

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.020

PP/TiO₂(KH-560)-g-AN/ 复合材料抗老化性能^{*}

陈国力¹, 王雅珍², 贾宏葛², 马立群²

(1. 齐齐哈尔大学分析测试中心, 黑龙江省齐齐哈尔市 161006; 2. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江省齐齐哈尔市 161006)

摘要: 向聚丙烯 (PP) 内添加抗老化剂 [TiO₂(KH-560)-g-AN] 改善 PP 的抗老化性能。通过紫外可见光谱测试仪分析了 TiO₂, KH-560, PAN, TiO₂(KH-560), TiO₂(KH-560)-g-AN 紫外吸收效果, 测定了在 0, 500, 1 000, 1 500, 2 000, 2 500 h 老化时间下, PP/TiO₂(KH-560) 和 PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 复合材料的拉伸性能。结果表明, TiO₂, PP/KH-560, PAN, TiO₂(KH-560), TiO₂(KH-560)-g-AN 都有较好的紫外吸收效果; PP/TiO₂(KH-560) 和 PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 复合材料的拉伸数据对比结果表明, 当 PP:TiO₂(KH-560)-g-AN=100:5 时, PP 的抗老化性能达到最好。

关键词: 抗老化剂; 复合材料; 抗老化性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0089-03

Anti-ageing Property of PP/TiO₂(KH-560)-g-AN Composite

Chen Guoli¹, Wang Yazhen², Jia Hongge², Ma Liqun²

(1. Center of Analysis and Test, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: [TiO₂(KH-560)-g-AN] was added to the polypropylene (PP) to improve the anti-ageing property of PP. Ultraviolet absorption effect of the TiO₂, KH-560, PAN, TiO₂(KH-560), TiO₂(KH-560)-g-AN were analyzed by UV visible spectroscopy, and tensile properties of PP/TiO₂(KH-560) and PP/TiO₂(KH-560)-g-AN composites were determined at aging time of 0, 500, 1 000, 1 500, 2 000, 2 500 h. The results show that TiO₂, KH-560, PAN, TiO₂(KH-560), TiO₂(KH-560)-g-AN have a good UV absorption effect. Tensile data of PP/TiO₂(KH-560) and PP/TiO₂(KH-560)-g-AN composites were compared, it is concluded that when PP:TiO₂(KH-560)-g-AN=100:5, anti-aging performance of PP reach to the best.

Keywords: anti-ageing agent; composite; anti-ageing property

聚丙烯 (PP) 被广泛应用于各行各业, 但是它的抗老化性能差, 为了改善 PP 的抗老化性能, 很多研究者向 PP 基体内添加抗老化剂, 王雅珍等^[1-4]制备了 PP 的抗老化剂 PP 接枝丙烯腈 (AN)(PP-g-AN), 并研究抗老化剂对 PP 的抗老化性能及 PP-g-AN 的抗紫外老化反应机理^[5] 和 PP/PP-g-AN 复合材料的流变性能^[6]。由于 TiO₂ 有很好的紫外屏蔽和吸收的作用, 能够进一步提高 PP 的抗老化性能, 王雅珍等^[7]成功制备了抗老化剂 [TiO₂(KH-560)-g-AN]。笔者考察了 TiO₂(KH-560)-g-AN 对 PP 的抗老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

硅烷偶联剂 KH-560 改性纳米 TiO₂ [TiO₂(KH-560)]: 金红石型, 宣城晶瑞新材料有限公司;

丙烯腈 (AN): 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: GRH-10 型, 阜新市热源设备厂;
双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京杰恩特机电有限公司;
注塑机: JG-SZ900 型, 山东通佳机械有限公司;
万能试验机: WSM20KN 型, 长春智能仪器设备有限公司;
加速老化测试仪: QUV 型, 美国 Q-Lab 公司;
紫外可见吸收光谱仪: Lambda 35 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样的制备

(1) TiO₂(KH-560)-g-AN 的制备。

根据文献 [7] 的方法制备 TiO₂(KH-560)-g-AN

^{*} 国家自然科学基金项目 (21376127, U1162123), 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51103076)

联系人: 王雅珍, 教授, 主要从事高分子材料研究

收稿日期: 2015-09-27

产物。

(2) PP/TiO₂(KH-560) 和 PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 复合材料的制备。

使用高速混合机将 TiO₂(KH-560), TiO₂(KH-560)-g-AN 分别与纯 PP 充分混合,样品的试验配方见表 1。同时开启双螺杆挤出机并设定工艺参数,试验开始前,将纯 PP 加入到双螺杆挤出机中清洗设备残留的杂质,以免试验过程中影响待测制品的纯度,然后将共混均匀后 PP/TiO₂(KH-560), PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 分别倒入双螺杆挤出机中,同时开启切粒机,准备试验。试验结束后将 PP/TiO₂(KH-560), PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 二元共混物放入烘箱内,待 PP/TiO₂(KH-560), PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 二元共混物烘干后,开启注塑机并设定工艺参数,试验开始前,先用纯 PP 清洗注塑机,去除注塑机内的其它杂质,然后进行 PP/TiO₂(KH-560), PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 二元共混物试样的制备。

表 1 试验配方

样品编号	PP 与 TiO ₂ (KH-560) 质量比	样品编号	PP 与 TiO ₂ (KH-560)-g-AN 质量比
1 [#]	100 : 0	6 [#]	100 : 0
2 [#]	100 : 1	7 [#]	100 : 1
3 [#]	100 : 3	8 [#]	100 : 3
4 [#]	100 : 5	9 [#]	100 : 5
5 [#]	100 : 7	10 [#]	100 : 7

1.4 性能测试

紫外-可见光光谱分析:对固体样品 TiO₂, TiO₂(KH-560), TiO₂(KH-560)-g-AN 进行紫外测定,以 BaSO₄ 作参照物进行压片,然后在此表面上压入称量好的待测样品并压成薄片,放入测试仪器内进行测试;

对液体样品 KH-560, PAN 进行紫外测定,共制备两个样品:一个以溶解样品的溶剂为参照物但溶剂不能具有紫外吸收的作用,另一个将溶剂内加入待测样品,将两个样品池放入测试仪器内,进行测试,紫外的扫描波长是 200~1000 nm。

加速老化测试:选用人工加速老化仪对纯 PP, PP/TiO₂(KH-560), PP/TiO₂(KH-560)-g-AN 试样进行连续光照加速老化试验,具体参数设置为黑板温度 50℃、相对湿度 (65±5%)、辐射波长 340 nm、辐射强度 0.98 W/m²。

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试,测试时传感器为 20 kN,试验速度 20 min/100 nm。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光光谱分析

图 1 为样品紫外-可见光吸收谱图。由图 1 可见,在紫外光波长 200~400 nm 范围内 KH-560, TiO₂, TiO₂(KH-560), PAN, TiO₂(KH-560)-g-AN 都有明显的吸收峰。如偶联剂 KH-560 曲线可以看出,在波长 200 nm 附近有一个很尖的吸收峰,说明偶联剂 KH-560 具有紫外吸收的特性,而纯纳米 TiO₂ 在紫外 400 nm 范围内也有紫外吸收峰。通过曲线 TiO₂(KH-560) 可以看出,被 KH-560 包覆的 TiO₂ 在 200~350 nm 范围内具有很宽的紫外吸收峰,是由硅烷偶联剂 KH-560 和 TiO₂ 两者的紫外吸收峰叠加而成。由 PAN 紫外吸收曲线可以看出, PAN 在 200~400 nm 内具有两个尖的吸收峰,分别在波长 225 nm, 290 nm 处。而在曲线 TiO₂(KH-560)-g-AN 中,由于 TiO₂(KH-560)-g-AN 产物是由 TiO₂, KH-560, PAN 物质合成的,而 3 种物质通过紫外吸收曲线得知都具有紫外吸收作用,推知 TiO₂(KH-560)-g-AN 具有紫外吸收作用,通过 TiO₂(KH-560)-g-AN 紫外吸收曲线也证实了这一观点, TiO₂(KH-560)-g-AN 在 200~400 nm 范围有较强而宽的吸收峰。

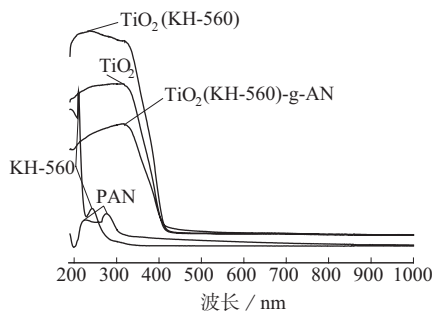


图 1 样品的紫外-可见光吸收谱图

2.2 抗老化剂的含量对 PP 复合材料拉伸强度的影响

(1) TiO₂(KH-560) 的含量对 PP/TiO₂(KH-560) 复合材料拉伸强度的影响。

图 2 为不同老化时间下 PP/TiO₂(KH-560) 复合材料的拉伸强度。由图 2 可见,随着试验时间的延长, PP/TiO₂(KH-560) 复合材料的拉伸强度呈现降低趋势,当老化时间小于 500 h 时, PP 的拉伸强度逐渐降低。当老化时间达到 1000 h 时, 2[#], 3[#], 4[#], 5[#] 曲线的拉伸强度有所上升,因为 TiO₂(KH-560) 发生微小变化,促使 PP 链的结构更规整,结晶度变大,从而在一定程度上提高了 PP 的拉伸强度。随着老

化时间的延长, TiO₂(KH-560)破坏了PP的内部结构,结晶度下降,同时伴随着PP的降解,使其拉伸强度降低。从图2可以看出,2[#],3[#],4[#],5[#]拉伸强度都未超过纯PP的拉伸强度,所以TiO₂(KH-560)未提高PP的抗老化性能。

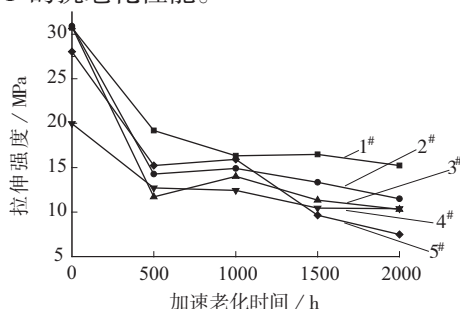


图2 不同老化时间下PP/TiO₂(KH-560)复合材料的拉伸强度

(2) TiO₂(KH-560)-g-AN的含量对PP/TiO₂(KH-560)-g-AN复合材料拉伸强度的影响。

图3为不同老化时间下PP/TiO₂(KH-560)-g-AN复合材料的拉伸强度。

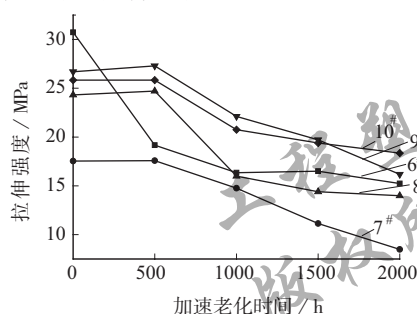


图3 不同老化时间下PP/TiO₂(KH-560)-g-AN复合材料的拉伸强度

由图3可见,当老化时间为0 h,6[#]的拉伸强度最大。当老化时间达到500 h时,8[#],9[#],10[#]的拉伸强度都高于纯PP,并达到最大值。在老化时间小于500 h时,7[#],8[#],9[#],10[#]拉伸强度有所升高与图2的2[#],3[#],4[#],5[#]拉伸强度变化相反,是由于PP/TiO₂(KH-560)-g-AN降解少,TiO₂(KH-560)-g-AN接枝的PAN高分子链结构对称性差,支链较多,不易发生结晶,同时降解也少,PAN提高了与PP的相容性;PAN在热氧的老化作用下能形成环状结构物质,从而能够减少PP的自由基,保护了PP分子,而且—CN具有较强的吸收紫外线能力。随着老化时间的延长,PP/TiO₂(KH-560)-g-AN复合材料的拉伸强度逐渐降低,这是由于老化时间加长,高分子链结构在长期热氧环境下,副产物会生成,PAN与—CN抗紫外性能略有下降,分子力大的分子相互接近,更容易产生结晶,加快了复合材料的降解。从

图3可以看出,当老化时间小于1500 h时,9[#]试样[PP/TiO₂(KH-560)-g-AN=100:5]的抗老化性能最好。当老化时间达到2000 h时,PP/TiO₂(KH-560)-g-AN复合材料的拉伸强度仍然大于纯PP,说明TiO₂(KH-560)-g-AN能够提高PP的抗老化性能。

3 结论

(1) TiO₂, KH-560, PAN, TiO₂(KH-560), TiO₂(KH-560)-g-AN都有较好的紫外吸收效果。

(2) 通过PP, PP/TiO₂(KH-560)和PP/TiO₂(KH-560)-g-AN复合材料的老化前后的拉伸数据对比后,得出当PP:TiO₂(KH-560)-g-AN=100:5时,可以提高PP的抗老化性能,使PP的抗老化性能达到最好。

参考文献

- [1] 王雅珍,贾伟男,李永,等.超临界CO₂辅助聚丙烯固相接枝丙烯腈的制备[J].中国塑料,2012,26(11):32-34.
Wang Yazhen, Jia Weinan, Li Yong, et al. Preparation of acrylonitrile grafted polypropylene by solid phase grafting aided with supercritical carbon dioxide[J]. China Plastics, 2012, 26(11):32-34.
- [2] Wang Yazhen, Ma Di, Yue Cheng'e, et al. Study on the graft copolymerization of AN onto PP by using supercritical carbon dioxide[J]. Advanced Materials Research, 2013, 815:717-721.
- [3] 王雅珍,马迪,贾伟男,等.PP-g-AN对聚丙烯抗老化性能的影响[J].中国塑料,2013,27(10):36-39.
Wang Yazhen, Ma Di, Jia Weinan, et al. Effect of PP-g-AN on aging resistance of polypropylene[J]. China Plastics, 2013, 27(10):36-39.
- [4] 王雅珍,马迪,岳成娥,等.PP/PP-g-AN/纳米TiO₂的制备及抗老化性能研究[J].中国塑料,2014,28(11):47-51.
Wang Yazhen, Ma Di, Yue Cheng'e, et al. Preparation and aging resistance of PP/PP-g-AN/Nano-TiO₂[J]. China Plastics, 2014, 28(11):47-51.
- [5] 王雅珍,岳成娥,马迪,等.PP-g-AN对PP抗紫外老化效果评价及作用机理研究[J].工程塑料应用,2014,42(1):82-87.
Wang Yazhen, Yue Cheng'e, Ma Di, et al. Study on anti-UV aging effect and reaction mechanism of PP-g-AN in PP/PP-g-AN blends[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):82-87.
- [6] 王雅珍,敖琳,岳成娥,等.PP/TiO₂复合材料老化前后动态流变性能研究[J].工程塑料应用,2014,42(8):15-20.
Wang Yazhen, Ao Lin, Yue Cheng'e, et al. Study on dynamic rheology properties of PP/TiO₂ blends before and after aging[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):15-20.
- [7] 王雅珍,陈国力,孙兆洋,等.PP用抗老化剂纳米TiO₂接枝丙烯腈的制备与表征[J].工程塑料应用,2013,41(12):94-97.
Wang Yazhen, Chen Guoli, Sun Zhaoyang, et al. Preparation and characterizations of nanometer TiO₂ grafting acrylonitrile anti-aging agent for PP[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):94-97.