复合材料学报 第20卷 第5期 10月 2003年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 5 October 2003

文章编号: 1000-3851(2003)05-0088-07

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

童玉清[2], 田 明[1], 徐瑞芬[1], 胡伟康[1], 于 亮[1], 张立群[1]

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029;
2. 深圳职业技术学院 先进制造技术与工程系, 深圳 518055)

摘 要: 基于一种新型的纳米二氧化钛(TiO_2)粉体, 利用熔体共混方式制备了纳米 TiO_2/聚丙烯(PP)复合材料, 研究了复合材料的相分散结构、结晶特性、力学性能、杀菌性能和流动性能。结果发现: 新型纳米 TiO_2 在聚丙烯中有较好的分散度, 绝大多数纳米 TiO_2 在聚丙烯中的聚集体尺寸接近于 100 纳米; 新型纳米 TiO_2 对聚丙烯有一定的结晶成核作用, 但并不能提高结晶度; 复合材料的力学性能随纳米 TiO_2 含量的增加呈现出拉伸强度下降, 伸长率降低, 模量和冲击强度上升的趋势。2% 纳米 TiO_2 含量的聚丙烯复合材料的综合物理机械性能较好。新型纳米 TiO_2 填充到 PP 中可以起到良好的抗菌杀菌作用, 但也在一定程度上使聚丙烯发生氧化降解, 进而导致纳米 TiO_2/聚丙烯复合材料的流动性略优于纯聚丙烯。

关键词: 纳米二氧化钛; 细菌; 聚丙烯; 复合材料; 结晶

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

THE NOVEL HIGH-ANTIMICROBIAL NANO-TiO_2/PP COMPOSITES AND ITS STRUCTURE AND PROPERTIES

TONG Yuqing[2], TIAN Ming[1], XU Ruifen[1], HU Weikang[1], YU Liang[1], ZHANG Liqun[1]

(1. Beijing Key Laboratory on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Department of Advanced Manufacture Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Based on a novel nano-TiO_2 powder, Polypropylene/TiO_2 composites was made by direct melt blending. The morphology, crystallization, mechanical properties, antimicrobial properties, rheological properties of the new composites were investigated. The results showed that the novel TiO_2 nano-powder dispersed well in PP matrix; the sizes of most agglomerates nearly reached 100 nm; TiO_2 nano-powder could induce crystallization of PP, however, the crystallinity of PP decreased some; tensile strength and elongation of composites declined while modulus and impact strength of composites rose with the loading of nano-powder; nano-TiO_2/PP composites with 2% loading of powder demonstrated an overall excellent mechanical properties. The novel composites have high antimicrobial properties, better flow ability than PP due to degradation of PP caused by the oxidation effect of nano-TiO_2.

Key words: nano-titania; antimicrobial; polypropylene; composites; crystallization

纳米 TiO_2 同一般的微米 TiO_2 相比, 粒径小, 透光性好, 容易产生光催化氧化效应而具备杀菌效能[1~4]。纳米 TiO_2 粒子在吸收光能后会生成电子-空穴对, 其会迅速迁移到纳米粒子表面, 与表面附近的水和氧气等分子发生反应, 生成化学活泼性很强的氢氧自由基和超氧化物阴离子自由基。这两种自

收稿日期: 2002-10-18; 收修改稿日期: 2002-12-09
基金项目: 北京市科技新星计划 H010410010112; 北京市自然科学基金重点基金项目 B2031001; 国家自然科学基金课题 50173003
作者介绍: 童玉清, 女, 在职博士, 副教授, 主要研究聚合物基多组分复合物的混合原理、分散原理及相关技术。
通讯作者: 张立群, E-mail: zhangliqunghp@yahoo.com

由基会攻击细菌细胞中的有机物,使其降解,以此杀灭细菌。

绝大多数纳米 TiO_2 必须在紫外光照射条件下才能激发电子产生电子-空穴对,起到抗菌、分解有机污染物的作用。本文作者采用的纳米 TiO_2 有两个特点[5],一是其内在结构为锐钛矿型晶型为主的混合晶型,因而比金红石型和锐钛矿型纳米 TiO_2 有更强的光催化作用,更有利于发挥其抗菌、降解有机污染物的功能。二是其表面经过了独特的有机修饰,这种表面处理可改善纳米 TiO_2 粒子的分散,从而降低了纳米 TiO_2 电子跃迁的禁带宽度,增强它的光催化作用。以上两种作用使此新型纳米二氧化钛在自然光源的作用下,就可激发电子-空穴对,这就克服了传统纳米 TiO_2 粉体应用的局限,大大拓宽了应用领域。对粉体的研究表明:它还具有抗菌广谱、长效、安全、无污染、实施方便的特点。因此,这种新型的纳米 TiO_2 具有非常广阔的应用前景。

将具有杀菌功能的粉体材料与塑料复合在一起,制备出家用电器、公共场所内塑料制件、交通工具内塑料制件等需要的与细菌和人体接触频率相当高的塑料材料,的确是令人很感兴趣的课题。

本文作者基于这一新型的纳米 TiO_2,重点研究了其与聚丙烯的复合材料的制备、分散结构、力学性能和杀菌性能等,目的是开发一种能广泛用于塑料制品的可抗菌、杀菌塑料材料。

1 实 验

1.1 主要原材料

聚丙烯(PP),牌号 S1300,北京燕山石化股份有限公司;

新型纳米 TiO_2(已经表面处理),北京化工大学精细化工厂生产。

1.2 试样制备

为了获得具有更高粉体分散度的复合材料,将已经表面处理的纳米 TiO_2 粉体与聚合物及助剂先进行预混合,并加入到双螺杆挤出机中进行熔融混合、造粒,制得含 20 %纳米 TiO_2 的 PP 母料。PP/TiO_2 母料配方:PP 6.4 kg, TiO_2 2 kg,分散助剂 1.6 kg。

将含 20 %纳米 TiO_2 的 PP 母料与纯 PP 按所需配比,在西德 W & P 公司生产的同向双螺杆挤出机(L/D= 48, D= 25 mm)中进行第二步熔融混合造粒,用注射机成型各种测试样品。

1.3 性能测试

纳米二氧化钛的分散性研究:复合材料颗粒经低温超薄切片后,用日立公司 H-800 型透射电子显微镜观察纳米 TiO_2 在 PP 中的分散状态。

复合材料的结晶相态研究:将复合材料颗粒置于热台,在一定温度下压制成薄膜,然后在冷水中冷却结晶,用西德莱茨公司生产的 SM-Lux-Tol 型偏光显微镜观察样品的球晶形貌。

复合材料的结晶和熔融行为研究:用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris Ⅰ差示扫描量热仪研究复合材料的结晶和熔融行为。实验条件:N_2 气氛,第一次升温速率 10 ℃/min,从 40℃升温到 200℃,停留 10 min,然后以速率 10℃/min 从 200℃降温到 40℃,最后以速率 10℃/min 从 40℃再升温到 200℃。

拉伸试验:注射成型的样条在经过 12 h 的松弛后,用 INSTRON-1121 材料试验机进行应力-应变测试,拉伸试验方法按 GB1040-92,拉伸速度 50 mm/min。

冲击试验:注射成型的样条在经过 12 h 的松弛后,用承德市试验机有限责任公司生产的 XJZ-50 冲击试验机进行缺口冲击强度的测试,方法按 GB1843-88。

杀菌性能测试:将枯草芽孢杆菌黑色变种 ATCC 9372 芽孢用 PBS 配成约 10^6cfu/ml 的菌悬液备用,注射成型的样条的尺寸为 1 mm×5 mm,每个样片加 0.05 ml 菌液涂匀。作用一定时间后,放入装有 5 ml 无菌 PBS 中,充分振荡 1 min～2 min,将菌体洗脱下来。菌液经稀释后,取 0.2 ml 进行平板计数。抗菌试验方法按中华人民共和国卫生部 1999 年(消毒技术规范—— 抗菌、抑菌试验)中的奎因试验方法执行。

剪切流变特性:用英国 INSTRON 公司生产的 INSTRON 3211 毛细管流变仪进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 在 PP 中的分散相态研究

本文作者采用的纳米 TiO_2 的原生粒径如图 1 所示。可以看出其原生粒子直径大约在 20 nm～40 nm左右。这同激光粒度分析结果是相一致的(图略)。由于处在自由状态,纳米 TiO_2 呈现链状聚集。纳米粉体由于表面能高、内聚集力强,因而很难以原生粒子状态分散在低粘度的塑料熔体中,这会同时

表 1　纳米 TiO_2/PP 复合材料结晶特性参数

Table 1　Parameters of crystallization process of nano-TiO_2/PP composites

TiO_2 含量/ %	结晶开始温度/ ℃	结晶结束温度/ ℃	Peak 温度/ ℃	Onset 温度/ ℃	结晶度(降温)/ %	结晶度(升温)/ %
0	128.3	85.9	110.8	116.4	60.9	60.8
1	132.4	90.9	121.5	124.6	60.4	60.0
3	130.5	85.9	116.9	120.7	55.7	55.6
5	136.5	96.6	116.6	121.0	49.5	49.5

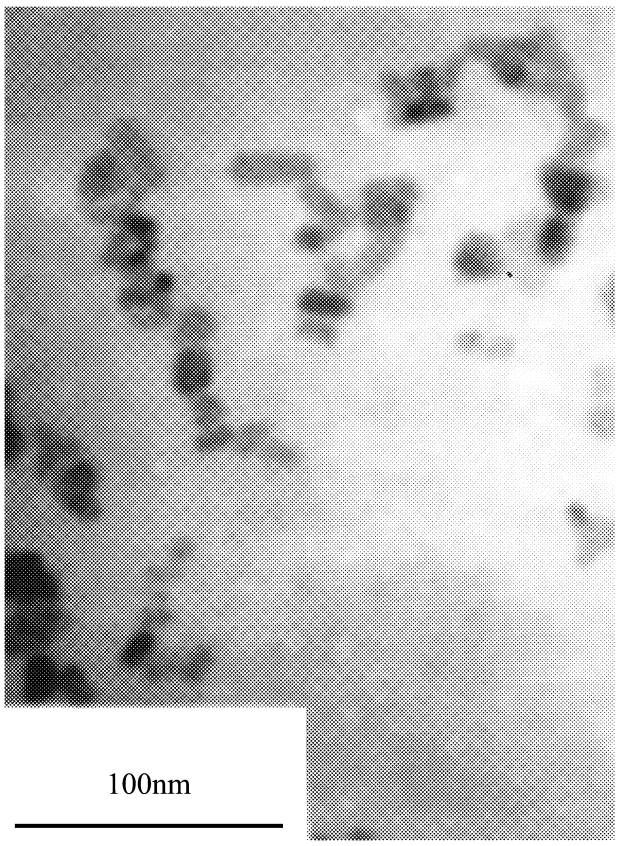


图 1　纳米 TiO_2 粒子的 TEM 照片

Fig. 1　TEM photos of nano-TiO_2 powder

影响复合材料的力学性能和杀菌性能,因此在生产纳米 TiO_2 时对其表面进行了有机修饰。为了进一步提高其分散度,又采用了母料法,即通过双螺杆挤出机制备了 TiO_2 含量为 20 % 的聚丙烯母料,进而将其与聚丙烯进一步共混,获得各种纳米粉体浓度的聚丙烯复合材料。TiO_2 纳米粉体在聚丙烯中分散的相态结构的透射电子显微镜 (TEM) 如图 2 所示。

同图 1 相比,由图 2 可以看出: (1) 各种配比下,大部分 TiO_2 在 PP 中已达到纳米级分散,形成的聚集体的尺寸小于或接近于 100 nm。这是由于 PP 熔体向聚集体所施加的剪切力造成的。但也存在少量的纳米 TiO_2 聚集体大颗粒。(2) 随着 TiO_2 含量的增加,其原生颗粒之间聚集的机会增加,因而它在 PP 基体中的分散效果变差,最可几分布颗粒聚集体的尺寸增加。对比图 2(a), 图 2(c), 图 2(e), 可明显看出: TiO_2 分散粒径随其含量的增加在逐渐增大。图 2(e) 事实上是所制备的纳米 TiO_2 聚丙烯母料的 TEM。

要进一步加强纳米 TiO_2 在聚丙烯熔体中的分散,还需在表面处理和混合条件上做更多的工作。

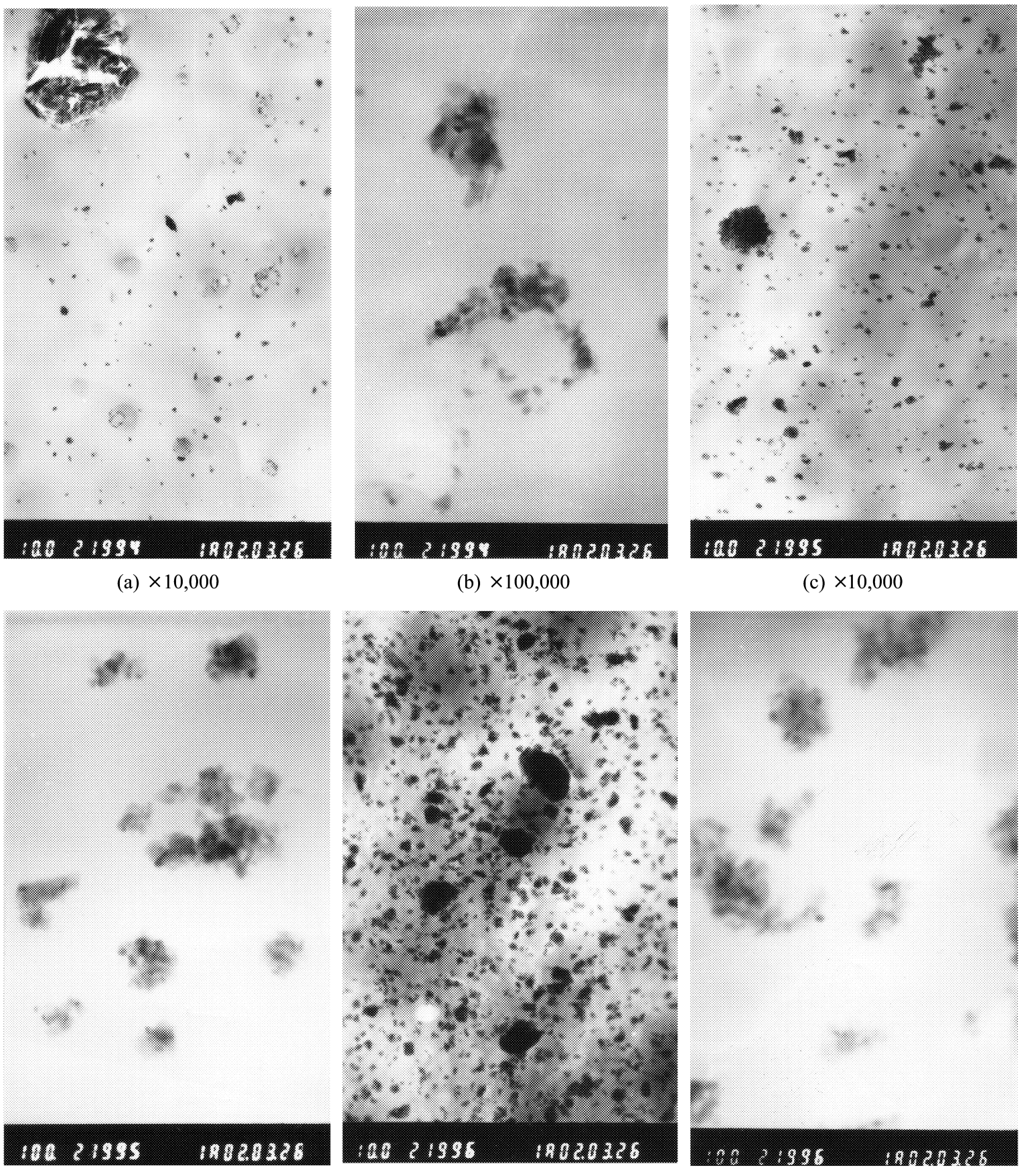
2.2　纳米 TiO_2/聚丙烯复合材料的结晶性能

聚丙烯是众所周知的结晶性塑料,一些无机粒子可以作为其结晶时的成核剂。纳米粒子表面活性较高,可以吸附高分子链段,是否也具备成核剂的功能呢?

图 3(a) ～ 图 3(d) 表明: 随着纳米 TiO_2 含量的增加, PP 基体形成的球晶越来越小,球晶数目增多,初步说明纳米 TiO_2 可能有成核作用,能诱导结晶。纳米 TiO_2 诱导结晶的另一个证据见表 1。由于纳米 TiO_2 的诱导结晶效应,使得聚丙烯的程序非等温结晶提前开始,也提前结束。纳米 TiO_2 对高分子链段存在一定的吸附性,同时,由于对聚丙烯在高温加工时存在氧化降解效应,会在一定程度上产生界面接枝,这是纳米 TiO_2 对聚丙烯具有诱导结晶性的原因。对结晶度而言,体系中 TiO_2 颗粒的过分增多,也会阻碍球晶的生长,使聚丙烯的球晶尺寸减小,结晶度降低。从表 1 可以看出: 纳米 TiO_2/PP 复合材料在升温及降温时的结晶度都随 TiO_2 含量的增加而有所降低,特别是当 TiO_2 的含量超过 5 % 时,结晶度降低较为明显。另外,聚丙烯结晶度的下降也与纳米粉体引起的聚丙烯的降解有一定的关系。纳米 TiO_2 对聚丙烯结晶特性的这种影响,会影响复合材料的物理机械性能。

2.3　纳米 TiO_2/聚丙烯复合材料的力学性能

通常,加入形状系数很低的固体填料或球型填料,往往会使塑料的力学性能有所下降,特别是当填料的含量较高时。填料的含量很低时,由于其诱导结晶效应和/或阻碍裂纹扩展效应,使得塑料的拉伸强度可能有所增大。纳米粉体由于粒径小,比表面积大,表面能高,有可能与基体聚合物在界面上产生良好的结合,从而在一定用量范围内使复合材料的力学性能提高[3, 6]。但作者们认为: 低形状系数比的填料由于承受应力效率低,即使是纳米粒子,对强度的



(a) ×10,000 (b) ×100,000 (c) ×10,000

(d) ×100,000 (e) ×10,000 (f) ×100,000

图 2 不同纳米 TiO_2 含量的纳米 TiO_2/PP 复合材料的 TEM 照片 纳米 TiO_2 含量分别为: (a),(b) 1%; (c), (d) 5%; (e),(f) 20%

Fig. 2 TEM photos of nano-TiO_2/PP composites with different content of nano-TiO_2 (a),(b) 1%; (c), (d) 5%; (e),(f) 20%

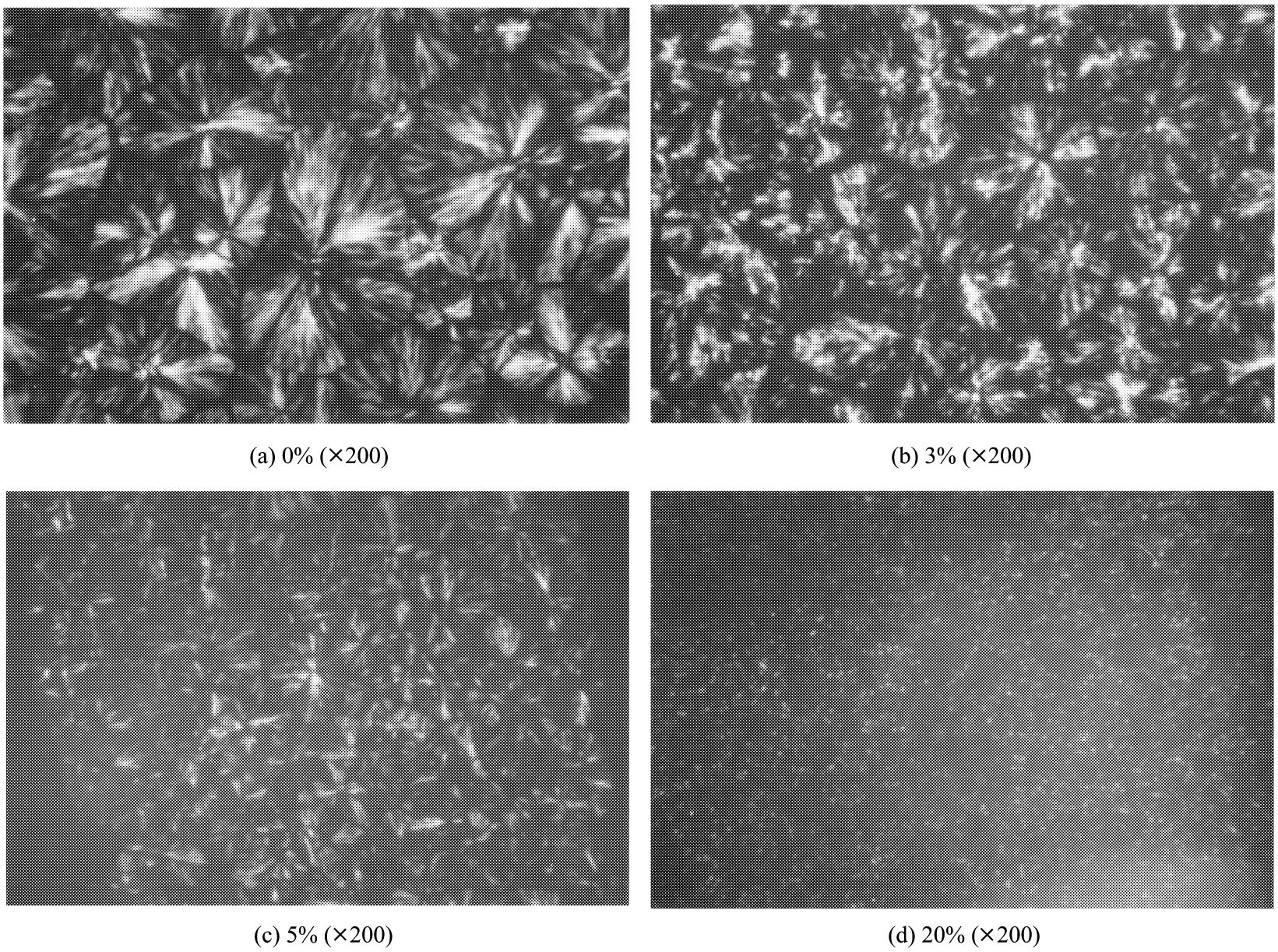
提高也是有限的。在应用球形纳米粉体增强塑料时,这是非常值得注意的问题。

表 2 的结果显示: 随着纳米 TiO_2 含量的增加, PP/纳米 TiO_2 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率降低, 而弹性模量及冲击强度则有所提高, 这些结果同文献报导的其它纳米复合材料体系的结果不尽相同。分析如下:

(1) 大部分 TiO_2 在 PP 中已达到纳米级分散, 但也存在着少量的纳米 TiO_2 聚集体大颗粒, 当试样受拉伸载荷作用时, 这些大颗粒往往形成应力集中点, 导致早期破坏。

(2) 随着纳米 TiO_2 含量的增加, PP/纳米 TiO_2 复合材料的结晶度有所下降, 导致其拉伸强度降低。

(3) 由于纳米 TiO_2 具有较强的光化学活性(由纳米粉体的晶格缺陷所致), 这会造成部分 PP 大分子降解, TiO_2 含量越高, 聚丙烯降解的程度也越高。分子量的减小进而导致伸长率降低, 强度也可能有所下降。



(a) 0% (×200)　　(b) 3% (×200)

(c) 5% (×200)　　(d) 20% (×200)

图 3　不同纳米 TiO_2 含量的纳米 TiO_2/PP 复合材料结晶时的偏光显微镜照片　纳米 TiO_2 含量分别为:(a) 0%;(b) 3%;(c) 5%;(d) 20%

Fig. 3　Polarizing microscope photos of crystallized nano-TiO_2/PP composites with different content of nano-TiO_2 powder　(a) 0%; (b) 3%; (c) 5%; (d) 20%

(4) 结晶度减小、以及球晶尺寸减小这些因素,则会使复合材料的冲击强度得以提高。

(5) 刚性纳米粒子对高分子的限制效应会使复合材料的弹性模量趋于增加,而结晶度的下降则使材料的模量趋于下降。表 2 中的模量数据是两方面共同作用的结果。

由表 2 可见,当纳米 TiO_2 含量为 2 % 左右时,复合材料的综合力学性能最好。

表 2　纳米 TiO_2/PP 复合材料的力学性能

Table 2　Mechanical properties of nano-TiO_2/PP composites

TiO_2 含量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弹性模量 / MPa	冲击强度 / kJ · m^{-2}
0	32.0	853	613.4	2.27
1	25.9	598	748.7	2.76
2	26.6	619	739.6	2.89
3	23.5	561	793.8	2.83
4	22.9	462	806.4	2.87
5	22.4	329	748.7	2.91

2.4　纳米 TiO_2/聚丙烯复合材料的杀菌性能

纳米 TiO_2 粒子在吸收光能后会生成电子-空穴对,其会迅速迁移到复合材料表面,与表面附近的水和氧气等分子发生反应,生成化学活泼性很强的氢氧自由基和超氧化物阴离子自由基。这两种自由基会攻击细菌细胞中的有机物,使其降解,以此杀灭细菌。

纳米 TiO_2 的以上特性和功能的体现,与 TiO_2 的晶型、表面性能特别是分散状态密切相关[5, 7]。如果 TiO_2 粉体聚集严重,团聚体粒度达到亚微米和微米级,受光激发的电子和空穴从 TiO_2 体内迁移到表面往往需要毫秒(10^{-3}s)到微秒级(10^{-6}s)的时间,此时在 TiO_2 体内复合的几率极大,不易在表面形成电子-空穴对来激活表面吸附水或空气等,即不易产生活性基团,发挥不出应有的抗菌性能。呈纳米分散的纳米 TiO_2 粒子,它受光激发的电子、空穴从体内迁移到表面,只需纳秒(10^{-9}s),皮秒(10^{-12}s),甚至飞秒(10^{-15}s)的时间,在体内复合的几率极小,能很

快迁移到表面形成具有高还原氧化能力的电子-空穴对, 起到很好的抗菌作用。因而制备抗菌杀菌 PP/纳米 TiO_2 复合材料时, 保证纳米 TiO_2 在 PP 基体中的良好分散是十分重要的。在保证分散的前提下, 增加 纳米 TiO_2 的含量, 也能增强复合材料的抗菌性能。由于纳米 TiO_2 价格较贵, 一般用户渴望实现低纳米 TiO_2 含量下复合材料的高抗菌性能。

表 3 的结果表明: 各种配比下, PP/纳米 TiO_2 复合材料都具有较好的抗菌杀菌作用, 特别是当纳米 TiO_2 含量为 2 % 左右时, 复合材料抗菌性能最好。这也间接说明各种配比下大部分 TiO_2 在 PP 中已达到纳米级分散, 但随着用量的增加, 聚集还是在加强。综合前述, 纳米 TiO_2 含量为2 % 左右时, 复合材料的综合性能最好, 可以作为高效抗菌杀菌 PP 塑料使用。作为纳米二氧化钛杀菌性能的进一步印证, 我们同时列举了纳米 TiO_2/ABS 复合材料的杀菌性能(制备方法与测试完全同聚丙烯体系)。值得指出的是: 表中的杀菌数据是在自然光条件下测试获得的。

表 3 纳米 TiO_2/PP 复合材料的杀菌性能

Table 3 Antimicrobial characteristics of nano-TiO_2/PP composites

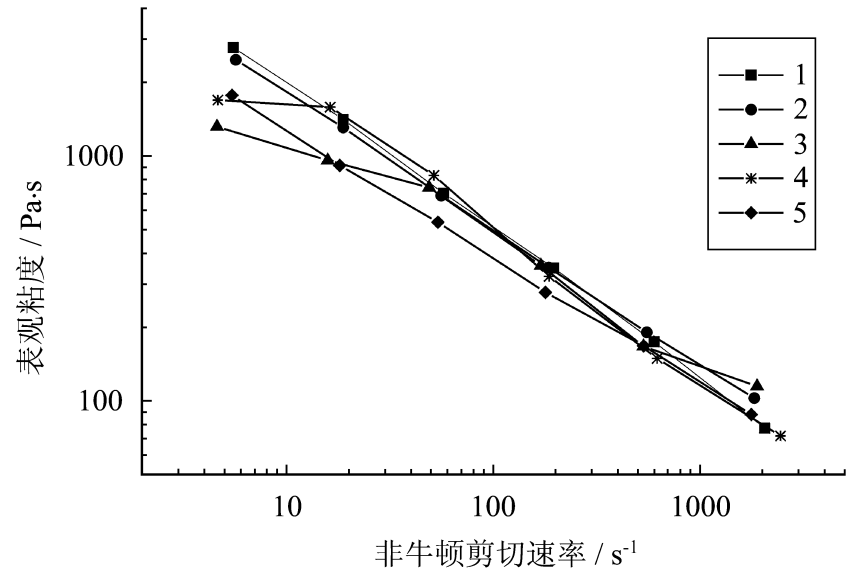
TiO_2 含量 / %	0	1	2	3	4	5
杀菌率 / % TiO_2/PP	50	66	89	86	87	88
杀菌率 / % TiO_2/ABS	20	90	71	88	89	81

作者进行的其它的研究结果还表明: 这种新型纳米 TiO_2 加入到涂料、PU 鞋面层树脂膜也能起到良好的抗菌杀菌效果。这些研究结果将陆续发表。

2.5 纳米 TiO_2/聚丙烯复合材料流变性能

前述的各种研究表明: 纳米 TiO_2 可能会使聚丙烯在高温混合时产生氧化降解。为此研究了复合材料的流变性能, 结果见图 4。

由图 4 可见: 较低纳米 TiO_2 含量时, 在较低剪切速率下($V < 50\ s^{-1}$), PP/纳米 TiO_2 复合材料的表观粘度均比纯 PP 的小, 但在较高剪切速率下($50\ s^{-1} < V < 700\ s^{-1}$), 复合材料的表观粘度与纯 PP 的相接近, 甚至超出它($V > 700\ s^{-1}$)。分析认为: 由于纳米 TiO_2 的介入, 聚丙烯在高温加工时产生了氧化降解, 分子量下降, 其会导致材料熔体粘度的下降, 但纳米粉体的加入, 又会由于对分子链活动能力的限制作用而使熔体粘度上升。因此, 两个因素的影响有竞争。低剪切速率下, 存在大量的分子缠结, 熔体粘度较高, 只要纳米粉体未形成网络结构(纳米粉体含量少时, 不易形成网络结构), 其对基体粘度的影响就不大。此区内, 基体分子量越小, 缠结越少, 粘度就越低。在高剪切速率下, 分子间的缠结被大量破坏, 粘度较低, 分子量的影响变小, 此时纳米粉体的贡献加大。



1—纯 PP; 2—TiO_2含量为 1%; 3—TiO_2含量为 3%; 4—TiO_2含量为 5%; 5—TiO_2含量为 20%

图 4 不同纳米 TiO_2 含量的 PP/纳米 TiO_2 复合材料的流变曲线

Fig. 4 Rheological curves of nano-TiO_2/PP composites with different content of nano-TiO_2

纳米二氧化钛对聚合物的降解并不来源于其光催化活性, 因为氢氧自由基和超氧化物阴离子自由基的产生需要水和氧气的参与, 一般地只能在聚合物的表面进行。这种降解更主要地来源于其光化学活性, 即由纳米二氧化钛表面的晶格缺陷所造成。解决纳米二氧化钛对聚合物的氧化降解的有效方法是有效封闭其表面的晶格缺陷。

3 结 论

(1) 新型纳米 TiO_2 在聚丙烯中有较好的分散度。

(2) 新型纳米 TiO_2 对聚丙烯有一定的结晶成核作用, 但并不能提高结晶度。

(3) 新型纳米 TiO_2/聚丙烯复合材料的力学性能随纳米 TiO_2 含量的增加呈现出拉伸强度下降, 伸长率降低, 模量和冲击强度上升的趋势。2 % 纳米 TiO_2 含量的聚丙烯复合材料的综合物理机械性能较好。

(4) 由于对聚丙烯的氧化降解作用, 纳米 TiO_2/聚丙烯复合材料的流动性略优于纯聚丙烯。

(5) 新型纳米 TiO_2 填充到 PP 中可以起到良好的抗菌杀菌作用。

参考文献:

[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 504.

[2] 王德禧. 聚合物/无机纳米复合材料热点述评 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(3): 55- 58.

[3] 黄 锐, 王 旭, 李忠明, 等. 纳米塑料 —— 聚合物/纳米无机复合材料研制、应用与发展 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.

[4] Anders Hagfeldt, Michael Gratzel. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems [J]. Chem Rev, 1995, 95: 49.

[5] 徐瑞芬, 许秀艳, 付国柱. 纳米二氧化钛在抗菌塑料中的应用性能研究 [J]. 塑料, 2002, 31(3): 26- 29.

[6] 张金柱, 汪 信. HIPS/TiO_2/TAS 纳米复合材料的制备及性能 [J]. 中国塑料, 2001, 15(1): 24— 26.

[7] 陈仪本, 欧阳友生, 黄小茉, 等. 工业杀菌剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.