

溶液共混法制备 TiO₂/PBO 纳米复合材料

谢 众^{1,2}, 庄启昕^{1,2}, 毛晓阳^{1,2}, 刘小云^{1,2}, 钱 军^{1,2}, 韩哲文^{1,2}

- (1. 华东理工大学 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237;
2. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘 要: 以甲基磺酸(MSA)作为溶剂, 采用溶液共混法制备二氧化钛/聚亚苯基苯并二噁唑 (TiO₂/PBO)纳米复合材料; 研究超声功率和超声时间对纳米 TiO₂/MSA 悬浮液分散性的影响; 并通过傅立叶红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)和紫外吸收光谱(UV)方法表征复合材料的结构特性。结果表明: 当超声功率为 250 W 和超声时间为 15 min 时, 纳米粒子在 MSA 中的分散性最佳; 在红外图谱中, 当 TiO₂ 的质量分数达到 5%时, TiO₂/PBO 纳米复合材料与纯 PBO 的红外光谱无明显差别, 说明纳米 TiO₂ 和 PBO 基体是通过物理作用连接起来的; 与纯 PBO 相比, 复合材料具有更优异的耐热性能, 表现为热分解温度从 PBO 的 689 °C 依次增高到 690 °C(1% TiO₂)、694 °C(5% TiO₂)和 698 °C(10% TiO₂)。由于纳米 TiO₂ 优异的紫外屏蔽性能, 复合材料的吸光度在 200~400 nm 波段显著增大, 因此, 复合材料的抗老化性能也得到了极大的提高。

关键词: 纳米二氧化钛; 分散性; 溶液共混; 紫外线屏蔽

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Preparation of TiO₂/PBO nano-composites by solution blending method

XIE Zhong^{1,2}, ZHUANG Qi-xin^{1,2}, MAO Xiao-yang^{1,2}, LIU Xiao-yun^{1,2}, QIAN Jun^{1,2}, HAN Zhe-wen^{1,2}

- (1. Key Laboratory for Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: TiO₂/PBO (poly-*p*-phenylene benzobisthiazole) nano-composites were prepared by solution blending in MSA solvent. The effects of the ultrasonic power and ultrasonic time on the dispersion of nano TiO₂ in MSA were studied. The structure and properties of composites were characterized by FTIR, TGA, SEM and UV. The results show that when the suspension ultrasonic power is 250 W with ultrasonic time of 15 min, the dispersion of nanoparticles in MSA is optimal. In the FTIR spectra, nano-composites display no distinguishable difference from those of the polymer matrix at the nano TiO₂ compositions up to 5% (mass fraction), which indicates that nano TiO₂ and PBO matrix are connected by physical interaction. TiO₂/PBO nano-composites possess a better thermal stability over PBO with a higher thermal degradation temperature (*t_d*), which increases from 689 °C for PBO to 690 °C, 694 °C and 698 °C for TiO₂/PBO with nano TiO₂ compositions of 1%, 5% and 10%, respectively. The absorbance of composites increases significantly in 200~400 nm wave range due to the excellent ultraviolet shielding function of nano TiO₂. Therefore, TiO₂/PBO nano-composites exhibit a dramatic enhancement in anti-aging property.

Key words: nano TiO₂; dispersion; solution blending; ultraviolet shielding

聚亚苯基苯并二噁唑(Poly-*p*-phenylene benzobisthiazole, PBO), 是一种溶致性的液晶钢棒状高分

子物质, 具有高强度、高模量和耐高温的优异特性, 其性能胜过著名的 Kevlar 纤维, 被誉为 21 世纪超级

纤维,在航空航天工业、防火及防弹衣等特殊纺织品工业,传动带及汽车工业的复合材料等领域中已开始得到应用^[1-3]。其分子结构如图1所示。

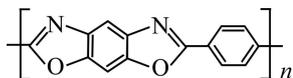


图1 PBO的分子结构

Fig.1 Molecular structure of PBO

但是,PBO有一个致命的缺点——易老化^[4]。PBO纤维在紫外-可见光的照射下,纤维的力学强度会明显降低。采用人工模拟试验法对PBO纤维的老化性能进行研究,以未经处理的PBO纤维的强度为100%,经过日晒处理的PBO长丝的强度下降较多,经10h处理的强度下降35.2%,20h处理的强度下降54.1%,40h处理的强度则下降62.5%。从一系列的数据可以看出,PBO纤维的耐日晒性能较差,紫外线对它的损害非常大。所以,改善PBO纤维的光老化性能,特别是抗紫外线老化性能,具有非常重要的意义。

纳米二氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)和二氧化硅(SiO₂)等纳米无机粉体对紫外线具有较强的吸收和反射能力,其中,金红石型纳米TiO₂的屏蔽紫外功能最强^[5]。此外,它还具有很高的化学和热稳定性^[6],一直是材料领域的研究热点。

WALSH等^[7]采用溶胶-凝胶法在PBO纤维表面涂敷一层玻璃态TiO₂,但是,处理后的纤维表面出现裂缝和缺陷,并且厚度不均匀,抗紫外老化性能的提高不明显。ZHU等^[8]和金俊弘等^[9]采用原位聚合混合法将纳米TiO₂加入PBO聚合体系中,并通过干喷湿纺制得TiO₂/PBO复合纤维。结果表明:虽然抗紫外老化性能提高了50%,但是,由于在PBO聚合过程中,反应体系粘度较高,纳米TiO₂分散不均匀,对纤维的性能有所影响。

本文作者采用溶液共混法制备TiO₂/PBO复合材料。一方面这种方法操作简单,纳米粒子的分散性较好;另一方面不会破坏PBO本身的结构,其力学性能和热稳定性仍然得以保持,并且有望在耐老化性能方面有所提高。

1 实验

1.1 原料和试剂

聚亚苯基苯并二噁唑(PBO):实验室自制;甲基磺酸(MSA):>99.5%,美国西格玛奥德里奇公司生产;

金红石型纳米TiO₂:>96%,35nm,日本帝国化工有限公司生产。

1.2 TiO₂/PBO复合材料的制备

将纳米TiO₂加入MSA溶液中,在一定条件下超声制得TiO₂/MSA分散液(浓度为0.1%,质量分数)。将PBO聚合物在80℃超声溶解于MSA中,并按比例加入不同量的TiO₂/MSA分散液,超声振荡30min,在80℃下磁力搅拌20h,使纳米TiO₂在溶剂中分散并与PBO混合均匀。然后,趁热将共混物溶液经脱泡后均匀滴加在洁净的玻璃片上,经旋转涂膜后,水洗除去MSA,于60℃真空干燥24h,制得不同TiO₂含量(1%、5%和10%,质量分数)的TiO₂/PBO复合薄膜。

1.3 结构表征和性能测试

吸光度测定采用上海欣茂化学有限公司生产的722型分光光度计;扫描电子显微镜(SEM)分析采用Tescan公司生产的VEGA 5136 MM扫描电子显微镜分析薄膜表面TiO₂的分散情况;傅里叶红外光谱(FTIR)分析在Nicolet Magna-IR 550型FTIR仪上采用溴化钾(KBr)压片法进行,聚合物的红外分析用薄膜直接进行分析,样品和背景扫描次数均为10次;热重(TGA)分析在DuPont 951型热重分析仪上进行,氮气气氛,升温速率为10℃/min;紫外光谱(UV)分析在VARIAN Cary 500型紫外分光光度计上进行,扫描频率为600nm/min。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂在MSA中的分散性

对于纳米粒子-高聚物复合材料来说,决定其性能优劣的关键在于纳米粒子在基体中的分散性。本文作者采用溶液共混法制备TiO₂/PBO复合材料,TiO₂在MSA中的分散程度决定其最后在PBO基体中的分散性,其中,TiO₂/MSA分散液通过超声方法得到。

用超声波分散纳米材料的关键化学效应是空化效应。当液体受到超声作用时,液体介质中产生大量的微气泡,在微泡的形成和破裂过程中,伴随能量的释放。空化现象产生的瞬间,形成了强烈的振动波,液体中空气泡的快速形成和突然崩溃产生了短暂的高能微环境,使得在普通条件下难以发生的变化有可能实现。同时通过声的吸收、介质和容器的共振性质引起的二级效应,如乳化作用和宏观的加热效应等,也能促进分散的进行^[10]。超声波分散就是利用超声空化时

产生的局部高温、高压、强冲击波和微射流等,较大幅度地弱化纳米微粒间的纳米作用能,有效地防止纳米微粒团聚而使之充分分散。但是,当超声作用过强时,随着热能和机械能的增加,颗粒碰撞的几率也增加,反而导致进一步的团聚。因此,用超声波分散纳米材料存在最适工艺条件。

本文作者测定了不同影响因素下纳米粒子分散液的吸光度,以吸光度的大小来表征纳米材料的分散效果^[11-12]。当光束穿过悬浮液时,由于固体颗粒对光线的散射和吸收作用,使得入射光的一部分未能穿过悬浮液。透射光的强度受悬浮液中颗粒粒径和分布以及悬浮液浓度的影响,有式(1)成立:

$$A = \lg \frac{I}{I_0} = 0.651 \frac{Kcb}{D} \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; I 为透射光的强度; K 为光的衰减系数; c 为悬浮液的浓度; D 为颗粒的平均直径; b 为光通过的路径; I_0 为入射光的强度。

由式(1)可知,吸光度 A 与浓度 c 成正比,与平均粒径 D 成反比。因此,只要测定吸光度 A 的值,就可以比较不同条件下固体悬浮液的分散程度。

2.1.1 超声时间对分散性的影响

图2所示为在温度为45℃和超声功率为150W时超声时间对分散液吸光度的影响。随着静置时间的增加,分散液的吸光度逐渐减小。但是,超声时间不同,吸光度存在明显的差别。随着超声时间的延长,吸光度先增大后减小,其中,当超声15min时,吸光度最大,即使静置3h后,其吸光度仍然最大。

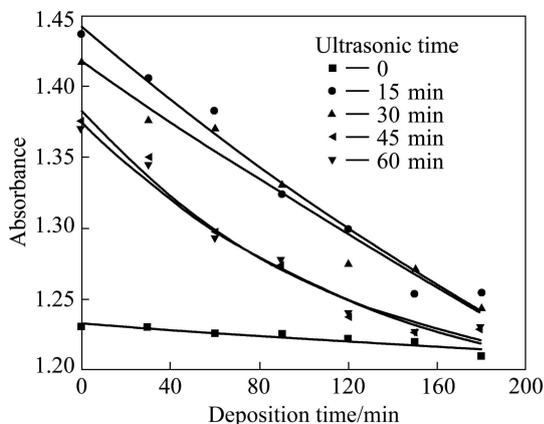


图2 45℃及150W下超声时间对分散液吸光度的影响

Fig.2 Effect of ultrasonic time on absorbance of dispersed solution at 45 °C and 150 W

当分散液未经超声波处理时,因为范德华力、静电力及液桥力等因素而团聚,形成次级纳米颗粒,颗粒之间团聚严重,此时分散在介质中的颗粒很少,其

颗粒浓度较低,吸光度较小;随着超声的进行,由于超声波产生的空化作用使得纳米颗粒的表面能被削弱,纳米颗粒的团聚情况被破坏,更多纳米颗粒在超声波的作用下被分散到介质中,因此,介质中纳米颗粒的浓度逐渐增大,吸光度也相应增大;进一步延长超声时间,由于超声波的能量在破碎作用方面失去了积累效应,大量的能量消耗在难以分散的粒子上变成声热,使超声空穴的有效作用几率大大降低,团聚体的粒径分布在很长的时间内并不产生明显的变化,此时达到超声分散极限,并且持续的超声导致温度升高,颗粒的能量增加,颗粒间的碰撞几率也就相应增大,导致纳米颗粒的再团聚,从而使得基体中纳米颗粒的浓度下降,吸光度反而下降。

因此,当超声时间为15min时,TiO₂在MSA中的分散效果最佳。

2.1.2 超声功率对分散性的影响

图3所示为超声功率对分散液吸光度的影响。由图3可知,随着超声功率的增大,吸光度也增大。纳米粒子之间的团聚,除了粒子间的静电作用和液桥作用外,最根本且最强的作用是分子间的范德华力。当超声功率较小时,部分具有较多缺陷和弱相互作用力的团聚体可能被打散和破坏,但是,超声波的瞬间冲击仍无法超过那些粒径较大颗粒的分子间作用力,无法对其产生破碎作用,大量的能量消耗在难以分散的粒子上变成声热,超声空穴的有效作用明显减弱,因此,分散效果欠佳。当提高超声功率时,超声波的瞬间冲击增强,达到粒子的分子间作用力,分散效果明显提高。因此,当超声功率为250W时,TiO₂在MSA中的分散得最好。

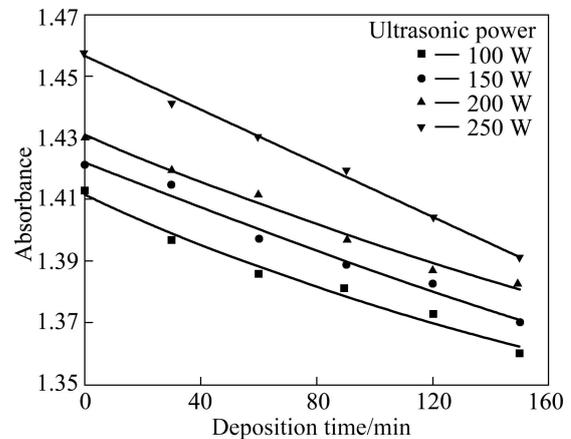


图3 45℃及超声波处理30min时超声功率对分散液吸光度的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic power on absorbance of dispersed solution at 45 °C and ultrasonic time of 30 min

2.2 TiO₂/PBO 复合材料的显微结构

图4所示为10% TiO₂/PBO复合膜表面的SEM像。从图4可以看出, TiO₂分布在PBO基体表面。其中, 粒径最小约为80 nm, 最大却达到约5 μm。这是因为超声分散作为一种物理分散, 只能使纳米颗粒保持一定的动力学稳定性。若不通过合适的手段使纳米颗粒之间产生静电排斥作用或者空间位阻作用, 一段时间后纳米颗粒会再次团聚, 无法达到胶体化学意义上的稳定状态。特别地, 纳米粒子含量越高, 越容易发生团聚。本研究从操作简便程度和成本控制两方面考虑, 未对纳米TiO₂进行表面改性, 所以, 当TiO₂的质量分数达到10%时, 部分粒子之间相互作用形成较大的团聚体。

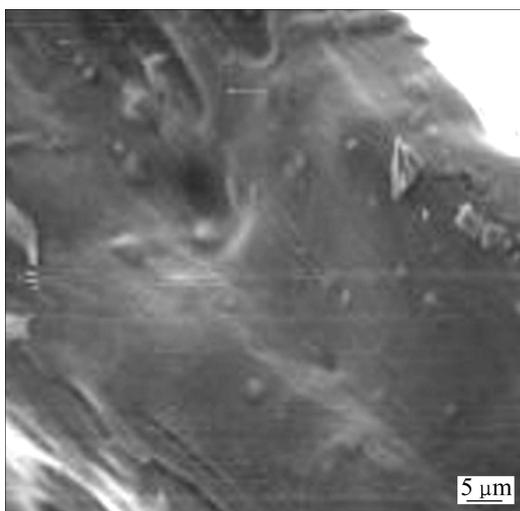


图4 10%TiO₂/PBO复合膜表面的SEM像

Fig.4 SEM image of 10%TiO₂/PBO composite film

2.3 PBO 和 TiO₂/PBO 复合材料的红外光谱

图5所示为PBO和5%TiO₂/PBO复合材料的红外光谱。对于PBO, 图5中1 625 cm⁻¹处为C=N的伸缩振动特征吸收峰, 1 360 cm⁻¹处为C_{Ar}-N的伸缩振动特征吸收峰, 由此表明聚合物结构中存在噁唑环。另外, 1 275 cm⁻¹处为C-O的伸缩振动特征吸收峰, 1 490、1 560和1 580 cm⁻¹处为苯环骨架的振动特征吸收峰, 3 400 cm⁻¹左右为O-H的特征吸收峰。TiO₂/PBO复合材料的红外光谱与纯PBO的相似。这是因为, TiO₂中Ti-O的特征吸收峰位于650 cm⁻¹附近, 与纯PBO中C-H的弯曲振动吸收峰重叠。从另一个方面也说明采用超声溶液共混法制备的TiO₂/PBO复合材料并没有破坏PBO本身的结构, 复合材料仍然具有PBO的优异性能。

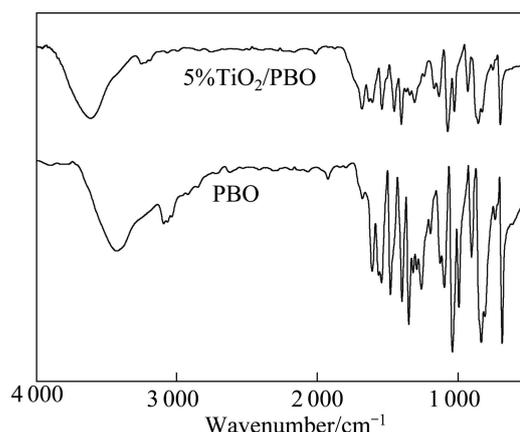


图5 PBO和5%TiO₂/PBO复合材料的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of PBO and 5%TiO₂/PBO composites

2.4 TiO₂/PBO 复合材料的耐热性能

PBO和TiO₂/PBO的耐热性能如图6和表1所示。由图6和表1可知, PBO和TiO₂/PBO复合膜呈现出优异的热稳定性能。TiO₂/PBO复合膜的热分解温度随TiO₂含量的增加而增高, 从PBO的689 °C依次增高到690 °C(1% TiO₂)、694 °C(5% TiO₂)和698 °C(10% TiO₂)。这说明加入TiO₂后会使PBO聚合物的耐热性得到一定的提高, 但是, TiO₂/PBO复合膜在800 °C的质量损失却随着TiO₂的加入呈现先增大后减小的趋势。这可能是由于TiO₂在PBO基体中的分散性随着其含量的增加而变差, 从而影响了复合材料耐热性的进一步提高。

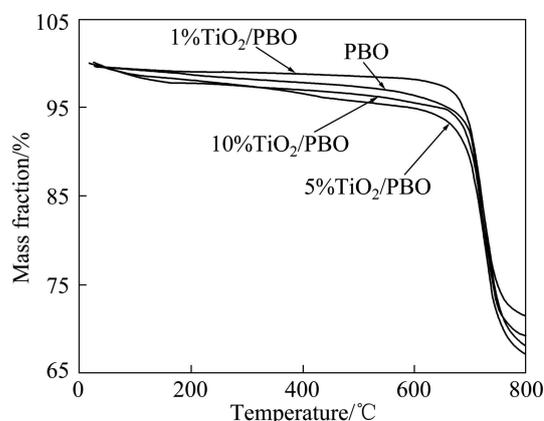


图6 PBO和TiO₂/PBO的热重曲线

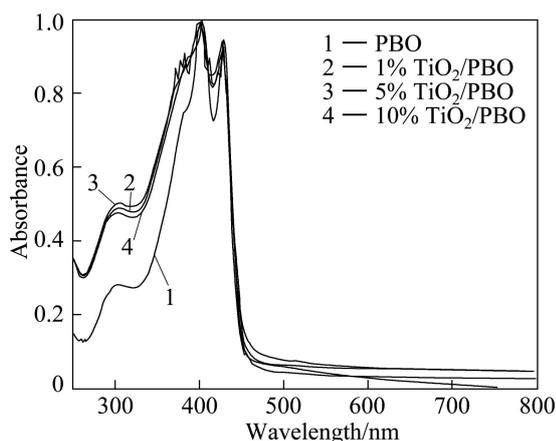
Fig.6 TGA thermograms of PBO and TiO₂/PBO composites

2.5 TiO₂/PBO 复合材料的紫外光谱

图7所示为PBO和不同配比TiO₂/PBO固态膜的紫外吸收光谱。从图7可以看出, TiO₂/PBO固态膜的最大吸收与PBO的相似, 仍为403和429 nm, 其

表1 PBO和TiO₂/PBO的耐热性能Table 1 Thermal properties of PBO and TiO₂/PBO composites

Sample	$t_d/^\circ\text{C}$	Mass fraction at 800 $^\circ\text{C}/\%$
PBO	689	69.2
1%TiO ₂ /PBO	690	71.4
5%TiO ₂ /PBO	694	67.1
10%TiO ₂ /PBO	698	68.1

图7 PBO和TiO₂/PBO复合材料固态膜的紫外光谱Fig.7 UV absorption spectra of PBO and TiO₂/PBO composites in solid film

吸收峰位置未发生变化,这表明TiO₂的加入没有改变TiO₂/PBO原来电子的离域程度,基态时没有发生能量转移。

但是,当波长为200~400 nm时,TiO₂/PBO复合材料的吸光度比纯PBO的增加较多,这是因为添加了具有较强紫外线吸收能力的金红石型纳米TiO₂。一方面,金红石型TiO₂的能带隙 ΔE 为3.0 eV,当光子能量大于或等于能带隙的紫外光(波长 ≤ 388 nm)辐射纳米TiO₂时,价带的电子被激发到能量较高的导带,从而实现紫外线的吸收;另一方面,当TiO₂粒子尺寸减小到纳米量级后,小尺寸效应导致材料的界面迅速增大,而光的漫反射主要发生在粒子的界面,界面的增大导致漫反射的加剧,仪器检测到的反射光减少,体现在吸收光谱上则是吸光度的增加^[13]。

PBO分子吸收光子被激发,与另一聚合物分子通过电子转移作用形成阳离子-阴离子基对,当有氧气存在时,离子对与氧分子发生电子转移,生成过氧化物,这种过氧化物极不稳定,分解为一个聚合物阳离子基和一个氧负离子基。聚合物阳离子基进一步分解为一个芳环自由基和一个碳正离子,芳环自由基从别

的分子上捕获一个氢原子,形成新的分子。PBO分子间距离约为0.35 nm,而且分子共平面平行排列,完全满足激基缔合物的形成条件,发生光老化反应^[14-15]。

太阳光中280~400 nm波段的紫外光能使高聚物分子链断裂,使材料老化。对于TiO₂/PBO复合材料,TiO₂能有效地屏蔽此波段的太阳光,减慢PBO的光老化,改善其耐老化性能。

3 结论

- 1) 采用溶液共混法能够实现纳米TiO₂与PBO的复合。
- 2) 当超声时间和功率分别为15 min和25 W时,纳米TiO₂在MSA中的分散效果最佳。
- 3) TiO₂/PBO复合膜的热分解温度随TiO₂含量的增加而增高。
- 4) 在200~400 nm波段内,TiO₂/PBO复合材料的吸光度比纯PBO的增加较多,表明其具有优异的紫外线屏蔽性能。

REFERENCES

- [1] HU X D, JENKINS S E, MIN B G, POLK M B, KUMAR S. Rigid-rod polymers: Synthesis, processing, simulation, structure, and properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, 288(11): 823-843.
- [2] 林珩, 庄启昕, 李欣欣, 吴平平, 韩哲文. PBO合成、纺丝和性能的研究[J]. *宇航材料工艺*, 2006, 36(6): 32-35.
LIN Heng, ZHUANG Qi-xin, LI Xin-xin, WU Ping-ping, HAN Zhe-wen. Study on synthesis, spinning and property of PBO[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2006, 36(6): 32-35.
- [3] 马春杰, 宁荣昌. PBO纤维的研究及进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2004, 29(3): 46-51.
MA Chun-jie, NING Rong-chang. Development and prospect of PBO fiber[J]. *Hi-Tech Fiber and Application*, 2004, 29(3): 46-51.
- [4] 徐晓辉, 刘小云, 傅倩, 庄启昕, 韩哲文. 聚对亚苯基苯并二噁唑(PBO)纤维的环境老化及防老化研究进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2008, 33(1): 31-37.
XU Xiao-hui, LIU Xiao-yun, FU Qian, ZHUANG Qi-xin, HAN Zhe-wen. Progress of research on the aging and aging resistance of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber[J]. *Hi-Tech Fiber and Application*, 2008, 33(1): 31-37.
- [5] 郭刚, 杨定明, 熊玉竹, 段小平, 黄婉霞, 涂铭旌. 纳米TiO₂和纳米ZnO的紫外光学特性及其在聚丙烯抗老化改性中的应用研究[J]. *功能材料*, 2004, 35(s1): 183-187.
GUO Gang, YANG Ding-ming, XIONG Yu-zhu, DUAN

- Xiao-ping, HUANG Wan-xia, TU Ming-jing. Study on optical properties and application in polypropylene ageing resistance of nano-TiO₂ and nano-ZnO[J]. Journal of Functional Materials Contents, 2004, 35(s1): 183-187.
- [6] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [7] WALSH P J, HU X, CUNNIFF P, LESSER A J. Environmental effects on poly-*p*-phenylenebenzobisoxazole fibers. II: Attempts at stabilization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4): 3819-3829.
- [8] ZHU H, JIN J, LI G, JIANG J, YANG S. Preparation and improved mechanical properties of nano-TiO₂ filled poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) fiber[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(3): 351-354.
- [9] 金俊弘, 杨胜林, 李光, 朱慧君, 江建明. 耐紫外的PBO纤维及其制备方法: 中国专利, CN 101215732[P]. 2008-07-09. JIN Jun-hong, YANG Sheng-lin, LI Guang, ZHU Hui-jun, JIANG Jian-ming. Ultraviolet resisting PBO fibre and preparing method: CN 101215732[P]. 2008-07-09.
- [10] 朱燕萍, 徐连来, 李长福. 纳米颗粒团聚问题的研究进展[J]. 天津医科大学学报, 2005, 11(2): 338-341. ZHU Yan-ping, XU Lian-lai, LI Chang-fu. Research progress on agglomeration of nanoparticles[J]. Journal of Tianjin Medical University, 2005, 11(2): 338-341.
- [11] 盘荣俊, 何宝林, 刘光荣, 王然. 紫外-可见光谱分析在纳米颗粒超声分散中的应用[J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2006, 25(1): 5-7. PAN Rong-jun, HE Bao-lin, LIU Kong-rong, WANG Ran. Application of UV-vis spectroscopy in re-dispersion of nanoparticles[J]. Journal of South Central University for Nationalities: Natural Science, 2006, 25(1): 5-7.
- [12] 崔升, 沈晓冬, 肖苏, 高志强. 纳米碳化硅的表面改性和分散性研究[J]. 精细化工, 2008, 25(4): 318-320. CUI Sheng, SHEN Xiao-dong, XIAO Su, GAO Zhi-qiang. Surface treatment and dispersibility of SiC nanoparticles[J]. Fine Chemicals, 2008, 25(4): 318-320.
- [13] 曹建军, 郭刚, 汪斌华, 段小平, 黄婉霞, 涂铭旌. PP/TiO₂纳米复合材料的研制及其抗老化机理分析[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(7): 43-46. CAO Jian-jun, GUO gang, WANG Bin-hua, DUAN Xiao-ping, HUANG Wan-xia, TU Ming-jing. Preparation of PP/TiO₂ nano-composite and analysis for its mechanism of aging resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(7): 43-46.
- [14] SO Y H, ZALESKI J M, MURLICK C, ELLABOUDY A. Synthesis and photophysical properties of some benzoxazole and benzothiazole compounds[J]. Macromolecules, 1996, 29(8): 2783-2795.
- [15] SO Y H. Photodegradation mechanism and stabilization of polyphenylene oxide and rigid-rod polymers[J]. Polymer International, 2006, 55(2): 127-138.

(编辑 陈卫萍)