

显微红外光谱法研究聚丙烯纳米复合材料的光氧化降解

李吉芳, 杨睿*, 于建

清华大学化学工程系高分子研究所, 北京 100084

摘要 采用显微红外(AIM)光谱法,结合偏光显微镜(POM)和扫描电子显微镜(SEM),对聚丙烯/碳酸钙(PP/CaCO₃)和聚丙烯/二氧化硅(PP/SiO₂)纳米复合材料中光氧化降解沿深度的分布进行了研究。结果表明,无论是纯聚丙烯还是聚丙烯纳米复合材料,试样的光氧化降解都是氧扩散控制过程,由表面逐渐向内部发展。纳米碳酸钙和纳米二氧化硅的加入都显著地促进了PP基体的光氧化降解,二氧化硅的影响更为严重。纳米填料的含量越高,复合材料的氧化程度也越高,但氧化层的厚度却基本不变,都在200 μm左右,当样品表面严重老化至表面脱落后,氧化继续向内部进行。氧化层的厚度主要是由试样成型过程中形成的表面过渡区的厚度决定的。

关键词 显微红外光谱;聚丙烯纳米复合材料;光氧化

中图分类号: O632.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1758-05

引言

为了提高聚丙烯材料的刚性,最常用的方法是向聚丙烯中加入刚性无机粒子,如蒙脱土,滑石粉,碳酸钙等。随着纳米技术的发展,向聚丙烯基体当中加入纳米蒙脱土、纳米CaCO₃和纳米SiO₂等填料,其刚性的改善效果更好^[1-6]。纳米填料的加入会影响聚丙烯的使用寿命。但是,这方面的研究报道却较少,而且大多集中在聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料体系上^[7-10]。关于聚丙烯/碳酸钙(PP/CaCO₃)以及聚丙烯/二氧化硅(PP/SiO₂)纳米复合材料体系的光氧化降解研究目前未见有报道。

显微红外光谱可以很好地表征高分子材料的氧化反应在深度方向的发展,是研究高分子材料光氧化降解的有效手段。如Gardette^[11, 12]等采用显微红外光谱法研究了聚碳酸酯(PC)、环氧树脂(EP)和油漆等多种高分子材料的氧化分布,杨睿^[13]等采用显微红外光谱法研究了聚乙烯复合材料光氧化的深度分布。但是如果将与偏光显微镜等方法联用,便可以将形貌变化与结构变化很好地联系起来。本文采用显微红外光谱法研究了两种纳米复合材料PP/CaCO₃和PP/SiO₂纳米复合材料的光氧化降解及其沿试样厚度方向的分布,并结合扫描电镜和偏光显微镜的形貌观察结果,对PP纳米复合材料的光氧化降解过程和机理进行了讨论,希望能够对PP纳米复合材料的设计、加工和应用提供指导。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP), F1002, 熔融指数 1.7 g · (10 min)⁻¹, 北京燕山石化有限公司; 纳米碳酸钙(CaCO₃), 粒径 ~ 40 nm; 纳米氧化硅(SiO₂), 粒径 (15 ± 5) nm, 比表面积 160 m² · g⁻¹, 无定型白色粉末, 浙江舟山明日纳米材料有限公司。

1.2 试样制备及实验方法

将纳米无机填料加入到聚丙烯树脂基体中混合后,在双螺杆挤出机中共混挤出并注塑成标准拉伸试样(15 mm × 2 mm × 0.4 mm)。按照国标(GB3681)将样条放在室外进行天候老化实验,样品的组成见表1。

Table 1 Composites of PP nanocomposites

Samples	composition	Samples	composition
PP-C-1	PP/CaCO ₃ = 100/1	PP-S-2	PP/SiO ₂ = 100/2
PP-C-3	PP/CaCO ₃ = 100/3	PP-S-3	PP/SiO ₂ = 100/3
PP-C-5	PP/CaCO ₃ = 100/5	PP	PP

1.3 实验仪器及数据处理

将样条断面切片后采用显微红外光谱(Shimadzu IR Prestige 21和AIM8800)沿样品表面到中心进行连续线扫描,氧化程度用羰基指数(CI)表示如下^[14],

收稿日期: 2007-03-02, 修订日期: 2007-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(50603010)资助

作者简介: 李吉芳, 女, 1979年生, 清华大学化工系在读硕士研究生

*通讯联系人 e-mail: yangr@mail.tsinghua.edu.cn

$$CI = A_{1715} / A_{2720}$$

其中, A_{1715} , A_{2720} 分别表示 1715 cm^{-1} (羰基峰) 和 2720 cm^{-1} (内标峰) 的峰面积。

样条断面的结晶形貌用偏光显微镜来观察。

样条表面和断面形貌用扫描电子显微镜观察。

2 结果与讨论

样条在室外曝晒一段时间后, 表面最先老化, 并产生大量裂纹。图 1 为老化后样条的表面形貌。无论是 PP 还是 PP 纳米复合材料, 表面都生成了大量的裂纹, 且 PP 纳米复合材料的裂纹更深更长, 表面开裂远比 PP 严重。表明纳米填

料的加入使得聚丙烯基体的老化破坏加速。

对于厚试样来说, 由于紫外光的穿透深度有限, 而且氧气向样品内部的扩散受限, 因此光氧化降解过程是从表面开始, 逐渐向内部进行的。PP 复合材料的表面裂纹的生成, 有利于光氧化的深入进行。因此复合材料的氧化程度也应该比纯 PP 的要高。图 2 是典型的老化 89 d 后的 PP-S-3 和 PP 试样从表面到 $500\text{ }\mu\text{m}$ 范围内, 不同深度的红外光谱图。接近样品表面处, 在 1715 cm^{-1} 处出现明显的羰基吸收峰, 表明 PP 光氧化反应的发生。随着深度的增加, 羰基峰的强度逐渐降低, 在约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下基本消失。而 PP 中的羰基峰则不明显。其它复合材料试样的光氧化分布图与 PP-S-3 类似, 只是程度不同。

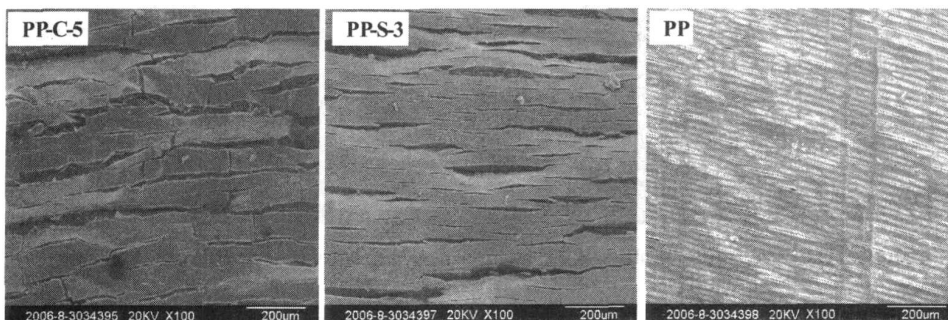


Fig. 1 SEM images of PP and PP nanocomposites bars after 146 days of exposure

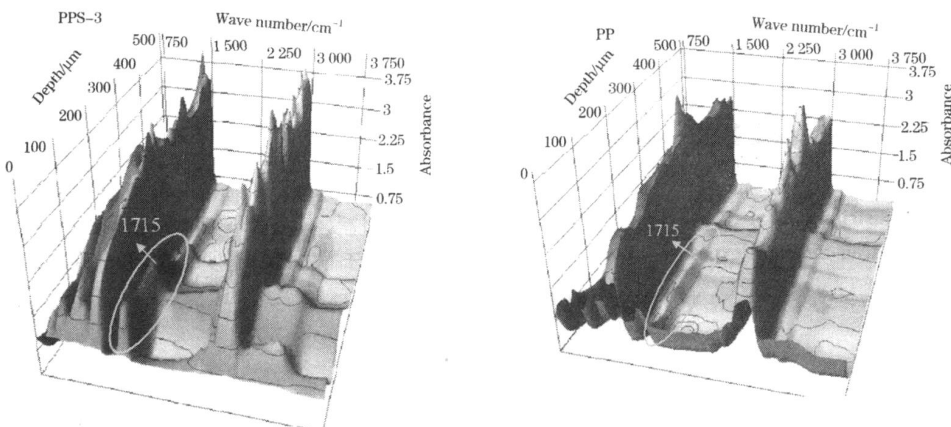


Fig. 2 Oxidation profile with depth in PP-S-3 and PP bars after 89 days of exposure

老化 89 d 后, PP 纳米复合材料中羰基指数沿深度的变化见图 3。从图中可以看出, PP 此时还未发生明显的光氧化反应, 而 PP 纳米复合材料中的氧化程度均已达到了较高的水平。无论是纯 PP 还是 PP 纳米复合材料, 羰基指数都是在曝晒表面处最高, 随着深度的增加迅速下降到接近为 0, 这个范围称为氧化层。在表面处, 同样填料含量的 PP/ SiO_2 复合材料的氧化程度要高于 PP/ CaCO_3 复合材料。而且, 氧化程度随着纳米填料含量的增加而显著增大。这些都表明了纳米填料对 PP 的光氧化降解的确具有显著的催化作用, SiO_2 的影响大于 CaCO_3 。

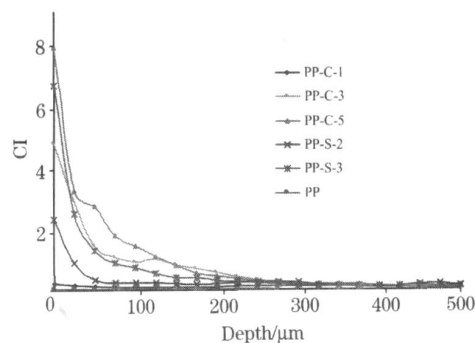


Fig. 3 Depth distributions of carbonyl indexes in PP filled with different nano fillers after 89 days of exposure

随着曝晒时间的延长,样品表面的裂纹增加,裂纹之间会相互连通,导致表面碎片的脱落。图 4 是试样曝晒 166 d 后断面的形貌,左边缘为曝晒表面。对于 PP 来说,由于表面的氧化不太严重,开裂情况比较轻微,因此基本没有碎片脱落,表面比较完整,上面的“毛刺”就是图 1 中表面的裂纹引起的表面起伏。而 PP/ CaCO₃ 和 PP/ SiO₂ 的断面上可以明显地看到在表面约 200 μm 的氧化层中,都存在由于碎片脱落造成的犬牙交错的形貌,事实上已经找不到原来的表面了。在这种情况下,次表层外露,使得材料的氧化向更深处发

展。图 5 是 PP-S-3 从 89 d 到 166 d 的氧化曲线的变化。可以很清楚地看到,PP-S-3 曝晒 126 d 后,表面的羰基指数反而下降,这就表明表面已经开始有碎片脱落了。到了 166 d 后,不仅是表面,而且是较深的内部都发生了较严重的氧化。此时测定的“表面”羰基指数,事实上已经不是真正的表面,而是有一部分脱落后的表面了。而且,由于表面的严重开裂,为氧气的扩散提供了良好的通道,使得内部的氧化程度也较高,而不是像最开始的阶段仅限于表面约 200 μm 内了。

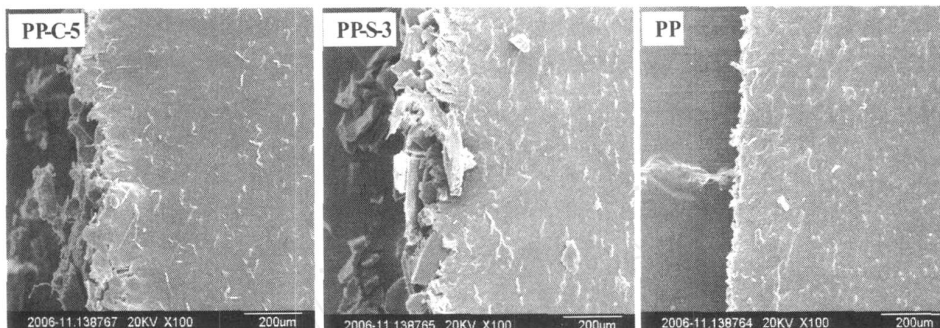


Fig 4 The cross section profiles of PP and PP nanocomposites after 166 days of exposure

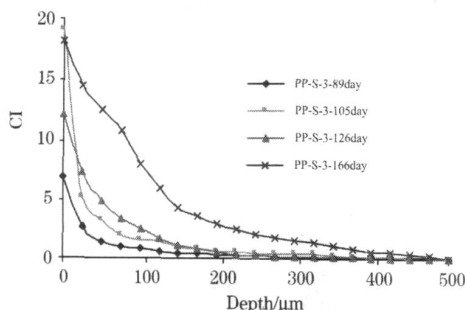


Fig 5 Depth distributions of carbonyl indexes in PP-S-3 after different exposure time

从图 3 和图 5 中都可以发现,PP 纳米复合材料中,氧化层厚度都约为 200 μm(此处不包括表层破坏脱落后的情况)。由于我们所研究的对象是注塑试样,在成型过程中,由于表面层和内部存在温度梯度,因此存在着从非晶到结晶的过渡。图 6 是 PP 和 PP/ SiO₂ 复合材料断面切片的偏光显微镜照片。在 PP 中,表面存在着 20 ~ 30 μm 的非晶区。往下则结晶形貌清晰,且随着深度的增加,晶粒尺寸变大。在 PP/ SiO₂ 中,表面非晶区约 50 μm,往下由于晶粒尺寸太小,结晶形貌并不清晰,到约 120 μm 深处才可见到细小晶粒生成,表面的过渡区至少延伸到 200 μm 以下。根据 White^[15] 等的研究,由于非晶区的密度较低,氧气在非晶区的扩散相对比

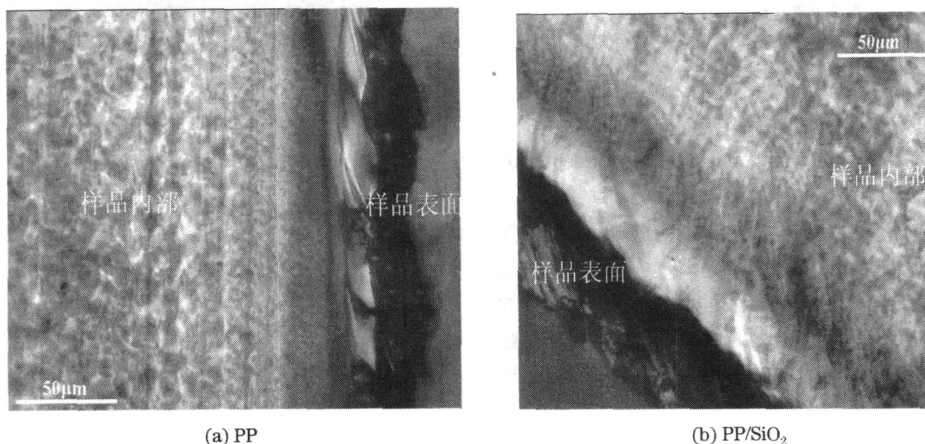


Fig 6 Polarizing light micrographs of cross section of PP and PP/ SiO₂ nanocomposites

较自由,而在晶区几乎不会扩散,因此首先发生氧化的地方就是非晶区。这就解释了我们所观察到的氧化层现象。对于

PP, 由于表面非晶区很薄,因此只有在很薄的表面层(约 25 μm)有较轻微的氧化。对于 PP 纳米复合材料,由于纳米颗

粒的存在会影响 PP 分子链的运动, 表面的非晶区较厚, 在过渡区也只能形成很小的晶粒, 这些都有利于氧气的扩散, 因而氧化程度相应也较高。在深度超过 200 μm 的地方, 由于结晶结构较完善, 不利于氧气的扩散, 因此氧化程度都非常低。当然, 到了老化的后期(如 166 d 后), 由于严重破坏的表面层脱落(见图 4), 会导致内部的逐渐氧化, 就不受表面过渡区的限制了。偏光显微镜的观察结果很好地解释了图 3 和图 5 中的结果。

3 结 论

纳米无机填料的加入极大地促进了 PP 的光氧化降解。

参 考 文 献

- [1] SHI Tie-jun, XU Nai, WU De-feng, et al(史铁均, 徐 霏, 吴德峰, 等). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 559.
- [2] GUO Tao, WANG Lian-shi, HE Yr-fan(郭 涛, 王炼石, 何一帆). Synthetic Materials Ageing and Application(合成材料老化与应用), 2003, 32(4): 46.
- [3] ZHAO Gui-zhe, LIU Ya-qing(赵贵哲, 刘亚青). Journal of Jilin University · Eng. and Technol. Edition(吉林大学学报·工学版), 2005, 35(2): 205.
- [4] ZHANG Guang-ping, ZHU Wei-ping, LI Fa-xue(张广平, 朱维平, 李发学). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20(1): 157.
- [5] LIANG Ji-zhao, WANG Li(梁基照, 王 丽). Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2005, 22(2): 63.
- [6] WU Wei, XU Zhong-de(吴 唯, 徐种德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 99.
- [7] Mailhot B, Morlat S, Gardette J-L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 163.
- [8] Pandey J K, Raghunatha Reddy K, Pratheep Kumar A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 234.
- [9] Tidjani A, Wilkie C A. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 33.
- [10] Qin Huaili, Zhang Shiming, Liu Huiju, et al. Polymer, 2005, 46: 3149.
- [11] Sinturel C, Lemaire J, Gardette J-L, et al. European Polymer Journal, 1999, 35: 1783.
- [12] Mailhot B, Bussiere P O, Gardette J L, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25: 436.
- [13] YANG Rui, WANG Kun-hua, YU Jian, et al(杨 睿, 汪昆华, 于 建, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 821.
- [14] Stojanovic Z, Kosotoski D, Dudic D, et al. Polymer Degradation and Stability, 1996, 51: 45.
- [15] Kwok C S, Li Tong, White J R. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(5): 651.

Study on Natural Photo-Oxidation Degradation of Polypropylene Nanocomposites by Infrared Microscopy

LI Ji-fang, YANG Rui^{*}, YU Jian

Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Polymer nanocomposites have attracted great attention because of the demand for polymer materials with high performance and high functionality at the same time. Nano CaCO_3 and SiO_2 can be used to improve the rigidity of polypropylene (PP), which is quite importance for biaxial orientation PP film. However, the effect of these nano fillers on natural photo-oxidation degradation of PP has not been studied. In the present paper, the natural photo-oxidation profiles along the depth of PP and PP nanocomposites bars were studied with infrared microscope (IM) as well as polarizing light microscope (PLM) and scanning electron microscope (SEM). The results indicated that nano CaCO_3 and SiO_2 , especially the latter, accelerated the oxidation rate of PP significantly, with more and deeper surface cracks. Larger amount of nano filler gave rise to greater oxidation degradation. The existence of nano CaCO_3 and SiO_2 helped to diminish the spherulite and broaden the transition region from amorphous to crystal. The oxidation development along the depth in PP nanocomposites depended on the diffusion rate of oxygen and under

went two stages. In the first stage, the oxidation degree increased with time because of the low density in the transition region. In the layer under this region, the oxidation is difficult to occur owing to the high density of crystals and oxygen starvation. Therefore, the oxidation depth profiles decreased to near zero at nearly the same depth - about 200 μm from the exposed surface, corresponding to the transition region in PLM observation, namely surface oxidation layer. The high degree of oxidation in the surface layer gave rise to crack formation, and these surface cracks helped further oxidation in PP nanocomposites. In the second stage, the interconnection of surface cracks resulted in the fracture of the seriously oxidized surface oxidation layer. Consequently, the oxidation of the subsurface layer began and the depth profile developed to deeper place. In PP, the much thinner surface amorphous layer and the relatively perfect crystallization under it were responsible for the higher stability during the natural exposure.

Keywords Infrared microscopy; Polypropylene nanocomposites; Photo-oxidation

(Received Mar. 2, 2007; accepted Jun. 6, 2007)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》2008 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYGFED, 国内外公开发售, 大 16 开本, 240 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 30.00 元, 全年 360 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告 (广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygf@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygf.com>