

抗氧化剂改性聚丙烯结构和性能的研究

冯相赛¹, 陈 奇², 余若冰^{2*}

(1. 上海太阳能工程技术研究中心有限公司, 上海 200241;

2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要:通过共混将主抗氧化剂 1010 与辅抗氧化剂 168 引入到聚丙烯(PP)中,研究改性聚丙烯在 190℃ 下的动态黏弹性,结合 Cole-Cole 图和松弛时间谱定性说明抗氧化剂改性 PP 的分子链结构的变化,同时分析了改性聚丙烯的结晶性能、力学性能和耐热氧化性能。结果显示:随着抗氧化剂的加入,聚丙烯的分子质量增大,特征松弛时间也增大,但是聚丙烯分子链依然是线性的。微量抗氧化剂的加入,使聚丙烯的熔融焓变和结晶度明显下降。当抗氧化剂质量分数为 0.1% 时, β 晶含量明显高于纯 PP。在抗氧化剂的作用下,PP 耐热氧化性能和力学性能得到明显提升。

关键词:抗氧化剂;聚丙烯;流变学; β 晶;耐热氧化性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0124-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.029

Structure and properties of polypropylene modified by antioxidants

FENG Xiang-sai¹, CHEN Qi², YU Ruo-bing^{2*}

(1. Shanghai Solar Energy Research Center Co., Ltd., Shanghai 200241, China; 2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Through blending, polypropylene (PP) is modified by main antioxidant 1010 and auxiliary antioxidant 168 together. Then the dynamic viscoelasticity of modified PP at 190℃ is investigated. By the combination of Cole-Cole and relaxation time spectrum, the changes of molecular chain structure of antioxidant modifying PP are elaborated. And the crystallinity, mechanical properties and heat oxidation resistant properties of modified PP are also analyzed. It indicates that with the adding of antioxidants, the modified PP has a higher molecular weight and a longer characteristic relaxation time, but its molecular chain keeps linear. The melting enthalpy and crystallinity of modified PP is significantly lower than that of unmodified PP. At the same time, β crystals in the modified PP with the antioxidants of 0.1% are obviously more than those in pure PP. The modified PP has better thermoxidative stability and mechanical property.

Key words: antioxidant; polypropylene; rheology; β crystal; thermoxidative stability

聚丙烯(Polypropylene, PP)是聚烯烃的重要成员^[1], PP 的加工性能和机械性能的优异结合使其在很多领域得到应用。由于聚丙烯结构中存在叔碳原子,受热、氧、光的作用易老化降解,致使制品出现粉化、表面龟裂、光泽丧失及机械性能严重下降等现象,通常通过添加抗氧化剂进行改性^[2-6]。在抗氧化剂体系中,链终止剂是抗氧化剂体系的主体,称为主抗氧化剂,适用于聚丙烯的主抗氧化剂多采用酚类。亚磷酸酯类抗氧化剂与聚丙烯中残留的金属催化剂组分反应,可以作为辅抗氧化剂使用。当抗氧化剂引入聚丙烯中,抗氧化剂会与聚丙烯中的自由基发生反应,因此会引起分子链结构的变化。由于所加抗氧化剂微量,普通的表征方法看不出明显变化。高分子熔体的流变行为是由其长链分子的拓扑结构决定的^[7],所以有必要研究抗氧化剂改性聚丙烯的流变行为,通过流变行为推测出其结构的变化。

聚丙烯是结晶聚合物^[8-10],常见的晶型有 α 晶和 β 晶,其结晶行为与高分子链结构有关。抗氧化剂

的加入会改变高分子链结构,所以结晶行为也发生相应变化,对其力学性能和耐老化性能也会产生影响。笔者选择 1010/168 复合抗氧化剂体系对聚丙烯进行改性,对抗氧化剂改性聚丙烯体系的结构流变学进行研究,同时探讨抗氧化剂对聚丙烯结晶性能、力学性能和耐热氧化性能的影响,建立结构和性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PP M800E,上海市石油化工有限公司生产;抗氧化剂 1010,市售;抗氧化剂 168,市售。密炼机(Polylab QC),德国哈克公司生产;X 射线衍射仪(D/max 2550V),Rigaku 公司生产;差示扫描量热法(Q2000),美国 TA 公司生产;哈克旋转流变仪(HAAKE RS6000),美国赛默飞世尔公司生产。

1.2 抗氧化剂改性聚丙烯的制备

将密炼机温度升到 175℃,按照抗氧化剂配方(见

收稿日期:2017-01-03

作者简介:冯相赛(1985-),男,博士,工程师,主要研究方向为光伏应用技术及材料的研究, Fengxiangsai@163.com;余若冰(1975-),女,博士,副教授,研究方向为聚合物的共混改性,通讯联系人, rbyu@ecust.edu.cn。

表1)的配比,将抗氧化剂与聚丙烯充分混合,然后加入哈克旋转流变仪中进行共混,待扭矩值稳定在某一数值2 min左右时,确定为二者混合均匀,即得到抗氧化剂改性的聚丙烯的物料,取出待用。

表1 抗氧化剂配方 %

改性聚丙烯配方	纯PP	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
w(PP)	100	99.8	99.6	99.4	99.2	99.0
w(1010)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
w(168)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

1.3 模压成型

将平板硫化机温度设定为175℃,将共混物料放在平板硫化机上预热5 min,逐渐增加压力,待物料熔融后排气数次,再将压力升到10 MPa,保压5 min,冷压5 min后脱模。

1.4 分析测试

1.4.1 XRD分析

利用D/max 2550V型X射线衍射仪对聚丙烯的晶型进行分析,测试条件:电压为40 kV,电流为100 mA,采用CuK α 射线,广角衍射,衍射角为3~50°。

1.4.2 差示扫描量热法分析

利用TA Q2000对聚丙烯进行分析,测试条件:N₂气氛保护,气体流量为60 mL/min,升温速率为10℃/min,测试温度范围为40~300℃。

1.4.3 耐热氧性能分析

利用TA Q50对改性聚丙烯进行热失重分析,测试条件:空气气氛,气体流量为60 mL/min,升温速率为10℃/min,测试温度范围为室温~360℃。

1.4.4 力学性能

拉伸性能根据GB/T 1040.2—2006中所述方法进行测试;弯曲强度根据GB/T 9341—2008中所述方法进行测试;利用深圳新三思材料检测公司生产的万能拉力试验机(2 kW CMT 2303)进行拉伸试验,拉伸试验为标准哑铃型样条,试验速率为50 mm/min,弯曲试验样条尺寸为80 mm×10 mm×

4 mm,试验速率为10 mm/min;悬臂梁无缺口冲击强度根据GB/T 1043—2008中所述方法进行测试,采用意大利CEAST公司生产的CEAST 9050冲击试验机进行冲击试验,冲击样条尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,采用能量值为5 J的摆锤。

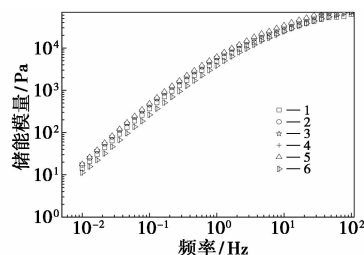
1.4.5 流变性能

利用HAAKE RS6000型旋转流变仪对改性聚丙烯进行流变性能分析。温度设定为190℃,首先进行应力—应变扫描,得到线性黏弹区;在样品(直径为25 mm的圆片,厚度为1 mm)上施加一个线性黏弹区的应变,在0.01~100 Hz范围内进行小振幅振荡扫描。

2 结果与分析

2.1 抗氧化剂改性聚丙烯体系的线性黏弹性分析^[11-15]

抗氧化剂改性聚丙烯体系弹性模量与频率的关系曲线如图1所示。



1—PP1;2—PP2;3—PP3;4—PP4;5—PP5;6—纯PP

图1 抗氧化剂改性聚丙烯体系弹性模量与频率的关系

从图1中可以看出,随着抗氧化剂质量分数的增加,弹性模量增加。

抗氧化剂改性聚丙烯体系复数黏度与频率的关系曲线如图2所示。

从图2可以看出,抗氧化剂的加入增加了聚丙烯的熔体黏度,随着抗氧化剂质量分数的增加,熔体的复数黏度依次增加。

科学版),2002,(5):14-19.

[6] Wang X,Zhong B,Zhang Y, et al.The effect of impurity H₂SO₄ in phosphoric acid on the rheological behavior of ammoniated slurry [J].Phosphate & Compound Fertilizer,2000,(5):10-12.

[7] 王煦,钟本和,张允湘,等.湿法磷酸中的杂质对氨化料浆流变性的影响[J].四川大学学报(工程科学版),2000,(1):100-102,6.

[8] 张风华,罗洪波,张允湘.湿法磷酸中的杂质对氨化料浆黏度的影响[J].成都科技大学学报,1992,(5):1-6. ■

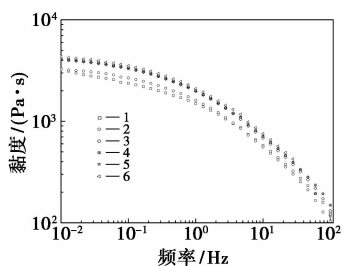
(上接第123页)

[2] He Z B,Xiang Z Y,Kang Y J.Development and prospect of MAP by ammoniated slurry concentrating process[J].Journal of Sichuan University,2003,35(2):1-5.

[3] 应建康,钟本和,张允湘.料浆法磷铵工艺的技术经济优势[J].磷肥与复肥,1997,(4):3-7.

[4] 杨小丽,雷明光,雷善义,等.絮凝剂对悬浮物沉降和过滤性能的影响[J].四川化工,2005,(1):48-51.

[5] 梁斌,唐盛伟.酸性磷铵料浆物性研究[J].四川大学学报(工程



1—纯 PP; 2—PP1; 3—PP2; 4—PP3; 5—PP4; 6—PP5

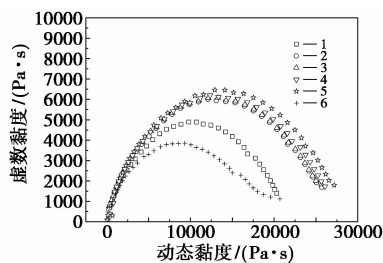
图 2 抗氧化剂改性聚丙烯体系复数黏度与频率的关系

2.2 抗氧化剂改性 PP 的结构分析

由小振幅振荡扫描实验获得的基本流变参数,并结合 Cole-Cole 图和松弛时间谱定性说明抗氧化剂改性 PP 的分子链结构的变化。

2.2.1 Cole-Cole 图

Cole-Cole 图是由 η'' ($\eta'' = G''/\omega$) 对 η' ($\eta' = G'/\omega$) 作图。线性链的 Cole-Cole 图呈半圆形,分子质量越大,半圆的直径越大。不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯体系的 Cole-Cole 图如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着抗氧化剂质量分数的增加,体系的分子质量增大。



1—PP1; 2—PP2; 3—PP3; 4—PP4; 5—PP5; 6—纯 PP

图 3 不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯体系的 Cole-Cole 图

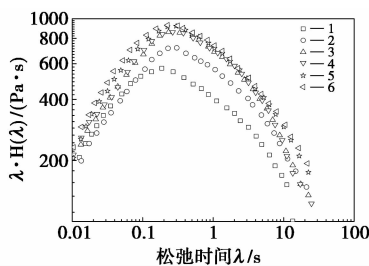
2.2.2 松弛时间谱

不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯体系在 190℃ 的松弛谱如图 4 所示。这里松弛谱是由 Tscheigl 的方法^[16]计算得到。计算式为:

$$H(\tau) = G' [d \log G' / d \log \omega - (1/2)(d \log G' / d \log \omega)^2 - (1/4.606) d^2 \log G' / d(\log \omega)^2] \quad (1)$$

由图 4 可以看出,对于该体系来说,其加权松弛谱上均只有 1 个松弛峰,与 Cole-Cole 图的结果相一致。不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯体系的特征松弛时间如表 2 所示。由表 2 可以看出,对应的特征松弛时间分别为 0.19、0.30、0.34、0.35、0.37、0.38 s。对于该体系来说,随着抗氧化剂质量分数的增加,特征松弛时间依次增大。松弛时间越大,表明

体系内的分子链运动越困难。



1—纯 PP; 2—PP1; 3—PP2; 4—PP3; 5—PP4; 6—PP5

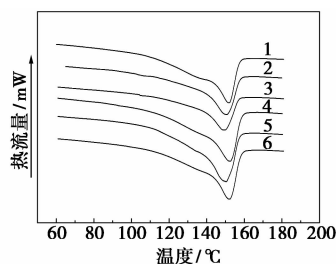
图 4 不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯体系的加权松弛谱

表 2 不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯体系的特征松弛时间

抗氧化剂配方	纯 PP	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
松弛时间/s	0.19	0.30	0.34	0.35	0.37	0.38

2.3 结晶性能

通过对抗氧化剂改性聚丙烯的流变行为研究发现,随着抗氧化剂的加入,聚丙烯的分子质量增加,特征松弛时间也增大,但是还是保持线性结构。那么,这种结构的变化会对结晶行为产生影响,因此,采用 DSC 和 XRD 对抗氧化剂改性聚丙烯的结晶性能进行分析。不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯的 DSC 曲线如图 5 所示,由 DSC 曲线得到的熔点和焓变数据如表 3 所示。



1—纯 PP; 2—PP1; 3—PP2; 4—PP3; 5—PP4; 6—PP5

图 5 不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯的 DSC 曲线

表 3 不同质量分数抗氧化剂改性聚丙烯的熔点、焓变和结晶度

抗氧化剂配方	纯 PP	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
熔点/℃	152	151	149	152	150	152
焓变值/(J·g ⁻¹)	87.87	70.86	70.68	71.98	68.32	62.31
结晶度/%	63.67	51.34	51.22	52.16	49.51	45.15

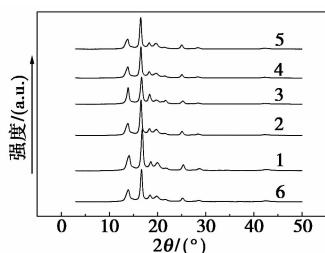
从图 5 可知,纯 PP 在 151℃ 处有 1 个熔融峰,抗氧化剂改性后的 PP 在 151℃ 左右也存在熔融峰,峰

形与纯 PP 相似。由于峰大小发生了变化,通过焓变可以计算体系的结晶度:

$$X_c = (\Delta H / \Delta H^0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_c 为结晶度,%; ΔH 为熔融热焓,J/g; ΔH^0 为结晶度为 100%时该聚合物的熔融热焓,J/g。根据苑会林等^[17]实验结果, ΔH^0 取 138 J/g,其结晶度的计算结果如表 3 所示。

纯 PP 的结晶度为 63.67%,加入微量抗氧剂进行改性后,其焓变值明显下降,结晶度也明显下降。为了分析抗氧剂降低结晶度的原因,利用 XRD 对聚丙烯的晶型进行表征,结果如图 6 所示。



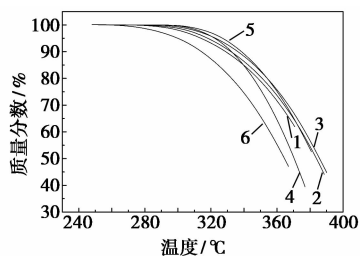
1—PP1;2—PP2;3—PP3;4—PP4;5—PP5;6—纯 PP

图 6 抗氧剂改性聚丙烯的 X 射线衍射图

聚丙烯有 α 晶和 β 晶 2 种晶型。由图 6 可知,纯聚丙烯的 X 射线衍射峰从低角度到高角度分别为 $\alpha(110)$ 、 $\beta(300)$ 、 $\alpha(040)$ 、 $\alpha(130)$ 、 $\alpha(111)$ 、 $\alpha(131)$ ^[18]。加入微量抗氧剂(质量分数为 0.1%)的聚丙烯的 X 射线衍射图中 β 晶型的(300)衍射峰明显增强,表明加入抗氧剂后,聚丙烯的 β 晶增多;当抗氧剂质量分数大于 1‰时,X 射线衍射谱图上显示 α 晶和 β 晶峰强无明显变化。在 PP 中加入微量抗氧剂可起到增加 β 晶含量的作用。

2.4 耐热氧性能

通过 TGA 对抗氧剂改性的 PP 进行耐热氧性能表征,其热失重曲线如图 7 所示。 T_{d5} 是指失重 5%时的温度,可以用来表征其耐热氧性能。从图 7 可以看出,抗氧剂改性 PP 在空气气氛中的 T_{d5} 如表 4 所示。



1—PP1;2—PP2;3—PP3;4—PP4;5—PP5;6—纯 PP

图 7 不同质量分数抗氧剂改性聚丙烯的 TGA 结果(空气)

表 4 不同含量抗氧剂改性聚丙烯的 T_{d5} (空气)

抗氧剂配方	纯 PP	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
$T_d/^\circ\text{C}$	300	314	318	323	323	327

从表 4 可以看出,纯 PP 的 T_{d5} 为 300℃,随着抗氧剂质量分数的增加,PP 的 T_{d5} 随之上升,当质量分数为 5‰时, T_{d5} 提高 27℃,所以抗氧剂可以很好地改善 PP 的耐热氧性能。

2.5 力学性能

抗氧剂的加入改变了聚丙烯的分子链结构,因此有必要探讨抗氧剂对聚丙烯力学性能的影响。不同质量分数改性聚丙烯的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度如表 5 所示。从表 5 可以看出,抗氧剂的加入可以显著提高 PP 的断裂伸长率,改善韧性;当质量分数为 3‰~4‰时,其韧性最优。抗氧剂对 PP 的拉伸强度的影响不大;随着抗氧剂质量分数的增加,PP 的弯曲强度有所下降,冲击强度上升。当抗氧剂质量分数为 3‰时,改性 PP 的综合力学性能最优。

表 5 不同质量分数抗氧剂配方的 PP 的力学性能

抗氧剂配方	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	悬臂梁无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
纯 PP	28.2	151	38.9	44.7
PP1	29.2	252	43.3	51.5
PP2	29.8	396	42.0	53.6
PP3	29.9	413	40.2	68.0
PP4	28.5	512	36.7	55.1
PP5	27.2	357	33.4	48.1

3 结论

选用复合抗氧剂体系 1010/168 改性聚丙烯,主要研究了改性聚丙烯的结构流变学、结晶性能、耐热氧性能和力学性能,得到以下结论:

(1) 通过对抗氧剂改性聚丙烯流变行为研究发现,随着抗氧剂的加入,聚丙烯的分子质量增加,特征松弛时间也增大,但是分子链仍然保持线性结构。

(2) 微量抗氧剂的加入,其焓变值明显下降,结晶度也明显下降,同时 β 晶含量增加。

(3) 抗氧剂的加入能有效地提升聚丙烯的耐热氧性能和力学性能。

参考文献

- [1] 原京龙,赵伟,王丽,等.聚丙烯改性研究进展[J].塑料科技,2008,36(1):94-97.

产甲烷效应是研究的重点。污泥停留时间(SRT)对水解酸化系统中微生物生长速率具有重要影响^[7],进而影响到挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)的累积浓度。同时SRT直接决定了生物反应器容积的大小,是影响污泥处理设备基建成本的因素之一。为此考察了反应器分别在酸性(pH 6.0)、碱性(pH 10.0)启动模式下,SRT对污泥水解酸化特性的影响,以得到可作为低C/N城市污水提标升级使用的补充碳源。

1 材料与方法

1.1 底泥来源及性质

实验所用污泥取自广州市某污水处理厂二沉池剩余污泥,取回的新鲜污泥经重力浓缩后撇除上清液于4°C冰箱保存备用,污泥性质如表1所示。

表1 污泥性质

指标	数值
pH	7.2
总化学需氧量TCOD/(mg·L ⁻¹)	12340
溶解性化学需氧量SCOD/(mg·L ⁻¹)	550
挥发性有机酸VFAs/(mg·L ⁻¹)	<10
悬浮性固体MLSS/(mg·L ⁻¹)	24900
挥发性悬浮固体VSS/(mg·L ⁻¹)	10800
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	246.7
PO ₄ ³⁻ -P/(mg·L ⁻¹)	77.9

(上接第127页)

- [2] 刘慧杰,梁博,鞠猛,等.聚丙烯抗氧剂的作用机理及发展趋势[J].辽宁化工,2008,37(10):688-691.
- [3] 纪巍,张学佳,王鉴,等.亚磷酸酯类抗氧剂研究进展[J].塑料科技,2008,36(6):88-93.
- [4] 梁诚.国内外塑料抗氧剂生产现状与发展趋势[J].化工科技市场,2004,27(5):11-15.
- [5] Adams J H. Analysis of the novolatile oxidation products of polypropylene Thermal oxidation[J]. J Polym Sci Polymchem, 1970.8(7): 1077-1090.
- [6] Hoff A Jacobson. Thermal oxidation of polypropylene in the temperature range of 120~280°C[J]. Appl polym Sci, 1984, 29(3): 465-480.
- [7] 李文文.成型加工流场中黏弹性高分子熔体的流变响应分析[D].山东:青岛科技大学,2016.
- [8] 谭洪生,谢侃,刘文华,等.抗冲共聚聚丙烯的结晶与相形态[J].高分子学报,2006,(9):1106-1111.
- [9] 牛慧,陈旭,刘义,等.β-定向结晶聚丙烯均聚物树脂的形态、结构与性能[J].石油化工,2014,43(5):491-497.
- [10] 傅勇.β成核剂对聚丙烯抗冲击性能的影响[J].合成树脂及塑料,2015,(3):18-20,72.

1.2 实验装置及方法

污泥热碱预处理:取静置沉降后的剩余污泥,用5 mol/L NaOH调节pH为10,置于90°C恒温加热装置中热碱预处理2 h,并不断搅拌。

接种污泥的培养驯化:接种污泥取自某污水处理厂厌氧消化池,采用模拟废水进行连续培养。通过控制水力停留时间(HRT)使水解酸化菌成为污泥中的优势菌群。定期监测反应器出水pH、SCOD、VFAs,计算水解酸化率。待出水pH稳定在4.0左右,污泥具有良好的产酸特性,接种污泥驯化完成^[7]。

1.3 反应器的启动驯化

污泥水解酸化装置采用有效容积为5 L的完全混合式(continuous stirred tank reactor, CSTR)有机玻璃反应器R0、R1,分别采用碱性启动、酸性启动方式。装置运行分为接种启动和序批式运行2个阶段。污泥接种启动阶段为8 d,向R0、R1中一次性泵入4.5 L预处理污泥,调节反应器内污泥质量浓度为20~30 g/L,分别向R0、R1中接种10%(体积分数)驯化成熟的水解酸化污泥。调节R0、R1初始pH分别为10.0、6.0。采用机械搅拌器控制转速为100 r/min,室温条件下密封进行水解酸化,该阶段不排泥。反应器启动阶段采用5 mol/L NaOH和5 mol/L HCl每24 h调节pH至初值。启动结束后根据污泥停留时间(SRT)每天定时排出一定体积的

- [11] 王晓.不同催化剂生产的聚丙烯粘弹性比较[J].洛阳大学学报,2003,18(2):31-35.
- [12] 陈建康,黄筑平,楚海建,等.单向应力条件下松弛时间率相关的非线性粘弹性本构模型[J].高分子学报,2003,(3):414-419.
- [13] 王初红,罗文波,赵荣国,等.应力对聚丙烯蠕变行为的时间-温度等效性的影响[J].湘潭大学自然科学学报,2006,28(4):31-34.
- [14] Hua L, Zhou M. Identification for polypropylene pipes by dynamic rheological analysis[J]. Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/polymeric Materials Science & Engineering, 2013, 29(9): 119-122.
- [15] Trinkle S, Walter P, Friedrich C. Van Gorp-Palmen Plot II -classification of long chain branched polymers by their topology[J]. Rheologica Acta, 2002, 41(1/2): 103-113.
- [16] Ferry J D. Viscoelastic properties of polymers[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980: 672.
- [17] 苑会林,唐键,马沛岚,等.无规共聚聚丙烯(PP-R)结晶与流变性能的研究[J].塑料,2004,33(2):62-64.
- [18] Liu Xiaoxia, Zheng Linping, Zhang Puyu. Influence of acylamino β-nucleating agent on crystallization behavior of polypropylene[J]. Modern Plastics Processing & Applications, 2006, 434(1/2): 310-313. ■