

聚丙烯抗热氧老化评价新方法研究

杨 燕 李永华 罗忠富

(金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 通过 Haake 转矩流变仪考察了不同抗氧剂及其添加量对聚丙烯(PP)热氧化分解的影响,筛选出抗氧效果优良的抗氧剂体系,并添加到滑石粉填充 PP 中,考察在 150℃、113 次/h 换气速率条件下的热氧老化性能。研究发现,抗氧剂含量及接触面积对材料的热氧老化具有显著的影响,且转矩变化的时间与长期热氧老化有一定对应关系。这种测试转矩变化的方法,简单易行,准确可靠,能准确反映材料的热氧老化性能,转矩变化能作为抗老化性能的初步测定的通用方法。

关键词 抗氧剂 聚丙烯 热氧老化

聚丙烯(PP)已经广泛应用于家用电器、机械与包装等行业。近年来,随着汽车行业的不断发展壮大,汽车消费不断增加,PP 复合材料用于汽车行业也不断增加。但是 PP 由于分子链中含有叔碳原子,极易受热、氧、紫外线等外界因素引发而分解,在加工、储存和应用过程中,均可能受到热氧的攻击分解,必须使用抗氧剂进行防老化保护。对于长期使用的 PP 制件,其热氧老化性能尤为重要。

PP 的热氧化过程是通过典型的自由基引发链断机理进行的。在这一过程中,氢过氧化物是氧化反应的中间体,它继续分解成自由基,引发进一步热氧化分解。一般通过电热鼓风干燥箱来评价 PP 长期热氧老化性能,该方法能真实模拟实际老化性能,但存在老化时间长,且占用设备、耗费能量的缺点。如果能够预先通过一种检测方法在较短的时间内对抗氧剂种类^[1-4]、用量进行初步筛选,这将是很有意义的。氧化诱导期(OIT)方法^[5-9]是评价热氧化分解的一种间接方法,但该方法受到的影响因素较多,因此用其诱导时间来表征长期热氧老化性能需要商榷。鉴于 PP 的分解是伴随着大分子链骨架断链而形成链长较短的分子链,从而使材料的流动性变大,而转矩流变仪能够评价转矩随时间的变化情况,这就为我们提供了一种间接评价热氧老化程度的方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均聚 PP: 巴塞尔公司;

抗氧剂 AO-1(有效成分质量分数 90%)、AO-2(有效成分质量分数 96%)、AO-3(有效成分质量分数 96%)、AO-4(有效成分质量分数 96%)、AO-5 均为市售。

1.2 主要设备、仪器

注塑机: EM80-V 型,震德塑料机械有限公司;

鼓风干燥箱: DHG-9023A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

Haake 转矩流变仪: RC300P 型,德国 HAAKE 公司。

1.3 转矩测试

按比例称量物料,混合均匀,利用转矩流变仪在一定温度和转速下测量转矩的变化。此项试验主要评价高温、高剪切下,抗氧剂种类及用量对 PP 热氧老化程度的影响,按不同的配方设计进行试验,将试验数据进行对比评价。

1.4 热氧老化测试

按比例称量物料,混合均匀,在 190~220℃ 条件下在双螺杆挤出机中挤出造粒、干燥,在 210~220℃ 条件下注塑成标准试样和方板。将试样和方板置于 150℃ 烘箱中,进行热空气循环,换气次数为 115 次/h。每 24 h 观察表面状况,记录出现粉化的时间。此项试验主要评价在高温下抗氧剂种类及用量对 PP 实际热氧老化性能的影响,按不同的配方设计进行试验,将试验数据进行对比评价。

2 结果与讨论

2.1 Haake 转矩流变仪对热氧老化效果的评价

PP 发生热氧老化,其粘度降低,转矩发生下降,从而可通过转矩的降低情况判定 PP 降解的过程。图 1 示出含质量分数 0.15% 抗氧剂的 PP 的时间-转矩曲线。其中 AO-1 为 AO-1 + AO-5 抗氧体系, AO-2 为 AO-2 + AO-5 抗氧体系, AO-3 为 AO-3 + AO-5 抗氧体系,下同。从图 1 可以看出,

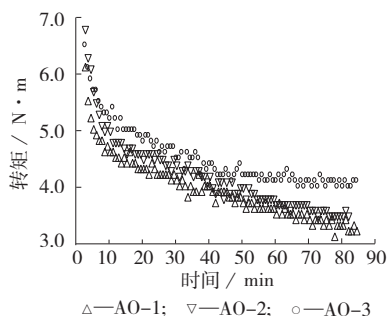


图1 含质量分数0.15%抗氧剂的PP的时间-转矩曲线

AO-3 抗氧剂对于 PP 的抗氧效果明显具有优势,在 40 min 后其转矩的降幅小于 AO-1 和 AO-2,而 AO-1 与 AO-2 转矩降低趋势基本差不多,这可能是由于抗氧剂含量少时,抗氧剂来不及终止 PP 自氧化产生的自由基及氢过氧化物,从而 PP 很快降解为低分子量化合物,导致转矩变小。

图2 示出含质量分数0.2%的抗氧剂的PP的时间-转矩曲线。由图2可知,在50 min 以前,三个抗氧剂体系的抗老化分解能力基本差不多。超过60 min 后,AO-2 与 AO-3 的转矩结果差不多,其转矩维持在 4.7 N·m。这与图1 基本一致,但是 AO-1 较差,在50 min 后转矩急剧降低,可能是由于 AO-1 有效成分含量少,在该反应时间内,抗氧剂消耗完毕,从而显示出未添加抗氧剂 PP 体系的自氧化分解特征。

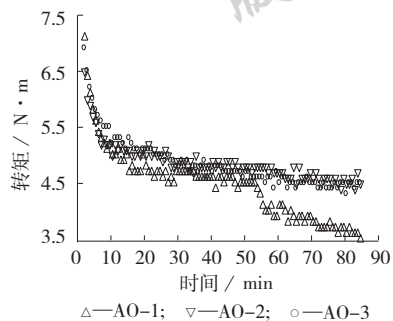


图2 含质量分数0.2%抗氧剂的PP的时间-转矩曲线

图3 示出含质量分数0.25%抗氧剂的PP的时间-转矩曲线。从图3可以看出,AO-2 与 AO-3

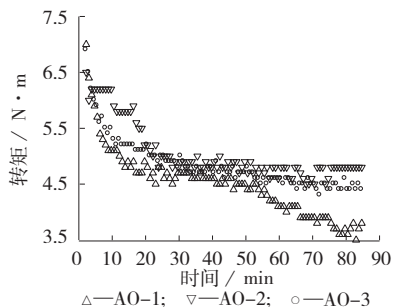


图3 含质量分数0.25%的抗氧剂的PP的时间-转矩曲线

的抗氧性能基本一致,但是 AO-1 较差,在 55 min 时,转矩急剧下降,这与前面图2 中添加0.2%的三个抗氧剂体系的抗老化分解能力实验一致。与含质量分数0.2%的抗氧体系相比,AO-1 转矩变化的时间发生了延后,这可能是由于抗氧剂含量的增加,消耗完抗氧剂的时间延长所致。

图4 示出添加质量分数0.2% AO-4 与 AO-3 的PP的转矩变化对比。其中 AO-4 与 AO-2 相比颗粒较小。由图4可知,AO-3 与 AO-4 的转矩数据基本一致,抗氧性能都较好,这可能是由于抗氧剂有效成分一样时,其与树脂的接触面积会影响热氧老化的效果,颗粒尺寸小,与 PP 树脂的接触面积变大,从而抗热氧化性能变好。

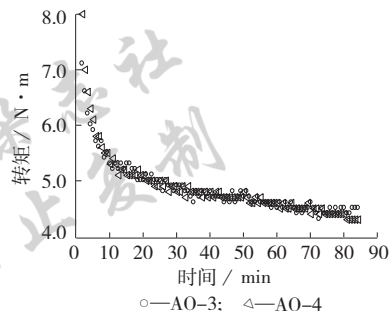


图4 添加质量分数0.2% AO-4 与 AO-3 的转矩变化对比

2.2 鼓风干燥箱对热氧化效果的评价

在 150℃空气循环鼓风干燥箱中对含不同抗氧体系的 PP 的热氧化性能进行测试,结果见图5。其中以出现粉化的时间表征 PP 的热氧化性能。

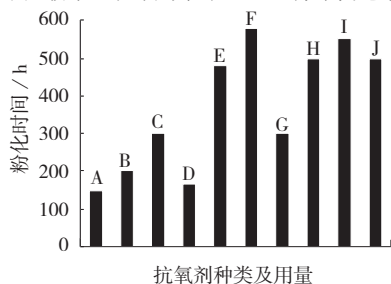


图5 含不同抗氧剂的PP的热氧化性能对比

A—0.15%, AO-1 + AO-5; B—0.2%, AO-1 + AO-5;
C—0.25%, AO-1 + AO-5; D—0.15%, AO-2 + AO-5;
E—0.2%, AO-2 + AO-5; F—0.25%, AO-2 + AO-5;
G—0.15%, AO-3 + AO-5; H—0.2%, AO-3 + AO-5;
I—0.25%, AO-3 + AO-5; J—0.2%, AO-4 + AO-5

从图5可知,抗氧剂的质量分数为0.15%时,AO-3 + AO-5 的热氧化效果最好,在 300 h 出现粉化,而 AO-1 + AO-5 和 AO-2 + AO-5 都较差,这与转矩测试的结果一致。抗氧剂的质量分数为0.2%和0.25%时,AO-2 + AO-5 和 AO-3 +

AO-5 的抗热氧老化效果相当, 而 AO-1 + AO-5 较差, 这也与转矩测试的结果一致。因此, 笔者认为转矩测试能够反映抗氧剂对 PP 抗氧化降解的影响, 从而间接判定 PP 的长期热氧老化效果。

3 结论

(1) PP 在干燥箱中长期热氧老化性能中的寿命终止趋势与转矩的降低趋势具有一致性, 也就是说转矩测试能够可靠地测定出两种配方之间的稳定性差别。

(2) 抗氧剂的有效成分含量以及 PP 的接触面积都影响 PP 的热氧老化性能, 有效成分含量越高, 接触面积越大, 抗氧效果越好。

参考文献

- [1] 杨明. 塑料添加剂手册[M]. 江苏科学技术出版社, 2002: 80-87.
- [2] Helena B, Petter E, Chris D, et al. Synthesis and evaluation of hyperbranched phenolic antioxidants of three different generations [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 76(3): 503-509.

- [3] Yasukazu O, Takanori M, Mitsugu Y. O-substituted phenolic antioxidant traps both alkyl and peroxy radicals[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(1): 151-156.
- [4] Pan J Q. Synthesis and characterization of new stabilizers with optimal molecular weight[J]. Chinese J Polym Sci, 2001, 19(4): 341-350.
- [5] 中国科学院上海有机所, 上海电缆研究所. 差热分析法测定聚乙烯的热稳定性和聚烯烃电缆料的热稳定性[M]. 上海: 中国科学院上海有机所, 1980: 3-28.
- [6] Bateman L Q. Antioxygen research[J]. Rev Chem Soc, 1954, 5(8): 147-169.
- [7] Gimzewski E. The relationship between oxidation induction temperatures and times for petroleum products[J]. Thermochim Acta, 1992, 198(1): 133-138.
- [8] Mason L R, Reynolds A B. Comparison of oxidation induction time measurements with values derived from oxidation induction temperature measurements for EPDM and XLPE polymers[J]. Polym Eng Sci, 1998, 38(7): 1149-1153.
- [9] Horowitz H H, Metzger G. New analysis of thermogravimetric traces[J]. Anal Chem, 1963, 35(10): 1464-1468.

NEW METHOD OF EVALUATING ANTIOXIDATION PROPERTY OF POLYPROPYLENE

Yang Yan, Li Yonghua, Luo Zhongfu

(Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT By haake torque rheometer, the effect of the addition of different antioxidants on the decomposition of polypropylene thermal oxidation was examined, and the excellent antioxidant system was selected. Adding the antioxidant to the talc filled PP, the thermal aging properties of the material was examined under the condition of 150℃, 113 times/h ventilation rate. The test results indicated that antioxidant content and interface had a significant effect on the thermal oxidative aging, and the torque change had a certain correspondence. With thermal aging time the method of testing torque change was simple, accurate and reliable, and the test result could truly reflect thermal aging properties of samples, and it could be used as a general method for preliminarily evaluating antioxidant property of polymers.

KEYWORDS antioxidant, polypropylene, thermal aging

2010 年 11 月中国注塑机出口创新高

2010 年 11 月份, 中国注塑机出口创下年内高峰, 达 0.6 亿美元。进口最多的月份是 9 月, 金额高达 1 亿美元。中国海关最新统计数据显示, 2010 年 11 月, 中国注塑机出口 1881 台, 同比增加 81%, 金额 0.63 亿美元, 同期增长 62%, 与上月相比增加 0.1 亿美元。同期进口近 700 台, 金额 0.65 亿美元, 同比分别增加 42% 和 60%, 与上月相比略有减少。11 月当月逆差近 200 万美元, 比上月减少近 0.1 亿美元。2010 年 1~11 月, 中国注塑机累计出口 1.5 万台, 金额 5 亿美元, 同比分别增长 78% 和 76%; 同期累计进口近 1 万台, 金额 8 亿美元, 同比分别减少 8% 和增加 84%。(塑协)

亨斯迈聚氨酯开发出耐高温工业级 TPU

据报道, 亨斯迈已研发出新 TPU 产品线的第一款产品 IROGRANA92K5031DP。这个系列的产品提供比标准级更广泛的温度范围, 并且在工业应用中有很全面的性能。IRO-

GRANA92K5031DP 可工作于 -40 ~ 130℃ 环境中。(慧聪)

加拿大儿童用品限用化学物质

加拿大政府近日宣布, 将从 2011 年 6 月 10 日开始限制使用 6 种邻苯二甲酸酯类物质制造儿童用品, 违规生产商可能面临 500 万加元(约合 500 万美元)罚款。邻苯二甲酸酯类化合物是塑料制品加工过程中的增塑剂, 常用于婴儿奶嘴、出牙器等儿童玩具和儿童护理用品。如果儿童吮吸或咀嚼含有这些物质的塑料制品, 则可能对儿童健康造成长期影响。研究表明, 即使低剂量的某种邻苯二甲酸酯类化合物也可能影响儿童发育和行为。新规还对 6 种化学物质在软乙烯基塑料中的含量进行了限制: 在所有玩具和儿童护理用品中, DEHP、DBP 和 BBP3 的含量不得超过 0.1%; 在可能被 4 岁以下儿童放入口中的玩具和用品中, 同时限制使用 DINP、DIDP 和 DNOP, 含量不得超过 0.1%。美国和欧盟均已实行类似严格限制。(工塑)