

均聚聚丙烯在干热环境中耐候性能及结构表征

买买提江·依米提¹, 艾买提江·萨伍提¹, 郭春云², 倪玲贵¹

(1. 石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆吐鲁番自然环境试验研究中心, 新疆 吐鲁番 838000)

摘要:以吐鲁番户外暴晒场为聚丙烯(PP)及耐候性 PP 的自然老化试验点,连续暴晒 12 个月。在室外暴晒过程中,研究了材料的断裂伸长率和冲击强度、表面微观形态和元素组成、相对分子量及其分布的变化,分析了防老化助剂对聚丙烯耐老化性能的影响。结果表明,试样 PP-0 暴晒 90 d 后断裂伸长率和冲击强度保持率分别降至 6.4% 和 5.6%,氧元素增加了 23.21%,重均相对分子量从 24.2 万降至 8.07 万,表面出现大量宽度为 3.05 μm 的裂纹。而耐候改性的 PP-3 试样中防老化助剂能够起到协同后补作用,抑制热氧光对 PP 的降解老化速度,从而提高聚丙烯的使用寿命。

关键词:聚丙烯;自然老化;分子量;断裂伸长率

中图分类号: TQ325.1⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2016)11-00-0

等规聚丙烯其独特的分子结构及螺旋状晶体导致其分子链更易受光、热而氧化降解,制品耐寒性差,低温冲击强度低,使其在作为结构材料、工程材料和户外使用制品的应用方面受到很大限制^[1]。我国国土辽阔,气候差异较大,同种材料,因为气候条件不同,在不同区域的老化行为亦不同。自然大气暴露试验是评价高分子材料耐老化性能最真实、有效的方法^[2,3]。国内外学者对 PP 共混改性具有长期的研究积累,如 Richauda 等^[4]研究了温度、紫外光波长及其辐照强度对 PP 制品光热氧化降解的影响;Rjeba 和 Gallo 等^[5,6]通过 DSC 和 TG 技术研究了 PP 的自然环境暴露老化过程;Rosaa 等^[7]通过对 iPP 室内外老化前后试样的光学显微镜、扫描电子显微镜及力学性能的测量,研究了老化后试样表面形貌和力学性能的变化;Ambrogi 等^[8]从植物中提取的生物基化合物作为稳定剂在 PP 中应用,发现有较好的抗氧化作用;Leong 等^[9]对制备的滑石/碳酸钙填充 PP 复合材料在热带气候马来西亚暴晒 6 个月,并研究了填充料对 PP 试样耐候性的影响;Song 等^[10]把 PP 试样暴晒在西沙岛屿 12 个月,测试了老化后试样色差、光泽度、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和冲击强度等性能,评价了聚丙烯的老化行为。陶友季等^[11]研究了 PP 在典型自然条件下的老化行为。结果表明,共聚 PP 与均聚 PP

在不同自然条件下的老化程度由大到小顺序为:湿热地区(三亚、广州)>干热地区(吐鲁番和若羌)>温带地区(北京和青岛)>高原地区(拉萨和海拉尔);冷李超^[12]分析了 4 种受阻胺光稳定剂在 PP 加工过程中的热稳定性,并研究其单一和复合使用后对 PP 光稳定性能的影响。本文对均聚 PP 在全球第 2 大干热试验站新疆吐鲁番自然环境试验研究中心暴晒 1 年的光学试验数据进行了整理,研究探讨了均聚 PP 和耐候性改性 PP 老化前后试样表面形貌和元素组成变化,力学性能变化,相对分子量及其分布变化的老化规律。并研究了抗氧化剂、光稳定剂、紫外吸收剂协同效应,提高 PP 干热环境中耐候性能,对指导生产工艺及配方优化具有重要的科学意义和社会经济效益。同时,由于中亚五国气候条件与新疆相似,对提高化工建材及塑料制品进出口竞争优势和应用时的质量保证提供了重要的防老化实验数据。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP):T30S,均聚纺丝级,相对分子质量为 7 万~24 万,熔体流动速率 1.8~3.0 g/min,中国石油独山子石化公司;复合抗氧化剂 AT-215(由纯度 $\geq 98\%$ 的主抗氧化剂 1010 和纯度 $\geq 99\%$ 的辅助抗氧化剂 168 复

配):上海金海雅宝精细化工有限公司;紫外线吸收剂 UV-531(纯度 $\geq 99\%$)和受阻胺光稳定剂-622(纯度 $\geq 99\%$):南京米兰化工有限公司。

Tab. 1 PP raw materials formula design

No.	$w(\text{PP})$	$w(\text{TA 215})$	$w(\text{Hindered amine-622})$	$w(\text{UV-531})$
	/%	/%	/%	/%
PP-0	100	0	0	0
PP-1	100	0.3	0	0
PP-2	100	0.3	0.4	0
PP-3	100	0.3	0.2	0.2

1.2 耐候性 PP 标准试样的制备

将原料按 Tab. 1 质量比准确称量,在 TE-20 型同向双螺杆挤出机(南京科亚)送料段匀速添加充分搅拌均匀的防老化助剂与 PP 进行熔融塑化共混挤出、造粒,4 个加热区段温度分别为 160 $^{\circ}\text{C}$,180 $^{\circ}\text{C}$,200

$^{\circ}\text{C}$,190 $^{\circ}\text{C}$;再将所得粒料用 XL-400VI 型注塑机(宁波高新)注塑成标准的哑铃型拉伸样条和条状冲击样条,2 段加热区温度分别为 210 $^{\circ}\text{C}$,190 $^{\circ}\text{C}$,射胶压力为 8×10^6 Pa;自然条件下冷却至少 24 h 后待用。

1.3 户外自然暴露老化试验

挂样点设在全球第 2 大干热试验站新疆吐鲁番自然环境试验研究中心。曝晒试验场位于中国最炎热干旱、海拔最低的吐鲁番盆地的吐鲁番火焰山附近,属于典型的大陆性暖温带荒漠气候,日照充足,紫外辐射强,温差大,Tab. 2 为用 HX-BS24 型自然环境参数采集系统(荷兰)采集的曝晒场试验期气象数据。将耐候性改性的均聚 PP 标准试验样条,挂在自然暴露老化试验架,并定期测试分析 PP 试样结构与力学性能变化。户外曝晒试验为 2014 年 7 月~2015 年 6 月,取样间隔为 3 个月,分别在 9 月,12 月,3 月,6 月取样。

Tab. 2 Weather conditions during outdoor weathering test starting from July 1, 2014

Period of weather tests	Average sunshine hours/h	Average intensity of solar irradiation/($\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-2}$)	Average intensity of UV irradiation/($\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-2}$)	Average temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Average humidity/%
Jul. 1-Sept. 30	224.2	645.5	25.5	32.0	19.3
Oct. 11-Dec. 31	57.2	468.5	11.6	7.8	39.9
Jan. 1-Mar. 31	42.5	464.4	11.9	1.6	31.7
Apr. 1-Jun. 30	143.2	616.8	21.2	27.1	17.3

1.4 测试与表征

1.4.1 拉伸强度的测定:按照 GB/T1040.3-2006,用 CMT6104 型电子万能材料力学试验机(深圳新三思)对老化前后 PP 试样进行力学性能测定。拉伸速度 100 mm/min,样条间距 30 mm,宽度 4 mm,厚度 2 mm。

1.4.2 冲击强度的测定:按照 GB/T 1352.5-1992,用 XJJD-50 型电子简支梁冲击机(承德金建)对老化前后 PP 试样进行无缺口冲击强度的测定。量程为 7.5 J,样条长 80 mm,宽度 10 mm,厚度 4 mm。

1.4.3 相对分子质量其分布的测定:将老化前后的 PP 试样粉碎成细粉称取 10 mg,放入邻二氯苯溶剂中加热至 130 $^{\circ}\text{C}$ 左右,充分溶解后,置于 V2000 型高温凝胶渗透色谱仪(美国 Waters)测定老化前后试样的相对分子质量及其分布。

1.4.4 表面形貌及能谱分析:将 PP 老化前后的试样经表面清洁处理后进行表面喷金,置于 H2600 型电镜扫描仪 SEM(日本日立)观察其外层形貌和能谱(EDS)分析试样元素组成变化,其加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 试样老化前后力学性能分析

聚丙烯试样在吐鲁番曝晒场曝晒不同时间的力学性能变化如 Fig. 1 所示。从 Fig. 1 看到 PP 试样的力学性能随时间延长而下降。PP-0 试样在 7 月,8 月,9 月曝晒 90 d 后断裂伸长率和冲击强度保持率下降严重,分别为 6.4% 和 5.6%;PP-1、PP-2、PP-3 试样曝晒 90 d 后断裂伸长率保持率分别为 27.8%,92.2%,90.9%,而冲击强度保持率分别为 46.5%,78.9%,77.7%。在 7 月~9 月曝晒场白天最高温度为 45.3 $^{\circ}\text{C}$,夜间最低温度为 14.8 $^{\circ}\text{C}$,最高湿度为 55%,最低湿度为 6.6%,日紫外辐射量为 25.6 W/m^2 。说明 T30S 均聚拉丝级 PP 原料在干热、高紫外辐照及温差环境下,90 d 内就导致试样变脆至完全失去使用价值。曝晒 12 个月后,PP-0、PP-1、PP-2、PP-3 试样断裂伸长率保持率分别为 1.8%,8.3%,35.6%,41%,冲击强度保持率分别为 0.9%,1.2%,28.8%,30.1%。表明均聚 PP 原料中添加复合型抗氧剂、光稳定剂、紫外吸收剂,明显能提高试样抗热氧光耐老化性能,延长试样的使用寿命。特别是试样 PP-3 中加光稳定剂和紫

外吸收剂复配使用时,起到了协同后补作用,随着老化

时间延长抗紫外耐候性能更显著。

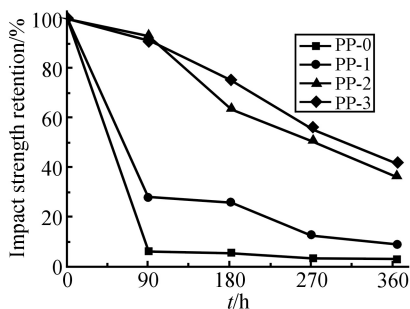
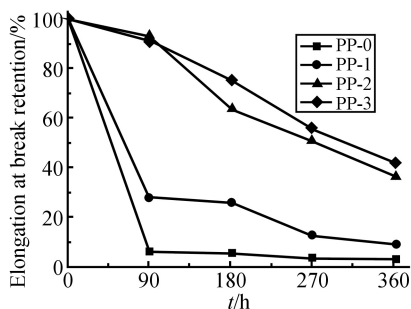


Fig. 1 Change in mechanical properties of PP sample after different time exposure

2.2 试样暴晒后外层形貌的分析

在吐鲁番暴晒场暴晒 3 个月和 12 个月的哑铃型样条表面简单处理后进行表面喷金,使用 SEM 观察表面形貌的变化。从放大 1000 倍的 SEM 照片可以清楚地看到,随着暴晒时间的延长,不同抗老化改性试样表面出现裂纹的大小也不相同。PP-0 暴晒 3 个月后表面出现大量宽度为 3.05 μm 左右的裂纹,12 个月

后表面裂纹最宽处为 15.20 μm;添加复合型抗氧剂的 PP-1 暴晒 3 个月后裂纹宽度约为 1.15 μm,12 个月后裂纹最宽处为 8.48 μm;而试样 PP-2 和 PP-3 暴晒 3 个月后表面形貌从光滑变成了凹凸不平,但没有出现裂纹,试样还保持较高的力学性能,12 个月后表面才出现宽度约为 1.82 μm 和 1.39 μm 的裂纹。

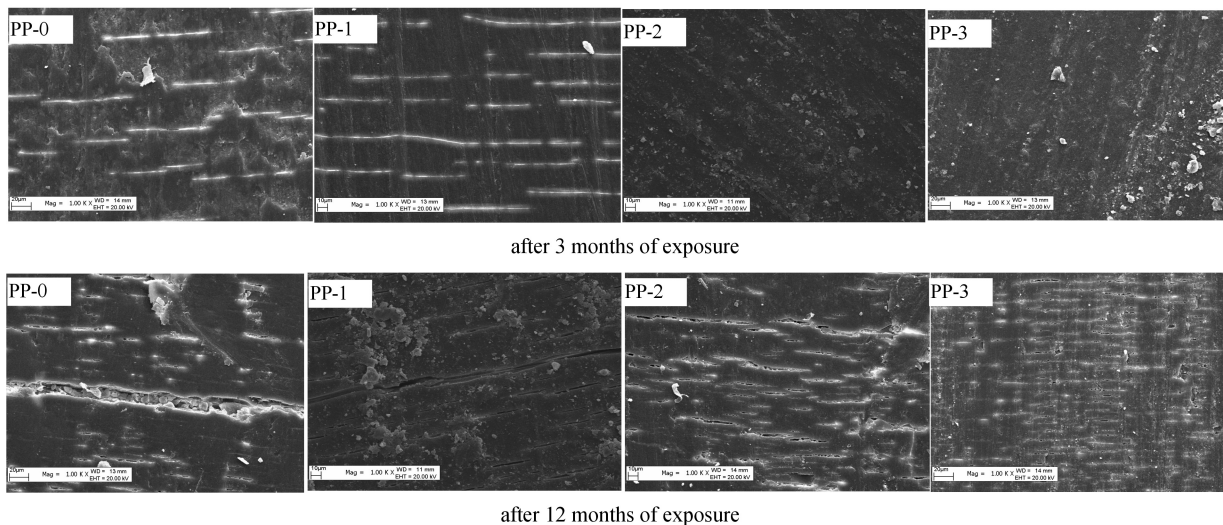


Fig. 2 SEM images of PP sample after outdoor exposure

Tab. 3 Changes in elemental composition of PP sample after outdoor exposure

Exposure time/month	Element	PP-0	PP-1	PP-2	PP-3
0	C/%	100	97.2	91.31	89.29
	O/%	0	2.8	8.69	10.71
3	C/%	76.79	82.92	86.96	85.36
	O/%	23.21	18.08	13.0	14.64
12	C/%	67.36	71.81	80.08	80.96
	O/%	32.64	28.19	19.92	19.04

2.3 试样老化前后元素组成的分析

在吐鲁番暴晒场暴晒 3 个月和 12 个月的哑铃型

样条表面简单处理后进行表面喷金,使用电镜扫描能谱仪测试试样元素组成的变化,见 Tab. 3。从 Tab. 3 试样老化前后元素组成看,未暴晒的 PP-0 试样元素组成 C 占 100%,而 PP-1、PP-2、PP-3 试样中有不同程度的氧元素,这是抗老化改性试样中添加抗氧剂、光稳定剂及紫外吸收剂所带的氧元素。随着暴晒时间的延长所有试样中 O 含量都有所增加,其中 PP-0 暴晒 3 个月后氧元素增加了 23.21%,这是等规聚丙烯其独特的分子结构及螺旋状晶体导致其分子链易受热氧化降解所致。而 PP-3 暴晒 12 个月后氧元素才增加了 8.33%,这是均聚 PP 原料中添加的复合抗氧剂 AT-

215 与光稳定剂-622 复配,再用紫外光吸收剂-531 与光稳定剂-622 复配使用,能起到协同后补作用,从而能够抑制热氧光对 PP 的降解老化速度,提高试样的使用寿命。

2.4 试样相对分子质量及其分布的变化

将在吐鲁番暴晒场暴晒 3 个月和 12 个月的哑铃型样条表面简单处理后粉碎成细粉,定量称取 10 mg,放入邻二氯苯溶剂中加热至 130 °C 左右,充分溶解后,置于高温 GPC 进行 PP 老化前后试样的相对分子质量及其分布的测试。从 Tab. 4 试验数据看,PP-0 和

PP-1 试样暴晒 3 个月后相对分子质量与未暴晒的纯 PP 原料比较,其高相对分子质量组分和低相对分子质量组分都明显下降,其相对分子质量分布明显增大,说明 PP 分子链发生了严重断裂。PP-2 和 PP-3 试样暴晒 3 月后相对分子质量变化不大,12 个月后重均相对分子质量从 24.2 万分别降至 8.77 万和 9.08 万。而聚合物分子链中的高相对分子质量组分对力学性能贡献更大,故 Tab. 4 的结果与 Fig. 1、Fig. 2 及 Tab. 3 的结果完全吻合。

Tab. 4 Changes in the relative molecular mass and distribution of PP sample after outdoor exposure

Samples	Exposure time/month	M_n	M_w	M_η	M_w/M_n
PP-0	0	6.98×10^4	2.42×10^5	2.19×10^5	3.5
	3	1.79×10^4	8.07×10^4	7.06×10^4	4.5
	12	1.20×10^4	7.60×10^4	3.62×10^4	6.3
PP-1	3	1.99×10^4	9.39×10^4	7.70×10^4	4.7
	12	1.38×10^4	8.57×10^4	6.06×10^4	6.2
PP-2	3	6.56×10^4	2.02×10^5	1.95×10^5	3.1
	12	2.19×10^4	8.77×10^4	6.10×10^4	4.0
PP-3	3	6.36×10^4	1.92×10^5	1.75×10^5	3.0
	12	2.10×10^4	9.08×10^4	6.91×10^4	4.3

3 结论

(1)等规聚丙烯其独特的分子结构及螺旋状晶体导致均聚拉丝级 PP 原料在干热、高紫外辐照、高太阳辐射及高温差气候环境中暴晒 90 d 就使得试样分子链严重降解,完全失去使用价值。

(2)在吐鲁番地区影响高分子材料老化降解的主要因素是光,所以 PP 原料中单独添加复合抗氧化剂 AT-215 起不到防老化作用。

(3)等规 PP 原料中添加复合抗氧化剂 AT-215 与光稳定剂-622 复配,再用紫外光吸收剂-531 与光稳定剂-622 复配使用,能够起到协同后补作用,从而抑制热氧光对 PP 的降解老化,延长聚丙烯的使用寿命。

参考文献:

- [1] George Wypych. 材料自然老化手册[M]. 3rd ed. 马艳秋, 王仁辉, 刘树华, 等译. 北京: 中国石化出版社, 2002: 289-296.
- [2] 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(4): 21-26.
Fan P P, Gao L Y, Liu X L, *et al.* Researches on indoor and outdoor aging behavior of PP and PP/EPDM blends [J]. China Plastics, 2010 (4): 21-26.
- [3] 苏仕琼, 易军, 王春江, 等. 干、湿热自然气候环境下塑料老化—PP 老化规律研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(6): 92-95.
Su S Q, Yi J, Wang C J, *et al.* Plastic aging under dry, hot and humid natural climate- research on PP aging law[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6): 92-95.

- [4] François-Heude A, Richaude A, Desnoux E, *et al.* Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermaloxidation[J]. Polym. Degrad. Stab., 2014, 100: 10-20.
- [5] Rjebe M, Labzourb A, Rjebb A, *et al.* TG and DSC studies of natural and artificial aging of polypropylene[J]. Physica A, 2005, 358: 212-217.
- [6] Gallo R, Severini F. Course of the changes in thick and thin isotactic polypropylene samples subjected to natural aging [J]. Polym. Degrad. Stab., 2013, 98: 1144-1149.
- [7] Rosaa D S, Angelinib J M G, Agnellic J A M, *et al.* The use of optical microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing [J]. Polym. Test., 2005, 24: 1022-1026.
- [8] Ambrogi V, Cerruti P, Carfagna C, *et al.* Natural antioxidants for polypropylene stabilization [J]. Polym. Degrad. Stab., 2011, 96: 2152-2158.
- [9] Leong Y W, Abu Bakar M B, Mohd Ishak Z A, *et al.* Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment [J]. Polym. Degrad. Stab., 2004, 83: 411-422.
- [10] Song D D, Gao J, Li X G, *et al.* Evaluation of aging behavior of polypropylene in natural environment by principal component analysis [J]. Polym. Test., 2014, 33: 131-137.
- [11] 胡利芬, 陶友季, 马坚, 等. 不同聚丙烯在典型自然条件下的老化行为研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(12): 88-92.
Hu L F, Tao Y J, Ma J, *et al.* Research on aging behavior of different polypropylene under typical natural conditions [J]. Chi-

na Plastics Industry, 2012, 40(12): 88-92.

[12] 冷李超, 张元明, 韩光亭, 等. 不同受阻胺光稳定剂改性聚丙烯耐光老化性能研究[J]. 应用化工, 2014, 43(5): 864-867.

Leng L C, Zhang Y M, Han G T, *et al.* Research on aging

properties of polypropylene modified by different hindered amine light stabilizer [J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(5): 864-867.

Weathering Performance and Structure Characterization of Homopolymer PP in Dry Environment

Mamatjan Yimit¹, Amatjan Sawut¹, Chunyun Guo², Linggui Ni¹

(1. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Xinjiang Turpan Natural Environmental Test Research Center, Turpan 83800, China)

ABSTRACT: Turpan was chosen as outdoor exposure field for natural ageing test of PP and weather-resistance PP, continuous exposure for 12 months. The elongation at break and impact strength, surface microscopic morphology and elemental composition, molecular weight and molecular weight distribution of samples were studied in process of outdoor exposure. The results show that elongation at break and impact strength retention rate of sample PP-0 after 90 d exposure fall to 6.4% and 5.6%, respectively, an increase of 23.21% for oxygen content, the average molecular weight of sample is reduced from 242000 to 80700, a large number of surface cracks with the width of 3.05 μm . While the anti-aging aids of weathering modified PP-3 samples can play a synergistic effect, inhibiting degradation rate of PP, thereby increasing life of polypropylene.

Keywords: polypropylene; natural ageing test; molecular weight; elongation at break