

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.022

PP 用抗老化剂纳米 TiO_2 接枝丙烯腈的制备与表征^{*}

王雅珍, 陈国力, 孙兆洋, 张永胜

(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:采用硅烷偶联剂 KH-560 改性的纳米 TiO_2 [$\text{TiO}_2(\text{KH-560})$] 接枝丙烯腈 (AN), 通过正交试验, 研究 AN 用量、引发剂用量、反应温度及反应时间对聚合反应条件的影响, 探讨出试验的最佳方案。通过傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、扫描电子显微镜等分析方法证明, 获得了 KH-560 改性纳米 TiO_2 接枝丙烯腈的产物。当 $\text{TiO}_2(\text{KH-560})$ 用量为 1 g, AN 用量为 3 g, 引发剂用量为 0.09 g, 反应温度为 65℃, 反应时间为 4 h 时, 制备的抗老化剂的接枝率最高, 为 46.62%。

关键词: KH-560; 纳米 TiO_2 ; 丙烯腈; 聚丙烯; 抗老化剂

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0094-04

Preparation and Characterizations of Nanometer TiO_2 Grafting Acrylonitrile Anti-Aging Agent for PP

Wang Yazhen, Chen Guoli, Sun Zhaoyang, Zhang Yongsheng

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

Abstract: Nanometer TiO_2 was first pretreated by silane coupling agent KH560, then acrylonitrile (AN) was grafted with the pretreated nanometer TiO_2 . Polymerization conditions such as the dosages of AN and initiator, reaction temperature and time were discussed, and the best experimental program was obtained by orthogonal experiment. It is proved that AN is grafted successfully with the nanometer TiO_2 by Fourier transform infrared, thermal gravimetric, scanning electron microscope. When the dosages of $\text{TiO}_2(\text{KH-560})$, AN and initiator are 1 g, 3 g and 0.09 g separately, reaction temperature is 65℃, reaction time is 4 h, the grafting rate of prepared anti-aging agent reaches the maximum 46.62%.

Keywords: KH-560; nanometer TiO_2 ; acrylonitrile; PP; anti-aging agent

聚丙烯 (PP) 具有结晶度高、结构规整、耐热性好、化学稳定性好等特点而被广泛应用^[1], 但是其抗紫外性能差、与无机物的相容性差, 导致它在一些应用上受到了限制, 所以现在很多研究者对 PP 进行了抗老化改性。

刘一鸣等^[2]探讨了在紫外光加速老化条件下, 用多元酚类、硫代双酚类、亚磷酸酯类等抗氧化剂对无规共聚 PP 进行耐老化性能改性。结果表明, 添加 0.4% 亚磷酸酯类抗氧化剂能更好地改善无规共聚 PP 的抗紫外光老化性能。Chen Jing 等^[3]将纳米 SiO_2 表面用丙酸甲酯 (AO) 处理, 通过熔融挤出的方法与 PP 共混, 制备出 PP/AO- SiO_2 复合材料, 并研究其抗老化性能。结果表明, PP/AO- SiO_2 复合材料的抗老化效果明显优于 PP/ SiO_2 。

近几年来, 研究者多采用向有机体中添加无机纳米 TiO_2 , 因为纳米 TiO_2 具有很好的紫外屏蔽和吸收紫外线的作用^[4], 它作为抗紫外添加剂, 具有效率高、稳定性好、环保等特点, 因而多被应用于 PP 等

塑料的抗老化性能的研究中^[5]。N. Erdem 等^[6]研究了纳米 TiO_2 对紫外屏蔽 PP 纺织纤维性能的影响, 发现复合纤维 PP/ TiO_2 的紫外屏蔽性能得到明显改善。

后来研究者在试验中发现, 无机纳米 TiO_2 的分散性差, 所以多采用硅烷偶联剂对纳米 TiO_2 进行有机化改性。徐惠等^[7]将纳米 TiO_2 用硅烷偶联剂 KH-570 改性, 然后接枝甲基丙烯酸甲酯, 合成出 PMMA/KH-570/ TiO_2 纳米复合粒子。Zhang Hui 等^[8]用硅烷偶联剂 KH-560 改性聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), 然后再用 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 进行处理。结果表明, PET 的吸收紫外线能力明显增强。

丙烯腈 (AN) 单体的用途非常广泛^[9], 聚丙烯腈 (PAN) 具有耐候性和耐日晒性等特点, 笔者采用

^{*} 国家自然科学基金项目 (21376127)、齐齐哈尔大学创新科研项目 (YJSCX2013-028X)

联系人: 王雅珍, 教授, 主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2013-09-22

有机化的纳米TiO₂接枝AN作为PP的抗老化改性剂,可更好地提高其抗老化性能。查阅大量相关资料表明:这方面的研究尚未见报道。

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;

过硫酸钾(KPS):分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

AN、硫酸钾(K₂SO₄):分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

十二烷基苯磺酸钠(LAS):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、无水硫酸铜、浓硫酸、硼酸、盐酸:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum One型,美国PerkinElmer公司;

热重(TG)分析仪:STA 449 F3型,德国Netzsch公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4300型,日本Hitachi公司;

自动定氮仪:KDI-DI型,上海新嘉电子有限公司;

消化炉:KDN-04型,上海新嘉电子有限公司;

高速离心机:TGL-16G型,江苏金坛市中大仪器厂。

1.3 TiO₂(KH-560)-g-AN的制备

称取TiO₂(KH-560)粉末1g,量取50mL的去离子水,放入250mL的三口瓶内搅拌30min,然后放入超声器内超声1h;待水浴达到预设温度时,加入适量LAS和AN,待反应温度达到设定温度时,加入引发剂KPS,此时开始计时反应时间。待反应结束后,用*N,N*-二甲基甲酰胺和丙酮反复洗去反应中易产生的PAN和未反应的AN等副产物。将清洗干净的产物放到50℃的真空干燥箱内干燥24h,便得到TiO₂(KH-560)-g-AN产物。

1.4 性能测试与表征

FTIR测定:将待测样品与无水溴化钾以1:100的比例置于玛瑙研钵中,研细置于模具中,压成錠片放在红外光谱仪上,开始测定样品结构。

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

SEM测试:取待测样品放在样品台上,经表面喷金后在一定放大倍数下观察样品的微观形貌。

采用自动定氮仪和消化炉进行含氮量分析测定:①准备工作。配置NaOH溶液,用邻苯二甲酸氢钾进行标定;配置HCl溶液,用已标定的NaOH溶液进行标定;配置H₃BO₃溶液。②消化。将K₂SO₄、CuSO₄、待测样品(空白样品),浓硫酸放入消化管内,然后将其放在消化炉上进行消化,将样品中的有机氮转化为硫酸铵。③蒸馏。用移液管移取25mL的H₃BO₃溶液至锥形瓶内,再向其中加入2~3滴(甲基红乙醇和溴甲酚乙醇)的混合指示剂,然后把锥形瓶放在自动定氮仪的右侧,把消化后的消化管放在左侧,打开定氮仪,开始蒸馏,目的是将铵盐转化为氨气,并随着水蒸气馏出被过量的H₃BO₃溶液吸收。④待测样品(空白样品)含氮量的测定。用已标定的HCl溶液标定H₃BO₃吸收液,记录所用HCl体积。

1.5 实验数据处理

(1) 含氮量的计算。

$$W = \frac{C(V_1 - V_2)M_N}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:W——实际待测样品含氮的百分数,%;

C——盐酸的浓度,mol/L;

V₁——滴定待测样品用去的盐酸体积,mL;

V₂——滴定空白样品用去的盐酸体积,mL;

M_N——氮的摩尔质量,g/mol;

m——称取待测样品的质量,g。

(2) 接枝率的计算:

$$\gamma_g = \frac{W}{M_N} M_{AN} \quad (2)$$

式中:γ_g——接枝率;

M_{AN}——AN的摩尔质量,g/mol。

2 结果与讨论

2.1 各种因素对接枝率的影响

为了提高接枝率,探讨了反应温度(A)、AN用量(B)、KPS用量(C)、反应时间(D)等反应条件对接枝率的影响。采用了L₉(3⁴)正交试验方法寻求最佳制备条件,正交试验各因素与水平设计安排见表1。正交试验安排及测试结果分析见表2。

根据表2正交试验结果得到的最佳因素组合为A2B2C2D2,即反应温度为65℃,AN的用量为3g,

表1 正交试验因素与水平表

水平	A/℃	B/g	C/g	D/h
1	60	2	0.08	3
2	65	3	0.09	4
3	70	4	0.10	5

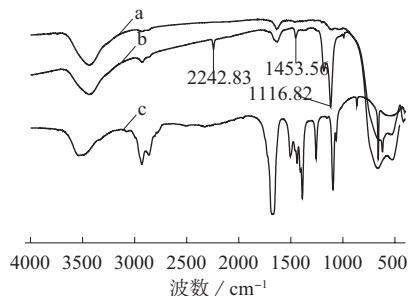
表2 试验方案及结果分析

试验号	A	B	C	D	接枝率/%
1	1	1	1	1	6.12
2	1	2	2	2	32.95
3	1	3	3	3	10.12
4	2	1	2	3	31.12
5	2	2	3	1	35.35
6	2	3	1	2	3.82
7	3	1	3	2	24.98
8	3	2	1	3	11.52
9	3	3	2	1	12.05
均值1	16.397	20.740	7.153	17.840	
均值2	23.430	26.607	25.373	20.583	
均值3	16.183	8.663	23.483	17.587	
极差	7.247	17.944	18.220	2.996	

KPS的用量为0.09 g,反应时间为4 h。表2的9次试验中没有出现A2B2C2D2组合,对此组合做补充试验,结果得到TiO₂(KH-560)-g-AN的接枝率为46.62%,优于表2中的最大接枝率35.35%,所以确定该组合为最优的TiO₂(KH-560)-g-AN制备方案。

2.2 FTIR 分析

图1为TiO₂(KH-560)-g-AN反应前反应后的FTIR谱图。图1中a曲线,在1120 cm⁻¹左右出现了KH-560中C—O—C键的特征吸收峰。b曲线除了在1116.82 cm⁻¹出现KH-560的特征峰外,还在2242.83 cm⁻¹处出现AN中C≡N的伸缩振动峰^[10],1453.56 cm⁻¹处出现AN中C—H的弯曲振动峰。c曲线在2240 cm⁻¹左右未出现C≡N的峰,证明已将反应产物中的PAN和AN全部除去^[11]。上述结果表明,制备的产物为TiO₂(KH-560)-g-AN。



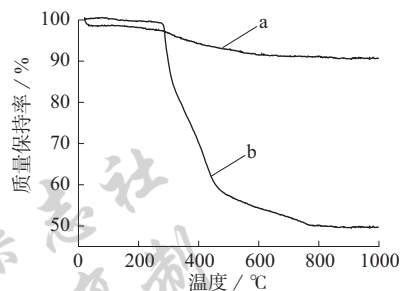
a—TiO₂(KH-560); b—TiO₂(KH-560)-g-AN;
c—用N,N-二甲基酰胺清洗反应产物的上清液

图1 TiO₂(KH-560)-g-AN反应前后的FTIR谱图

2.3 TG 分析

图2是TiO₂(KH-560)和TiO₂(KH-560)-g-AN

的TG曲线。由图2可看出,a,b曲线在200℃左右均有2%~3%的热失重,这可能是由于样品中有少量溶剂引起的。在温度达到300℃以后TiO₂(KH-560)和TiO₂(KH-560)-g-AN均有明显的热失重,这是由于纳米TiO₂表面的KH-560和PAN分解产生的。当加热温度达到750℃之后,a,b失重曲线趋于平缓,失重率几乎保持不变。经计算得出,a曲线KH-560在纳米TiO₂表面的包覆率约为7.37%,b曲线TiO₂(KH-560)-g-AN在300~750℃的失重率约为47.85%。通过a,b曲线对比,得出AN接枝TiO₂(KH-560)的接枝率约为40.48%。

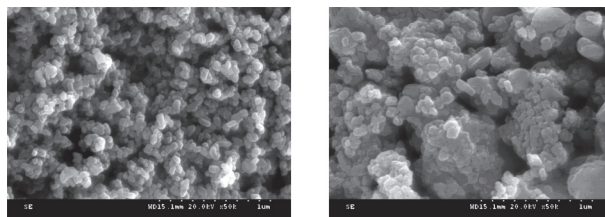


a—TiO₂(KH-560); b—TiO₂(KH-560)-g-AN

图2 TiO₂(KH-560)和TiO₂(KH-560)-g-AN的TG曲线

2.4 SEM 分析

图3为TiO₂(KH-560)和TiO₂(KH-560)-g-AN的SEM照片。从图3a可以看出,TiO₂(KH-560)粒子形貌规整,呈现近似椭圆状,团聚现象不明显,有良好的分散性,晶体的粒度分布也比较均匀,粒径较小。这是由于KH-560减少了纳米TiO₂表面的羟基数,降低了表面张力,所以团聚现象减轻。从图3b可以看出,粒子晶型不规整,粒径大小不一(比图3a有所增大),粒子与粒子粘连非常紧密,并形成堆叠结构,这是由于AN链的长短不一,与TiO₂(KH-560)形成大分子链的接枝反应,导致了TiO₂(KH-560)-g-AN的晶体粒径过于偏大。SEM分析进一步证明AN已接枝在TiO₂(KH-560)上^[12]。



(a) (b)

a—TiO₂(KH-560); b—TiO₂(KH-560)-g-AN

图3 TiO₂(KH-560)和TiO₂(KH-560)-g-AN的SEM照片

3 结论

通过正交试验获得了TiO₂(KH-560)-g-AN最佳的实验方案:反应温度65℃,反应时间4h,TiO₂(KH-560)用量为1g,AN用量为3g,KPS为0.09g。采用该方案时接枝率最高,为46.62%。FTIR, TG, SEM分析表明成功制备了TiO₂(KH-560)-g-AN产物。

参考文献

- [1] 周春华,张书香,刘威,等.纳米技术在聚合物改性方面的研究进展[J].工程塑料应用,2002,30(12):59-62.
Zhou Chunhua, Zhang Shuxiang, Liu Wei, et al. New advance in the research of nanotechnology on the polymer modification[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(12):59-62.
- [2] 刘一鸣,胡贵,吴智华.抗氧剂对无规共聚聚丙烯抗紫外光老化性能的影响[J].塑料科技,2012,40(12):84-88.
Liu Yiming, Hu Gui, Wu Zhihua. Effect of antioxidants on the anti-ultraviolet aging behavior of polypropylene random copolymer[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(12):84-88.
- [3] Chen Jing, Yang Mingshu, Zhang Shimin. Immobilization of antioxidant on nanosilica and the aging resistance behavior in polypropylene[J]. Composites:Part A, 2011, 42:471-477.
- [4] 宋秀莲,王世敏,董兵海,等.金红石型纳米TiO₂紫外屏蔽性能的相关应用及改性研究[J].化工新型材料,2011,39(1):19-20.
Song Xiulian, Wang Shimin, Dong Binghai, et al. Application and surface modification of rutile nano titanium dioxide as UV-shielding agent[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(1):19-20.
- [5] 郭刚.金红石型纳米TiO₂在高分子材料抗老化功能改性中的研究[D].成都:四川大学,2005.
Guo Gang. Investigation on ageing resistance of modified polymer materials with nanosized rutile titanium dioxide[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [6] Erdem N, Erdogan U H, Cireli A A, et al. Structural and ultraviolet-protective properties of nano-TiO₂-doped polypropylene filaments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115:152-157.
- [7] 徐惠,史建新,翟钧,等.纳米TiO₂表面接枝甲基丙烯酸甲酯的聚合反应[J].高分子材料科学与工程,2008,24(2):27-30.
Xu Hui, Shi Jianxin, Zhai Jun, et al. The radical grafting polymerization of MMA onto nano-TiO₂ surface[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(2):27-30.
- [8] Zhang Hui, Li Fang, Zhu Hong. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on PET fabric modified with silane coupling agent by low temperature hydrothermal method[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14 (1):43-51.
- [9] 张冷俗,李红娟,邢超,等.丙烯酸腈生产技术研究进展[J].弹性体,2011,21(4):85-91.
Zhang Lengsu, Li Hongjuan, Xing Chao, et al. Advances in the production technology of acrylonitrile[J]. China Elastomerics, 2011, 21(4):85-91.
- [10] 熊丽君,吴璧耀,李泽明.苯乙烯在纳米TiO₂表面的接枝聚合[J].化工新型材料,2009,37(5):75-84.
Xiong Lijun, Wu Biyao, Li Zeming. Grafting copolymerization of styrene on the surface of nano-titania[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(5):75-84.
- [11] 徐立新,李为立,杨慕杰.纳米TiO₂表面接枝聚苯乙烯及其抗紫外老化研究[J].化学学报,2007,65(17):1917-1921.
Xu Lixin, Li Weili, Yang Mujie. Study on nano TiO₂ grafted with polystyrene and its resistance to UV aging[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(17):1917-1921.
- [12] 郭刚,杨定明,熊玉竹.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(2):183-186.
Guo Gang, Yang Dingming, Xiong Yuzhu. Ultraviolet optical properties of nano-TiO₂ and nano-ZnO modified in polypropylene anti-aging research[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(2):183-186.

北方华锦首创透明聚丙烯系列

北方华锦化学工业集团有限公司(简称北方华锦)近日采用美利肯公司最先进的Millad®NX8000K第四代透明剂开发出了三款新型透明聚丙烯牌号RP344M-K, RP344P-K, RP344R-K,这三款透明聚丙烯产品是北方华锦自主创新的首个透明聚丙烯系列,可以应用于食品包装、医疗、家用器具等多个领域。RP344M-K, RP344P-K, RP344R-K的熔体流动速率分别为8,16,25 g/10 min。

RP344R-K可应用于大型贮藏容器和食品容器,这款高熔体流动速率透明聚丙烯具有高透明度、高光泽度、高流动性等一系列优点,能够显著提升制品生产商的生产效率并节约能耗,降低生产成本。

RP344P-K是专门针对医疗市场的透明聚丙烯产品。与国内外其它同类树脂相比,其无论在透明度还是加工适用性上都处于领先地位。除了医用注射器外,这款透明聚丙烯也可用来生产食品级保鲜盒以及婴儿奶瓶。

RP344M-K是北方华锦专门为高抗冲高透明应用而开发的透明聚丙烯产品。该产品具有极佳的抗冲性能、国际领先的透明度及优异的加工性,在高抗冲食品容器、婴儿奶瓶、透明电器、高透明片材等特殊领域具有较好的应用。

这三款产品均符合美国食品和药物管理局、欧盟危险物质限制法令、欧共体的REACH规章以及中国GB 9693-88食品包装用聚丙烯树脂卫生标准中的相关规定,并已经获得了医用聚丙烯树脂的认证。
(慧聪塑料网)