

PP/TiO₂ 纳米复合材料的研制及其抗老化机理分析

曹建军 郭 刚 汪斌华 段小平 黄婉霞 涂铭旌

(攀枝花钢铁研究院, 攀枝花 617000) (四川大学金属材料系, 成都 610065)

摘要 制备了聚丙烯(PP)/TiO₂ 纳米复合材料, 用氙灯耐气候试验机对该复合材料进行人工加速老化试验。采用紫外-可见光光谱法分析了纳米 TiO₂ 等粉体材料的紫外吸收性能; 分析了 PP/TiO₂ 纳米复合材料的红外光谱并探讨了抗老化机理; 对比研究了纯 PP 和 PP/TiO₂ 纳米复合材料老化期间力学性能的变化规律。结果表明, 纳米 TiO₂ 能赋予 PP 优异的耐候性能, 延长制品的户外使用寿命。

关键词 纳米 TiO₂ 聚丙烯 复合材料 抗老化

聚丙烯(PP) 大分子链上的叔碳原子在氧的攻击下很容易脱掉一个与之相连的氢原子而形成起始活化中心, 致使户外用 PP 极易光氧化降解, 造成制品变色、粉化、表面龟裂、光泽丧失及力学性能严重下降。据报道^[1], 占太阳光(295 ~3 000 nm) 总能量 4% ~7% 的紫外光(295 ~400 nm) 正是引起 PP 光老化降解反应的主要原因, 因为 PP 中 C—C 键的结合能为 345.8 kJ/mol, 而 300 nm 紫外光的能量高达 396.9 kJ/mol, 其能量足以使绝大部分 PP 引发光化学反应并使其分子链断裂。

许多学者主要通过添加光屏蔽剂、光稳定剂等来实现高分子材料制品的抗光老化^[2]。另据报道^[3], 金红石型纳米 TiO₂ 无毒、无味, 对紫外光 UVA(315 ~400 nm) 和 UVB(280 ~315 nm) 都具有很好的屏蔽作用, 吸收紫外光后不分解、不变色, 具有优良的稳定性和持久性。笔者正是基于此点, 研制出了具有优异耐候性能的 PP/TiO₂ 纳米复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 中国石油独山子石化公司;
抗氧剂: 1010, 瑞士 Ciba 公司;
金红石型纳米 TiO₂: YTR-21, 攀枝花钢铁研究院;
金红石型 TiO₂: R-244, 重庆渝港钛白粉股份有限公司;
纳米 ZnO: 贵州省科学院纳米工程中心;
偶联剂: KH-550, 南京曙光化工厂;
白油: 5[#], 工业级, 市售。

1.2 仪器与设备

超高速混合机: SHR-200A 型, 张家港市大辰机械制造有限公司;

双螺杆混炼挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: LS-80 型, 柳州塑料机械总厂;

氙灯耐气候试验机: SH60B II 型, 重庆银河实验仪器有限公司;

拉伸试验机: Instorn 8501 型, 英国 Instron 公司;

冲击试验机: XJC-25 型, 承德精密试验机有限公司;

紫外-可见分光光度计: TU-1901 型, 北京谱析通用仪器公司;

红外光谱仪: FTIR-5DX 型, 美国 Nicolet 公司。

1.3 试样制备

PP/TiO₂ 纳米复合材料制备工艺流程见图 1。

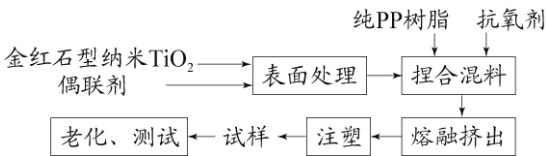


图 1 PP/TiO₂ 纳米复合材料制备工艺流程图

1.4 老化试验及性能测试

按照 GB/T 16422.2-1999, 采用氙灯耐气候试验机对标准试样进行人工加速老化 28 d, 老化条件见表 1。按照 GB/T 2918-1998 将测试试样在温度为 (23 ±2) °C、相对湿度 50% 的环境条件下进行 16 h 的状态调节。

表 1 氙灯人工加速老化试验条件

氙灯功率/W	辐照度/W·m ⁻²	老化箱温度/°C	黑板温度/°C	相对湿度/%	降雨周期(喷水/不喷水)/min
6 000	1900 ~2 100	45 ±5	63 ±3	65 ±5	18 / 102

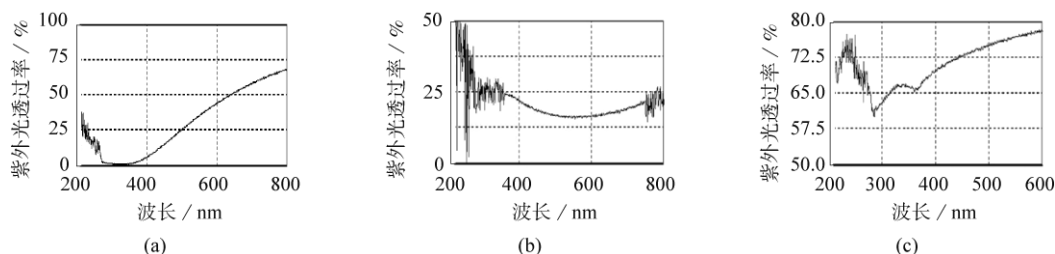
悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试。

2 结果与讨论

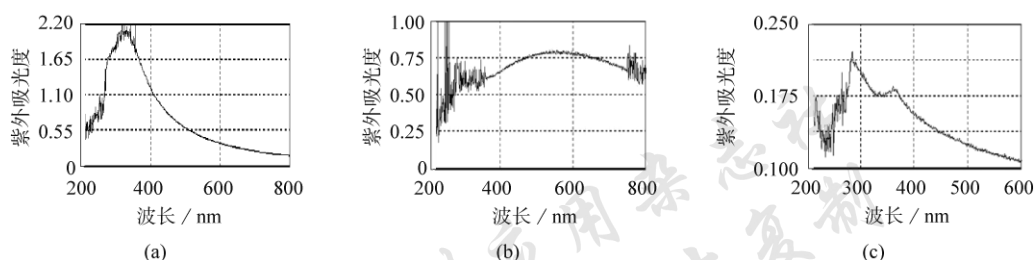
2.1 紫外-可见光光谱分析

图 2 是用紫外-可见光吸收光谱法分析测试的



a—金红石型纳米 TiO_2 ; b—普通金红石型 TiO_2 ; c—纳米 ZnO

图 2 金红石型纳米 TiO_2 、普通金红石型 TiO_2 、纳米 ZnO 的紫外-可见光透射光谱



a—金红石型纳米 TiO_2 ; b—普通金红石型 TiO_2 ; c—纳米 ZnO

图 3 金红石型纳米 TiO_2 、普通金红石型 TiO_2 、纳米 ZnO 的吸收光谱

过率,说明其具有很强的吸收性能,最高吸收峰对应的紫外光透过率接近于 0;而普通 TiO_2 的紫外光吸收性能远远低于纳米 TiO_2 ,最高吸收峰位于 600 nm 处,对可见光的吸收高于对紫外光的吸收;纳米 ZnO 对紫外光的吸收性能同样也远远低于纳米 TiO_2 。

从图 3 可见,纳米 TiO_2 的紫外吸光度达到 2.0 以上,而普通 TiO_2 和纳米 ZnO 的吸光度分别只有 0.7 和 0.2 左右,远小于纳米 TiO_2 的紫外吸光度,这表明纳米 TiO_2 的紫外吸收性能要远高于普通 TiO_2 ($0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$) 和纳米 ZnO 。这主要是因为,一方面 TiO_2 粒子尺寸减小后,纳米粒子的紫外光吸收能力增强;另一方面 TiO_2 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小,体现在吸收光谱上则是吸光度的增加;而纳米 ZnO 的紫外光屏蔽能力比纳米 TiO_2 差很多的原因主要是纳米 ZnO 的光折射率(2.01)比纳米 TiO_2 的光折射率(2.72)小很多,故纳米 ZnO 的光散射效果要比纳米 TiO_2 弱很多,从而导致纳米 ZnO 的消光效果不如纳米 TiO_2 强。

2.2 红外光谱分析

图 4、图 5 分别是纯 PP、PP/ TiO_2 纳米复合材料经过不同时间老化的红外光谱,选取未老化、人工加

金红石型纳米 TiO_2 、普通金红石型 TiO_2 及纳米 ZnO 的水悬浮液透射光谱,图 3 是它们的吸收光谱。

由图 2 可见,纳米 TiO_2 对紫外光具有很低的透

速老化 7 d 和 28 d 作为典型光老化降解阶段。关于 PP 的光老化机理,前人已有大量研究,认为是自由基链式反应过程,氢过氧化物 (ROOH) 和羟基 ($\cdot\text{OH}$) 都是 PP 光化学反应的引发基团^[4]。

图 4、图 5 中的振动峰代表不同的化合物或化学结构的特征吸收峰。 $2838 \sim 2954 \text{ cm}^{-1}$ 为 PP 的特征峰, $3410 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ 为羟基振动峰或羟基与氢键键合的氢过氧化物振动峰, $1710 \sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ 为羰基振动峰, $1044 \sim 1168 \text{ cm}^{-1}$ 为 C—O—C 键氧化交联振动峰, $490 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 为烯类 C—H 键振动峰。

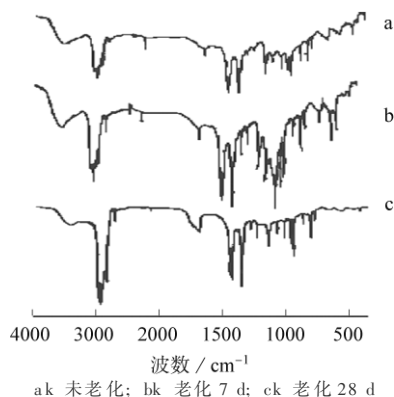


图 4 纯 PP 的红外谱图

由图 4 可以看出,纯 PP 在老化初期即已经开始出现 C—O—C 氧化交联振动峰,随着老化进程的推移,这种氧化交联峰呈增强趋势。这是因为纯 PP

没有添加抗氧剂,以致在聚合物加工过程中不断有 PP 分子链氧化和交联,就出现了一部分 C—O—C 氧化交联振动峰。当老化到 7 d 时,在红外光谱上就可以看到弱的羰基振动峰,PP 进入快速老化期。到 28 d 时,羰基特征振动峰更加强烈且逐步变宽,表明出现了大量的羰基化合物。羰基能够吸收 260 ~ 340 nm 范围的紫外光,进行光化学反应,从而进一步使 PP 大分子链发生断裂^[5]。

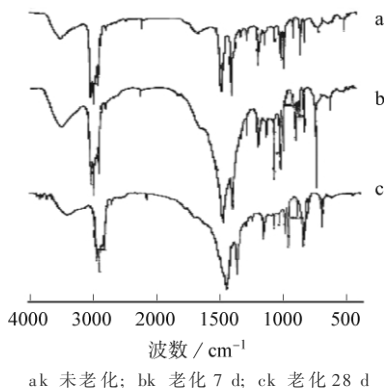


图 5 PP/TiO₂ 纳米复合材料的红外谱图

由图 5 可以看出, PP/TiO₂ 纳米复合材料在整个老化期间的红外光谱上只有很弱的羰基振动峰,表明纳米 TiO₂ 对 PP 的复合改性效果比较理想。其原因可能是抗氧剂和纳米 TiO₂ 发挥了协同作用,有机抗氧剂可以通过截断链式反应来有效地减缓 PP 的老化速度,但其作为有机物自身也会被光照老化降解,直至失效。而纳米 TiO₂ 因具有长效吸收紫外光的能力,吸收的紫外光光子能量主要以危害小的热能或较低的荧光形式逐渐释放,从而有效地减缓了 PP 和有机抗氧剂的光老化速度。

2.3 力学性能分析

聚合物材料的韧性高低,在很大程度上取决于其耗散外界冲击能的能力,即材料的损耗模量越高,其韧性越好^[6]。图 6 是纯 PP 悬臂梁冲击强度与人工加速老化时间的关系。从图 6 可以看出,纯 PP 的悬臂梁冲击强度初始值为 111.30 kJ/m²,经人工加速老化 28 d 后的保持率只有 15.9%。而笔者对 PP/

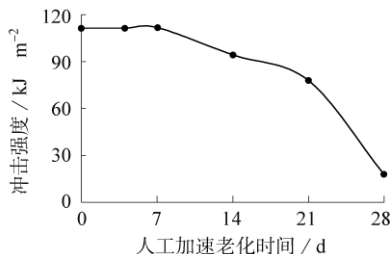


图 6 纯 PP 树脂冲击强度与氙灯加速老化时间的关系

TiO₂ 纳米复合材料试样老化时,在整个老化过程中冲击试样均不断,表明其悬臂梁冲击性能大大提高。

PP/TiO₂ 纳米复合材料的初始冲击值比纯 PP 的高,可能是因为纳米粒子对 PP 的结晶有明显诱导作用,使得 PP 的结晶度提高,晶体颗粒变小,致使裂纹扩展缓慢,断裂后期吸收能量增大,起到了增韧作用。此外纳米无机刚性粒子与普通无机刚性粒子增韧聚合物具有相似性^[7~9]。

图 7 ~图 9 分别为人工加速老化时间对纯 PP 和 PP/TiO₂ 纳米复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率的影响。

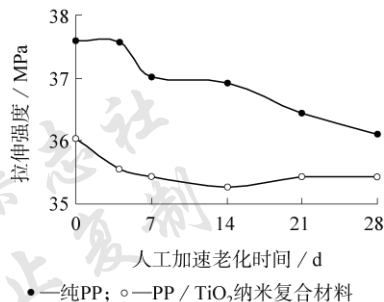


图 7 人工加速老化时间对拉伸强度的影响

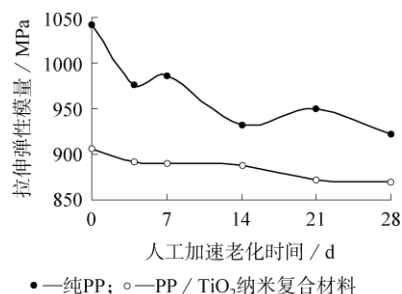


图 8 人工加速老化时间对拉伸弹性模量的影响

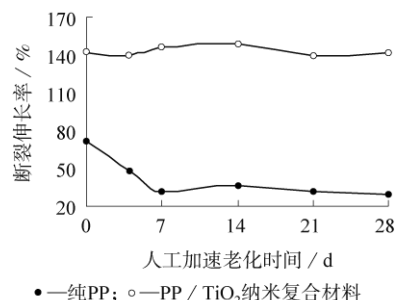


图 9 人工加速老化时间对断裂伸长率的影响

从图 7 ~图 9 可见, PP/TiO₂ 纳米复合材料的初始拉伸强度虽然略低于纯 PP,但经人工加速老化 28 d 后,其保持率为 98% 以上,强度损失(保持率下降幅度)只有纯 PP 的 1/2;其初始拉伸弹性模量也略低于纯 PP,但经人工老化 28 d 后的损失程度只有纯 PP 的 1/3;其初始断裂伸长率为 140%,是纯 PP 的 2 倍,经过人工加速老化 28 d 后,其断裂伸长率

仍然维持在 140% 左右,而纯 PP 经 28 d 的人工加速老化后,其断裂伸长率降至 30% 左右,降低幅度近 60%。

以上结果表明,纳米 TiO_2 作为一种无机刚性粒子,使 PP 的拉伸强度和拉伸弹性模量有所损失,但对其拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率的保持却有很大的贡献。原因是作为分散相的纳米 TiO_2 能够吸收大量的紫外光,使之转变为热能散失,使连续相 PP 只能吸收部分紫外光能量,从而保护了 PP。这与红外光谱分析抗老化机理的结果相一致。

3 结论

(1) 金红石型纳米 TiO_2 在紫外光范围内具有很强的吸收和散射能力,远强于普通金红石型 TiO_2 和纳米 ZnO,其最高吸收峰对应的紫外光透过率接近于 0,紫外吸光度达到 2.0 以上。

(2) 金红石型纳米 TiO_2 可以与有机抗氧剂发挥协同作用而有效地减缓 PP 的老化速度,并且可以具有长效吸收紫外光的能力,将吸收的紫外光光子能量以危害小的热能或荧光形式逐渐释放,从而有效地提高 PP 和有机抗氧剂的抗光老化能力。

(3) PP/ TiO_2 纳米复合材料经过人工加速老化 28 d 后,悬臂梁冲击时保持不断,断裂伸长率达到不降低,拉伸强度和拉伸弹性模量保持率可在 95% 以上。

(4) 纳米 TiO_2 能赋予改性 PP 优异的耐候性能,延长户外用 PP 制品的使用寿命。

参考文献

- McGreen M. 气候及老化之因素. 环境技术, 2001(6): 14
- 李军. 聚烯烃光稳定化技术进展. 中国塑料, 1997, 11(1): 14
- 祖庸, 樊安. 紫外线屏蔽剂纳米 TiO_2 . 钛工业进展, 1999(3): 26
- 刘保成, 刘发谦, 陈桂兰, 等. 耐候性 PP 的研制. 中国塑料, 2002, 16(3): 23
- Guadagno L, Fontanella C, Vittoria V, et al. Physical aging of syndiotactic polypropylene. Polymer Physics, 1999, 37(2): 173
- 高家武. 高分子材料近代测试技术. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994.
- 方晓萍, 欧玉春, 冯宇鹏, 等. 高填充聚丙烯材料的增强和增韧. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3): 50
- 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12
- Fu Q, Wang G H. Polyethylene toughened by rigid inorganic particles. Poly Eng Sci, 1992, 32(2): 94

PREPARATION OF PP/ TiO_2 NANO-COMPOSITE AND ANALYSIS FOR ITS MECHANISM OF AGING RESISTANCE

Cao Jianjun

(Panzhuhua Iron & Steel Research Institute, Panzhuhua 617000, China)

Guo Gang, Wang Binhua, Duan Xiaoping, Huang Wanxia, Tu Mingjing

(Department of Metal Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The polypropylene/titania (PP/ TiO_2) nano-composite is prepared, and it is degraded by accelerated aging with xenon arc lamp meatherproof test. The absorbing capability for ultraviolet radiation of nano- TiO_2 is analyzed by UV-VIS spectrum. The FTIR spectrum of PP/ TiO_2 nano composite is studied. The mechanism of aging resistance of PP/ TiO_2 nano composite is also discussed. The variational law for mechanical properties of pure PP and PP/ TiO_2 nano composite during the aging period is studied in contrast. The results show that nano- TiO_2 can endue PP with excellent weatherproof property and can prolong survived life of the outdoor products.

KEYWORDS nano-titania, polypropylene, composite, aging resistance

欧洲塑料管材市场重心南移

根据英国应用市场信息咨询公司(Bristol)最近完成的关于欧洲前 50 家塑料管材挤出商的报告,北欧管材市场增速趋缓,南欧管材市场由于建筑工业发展较快,所以增速高于北欧市场。

报告分析,这是由于在过去的 5 年中,受到欧洲市场上最大的三家管材挤出商收购与联合的推动影响,目前的欧洲管材挤出市场结构已经从根本上改变了,原来需求兴旺的北欧市场出现萎缩迹象,而南欧市场增长趋强。

欧洲三大管材挤出商分别是威尔士的 Wavin 公司、芬兰

的 Uponor 公司和奥地利的 Pipelife 公司。这三大公司通过内部扩建和外部扩张的手段已经得到极大发展,但是目前正被迫进行调整,以应对市场需求增速放缓和市场竞争加剧的问题。南欧管材市场新出现的公司有希腊的 Petzetakis 公司,据悉该公司生产能力约为 7.5 万 t/a。在西班牙,2003 年 9 月 Plasticos Ferro 公司收购了 Grupo Tuyper,从而实现了该国的两个最大的 PVC 压力管材加工商的联合。

该报告还指出,欧洲大陆的管材加工业正在全面进行由 PVC 管材为主导产品到多种聚烯烃管材产品并重的转变。

(宋纯)