

聚丙烯 / 纳米钛合金复合材料耐候性研究^{*}

李跃文^{1,2} 陈兴华¹ 杨 敏¹ 辛湘杰³ 苏胜增²

(1. 湖南科技职业学院, 长沙 410118; 2. 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081;
3. 长沙科星纳米工程技术有限公司, 长沙 410100)

摘要 将纳米钛合金与聚丙烯(PP)经熔融共混制得 PP/纳米钛合金复合材料,研究了 PP 及其复合材料在大气暴露条件下的耐候性,利用傅立叶变换红外光谱仪分析了老化前后 PP 及其复合材料的化学结构。结果表明,纳米钛合金能明显地改善 PP 的耐候性。在大气条件下暴露 90 d 后,复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度保持率明显高于纯 PP;复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量甚至还高于暴露前的值,而纯 PP 的拉伸强度则小于暴露前的值,拉伸弹性模量的增幅也小于复合材料。

关键词 聚丙烯 纳米钛合金 熔融共混 复合材料 耐候性

耐候性(主要是耐光氧老化性)差是聚丙烯(PP)的缺陷之一。未加入光稳定剂的 PP 暴晒 12 d 即发脆^[1]。已有报道指出,某些能吸收或反射紫外线的纳米粉体能改善 PP 的耐老化性能。曹建军^[2]、周健^[3]等的研究表明,纳米 TiO₂ 与 PP 复合除了能改善 PP 的力学性能外,还能显著改善其耐老化性能;Zhao Hongxia^[4]等的研究表明,ZnO 纳米颗粒能减缓 PP 的光降解。由于纳米粉体具有较大的比表面积,其作为光稳定剂比微米级粉体应更具优势。纳米钛合金能强烈地吸收太阳光,具备光屏蔽的基本条件,有望改善 PP 的耐候性。笔者在研究纳米钛合金对 PP 力学性能影响^[5]的基础上,进一步探讨纳米钛合金对 PP 耐候性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 昆仑 H-T-022(F401), 中国石油兰州石化公司;

纳米钛合金乳液: 钛合金粉体经环氧树脂处理, 粉体粒径 21 nm、含量 50%, 分散剂为有机溶剂, 长沙科星纳米工程技术有限公司;

4, 4'-硫代双(5-甲基-2-叔丁基苯酚)(AO1081): 自制。

1.2 主要仪器设备

同向双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

电热真空干燥箱: ZK-82BB 型, 上海市实验仪器总厂;

注塑机: SZY-300 型, 杭州华达塑料机械有限公司;

电子万能试验机: WDT 型, 石家庄开发区中实

检测设备有限公司;

冲击试验机: X CJ-40 型, 河北承德试验机总厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: WQF-200 型, 北京第二光学仪器厂。

1.3 试样制备

将 PP 与钛合金乳液、抗氧剂(AO1081)按表 1 配比称量后在通风柜中预混合;将预混料于 80℃ 下真空干燥 0.5 h, 除去有机溶剂。再将预混料加入双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出工艺条件见表 2;粒料于 80℃ 下真空干燥 2 h, 除掉水分,按表 3 工艺条件注塑成试样。

表 1 原料配比 %

原 料	编 号		
	0 [#]	1 [#]	2 [#]
PP	99.7	98.7	97.7
纳米钛合金 ¹⁾	0	1.0	2.0
AO1084	0.3	0.3	0.3

注: 1) 按乳液用量的一半折算。

表 2 挤出工艺条件

机筒温度/℃				机头温 度/℃	喂料速率/ r·min ⁻¹	主机螺杆转 速/r·min ⁻¹	切粒速率/ r·min ⁻¹
I	II	III	IV				
150	180	200	230	230	30	24	36

表 3 注塑工艺条件

机筒温度/℃			注塑压力/ MPa	保压时间/ s	模具冷却 温度/℃
I	II	III			
230	220	185	100	15	室温

1.4 性能测试

耐候性试验按 GB/T 3681-2000 进行, 将试样

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50362002)、湖南省科技计划项目(05FK5012)

置于大气环境中,分别暴露 30、60、90 d 后测试力学性能。

拉伸性能按 GB/T 16421 - 1996 测试,试样状态按 GB 2918 - 1989 调节, I 型试样,拉伸速率 40 mm/min,拉伸弹性模量取伸长量为 5 mm 时的应力应变值计算;冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试, 3 型试样, C 型缺口,支撑线间距离 70 mm。

将样品在 210℃ 下制成薄膜,用 FTIR 仪分析其化学结构。

2 结果与讨论

2.1 暴露时间对 PP 及其复合材料力学性能的影响

PP 制样时结晶不完全,放置时会发生后结晶;而且随着老化的进行,其分子链断裂,分子量降低,平衡结晶度增加。这两方面的作用均使 PP 的结晶度随暴露时间的延长而增加。PP 结晶度的增加,一方面增大了分子间作用力,使拉伸弹性模量增加;另一方面增大了晶粒尺寸,使晶区和非晶区间的内应力增大,导致拉伸弹性模量降低。图 1 示出 PP 及其复合材料的拉伸弹性模量与暴露时间的关系。

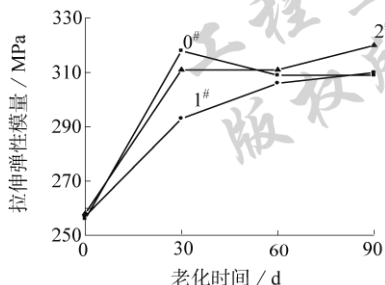


图1 拉伸弹性模量与老化时间的关系曲线

从图1可以看出,无论是纯 PP(0[#]试样)还是复合材料(1[#]、2[#]试样),其拉伸弹性模量在暴露后都有明显增加,这说明无论是纯 PP 还是复合材料的结晶度在暴露后都有明显增加。纯 PP 的拉伸弹性模量在暴露 30 d 时出现峰值,说明老化时间少于 30 d 时,结晶度增加导致分子间作用力增加的影响是主要的;而暴露时间超过 30 d 后,结晶度增加导致内应力增大的影响开始发挥作用。复合材料的拉伸弹性模量在测试时间内一直随暴露时间的延长而增加,这是由于纳米钛合金的光屏蔽作用减缓了 PP 的降解速率,从而减缓了 PP 的后结晶速率,推迟了峰值出现的时间。

图2示出 PP 及其复合材料的拉伸强度与老化时间的关系。

从图2可看出,暴露期间 PP 结晶度的增加对拉

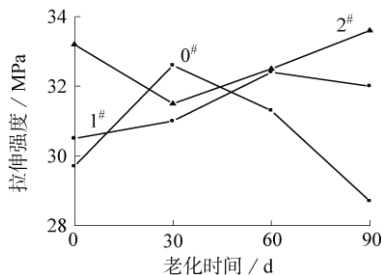


图2 拉伸强度与老化时间的关系曲线

伸强度的影响和对拉伸弹性模量的影响基本相同。纯 PP 在暴露 30 d 时其拉伸强度出现峰值;1[#]试样在暴露 60 d 时出现峰值;而 2[#]试样在暴露期内未出现峰值。纳米钛合金的加入同样推迟了峰值出现的时间。但与拉伸弹性模量相比,拉伸强度出现峰值的时间明显提前,说明拉伸强度对内应力更敏感。需要指出的是,2[#]试样在暴露 30 d 时拉伸强度明显下降,这主要是由试样应力应变行为变化引起的。暴露前,试样断裂强度高于屈服强度,故试样拉伸强度反映的是断裂强度,而暴露后试样断裂强度低于屈服强度,故试样拉伸强度反映的是屈服强度。

综合图1、图2可以看出,暴露时间对试样拉伸弹性模量和拉伸强度的影响比较复杂,但对复合材料的影响程度明显小于纯 PP。暴露 90 d 后,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量甚至还高于暴露前的值;而纯 PP 的拉伸强度则低于暴露前的值,拉伸弹性模量虽有所增加,但增幅小于复合材料。

随着老化时间的延长,PP 分子不断降解,结晶度不断增加,晶区与非晶区间的内应力持续增加,试样表面甚至发生龟裂。这些都会导致试样断裂伸长率和缺口冲击强度的下降。图3、图4分别示出试样断裂伸长率和缺口冲击强度与暴露时间的关系。

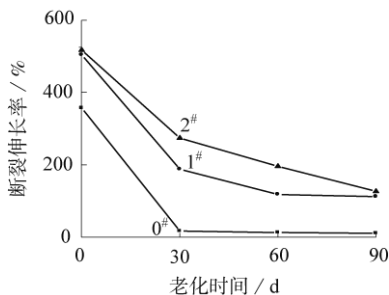


图3 断裂伸长率与老化时间的关系曲线

从图3、图4可以看出,试样的断裂伸长率和缺口冲击强度都按先快后慢的规律随暴露时间的延长而降低。与拉伸弹性模量和拉伸强度相比,断裂伸长率和缺口冲击强度对内应力要敏感得多。

从图3、图4还可以看出,暴露时间对复合材料

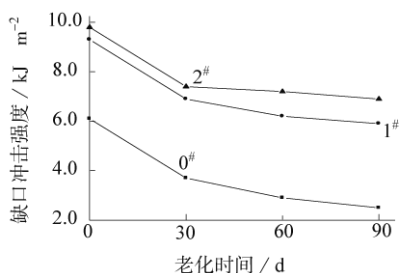


图4 缺口冲击强度与老化时间的关系曲线

断裂伸长率和缺口冲击强度的影响明显小于对纯 PP 的影响。暴露 90 d 时纯 PP 的断裂伸长率仅为暴露前的 3%, 而 1[#] 试样的断裂伸长率为暴露前的 22%, 2[#] 试样为 25%; 纯 PP 的缺口冲击强度仅为暴露前的 41%, 而 1[#] 试样的缺口冲击强度为暴露前的 63%, 2[#] 试样则为 70%。

2.2 纳米钛合金的抗老化机理分析

PP 在户外会受到太阳光和氧气的双重氧化作用。在太阳光中紫外线的诱导下, PP 分子链中的叔氢很容易被氧化, 最终产生羰基结构并导致分子链断裂。与聚乙烯等树脂不同, PP 在老化过程中几乎只有降解, 没有交联^[1]。随老化时间的延长, PP 分子链不断降解, 结晶度也随之增加, 晶区与非晶区间的内应力不断增大, 从而导致材料力学性能劣化。在极端的情况下, PP 材料甚至会发生龟裂。

加入光稳定剂是人们最常采用的延缓 PP 光氧化老化的方法之一。纳米钛合金填料具有光稳定作用。对于 PP/纳米钛合金复合材料, 紫外线刚入射到其表面即被纳米钛合金颗粒基本吸收, 很少能透射进基体内部, 从而使内部 PP 分子免遭破坏, 延缓 PP 基体的光氧化降解。由分子量降低而导致的 PP 结晶度增加的速度随之减缓, 晶区与非晶区间内应力增大的速度也相应减缓。这是 PP/纳米钛合金复合材料耐候性好于纯 PP 的根本原因。

PP 在光氧化老化过程中会不断地吸收氧气, 产生羰基结构, 随着吸氧量的增加羰基含量也增加。为了分析试样老化后 PP 基体化学结构的变化, 采用 FTIR 仪测试了暴露 90 d 后的纯 PP (0[#] 试样) 和复合材料 (1[#] 试样), 并与未老化的纯 PP 进行对比, 结果如图 5 所示。

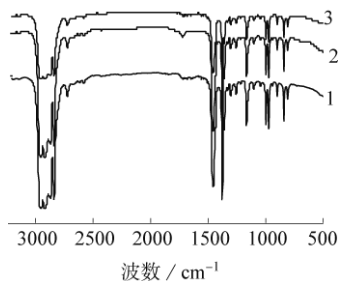
1—未老化的 0[#] 试样; 2—暴露 90 d 的 0[#] 试样; 3—暴露 90 d 的 1[#] 试样

图5 几种试样的 FTIR 谱图

图 5 中, 在 2900 cm^{-1} 附近的强吸收峰是 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1460 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处的两个中等强度吸收峰是 C—H 键的面内弯曲振动吸收峰^[6]。在谱线 2 中, 可明显观察到在 1717 cm^{-1} 处有 C=O 的伸缩振动吸收峰, 而谱线 1 和谱线 3 中则几乎观察不到此吸收峰, 说明纳米钛合金能降低 PP 的吸氧速度, 从而减缓 PP 的光氧化老化。

3 结论

(1) 纯 PP 及其复合材料的缺口冲击强度和断裂伸长率均随暴露时间的延长而降低, 但复合材料降低的速率明显小于纯 PP。

(2) 暴露时间对纯 PP 及其复合材料拉伸弹性模量和拉伸强度的影响明显小于对缺口冲击强度和断裂伸长率的影响, 且对复合材料的影响更小。暴露 90 d 后, 复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量甚至还高于暴露前的值; 而纯 PP 的拉伸强度则小于暴露前的值, 拉伸弹性模量虽有所增加, 但增幅小于复合材料。

参考文献

- [1] 许键南. 塑料材料 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 87.
- [2] 曹建军, 郭刚, 汪斌华, 等. 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.
- [3] 周健, 俞进见. PP/TiO₂ 纳米复合材料耐老化性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(5): 50-53.
- [4] Zhao Hongxia, Robert K Y L. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites [J]. Polymer, 2006, 47(9): 3207-3217.
- [5] 李跃文, 陈如意, 胡远军, 等. 聚丙烯/纳米钛合金复合材料力学性能研究 [J]. 塑料工业, 2006, 34(11): 39-41.
- [6] 王积涛, 张宝申, 王永梅, 等. 有机化学 [M]. 天津: 南开大学出版社, 2003: 436.

STUDY ON CLIMATE-RESISTANT PROPERTIES OF PP/NANO-TI-ALLOY COMPOSITES

Li Yuewen^{1,2}, Chen Xinghua¹, Yang Min¹, Xin Xiangjie³, Su Shengpei²

(1. Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410118, China; 2. College of Chemistry Science & Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 3. Changsha Kexing Nano-engineering & Technology Co. LTD, Changsha 410100, China)

ABSTRACT PP/nano-Ti-alloy composites were prepared by melt blending of PP with nano-Ti-alloy. The climate-resistant prop-

erties of PP and its composites were studied, and the chemical structures of aged PP and its composites were characterized by FTIR. The results revealed that nano-Ti-alloy powder could markedly improve the climate-resistant properties of PP. After exposing out of doors for 90 days, the conservation rates of breaking elongation and impact strength of the composites were markedly higher than those of PP; the stretch modulus and tensile strength of composites were improved compared with those of their corresponding no-exposed composites, while the tensile strength of PP was lower than its original value and the improving extent of stretch modulus of PP was less than those of composites.

KEYWORDS PP, nano-Ti-alloy, melt blending, composite, climate-resistant properties

新工艺显著改善尼龙材料表面性能

美国微孔发泡塑料加工企业 Trexel 公司和罗地亚工程塑料公司最近表示,使用罗地亚与 Trexel 合作研究的原料配方,再加上 Trexel 的微孔发泡塑料新工艺 MuCell,可显著改善尼龙发泡塑料的表面性能。

用这种新配方和新工艺生产出的尼龙 6 和尼龙 66 配混料 Technyl Xcell 新牌号,比标准尼龙 6 的螺旋流动长度长 100% 以上,可改进制品的表面质量而其他性能基本不变;这种尼龙 66 可明显改进制品表面外观,同时几乎完全保留尼龙 66 的原有性能,螺旋流动长度比标准尼龙 66 长 60%;采用 MuCell 工艺加工的制品质量要轻 10%,成型模腔压力和加工温度低,应用领域包括汽车摇杆套、发动机罩和进气歧管等。

(伟家)

我国将举办第 15 届国际分子筛大会

第 15 届国际分子筛大会将于今年 8 月 12 日至 17 日在北京举行。与会代表将分别来自 54 个国家和地区的科研院所、院校、产业部门和国际石油化工跨国公司。

我国分子筛研究有着广博的基础,从事与多空分子筛相关研究人员超过万人,研究单位百余家。近年来,我国的分子筛催化材料的合成与制备,以及催化转化研究受到了国家的高度重视,先后获得国家自然科学基金重大项目及“973”等立项支持,已取得一系列重大科技成果。我国在沸石分子筛合成、介孔材料研究等领域均处于国际前沿,占有重要地位。本次会议选定中国,就是对我国分子筛领域多年来研究成果与水平的肯定。

(中化)

2006 年我国塑料管材行业全面进步

我国塑料管材行业 2006 年继续保持高速发展,全国塑料管材加工能力超过 400 万 t,产量约 290 万 t,年增速达 20%。国产塑料管材出口增幅加大,去年 1~11 月共出口 16.62 万 t,创汇 4.18 亿美元;规模企业产品质量水平不断提高,行业技术进步加快,产能、产量、应用量等经济技术指标达到历史最高水平,应用领域进一步拓宽。

(1) 材料结构品种丰富 我国已经建立了以 PVC 管、PE 管和 PP 管为主的塑料管材加工和应用产业,从材料上分,硬质 PVC(PVC-U)、PE 和 PP 通用塑料仍是最大品种。PVC 管材中 PVC-U 为绝大部分,主要用于给水、排水和护套等;PE 管材主要用于给水和燃气输送;PP 管材中无规共聚 PP(PP-R)为主要品种,主要应用在建筑物内的冷热水输送。

(2) 应用领域进一步拓宽 2006 年除市政及建筑给排水

水管道等主导领域外,农用管材继续增长,市政排污、燃气、供暖、城市非开挖施工、通讯、电力、矿山等领域的应用比例也进一步增加。随着地板辐射供暖技术的推广,PE-X、PE-RT 等塑料管材发展速度加快。

(3) 科技进步不断提速 2006 年越来越多的企业开始重视新产品开发和新技术引进,在引进先进加工设备的同时,不断加强新产品研发力量,许多大型企业建立了自己的研发中心。目前,国内塑料管材行业已拥有 300 多项发明和实用新型专利技术,有些拥有自主知识产权产品在国际上也处领先地位。

(4) 产业集中度提升 2006 年规模骨干企业在行业经济指标中所占比重进一步增加,产业集中度越来越高。统计显示,业内前 20 名企业的销售额已经达到行业总销售额的 40% 以上,产品的市场占有率较高。全行业年产能达 1 万 t 以上的企业已达 100 家。

(5) 品牌建设取得成效 2006 年塑料管材行业有 12 家企业的产品获得中国名牌称号;5 家企业获得中国驰名商标称号;16 家企业获得产品质量国家免检资格,使获此资格的企业总数达到 42 家。

(6) 市场国际化趋势明显 2006 年一些外国公司以独资、合资和合作等方式加入了国内塑料管材市场竞争。

2006 年我国塑料管材行业存在的问题也不容忽视。其中,市场行为不规范,推广新产品新技术工作有待加强,产品创新还有待强化,应用技术研究薄弱,工程施工质量有待进一步完善;塑料原料、助剂等方面仍制约着行业发展。这些问题都应当在今年得到高度重视。

(占杰)

国家环保标准《技术规范》征求意见

国家环保总局最近公布国家环境保护标准《废塑料回收与再生利用污染控制技术规范(试行)》征求意见稿,开始广泛征求各地环保部门、相关产业协会、科研单位及企业的意见。国家环保总局指出,该标准是我国加强废塑料回收和再生利用过程污染控制的指导性文件,对促进我国废塑料综合利用行业健康发展,减少和控制废塑料回收和再生利用过程中的污染具有重要意义。该标准涉及废塑料回收、预处理、贮存、运输、再生利用、能量回收全过程。该标准适用于废塑料回收及再生利用的环境影响评价、污染控制及监督管理。业内人士分析认为,在塑料原料价格高涨、废塑料回收率不高的形势下,出台可操作性强的管理技术规范显得十分必要。

(新华)