

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.025

纳米 TiO₂ 包覆改性研究及其对 PVC 性能影响^{*}

王冲¹, 南辉², 王刚¹, 苏晓峰³, 韩荣荣², 林红⁴(1. 青海大学化工学院, 西宁 810016; 2. 青海大学机械工程学院, 西宁 810016;
3. 青海盐湖工业股份有限公司化工分公司, 西宁 810016; 4. 清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:利用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米 TiO₂ 进行改性, 探讨了改性工艺, 通过正交试验得出改性的最佳工艺条件: 分散液 pH=7.5, 偶联剂加入量为 7 mL, 超声时间 40 min, 沉降实验和粒度分析结果表明, 改性纳米 TiO₂ 表面亲油性显著提高, 粒子间的团聚也得到改善。将改性及未改性纳米 TiO₂ 加入 PVC 基体中, 制得 PVC/纳米 TiO₂ 复合材料, 并对其紫外屏蔽性能测试和拉力测试。结果表明, 添加改性纳米 TiO₂ 的 PVC 复合材料紫外屏蔽性能和力学性能均显著高于添加未改性纳米 TiO₂ 的材料, 且当改性纳米 TiO₂ 质量分数为 3% 时, PVC/改性纳米 TiO₂ 材料的紫外屏蔽性能和力学性能最佳。

关键词: 纳米 TiO₂; 改性; 硅烷偶联剂; PVC 复合材料

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0108-04

Modification Research of Nanometer TiO₂ Coating and Its Effect on Properties of PVC

Wang Chong¹, Nan Hui², Wang Gang¹, Su Xiaofeng³, Han Rongrong², Lin Hong⁴

(1. Institute of Chemical Industry, Qinghai University, Xining 810016, China; 2. Institute of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China; 3. Qinghai Salt Lake Industry Co., Ltd. Chemical Branch, Xining 810016, China; 4. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The silane coupling agent KH-570 modification process of nanometer TiO₂ was discussed. The optimum technological conditions for modification obtained by orthogonal experiment is: pH value of dispersion=7.5, the volume of coupling agent for 7 mL, ultrasonic time 40 min. Sedimentation experiment and granularity analysis results show that the nanometer TiO₂ oil-wet performance and agglomeration of particles are significantly improved under the condition of the modification. Modified and unmodified nanometer TiO₂ were put into PVC matrix to make PVC/nano TiO₂ composite and the ultraviolet shielding performance tests and tensile tests were carried out. The results show that the material UV shielding performance and mechanical properties of adding modified nanometer TiO₂ composites are significantly higher than that of adding unmodified nano TiO₂. When the adding quantity of modified TiO₂ particle is 3%, the UV shielding and mechanical properties of PVC/nano TiO₂ composite are optimum.

Keywords: nano TiO₂; modification; silane coupling agent; PVC composite

金红石型纳米 TiO₂ 因其无毒、热稳定性好且紫外屏蔽性能优良的特点, 成为目前应用最广泛的紫外屏蔽剂之一^[1-2], 其紫外性能的好坏主要受自身结构的影响。首先, 纳米材料的表面效应会造成纳米微粒表面原子的畸形, 从而引起表面电子自构象和电子能谱的变化, 产生新的光学性能, 同时由于纳米粉体的量子尺寸效应, 使其产生光吸收带“蓝移现象”和对波长吸收的“宽化现象”, 显著增强其对紫外光的吸收效果, 保证了紫外屏蔽效果; 另外, 纳米 TiO₂ 具有结晶性化合物的电子结构, 由充满电子的价电子带和没有电子的空轨道形成的传导带构成, 价带和导带间的能级差称为“禁带宽度”, 当固体受光照射, 仅有比禁带宽度能量大的能够被吸收^[3-6]。

将其作为紫外屏蔽剂加入聚氯乙烯(PVC)基体中, 纳米 TiO₂ 会吸收和散射阳光中的紫外线, 降低 PVC 基体的紫外线吸收能量, 从而有效降低 PVC 吸收紫外线发生的链式脱 HCl 反应, 延缓材料老化^[7-8]。但是由于纳米粒子表面活性较高, 添加到有机物中极易发生团聚, 影响其在基体中性能的发挥。笔者采用硅烷偶联剂对纳米 TiO₂ 表面进行改性, 得到 KH-570 改性纳米 TiO₂ 的最佳改性条件, 并将制备

^{*} 青海大学中青年科研基金项目(2013-QGY-8), 青海省昆仑学者项目资助, 青海省盐湖资源综合利用重点实验室开放基金项目(Q-SYS-2014-KF-01)

联系人: 王刚, 教授, 主要从事化工新材料方面的研究

收稿日期: 2014-10-27

的改性纳米 TiO₂ 用作 PVC 的紫外屏蔽改性剂,从而制得 PVC / 纳米 TiO₂ 复合薄膜,研究改性粒子对 PVC 材料老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

金红石型纳米 TiO₂ 粉体: 粒径为 25 nm, 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司;

硅烷类偶联剂 [3-(异丁烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷]: KH-570, 分析纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司;

乙酸: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所;

三乙醇胺: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所;

环己酮: 分析纯, 天津永大化工股份有限公司;

PVC: SG-5, 青海省盐湖工业股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

超声波清洗器: KH-50A 型, 昆山禾创超声仪器有限公司;

高剪切分散乳化机: FM200 型, 上海弗鲁克设备有限公司;

紫外可见分光光度计: UV-3 型, 上海美谱达仪器有限公司;

激光粒度分析仪: WJL 型, 上海仪电物理光学仪器有限公司;

拉力测试仪器: 自制。

1.3 试样制备

(1) 改性纳米 TiO₂ 粉体的制备。

将 2 g TiO₂ 粉末分散到 34 mL 无水乙醇中, 磁力搅拌 2 h 后, 加入水解后的硅烷偶联剂 KH-570 一定量, 在高剪切乳化机下分散 20 min, 调节浆液 pH 值, 得到的反应液在 60℃ 下水浴, 反应 2 h 后超声分散一段时间, 离心分离, 倒去上清液, 用无水乙醇反复清洗 3 次, 离心、干燥, 得到改性的 TiO₂ 粉体。

(2) PVC 膜材料的制备。

称取 1 g PVC 粉末, 磁力搅拌下充分溶解于 10 mL 环己酮中, 将改性前后的纳米 TiO₂ 粒子按一定质量比加入其中, 磁力搅拌混合均匀, 得到的悬浮液超声 20 ~ 30 min, 之后用玻璃棒在干净的玻璃板上刮膜, 空气中放置 16 h, 成膜后取下, 干燥, 得到 PVC / TiO₂ 薄膜。纯 PVC 薄膜除不添加纳米 TiO₂ 粒子以外, 制备方法同上。纯 PVC 薄膜标记为 1[#];

添加未改性 TiO₂ 质量分数为 3% 的 PVC 薄膜标记为 2[#]; 添加 1%, 2%, 3%, 5%, 7% 改性纳米 TiO₂ 的 PVC 薄膜分别标记为 3[#], 4[#], 5[#], 6[#], 7[#]。

1.4 性能测试

沉降实验测试: 取 0.1 g 纳米 TiO₂ 粉体倒入 6 mL 去离子水中, 振荡量筒将粉体均匀分散于水中, 静置一段时间, 比较量筒中纳米粒子沉降量大小, 以沉降高度 (%) 表示沉降后粒子层的高度 / 液面总高度。

老化测试: 在紫外灯 (30 W) 下对材料进行紫外加速老化, 研究材料老化性能。

力学测试: 用拉力测试仪器测试材料拉伸断裂前能承受的最大拉力。

1.5 正交试验设计

笔者探讨分散液 pH 值 (A)、偶联剂加入量 (B) 和超声时间 (C) 三项工艺参数对硅烷偶联剂 KH-570 包覆改性纳米 TiO₂ 工艺的影响。采用三因素三水平正交试验研究改性工艺, 选取的因素水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平

水平	因素		
	A	B / mL	C / min
1	4.5	7	40
2	6	10	60
3	7.5	13	80

2 结果与分析

2.1 正交试验结果分析

表 2 为正交试验结果。表 3 为极差分析结果。

表 2 正交试验结果

实验序号	因素			沉降高度 / %
	A	B	C	
1	1	1	1	46.67
2	1	2	2	40.00
3	1	3	3	16.67
4	2	1	3	80.00
5	2	2	1	76.67
6	2	3	2	60.00
7	3	1	2	83.33
8	3	2	3	90.00
9	3	3	1	86.67

表 3 极差分析结果

因素	K ₁	K ₂	K ₃	R
A	34.45	72.22	86.67	52.22
B	70.00	68.89	54.45	15.55
C	70.00	61.11	62.22	8.89

注: K_i 表示任意列上水平号为 i 时所对应的试验结果之和, 表示该因素的水平对结果的影响, R 表示极差。

由表 2、表 3 可以看出, 分散液最佳 pH 值为

7.5,此时纳米粒子表面亲油性能最佳,这是由于这样的环境有利于偶联剂充分水解与纳米粒子相互作用,得到的改性粒子更多,而接枝偶联剂 KH-570 的纳米粒子界面张力较大,因此更不易被水浸润,粒子在水中的沉降速度降低。随着偶联剂添加量的增加,沉降速度逐渐提高,这是由于添加量为 7 mL 时偶联剂已经能够与纳米粒子表面的羟基作用充分,若继续增加偶联剂的量,则多余的偶联剂容易进攻与纳米 TiO_2 接枝的偶联剂分子,引起粉体形成絮凝,加快粒子沉降。超声处理时间对纳米粒子改性效果影响不大,当超声时间为 40 min 时,超声作用引发的短时间内气泡形成、振荡、生长、收缩乃至崩溃产生的高能已经能够将纳米粒子充分分散,达到提高与偶联剂分子相接触的羟基表面面积的目的,因此继续增加超声时间改性效果变化不大。表中 $R_A > R_B > R_C$,说明三个因素中,对改性效果影响最显著的是分散液的 pH 值,而超声时间对改性效果的影响最小。综上所述,硅烷偶联剂改性纳米 TiO_2 的最佳工艺条件为:分散液 pH=7.5,偶联剂加入量为 7 mL,超声时间为 40 min。

2.2 粒度分析

对改性前后粒子进行粒度分析,其结果见图 1。由图 1 可以看出,改性前纳米粒子粒径主要集中于 0.1 ~ 1.1 μm ,粒径分布较广且尺寸较大,而改性后的纳米粒子粒径主要分布在 0.07 ~ 0.3 μm ,粒径分布较集中且分散尺寸大大降低,说明改性后纳米粒子的自身团聚显著降低。这主要是由于偶联剂通过化学作用与纳米粒子表面的羟基相互作用接枝包覆在一起,降低了纳米粒子的表面能而形成热力学相对稳定的表面,同时偶联剂的加入也一定程度上降低了纳米粒子自由运动引起的碰撞,因此粒子间的团聚得以显著降低,纳米粒子的粒径也相应降低。

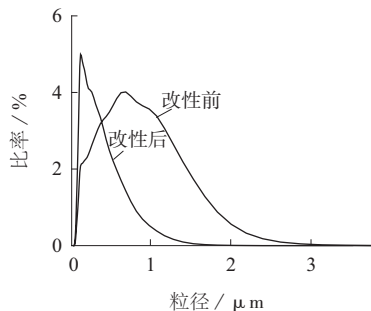


图1 纳米 TiO_2 的粒径分布

2.3 纳米粒子对 PVC 性能的影响

(1) 紫外屏蔽性能。

纳米 TiO_2 具有优异的紫外屏蔽性能,将其添加到 PVC 材料中,可以通过自身吸收和散射紫外线的作用,降低到达 PVC 基体的紫外辐射能量,从而提高材料的紫外屏蔽性能,降低材料老化程度。

图 2 为不同含量 TiO_2 的 PVC 材料的紫外-可见吸收曲线。从图 2 可以看出,纯 PVC 的紫外吸收效果很差,但是添加纳米 TiO_2 后材料的紫外透过率显著降低。这主要是由于一方面白色纳米 TiO_2 的添加降低了材料的透明性;另一方面分散于 PVC 基体当中的纳米 TiO_2 ,能够有效吸收和散射紫外线,从而降低紫外线对材料的伤害。二者共同作用,使得材料紫外光透过率随着纳米 TiO_2 添加含量的增加而显著降低。当纳米 TiO_2 的添加含量相同(质量分数 3%)时,添加改性纳米 TiO_2 的 PVC 材料紫外透过率更低,说明改性纳米 TiO_2 在材料中吸收和散射紫外线的能力更强,这是由于改性纳米 TiO_2 自身团聚的降低,使得基体中分散粒子的尺寸降低,能够吸收和散射紫外线的有效粒子更多,加之表面接枝包覆硅烷偶联剂的纳米粒子使得纳米粒子与基体之间界面模糊,使二者更易粘结紧密,纳米粒子在基体中分散更均匀,使纳米粒子的性能得到充分发挥。

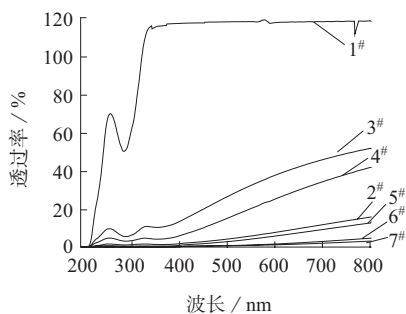


图2 不同含量纳米 TiO_2 的 PVC 材料紫外透过率图

将制得的不同含量 TiO_2 的 PVC 材料在紫外灯下加速老化 120 h,结果如图 3 所示。

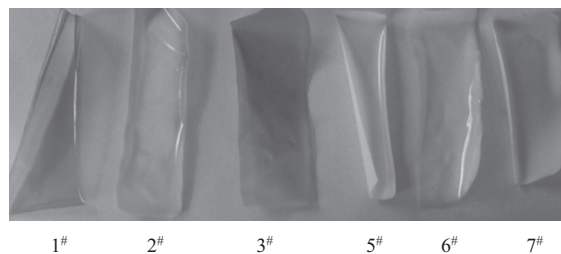


图3 紫外灯下加速老化后的 PVC 材料

由图 3 可以看出,材料的老化程度随着 TiO_2 含量的增加呈先降低后升高的趋势,这与材料紫外透过率的结果有所差异,说明紫外透过率越低并不代

表紫外屏蔽性能更好,这主要受粒子在基体中分散情况好坏决定。过多纳米粒子集中于基体当中虽然能够降低材料的紫外透过率,但是纳米粒子更容易相互作用聚集,容易造成材料内部不均匀,产生缺陷,使基体反而更易受光作用加剧老化。因此结合图 1 和图 2 可以得出,纳米 TiO₂ 的最佳添加量为 3%,此时改性 PVC 的紫外屏蔽性能最佳。

(2) 力学性能。

对上述材料进行拉力测试,测试结果见表 4。从表 4 可以看出,纳米 TiO₂ 粒子的添加有利于提高材料的力学性能,这是由于纳米粒子在基体当中充当应力集中体,易激发周围基体产生银纹,并阻止银纹发展,促使基体产生屈服,吸收大量能量从而提高材料力学性能;而随着纳米粒子粒径变小,粒子与基体粘结更紧密,粒子吸收能量的能力也越大。但纳米 TiO₂ 粒子含量过高时,材料中纳米粒子过于接近,形成的银纹或引发的屈服过大,使得材料更易断裂,力学性能反而降低。从表 4 可以看出,随着纳米 TiO₂ 粒子含量的增加,材料力学性能呈先升高后降低的趋势,可以得出力学性能最佳时,纳米 TiO₂ 粒子添加量为 3%。

表 4 不同含量纳米 TiO₂ 改性 PVC 材料的最大拉力

试样编号	最大拉力 /N
1 [#]	67.454
2 [#]	93.874
3 [#]	69.141
5 [#]	129.288
6 [#]	107.927
7 [#]	65.768

3 结论

(1) KH-570 硅烷偶联剂改性纳米 TiO₂ 的最佳工艺条件为: pH=7.5,偶联剂用量为 7 mL,超声时间 40 min。沉降实验和粒径分析结果显示,改性后的纳米粒子表面亲油性能显著提高,同时粒子间团聚大大降低。

(2) 通过对材料进行紫外加速老化实验和力学性能测试,得出添加纳米 TiO₂ 有利于提高基体的紫外屏蔽性能和力学性能,而其性能的好坏取决于粒子在基体中的分散情况: 粒子在基体中分散尺寸越

小、分散越均匀,材料性能越好。结果显示,当添加 3% 的改性纳米 TiO₂ 粒子时, PVC / 改性纳米 TiO₂ 材料性能最佳。

参考文献

- [1] Shen Yangfang, Xiong Tianying, Du Hao, et al. Phosphorous, nitrogen, and molybdenum ternary co-doped TiO₂: preparation and photocatalytic activities under visible light[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009, 50: 98-102.
- [2] 刘俊美, 邓桦, 顾欣. 纳米 TiO₂ 对棉织物抗紫外整理的研究 [J]. 山东纺织科技, 2012, 54(3): 53-56.
Liu Junmei, Deng hua, Gu xin. Study on UV resistant finishing of cotton fabrics by nano-titanium dioxide[J]. Shandong Spinning Science and Technology, 2012, 54(3): 53-56.
- [3] 倪焕春, 刘娅. 改性 TiO₂ 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): 1 404-1 407.
Ni Huanchun, Liu Ya. Influence of TiO₂ composite nanoparticles on the anti-ultraviolet ability and crystallization of PP[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(10): 1 404-1 407.
- [4] Buddee S, Wongnawa S, Sriprang P, et al. Curcumin-sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation of dyes under visible light[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16: 2 336.
- [5] 郭刚, 汪斌华, 黄婉霞, 等. 纳米 TiO₂ 的紫外光学特性及在粉末涂料抗老化改性中的应用 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2004, 36(5): 53-56.
Guo Gang, Wang Binhua, Huang Wanxia, et al. Study on optical properties and application in power coating ultraviolet ray resistance of nano-TiO₂[J]. Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition), 2004, 36(5): 53-56.
- [6] 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 Zhifeng. Preparation and properties research on nano TiO₂ and its composite[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2010.
- [7] 皮红, 陈深情, 郭少云. 强紫外光作用下 PVC / 增韧剂体系结构与性能的演变 [J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(5): 1 029-1 033.
Pi Hong, Chen Shenqing, Guo Shaoyun. Microstructure and properties development of impact-modified PVC during photoageing[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(5): 1 029-1 033.
- [8] 范红青, 谢小林, 权红英, 等. 纳米氧化钛改性聚苯乙烯耐紫外光老化性能的研究 [J]. 江西化工, 2010, 26(1): 69-72.
Fan Hongqing, Xie Xiaolin, Quan Hongying, et al. The research of nano-titanium dioxide modifying PS anti-UV-aging properties[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2010, 26(1): 69-72.

2014 年 1~11 月我国塑料制品产量 较上年同期增长 7.4%

据中国统计局最新统计, 2014 年 1~11 月份, 我国塑料制品累计总产量为 6 670.5 万 t, 较 2013 年同期 (6 210.9 万 t) 增长 7.4%。11 月份, 我国塑料制品总产量为 682.4 万 t, 较

2013 年同期 (645.6 万 t) 增加 5.7%。

2014 年 11 月份, 塑料薄膜总量为 117.4 万 t, 农用薄膜总量为 22.8 万 t, 泡沫塑料总量为 18.0 万 t, 塑料人造革、合成革总量为 35.3 万 t, 日用塑料制品总量为 56.9 万 t。

(中塑在线)