

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.023

多步接枝改性锐钛矿型 TiO_2 的制备及其在 CE 中分散性*王君龙^{1,2}, 祝保林^{1,2}

(1. 渭南师范学院复合材料研究所, 陕西渭南 714000; 2. 西部军民融合技术产业发展研究院, 陕西渭南 714000)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了锐钛矿型二氧化钛(TiO_2) 粒子(M 粒子), 以锚固接枝的方式, 将偶联剂 SEA-171 锚固于 TiO_2 粒子表面(M1 粒子), 再以乳液接枝的方式, 将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 二次接枝改性纳米 TiO_2 粒子(M2 粒子), 制备了 M 系列粒子改性氰酸酯树脂(CE) 基复合材料。通过表面分析、元素分析、红外光谱、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、透射电子显微镜、扫描电子显微镜等技术, 研究了多步接枝的机理以及相应复合粒子的结构。测试结果显示, 锚固接枝过程中, 硅烷偶联剂 SEA-171 实现了在 TiO_2 粒子表面的锚固。乳液接枝过程中 PMMA 通过化学键的形式接枝到 TiO_2 的表面, 实现了无机粒子表面的有机化, 促使其在 CE 基体中得到较好的分散, 而且存在无机粒子表面的 PMMA 与 CE 以化学键键合、分子缠结形成网络结构, 有效增加了 TiO_2 粒子与 CE 界面的相容性, 减弱了相分离, 提高了改性粒子在复合材料中的分散能力, 有望改善复合材料的综合性能。

关键词: 锐钛矿型二氧化钛; 甲基丙烯酸甲酯; 锚固接枝; 乳液接枝; 微观结构; 表征

中图分类号: TQ323.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0112-07

Preparation of Multistep Graft Modified Anatase TiO_2 and Its Dispersion in Cyanate Ester ResinWang Junlong^{1,2}, Zhu Baolin^{1,2}

(1. Composite Research Institute, Weinan Normal University, Weinan 714000, China;

2. Western Research Institute of Civil-military Integration Technology and Industry Development, Weinan 714000, China)

Abstract: Anatase nano-titanium dioxide(nano- TiO_2) particles(M) were prepared by sol-gel method. Through anchoring and grafting method, SEA-171 coupling agent was grafted onto surface of nano- TiO_2 to receive M1 particles, then polymethyl methacrylate(PMMA) was grafted onto TiO_2 particle surface again. The grafting reaction was run in the emulsion and received M2 particles. The last, nano- TiO_2 modified cyanate ester resin composites were prepared. Characterization of the mechanism of emulsion grafting and corresponding structure of the composite material were studied through elemental analysis, X-ray diffraction (XRD), infrared spectra, X-ray photoelectron spectroscopy, electron microscope analysis and so on. The results show that SEA-171 is anchored and achieved on the surface of nano- TiO_2 , during the anchorage-grafting process. PMMA gets good dispersion in cyanate ester resin matrix, through chemical bonds of PMMA bonded to the surface of TiO_2 particle when it reacts in the emulsion grafting process. Chain of PMMA grafted, tangled and matrixed with polymer chain can enhance interface compatibility between the inorganic particles and matrix, the phase separation is weakened, which improves TiO_2 particle dispersion in organic matrix, the comprehensive properties of the composites will be improved.

Keywords: anatase titanium dioxide; methyl methacrylate; anchoring grafting; emulsion grafting; microstructure; characterization

二氧化钛(TiO_2) 是一种多晶型的化合物, 主要以金红石型、锐钛矿型和板钛矿型三种晶型存在于自然界中。金红石和锐钛矿同属于四方晶系, 锐钛矿型在低温下稳定, 高温时则转化为金红石型^[1]。锐钛矿型 TiO_2 的光催化活性和在可见光短波范围的反射率均高于金红石型, 因此, 锐钛矿型纳米 TiO_2 能有效吸收入射雷达波, 并有效散射衰减雷达波, 起到“隐形”作用。这种材料在国防上具有重要的研究价值^[2-6], 近些年来在国内外已成为研究的

热点^[7-10]。但纳米粒子的结构特性导致其与有机物相容性和分散性差, 团聚体结构松散, 限制了其在复合材料中的应用^[7]。因此, 降低 TiO_2 的光催化活性, 以提高涂膜抗粉化的能力和稳定性; 在介质中, 改善纳米 TiO_2 的润湿性和分散性, 以利于其贮存、

* 陕西省科技厅工业攻关项目 (2013K09-31), 西部军民融合技术产业发展研究院项目 (13 JMR19)

联系人: 王君龙, 工学博士, 教授, 主要从事复合材料研究

收稿日期: 2014-12-28

运输和使用;增加与有机物的相容性,以提高复合材料的综合性能,成为今后此类研究的重点。近年来已发明了一些改性方法,如:(1)混合包覆法;(2)插层聚合技术;(3)乳液接枝法;(4)熔融共混法等^[1]。本课题组在前期的工作中已经对纳米 SiO_2 ^[11]、 SiC ^[12] 等粒子实现了表面有机化,制备了性能优异的复合材料。

现以溶胶-凝胶法制备的锐钛矿型 TiO_2 粒子为基础,对其进行多步接枝的连续操作,实现对其表面的有机化,探讨多步接枝改性无机粒子的机理以及相应接枝后粒子的微观结构以及在氰酸酯树脂(CE)中的分散性。

1 实验部分

1.1 原材料

钛酸四丁酯(TBT)、冰醋酸、三乙醇胺、二甲基亚砷、 α -甲基吡啶、甲苯、丙酮:分析纯,上海科密欧试剂有限公司;

无水乙醇:优级纯,上海科密欧试剂有限公司;

双酚 A 型 CE 单体:分析纯,白色晶体,熔点 74°C ,浙江正大化工集团;

甲基丙烯酸甲酯(MMA):优级纯,上海科密欧试剂有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,上海邦成化工有限公司;

硅烷偶联剂 SEA-171:自制;

环氧树脂:分析纯,上海邦成化工有限公司。

1.2 仪器及设备

比表面积及孔径测定仪:ASAP2010 型,美国 Micromeritics 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/max-A 型,日本理学株式会社;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB 250Xi 型,英国 Thermo Scientific 公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-2010 型,日本电子公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta-200 型,荷兰 FEI 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Bruker-Vector33 型,日本理学株式会社;

热重(TG)分析仪:SDT2960DTA-TGA 型,美国 TA 公司;

元素分析仪:EA111 型,美国伊诺斯公司;

超声清洗机:KS150-D 型,金坛市医疗仪器厂;

离心分离机:20-2 型,宁波科生仪器厂;

电热鼓风干燥箱:ZHB101-1 型,山东张店电热仪器厂;

真空干燥箱:DZF-6050 型,上海升科有限公司;

高温电阻管式炉:SK-9K 型,山东龙口实验电炉厂。

1.3 试样制备

(1) 锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子的制备。

取洗净干燥的两个烧杯,将溶剂无水乙醇、抑制剂冰醋酸依次倒入其中一个烧杯中(调节 $\text{pH}=3.5$),搅拌 45 min,缓慢滴入 TBT,配成溶液 A;另一个烧杯中依次加入无水乙醇、去离子水、三乙醇胺和少量醋酸溶液($\text{pH}=2.5$)配成 B 溶液,用超声波震荡 10 min(频率为 40 kHz),使溶液混合均匀。用滴定管缓慢将 B 溶液滴入 A 溶液中,边滴加边搅拌,滴加速度控制在 3 mL/min 。首先将 TBT 配制成 10% 的乙醇溶液,然后继续搅拌 2 h 后生成黄色 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 溶胶,将上述凝胶在 25°C 下进行陈化: $25^\circ\text{C}/6\text{ h}+100^\circ\text{C}/24\text{ h}$ 。置于真空干燥箱 85°C 干燥 2 h,研磨后,在 700°C 焙烧 2 h,得到锐钛矿型纳米 TiO_2 ,经再次研磨得初始 TiO_2 粒子(M 粒子)^[7]。

(2) 接枝改性。

先将 M 粒子置于烘箱中 120°C 条件下烘 4 h,待用。偶联剂 SEA-171 溶于丙酮中,逐滴加入乙酸,调节 pH 值。定量缓慢加入纳米 TiO_2 ,超声震荡 30 min。未反应的硅烷偶联剂和丙酮使用索氏提取器,反应 6 h,将其除尽。过滤得经 SEA-171 处理的 TiO_2 粒子,经真空干燥箱干燥,得 M1 粒子^[13]。

使用超声波将 M1 粒子、二甲基亚砷和 α -甲基吡啶置于三口瓶中震荡 5 min,定量加入 AIBN 和 MMA 单体于上述混合液中, 60°C 条件下搅拌 120 min,高速离心所得固体颗粒用乙醇多次洗涤,常温真空干燥,得表面乳液接枝 PMMA 的 TiO_2 粒子(记为 M2 粒子)^[14]。

(3) 复合材料制备。

将干燥后的 CE 置于烧杯中,于 80°C 以下油浴将其熔化,定量取 EP 和 M 系列粒子,缓慢升温至 90°C ,升温过程中,借助高速均质搅拌器,间断搅拌 1 min。将混合体系快速转入自制模具(80°C 预热),再在 90°C 的真空恒温干燥箱,抽真空,在 -0.085 MPa 下,模具内无气泡出现时停止抽真空。在真空恒温干燥箱中实现固化,程控升温程序: $90^\circ\text{C}/$

1 h+100℃ / 1 h+120℃ / 2 h+150℃ / 2 h+180℃ / 2 h+200℃ / 2 h+220℃ / 4 h 进行固化,即得 CE / M 系列粒子复合材料。

1.4 性能测试

XRD 测试条件: 功率 40 kV / 30 mA, 扫速 0.50°/min。

XRD 测试: 依照 JCPDS 卡 (21-1273, 21-1276) 记录条件, X 射线发生器功率 40 kV / 30 mA; 扫描速度 0.50°/min, CuK α , 波长 0.154 178 nm, 确立颗粒的晶体结构。制样后, 调节衍射仪增益使被测晶面衍射峰高度在记录范围得到最大值; 用多晶硅标准样品按样品同样条件测定其 (111) 晶面的衍射峰; 以多晶硅作为基准半峰宽, 通过测定样品晶面的衍射峰的半峰宽, 用谢乐公式计算平均晶粒。

比表面积测试: 采用全自动快速比表面积和孔径分布仪系统测定 TiO $_2$ 的比表面积, 采用 BET 方法计算。

粉体粒子观察: 将 M 系列粒子的乙醇溶液充分超声振荡, 制成悬浊液, 将悬浊液滴到覆盖非晶碳膜的铜网微栅上, 待自然干燥后用 TEM 观察; 或将悬浊液滴到铜柱上, 待自然干燥后表面喷金处理, 用 SEM 观察。

固态复合材料的 TEM 及 SEM 采用超薄切片机切片后测定。

FTIR 测试: 将粉体粒子用 KBr 压片后进行红外结构分析。

TG-DTG 测试: 将样品在 105℃ 条件下烘干 30 min 后, 称取样品质量为 (15.00 ± 0.05) mg, 在空气气氛, 气流速率为 60 mL/min 条件下, 分别以 5, 10, 20, 30, 40℃ / min 的升温速率将样品从 30℃ 加热到 350℃, 获得其分解的 TG 曲线。再由 TG 曲线得到热微商 (DTG) 曲线, DTG 曲线的峰顶温度为失重率最大时的温度, 表示分解速率达到最大时的温度。

XPS 测试条件: 非单色 Al(1486.6 eV) 为 X 射线源, 工作电压 13 kV, 阳极电流 18 mA。

2 结果与讨论

2.1 初始 TiO $_2$ 的表征

图 1 是经煅烧制得的 M 粒子的 XRD 图谱。与 TiO $_2$ 的 JCPDS 卡 (21-1273, 21-1276) 相比较可以发现, 锐钛矿型 TiO $_2$ 衍射特征峰 (晶面间距为 0.350 1, 0.189 3, 0.169 9, 0.165 5 nm) 非常明显, 衍射角 = 25.4°, 38.0°, 47.8°, 54.6° 处的衍射峰分别为

属于锐钛矿相 (101, 004, 200 和 211) 晶面的衍射峰, 而金红石型的峰 (3.246, 2.487 等) 则未出现^[7]。谱图与 JCPDS 卡谱图完全一致。所以, 实验制得的样品为锐钛矿型 TiO $_2$ 粒子。

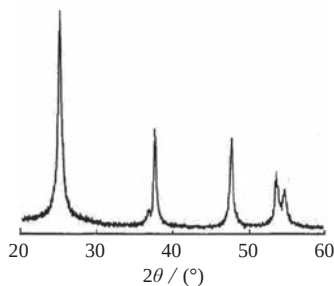
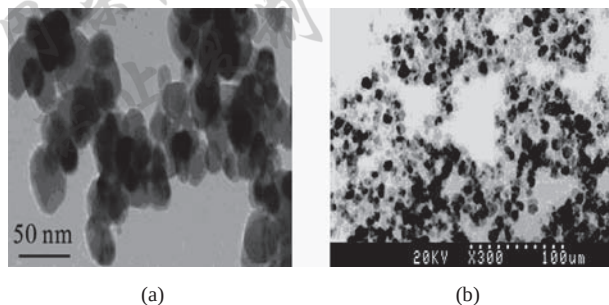


图 1 纳米 TiO $_2$ (锐钛矿型) 的 XRD 谱图

图 2 是制备的纳米 TiO $_2$ 粒子的 TEM 和 SEM 照片。从图 2 可以看出, 制备的纳米 TiO $_2$ 初级粒子分布均匀, 形状为比较规则的圆形, 粒径为 20 ~ 60 nm, 颗粒均匀, 存在弱的团聚现象。



a—TEM 照片; b—SEM 照片

图 2 TiO $_2$ 粒子的电镜照片

利用 BET 法^[7]测定初级纳米 TiO $_2$ 粒子的比表面积, 计算得平均粒径为 40 nm 左右。根据谢乐公式计算的 TiO $_2$ 粉体尺寸在 20 ~ 60 nm。两种方法计算所得粒子直径基本一致, 表明实验制得了粒径为 40 nm 左右的锐钛型纳米 TiO $_2$ 粒子。

2.2 M 系列粒子表征

(1) 表面吸附测定。

将 M, M1, M2 用丙酮冲洗, 除去物理吸附于粒子表面的偶联剂 SEA-171 及 MMA, 再以元素分析仪测定氮元素含量, 数据见表 1。

表 1 M 系列粒子的元素分析结果

测试方法	氮元素含量 / %	AIBN 含量 / (mmol · g ⁻¹)
M+AIBN(未经丙酮洗涤)	0.162 1	0.013
M+AIBN(丙酮洗涤 3 次)	0	0
M1(未经丙酮洗涤)	0.139 2	0.052
M1(丙酮洗涤 3 次)	0	0
M2(未经丙酮洗涤)	0.651 2	0.201 1
M2(丙酮洗涤 3 次)	0.599 2	0.149 7

由表 1 可看出,纳米 TiO₂ 未经 SEA-171 处理时, AIBN 不能锚固在粒子表面; 经过 SEA-171 处理尤其是加入 MMA 时, AIBN 能够锚固于纳米 TiO₂ 表面。其反应式见图 3。

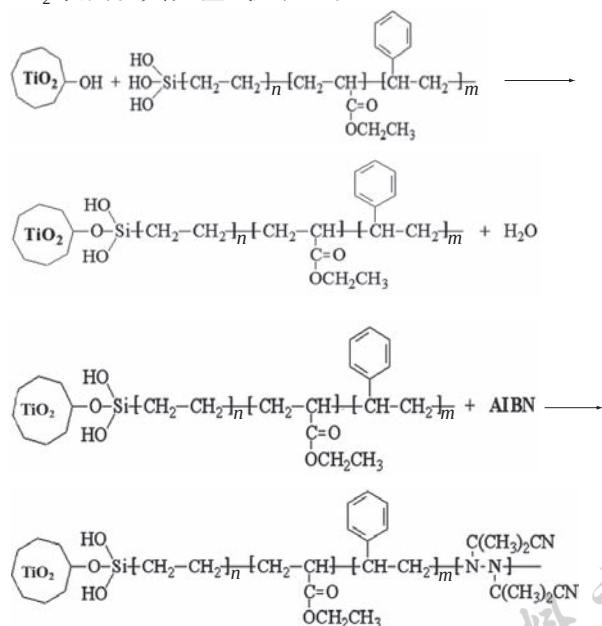


图 3 AIBN 锚固于纳米 TiO₂ 表面反应式

(2) FTIR 分析。

图 4 为 M 系列粒子和 PMMA 的 FTIR 谱图。Ti—O—Ti 的伸缩振动吸收峰位于 500 ~ 1000 cm⁻¹ 处, 500, 1630 cm⁻¹ 处为水的特征吸收峰, 1707 cm⁻¹ 处为 MMA 中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 同时 MMA 中—COOH 基团的—OH 伸缩振动吸收位于 3400 cm⁻¹ 附近弱而宽的吸收带内。经 SEA-171 处理的样品红外光谱显示, 在 1724 cm⁻¹ 处出现的吸收峰, 是由于双键与羰基共振时, 羰基向低频处移动所致, 同时证明了处理过程中 SEA-171 是以化学键的形式接枝到纳米 TiO₂ 粒子的表面。添加不同含量的 SEA-171 得到具有不同改性效果的纳米 TiO₂。c 曲线表明 PMMA 已经成功与 TiO₂ 表面的引发剂 AIBN 接枝, 实现了无机粒子的表面有机化。

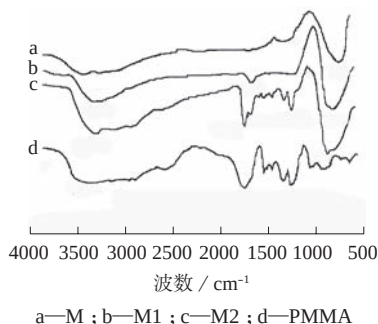


图 4 M 系列粒子及 PMMA 的 FTIR 谱图

通过 PMMA 的乳液接枝将无机粒子表面有机化, 利用 PMMA 的线性长链分子, 使得复合材料成型过程中, 两相的相容性增强, 相分离减弱, 保证复合材料保留树脂基体优异性能的前提下, 同时获得加入体的某些性能, 以弥补树脂基体自身的不足和缺点。

(3) TG 分析。

表 2 为 TG 测试 M 粒子的接枝率及热分解温度。从表 2 可知, M2 粒子的接枝率和接枝效率均高于 M1 粒子, 且 M2 粒子表面接枝分子分解温度低。原因是随 SEA-171 单体含量增加, M1 粒子表面活性点增多, 乳液接枝反应中, M1 粒子与 PMMA 和 AIBN 的接触点增加, 促进乳液接枝反应进行, 提高粒子接枝率和接枝效率。而单体数量的增加, 导致乳液接枝过程中必然造成更大的挥发, 导致单体转化率减小。TG 分析进一步证明通过锚固接枝和乳液接枝, 的确使 TiO₂ 粒子表面接枝上了 SEA-171 和 PMMA。由于 M2 粒子具有较高的接枝率和接枝效率, 表面被有机化的程度比 M1 粒子要高, 更有利于无机粒子在有机基体中的分散, 所以选择 M2 粒子来进一步制备不同粒子含量的复合材料, 来表征复合材料的综合性能。

表 2 多步改性纳米粒子经热重分析后计算得到的实验数据

样品	接枝率 ¹⁾ / %	接枝效率 ²⁾ / %	单体转化率 ³⁾ / %	分解温度 / °C
M1	11.7	14.2		162.4
M2	15.9	20.7	81.0	156.4
PMMA			96.7	178.6

注: 1) 接枝率 = 已接枝的聚合物质量 / 加入的无机粒子质量; 2) 接枝效率 = 已接枝化合物质量 / 加入的化合物总质量; 3) 单体转化率 = 化合物质量 / 单体质量。

(4) XPS 谱图。

图 5 为 M1 和 M2 粒子的 Ti2p 峰。根据图 5 中特征峰的相对峰强, 可以对纳米粒子表面所含元素实现半定量, M, M1 以及 M2 中各元素的比例见表 3。理论上, 由于大量不饱和 Ti—O 残键存在于未经处理的无机纳米粒子表面, 导致其表面欠缺

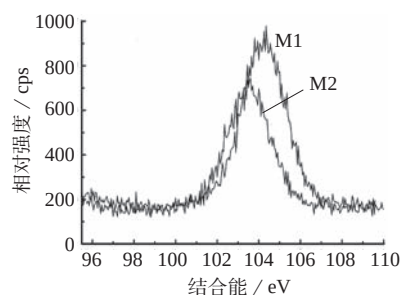


图 5 M1 和 M2 的 Ti2p 峰

表3 TiO₂及其接枝物的 Ti2p, C1s 和 O1s 峰的面积之比

项目	M	M1	M2
Ti : O : C	1.00 : 2.11 : 0.08	1.00 : 2.25 : 2.55	1.00 : 2.72 : 4.31

氧,使 Ti 与 O 原子数之比小于 2,而由实测数据可知,恰恰相反,粒子表面 Ti 与 O 原子数之比略大于 2(2.11 ~ 2.72)。另外,同时新出现了 C 原子,这也同步证明了有机相是以化学键的形式接枝于无机粒子表面,不是简单的物理吸附作用。

原因之一是纳米 TiO₂ 表面活性较强,易吸附水形成较强的氢键,即使经过干燥也难以除尽吸附水,增加含氧量。另一方面微量的碳化合物杂质附着在纳米 TiO₂ 表面,因此碳峰显现。与 M 粒子相比,由于 SEA-171 体系中含氧量高,其键合接枝于 TiO₂ 表面,从而使 M1 粒子的 O/Ti 比例增加,而且 SEA-171 单体中含 C 元素,从而使 C/Ti 大幅度增加。M2 粒子的 O/Ti 以及 C/Ti 之比与 M1 相比又有大幅度的提高,这进一步证明了通过乳液接枝的方法的确可以使纳米 TiO₂ 表面接枝上相当含量的 AIBN 或 PMMA。从图 5 还可以看出,与 M1 相比, M2 粒子的 Ti2p 峰向低结合能方向移动,且峰强度降低,接枝 PMMA 的羰基吸引 Ti 轨道上电子,使其向接枝 PMMA 转移所致。

图 6 为 M2 粒子表面的 C1s 峰及其拟合谱图。由图 6 可见,285.9 eV 处的峰是 C—C 键或 C—H 键中 C1s, C—OH 键中 C1 s 峰位于 288.9 eV 处, C=O 键中 C1 s 峰为 290.6 eV, O=C—O—羧基键中 C1 s 峰位于 288.6 eV 处,峰位与纯 PMMA 接近,验证了 PMMA 已通过乳液接枝实现了在无机纳米粒子表面的接枝。另外,曲线中未出现新的 C 元素电子结合能价态,进一步验证了 PMMA 与纳米粒子表面的残键仅通过 PMMA 的双键来键合。

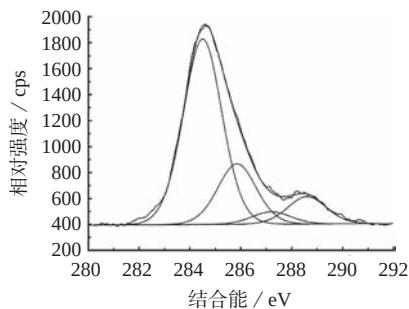


图6 M2 的 C1s 峰及其拟合谱图

(5) XRD 分析。

图 7 为 M1, M2 粒子的 XRD 图谱。M1, M2 粒子的衍射特征峰(晶面间距为 0.350 1, 0.189 3,

0.169 9, 0.165 5 nm) 非常明显,衍射角 = 25.4°, 38.0°, 47.8°, 54.6° 处的衍射峰分别为属于锐钛矿相 (101, 004, 200 和 211) 晶面的衍射峰,谱图与初始粒子谱图完全一致。所以,接枝后不仅成功实现了无机粒子的表面有机化,而且在接枝步骤中没有破坏原有无机粒子的晶型,保留了初始粒子的优良特性。

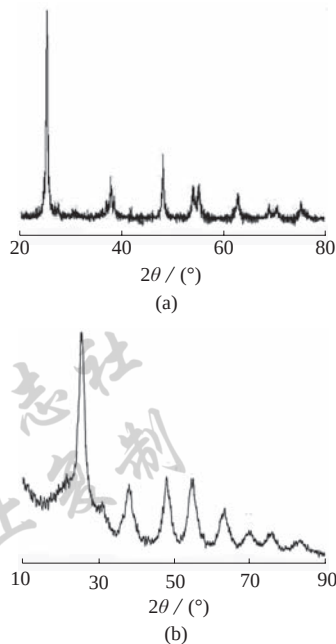
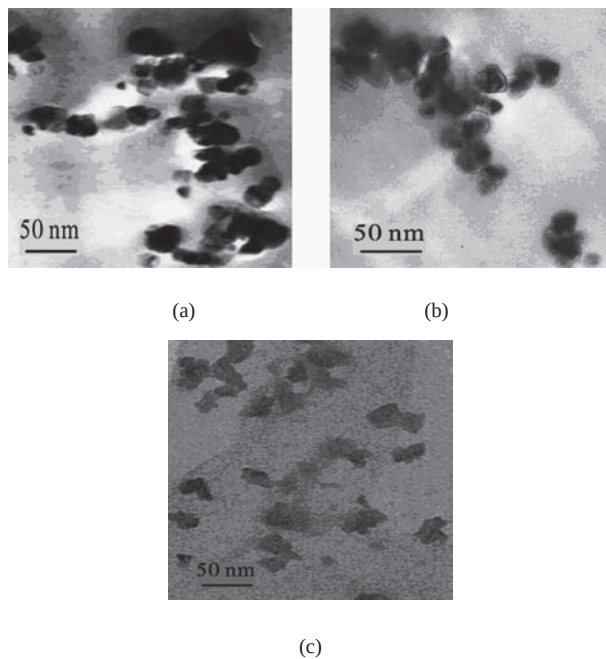


图7 M1 和 M2 粒子的 XRD 谱图

2.3 TiO₂ 在 CE 复合材料中的分散性及界面相容性

图 8 为 M 粒子及复合材料的 TEM 照片。



a—M1 粒子; b—M2 粒子; c—CE/M2 复合材料

图8 CE 复合材料的 TEM 照片

由图 8 可看出,对于锚固接枝 SEA-171 的 M1 粒子,纳米 TiO₂ 团聚现象比起初始粒子 M 有所减弱,无机相界面开始变得模糊,粒子表面锚固接枝了一层 SEA-171 大分子偶联剂,达到了预期试验设想。当 M1 粒子再经过 MMA 乳液接枝后,粒子的团聚相对于 M1 粒子又有所改善,可明显看出粒子表面有机壳层加厚,无机相界面更加模糊,均匀度比 M1 粒子要好。而对于 CE/M2 复合材料, M2 在 CE 基体中达到很好的分散效果,而且粒径更小。M2 粒子呈现出特殊的棒状结构,这是由于 PMMA 自身为线性链状分子, MMA 自身聚合时,线性分子链在 AIBN 自由基引发下分子链紧密地缠结在一起,形成良好的界面粘结,说明乳液接枝改性使无机相和有机基体间的界面相互作用加强,更有利于无机相在有机相中的分散。

动态力学分析能够通过测量复合材料的黏弹特征,从而反映出填料粒子与聚合物之间的相互作用。表 4 为复合材料的动态力学性能参数,相互作用程度用损耗模量曲线下的峰面积 SD 度量。由表 4 可看出, CE/M2 复合材料损耗模量曲线峰面积远大于 CE/M 和 CE/M1 复合材料,说明与 CE/M, CE/M1 复合材料相比, CE/M2 复合材料中无机相与有机相的相容性得到了很好改善,减小了相分离,更有利于无机相在有机基体中的分散。复合材料成型过程中,粒子通过接枝其上的聚合物分子链与基体 CE 相的分子链之间相互键合、相互缠结,增强了两者的相容性,这将对改善复合材料的力学性能起到极大的作用。需要说明的是,采用这种多步接枝改性技术虽然工艺较复杂,步骤较多,但是复合材料中剪切屈服网络印证了应力体积双逾渗机理,纳米粒子都通过接枝聚合物进而链接,其分散性不再增加,纳米粒子接枝体(由纳米 TiO₂、接枝聚合物和均聚物所组成的 M2 复合颗粒)能够形成逾渗结构,同时,在 CE 基体纳米粒子接枝体又能够形成内逾渗,形成的应力体积双逾渗结构能促使材料在受到外力作用时有效并分散地传递应力,从而使基体的综合性能得到大幅提高。

表 4 CE 及其复合材料的动态力学热分析表征参数

样品	$T_g / ^\circ\text{C}$	储能模量 / MPa	峰面积 (SD) / (MPa · min)
CE	255.62	1 829.56	216.82
CE/M	263.88	2 365.33	236.01
CE/M1	274.12	2 681.09	264.43
CE/M2	285.97	2 939.96	289.43

3 结论

(1) 将引发剂 AIBN 通过锚固接枝的方式固定于无机粒子 M 表面,一方面避免了直接加入引发剂时的局部过浓现象,防止了乳液接枝时 MMA 的暴聚现象产生。另一方面,少量 AIBN 锚固接枝于无机粒子表面后部分实现了无机粒子的表面有机化。

(2) 通过 MMA 在 M1 粒子表面的乳液接枝,完善了 M1 粒子表面的有机壳层,在其表面形成链状的 PMMA 分子链,最终实现了无机粒子表面的有机化,在和 CE 基体形成复合材料时,使已经接枝于无机相表面的 PMMA 链状分子与 CE 键合,缠结方式形成网络结构,增强 TiO₂ 在 CE 中的分散性,改善 TiO₂ 和 CE 基体间界面间的相容性,加强界面作用,有望显著提高复合材料的综合性能。

参考文献

- [1] 张玉龙. 纳米复合材料手册 [M]. 北京: 中国石化出版社:2005.
Zhang Yulong. Handbook of nano composite materials[M]. Beijing:China Petrochemical Industry Press:2005.
- [2] Park J T, Koh J H. Surface-initiated atom transfer radical polymerization from TiO₂ nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2009, 255:373-374.
- [3] 康美荣. TiO₂ / 石墨烯磁性复合材料的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
Kang Meirong. Study on preparation and properties of graphene TiO₂ / magnetic composites[D]. Harbin :Harbin Institute of Technology, 2011.
- [4] 王国宏. 多孔二氧化钛光催化材料的水热制备 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
Wang Guohong. Hydrothermal preparation of porous TiO₂ photocatalytic materials[D]. Wuhan :Wuhan University of Technology, 2008.
- [5] 付乌有, 杨海滨, 刘冰冰, 等. 锐钛矿型 TiO₂ / MnFe₂O₄ 核壳结构复合纳米颗粒的制备及其光催化特性 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(3):136-140.
Fu Wuyou, Yang Haibin, Liu Binbin, et al. Preparation and photocatalytic property of anatase TiO₂ / MnFe₂O₄ core-shell structure nanoparticles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3):136-140.
- [6] 夏恒侠. VO₂ / TiO₂ 复合功能材料的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
Xia Hengxia. Study on preparation and properties of VO₂ / TiO₂ composite functional materials[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [7] 翟庆洲. 纳米技术 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2005.
Zhai Qingzhou. Nanotechnology[M]. Beijing:Weapon Industry Press, 2005.

- [8] Zou Jiangpeng, Jiang Long. Studies on UV-stability of poly(MMA-co-M12-co-BPMA) / TiO_2 composite particles prepared by ultrasonically initiated emulsion polymerization[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(8):598-605.
- [9] 田晓霞,裴志斌,屈绍波,等. 溶胶-凝胶法制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合薄膜及其磁性能研究[J]. *空军工程大学学报:自然科学版*, 2008, 9(3):87-90.
- Tian Xiaoxia, Pei Zhibin, Qu Shaobo et al. Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nano-composites thinfilms by sol-gel method and study of magnetic properties [J]. *Journal of Airforce Engineering University: Natural Science Edition*, 2008, 9(3):87-90.
- [10] 谢英娜,安胜利,袁春华. La^{3+} - Pr^{3+} 共掺杂纳米 TiO_2 粉体的光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(6):97-101.
- Xie Yingna, An Shengli, Yuan Chunhua. Influence La^{3+} and Pr^{3+} co-doped on photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles[J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 2012, 29(6):97-101.
- [11] 王君龙,梁国正,祝保林. 溶胶-凝胶法制备纳米 SiO_2/CE 复合材料的研究[J]. *航空材料学报*, 2007, 21(1):61-64.
- Wang Junlong, Liang Guozheng, Zhu Baolin. Nano- $\text{SiO}_2/\text{BADCy}$ composites prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2007, 21(1):61-64.
- [12] 张文根,张学英,祝保林. 偶联剂表面处理纳米 SiC 改性氰酸酯树脂的耐热性研究[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(6):21-24.
- Zhang Wengen, Zhang Xueying, Zhu Baolin. Study on heat resistance of CE modified by nano- SiC treated with coupling agents[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(6):21-24.
- [13] 祝保林. 偶联剂表面处理对纳米 $\text{SiO}_2/\text{氰酸酯树脂}$ 复合材料力学性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2009, 33(2):78-82.
- Zhu Baolin. Effect of coupling agent treatment on mechanical properties of SiO_2/CE resin composites[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2009, 33(2):78-82.
- [14] 戚栋明,包永忠,黄志明,等. 纳米 SiO_2 粒子锚固偶氮引发剂及接枝聚甲基丙烯酸甲酯[J]. *高分子学报*, 2004(3):415-418.
- Qi Dongming, Bao Yongzhong, Huang Zhiming, et al. Anchoring of azo initiator and grafting of poly(methyl methacrylate) onto nanometer silica[J]. *Acta Polymerica Science*, 2004(3):415-418.

多尼尔将于 CHINAPLAS 2015 展示单、双向拉伸薄膜生产线

薄膜生产线领先制造商多尼尔公司将于 CHINAPLAS 2015 展示其单、双向拉伸薄膜生产线。据称,在多尼尔生产线上,可采用多种材料来生产薄膜,如 PET, PP, PVC, PEN, PA, PS 或 TAC。

使用多尼尔的机械和设备,能够根据薄膜的用途生产出所需厚度范围的薄膜:针对聚酯电容器薄膜,多尼尔提供能生产最终厚度低至 $1\ \mu\text{m}$ 、切边后宽度为 5.5 m 膜宽的设备;针对厚膜的应用,多尼尔能提供生产最大薄膜厚度为 $400\ \mu\text{m}$ 、最大宽度为 7 m 薄膜的生产线;针对包装薄膜的生产,多尼尔能够提供厚度范围为 $8\sim 125\ \mu\text{m}$ 、切边后宽度为 8700 mm,最高速度为 500 m/min 的薄膜生产线。

此外,为满足聚丙烯的应用,多尼尔设计出厚度为 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 、切边后宽度为 8700 mm,生产速度为 500 m/min 的薄膜生产线。针对聚酯薄膜的生产,多尼尔提供配备挤出机的生产线。多尼尔生产线也能接入从聚合设备上直接输出的熔体。

(雅式橡塑网)

拜耳材料科技推出 PC 混合物助力可穿戴医疗设备

拜耳材料科技(BMS)在近期的阿纳海姆 2015 年美国西部医疗器械展览会上推出了一款聚碳酸酯(PC)混合物——Makroblend M525,满足可穿戴生命体征检测仪、药物传输装置以及相关产品的特殊需求。据部分分析师表示,在接下来五年内可穿戴医疗设备市场复合年增长率将逾 17%。到 2019 年市值将达 83 亿美元。

BMS 医学和消费品市场领导 Bruce Fine 解释:“可穿戴物并不进入身体,因此对这些材料的生物相容性要求有限。这些应用中真正有影响的还是对身体乳液的耐化学性,例

如防晒霜等。” Makroblend M525 PC 就有这种特性并分别通过了细胞毒性、刺激性和致敏作用的 ISO 10993-5 及 ISO 10993-10 认证。

此外, Makroblend M525 可以被制成多种颜色以满足可穿戴设备的多色调要求。

(环聚网)

全球色母粒市场复合年增长率将达 7.1%

据市场调研公司 Marketsand Markets 报告,2014~2019 年期间,全球色母粒市场复合年增长率预计将达 7.1%,至 2019 年市值有望升至 121 亿美元。包装领域对色母粒的需求复合年增长率将达 7.5%,在整体色母粒市场中占据重要位置。汽车领域对色母粒的需求复合年增长率更高,将达 8.5%。

区域市场方面,亚太和南美在全球市场中处于领先地位。亚太地区对色母粒需求的增长主要源自当地塑料加工商对精细原材料和产品需求的持续攀升。鉴于当地良好的发展前景,一些公司计划利用亚洲地区的低成本结构及对塑料和包装的需求空间,在当地进行市场扩张。

包装代表着色母粒最大的终端应用市场。越来越多消费品制造商开始寻求既可以降低生产成本,又可以确保有效储存和运输的包装材料。因此,市场对于功能性和美学性兼具的高性能色母粒的需求预计将会增长。

随着投资的加大以及新技术的落实,新型高质量产品得以实现生产,这将推动色母粒行业的发展。投身色母粒市场的公司均非常注重新产品的研究和开发。

色母粒是把颜料超常量均匀载附于树脂中而制得的聚合物的复合物。色母粒主要组成为着色剂、载体、分散剂三部分。色母粒着色是现今普遍采用的塑料着色法。

(中塑在线)