

红外光谱法研究成核剂对聚丙烯光氧化降解的影响

李吉芳, 杨睿*, 于建, 汪昆华, 刘颖

清华大学化学工程系高分子研究所, 北京 100084

摘要 采用红外光谱和显微红外光谱, 对添加两种 α 成核剂(TM-1、TM-3)和一种 β 成核剂(TMB-5)的聚丙烯(PP)的自然光氧化降解行为及机理进行了研究。结果表明, 添加成核剂前后, PP的光氧化降解产物均含有酮、羧酸、酯、醇和不饱和烃等。三种成核剂的加入并没有改变PP的光氧化降解机理和降解产物, 但都对PP的光氧化反应起了一定的加速作用。各体系的光氧化速率依次为: PP/TMB-5>PP/TM-3>PP/TM-1>PP。PP与添加成核剂的PP中的光氧化程度沿深度的分布表现出相似的规律: 表面处的羰基指数最高, 自曝晒表面向内部, 羰基指数逐渐降低, 到约250 μm 处减小到约为0, 这个范围称之为表面氧化层。表面氧化层的厚度不随曝晒时间的不同而不同, 而是由紫外光的穿透能力、氧气的扩散、尤其是加工时样品中的温度梯度所决定的。

关键词 红外光谱; 显微红外光谱; 聚丙烯; 成核剂; 光氧化

中图分类号: O632.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0918-04

引言

聚丙烯(PP)是一种结晶性聚合物, 应用非常广泛。但PP材料在加工过程中熔体结晶速度较慢, 影响生产效率; 而且PP很容易形成较大的球晶, 影响产品的透明性及制品的冲击强度。添加成核剂可以提高PP的结晶速率, 从而缩短成型周期, 提高生产率; 还可以明显改善透明性, 提高冲击强度^[1-9]。因此, 成核剂的应用日益广泛。但是, 很少有研究报告成核剂, 尤其是有机成核剂对PP材料寿命的影响, 而这一点对于材料的应用是非常重要的^[10, 11]。本文采用傅里叶变换红外光谱仪和红外显微镜, 研究了儿种有机成核剂对PP自然光氧化降解的影响, 以及光氧化反应在材料中的发展过程。

1 实验部分

1.1 原料

PP(F1002, 熔融指数 $1.7\text{ g}\cdot 10\text{ min}^{-1}$), 北京燕山石化有限公司。成核剂 TM-1(1,3,2,4-二苯叉山梨醇), TM-3(1,3,2,4-二对甲基苯叉山梨醇), TMB-5(取代苯酰胺), 山西省化工研究院。

1.2 材料制备及实验方法

分别在100份PP中加入0.3份TM-1, TM-3和TMB-5, 高速搅拌使之混合均匀。在双螺杆挤出机中共混挤出造粒, 得到含成核剂的样品(编号分别为PP-T-1, PP-T-3和PP-T-5)。一部分热压制得厚约120 μm 的薄膜, 另一部分注塑得到厚度为4 mm的试样。按照国标(GB3681)于室外进行自然曝晒实验, 最长达166 d。

1.3 表征

样品光氧化降解过程中化学结构的变化用红外光谱(美国NICOLET 560型)来测定, 氧化程度用羰基指数(CI)表示如下

$$CI = A_{\text{C=O}} / A_{2720} \quad (1)$$

其中 $A_{\text{C=O}}$ 和 A_{2720} 分别表示1715(羰基峰)和2720 cm^{-1} (内标峰)的峰面积。

将厚试样断面超薄切片后采用显微红外光谱(日本SHIMADZU IR Prestige 21+AIM8800)沿表面到中心做线扫描, 得到氧化程度沿深度的分布。

试样的表面喷金后, 用扫描电子显微镜(日本Hitachi S450)观察形貌。

PP光氧化降解后产生的可挥发性降解产物用裂解气相色谱-质谱仪(日本SHIMADZU GCMS-QP5050A+PYR-4A裂解器)测定, 闪蒸温度300 $^{\circ}\text{C}$ 。

收稿日期: 2007-11-29, 修订日期: 2008-03-02

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, 清华大学化学工程系高分子研究所硕士研究生

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

2 结果与讨论

2.1 薄膜的光氧化降解

光氧化降解最快的薄膜在室外暴晒 89 天后就开始破裂, 因此图 1 比较了 PP 及添加成核剂的 PP 暴晒前和暴晒 89 d 后的红外谱图。所有样品暴晒后, 在 1 715(羰基)和 3 400 cm^{-1} (醇和氢过氧化物)附近都产生了新的吸收峰。对羰基区进行分峰, 得到其中包含的官能团均为: 酮(1 668 cm^{-1})、羧酸(1 711 cm^{-1})、酯(1 735 cm^{-1})和内酯(1 774 cm^{-1})^[12]。另外, 拉曼光谱分析还证明了 PP 光氧化降解后都有 C=C 双键生成。这表明成核剂并没有改变 PP 的光氧化产物。图 2

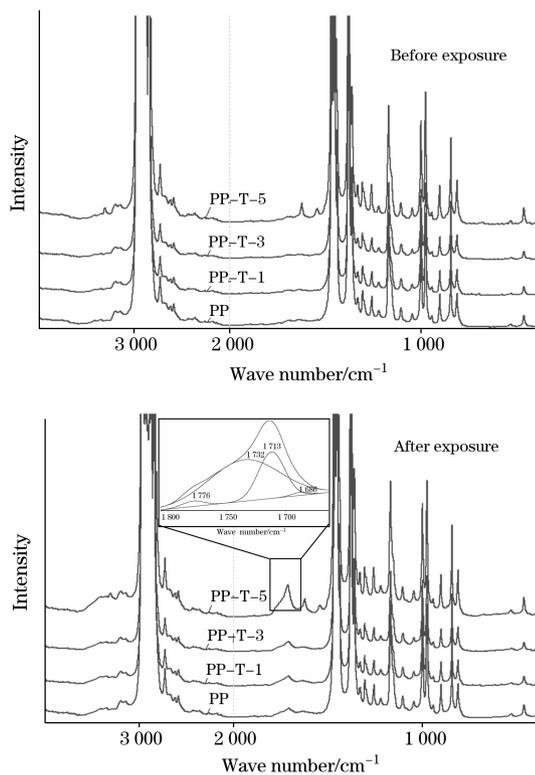


Fig. 1 IR spectra of PP containing nucleating agents before and after exposure outdoor

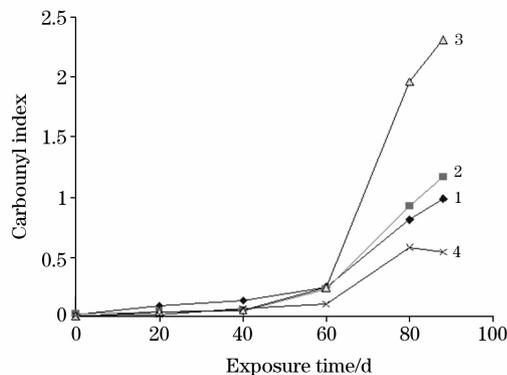


Fig. 2 Carbonyl indices with exposure time in PP and PP containing nucleating agents

1: PP-T-1; 2: PP-T-3; 3: PP-T-5; 4: PP

是 PP 及添加成核剂的 PP 羰基指数随老化时间的变化。在 60 d 前, 所有样品的 CI 增加很缓慢, 60 d 后 CI 迅速增大。三种成核剂都不同程度地加快了 PP 的光氧化速率。其中 TMB-5 的影响最显著, 89 d 后的 CI 约为 PP 的 4 倍。TM-3 和 TM-1 的影响较小。

PP 在光氧化降解过程中会发生分子链的断裂, 产生小分子碎片^[13]。图 3 是 PP 及添加成核剂 PP 在暴晒 89 天前后的挥发性产物的 PGC-MS(裂解(气相)色谱-质谱)图。暴晒前所有样品中都存在碳原子数为 14~18 的烃类小分子, 来源于 PP 聚合后期为了中和残余催化剂而加入的硬脂酸盐。89 d 后, PP 及添加成核剂 PP 中均产生了多种光氧化降解产物。只是含成核剂的 PP 中降解产物生成较多, 而不含成核剂的 PP 中降解产物生成较少。通过联用的质谱检测器, 对这些降解产物进行了结构鉴定(见表 1)。结果表明 PP 及添加成核剂 PP 的降解产物均为酮、酸、醇、氢过氧化物、烯烃和烷烃。其中的含氧降解产物由 PP 光氧化反应产生, 烯烃和烷烃则由此后的分子链断裂产生。

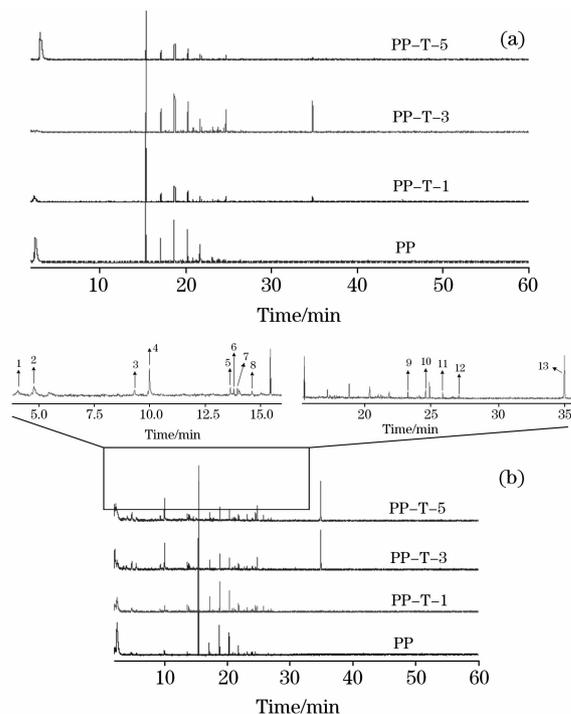


Fig. 3 Volatile products in PP and PP containing nucleating agents before and after exposure

(a): Before exposure; (b): After exposure

以上研究均表明, 在 PP 的室外暴晒过程中, 发生了显著的光氧化降解反应。三种成核剂的加入并不改变 PP 的光氧化降解机理, 而是不同程度地加快了 PP 的光氧化反应。这是由于两类成核剂中都含有光敏性基团和 C—O 和 C—N 等弱键, 光敏性基团会吸收紫外光, 引发 PP 的光氧化反应。而弱键在紫外光的作用下易发生化学键的断裂, 形成自由基, 同样会引发 PP 的光氧化反应。

2.2 厚试样

材料的光氧化降解都是从表面开始, 并逐步向材料内部

发展。PP 系列样品在室外曝晒的过程中，最直观的变化是表面裂纹的生成。图 4 是曝晒 146 d 后样品的表面形貌。纯 PP

的表面裂纹细密，而添加成核剂的 PP 样品表面裂纹虽然密度较低，但宽且深。

Table 1 Identification of characteristic peaks in Fig. 3

峰号	官能团	峰号	官能团
1	<chem>CC(=O)C(=O)C</chem>	8,12	<chem>CC(=O)C(=O)C</chem>
2	<chem>CC(C)(C)OO</chem>	9	<chem>CC(C)C(=O)C</chem>
3	<chem>CC(C)(C)C(C)C</chem>	10	<chem>CC(C)C(=O)C</chem>
4	<chem>CC(C)(O)C(=O)C</chem>	11	<chem>CC(C)C(=O)C</chem>
5,6,7	<chem>CC(C)CCCCC=C</chem>	13	<chem>CC(C)CCCCC=C</chem>

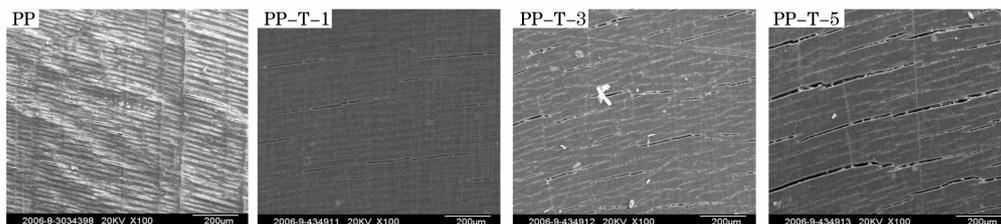


Fig. 4 Surface morphologies of PP bars after 146 days of exposure

用红外显微镜对图 4 的样品进行从表面到内部的线扫描，从谱图中根据式(1)计算 CI，即可得到样品的 CI 沿深度方向的分布图(图 5)。所有试样的 CI 分布规律一致，在表面或接近表面处的光氧化程度最高，随着深度的增加，CI 逐渐减小，到 250~300 μm 处降至接近于 0。同样是添加 TMB-5 的 PP 中的光氧化程度最高，其次是 TM-1 和 TM-3，纯 PP 的光氧化程度最低。显然，表面裂纹的产生有利于紫外光的穿透和氧气向样品内部的扩散，从而有利于光氧化反应的进行^[14]。加之成核剂对 PP 光氧化反应的促进作用，使得含有成核剂的 PP 在同样深度下具有更高的 CI。

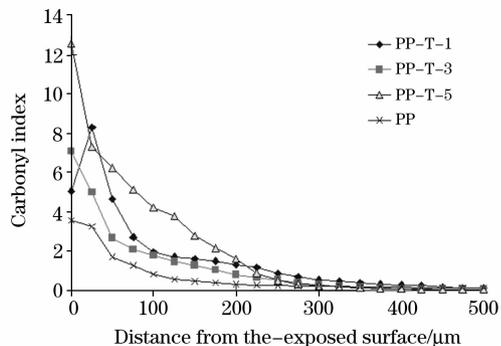


Fig. 5 Depth profiles of carbonyl indices in PP bars after 146 days of exposure

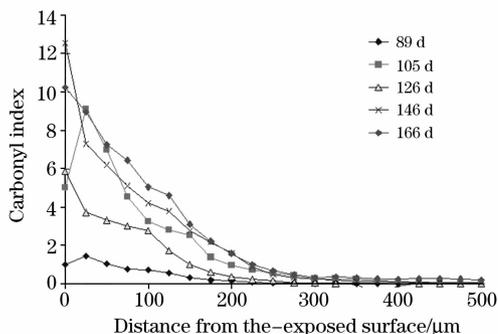


Fig. 6 Depth profiles of carbonyl indices in PP-T-5 bar after different exposure time

为了进一步研究光氧化反应在试样中的发展过程，本文测定了不同曝晒时间下 PP-T-5 试样中 CI 沿深度分布曲线的变化，随着曝晒时间延长，CI 分布曲线向上移动(105 d 前)，然后下降(126 d 后)，随后又逐渐上升。结合试样表面和断面的形貌观察可知，这种变化是伴随着表面裂纹的产生和碎片的脱落进行的。从 89 d 开始，表面裂纹开始生成，由于紫外光的透过和氧气的扩散变得容易，CI 曲线明显上升。到 105 d 后，由于严重氧化的表面有碎片开始脱落，使得整体的 CI 下降。此后，随着氧化反应的继续进行，CI 再次上升。值得注意的是，在整个过程中，光氧化现象始终局限于曝晒

表面到约 300 μm 深处, 这个范围称之为表面氧化层。由于样品表面的光氧化反应消耗大量的氧, 使得内部相对缺氧^[15], 再加上氧气和光的穿透能力有限, 因此氧化反应难以进行到较深的地方, 此外, 试样在成型的过程中由于表面迅速冷却, 形成皮芯结构(已通过偏光显微镜观察证实)。表面层的结晶度较低, 密度也较低, 对氧气的扩散和氧化反应有

利。在表面层以下, 由于结晶结构相对比较完善, 因此不利于氧气的扩散和氧化反应的进行。这些因素都使得在本文的实验周期内, 试样的光氧化降解局限于表面氧化层内。目前已证实, 随着表面氧化层的逐渐破坏和脱落, 氧化反应继续向深处发展。

参 考 文 献

- [1] TU Zhi-gang, WU Zeng-qing(涂志刚, 吴增青). Modern Plastics Processing and Application(现代塑料加工应用), 2002, 14(4): 47.
- [2] QIN Ya-wei, GUO Shao-hui, FENG Jia-chun, et al(秦亚伟, 郭绍辉, 冯嘉春, 等). China Plastics(中国塑料), 2006, 20(3): 7.
- [3] XU Yue-zheng, ZHANG Lin(许越铮, 张林). World Plastics(国外塑料), 2005, 23(2): 38.
- [4] Velasco J I, De Saja J A, Martinez A B. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61: 125.
- [5] Raab M, Kotek J, Baldrian J, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69: 2255.
- [6] Rabello M S, White J R. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 64: 2505.
- [7] Scudla J, Kaab M, Eichhorn K J, et al. Polymer, 2003, 44: 4655.
- [8] Marco C, Ellis G, Gomez M A, et al. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 84: 2440.
- [9] Nagarajan K, Levon K, Myerson A S. Journal of Thermal Analysis and Colometry, 2000, 59: 497.
- [10] Obadal M, Cermak M, Raab M, et al. Polym. Degrad. Stab., 2005, 88: 532.
- [11] Yoshii F, Meligi G, Sasaki T, et al. Polym. Degrad. Stab., 1995, 49: 315.
- [12] Philippart J L, Sinturel C, Arnaud R, et al. Polym. Degrad. Stab., 1999, 64: 213.
- [13] Czegeny Z, Jakab E, Vig A, et al. J. Anal. Appl. Pyroly., 2000, 56: 229.
- [14] 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.
- [15] White J R, Shyichuk A V, Turton T J, et al. Polym. Degrad. Stab., 2006, 91: 1755.

Study on the Effects of Nucleating Agents on Photooxidation Degradation of PP by FTIR and IM

LI Ji-fang, YANG Rui*, YU Jian, WANG Kun-hua, LIU Ying

Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract In the present paper, the natural photooxidation degradation behavior and mechanism of PP containing two α -nucleating agents (TM-1 and TM-3) and a β -nucleating agent (TMB-5) were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and infrared microscopy (IM) so that helpful instructions would be obtained for the PP material design and applications. The results showed that the nucleating agents had significant impact on the photooxidation stability of PP. The existence of them accelerated the photooxidation reaction of PP to different extents with the rank of PP/TMB-5 > PP/TM-3 > PP/TM-1 > PP. However, the photooxidation procedure and the corresponding oxidative products did not change. The oxidation profiles in PP and nucleated PP bars after exposure had similar trends. The carbonyl index curves had a maximum at the surface and declined gradually with distance from the exposed surface, then decreased to nearly zero at the depth of about 250 μm , which was named as the surface oxidation layer (SOL). The SOL thickness, which was dependent on the transmission of the ultraviolet light, the oxygen diffusion and mostly the "skin" layer formed during the injection moulding, did not change with exposure time. The development of oxidation along the depth coincided with the initiation and propagation of the surface cracks. Before fragments dropped from the seriously oxidized surface, the photooxidation degradation of PP was restricted mainly in the surface oxidation layer.

Keywords Infrared spectroscopy; Infrared microscopy; Polypropylene; Nucleating agent; Photo-oxidation

* Corresponding author

(Received Nov. 29, 2007; accepted Mar. 2, 2008)