

PP/TiO₂ 纳米复合材料耐老化性能的研究

周 健

俞进见

(江苏技术师范学院应用材料研究所,常州 213001) (常州改性塑料厂有限公司,常州 213001)

摘要 用纳米 TiO₂ 与聚丙烯(PP)共混制得 PP/TiO₂ 纳米复合材料,研究了 PP/TiO₂ 纳米复合材料的耐老化性能,分析了红外图谱和微观结构。结果表明,PP/TiO₂ 纳米复合材料的耐老化性能较 PP 有较大程度提高,其微观结构和力学性能也有所改善,且纳米 TiO₂ 用量越大,改善效果越明显。

关键词 聚丙烯 纳米粒子 改性 微观结构 复合材料 耐老化性能

纳米粒子是 21 世纪的新材料,它所具有的小尺寸效应、表面临界效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和特殊的光、电特性,高磁阻现象,非线性电阻现象,以及高温下的高强度、高韧性和优良的稳定性等,对高分子材料改性有利。尤其是纳米材料能大量吸收紫外线对高分子材料改性很有益。近年来采用纳米粒子改性聚丙烯(PP)的研究日益活跃。目前改性 PP 已被广泛用于汽车部件、建筑材料、家用电器等领域。笔者将纳米 TiO₂ 均匀分散于 PP 中,得到了综合力学性能较好和抗老化的 PP/TiO₂ 纳米复合材料,并对其耐老化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: F401, 扬子石化公司;

纳米 TiO₂: UVNP-2, 上海超细粉末国家工程中心。

1.2 设备与仪器

单螺杆挤出机: SJ-45 型, 上海挤出机厂;

注塑机: BOLE125/80A-I 型, 宁波双马机械厂;

电子万能试验机: WDT-20D 型, 长春第二试验机有限责任公司;

简支梁冲击试验机: MZ-2054 型, 江都市明珠试验机械厂;

老化箱: GGZ 直管形紫外线高压汞灯, 300W, 自制;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: AVATAR360FTIR 型, 美国 Nicolet 公司;

高分辨光学显微镜: E600 型, 日本尼康公司;

激光粒度分析仪: WINNER 2000 型, 济南微纳仪器有限公司。

1.3 PP/TiO₂ 纳米复合材料的制备

分别称量不同配比的 PP、纳米 TiO₂, 利用纳米

TiO₂ 的巨大表面能, 用手工搅拌方式将已经表面处理的纳米 TiO₂ 粉末均匀地包覆在 PP 颗粒表面。然后用单螺杆挤出机挤出, 料筒 I 区 ~ III 区和机头温度分别为 85 ~ 100℃、160 ~ 180℃、180 ~ 200℃、190 ~ 200℃, 螺杆转速为 40 ~ 60 r/min。挤出料条经水槽冷却、空气冷却, 引入切粒机切粒、包装。

1.4 标准试样的制备

先将 PP/TiO₂ 粒料于 80 ~ 90℃ 干燥 4 ~ 5 h。然后将干燥过的物料用注塑机在加料段 85 ~ 100℃、压缩段 160 ~ 180℃、均化段 180 ~ 200℃、喷嘴温度 180℃、注塑压力 6 ~ 7 MPa 下注塑成标准试样。

1.5 耐老化试验及力学性能测试

取不同配比的标准试样各 10 根, 放在老化箱中分别照射 24 h 和 48 h, 试样距紫外线高压汞灯约 30 mm, 紫外线高压汞灯的主要波长为 300 ~ 360 nm。将经过不同时间光老化处理的试样分别按 GB/T 1040-1992 测试拉伸强度、按 GB/T 9341-2000 测试弯曲强度、按 GB/T 1043-1993 测试冲击强度。

1.6 FTIR 分析

将经光老化处理的试样用 FTIR 仪进行测试, 并与 PP 标准红外谱图对比, 主要定量分析 PP/TiO₂ 纳米复合材料羰基产生数量的相对量及变化规律。

1.7 光学显微镜试验

将经光老化处理的试样用高分辨光学显微镜进行透射, 观察 PP/TiO₂ 纳米复合材料的聚集态结构。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 的基本性质

激光粒度分析仪检测表明, 所选用的纳米 TiO₂ 的平均粒径为 400 ~ 700 nm, 微粒的面积与体积之比为 78 517 cm²/cm³, 比表面积约为 14 051 m²/g。

为防止纳米 TiO₂ 因巨大的表面能而在 PP 中发生团聚,对其进行了表面处理,使之成为油溶性状态,从而降低了微粒间的作用力,改善了纳米 TiO₂ 与 PP 的表面亲和力及相容性,使纳米 TiO₂ 均匀分散于 PP 基体中。

2.2 光老化对 PP/TiO₂ 纳米复合材料力学性能的影响

图1为光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料拉伸强度的影响。

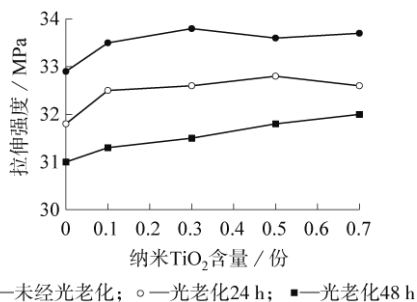


图1 光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料拉伸强度的影响

由图1可以看出,老化前后PP/TiO₂纳米复合材料的拉伸强度均随纳米TiO₂用量的增加略有提高,这可能是由于纳米TiO₂的加入改善了PP的聚集态结构,减少了聚集态结构中的“缺陷”,使大分子链之间的范德华力明显增大,复合材料的拉伸强度有所提高。经过不同时间的光老化,PP大分子链发生了不同程度的降解,拉伸强度有所降低,而且老化时间越长,拉伸强度越低。但PP/TiO₂纳米复合材料的拉伸强度降低程度比纯PP要小些。这是由于纳米TiO₂在光老化过程中对紫外线有散射和屏蔽作用,减少了PP大分子链的光老化程度。

图2为光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料断裂伸长率的影响。

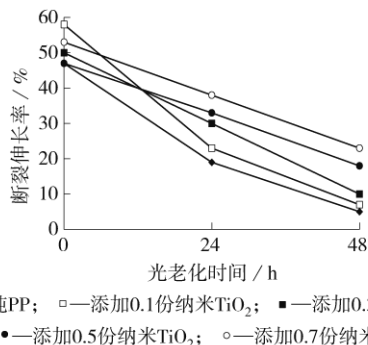


图2 光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料断裂伸长率的影响

由图2可以看出,PP和PP/TiO₂纳米复合材料光老化后的断裂伸长率均降低。这是由于在经过一定时间光老化后,PP大分子链发生降解,使PP及改

性PP的断裂伸长率均明显降低,且老化时间越长,降低程度越大。但PP/TiO₂纳米复合材料的断裂伸长率降低程度较PP小。这说明在PP中加入纳米TiO₂后,由于纳米TiO₂能屏蔽或吸收部分紫外线,使PP在光老化过程中,主链吸收的紫外线量较少,遭受的破坏程度也比较低,PP断裂伸长率的保持率较高,并且纳米TiO₂含量越高,这种效果越明显。

图3为光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料弯曲强度的影响。

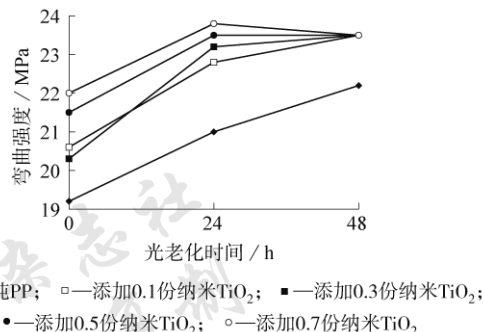


图3 光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料弯曲强度的影响

由图3可以看出,PP/TiO₂纳米复合材料的弯曲强度较PP均有一定的提高,且纳米TiO₂用量越多,弯曲强度提高越大。老化后PP及PP/TiO₂纳米复合材料的弯曲强度均有较大提高,且PP/TiO₂纳米复合材料的弯曲强度均高于PP。这可能是由于加入纳米TiO₂粒子后,纳米粒子起到了一种成核剂的作用,改变了PP的聚集状态,提高了改性PP的结晶度。

图4为光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料冲击强度的影响。

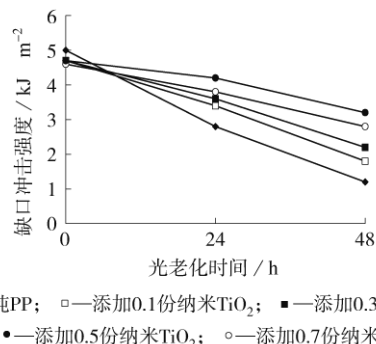


图4 光老化时间对PP及PP/TiO₂纳米复合材料冲击强度的影响

由图4可以看出,可能由于纳米TiO₂的用量较少,老化前PP及PP/TiO₂纳米复合材料的冲击强度相差不大。老化之后,PP/TiO₂纳米复合材料冲击强度的降低程度较PP要小,且纳米TiO₂用量越多,降低程度越小。老化48h后,PP冲击强度由5.23

kJ/m^2 降低到 1.50 kJ/m^2 , 降低 71%, 而加入 0.7 份纳米 TiO_2 的 PP/ TiO_2 在同样条件下老化, 冲击强度由 4.95 kJ/m^2 降低到 3.80 kJ/m^2 , 仅降低 23%。原因可能是: (1) 纳米 TiO_2 具有合适的粒径范围, 对紫外线具有较强的散射能力和屏蔽能力, 使照射在 PP 上的紫外线部分被屏蔽, 只有部分的能量对 PP 大分子链造成破坏, 故而延缓了 PP 的老化; (2) 使用纳米 TiO_2 填充 PP 时, 纳米粒子表面活性中心多, 与基体接触面积增大, 当材料受到外力时, 粒子不易与基体脱离, 而且因为应力场的相互作用, 在基体内产生很多的微变形区, 吸收大量的能量。这就决定了纳米 TiO_2 既能较好地传递所承受的外力, 又能引发基体屈服, 消耗大量冲击能, 从而起到同时增韧增强 PP 的作用。

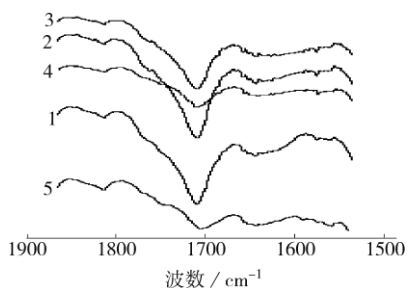
2.3 PP/ TiO_2 纳米复合材料光老化试样结构分析

2.3.1 光老化机理

在有氧存在的条件下, PP 受热或光的作用将发生氧化降解反应, 首先生成氢过氧化物, 然后分解成羰基, 导致主链断裂, 同时产生的 $\cdot\text{OH}$ 游离基继续与叔碳原子结合的 H 反应, 引起连锁氧化降解反应。PP 在热氧化过程中生成的羰基化合物能强烈吸收紫外线, 羰基对波长为 $290 \sim 325 \text{ nm}$ 的紫外线最为敏感, 而太阳光中能够到达地面的紫外线波长正好在 290 nm 以上, 导致 PP 在太阳光的照射下容易发生光降解老化。

2.3.2 FTIR 分析

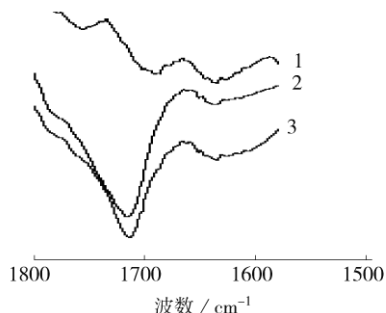
图 5 为试样光氧老化 24 h 的红外图谱, 波数 (1715 ± 10) cm^{-1} 是脂肪族羰基 C=O 特强的吸收峰^[1]。由图 5 可以看出, 随着纳米 TiO_2 含量的增加, 羰基吸收峰强度降低, 说明 PP/ TiO_2 纳米复合材料化学结构中产生的羰基相对数量减少。反映了纳米 TiO_2 在该复合材料的光老化过程中起到了明显的抗老化作用。



1—纯 PP; 2—添加 0.1 份纳米 TiO_2 ; 3—添加 0.3 份纳米 TiO_2 ;
4—添加 0.5 份纳米 TiO_2 ; 5—添加 0.7 份纳米 TiO_2

图 5 试样光氧老化 24 h 的红外图谱

图 6 是添加 0.1 份 TiO_2 的试样在不同光老化时间下的红外图谱。由图 6 可以看出, 随着光老化时间的增加, 羰基吸收峰强度加大, 说明 PP/ TiO_2 纳米复合材料化学结构中产生的羰基相对数量增加。这反映了紫外光对 PP 有着明显的光老化作用。



1—未老化; 2—老化 24 h; 3—老化 48 h

图 6 添加 0.1 份 TiO_2 的试样在不同光老化时间下的红外光谱图

图 5、图 6 红外图谱表明, 纳米 TiO_2 对紫外线具有较强的散射能力和屏蔽能力, 使照射在 PP 试样上的紫外线部分被屏蔽, 延缓了 PP 的老化。

2.3.3 高分辨光学显微镜分析

高聚物的结构实际上存在由于微观的不均匀性(链的形状和大小)、宏观的不均匀性(表面和内部缺陷)和内应力分布的不均匀性而造成的应力集中, 它们以微裂缝(或“缺陷”)的形式表现出来。这些缺陷往往是材料在受到外力时产生最初断裂的发源地^[2]。

图 7 为 PP 及不同用量纳米 TiO_2 改性 PP 的微观结构照片。从图 7 可以清楚地观察到, 随着纳米 TiO_2 用量的增加, PP 的微观结构变得越来越均匀。纯 PP 的微观结构中明显存在大量宏观的不均匀性(表面和内部缺陷), 以微裂纹现象存在; 而 PP/ TiO_2 纳米复合材料的微观结构中宏观的不均匀性相对要少得多。这是由于纳米 TiO_2 微粒渗透到 PP 微裂纹内部, 通过纳米粒子活性表面和活性原子中心与高分子链的作用力形成“丝状连接”结构, 而使产生的裂纹又转化为银纹状态^[3], 因而随着纳米 TiO_2 用量的增加, PP/ TiO_2 纳米复合材料的裂纹逐渐减小而变得均匀。从宏观上使改性 PP 材料的弯曲弹性模量得到提高(从试验数据可知)。

图 8 为添加 0.7 份纳米 TiO_2 的 PP/ TiO_2 纳米复合材料经不同老化时间的微观结构。从图 8 可以看出, 试样在紫外线下照射时间越长, 试样裂纹越大。这是由于 PP/ TiO_2 在紫外线的连续照射下, 虽然纳米 TiO_2 对紫外线有较强的散射能力和屏蔽功

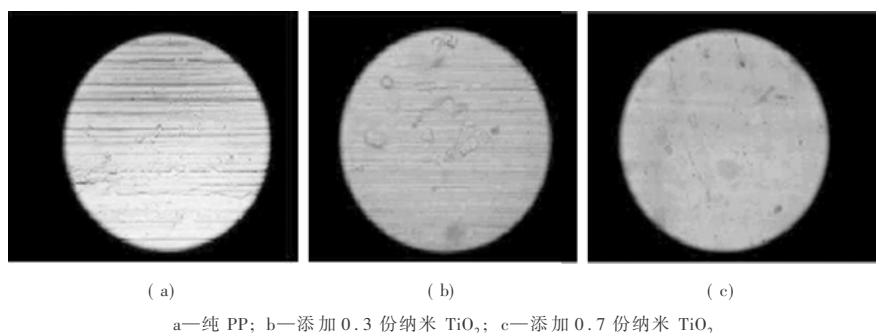
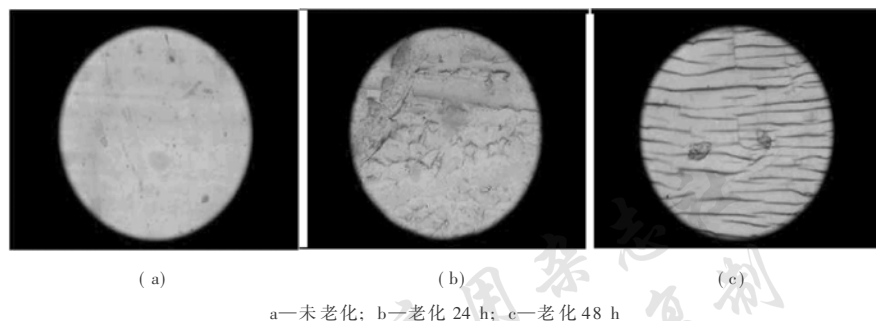


图7 老化前试样的微观结构照片

图8 添加0.7份纳米TiO₂的改性PP经不同老化时间的微观结构

能,但还是吸收了部分紫外线能量,使PP的分子结构发生了改变,分子链断裂,裂纹变大。

从图8还可以看出,在裂纹的中间有一些小的颗粒,这可能是由于纳米TiO₂在PP中的分散性不好所造成的,聚合物本身的粘弹性及纳米粒子的高表面吸附性使得粒子极易团聚。而纳米TiO₂一旦团聚,就不易分散,使得纳米TiO₂很难填充到PP的裂纹里,这对提高PP/TiO₂的力学性能和耐老化性能会产生不利影响。

3 结论

(1) 纳米TiO₂能显著改善PP的力学性能,且

纳米TiO₂含量越高,其力学性能越好。

(2) 纳米TiO₂能较大程度地改善PP耐老化性能,随着纳米TiO₂用量的增加,PP的耐老化性能提高。

(3) 随老化时间的延长,PP/TiO₂纳米复合材料的力学性能降低。

参考文献

- 1 朱善农. 高分子材料的剖析. 北京: 科学出版社, 1988. 306
- 2 成都科学技术大学. 高分子化学及物理学. 北京: 中国轻工业出版社, 1979. 249
- 3 张金柱, 汪信, 陆路德, 等. 纳米无机粒子对塑料增强增韧的“裂缝与银纹相互转化”机理. 工程塑料应用, 2003, 31(1): 20

STUDY ON AGEING RESISTANCE PROPERTY OF PP/TiO₂ NANOCOMPOSITE

Zhou Jian

(Institute of Application Materials, Jiangsu Teachers College of Technology, Changzhou 213001, China)

Yu Jinjian

(Changzhou Plastic Modification Co. Ltd., Changzhou 213001, China)

ABSTRACT The polypropylene(PP)/TiO₂ nanocomposite was prepared by blending nano-TiO₂ with PP. The ageing resistance property of PP/TiO₂ nanocomposite was studied. And the infrared spectrum and microstructure were analyzed. The results showed that the ageing resistance property of PP/TiO₂ nanocomposite was increased significantly comparing to that of PP, and the microstructure and mechanical properties were improved. And the more nano-TiO₂ was used, the more obvious modification effect was.

KEYWORDS polypropylene, nanometer particle, modification, microstructure, composite, ageing resistance property

日开发出可自然分解保鲜膜

日本旭化成公司最近开发出一种新式保鲜膜,原料是由玉米的糖分制成、能生物分解的聚乳酸。旭化成利用独特技

术,使聚乳酸制成薄膜后仍能保持很好的柔软度。该公司预定2005年底投资10余亿日元,在三重县铃鹿工厂兴建生产设备,先在环保意识较高的欧美地区销售。(晓华)