

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.017

干热自然环境对不同聚丙烯结构和性能的影响^{*}

胡利芬,陶友季,揭敢新,马坚,郭燕芬,刘鑫,王俊,冯皓

(中国电器科学研究院有限公司工业产品环境适应性国家重点实验室,广州 510300)

摘要:在吐鲁番干热自然环境对共聚聚丙烯(PP1)与均聚聚丙烯(PP2)进行一年的自然暴露试验,运用扫描电子显微镜观察、拉伸试验等手段对两种PP在干热环境下老化前后的表面形貌和力学性能进行表征,并用红外吸收光谱对其结构变化进行分析。结果表明,两种PP在老化过程中随着老化程度加剧拉伸强度下降,PP2较PP1易遭受自然老化,12个月后其拉伸强度保持率仅为38%左右;两种PP的老化机理相似,老化后在分子链上产生羰基,且羰基量随老化时间的延长而增加。

关键词:聚丙烯;干热环境;力学性能;形貌;结构

中图分类号: TQ325.1+4, O631.3+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0068-04

Effect of Dry-hot Climate on Structure and Properties of Different Polypropylenes

Hu Lifan, Tao Youji, Jie Ganxin, Ma Jian, Guo Yanfen, Liu Xin, Wang Jun, Feng Hao

(State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus

Research Institute Co. Ltd., Guangzhou 510300, China)

Abstract: Natural weathering experiments of copolymerized polypropylene(PP1) and homopolymerized polypropylene(PP2) were performed up to one year in Tulufan where is in dry-hot climate. The surface morphology, mechanical properties and chemical structures before and after the weathering were monitored by scanning electron microscope, computer-controlled tensile testing and Fourier Transform Infrared spectroscopy. The results show that during the natural weathering, the tensile strength of two PP decreases due to degradation. PP2 is more susceptible to degradation than PP1, and the retention of tensile strength is just 38% after 12 months exposure in Tulufan. The weathering mechanism of PP1 and PP2 is similar, carbonyl group is introduced into molecular chains, and its content increases with the increasing of exposure time.

Keywords: polypropylene; dry-hot climate; mechanical property; morphology; structure

聚丙烯(PP)是五大通用热塑性树脂中用量增长最快的品种之一。然而PP也存在某些缺陷,其中抗老化性能较差是较为严重的缺陷之一^[1-2],导致其在应用范围上,尤其是作为结构材料和工程材料的应用方面受到很大限制^[3-4]。因此,研究PP在不同自然环境中的老化行为及规律,可以为评估PP材料的服役寿命提供重要依据^[5-6]。

按聚合方式分,PP有共聚和均聚两种类型,共聚和均聚PP的结构不同,因而其老化性能也不同。到目前为止,国内外对两种PP的老化行为已作了深入研究,对于其老化机理也有一定的认识^[7-9]。但是,对于在严酷环境条件(如干热环境)下PP的抗老化性能研究报道还不多。

笔者选取中国吐鲁番地区对共聚聚丙烯(PP1)与均聚聚丙烯(PP2)进行一年的自然暴晒试验,通过扫描电子显微镜(SEM)观察和拉伸试验对老化

前后PP的表面形貌和力学性能进行表征,并用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪对其结构变化进行对比分析,以揭示其在干热自然环境中的老化特征及规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP1: EPS30R, 中国石化茂名分公司;

PP2: N-T30S, 中国石化茂名分公司。

1.2 仪器及设备

SEM: EVO 18型, 德国蔡司公司;

万能材料试验机: H25 K-S型, 美国锡莱-亚太拉斯有限公司;

FTIR仪: Nexus 670型, 美国尼高力公司。

^{*} 国家973计划课题资助项目(2010CB735804, 2012CB724605)

联系人: 陶友季, 博士, 主要从事高分子材料及制品老化研究

收稿日期: 2012-10-18

1.3 自然大气暴晒试验

先将两种 PP 均按照国家标准加工成用于拉伸性能测试的样条,然后将样条固定在试样架上,放置在吐鲁番自然暴晒场,按 GB/T 3681-2000 进行自然大气暴晒试验,试样朝南倾角 45° 。试验周期为一年(试验开始时间为 2011 年 7 月),分别于第 3, 6, 9, 12 个月时定期取样测试分析。

1.4 测试表征

试样喷金处理后在 SEM 上观察表面形貌,加速电压 15 kv。

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 在万能材料试验机上测试,拉伸速度为 50 mm/min。

用 FTIR 仪对不同老化时间的试样表面进行红外分析,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 32 次。

2 结果与讨论

2.1 PP1 老化后力学性能和表面形貌变化

图 1 示出 PP1 在吐鲁番老化不同时间后拉伸强度变化。从图 1 可以看出,随着室外老化时间的延长,PP1 的拉伸强度保持率呈台阶式下降,特别是开始的 3 个月和 9~12 个月是拉伸强度变化较大的两个阶段,拉伸强度下降速度明显加快。其原因可能是因为试样于 7 月份开始投入自然老化试验,吐鲁番地处我国西北,10 月份至次年 3 月份为秋冬季节,日光和气温较夏季明显减弱,所以试样在吐鲁番老化 6 个月和 9 个月的拉伸强度变化不明显;到 4 月份时,气温逐步回升,9~12 个月的老化程度又加剧,因此拉伸强度显著变化。这可以从表面形貌照片中得到证实。

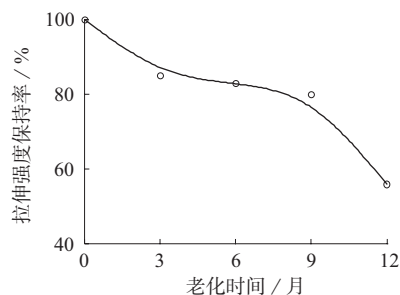
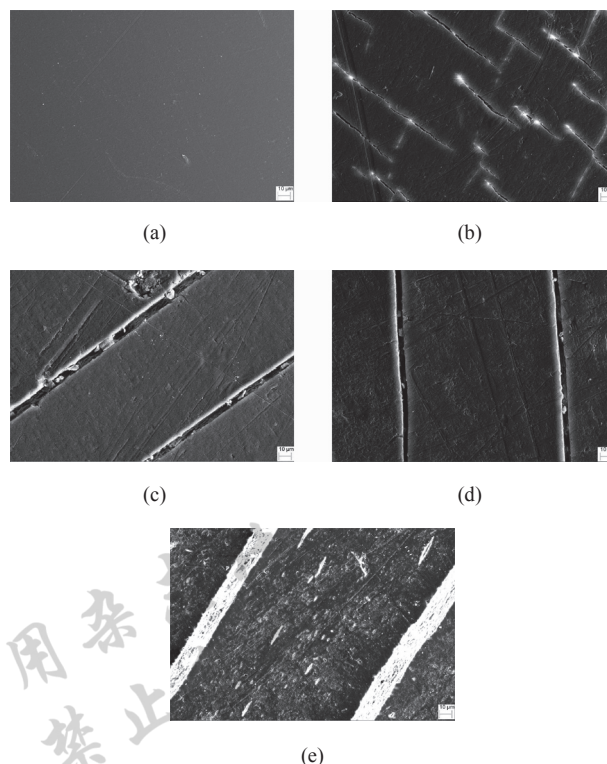


图 1 PP1 在吐鲁番老化不同时间后拉伸强度变化

图 2 为 PP1 老化不同时间后的表面形貌。经过 3 个月老化时,试样表面即出现明显裂纹;老化 6 个月和 9 个月后,试样表面裂纹仅仅呈变深趋势,没有出现裂纹的表面部位依然光滑平整;而 12 个月后,试样表面的裂纹加深加宽,主要呈现深而宽的沟

槽状,而且未出现裂纹的表面部位变得较为粗糙,表面分布了一些细小的微裂纹和小孔。



a—0; b—3 个月; c—6 个月; d—9 个月; e—12 个月
图 2 PP1 在吐鲁番老化不同时间后表面形貌 ($\times 500$)

2.2 PP2 老化后力学性能和表面形貌变化

图 3 示出 PP2 在吐鲁番老化不同时间后拉伸强度变化。从图 3 可以看出,PP2 的拉伸强度变化趋势与 PP1 类似,拉伸强度保持率随着老化时间的延长逐渐下降,开始 3 个月和 9~12 个月是下降幅度较大的两个阶段。但与 PP1 相比,PP2 老化较快,每个阶段拉伸强度的下降幅度均较 PP1 大,经过 12 个月老化后其拉伸强度保持率仅有 38% 左右,低于 PP1 的 56%。

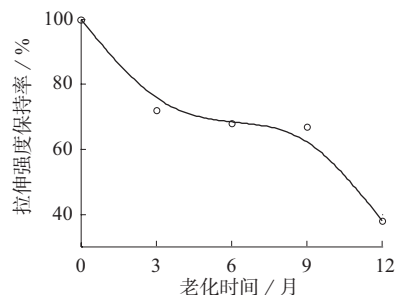
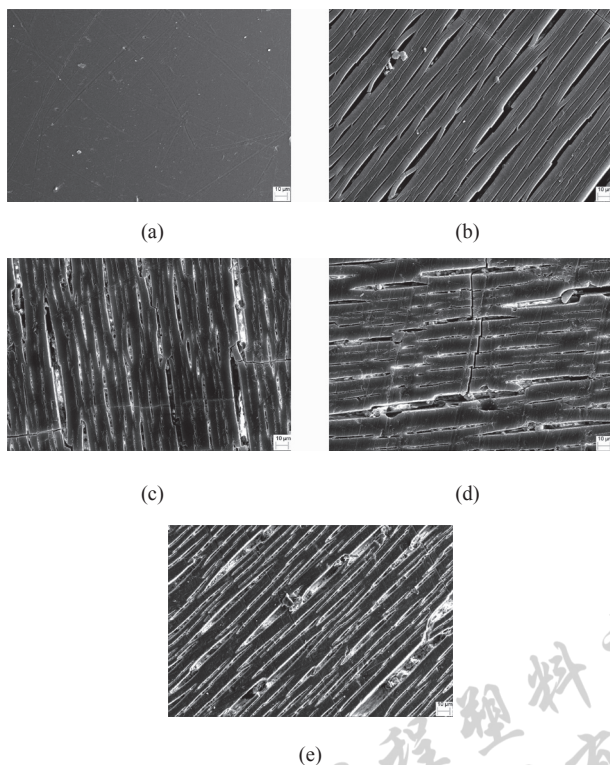


图 3 PP2 在吐鲁番老化不同时间后拉伸强度变化

图 4 示出 PP2 在吐鲁番老化不同时间后的表面形貌。从图 4 可看出,PP2 在不同阶段的破坏程

度均较 PP1 加强,表面裂纹分布密集,到 6 个月和 9 个月时与其主裂纹垂直的方向还出现细小的微裂纹,老化 12 个月后,裂纹已经布满整个试样表面。



a—0; b—3 个月; c—6 个月; d—9 个月; e—12 个月

图 4 PP2 在吐鲁番老化不同时间后表面形貌 ($\times 500$)

2.3 PP1 和 PP2 的红外谱图对比

从试样力学性能的变化和表面裂纹形貌看出,两种 PP 在吐鲁番干热地区的老化程度不同,PP2 的老化比 PP1 严重,表明 PP2 较 PP1 易遭受自然老化。

通常利用红外吸收光谱中的羰基指数^[10](CI)表征聚合物的老化程度。图 5 为两种 PP 在吐鲁番老化不同时间的 FTIR 谱图。由图 5 可以看出,PP1 和 PP2 的自然老化机理相似,在 $1500 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 出现较宽的吸收峰,对应老化过程中形成的羰基化合物特征吸收峰,且羰基吸收峰强度随着老化时间的延长而不断增高,表明试样表面老化愈加严重。

图 6 是 PP1 和 PP2 的 CI 随老化时间的变化曲线。由图 6 可以发现,PP1 和 PP2 的 CI 都是随着老化时间的延长而上升,老化相同时间后,PP2 的 CI 明显高于 PP1,也表明 PP2 较 PP1 易遭受自然老化。这一点与前面得出的结论是一致的。

3 结论

(1)PP 在干热自然环境中,随着老化程度加剧,

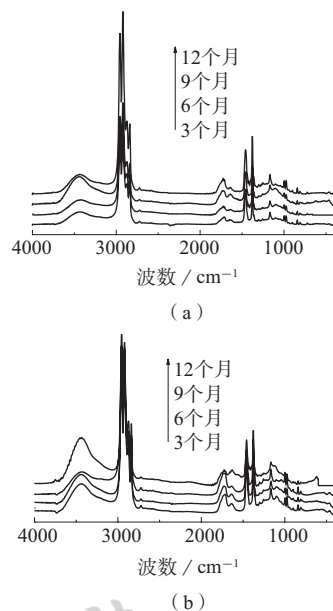


图 5 PP 在吐鲁番老化不同时间后 FTIR 谱图

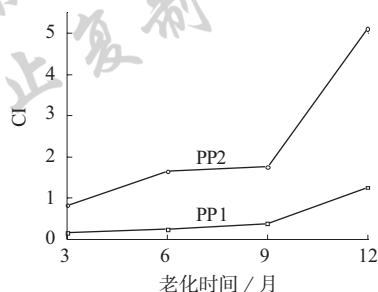


图 6 PP 在吐鲁番的 CI 与老化时间的关系

拉伸强度随之下降。

(2) 不同结构的 PP 在干热自然环境中耐候性存在差异,均聚 PP 比共聚 PP 更容易遭受自然老化。

(3)PP 经干热自然老化后在分子链上产生羰基,且羰基量随暴晒时间的延长而增加。

参考文献

- [1] 黄丽. 高分子材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 53-55.
Huang Li. Macromolecular Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 53-55.
- [2] 韩哲文. 高分子科学教程 [M]. 上海: 华东理工大学, 2001: 324-326.
Han Zhewen. Polymer Science [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2001: 324-326.
- [3] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 4.
Zhou Dagang, Xie Gecheng. Plastic aging and aging resistance technology [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998: 4.

- [4] Ranby B, Rabek J F. 聚合物的光降解、光氧化和光稳定 [M]. 崔孟元, 潘江庆, 顾立莹, 等译. 北京: 科学出版社, 1986:128.
- Ranby B, Rabek J F. Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers[M]. New York: Wiley Interscience, 1975.
- [5] 黄伟, 黄大明, 姚起宏. 塑料老化性能及使用寿命预测的新方法 [J]. 中国塑料, 2003, 17(6):56-58.
- Huang Wei, Huang Daming, Yao Qihong. A new method for predicting aging performance and life span of plastics[J]. China Plastics, 2003, 17(6):56-58.
- [6] 闫杰, 刘丽红, 纪春阳, 等. 国内外自然大气环境试验的发展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(1):69-75.
- Yan Jie, Liu Lihong, Ji Chunyang, et al. Development of natural atmospheric environmental test in the world[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2009, 29(1):69-75.
- [7] 胡萍, 刘佐民, 姜明, 等. 聚丙烯热降解性能研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(3):27-30.
- Hu Ping, Liu Zuomin, Jiang Ming, et al. Research on thermal degradation property of polypropylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(3):27-30.
- [8] 邹志明, 章永化, 许德雄, 等. 紫外光辐照对不同结构聚丙烯的结构变化与力学性能的影响 [J]. 中国塑料, 2001, 15(2):36-38.
- Zou Zhiming, Zhang Yonghua, Xu Dexiong, et al. Effect of ultraviolet radiation on structure transformation and mechanical properties of different polypropylenes[J]. China Plastics, 2001, 15(2):36-38.
- [9] 陶友季, 张晓东, 麦堪成, 等. 不同晶型聚丙烯的光老化行为 [J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(4):70-73.
- Tao Youji, Zhang Xiaodong, Mai Kaicheng, et al. Photodegradation behavior of polypropylene with different crystalline modifications[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(4):70-73.
- [10] 吴人洁. 现代测试技术在高聚物中的应用 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987:8.
- Wu Renjie. Modern testing technology and its applications in polymer[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987:8.

优惠销售 2000~2012 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2012 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 13 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订购。

1. 《论文集》, 优惠价为 330 元 / 套, 单册价格如下:

- 《2012 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 75 篇, 正文 290 页, 50 元 / 册;
- 《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 369 页, 50 元 / 册;
- 《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元 / 册;
- 《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元 / 册;
- 《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元 / 册;
- 《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元 / 册;
- 《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元 / 册;
- 《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元 / 册;
- 《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元 / 册;
- 《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元 / 册;
- 《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元 / 册;
- 《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元 / 册;
- 《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元 / 册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 230 元 / 盘

本光盘除收录上述 13 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2500 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。