

文章编号:1671-5497(2006)05-0710-05

纳米 TiO_2 /EVA 共混复合材料的制备及其性能

李红姬, 赫然, 张万喜, 孙国恩, 张莉, 牛永盛

(吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要:采用熔融共混方法,以直接分散、一步法、二步法3种不同工艺制备出乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/纳米 TiO_2 复合材料,并探讨了制备工艺与力学性能之间的关系。利用FESEM与FT-IR测试手段表征纳米 TiO_2 微粒在EVA中的分散性及结构。结果表明:将EVA、纳米 TiO_2 和乙烯基三乙氧基硅烷同时进行复合(一步法),可使后两者达到协同增韧EVA的作用,有利于纳米粒子在基体中的分散;一步法工艺最佳,具有补强作用的 TiO_2 微粒在EVA基体中的分散粒径小于100 nm,且当纳米 TiO_2 颗粒的质量分数为1%时,对EVA的改性效果最佳。此外,FT-IR测试表明,纳米 TiO_2 与乙烯基三乙氧基硅烷、EVA之间形成了新的键合结构。

关键词:复合材料; 纳米 TiO_2 ; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 制备方法; 力学性能; 分散状态

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Preparation and properties of nano- TiO_2 /EVA composites

Li Hong-ji, He Ran, Zhang Wan-xi, Sun Guo-en, Zhang Li, Niu Yong-sheng
(College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract: EVA/nano- TiO_2 composites of direct-dispersed, one-step and two-step were prepared by melt-blending. The preparation and mechanical properties of nano- TiO_2 /EVA composites were investigated. The dispersibility of nano- TiO_2 in EVA matrix was characterized by FESEM and FT-IR. It was found that if vinyltriethoxysilane was mixed directly with the EVA matrix and the dispersed-phase nano- TiO_2 as a constituent, the nano-particles dispersed in the matrix easier. In the blends, a good cooperation effect of nano- TiO_2 and vinyltriethoxysilane on the toughness of EVA were obtained, and the nano- TiO_2 also improved the strength. Improvement of mechanical properties of the blends was optimum, when the content of nano- TiO_2 was 1%. Furthermore, it was found that nano- TiO_2 particles with size of less than 100 nm dispersed in EVA matrix, linked with the vinyltriethoxysilane and the EVA through chemical bond.

Key words: composite materials; nano- TiO_2 ; ethylene/vinyl acetate(EVA); preparation method; mechanical properties; dispersion morphology

收稿日期:2005-09-19.

基金项目:“863”国家高技术研究发展计划项目(2003AA302310).

作者简介:李红姬(1978-),女,博士研究生. 研究方向:聚合物基无机纳米复合材料.

E-mail:li-hongji2003@163.com

通讯联系人:张万喜(1954-),男,教授,博士生导师. 研究方向:高分子纳米复合材料.

E-mail:zhangwanxi0626@sina.com

EVA 具有柔软性强、耐冲击、耐开裂、耐低温、光学性能好等优点, 是重要的包装膜及热缩管的原材料。为了将 EVA 作为超细热收缩管母料应用到 IT 行业, 需要进一步改善其力学、热学、阻燃等性能。近几年人们开始研究 EVA 为基体的插层型纳米复合材料, 并取得了一定成果。Tang^[1] 等发现在 EVA 基体中加入蒙脱土后热释放速率 (HRR) 降低了 40%。Zanetti^[2] 等与 Riva^[3] 等以十八烷基胺为插层剂成功制备了硅酸盐片层剥落型 EVA/层状硅酸盐纳米复合材料, 增强了 EVA 的脱酰作用, 降低了热降解速度, 提高了玻璃化转变温度, 显著增加了弹性模量与储能模量。田艳^[4] 等研究的 EVA/蒙脱土复合材料与纯 EVA 相比拉伸强度与撕裂强度分别提高了 10.8% 与 11.6%。然而上述报道都局限于插层型纳米复合材料范围, 均未涉及颗粒填充型 EVA 纳米复合材料。目前, SiO_2 ^[5,6]、 TiO_2 ^[7,8]、 CaCO_3 ^[9,10]、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[11,12] 等不同的无机纳米粒子已广泛应用于聚合物改性领域中, 有效地提高了基体树脂的力学、光学、热学、阻燃等多种性能。作者采用熔融共混的不同工艺制备出纳米 TiO_2 与 EVA 的复合材料, 并研究其力学性能、形态及结构的变化, 从而探索纳米复合型超细热收缩管母料的制备方法。

1 实验

1.1 实验材料

EVA (VA 含量 15%), 日本东洋曹达工业公司生产; 纳米 TiO_2 , 初级粒子直径为 10 nm, 中国四平市高斯达纳米材料设备有限公司生产; YGO-1203 硅烷偶联剂 ($\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$), 中国哈尔滨化工研究所生产; 丙酮、石蜡、甲醇均为分析纯。

1.2 复合材料的制备

采用熔融共混方法, 分别采取直接分散、一步法、二步法 3 种工艺制备出相应的纳米复合材料。其中, 直接分散法使纳米 TiO_2 微粒直接分散于 EVA 中, 一步法把纳米 TiO_2 微粒与硅烷偶联剂同时添加到 EVA 中, 而二步法则采用水分散技术使硅烷偶联剂包裹 TiO_2 微粒表面, 再把改性的纳米 TiO_2 微粒填充到 EVA 中。制备过程中混炼温度为 110 ℃, 双辊转速为 100 r/min, 混炼 2 次, 每次混炼时间为 10 min。

1.3 测试与表征

利用 WSM-5K 万能力学试验机测试样品的拉伸强度及断裂延伸率, 共测试 5 个试样, 取其平均值, 拉伸速度为 50 mm/min, 拉伸误差小于 $\pm 0.5\%$; 采用英国 Oxford 公司的 LINK-ISIS JSM5310 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品拉伸断裂面的形态; 采用 Micrion FEI PHILIPS 的 XL30 场发射环境扫描电子显微镜 (FESEM) 表征纳米 TiO_2 微粒在 EVA 基体中的分散性; 采用美国 Nicolet 公司的 360 型红外光谱分析仪 (FT-IR) 分析样品的结构。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

EVA 复合材料中纳米 TiO_2 的质量分数对拉伸强度和断裂延伸率的影响如图 1 所示。

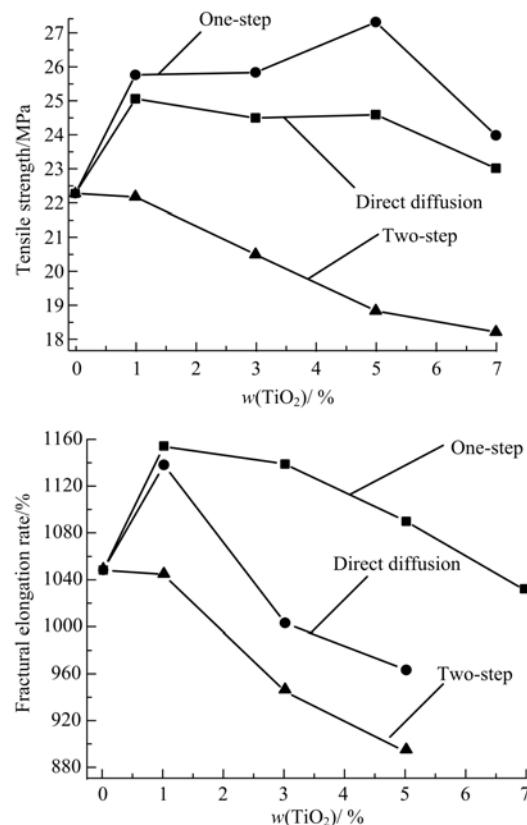


图 1 纳米 TiO_2 质量分数对 EVA 复合材料拉伸强度和断裂延伸率的影响

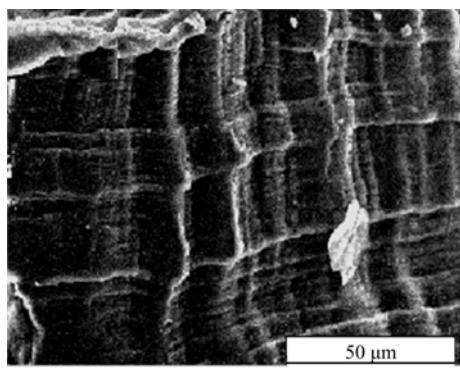
Fig. 1 Effect of nano- TiO_2 content in EVA on tensile strength and fracture elongation rate

由图 1 可知, 与纯 EVA 相比, 3 种复合方式中一步法与直接分散法可以提高复合材料的拉伸性能, 而二步法降低拉伸性能。其中用一步法制

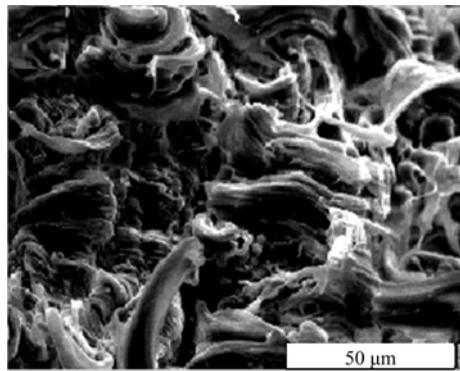
备的样品的拉伸性能提高幅度较大,同时纳米 TiO_2 微粒的填充能力也达到了5%,而在纳米 TiO_2 微粒质量分数为5%及1%处分别出现了拉伸强度和延伸率的最大值。这是因为少量的纳米粒子将成为基体屈服时的应力分散中心,可提高延伸率;增加纳米粒子的质量分数,形成刚性链条结构,可进一步提高强度,韧性却受阻;当纳米微粒的质量分数过多时,团聚成的大颗粒成为变形时的缺陷,降低强度和延伸率。由此说明,采取适当的方法在EVA基体中填充适量的 TiO_2 微粒能提高其力学性能,其中一步法对于力学性能的改进最大,值得进一步探讨。

2.2 断裂形貌

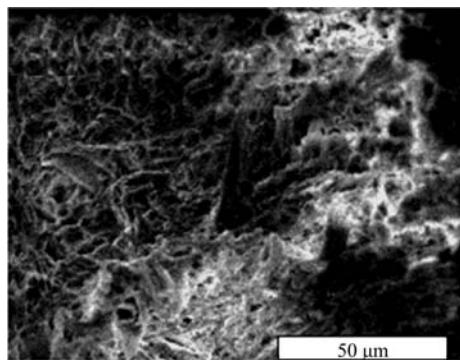
图2为在放大倍数为1000倍的显微镜下观察的EVA及复合材料拉伸断口的SEM照片。由图可见,纯EVA的断裂面平整光滑,垂直于拉伸方向呈现整齐的层状结构,属脆性断裂。直接分散体系断面产生明显的拉丝,说明此时断裂面处于向韧性破坏过渡的状态,证明加入少量的纳米 TiO_2 微粒即使未进行任何有机处理,也具有增韧的作用。一步法制备的样品的断面已经由拉丝形成了蓬松的网络结构,韧性化程度极高。二步法制备的样品,其基体虽存在着韧性转变趋势,但在大颗粒团聚体表面发生了明显断裂,这是导致其



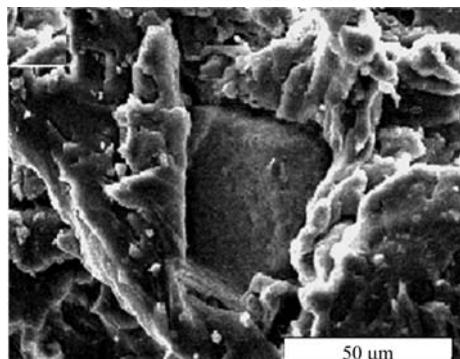
(a) EVA



(b) EVA/5% nano-TiO2



(c) One-step EVA/5% nano-TiO2



50 μm

(d) Two-step EVA/5% nano-TiO2

图2 EVA及复合材料的拉伸断口SEM照片

Fig. 2 SEM photographs of tensile fracture surface of EVA and composites

力学性能降低的主要原因。这说明加入纳米 TiO_2 微粒可以促进基体的脆韧转变过程,而合适的制备方法(一步法)可以起到增强增韧的作用,具有一定的应用前景。

2.3 分散状态

图3为一步法制备的EVA/ TiO_2 纳米复合材料样品的FESEM照片。聚合物熔体的高黏特性导致纳米微粒在EVA中的分散并非完全呈单个

图3 EVA/纳米 TiO_2 复合材料的FESEM照片

Fig. 3 FESEM photo of EVA/nano-TiO2 composite

微粒,而呈微粒团聚体分布。由图3可知,纳米TiO₂微粒在EVA基体中分散比较松散,较少区域形成均聚体,其分布粒径小于100 nm,达到了纳米级的分散。可见,一步法填充纳米TiO₂微粒可以改善EVA的相容性与分散均匀性,发挥纳米效应,进而改进材料的各种性能。

2.4 FT-IR结构

图4为纳米TiO₂及乙烯基三乙氧基硅烷的红外光谱图。由图可见,纳米TiO₂微粒在3440 cm⁻¹与1635 cm⁻¹附近存在OH的伸缩振动与变形振动吸收峰,此外,在1100 cm⁻¹、470 cm⁻¹等位置出现了纳米TiO₂的特征吸收峰。这是因为纳米微粒有大的比表面积表现出较强的吸附性,所以纳米TiO₂表面存在大量物理吸附OH。乙烯基三乙氧基硅烷在3440 cm⁻¹处也有羟基伸缩振动峰,表明单体在空气中水解生成了带有羟基的硅醇,在1600 cm⁻¹与962 cm⁻¹处的吸收峰对应C=C键的伸缩振动峰,470 cm⁻¹处为对应Si—O键的特征峰。

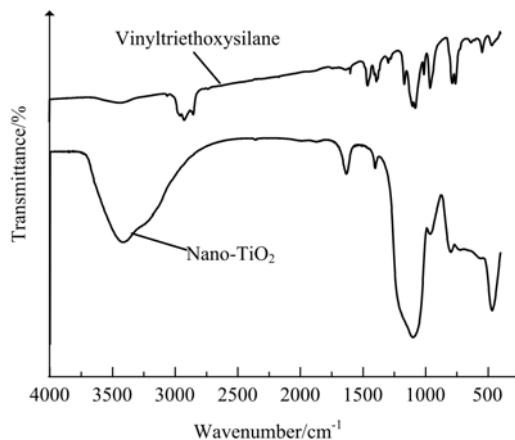


图4 纳米TiO₂和乙烯基三乙氧基硅烷的红外光谱图

Fig.4 FT-IR of nano-TiO₂ and vinyltriethoxysilane

图5为纯EVA和一步法制备的EVA/5%纳米TiO₂复合材料的红外光谱图。由图可见,复合样品未出现纳米TiO₂及乙烯基三乙氧基硅烷在3440 cm⁻¹处的羟基基团特征峰,未出现乙烯基三乙氧基硅烷在1600 cm⁻¹与962 cm⁻¹处的C=C键伸缩振动峰,并且在1607 cm⁻¹处出现Ti—O的特征峰,在1134 cm⁻¹的C—O伸缩吸收峰变宽并偏移到1100 cm⁻¹,798 cm⁻¹处出现Si—C特征峰,在470 cm⁻¹附近出现Ti—O的特征峰。由此可见,复合样品中既出现了纯EVA的特征吸收峰,又出现了纳米TiO₂的特征吸收峰,说明了该

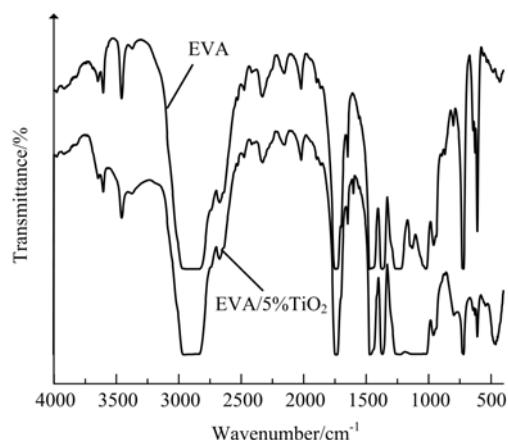
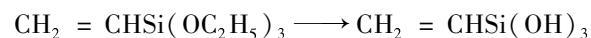


图5 EVA和EVA/纳米TiO₂复合样品的红外光谱图

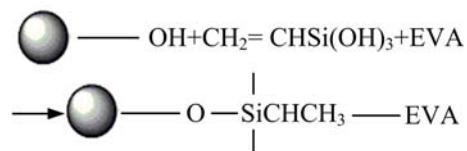
Fig.5 FT-IR of EVA and EVA/nano-TiO₂ composites

体系中二者共存,而复合后的峰位和峰形的变化、新峰的产生及部分峰的消失都证明了两种材料之间发生了一定的结构变化。这说明乙烯基三乙氧基硅烷发挥其双重协同作用,与EVA活性端及纳米TiO₂表面的-OH基团形成了一定的化学键合结构。具体反应过程如下:

(1) YGO-1203在空气中与水蒸气水解生成硅醇



(2)生成的硅醇与纳米TiO₂表面O—H及EVA活性基团反应,生成复合型共聚物



3 结论

(1)三种制备方法中一步法不仅工艺简单,而且当纳米TiO₂质量分数低于5%时,可同时提高拉伸强度与断裂延伸率。

(2)样品拉伸断面的SEM照片表明,纳米TiO₂质量分数为5%时可促进脆韧转变过程,而一步法制备的样品韧性化程度最佳。

(3)FSEM照片表明,一步法制备的复合材料样品实现了TiO₂粒子在EVA基体中的纳米尺寸分散,而且从FT-IR光谱中观察到EVA基体、乙烯基三乙氧基硅烷及纳米TiO₂之间形成了新的键合结构,这是一步法改性效果优于其他两种方法的内在原因。

参考文献:

- [1] Tang Y, Hu Y, Wang S F, et al. Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78:555-559.
- [2] Zanetti M, Camino G, Thomann R, et al. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites[J]. *Polymer*, 2001, 42:4501-4507.
- [3] Riva A, Zanetti M, Braglia M, et al. Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(2):299-304.
- [4] 田艳,余辉,吴石山,等.一步法制备EVA/MMT纳米复合材料的研究[J].*高分子学报*,2004(1):129-131.
Tian Yan, Yu Hui, Wu Shi-shan, et al. Study on structure and properties of EVA/MMT nanocomposites prepared using one-step melt intercalation technology [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2004(1):129-131.
- [5] Rong M Z, Zhang M Q, Pan S L, et al. Analysis of the interfacial interactions in polypropylene/silica nanocomposites[J]. *Polymer International*, 2004, 53:178-183.
- [6] Reynaud E, Jouen T, Gauthier C, et al. Nanofillers in polymeric matrix :a study on silica reinforced PA6[J]. *Polymer*, 2001, 42:8759-8768.
- [7] Xia H S, Wang Q. Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/ nanocrystalline titanium oxide composites[J]. *Chem Mater*, 2002, 14(5):2158-2165.
- [8] Zhu M F, Xing Q, He H K, et al. Preparation of PA6/nano titanium dioxide(TiO_2) composites and their spinability[J]. *Macromol Symp*, 2004, 210:251-261.
- [9] Lin Z D, Huang Z Z, Zhang Y, et al. Crystallization and melting behavior of nano-CaCO₃/polypropylene composites modified by acrylic acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91:2443-2453.
- [10] Mishra S, Sonawane S H, Singh R P. Studies on characterization of nano CaCO₃ prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nano CaCO₃ composites[J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005, 43:107-113.
- [11] Qiu L Z, Xie R C, Ding P, et al. Preparation and characterization of Mg(OH)₂nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA[J]. *Composite Structures*, 2003, 62:391-395.
- [12] 邱龙臻,吕建平,谢荣才,等.纳米氢氧化镁的结构表征和阻燃特性[J].*半导体学报*,2003,24:81-84.
Qiu Long-zhen, Lv Jian-ping, Xie Rong-cai, et al. Structural characteristics and flame-retardant properties of nanosized magnesium hydroxide[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24:81-84.