

纳米二氧化钛催化光降解聚丙烯纤维的研究

刘青山^{1,2}, 严玉蓉¹, 赵耀明¹

(1 华南理工大学高分子材料系, 广东广州, 510640; 2 广东轻工职业技术学院轻化系, 广东广州, 510300)

摘要: 在聚丙烯中加入 0.3 wt% ~ 1.5 wt% 的锐钛矿型纳米二氧化钛, 通过共混熔融纺丝纺制成纤维。通过分析 PP/TiO₂ 共混纤维在人工加速紫外光降解和自然光降解过程中拉伸断裂伸长率和表面形态的变化情况, 从而研究了共混纤维中锐钛矿型纳米二氧化钛对聚丙烯纤维光氧化降解性能的影响。结果说明, 在实验范围内, 无论是在 253.9nm 的紫外光照射的人工加速光降解还是自然光降解过程中, 锐钛矿型纳米 TiO₂ 的含量越高, 聚丙烯纤维试样的断裂伸长率降低速度就越快; 同时, 紫外光照射纤维试样 192 小时之后, 由 SEM 照片发现的纤维表面损伤程度也随着其中 TiO₂ 含量的升高而越发严重。这说明, 锐钛矿型纳米 TiO₂ 对聚丙烯的光氧化降解具有明显的催化作用, 可以用作聚丙烯的一种高效光敏剂。而且其含量越高, 这种催化作用越强。据此, 对聚丙烯纤维的光氧化降解可在一定程度上进行调节, 从而得到聚丙烯的可控光降解材料。此外, 人工加速紫外光降解和自然光降解所得试样的降解规律基本一致, 在一般的光老化降解研究中可以用前者代替后者。

关键词: 聚丙烯, 纳米二氧化钛, 加速紫外光降解, 自然光降解

中图分类号: TQ325.1⁴

Study on Controlled Degradation of Polypropylene

LIU Qing-shan^{1,2}, YAN Yu-rong¹, ZHAO Yao-ming¹

(1 Department of Polymer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2 Department of Chemical Engineering, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, Guangdong, China)

Abstract: 0.3 wt% ~ 1.5 wt% of nano-TiO₂ (anatase) were added into polypropylene (PP) to prepare PP/TiO₂ composite, which was spun into fibers. The influence of nano-TiO₂ on photo oxidative degradation of PP in artificial accelerated UV light weathering and natural weathering were studied by mechanical properties monitoring and scanning electronic microscopy (SEM). It is demonstrated that nano-TiO₂ (anatase) shows a photocatalytic effect for the photodegradation of polypropylene in either accelerated or natural weathering experiment and can be a highly effective photosensitizer for it. Thus, the photodegradation of polypropylene can be controlled accordingly and a controlled degradable material of polypropylene can be obtained. In addition, the results gotten from accelerated weathering are roughly the same with those gotten from natural weathering, and the former can replace the latter in some degradation studies.

Key words: polypropylene, nano-TiO₂, accelerated weathering, natural weathering

聚丙烯由于具有力学性能好、化学性能稳定、易加工、成本低等优点, 广泛应用于工农业生产和日常生活之中。2002 年, 聚丙烯的全球消费量已经达到了 34,150 kt^[1], 在所有的聚合物中已排名第二, 且今后还会以相当高的速度继续发展。但

是, 由其废弃物而产生的环境问题也令人忧虑。

目前, 对废弃物的主要处理方式是 (1) 填埋或焚烧, 但填埋需要占用和污染本已十分紧张的土地资源, 焚烧则需要大量投资并且产生二噁英等有毒有害物质, 对环境造成二次污染; (2) 回收利

用,但不能根本解决废弃物的问题。因此,从1970年代开始,逐渐兴起了可降解高聚物材料的研究和应用^[2-11]。其中,可光降解聚丙烯是研究的重点之一^[7-11]。

TiO₂ 可以吸收 350nm 以下的紫外光,对聚合物的降解产生两种截然相反的效应:光屏蔽效应和光催化效应。一般认为,金红石型 TiO₂ 以光屏蔽效应为主,而锐钛矿型 TiO₂ 则以光催化效应为主^[12]。本实验以锐钛矿型纳米 TiO₂ 作为光敏剂,研究了其在人工加速紫外光降解试验和自然光降解试验中对聚丙烯光氧化降解性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯 (Prolen, 切片), PolyBrazil Himont 公司;锐钛矿型纳米 TiO₂ 为实验室自制,且经过钛酸酯偶联剂的处理,粒径为 10~20nm。

1.2 试样制备及试验

在 185℃ 下,将聚丙烯与 TiO₂ 粉体在 Brabender 转矩流变仪中混合 10 分钟,制成含有 20 wt% 纳米 TiO₂ 的母粒,然后按配方与聚丙烯共混进行熔融纺丝。纺丝温度 230~245℃,纺丝速度为 150m/min。初生纤维在 60℃~70℃ 下、经 4 倍拉伸后制得成品纤维。然后再将其分成两组,一组置于紫外灯老化试验箱中进行人工加速紫外光降解试验,另一组置于户外屋顶进行自然光降解试验,间隔一定时间后取样进行测试。

1.3 实验仪器及检测手段

Brabender 转矩流变仪,德国 Brabender 公司;单螺杆纺丝机(螺杆直径 25mm, L/D = 26);人工加速老化试验箱(20W, 波长 λ 以 253.9 nm 为主),实验室自制;YG001 型单纤电子强力仪,江苏太仓纺织仪器厂;S-510 型扫描电子显微镜,日本 HITACHI 公司。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

对于聚合物材料的降解,目前有多种表征方法,但多数研究者均用材料在拉伸断裂过程中断裂伸长率的保持率作为主要的表征方法之一^[13-15]。

图 1 显示了自然光降解过程中,纳米 TiO₂ 添加量对纤维试样拉伸断裂伸长率的影响。可以看到:随纳米 TiO₂ 用量的提高,聚丙烯纤维光氧化降解的诱导期逐渐缩短,纤维试样断裂伸长率的降低速度逐渐加快。对于不含 TiO₂ 的空白试样其断裂伸长率经过 69 天的自然降解之后,仍然保留了其原有伸长率的 13%;而 TiO₂ 的含量在 0.3 wt%~1.5 wt% 的所有试样在 29 天后,其伸长率就已经降低到了只有原有伸长率的 4% 以下。这说明纳米 TiO₂ 可以大大提高聚丙烯纤维的自然光降解速度。据此,通过调节 TiO₂ 的添加量对聚丙烯材料的光降解速度进行调控,从而在一定范围内得到可控光降解聚丙烯材料。

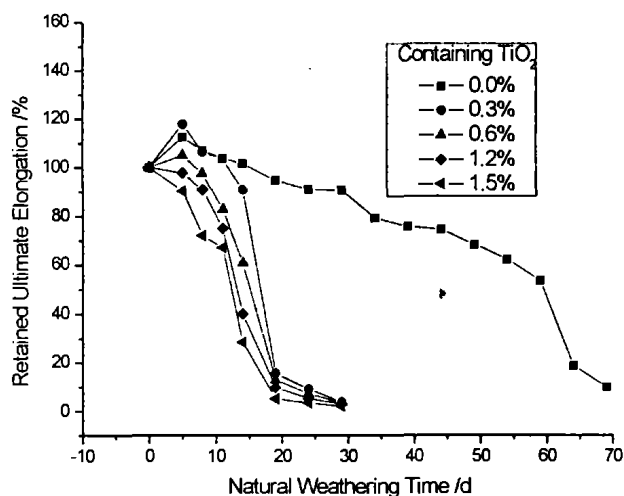


图 1 自然光降解过程中纳米 TiO₂ 添加量对共混纤维断裂伸长率的影响

对于在紫外光加速降解过程中,纳米 TiO₂ 粉体添加量对纤维拉伸断裂伸长率的影响则如图 2 所示。

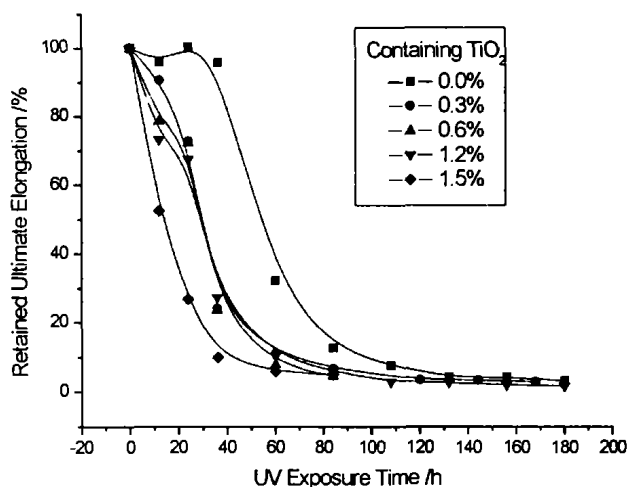


图 2 加速光降解过程中纳米 TiO₂ 添加量对共混纤维断裂伸长率的影响

由图 2 可见, 不含纳米 TiO_2 的聚丙烯纤维的断裂伸长率变化曲线中存在着诱导期, 但随着 TiO_2 含量的升高, 诱导期逐渐减小, 到含量为 1.5% 时基本消失。另外, 随着锐钛矿型纳米 TiO_2 用量的增加, 共混纤维的断裂伸长率随时间延长而降低的速度也逐渐加快。到 TiO_2 的含量达到 1.5% 时, 基本变成了完全依指数规律下降的变化趋势。这表明, 纳米 TiO_2 在本实验所采用的波长范围内对聚丙烯光氧化降解表现出较强的催化活性, 而且 TiO_2 的含量越高, 其光氧化降解的速度越快。这与图 1 中所示的自然光氧化降解的结果是一致的。所以, 人工加速光氧化降解在一定程度上可以用于代替自然光降解实验, 以缩短实验周期。

2.2 纤维表面形态分析

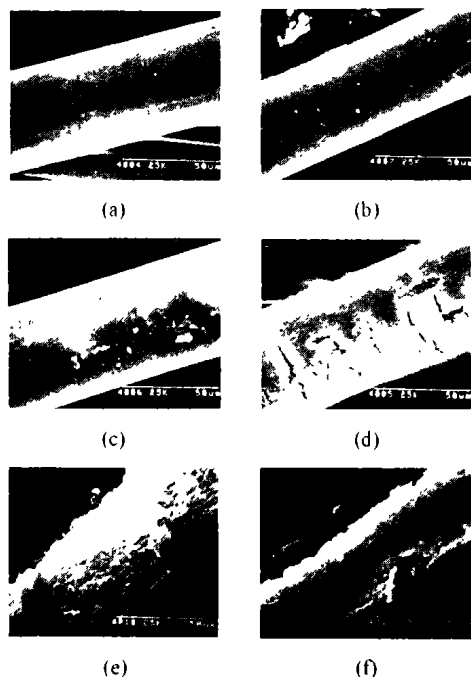


图 3 聚丙烯纤维试样经过 253.9nm 紫外光照射 192 h 前后的 SEM 照片
(a) 未降解; (b) 含 0.0% TiO_2 , (c) 含 0.3% TiO_2 , (d) 含 0.6% TiO_2 , (e) 含 0.9% TiO_2 , (f) 含 1.2% TiO_2 , 均降解 192h

图 3 为 253.9nm 紫外光照射下, 纤维试样加速光降解前后的 SEM 照片。由图 3 可以明显看出, 由于 TiO_2 的加入, 加速了聚丙烯大分子链的光氧化降解断裂, 所以含有 TiO_2 越多的试样, 其表面因光氧化降解而受到损伤的程度就越严重。试样在降解试验之前表面光滑, 没有孔洞和裂纹; 而降解 192 小时之后, 纤维试样的表面受到了不同程度的损伤。不含纳米 TiO_2 的 (b) 所受到的损伤最小, 仅在表面出现微小的孔洞; 含 0.3 wt% TiO_2 的

(c) 试样则在表面出现了相对较多和较大的孔洞; 含 0.6 wt% TiO_2 的 (d) 试样产生了更严重的裂缝和大尺寸的孔洞, 光氧化降解所导致的纤维表面损伤逐渐深入到了纤维的内部; 含有 1.2 wt% TiO_2 的 (e) 试样在部分表面发生了粉化和表层的脱落; 含有 1.5 wt% TiO_2 的 (f) 试样则在整个表面都发生了更严重的粉化、表层脱落, 以及由此而产生的大尺寸孔洞。

3 结论

通过对加速紫外光降解试验与自然光降解试验所得聚丙烯纤维试样进行拉伸断裂伸长率的分析, 和对加速光降解试样进行 SEM 分析, 可以得出如下结论:

(1) 在本实验条件下, 无论是在人工加速光降解还是自然光降解, 锐钛矿型纳米 TiO_2 都对共混聚丙烯纤维的光氧化降解具有明显的催化作用, 锐钛矿型纳米 TiO_2 可以作为聚丙烯的一种高效光敏剂。

(2) 在添加量为 0.0% ~ 1.5% 的实验范围内, 无论是对于人工加速光降解试验还是自然光降解试验, 锐钛矿型纳米 TiO_2 的含量越高, 对聚丙烯光氧化降解的催化作用就越强。据此, 通过调节 TiO_2 的添加量对聚丙烯材料的光降解速度进行调控, 从而在一定范围内得到可控光降解聚丙烯材料。

(3) 人工加速的紫外光降解试验和自然光降解试验所得纤维试样的降解规律基本一致, 都说明了锐钛矿型纳米二氧化钛的含量越高, 其光催化作用越强。所以, 在一般的光老化降解研究中可以用前者代替后者, 从而节省时间, 提高实验效率。

参考文献

- 1 全国合成树脂及塑料工业信息总站,《塑料工业》编辑部. 2002 ~ 2003 年国外塑料工业进展. 塑料工业. 2004, 32(3):1
- 2 S. Bonhomme, A. Cuer, A-M. Delort, J. Le-meire, M. Sancelme, G. Scott. Environmental biodegradation of polyethylene. Polymer Degradation and Stability. 2003, 81:441 ~ 452
- 3 Ignacy Jakubowicz. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). (下转第 13 页)

(2) 在铅盐稳定剂作用下, 改变 ABS 与 PVC 的配比, 以 ABS/PVC 比例为 60/40 的合金稳定性最好;

(3) CPE 对 ABS/PVC 合金的热稳定性有一定的正面效应, 但对非合金体系的 ABS、PVC 却不利;

(4) 在本实验的三种热稳定体系中, 有机锡稳定剂对 ABS/PVC (60/40) 合金的热稳定效果最佳; 但从经济角度出发, 以添加 4phr ~ 5phr 的稀土热稳定剂性价比较高。

参考文献

- 1 马玫, 等. 阻燃、耐候、高抗冲 ABS 合金. 合成材料老化与应用, 2004, 33(1): 11 ~ 12
- 2 陈弦, 等. PVC/ABS 共混合物的热性能研究. 塑料工业, 2003, (4): 22 ~ 24
- 3 贾洪宁, 等. ABS 在聚合物共混改性中的研究进展. 工程塑料应用, 2003, 31(5): 65 ~ 68
- 4 化工部合成材料研究院. 聚合物防老化实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1999

(上接第 10 页)

Polymer Degradation and Stability. 2003, 80: 39 ~ 43

4 张连来, 邓先模. PHB 与 PCL、PECL 生物可降解高分子共混体系的研究. 高分子材料科学与工程. 1994, (1): 64 ~ 68

5 Sungmin Cho, Wonyong Choi. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001, 143: 221 ~ 228

6 David R. Tyler. Photochemically degradable polymers containing metal-metal bonds along their backbones. Coordination Chemistry Reviews. 2003, 246: 291 ~ 303

7 María Luisa Castejón, Pilar Tiemblo, José Manuel Gómez-Elvira. Photo-oxidation of thick isotactic polypropylene films I. Characterization of the heterogeneous degradation kinetics. Polymer Degradation and Stability. 2000, 70: 357 ~ 364

8 María Luisa Castejón, Pilar Tiemblo, José Manuel Gómez-Elvira. Photo-oxidation of thick isotactic polypropylene II. Evolution of the low temperature relaxations and of the melting endotherm along the kinetic stages. Polymer Degradation and Stability. 2001, 71: 99 ~ 111

9 Gerald Scott, Shahida Islam. Polymer-bound UV

activators for polyolefins. Polymer Degradation and Stability. 1999, 63: 61 ~ 64

10 Milene HM, Marco-Aurelio DP. Polypropylene compounding with recycled material I. Statistical response surface analysis. Polymer Degradation and Stability. 2001, 71: 293 ~ 298

11 吴天明, 黄根龙. 红外光谱法研究降解聚丙烯薄膜的光降解性. 中国塑料, 1996, 10(2): 77 ~ 83

12 沈君权. TiO₂ 光催化剂及其应用. 现代技术陶瓷, 1998, 19(1): 32 ~ 38

13 Ahmed A. Basfar, K. M. Idriss Ali, S. M. Mofiti. UV stability and radiation-crosslinking of linear low density polyethylene and low density polyethylene for greenhouse. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 229 ~ 234

14 Kenneth Möller, Thomas Gevert, Arne Holmström. Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 69 ~ 74

15 F. P. La Mantia, L. Capizzi. Recycling of compatibilized and uncompatibilized nylon/polypropylene blends. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71: 285 ~ 291