

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.016

纳米 TiO_2 表面接枝 PAN 及其对 PP 抗紫外老化性能的影响^{*}

马立群,孙兆洋,何子健,纪鹏,王雅珍

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:采用细微乳液聚合法制备了基于共价键结合的纳米 TiO_2 表面接枝聚丙烯腈(PAN)(纳米 TiO_2 -g-PAN)复合抗紫外老化剂,将其与聚丙烯(PP)共混制备了PP/纳米 TiO_2 -g-PAN复合材料。研究了纳米 TiO_2 -g-PAN在PP中的分散情况及PP/纳米 TiO_2 -g-PAN复合材料的抗紫外老化性能。傅立叶变换红外光谱、热失重、扫描电子显微镜和力学性能测试分析表明,PAN成功接枝到纳米 TiO_2 表面,提高了纳米 TiO_2 与PP的相容性及PP/纳米 TiO_2 -g-PAN复合材料的热稳定性能、力学性能和抗紫外老化性能。当纳米 TiO_2 -g-PAN与PP配比为0.05时,PP/ TiO_2 -g-PAN复合材料的拉伸强度、冲击强度、拉伸强度保持率和冲击强度保持率分别为38.66 MPa,691.75 kJ/m²,63.49%和58.42%,综合力学性能最佳。

关键词:纳米 TiO_2 ;聚丙烯腈;聚丙烯;抗紫外老化

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0069-05

Nano TiO_2 Grafted with Polyacrylonitrile and Its Effects on Anti UV Aging Properties of PP

Ma Liqun, Sun Zhaoyang, He Zijian, Ji Peng, Wang Yazhen

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

Abstract: Nano TiO_2 grafted with polyacrylonitrile(PAN)(nano TiO_2 -g-PAN) which is based on the covalent binding was prepared by minor emulsion polymerization method, then nano TiO_2 -g-PAN was mixed with polypropylene (PP) to prepare PP / nano TiO_2 -g-PAN composite. The dispersion of nano TiO_2 -g-PAN in PP and anti UV aging properties of the composites were studied. The results of Fourier transform infrared, thermogravimetry, scanning electron microscope and mechanical properties analysis show that PAN is successfully attached onto the surface of nano TiO_2 , and the compatibility of PP and nano TiO_2 is improved. The thermal stabilities, the mechanical properties and anti ultraviolet ageing properties of the composites are also improved. The comprehensive mechanical properties reach the best when ratio of nano TiO_2 -g-PAN and PP is 0.05, and the tensile strength, impact strength, remain ratios of tensile strength and impact strength are 38.66 MPa,691.75 kJ/m²,63.49% and 58.42% respectively.

Keywords: nano TiO_2 ; polyacrylonitrile; polypropylene; anti UV aging

聚丙烯(PP)由于其优良的力学性能、良好的加工性能和较高的性价比在工业生产和日常生活中应用广泛。但由于PP结构中含有不稳定的叔碳原子,在室外条件下,易于发生紫外老化降解,限制了其应用范围。在实际生产中,为了提高PP的抗老化性能,常加入一些低分子有机助剂和无机纳米粒子,低分子有机助剂具有易向PP表面迁移,抗老化效果不持久等不足;无机纳米粒子与聚合物的相容性较差,影响聚合物基复合材料的力学性能^[1]。

纳米 TiO_2 具有优良的紫外屏蔽效应,并且在聚烯烃抗老化方面得到广泛应用^[2-6]。丙烯腈(AN)上的氰基具有优良的抗老化性能^[7], TiO_2 表面接枝聚丙烯腈(PAN),不仅可以改善纳米粒子在聚合物基体中团聚严重的现象,提高聚合物的力学性能,同

时又可起到抗紫外老化效果。笔者结合PAN和纳米 TiO_2 的优点,合成了纳米 TiO_2 表面接枝 PAN(纳米 TiO_2 -g-PAN)复合抗紫外老化剂,将其与PP共混,对复合紫外老化剂的抗老化效果进行了评价,对提高PP的抗紫外老化性能具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP粉料:工业级,大庆华科股份有限公司;

金红石型纳米 TiO_2 :VK-T80,平均粒径为80 nm,宣城晶瑞斯新材料有限公司;

AN:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

^{*} 国家自然科学基金资助项目(21376127)

联系人:王雅珍,教授,主要从事高分子材料的改性研究

收稿日期:2014-03-24

甲苯、丙酮:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

十二烷基苯磺酸钠、过硫酸钾及 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF):分析纯,天津凯通化学试剂有限公司;

乙烯基三叔丁基过氧硅烷偶联剂:AC-70,方舟化学材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

挤出机: SJ-20 型, 哈尔滨塑料机械模具厂;

卧式注塑机: FH-100 型, 杭州丰铁机械有限公司;

加速老化耐候仪: QUV 型, 美国 Q-Lab 公司;

材料试验机: LR50KN 型, 英国 Liloyd 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4300 型, 日本 Hitachi 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum One 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

热重 (TG) 分析仪: STA449 F3 型, 德国 Netzsch 公司;

高速离心机: TGL-16G 型, 江苏金坛市中大仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 纳米 TiO_2 -g-PAN 的制备。

将 3 g 纳米 TiO_2 , 5 g 偶联剂 AC-70 以及 100 mL 甲苯混合, 搅拌 10 min, 然后超声分散 30 min, 在 85℃ 恒温水浴中反应 5 h。离心、洗涤、干燥, 得到纳米 TiO_2 -g-AC-70 粒子。

称量 2.5 g 纳米 TiO_2 -g-AC-70, 0.15 g 十二烷基苯磺酸钠及 100 mL 去离子水, 搅拌 10 min, 超声分散 20 min。加入 0.08 g 过硫酸钾和 6 mL AN, 在 75℃ 下恒温反应 5 h。将产物用 DMF 洗涤, 然后离心分离以除去未反应单体及 PAN 均聚物, 再用丙酮洗涤以除去 DMF, 过滤后放入 50℃ 真空干燥箱干燥, 得纳米 TiO_2 -g-PAN 粒子。

(2) PP 复合材料的制备。

纳米 TiO_2 、纳米 TiO_2 -g-AC-70 和纳米 TiO_2 -g-PAN 与 PP 的配比均为 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07。

按上述配比, 分别将纳米 TiO_2 、纳米 TiO_2 -g-AC-70 和纳米 TiO_2 -g-PAN 与 PP 以不同配比混合, 经双螺杆挤出机两次挤出造粒, 获得 PP/纳米 TiO_2 , PP/纳米 TiO_2 -g-AC-70 和 PP/纳米 TiO_2 -g-PAN 复合材料。经过 50℃ 真空干燥 5 h 处理, 采用

注塑机制备测试试样。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 分析: 试样经 KBr 压片后测试, 测试范围为 4000 ~ 500 cm^{-1} ;

老化测试分析: 黑板温度为 50℃, 紫外线辐射强度为 0.89 W/m^2 , 老化时间分别为 7, 14, 21, 28, 35, 42 d;

TG 分析: 设定温度为 1000℃, 升温速率为 10℃/min, 在氮气下测定待测试样;

SEM 分析: 经液氮低温脆断, 制备尺寸为 8 mm × 5 mm × 4 mm 的试样放在样品台上, 经表面喷金后在一定放大倍数下观察试样断面的微观形貌;

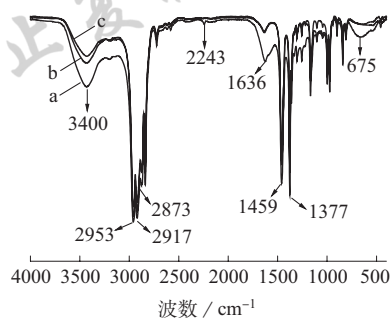
拉伸强度按 GB/T 1040.1-2006 测试;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 PP 复合材料的 FTIR 谱图。



a—PP/纳米 TiO_2 复合材料; b—PP/纳米 TiO_2 -g-AC-70 复合材料;
c—PP/纳米 TiO_2 -g-PAN 复合材料

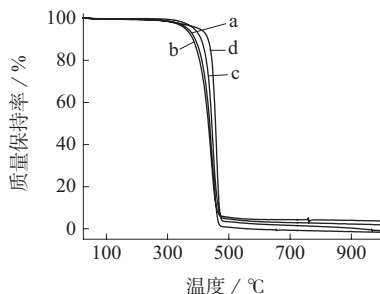
图 1 PP 复合材料的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, 在 2953, 2873 cm^{-1} 处为 PP 中甲基的伸缩振动峰, 1377 cm^{-1} 处为 PP 中甲基的变形振动峰, 2917, 2845 cm^{-1} 处为 PP 中亚甲基的伸缩振动峰, 1459 cm^{-1} 处为亚甲基的弯曲振动峰。在 3400, 1636 cm^{-1} 处存在很强的宽红外光谱吸收峰, 分别为纳米 TiO_2 粒子的表面羟基峰和表面吸收的水的伸缩振动峰, 其中曲线 a 在此处的吸收峰明显大于曲线 b, c 在此处的吸收峰, 表明在聚合物基体中纯纳米 TiO_2 表面存在大量羟基, 这也是导致其与 PP 基体相容性较差的原因。另外曲线 a 在 675 cm^{-1} 处出现钛氧钛键吸收峰, 而在曲线 b, c 中此峰消失, 说明经过改性处理后, 纳米 TiO_2 表面被偶联剂 AC-70 和 PAN 所覆盖。曲线 c 在 2243 cm^{-1} 处出现氰基的吸收峰, 说明体系中

有PAN存在,同时表明PAN接枝到改性后的纳米TiO₂粒子上。

2.2 TG分析

图2为纯PP及其复合材料的TG曲线。



a—纯PP; b—PP/纳米TiO₂复合材料;
c—PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料;
d—PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料

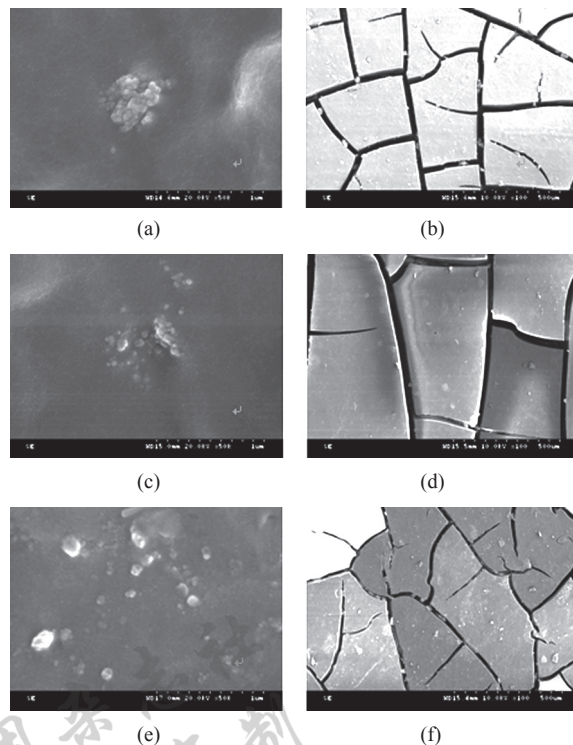
图2 纯PP及其复合材料的TG曲线

由图2可知,纯PP, PP/纳米TiO₂, PP/纳米TiO₂-g-AC-70和PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料的热分解温度分别为365.4, 357.3, 403.7, 446.8℃。由此可见,纯纳米TiO₂粒子的加入稍微降低了PP/纳米TiO₂复合材料的热稳定性,但是,纳米TiO₂经过改性后,复合材料的热稳定性大大提高,其中,PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料的热分解温度较纯PP提高38.3℃, PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料的热分解温度较纯PP提高81.4℃。这是由于纯纳米TiO₂粒子表面吸收的水分和粒子的大量团聚反而对复合材料的热分解起到了一定的促进作用;对纳米TiO₂改性后,纳米TiO₂-g-AC-70粒子表面由亲水性转变为亲油性,表面水分减少,纳米粒子在复合材料中分散均匀,使复合材料的热稳定性提高。由于纳米TiO₂-g-PAN粒子表面的PAN中的氰基受热分解生成六元环状结构,此结构为类苯环大共轭结构,共轭结构能够迅速捕捉自由基。PP分子链吸收能量,断链产生的自由基会被共轭结构迅速捕捉,不会进一步引发PP的断链反应,从而保护PP^[8],大大提高了复合材料的热稳定性。

2.3 SEM分析

图3为纳米粒子与PP配比0.05时,PP复合材料老化前后的SEM照片。

由图3可以看出,对于PP/纳米TiO₂复合材料,纳米TiO₂在PP基体中的团聚较为严重(见图3a),老化42 d后,复合材料表面破裂出深而宽的裂纹,其裂纹宽度约为50 μm(见图3b);对于PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料,纳米TiO₂-g-AC-70



a—老化前的PP/纳米TiO₂复合材料(×50 000);
b—老化42 d后的PP/纳米TiO₂复合材料(×100);
c—老化前的PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料(×50 000);
d—老化42 d后的PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料(×100);
e—老化前的PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料(×50 000);
f—老化42 d后的PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料(×100)

图3 PP复合材料老化前后的SEM照片

在PP基体中的分散有所改善,但是,仍有团聚现象(见图3c),老化42 d后,复合材料表面出现的裂纹宽而浅,其裂纹宽度约为30 μm(见图3d);对于PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料,纳米TiO₂-g-PAN在PP基体中分散均匀,团聚现象明显改善(见图3e),老化42 d后,复合材料表面出现的裂纹窄而浅,其裂纹宽度约为10 μm(见图3f)。这是由于纳米TiO₂表面具有大量的羟基,有一定的亲水性,其与PP基体的相容性较差,导致团聚现象严重;由于纳米TiO₂-g-AC-70表面包覆了一层有机硅烷偶联剂,其表面由亲水性变为亲油性,与PP基体的相容性增加,使团聚现象有所改善;由于纳米TiO₂-g-PAN表面的PAN长链存在,使得纳米TiO₂-g-PAN和PP的相容性更好,导致其均匀分布在PP基体中。

2.4 力学性能分析

(1) 老化前复合材料的力学性能分析。

图4为老化前纳米粒子与PP配比对PP复合材料力学性能的影响。

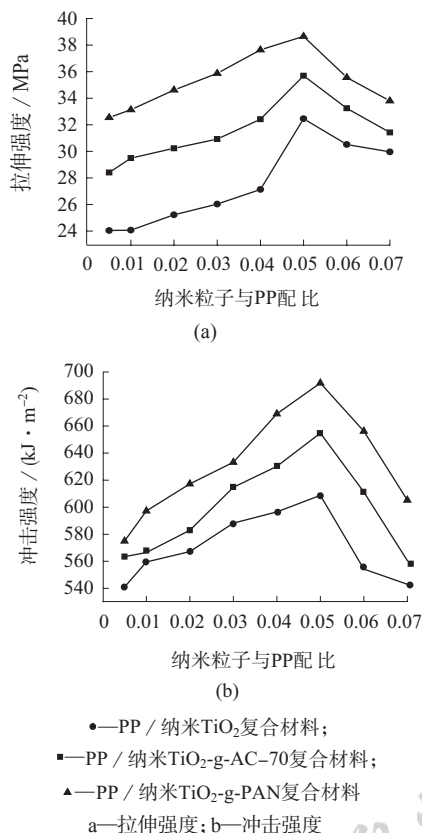


图4 老化前纳米粒子与PP对比对PP复合材料的力学性能的影响

由图4可以看出,老化前,PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料的力学性能最好,而PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料的力学性能优于PP/纳米TiO₂复合材料。这是由于纳米TiO₂粒子在PP中的团聚造成应力集中现象,使得PP/纳米TiO₂复合材料的力学性能大大降低;而PP/纳米TiO₂-g-AC-70,PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料中的团聚现象逐渐明显改善,应力集中现象逐渐减轻,其力学性能得到逐渐提高。PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料中PAN长链与PP基体的缠绕作用对PP的拉伸强度具有一定的增强作用。当纳米粒子与PP配比在0.005~0.05范围内时,随着纳米粒子的逐渐增加,复合材料的力学性能增大。这是因为纳米粒子的加入对PP基体起到了一定的补强作用。当纳米粒子与PP配比在0.05~0.07范围内时,随着纳米粒子的逐渐增加,复合材料的力学性能反而降低。这是由于随着纳米粒子与PP配比的增加,使得纳米粒子间的距离减小,发生团聚的几率增大,对PP基体的力学性能不利。当纳米粒子与PP配比为0.05时,复合材料的力学性能最好。PP/纳米TiO₂复合材料的拉伸强度达到32.45 MPa,冲击强度达到608.75 kJ/m²;PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料的拉伸强

度达到35.69 MPa,冲击强度达到654.75 kJ/m²;PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料的拉伸强度达到38.66 MPa,冲击强度达到691.75 kJ/m²。而纯PP的拉伸强度为31.7 MPa,冲击强度为562.50 kJ/m²。

(2) 老化后复合材料的力学性能分析。

图5为纳米粒子与PP配比0.05时,紫外光老化时间对复合材料力学性能的影响。

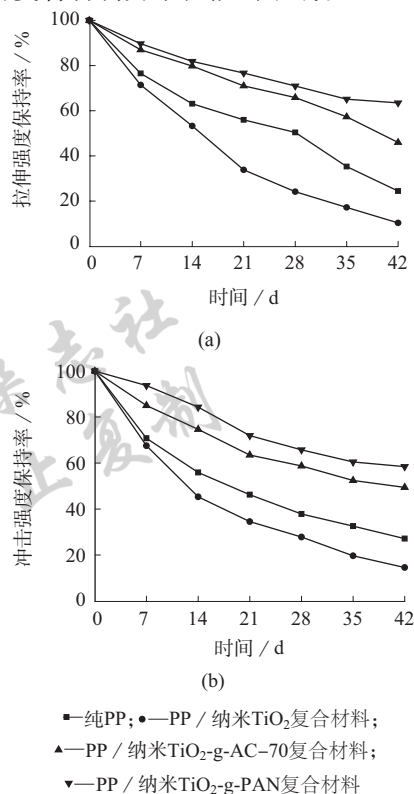


图5 紫外光老化时间对纯PP及其复合材料力学性能保持率的影响

由图5可以看出,纯PP老化42 d后,其拉伸强度和冲击强度的保持率分别为24.45%和27.16%;加入纳米TiO₂-g-AC-70后,PP/纳米TiO₂-g-AC-70复合材料的拉伸强度和冲击强度保持率分别提高到45.96%和49.43%;而加入纳米TiO₂-g-PAN后,PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料的拉伸强度和冲击强度保持率分别提高到63.49%和58.42%。这是由于纳米TiO₂可以吸收和反射紫外光,有效减轻了紫外光对PP基体的损害。另外,PAN中的氰基在光、氧的作用下被打开,生成不饱和六元环状结构,而这种不饱和六元环状结构可有效捕捉自由基,生成更加稳定的结构,在此作用下,PP吸收的自由基减少,叔碳上的氢原子被保护,不易发生脱氢反应^[8]。但是,加入纳米TiO₂老化42 d后,反而使PP/纳米TiO₂复合材料的拉伸强度和冲击强度的保持率下

降到10.32%和14.61%。这主要是由于纯纳米TiO₂与PP基体的相容性较差,无机粒子的存在反而加速了PP基体的降解,使PP基体的力学性能大大下降。

由以上分析可以看出,纳米TiO₂-g-PAN的抗老化效果最好,纳米TiO₂-g-AC-70次之,由于纳米TiO₂与PP的相容性较差,加入纳米TiO₂对PP的抗老化效果反而产生不利影响。

3 结论

(1) 与纯纳米TiO₂相比,纳米TiO₂-g-PAN与PP的相容性明显提高;PP/TiO₂-g-PAN复合材料的热分解温度较纯PP提高81.4℃,表明纳米TiO₂-g-PAN大大提高了PP的热稳定性。

(2) 在PP/TiO₂, PP/TiO₂-g-AC-70和PP/TiO₂-g-PAN复合材料中,PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料的抗老化性能最佳,其中纳米TiO₂-g-PAN复合抗老化剂和PP的最佳配比为0.05,此时PP/纳米TiO₂-g-PAN复合材料的力学性能达到最佳状态,拉伸强度为38.66 MPa,冲击强度为691.75 kJ/m²。

参考文献

- [1] 张凤军,张树继. 抗氧剂的研究与发展现状[J]. 炼油与化工, 2008(3):7-10.
Zhang Fengjun, Zhang Shuji. Antioxidant research and development status[J]. Refining and Chemical Industry, 2008(3):7-10.
- [2] 王雅珍,陈国力,孙兆洋,等. PP用抗老化剂纳米TiO₂接枝丙烯酸腈的制备与表征[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, 2014, 42(12):83-86.
- [3] Islam N M, Othman N, Ahmad Z, et al. Effect of pro-degradant additives concentration on aging properties of polypropylene films[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(3):272-278.
- [4] Mowery D M, Assink R A, Derzon D K, et al. Solid-state ¹³C NMR investigation of the oxidative degradation of selectively labeled polypropylene by thermal aging and γ -irradiation[J]. Macromolecules, 2005, 38(12):5 035-5 046.
- [5] 郭刚,于杰,罗筑,等. 聚丙烯/纳米级金红石型二氧化钛/聚烯烃弹性体复合材料的抗老化性能研究[J]. 高分子学报, 2006(2):219-224.
Guo Gang, Yu Jie, Luo Zhu, et al. Study on ageing resistance of polypropylene / nano-scale rutile titanium dioxide / polyolefin elastomer composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(2):219-224.
- [6] 杨青,张宝华,毛志平,等. 聚丙烯/改性纳米二氧化钛复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1):48-51.
Yang Qing, Zhang Baohua, Mao Zhiping, et al. Preparation and properties of PP / modified nano-TiO₂ composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(1):48-51.
- [7] 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):37-39.
Wang Yazhen, Ma Di, Jia Weinan, et al. Effect of PP-g-AN on aging resistance of polypropylene[J]. China Plastics, 2013, 27(10):37-39.
- [8] 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.

安溪863计划项目启动“茶叶尼龙”,将广泛应用

日前,由华东理工大学、福建华城公司与安溪茶叶生物科技有限公司合作承担的国家“863”计划“生物和医药技术领域利用生物基原料生产绿色尼龙聚丁内酰胺”项目在安溪县启动。项目课题负责人、华东理工大学教授赵黎明介绍,“生物和医药技术领域利用生物基原料生产绿色尼龙聚丁内酰胺”项目主要立足于安溪这一茶业大县,从茶叶的综合利用、高质利用和深加工等方面考虑,利用生物基原料谷氨酸,经酶转化生产Y-氨基丁酸,进一步生产尼龙聚丁内酰胺,推动高端尼龙的产业化生产与应用。目前,该项目正在有条不紊地推进中,不久的将来,“茶叶尼龙”将广泛应用于工业当中。

(泉州晚报)

美研究称:PVC管寿命至少百年

最新的一项研究称,通过对全球使用中的PVC管道的挖掘和测试表明,PVC管道的可靠服务寿命超过100 a。

报告说,这一数字比某些管道专家提出的时间长一倍。犹他州大学地下结构实验室的研究人员已对所有类型的管

道进行了长达50 a的分析和测试。他们在5月14日发布的研究报告以过去的挖掘报告、新质量测试结果以及生命周期成本分析为依据。

研究学者对澳大利亚、欧洲和北美的供水系统中所用的PVC管道性能展开了分析。挖掘报告表明,经过数十年的使用后无老化现象。

一些被挖出的美国在1964年、1987年和1990年早期安装的塑料管道还在2013年接受了USU实验室的机械测试,以评估使用过程中的老化情况。研究表明,所有管道仍达到了相关标准。该报告在谈及PVC管道寿命时说,“北美研究表明100 a只是保守估计。”

此外,其它地区进行的加速老化测试帮助USU研究人员得到了寿命的估算数字。在其概要中称,研究证实,把100 a基准作为行业标准,水研究基金会也提出了同一说法。

研究称,若管道在100 a内出现问题,其原因包括生产缺陷、安装不当、设计不合理或维护不到位,或是选材错误等。

(工程塑料网)