

典型湿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,马 坚,郭燕芬,刘 鑫,揭敢新,钟艺强

(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,广东,广州 510300)

摘要:通过共聚聚丙烯(PP1)与均聚聚丙烯(PP2)在中国三亚、琼海、广州自然曝晒试验结果的对比,研究了湿热自然环境对2种PP表面形貌、表现性能和微观结构的影响。结果显示:2种PP在湿热自然环境曝晒过程中均出现了明显的表面裂纹,其表现性能也有较大的变化,其中PP1抗老化能力比PP2优越;PP1和PP2经曝晒后在分子链上产生羰基,且羰基量随曝晒时间的延长而增加。

关键词:聚丙烯;湿热环境;表现性能;形貌;结构

中图分类号:TQ325.14 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-9456(2013)02-0077-03

Effect of Typical Wet-Hot Climates on Structure and Properties of Different Polypropylenes

HU Li-fen,TAO You-ji,MA Jian,GUO Yan-fen,LIU Xin,JIE Gan-xin,ZHONG Yi-qiang

(State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products,

China National Electric Apparatus Research Institute Co.,Ltd,Guangzhou,Guangdong 510300,China)

Abstract: Natural weathering experiments of copolymerized and homopolymerized polypropylenes (PP) were performed in Sanya, Qionghai and Guangzhou which were in wet-hot climates. The effect of typical wet-hot climates on their surface morphology, apparent properties and microcosmic structure was studied, and the different weathering behavior was compared. During the natural exposure, crackles gradually appeared and apparent properties obviously were changed on different PP surfaces. The weathering resistance of copolymerized polypropylene was stronger than that of homopolymerized polypropylene. Carbonyl group had been introduced into molecular chains of different PP after exposure, its content increased with the increasing of exposure time.

Key words: polypropylene; wet-hot climate; apparent property; morphology; structure

近年来,聚丙烯(PP)以其工艺简单,价格低廉,易于加工成型的综合性能,成为五大通用热塑性树脂中增长最快的品种。然而,PP也存在某些缺陷,其中抗老化性能较差是其较为严重的缺陷之一^[1-2]。因此,在应用范围上,尤其是作为结构材料和工程材料的应用受到很大的限制。

为了提高PP的使用寿命,就必须对不同结构PP的老化性能有深刻了解^[3-5]。影响高分子材料老化的主要气候环境因素有辐照、温度和水。在湿热自然环境中,辐照量、温度和相对湿度一般都很高,因而湿热环境对高分子材料老化最严重^[6-8]。此外,按聚合方式分,聚丙烯有均聚和共聚两种类型,均聚和共聚聚丙烯的结构不同,因而其老化性能也不同。文章通过中国3个湿热地区(三亚、琼海、广州)自然曝晒试验的对比,研究了共聚聚丙烯(PP1)与均聚聚丙烯(PP2)表面形貌、表现性能和微观结构的变化,用以揭示湿热自然环境对PP结构和性能的影响。

1 实验

1.1 主要材料

共聚聚丙烯和均聚聚丙烯:EPS30R、N-T30S,分别标记为PP1和PP2,中国石化茂名分公司。

1.2 自然大气曝晒试验

将PP1和PP2固定在试样架上,分别放置在3个湿热自然曝晒场(三亚、琼海、广州),按GB/T 3681-2000进行自然大气曝晒试验,试样朝南倾角45°。试验周期为1年,分别于3、6、9、12个月时定期取样测试分析。

1.3 性能测试与结构表征

采用德国Zeiss公司的EVO 18扫描电镜(SEM)观察PP试样老化前后的表面形貌。

采用德国BYK 4430微型多角度光泽仪和美国X-Rite 948色差仪对老化不同周期的试样分别进行光泽和色差测量。

* 收稿日期:2012-09-20

基金项目:国家973计划课题资助(2010CB735804)。

作者简介:胡利芬(1979-),女,高级工程师,主要从事材料分析与测试等研究。

采用美国 Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析 (FTIR), 用羰基峰的红外吸收表征 PP 的老化降解。

2 结果与讨论

2.1 PP 老化后表面形貌变化

老化前 2 种 PP 试样表面比较平滑, 差异不大; 经过 1 年自然老化, 其在 3 个地区的老化行为则明显不同。

图 1 是 PP1 和 PP2 在 3 个地区自然大气曝晒 1 年后表面形貌的 SEM 图。从图中看出, 2 种 PP 表面均出现明显裂纹, 其中 PP1 裂纹相对分散, 主要呈现深而宽的沟槽状, 而 PP2 裂纹细密

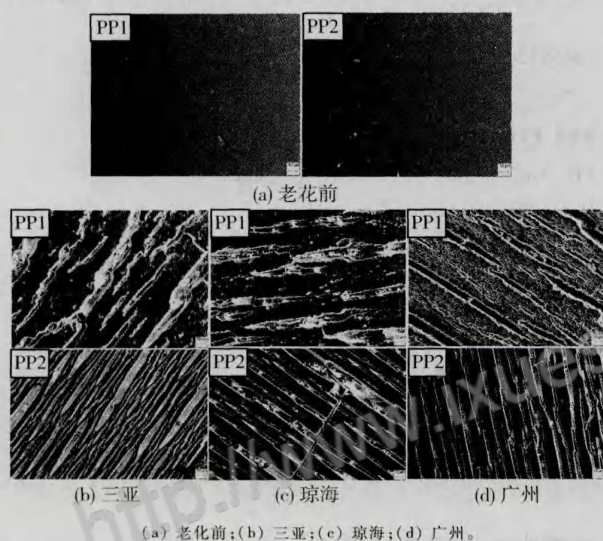


图 1 PP1 和 PP2 在 3 个地区自然老化 12 个月后的表面形貌 ($\times 500$)

集中, 数量明显增多, 已经布满整个表面, 且部分地区与其主裂纹垂直方向还出现细小的微裂纹, 此现象尤其以琼海地区最明显, 试样表面分裂产生了许多颗粒状物。

从试样表面的破坏程度来看, 2 种 PP 均在琼海地区老化最严重; 而且 3 个地区 PP1 的老化程度都比 PP2 弱, 表明 PP2 较 PP1 易遭受自然老化。

2.2 PP 老化后外观性能变化

PP 老化后试样表面变得粗糙、失去光泽, 说明 PP 在光照过程中, 结构发生了变化, 时间延长则变化加剧^[9-13]。

表 1 是 PP1 和 PP2 在三亚、琼海和广州老化 3、6、9 和 12 个月的失光率及色差。总体看来, 随着老化时间的延长, PP1 和 PP2 在 3 个地区的失光率和色差均呈上升趋势。其中, 2 种 PP 在 3 个地区失光率的变化差异不大, 12 个月后的失光率基本一致, 而 3 个地区色差变化差异就比较明显。从表中看出, 琼海是色差变化最大的地区; 并且 PP2 的色差变化比 PP1 大, 说明 PP2 较 PP1 易遭受自然老化。

从色差变化看, 开始 3 个月和 9~12 月是色差变化较大的 2 个阶段。其原因可能是 PP 受到光照的影响, 表面开始老化, 因此初期色差变化明显。随着老化时间的延长, 老化过程逐渐从表面深入到试样内部, 其内部结构发生变化, 但这种变化无法用表面色差的改变来表征, 因此曝晒 3~6 个月间试样表面色差变化不大。试样内部经过较长时间的光老化, 结构的变化进一步影响到试样表面, 使其表面老化程度加剧, 因此色差发生显著变化。这一点可从老化 12 个月后试样表面的微观形貌得到证实 (如图 1), 图中试样表面布满裂纹, 这是由内部结构的交联断裂造成的表面开裂。

表 1 PP1 和 PP2 在 3 个湿热地区老化不同时间的失光率和色差

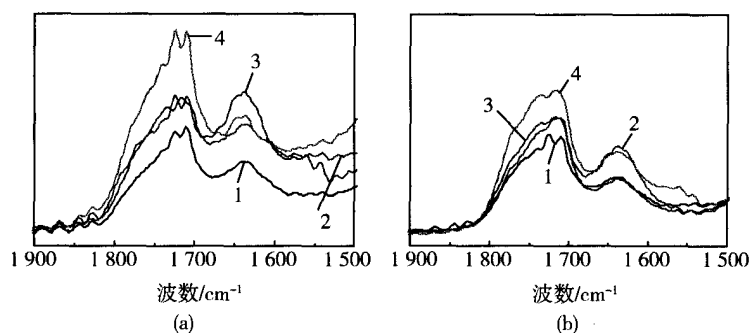
老化时间/ 月	PP1						PP2					
	三亚		琼海		广州		三亚		琼海		广州	
	失光率/ %	色差 (ΔE)	失光率/ %	色差 (ΔE)	失光率/ %	色差 (ΔE)	失光率/ %	色差 (ΔE)	失光率/ %	色差 (ΔE)	失光率/ %	色差 (ΔE)
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	32.0	2.13	62.0	2.06	54.0	2.10	46.0	2.95	65.0	3.80	65.0	4.07
6	71.0	3.39	77.0	3.12	71.0	3.17	66.0	3.30	69.0	5.80	64.0	5.25
9	79.0	3.78	85.0	3.80	82.0	3.55	72.0	4.61	72.0	8.81	74.0	5.66
12	83.0	6.17	88.0	7.28	85.0	5.82	83.0	8.36	83.0	14.87	79.0	9.98

2.3 PP 老化后表面基团变化

普遍认为由于自由基的形成和空气中氧的作用, 光照使聚丙烯分子链引入氧原子以及 C=O 和 C-O 等含氧极性基团, 其引入量随辐照时间增加而提高^[14-15]。这些基团可以用 FTIR 进行测定^[16], 因此可以用老化试样的 FTIR 图来判断聚合物的老化程度。图 2 是 PP1 和 PP2 在琼海老化 3、6、9、12 个月后的 FTIR 谱图, 可见 PP1 和 PP2 经过自然老化后, 在 1725 cm^{-1} 处产生吸收峰, 该峰为 C=O 伸缩振动峰, 表明老化产生 C=O。2 种 PP

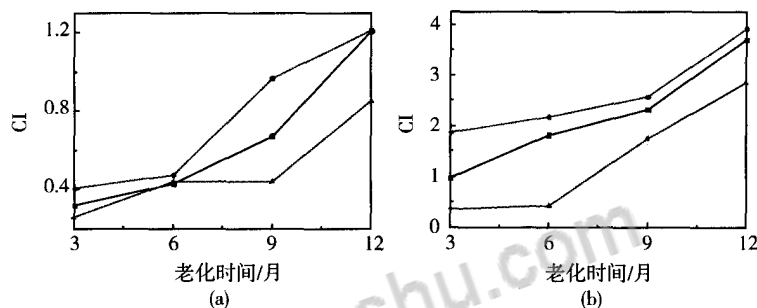
的 C=O 吸收峰强度在老化过程中变化相似, 随着老化时间的延长, C=O 吸收峰逐渐增强, 表明试样表面老化愈加严重。

通常利用羰基指数 (CI) 表征聚合物的氧化程度。图 3 是 2 种 PP 的羰基指数随老化时间变化曲线。可以发现, PP1 和 PP2 的 CI 都是随着辐照时间的延长而上升, 在琼海地区的 CI 增加尤其明显。此外, 在 3 个地区老化相同时间后, 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。



(a) PP1; (b) PP2。老化时间:1-3个月,2-6个月,3-9个月,4-12个月。

图2 PP1和PP2在琼海老化不同时间的FTIR谱图



(a) PP1; (b) PP2。-■- 三亚; -●- 琼海; -▲- 广州。

图3 PP1和PP2在3个地区的CI与老化时间的关系

3 结论

1) PP1和PP2在湿热地区(三亚、琼海、广州)曝晒后试样表面变得粗糙,失去光泽,并且出现明显的表面裂纹。

2) PP1和PP2经自然曝晒后在分子链上产生羰基,且羰基质量随曝晒时间的延长而增加。

3) 从试样的表面裂纹、表观性能变化及羰基指数发现,PP1比PP2抗自然老化性能优越,更适合于用来制造户外产品。

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.
 [2] 韩哲文. 高分子科学教程[M]. 上海:华东理工大学出版社,2001:324-326.
 [3] 周大纲,谢鹤成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:4.
 [4] 崔孟元,潘江庆,顾立莹,等译. 聚合物的光降解、光氧化和光稳定[M]. 北京:科学出版社,1986:128.
 [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.
 [6] 祝耀昌,王建刚. 各种环境试验的特点及其应用分析[J]. 航空标准化与质量,2005(1):40-44.
 [7] 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.
 [8] 马艳秋,王仁辉,刘树华,等. 材料自然老化手册[M]. 北京:中国石化出版社,296-300.
 [9] 管蓉. 低能紫外辐照聚丙烯的结构与性能[J]. 现代塑料加工应用,2000(3):1-4.
 [10] 王丹灵,钱欣. 紫外照射下聚丙烯结晶结构和力学性能变化的研究[J]. 塑料,2009,38(3):11-13.
 [11] 樊鹏鹏,高丽彦,刘小林,等. PP及PP/EPDM共混物室内外老化行为的研究[J]. 中国塑料,2010,24(4):21-26.
 [12] 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.
 [13] 费正东,钟明强,杨晋涛. 无机纳米粒子改性PP热氧老化性能的研究[J]. 塑料工业,2006,34(10):42-44.
 [14] 吴石山,雷景新. 紫外辐照聚烯烃官能化及其增容技术研究进展[J]. 现代塑料加工应用,2000(3):39-42.
 [15] 姜向新,陶四平,陆湛泉. 四溴双酚A双(2,3-溴丙基)醚阻燃V-2聚丙烯材料光稳定化研究[J]. 塑料,2012,41(2):67-69.
 [16] 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.

(本文编辑 GZW)

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [PP/Nano-SiO₂ 包覆长石复合材料的制备、性能及结构表征](#)
2. [抗冲聚丙烯管材专用树脂的结构与性能](#)
3. [典型湿热自然环境对不同聚丙烯结构和性能的影响](#)
4. [高熔体强度聚丙烯树脂的结构与性能](#)
5. [氧化锆对聚丙烯性能和结构的影响研究](#)
6. [聚丙烯T38F产品质量改进](#)
7. [干热自然环境对不同聚丙烯结构和性能的影响](#)
8. [聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材的制备及性能研究](#)
9. [PP/DADB共混体系结构与性能研究](#)
10. [可控流变PP的制备](#)