  逐渐沉降下来, 6 h 以上已经完全沉降下来。说明虽然硅烷偶联剂改善了  $\text{TiO}_2$  的表面极性, 但是其与二甲苯的相容性并不好, 所知只能短暂分散在其中。

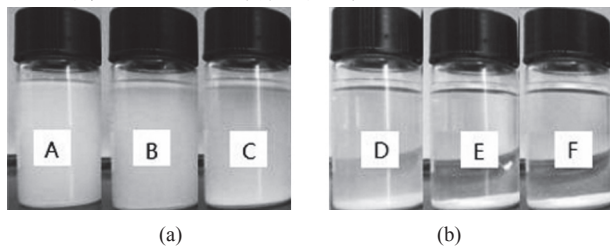


图 4  $\text{TiO}_2$  在二甲苯中的分散稳定性

## 2.3 改性 $\text{TiO}_2$ 的接触角

图 5 为改性及未改性  $\text{TiO}_2$  涂层的接触角测试结果。从图 5 看出, 当水滴到未改性  $\text{TiO}_2$  涂层上时, 水快速渗入到涂层中, 未改性  $\text{TiO}_2$  涂层的接触角仅为  $4.3^\circ$ , 具有明显的亲水性。而改性之后的  $\text{TiO}_2$  涂层接触角达到  $107^\circ$ , 说明  $\text{TiO}_2$  表面羟基被取代, 疏水性增强。

## 2.4 改性 $\text{TiO}_2$ 在 PP 中的分散行为

PP/ $\text{TiO}_2$  复合膜的 SEM 照片如图 6 所示, 由图 6 可以看出, 未改性  $\text{TiO}_2$  颗粒较大、分散不好、有明显的团聚现象, 无法均匀分布于 PP 基体中, 另外未改性的  $\text{TiO}_2$  与 PP 基体相容性差, 表面粗糙不平。经过 KH-570 改性后的  $\text{TiO}_2$  的颗粒粒径相对较小, 在 PP 基体中分散较均匀, 说明经过 KH-570 处理, 相容性得到改善, 团聚程度有所降低。

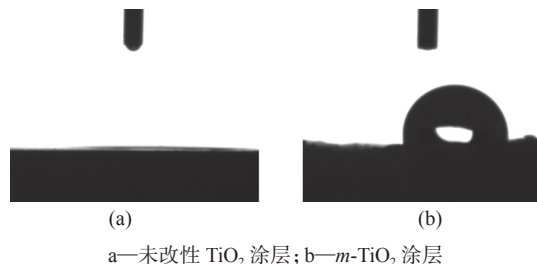


图 5 接触角测试结果

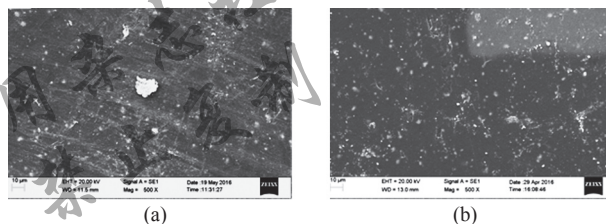


图 6 PP/ $\text{TiO}_2$  复合膜的 SEM 图

## 2.5 PP/ $\text{TiO}_2$ 复合膜的结晶和熔融行为

图 7 为 PP/ $\text{TiO}_2$  复合膜的 DSC 曲线。

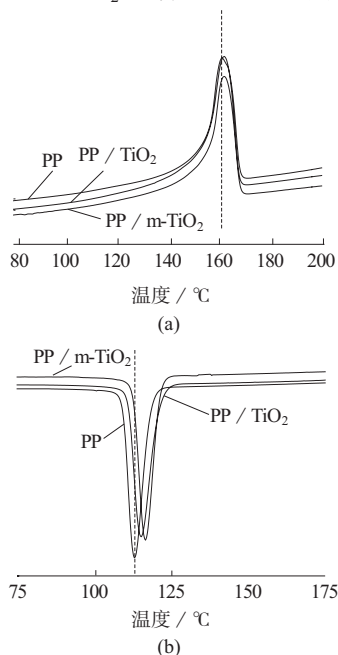


图 7 PP/ $\text{TiO}_2$  复合膜的 DSC 图

从图 7 中可知, PP 的熔点约为  $160^\circ\text{C}$ , 引入

TiO<sub>2</sub> 后,无论是改性还是未改性,其熔点基本不变,说明 TiO<sub>2</sub> 对 PP 熔融行为影响较小。而在降温过程中,引入 TiO<sub>2</sub> 的体系结晶温度向高温平移,说明其先于 PP 结晶。这是由于 TiO<sub>2</sub> 与 PP 不相容,故有一定的异相成核作用,故诱导 PP 率先开始结晶。总体上看, TiO<sub>2</sub> 对 PP 结晶和熔融行为影响不大。

### 3 结论

采用硅烷偶联剂对纳米 TiO<sub>2</sub> 进行处理,发现改性后的 TiO<sub>2</sub> 表面由亲水变为疏水,增加了其与 PP 的相容性。SEM 观察表明,纳米 TiO<sub>2</sub> 在 PP 中的分散行为得到改善。纳米 TiO<sub>2</sub> 的引入对 PP 的结晶和熔融行为影响较小,这对于 PP 复合膜的加工非常有利。

### 参考文献

- [1] 张淑霞,李建保,张波,等. TiO<sub>2</sub> 颗粒表面无机包覆的研究进展[J]. 化学通报,2001,64(2):71-75.  
Zhang Shuxia, Li Jianbao, Zhang Bo, et al. Research of inorganically coating in titanium dioxide surface[J]. Chemistry, 2001,64(2):71-75.
- [2] 徐丽丽,蔡晓峰,陈玉清. 纳米二氧化钛抗菌材料的研究与应用进展[J]. 山东陶瓷,2007,30(5):26-29.  
Xu Lili, Qi Xiaofeng, Chen Yuqing, et al. Research and application progress of Nano-TiO<sub>2</sub> antibacterial materials[J]. Shandong Ceramics, 2007,30(5):26-29.
- [3] Kangwansupamonkon W, Lauruengtana V, Surassmo S, et al. Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications[J]. Nanomedicine Nanotechnology Biology & Medicine, 2009,5(2):240-249.
- [4] Daoud W A, Xin J H, Zhang Y H. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities[J]. Surface Science, 2005,599(1-3):69-75.
- [5] Shao Qian, Wang Chengguo, Zhu Yunfeng, et al. Surface modification and characterization of nanometer TiO<sub>2</sub> for nanometer styrene-acrylate emulsion polymerization[J]. Journal of Functional Materials, 2006,96(9):3 215-3 223.
- [6] 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(1):48-51.  
Yang Qing, Zhang Baohua, Mao Zhiping, et al. Preparation and properties of PP / Modified Nano-TiO<sub>2</sub> Composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009(1):48-51.
- [7] Xing Changmin, Deng Jianping, Yang Wantai. Synthesis of antibacterial polypropylene film with surface immobilized polyvinylpyrrolidone-iodine complex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005,97(5):2 026-2 031.
- [8] Ramos M, Jiménez A, Peltzer M, et al. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging[J]. Journal of Food Engineering, 2012,109(3):513-519.
- [9] Esthappan S K, Kuttappan S K, Joseph R. Thermal and mechanical properties of polypropylene / titanium dioxide nanocomposite fibers[J]. Materials & Design, 2012,37:537-542.
- [9] 方奕文,倪文秀,黄翀,等. 无毒紫外吸收剂的制备及光谱特性分析[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(6):1 120-1 122.  
Fang Yiwen, Ni Wenxiu, Huang Chong, et al. Extraction and spectral properties analysis of innocuous ultraviolet absorbents[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006,26(6):1 120-1 122.
- [10] 黄翀,方奕文,欧阳艳东,等. 纯天然植物紫外吸收剂的光谱特性分析[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(11):1 425-1 427.  
Huang Chong, Fang Yiwen, Ou Yangyandong, et al. Study on spectral properties of natural plant ultraviolet absorbent[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004,24(11):1 425-1 427.
- [11] 李蕾,刘石均,李宝山,等. 有机紫外吸收剂插层铝水滑石的制备及表征[J]. 无机化学学报,2007,23(3):407-414.  
Li Lei, Liu Shijun, Li Baoshan, et al. Preparation and photochemical characterization of compounds by intercalation of organic UV absorbents into Zn-Al hydrotalcite-like compounds[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007,23(3):407-414.
- [12] Gao Aijun, Su Canjun, Sha Luo, et al. Densification mechanism of polyacrylonitrile-based carbon fiber during wet and heat treatment[J]. Journal of Physics and Chemistry of solids, 2011, 72(10):1 159-1 164.

### (上接第 102 页)

- [4] Asunción M G, Ana S R, Santiago G S, et al. Corona discharge treatment of EVAs with different vinyl acetate contents[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2007,21(5-6):441-463.
- [5] Asunción M G, Ana S R. Surface modifications on EVA treated with sulphuric acid[J]. The Journal of Adhesion, 2009,79(6):525-547.
- [6] Andrea S, Andras S, Nikolett T, et al. Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006,91(3):593-599.
- [7] 卢赞,张磊,谭惠民. 含稳态氮氧自由基的光稳定剂对 PE/EVA 薄膜老化性能的影响[J]. 中国塑料,2006,20(5):95-99.  
Lu Yun, Zhang Lei, Tan Huiming. Effect of light stabilizer containing stable nitroxyl oxides of free radical on light aging-resistance of PE / EVA films[J]. China Plastics, 2006,20(5):95-99.
- [8] 李建喜,张聪,陈涛,等. 接枝型耐紫外线老化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的制备及其性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2014,32(6):35-40.  
Li Jianxi, Zhang Chong, Chen Tao, et al. Preparation of the permanent anti-UV-aging ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2014, 32(6):35-40.