

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*

郭 刚¹ 于 杰² 罗 筑² 钱志勇¹ 黄婉霞^{1**} 涂铭旌¹

(¹四川大学材料科学与工程学院 成都 610064) (²贵州省材料技术创新基地 贵阳 550014)

摘 要 采用 TEM 和 UV-Vis 等测试手段表征了金红石型纳米级 TiO_2 和体相 TiO_2 的性能特征;通过熔融共混法分别制备了 PP/纳米级 TiO_2 /POE 和 PP/体相 TiO_2 /POE 复合材料,采用 GB/T 16422.2-1999 所述的塑料实验室光源暴露实验方法,用氙灯气候试验机对纯 PP 和复合材料进行 28 天人工加速老化.结果表明,二氧化钛粒子在 PP/POE 基体中分散性良好,而纳米粒子对 PP/POE 基体具有增韧作用;改性后的两类复合材料均具有优异的抗老化性能,而 PP/(1.0 wt%) 纳米级 TiO_2 /POE 复合材料的抗老化性能更加优异,其加速老化 28 天后的无缺口冲击强度达到 $80.45 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,比纯 PP 提高 4 倍多,而同期加速老化 28 天后的 PP/(1.0 wt%) 体相 TiO_2 /POE 复合材料的无缺口冲击强度只有 $47.88 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$;对纯 PP 老化过程中的羰基指数和冲击性能的变化情况进行了分析,发现二者近似成线性关系,其相关系数 r 在 0.9 以上.

关键词 纳米级 TiO_2 , 体相 TiO_2 , 聚丙烯, 紫外-可见光学特性, 冲击性能, 抗老化

聚丙烯(PP)由于具有良好的机械性能和加工性能,并且合成方法简单、原料来源丰富、价格低廉,应用领域非常广泛.但是耐候性差、在紫外线作用下极易性能劣化的缺点限制了聚丙烯在户外使用的制品中的应用.采用有机紫外线吸收剂(UVA)、光稳定剂(HALS)或颜料级体相 TiO_2 提高聚丙烯的抗老化性能,前人已经做了大量细致的研究,并且取得了丰硕的成果^[1],但紫外线吸收剂和光稳定剂都是比基体材料分子量低的有机物,对紫外光的吸收有选择性,只吸收特定波段的紫外光,并且随着使用时间的延长,其紫外光屏蔽性能会下降,最终失效.通常紫外线吸收剂和光稳定剂还被认为有一定毒性,使用场合受到限制.颜料级的体相 TiO_2 可以提高聚合物的抗老化性能,但使用效果并不能令人满意.

金红石型纳米二氧化钛(nano-rutile- TiO_2)的化学性质稳定、无毒、耐热性优良,在全部紫外光区都具有高效的紫外光屏蔽能力,目前已被大量应用于防晒化妆品和汽车漆等领域,而用于改性聚合物材料的抗老化性能仍处在探索性的研究阶段,随着纳米级 TiO_2 使用成本的降低,用其替代或部分替代传统有机紫外线吸收剂提高聚合物材料的抗老化性能将是一个大的趋势^[2-6].本文研

究比较了金红石型纳米级 TiO_2 和体相 TiO_2 的紫外-可见光光学特性,采用广泛使用的橡胶(POE等茂金属催化的乙烯-丁烯或乙烯-辛烯共聚物聚烯烃弹性体)增韧均聚聚丙烯材料为基体,通过熔融共混法制备了 PP/纳米级 TiO_2 /POE 和 PP/体相 TiO_2 /POE 复合材料,系统地比较了其抗老化性能,同时对 PP/纳米级 TiO_2 和 PP/体相 TiO_2 复合材料的抗老化性能也进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

金红石型纳米级 TiO_2 , 牌号 YTR-21, 攀钢研究院纳米工程中心;金红石型体相 TiO_2 (Malvern Zetasizer 3000HS 激光粒度仪测试粒径约为 340 nm), 重庆渝港钛白;PP, 牌号 T30S, 湖南长盛石化公司, 熔体流动速率 $3.3 \text{ g}/10 \text{ min}$;聚烯烃弹性体(POE, Polyolefin Elastomer), 牌号 8150, 美国 Dupont Dow Elastomers 公司;铝酸酯偶联剂, 牌号 DL-411D, 福建师范大学高分子化工厂

1.2 纳米复合材料的制备

分别将纳米级 TiO_2 和体相 TiO_2 与铝酸酯偶联剂混合进行表面处理,并按设计配方将表面处理过的 TiO_2 、PP 树脂、弹性体 POE(5 wt%)和适量

* 2004-10-04 收稿, 2005-03-09 修稿; 国家 863 计划(项目号 2003AA32X230)和贵州省科学基金(基金号 黔基合计字(2002) 3006 号)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: huangwanxia@163.net

助剂等在超高速混合机中进行均匀配混,将混合物经双螺杆混炼挤出造粒机组挤出造粒,再经注塑成型机注塑成标准测试样条,以供人工加速老化前后的性能测试表征。

1.3 人工加速老化实验性能

按照 GB/T 16422.2-1999 塑料氙灯光源曝露试验标准,采用 SH60B II 型氙灯气候试验机(重庆银河试验仪器有限公司)对注塑试样进行了 28 天的人工气候加速老化,并按照 GB/T 1043-1993 标准在 XJC-25 冲击试验机上对老化前后的测试样条进行悬臂梁冲击试验。

1.4 性能表征

利用 TU-1901 紫外-可见分光光度计对两种粒径的 TiO_2 粒子的 UV-Vis 漫反射光谱进行测试(扫描波长范围 210 ~ 800 nm);借助日本电子 JSM-5900LV 扫描电镜对 TiO_2 粒子在 PP 中的分散情况进行了研究;在老化前后的纯 PP 和复合材料试样表面挫取少量固体粉末,并与溴化钾混合后研磨成均匀细粉,然后将干燥后的粉末用油压机压制成透明薄片,通过 Nicolet MX-1E 红外光谱仪(KBr 压片)进行红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 纳米级 TiO_2 的透射电镜分析

图 1 为金红石型纳米级 TiO_2 粒子的透射电镜(TEM)图,放大倍数为 1.5×10^5 倍。图中可以清晰地看到,经过表面处理的粒子形貌近似椭圆状,粒度分布均匀,平均粒径约为 30 ~ 50 nm,虽然经过了 10 min 超声波分散,粒子还是呈团聚状态。

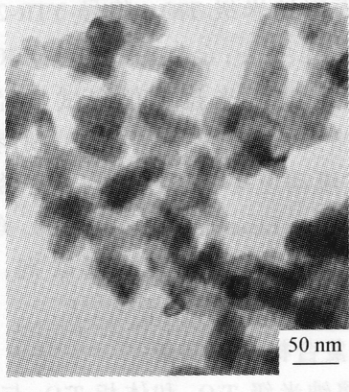


Fig. 1 TEM of nano-rutile- TiO_2

2.2 TiO_2 粒子紫外-可见光光谱分析

图 2(a)是两种粒径的金红石型 TiO_2 粒子的 UV-Vis 漫反射光谱。从图可见, TiO_2 粒子的吸收

带边位置约为 410 nm,从 210 nm 到 410 nm 的紫外光波范围内, TiO_2 粒子都表现出很强的吸收性能。从图 2(b)可以看出,纳米级 TiO_2 吸收光谱最高吸收峰对应的紫外吸光度大于 1.5;而体相 TiO_2 最强吸收峰对应的紫外吸光度在 1.0 左右。故纳米级 TiO_2 的紫外光屏蔽性能要远远强于体相 TiO_2 。在 410 到 800 nm 的可见光波长范围内, TiO_2 粒子都表现出很强的反射性,而体相 TiO_2 比纳米级 TiO_2 具有更强的可见光反射性能。

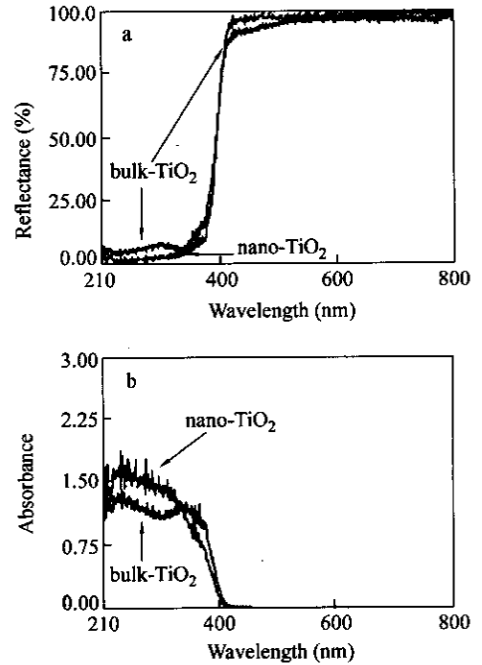


Fig. 2 (a) Diffuse reflection UV-Vis spectrum and (b) corresponding absorption spectrum of nano- TiO_2 and bulk- TiO_2 samples

金红石型 TiO_2 是 n 型宽禁带半导体,其电子结构由充满电子的价电子带(O_{2p})和没有电子的空轨道形成的导带(Ti_{3d})构成,之间的禁止带间隙值为 3.0 eV^[7],与之相对应的自由激子的吸收带边始于 413 nm,吸收波长阈值在紫外光区,故当一能量大于或等于禁止带间隙值的光子(波长小于 413 nm 的紫外光)入射到 TiO_2 粒子上时,比禁止带间隙能量大的光子被吸收,价电子带的电子跃迁至导带,而使 TiO_2 具有强烈吸收紫外线的能力。当 TiO_2 粒子尺寸减小到纳米量级后,小尺寸效应导致材料的界面迅速增多,而光波的漫反射主要发生在颗粒的界面,界面的增多导致漫反射的加剧,仪器检测到的反射光减小;而且由于表面

组元的带隙明显小于体积组元的带隙^[8]. 因此粒径为纳米级的 TiO_2 比体相 TiO_2 在紫外光波段的吸收作用增强.

2.3 纳米复合材料的表征

图3是预制缺口的样条经过液氮冷却后脆断的不同含量 TiO_2 粒子的两种复合材料断口扫描电镜照片. 由图3(a~d)的照片中可以看出,断面上 TiO_2 粒子分布均匀,图1团聚的纳米粒子被分散,没有明显超大颗粒的存在,而从图3(e~h)照片则发现分散相的粒径与原始粒子尺寸接近,说明经过表面处理的金红石型纳米 TiO_2 和体相 TiO_2 在PP中具有良好的分散性. 随着 TiO_2 粒子含量的增加,由双螺杆输入熔体用于粒子分散的

能量密度下降,使得 TiO_2 粒子在聚丙烯熔体中的分散几率下降,导致团聚粒子的数目有所增加. 对比冲击实验的结果,发现分散相粒子尺寸的减小及分散性的提高,可以提高复合材料的冲击强度,同时也有助于其紫外屏蔽性能的发挥. 由于样条浸泡在液氮温度下,快速冲断时,PP分子已被冻结,呈脆性断裂,而POE尚处于高弹态,呈韧性断裂,因此,断面上的空洞及球形突出物即为POE被侧向快速冲击时断裂形成,它们所反映的就是POE在PP中的分布. POE对PP的增韧作用,正是由于这些弹性微粒对外界冲击能的吸收和干扰所为^[9].

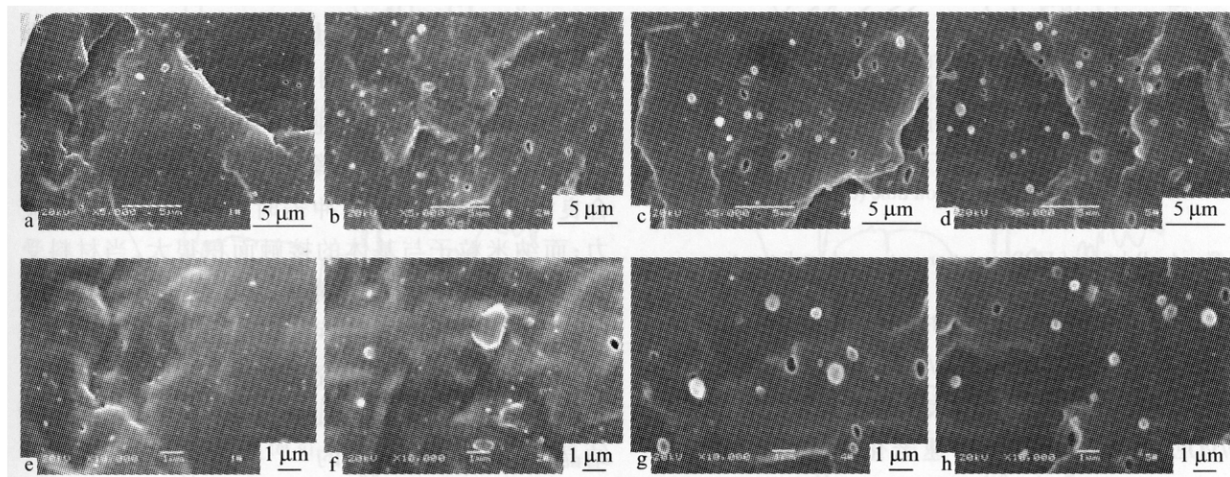


Fig. 3 SEM of PP/nano- TiO_2 /POE composites and PP/bulk- TiO_2 /POE composites

a, e) 0.5 wt% nano- TiO_2 ; b, f) 1.0 wt% nano- TiO_2 ; c, g) 0.5 wt% bulk- TiO_2 ; d, h) 1.0 wt% bulk- TiO_2

2.4 复合材料的抗老化性能

工业聚丙烯中含有一定数量的发色团,故对紫外光辐射特别敏感,并且聚丙烯链上存在着不稳定的叔碳原子,在有氧的情况下,只需要很小的能量就可以将叔碳原子上的氢脱除而成为叔碳自由基.叔碳自由基非常活跃,它能造成分子链的各种反应的发生,包括链增长、链降解,故未经稳定化处理的聚丙烯材料耐候性能较差^[1].

图4(a)和(b)分别为含有两种 TiO_2 粒子的PP/ TiO_2 复合材料的缺口冲击强度和无缺口冲击强度与人工气候加速老化时间的关系.从图4可以看出,纯PP树脂经过加速老化28天后的缺口冲击强度为 $4.51 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,保持率为65.17%,无缺口冲击强度为 $17.70 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,冲击强度保持率只有15.90%;经过28天老化后的PP/(1.0 wt%)体相 TiO_2 复合材料无缺口冲击强度为 $33.8 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,

相比纯PP的 $17.70 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高约1倍,而缺口冲击强度为 $4.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,相比纯PP略有下降;添加了1.0 wt%的纳米级 TiO_2 后,材料的初始无缺口冲击强度达到 $122.34 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,比纯PP提高9.92%,经过28天老化后的PP/(1.0 wt%)纳米级 TiO_2 复合材料缺口冲击强度保持率为70.24%,保持率比纯PP提高5.07%,同时无缺口冲击强度为 $45.47 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,为纯PP的2.57倍,保持率相比PP/(1.0 wt%)体相 TiO_2 复合材料提高8.63%. 由于 TiO_2 粒子具有优异的紫外光屏蔽性能,当其添加进PP后,PP的抗老化能力有一定程度的提高,故纳米级 TiO_2 和体相 TiO_2 对提高PP的抗老化性能都有一定的帮助,但是PP/纳米级 TiO_2 复合材料的抗老化性能要优于PP/体相 TiO_2 复合材料.

图5为添加了两种 TiO_2 粒子的PP/POE复合

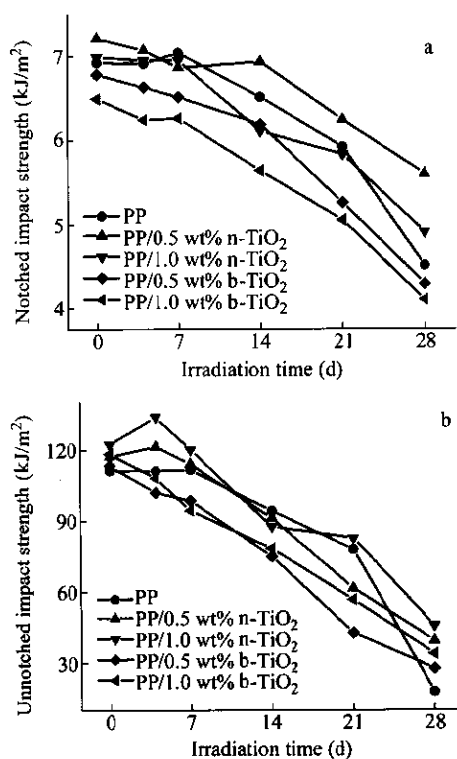


Fig. 4 Relation of IZOD impact properties and irradiation time

材料缺口冲击强度与老化时间的关系,不同人工加速老化时间下的 PP/TiO₂/POE 复合材料测试样条的无缺口冲击强度列于表 1.添加 5 wt% POE 的 PP/POE 材料经过 28 天加速老化后,缺口冲击强度保持率为 79.66%,保持率比纯 PP 提高 14.49%,同时无缺口冲击强度达到 31.18 kJ·m⁻²;经过 28 天老化后的 PP/体相 TiO₂ (1.0 wt%)/POE 复合材料缺口冲击强度保持率为 74.92%,保持率比纯 PP 提高 9.75%,无缺口冲击强度为 47.88 kJ·m⁻²,比纯 PP 提高 2 倍以上;经过 28 天老化后的 PP/纳米级 TiO₂ (1.0 wt%)/POE 复合材料缺口冲击强度保持率为未老化初始值的 83.53%,保持率比纯 PP 提高 18.36%,相比 PP/体相 TiO₂ (1.0 wt%)/POE 复合材料提高约 1 倍,而无缺口冲击强度为 80.45 kJ·m⁻²,比纯 PP 提高 4 倍以上.故 PP/纳米级 TiO₂/POE 复合材料的抗老化性能要明显优于 PP/体相 TiO₂/POE 复合材料,也要优于 PP/纳米级 TiO₂ 复合材料.抗老化性能实验同时也验证了紫外-可见光学特性部分的研究结果,即纳米级 TiO₂ 的紫外光屏蔽性能强于体相 TiO₂.

可以看出,由于纳米级无机 TiO₂ 粒子与橡胶相 POE 的协同作用,PP 材料的冲击韧性也大大提

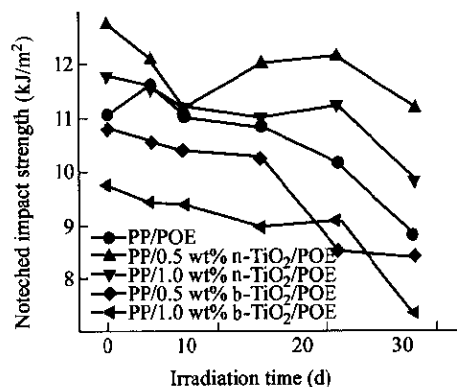


Fig. 5 Relation of IZOD notched impact properties and irradiation time

高,采用 22 J 摆锤的无缺口冲击结果均为“不断”(NB),当纳米级 TiO₂ 含量为 0.5 wt% 时,PP/纳米级 TiO₂/POE 复合材料的缺口冲击强度达到最大值 12.75 kJ·m⁻²,相比纯 PP 提高 1.8 倍.分析认为经过表面处理的纳米级 TiO₂ 与 PP 基体界面结合良好,在基体受外力冲击时可以转移和分散应力;而纳米粒子与基体的接触面积很大,当材料受外力冲击时会产生比一般填料存在时更多的微裂纹,耗散更多的冲击能,可以阻止和钝化裂纹的进一步扩展;同时相关研究表明无机纳米粒子可以起到异质成核剂的作用,使 PP 球晶细化,提高 PP 结晶度,达到增韧的目的^[9,10].

Table 1 Relation of IZOD unnotched impact properties and irradiation time (σ (kJ·m⁻²))

	0 d	4 d	7 d	14 d	21 d	28 d
PP/POE	NB*	NB	NB	81.53	61.53	31.18
PP/0.5 wt% n-TiO ₂ /POE	NB	NB	NB	NB	NB	65.84
PP/1.0 wt% n-TiO ₂ /POE	NB	NB	NB	NB	NB	80.45
PP/0.5 wt% b-TiO ₂ /POE	NB	NB	NB	58.66	45.90	30.63
PP/1.0 wt% b-TiO ₂ /POE	NB	NB	NB	71.62	68.04	47.88

* NB, no break

2.5 老化过程的红外光谱分析

图 6 所示分别为纯 PP 和 PP/纳米级 TiO₂ (1.0 wt%)/POE 复合材料未经老化、老化 7 天、老化 14 天、老化 21 天和老化 28 天试样的红外光谱图,图中 2838 ~ 2954 cm⁻¹ 和 1377 ~ 1458 cm⁻¹ 处是聚丙烯的特征峰,1643 ~ 1713 cm⁻¹ 处是羰基 C=O 的吸收峰,1044 ~ 1168 cm⁻¹ 是 C—O—C 氧化交联振动峰,由自由基与氧发生桥接交联引起.

通过对比图 6 中的曲线(a)、(b)、(c)、(d)和(e)发现,纯 PP 经过加速老化 7 天后即发生光化

学反应,并且交联反应占据了主导地位,出现很强的 C—O—C 氧化交联振动峰,此时聚丙烯的强度有所提高;随着老化时间的延长,C—O—C 氧化交联振动峰开始减弱,而羰基数量急剧增多,由于羰基具有强烈吸收紫外光的能力,促使 PP 进一步降解,造成 PP 性能严重劣化.由曲线 a 和 f,纯 PP 和 PP/纳米级 TiO₂/POE 复合材料虽然没有经过加速老化,但仍出现了较小的羰基吸收峰,说明复合

材料制备过程中的热氧和剪切作用,使 PP 产生轻微的降解;对比曲线 f、g、h、i 和 j 发现,在整个老化过程期间,光谱上的羰基吸收峰都较弱,并且在加速老化 21 天后才开始出现少量 C—O—C 氧化交联振动峰,说明添加纳米级 TiO₂ 和 POE 可以使 PP 复合材料在加速老化过程中产生的光氧降解速度变慢,聚丙烯的光化学反应的速度得到了有效抑制.

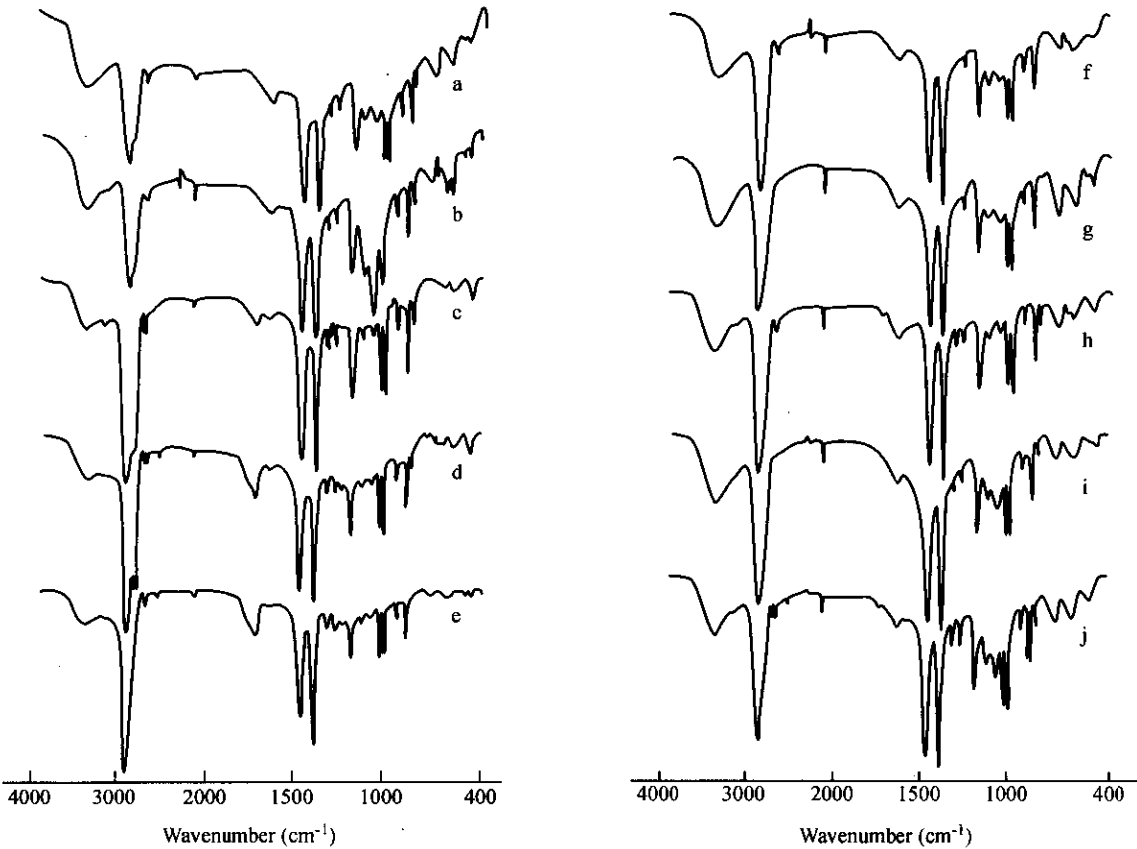


Fig. 6 FTIR spectra of pure PP and PP/nano-TiO₂/POE composites after different irradiation time
PP: a) 0 day; b) 7 days; c) 14 days; d) 21 days; e) 28 days;
PP/nano-TiO₂ (1.0 wt%)/POE: f) 0 day; g) 7 days; h) 14 days; i) 21 days; j) 28 days

羰基指数 (CI) 代表羰基的相对含量,根据下式并使用红外光谱分析软件 (EZ OMNIC E. S. P. 5.2) 计算羰基指数 (CI)^[11]:

$$CI = \frac{1713\text{ cm}^{-1}\text{ 吸收强度}}{1465\text{ cm}^{-1}\text{ 吸收强度}}$$

式中 1713 cm⁻¹ 处对应于 C=O 的伸缩振动,1465 cm⁻¹ 处对应于聚丙烯碳链上—C—H 的变形振动.

统计了纯 PP 样条老化前后所有样条的羰基指数 (CI),并对其变化与冲击强度的保持率进行了线性回归分析,发现二者近似成线性关系.图 7

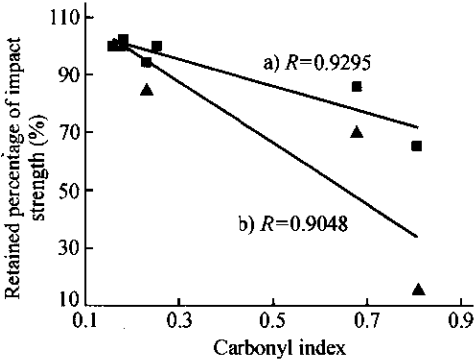


Fig. 7 Relation of retained percentage of impact strength and carbonyl index
■ Retained percentage of notched impact strength (%)
▲ Retained percentage of unnotched impact strength (%)

是纯 PP 老化前后羰基指数与冲击性能的关系,其中直线(a)代表缺口冲击强度保持率与羰基指数的关系,其相关系数 R 为 0.9295;直线(b)代表无

缺口冲击强度保持率与羰基指数的关系,其相关系数 R 为 0.9048.故通过测定 PP 的羰基指数,可以对其冲击性能进行一定程度上的预测.

REFERENCES

- 1 Zhou Dagang(周大纲), Xie Gecheng(谢鹤成). Ageing and Anti-ageing of Plastic(塑料老化与防老化技术). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1992. 169 ~ 177
- 2 Avar L, Bechtold K. Progress in Organic Coatings, 1999, 35: 11 ~ 18
- 3 Guo Gang(郭刚), Cao Jianjun(曹建军), Duan Xiaoping(段小平), Huang Wanxia(黄婉霞), Tu Mingjing(涂铭旌). Modern Chemistry Industrial(现代化工), 2004, 24(5): 27 ~ 31
- 4 Yao Chao(姚超), Zhang Zhihong(张智宏), Lin Xiping(林西平), Wang Xin(汪信). China Surfactant Detergent and Cosmetics(日用化学工业), 2003, 33(5): 333 ~ 336
- 5 Jiang Lixiang(姜利祥), He Shiyu(何世禹), Yang Dezhuang(杨德庄). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2003, 17(4): 427 ~ 431
- 6 Turton T J, White J R. Journal of Materials Science, 2001, 36(19): 4617 ~ 4624
- 7 Mo Shang-DI, Ching W Y. Phys Rev B, 1995, 51(19): 13023 ~ 13029
- 8 Hosaka N, Sekiya T, Fujisawa M, Satokob C, Kurita S. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1996, 78(5): 75 ~ 79
- 9 Wu Wei(吴唯), Xu Zhongde(徐种德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 99 ~ 104
- 10 Xiong Chuanxi(熊传溪), Wen Dijiang(闻荻江), Pi Zhengjie(皮正杰). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1994(4): 69 ~ 72
- 11 Feng Jiachun(冯嘉春), Chen Mingcai(陈鸣才), Zhang Xiujia(张秀菊), Guo Yuanqiang(郭元强), Hu Hongqi(胡红旗). New Chemical Materials(化工新型材料), 2001, 29(4): 44 ~ 47

STUDY ON AGEING RESISTANCE OF POLYPROPYLENE/NANO-SCALE RUTILE TITANIUM DIOXIDE/POE POLYOLEFIN ELASTOMER COMPOSITES

GUO Gang¹, YU Jie², LUO Zhu², QIAN Zhiyong¹, HUANG Wanxia¹, TU Mingjing¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064)

(² Guizhou Materials Technology Innovation Base, Guiyang 550014)

Abstract The properties and features of nano-scale rutile TiO_2 and bulk phase rutile TiO_2 were gained by some methods, such as TEM, UV-Vis, IR and so on. Polypropylene/POE, polypropylene/nano- TiO_2 /POE composites and polypropylene/bulk- TiO_2 /POE composites were prepared by a melt-blending process. Polypropylene and composites were degraded in a 28 days accelerated aging test with a laboratory xenon arc lamp (GB/T 16422.2-1999). It was shown that, with the UV shielding capability of nano-scale rutile TiO_2 , the ageing resistance of polypropylene was improved, the service life of polypropylene was prolonged and the toughness of PP was increased to a great extent too. The ageing resistance of polypropylene/nano- TiO_2 /POE composites was better than that of polypropylene/bulk- TiO_2 /POE composites. After 28 days exposure to xenon arc lamp the IZOD unnotched impact strength of polypropylene/(1.0 wt%) nano- TiO_2 /POE composites was $80.45 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ which was more than four times as high as that of pure PP. At the same time the impact strength of polypropylene/(1.0 wt%) bulk- TiO_2 /POE composites was only $47.88 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ after 28 days exposure to xenon arc lamp.

Key words Nano- TiO_2 , Bulk- TiO_2 , Polypropylene, Ultraviolet-visible light properties, Impact properties, Ageing resistance