复 合 材 料 学 报　　第22 卷　第5 期　10 月　2005 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 22　No. 5　October　2005

文章编号: 1000-3851(2005) 05-0100-07

纳米 TiO_2 填充改性 PP 的力学性能研究

季光明, 陶　杰*, 汪　涛, 杨斌鹏
(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘　要:　为了进一步提高通用塑料PP(聚丙烯)的力学性能, 采用共混方法制备了经钛酸酯偶联剂NDZ-201处理的纳米TiO_2/PP复合材料, 并通过对DSC熔融曲线的分析以及材料冲击破坏断口的形貌观察, 研究了纳米TiO_2质量分数和钛酸酯NDZ-201用量对PP的增韧、增强效果的影响。试验结果表明: 纳米TiO_2/PP复合材料的抗弯强度、抗弯模量和冲击强度随着纳米TiO_2含量的升高明显提高, 当含量超过5%时, 力学性能增势趋缓, 并且随着纳米粒子含量的增加力学性能出现下降的趋势; 纳米TiO_2的加入提高了PP的结晶度, 使PP结晶为较多细小的β晶, 此外弥散分布的纳米TiO_2粒子显著增加了裂纹扩展阻力; 在纳米TiO_2加入量一定的情况下, PP的力学性能与钛酸酯偶联剂NDZ-201用量呈近似抛物线的关系, 当NDZ-201用量为2%时对PP的增强增韧效果最显著。

关键词:　TiO_2; 偶联剂; PP; 纳米复合材料
中图分类号:　TB 332　　**文献标识码**: A

INVESTIGATION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF NANO-TiO_2/PP COMPOSITES

JI Guangming, TAO Jie*, WANG Tao, YANG Bingpeng
(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract:　In order to further improve the mechanical properties of commercial plastics polypropylene (PP), PP composite material incorporated with the surface-modified nano-TiO_2 particles by titanium-acid ester coupling agent NDZ-201 was prepared through the blending method. The effect of the mass fraction of TiO_2 and the dosage of NDZ-201 on the toughening and strengthening of PP matrix was investigated based on the results of the differential scanning calorimeter (DSC) and the observation of the impact fractography of the material. It was shown that the flexural strength, the modulus and the impact strength of the nanocomposite were obviously improved with the increasing of nano-TiO_2 percentage (less than 5%); and the augment of the properties dropped and turned to a decreasing tendency with the further supplement of the nano-TiO_2 content. It was also found that the addition of nano-TiO_2 promoted the crystallization of PP, leading to a much more quantity of finer βgrains. Moreover, the homogeneous dispersion of nano-TiO_2 particles enhanced the obstruction to the cracks' propagating in PP. It was indicated that the dosage of titanium-acid ester coupling agent had a parabola-like relation with the mechanical properties of nano-TiO_2/PP composite at a fixed nano-TiO_2 content, while the optimal toughening and strengthening effect could be achieved at 2% of NDZ-201.

Keywords:　TiO_2; coupling agent; polypropylene; nanocomposite

PP是目前用量最大的通用塑料之一, 随着共混改性技术的发展它的应用领域越来越广[1]。传统的增强增韧改性方法多采用橡胶类弹性体共混和纤维、填料填充共混方式[2]。由于纳米粒子具有比表面积大、表层原子数大、表面活性高、与聚合物的界面粘结强度高等优点, 因此将纳米粒子填充到聚合物中, 可以得到综合性能优良的复合材料[3]。近年来, 纳米级无机填料填充各种聚合物的基础理论

收稿日期: 2004-10-12; **收修改稿日期**: 2004-12-13
基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2004129); 企业合作项目
通讯作者: 陶　杰, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米复合材料; 功能复合材料与结构　E-mail: taojie@nuaa.edu.cn

和应用研究日益受到广泛关注，它包括用 SiO_2、TiO_2、$CaCO_3$ 蒙脱土等纳米微粒填充聚丙烯的研究[4,5]。

制备纳米 TiO_2/PP 复合材料的关键是纳米粒子在聚合物中的纳米级分散，本文中将经过适当表面处理的纳米 TiO_2 粒子，用往复式单螺杆挤出机熔融混炼制备纳米 TiO_2/PP 复合材料。通过对 TiO_2/PP 复合材料力学性能的研究和用电子扫描显微镜对其断口微观特征的观察分析，来探讨纳米 TiO_2 和偶联剂 NDZ-201 含量对复合材料力学的影响及增韧机理，为提高该类复合材料的力学性能提供基本依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

均聚丙烯(XD-075-1，MI = 7.0g/10 min，中国石化股份有限公司金陵分公司)；锐钛型纳米 TiO_2(平均粒径20nm，南京海泰纳米股份有限公司)；钛酸酯偶联剂 NDZ-201(南京曙光化工厂)。

1.2 材料制备及其表征

用钛酸酯偶联剂 NDZ-201 对纳米 TiO_2 进行表面改性处理，然后与 PP 混合，并用高速搅拌机(3000 r/min)混合均匀，温度100 ℃；用往复式单螺杆挤出机(南京诚盟化工机械有限公司)挤出造粒。

力学性能测试所用的样条经 CJ80 M3V 型塑料注塑机注塑成型；弯曲试验按 GB2918 在 CMT501 型微机控制电子万能实验机上进行，每组5 根试样，加载速度2 mm/min；缺口冲击性能按 GB/T 2675-1995 在 XJ-300A 型冲击实验机上进行，每组6 根试样，数据的误差范围在±3%内；用扫描电子显微镜(Quanta 2000，FEI 公司)对其冲击试样断面进行观察；用 DSC(Perkin-Elmer DSC7，升温速率5 ℃/min)对聚丙烯结晶行为进行研究。

2 试验结果

2.1 TiO_2/PP 的力学性能

图1 是 TiO_2/PP 复合材料的抗弯强度(a)、抗弯模量(b)、冲击强度(c)与纳米 TiO_2 粒子含量的关系曲线。随着纳米 TiO_2 含量的增加，PP 的强度和韧性都有不同程度的增加。随着粒子含量的增加，PP 力学性能增加的幅度不断减小，曲线逐渐

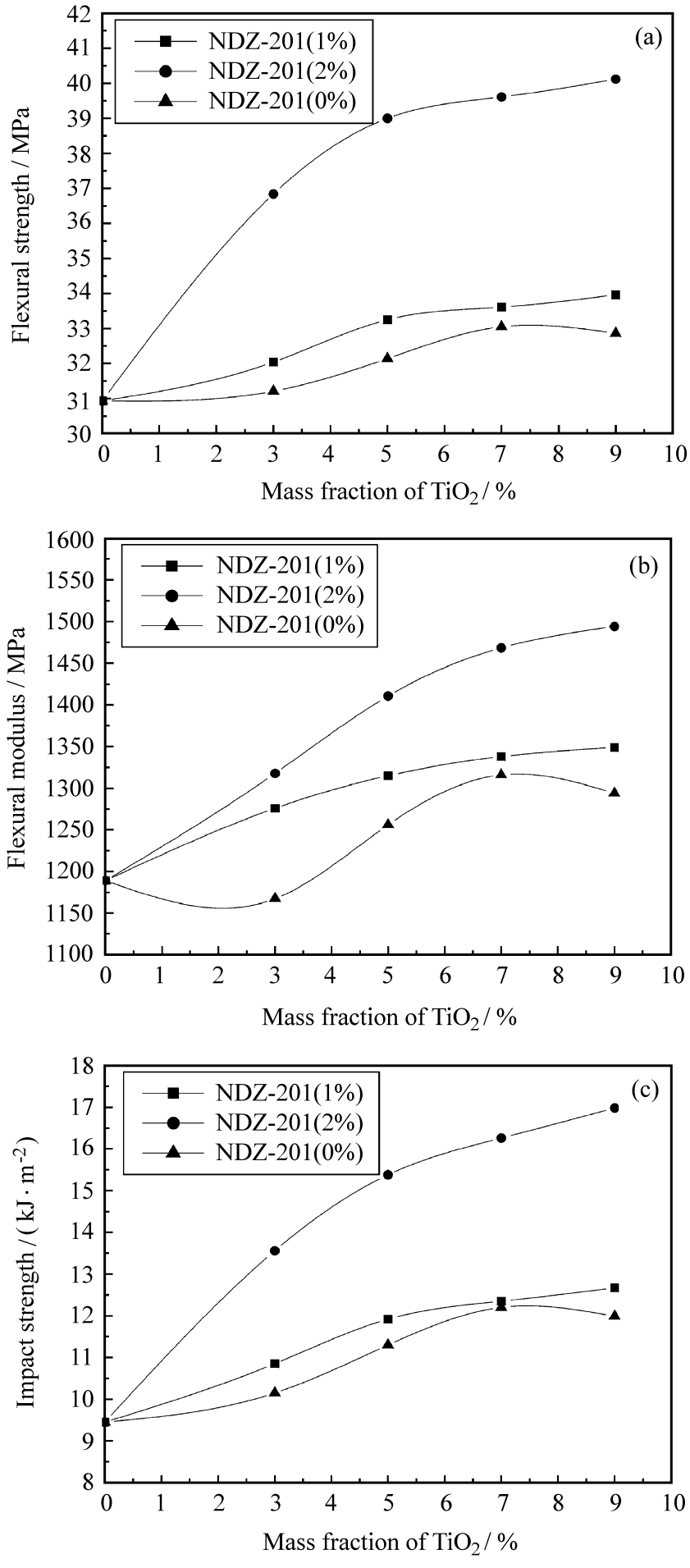


图1 纳米 TiO_2 含量对抗弯强度(a)、抗弯模量(b)、冲击强度(c)的影响

Fig. 1 The influence of the mass fraction of nano-TiO_2 on the bending strength (a), bending modulus (b) and impact strength (c) of PP

趋于平缓。并且从上述图1 中可以看出，在相同条件下，未经表面处理过的纳米 TiO_2/PP 复合材料的力学性能低于表面处理过的纳米 TiO_2/PP 复合材料的力学性能；偶联剂 NDZ-201 含量为2% 的纳米 TiO_2/PP 复合材料的力学性能高于含量为1% 的复合材料的力学性能。

2.2　偶联剂 NDZ-201 对 TiO_2/PP 复合材料力学性能的影响

图2 是 TiO_2/PP 复合材料的抗弯强度(a)、抗弯模量(b)、冲击强度(c)与偶联剂 NDZ-201 含量的关系曲线。随着 NDZ-201 用量的不断提高，PP 的力学性能都有不同程度的提高；当 NDZ-201 用量达到2% 时，PP 的力学性能达到峰值，即对 PP 的增韧增强效果最显著。

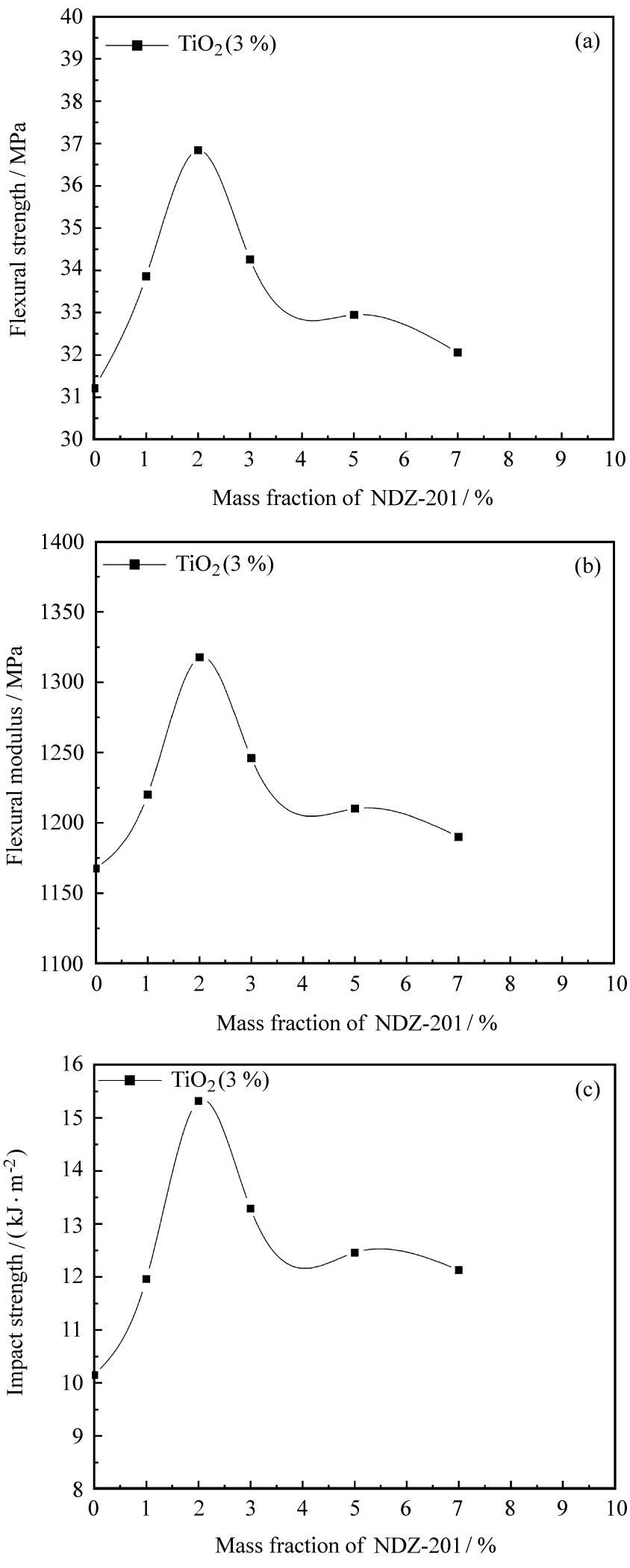


图2　偶联剂 NDZ-201 含量对抗弯强度(a)、抗弯模量(b)、冲击强度(c)的影响

Fig. 2　The influence of the mass fraction of NDZ-201 on the bending strength (a), bending modulus (b) and impact strength (c) of PP

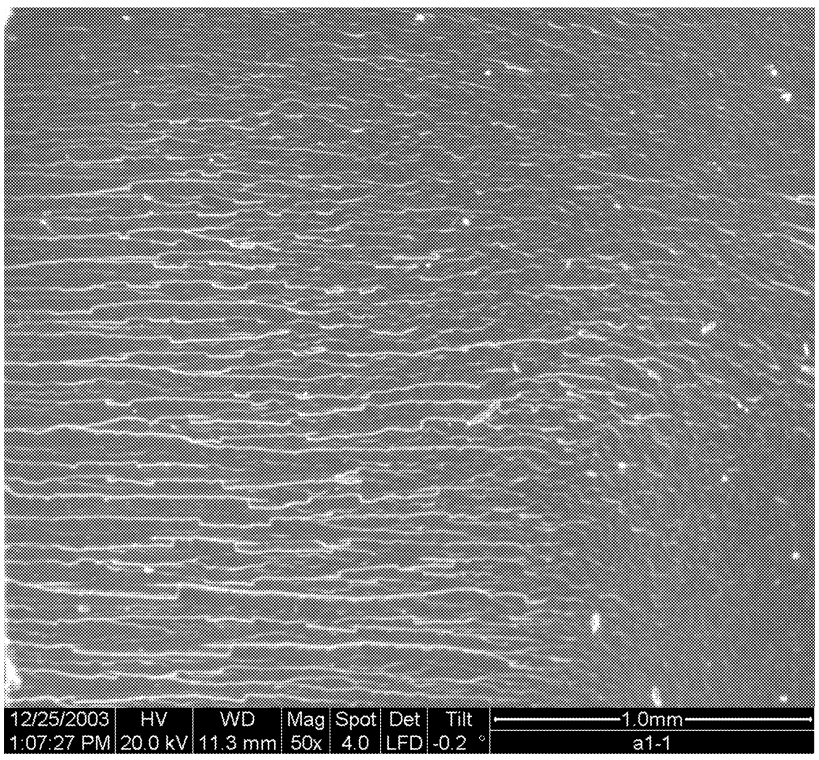
3　分析与讨论

3.1　纳米 TiO_2 对 PP 增韧增强的影响

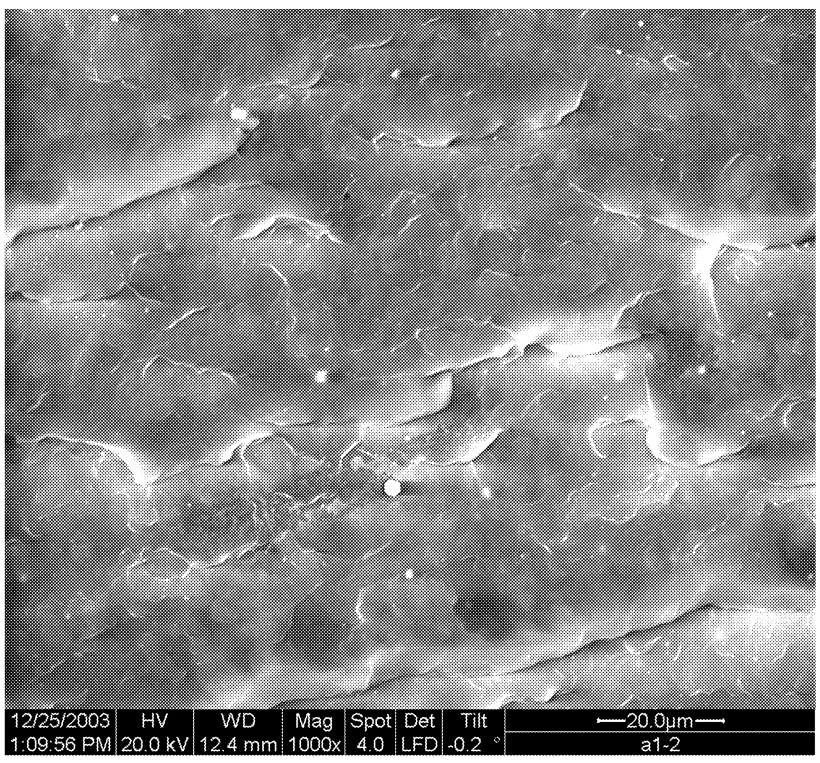
复合材料的强度不仅与基体材料及填料的性质有关，还与有效缺陷尺寸有关，即填料与聚合物因界面剥离而导致空洞，空洞的尺寸取决于填料粒径的大小，粒径越小，因界面剥离导致的空洞越小。对于纳米级粒子，复合材料的基体树脂与填料相界面结合得越好，材料的强度越不断升高。有研究者指出[5]，许多通常在熔融状态或液体状态下不能混合的物质组合能在纳米尺度下合金化，而原本不相容的两物质在纳米尺度下有一定的相容性。当填料加入量达到一定的临界尺寸，由于纳米粒子比表面大、形状各异，表面积累了大量的正负电荷，这些带电粒子极不稳定，为了趋于稳定，它们互相吸引(主要是库伦力)，形成软团聚，这些大颗粒成为材料中的薄弱点，在外力作用下材料首先从这儿破坏。因此复合材料的弯曲强度从这一临界尺寸开始不断减小[6~9]。可以预测，随着 TiO_2 含量的增加，PP 的抗弯强度不断提高，但增加的幅度不断减少。当超过一定临界值时，抗弯强度不但不增加，反而减小[10,11]。

图3(a) 和图4(a) 分别是纯 PP 的冲击断口 SEM 照片和未经表面处理过的纳米 TiO_2/PP 冲击断口 SEM 照片。从图中可以看出，裂纹的起始区、扩展区、失稳区之间没有明显的界限。而图5(a) 和图6(a) 中，这三部分区域界限明显。在图5(b) 和图6(b) 中，裂纹呈韧窝型扩展，纳米 TiO_2 粒子均匀分散在PP 基体中。而图5(c) 和图6(c) 表明，当裂纹在扩展过程中遇到纳米 TiO_2 粒子时，扩展中止，说明 TiO_2 粒子阻止了裂纹的扩展，吸收了能量，增大了裂纹的扩展能；而 TiO_2 粒子并没有从PP 基体上剥落，说明它与基体界面粘结良好；并且当 TiO_2 粒子含量越高，分布越均匀，则 PP 的力学性能增加越显著。

图7 是纯PP 和纳米 TiO_2 填充 PP 的 DSC 升温扫描曲线，样品是在130 ℃等温结晶制备的。从图7 中可以看出，纯PP 在165 ℃处有一个典型的α晶熔融峰，而纳米填充体系除了在165 ℃处有一α



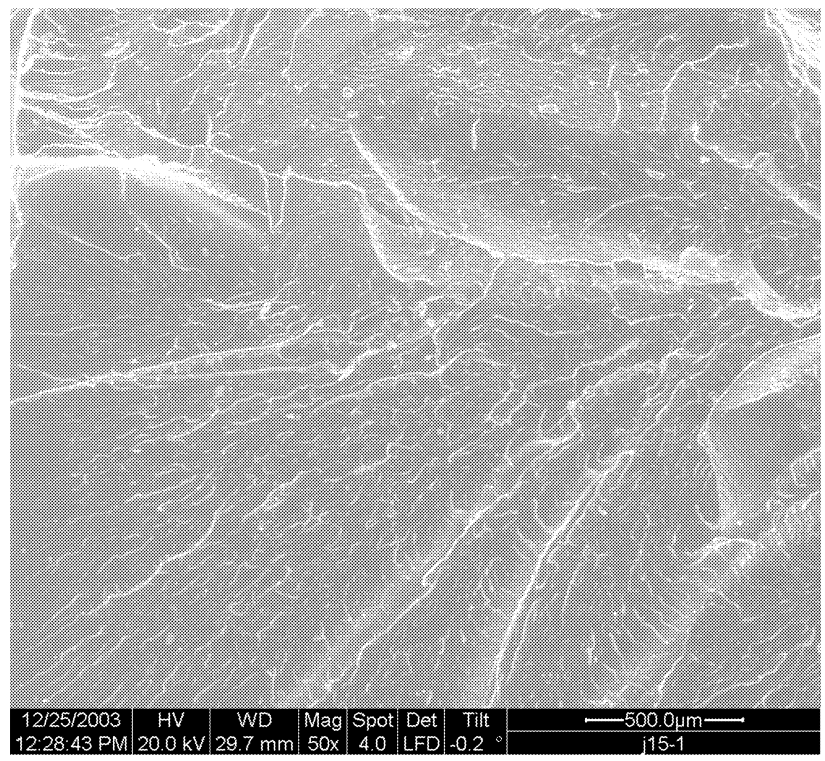
(a) Morphology of impact fracture



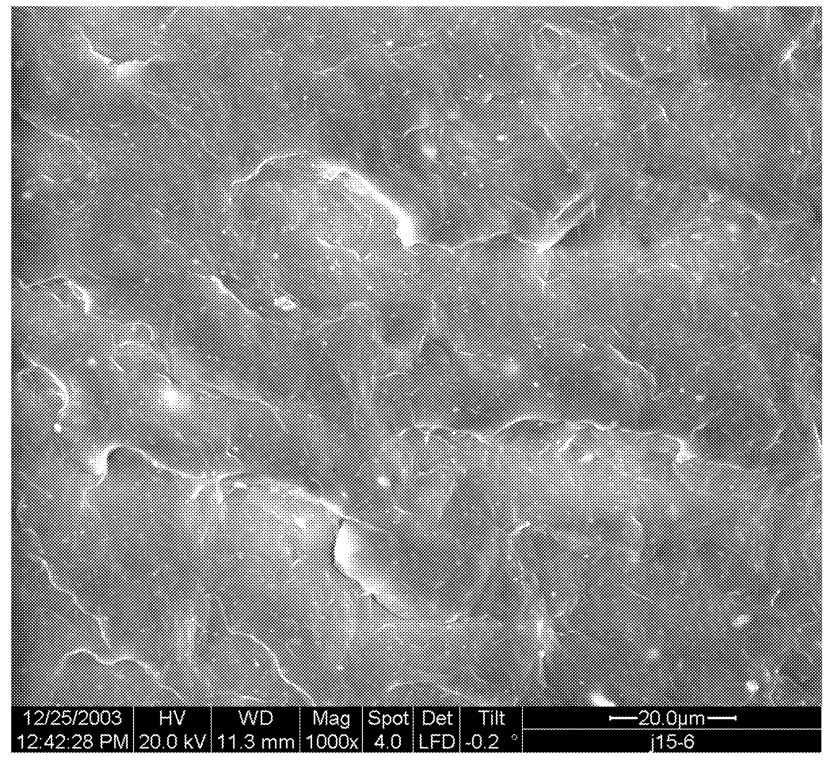
(b) Morphology of cracks' propagating

图3 纯 PP 冲击断口 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of the fracture morphology of pure PP



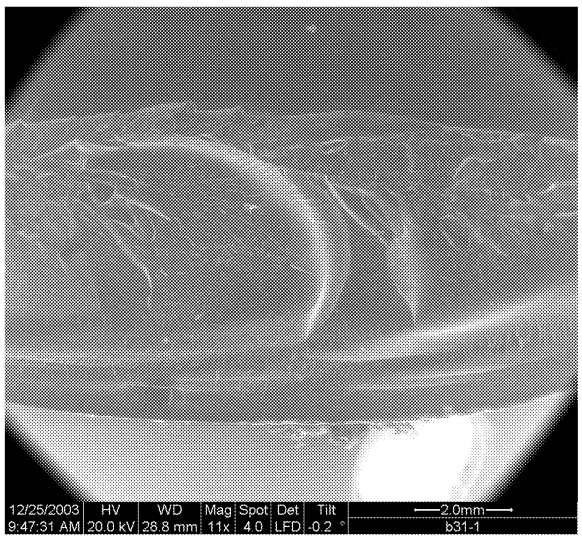
(a) Morphology of impact fracture



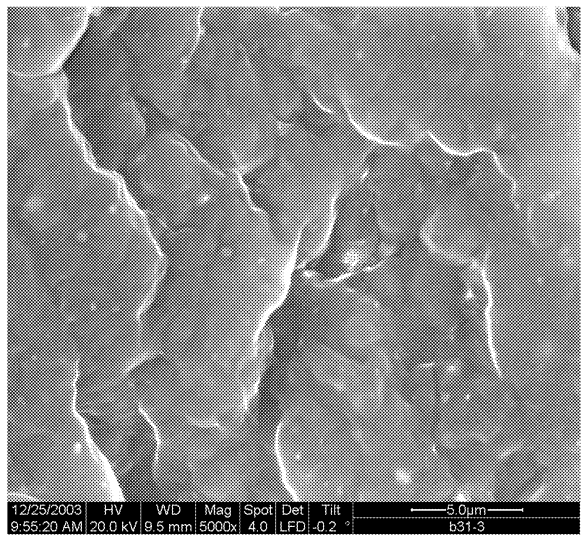
(b) Morphology of cracks' propagating

图4 未经表面处理过的纳米 TiO_2/ PP 冲击断口 SEM 照片

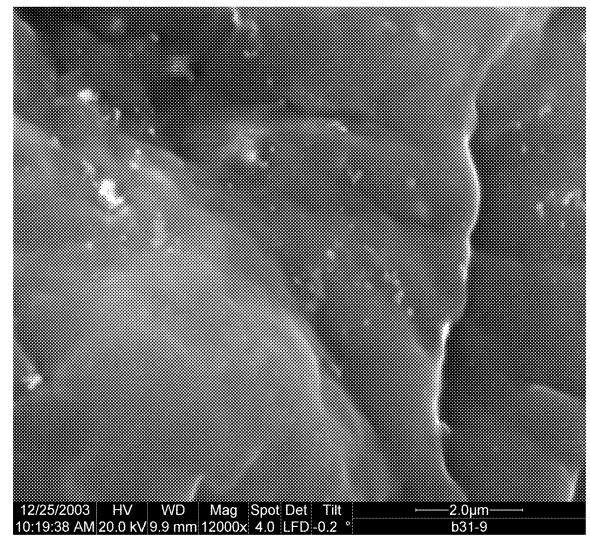
Fig. 4 SEM image of the fracture morphology of nano-TiO_2/ PP composite without the surface modification of NDZ-201



(a) Morphology of impact fracture



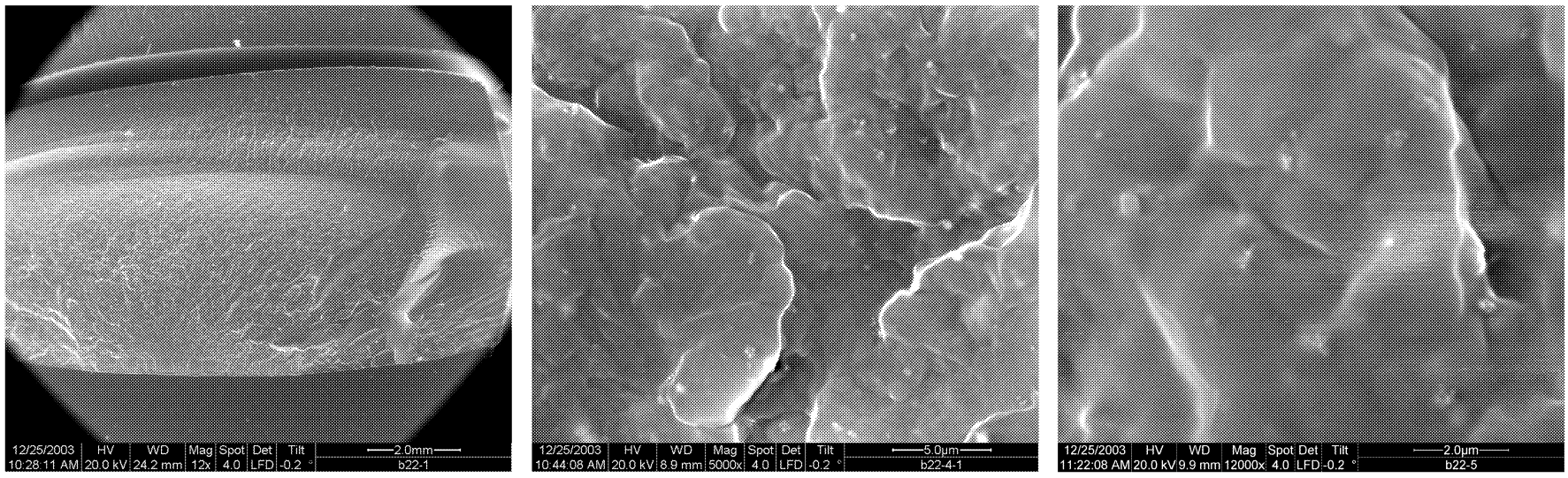
(b) Morphology of cracks' propagating



(c) Morphology of cracks' propagating

图5 NDZ-201 含量为 1% 的纳米 TiO_2/ PP 冲击断口 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of the fracture morphology of nano-TiO_2/ PP composite with the addition of 1% NDZ-201



(a) Morphology of impact fracture　(b) Morphology of cracks' propagating　(c) Morphology of cracks' propagating

图6　NDZ-201 含量为2% 的纳米 TiO_2/PP 冲击断口SEM 照片

Fig. 6　SEM image of the fracture morphology of nano-TiO_2/PP composite with the addition of 2% NDZ-201

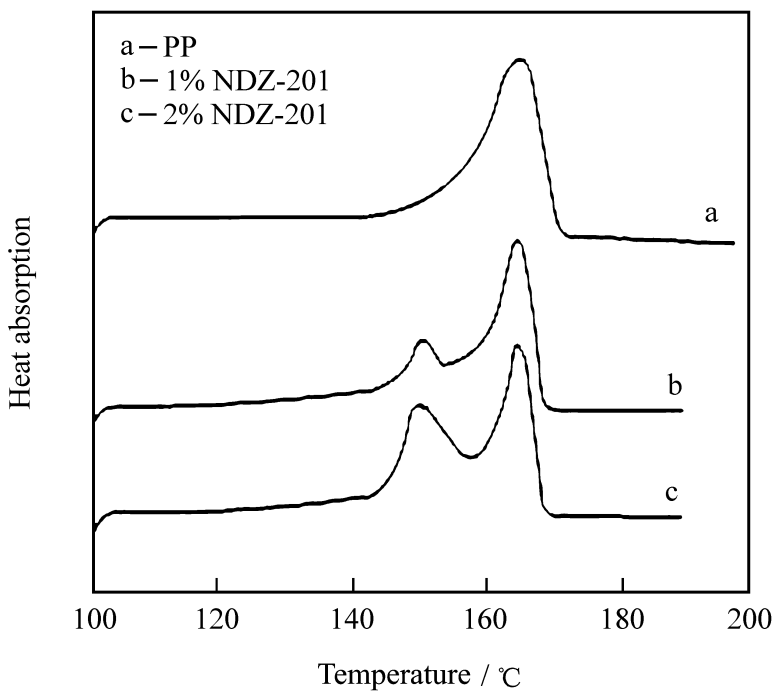


图7　DSC 熔融曲线

Fig. 7　DSC melting profiles of pure PP (a) and nano-TiO_2/PP composite with the addition of 1% (b), 2% (c) NDZ-201

晶典型熔融峰外，在150.6 ℃处还有一小峰，对应为β晶型，β晶熔融峰比α晶熔融峰要小得多，说明纳米 TiO_2 的加入导致聚丙烯在此条件下既生长了α晶也少量生长了β晶，即纳米 TiO_2 对PP 的结晶有诱导作用，使得PP 的结晶度提高，晶体颗粒度变小，从而有效地改善了PP 的力学性能。一般地，由于纳米粒子含量的增加，异质形核的质点数增大，晶粒细小，从而使纯PP 的强度、韧性随 TiO_2 量的增高而增加。

但并不是随着纳米 TiO_2 含量的增加，PP 的冲击强度无限升高。当含量达到某一临界值，冲击性能不但不提高，反而下降。这是由于随着纳米 TiO_2 含量的增加，粒子在PP 中分散困难，极易团聚，一方面降低了 TiO_2 粒子与PP 基体的界面粘合，另一方面由于大部分团聚体是软团聚，当PP 受冲击时，团聚体易于从基体上剥落或自身开裂，从而冲击性能下降。

3.2　偶联剂NDZ-201 对PP 增韧增强的影响

图5、图6 分别是NDZ-201 含量为1% 与2% 的 TiO_2/PP 复合材料冲击断口SEM 照片。从全局看，后者裂纹扩展区与失稳区之间的台阶较高，裂纹扩展区较大，失稳区较小；从局部看，裂纹扩展区的韧窝较前者深。图7 中，曲线c 所对应的β晶型峰比曲线b 所对应的β晶型峰要宽，说明曲线c 所对应的 TiO_2/PP 的结晶度较高，即当偶联剂NDZ-201 的用量为2% 时，对PP 的增韧增强效果最显著。

由于PP 没有可以参加反应的官能团，因此经偶联处理的纳米 TiO_2 粒子与基体PP 的相互作用是通过物理吸附而产生较大的界面粘结强度[12,13]。钛酸酯偶联剂NDZ-201 除了与纳米 TiO_2 表面进行反应，还能提高填料的浸润吸附性能。如图9，NDZ-201 含有焦磷酸基，它能提高纳米 TiO_2 与PP 的粘结性能；同时NDZ-201 含有长的脂肪酸碳链(辛酸酯基)，它能和有机基料进行弯曲缠绕，增强和基体的结合力，引起填料边界上的表面能变化，导致粘度大幅度下降，提高纳米粒子与基体的相容性。图8 分别是纯 TiO_2、经表面修饰后的 TiO_2 以及NDZ-201 的红外光谱图，其中曲线b 是经过24 h 索氏抽提后所得到的红外曲线图。从图8 中可以看出，曲线a 和曲线b 特征频率区峰位基本相同，而在指纹区(1600 cm^{-1}) 差别较大，这是因为生成了新的Ti—O 键，同时引进了新的官能团；而在1000～1600 cm^{-1} 之间，曲线b 和曲线c 峰位基本相同，并且可以看出NDZ-201 对 TiO_2 的修

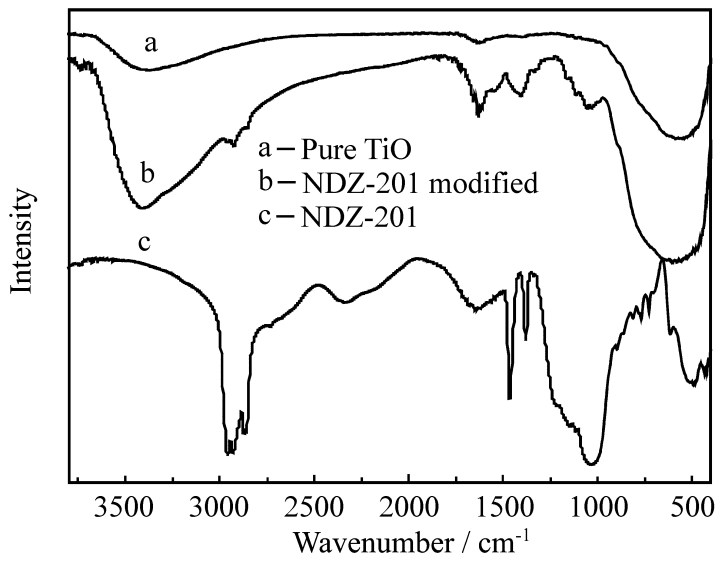


图8　红外光谱图

Fig. 8　FT-IR spectrums of pure TiO_2 (a), surface-modified nano-TiO_2 with NDZ-201 (b) and NDZ-201 (c)

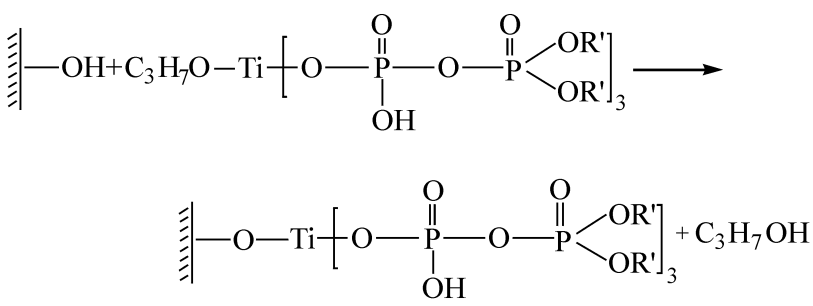


图9　偶联剂 NDZ-201 与填料的作用机理

Fig. 9　Interactive mechanism between NDZ-201 and filler

饰是化学修饰，而不是物理修饰。

偶联剂用量过少，粒子表面改性不完全；偶联剂用量过多，会发生交酯反应。一方面消耗大量的偶联剂，导致真正发挥效用的偶联剂大大减少；另一方面，交酯反应的产物阻碍了偶联剂长脂肪酸碳链对有机基料的弯曲缠绕，降低了纳米粒子与基体的相容性。

4　结　论

(1) 该纳米 TiO_2/ PP 复合材料，在所研究的纳米粒子含量范围内，随着 TiO_2 含量的增加，其力学性能相应增加，但增势逐渐趋缓。

(2) 纳米 TiO_2/ PP 力学性能提高的主要原因是纳米 TiO_2 在PP 中的异相成核作用。一方面，提高结晶度，细化了晶粒；另一方面又促使PP 结晶时，较多地生成β晶。当 TiO_2/ PP 受到冲击时，呈均匀分散的纳米 TiO_2 粒子对裂纹的扩展有显著的阻碍作用，从而消耗大量的裂纹扩展功。

(3) 经不同含量偶联剂 NDZ-201 处理的纳米 TiO_2 粒子在PP 中异相成核效果不同，当 NDZ-201 用量为2% 时PP 生成的β晶较用量为1% 的 NDZ-201 多，其相应的 TiO_2/ PP 复合材料的力学性能提高较显著。

参考文献:

[1] 张言波，陈克正，崔作林. 聚丙烯/ 无机纳米复合材料的研究进展[J]. 青岛化工学院学报，2000，21(4)：311-314.
Zhang Yanbo, Chen Kezheng, Cui Zuolin. Progress in polypropylene/inorganic nano-composites [J]. Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology, 2000, 21(4): 311-314.

[2] 任显诚，白兰英. 纳米 $CaCO_3$ 增强增韧聚丙烯的研究[J]. 化学世界，2000，83(2)：83-87.
Ren Xiancheng, Bai Lanying. Reinforcement and toughening of polypropylene composites by nano-particle $CaCO_3$ [J]. Chemical World, 2000, 83(2): 83-87.

[3] 徐伟平，黄　锐. 聚合物/ 无机纳米粒子复合材料的研究进展[J]. 中国塑料，1997，11(5)：15-22.
Xu Weiping, Huang Rui. Progress in polymer/inorganic nano-composites [J]. China Plastics, 1997, 11(5): 15-22.

[4] 郑亚萍，王　波. TiO_2/ 环氧树脂纳米复合材料的研究[J]. 复合材料学报，2002，19(4)：11-13.
Zheng Yaping, Wang Bo. Study on the properties of TiO_2/epoxy nano-composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(4): 11-13.

[5] Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, et al. Improvement of tensile properties of nano-SiO_2/ PP composites in relation to percolation mechanism [J]. Polymer, 2001, 42(1): 3301-3304.

[6] 吴春蕾，章明秋，容敏智. 纳米 SiO_2 表面接枝聚合改性及其聚丙烯基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报，2002，19(6)：61-67.
Wu Chunlei, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi. Grafting polymerization onto nanosilica and its effect on mechanical properties of PP composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(6): 61-67.

[7] 孙举涛，黄玉东，曹海琳. Co_3O_4 纳米粒子的表面改性及其对复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2004，21(3)：33-37.
Sun Jutao, Huang Yudong, Cao Hailin. Effects of surface treatment of Co_3O_4 nano-particles on the properties of their nano-composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(3): 33-37.

[8] Fekete E, Molnar S Z, Kim G M, et al. Aggregation, fracture initiation, and strength of PP/ $CaCO_3$ composites [J]. Macromol Sci Phys, 1999, B38(5-6): 885-899.

[9] 王　超，黄玉东. 一步法合成有机硅改性酚醛树脂及其粘接性能[J]. 复合材料学报，2004，21(2)：50-54.
Wang Chao, Huang Yudong. Study on preparation thermosetting phenolic resin modified with silicone and its adhesive

properties [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 50 - 54.

[10] ong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites [J]. Polymer, 2001, 42(2): 167 - 183.

[11] 吴六六, 顾燕芳, 王正东. 纳米 $CaCO_3$/聚烯烃类复合材料研究进展 [J]. 化学世界, 2002, 8(4): 441 - 444.
Wu Liuliu, Gu Yanfang, Wang Zhengdong. Research progress on $CaCO_3$ nano-particle filled polyolefin and its derivatives [J]. Chemical World, 2002, 8(4): 441 - 444.

[12] 容敏智, 章明秋, 郑永祥, 等. 纳米 SiO_2 增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 1 - 4.
Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zheng Yongxiang, et al. Interfacial effects and percolation behavior in silica nano-particles filled polypropylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(1): 1 - 4.

[13] 黄 丽, 杨 儒, 郭江江, 等. 微米和纳米 SiO_2 改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 82 - 86.
Huang Li, Yang Ru, Guo Jiangjiang, et al. Friction and wear properties of PTFE-based compositions filled with micron and nanometer SiO_2 partides [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 82 - 86.