

# 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 对聚丙烯抗老化性能影响的研究

朱梦玲,李素英,顾鹏斐,高朝阳,臧传锋

(南通大学 纺织服装学院,江苏 南通 226019)

**摘要:**通过多巴胺(DA)在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面自聚合成聚多巴胺(PDA),利用其高粘附性能将纳米 SiO<sub>2</sub> 和聚丙烯母粒共混,以参混比例为试验因素,熔融共混纺丝;通过 300 W 紫外光老化处理,研究改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的参混比例对聚丙烯纤维抗老化性能的影响。结果表明:改性纳米 SiO<sub>2</sub> 在未进行老化时,聚丙烯纤维随着浓度增加强力由 37.101 cN/dtex 增大到 43.003 cN/dtex;在 30 h 紫外光照射时,随着浓度增大强力由 26.041 cN/dtex 增大到 28.916 cN/dtex,参混浓度大的纤维强力明显抗老化性能良好。

**关键词:**聚丙烯;抗老化;纳米 SiO<sub>2</sub>;聚多巴胺

**中图分类号:** TQ325

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1673-0356(2019)01-0007-03

聚丙烯(PP)原料来源丰富,具有良好的物理机械性能和化学性能,广泛应用于各行各业<sup>[1]</sup>。PP 分子链上存在大量不稳定的叔碳原子,在有氧和光照环境下,分子链会发生热氧老化和光氧老化,最终导致 PP 变黄脆化,影响在日常生活中的使用<sup>[2-4]</sup>。纳米 SiO<sub>2</sub> 的体积效应和量子隧道效应与聚合物的电子云发生重叠,形成空间网状结构,实现增强增韧的效果<sup>[5]</sup>。

由于纳米 SiO<sub>2</sub> 为极性粒子,与非极性 PP 基体相容性差,因此对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行表面改性。多巴胺是邻苯二酚的衍生物,具备与天然黑色素几乎相同的构造和性质,如高光吸收和抗氧化能力,可在几乎任何固体表面自聚和粘附<sup>[6]</sup>。因此,利用多巴胺在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面修饰后与聚丙烯母粒熔融共混纺丝,改善无机纳米颗粒与有机聚丙烯基体间的粘结性能,可以制备抗老化聚丙烯复合材料。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

聚丙烯切片:熔融指数 1 500 g/min(山东道恩高分子材料股份有限公司);纳米 SiO<sub>2</sub>:15~25 nm(上海迈瑞尔化学技术有限公司);三羟甲基氨基甲烷(Tris):99.5%~100.5%(北京偶合科技有限公司);盐酸多巴胺:98%(北京偶合科技有限公司);盐酸:36%~38%(上海凌峰化学试剂有限公司)。去离子水

(南通大学自制)。

### 1.2 仪器和设备

超声波分散箱 KM-108A(广州市科洁盟仪器有限公司);高速离心机(湖南凯达离心机厂);微型双螺杆挤出机 SJSZ-10A(武汉市瑞明塑料机械制造有限公司);电子万能试验机 WDW-T200(济南天辰试验机制造有限公司);DSC 分析仪 DSC214polyma(德国 NETZSCH 集团);扫描电镜 KYKY2800(北京中科科仪股份有限公司);红外光谱测试仪 MAGNA-IR760(天津中世沃克科技有限公司);热失重分析仪 TGA-209 F1(德国 NETZSCH 集团)。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 改性 D-SiO<sub>2</sub> 颗粒

配置 200 ml,10 mmol 的 Tris 溶液,用 0.1 mol 的盐酸稀溶液调节 pH 值至 8.5,向其中加入 1 g 纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒,超声波分散 30 min,得到悬浊液。向悬浊液中加入 0.4 g 多巴胺盐酸盐,室温下磁力搅拌 24 h。反应结束后,超声波分散,并进行高速离心 3 次,将固体颗粒冷冻干燥处理,制备出改性纳米颗粒 D-SiO<sub>2</sub>,工艺流程如图 1 所示。

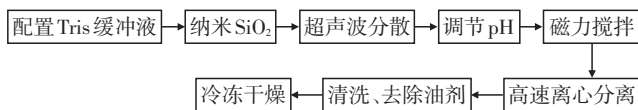


图 1 PDA 改性纳米颗粒工艺流程图

#### 1.3.2 D-SiO<sub>2</sub>/PP 复合材料

将改性 D-SiO<sub>2</sub> 颗粒与 PP 切片室温下混合搅拌,设置参混比例为 0.2%、0.4%、0.6%。将微型双螺杆

收稿日期:2018-09-19;修回日期:2018-09-22

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0303100);南通大学纺织服装学院研究生自主创新项目(FZ201709)

作者简介:朱梦玲(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为非织造材料的研究与开发,E-mail:1043833460@qq.com。

机温度为 180 ℃,将混合均匀的 D-SiO<sub>2</sub> 颗粒与 PP 倒入喂料口,熔融纺丝,空气冷却并拉伸成丝、卷绕。

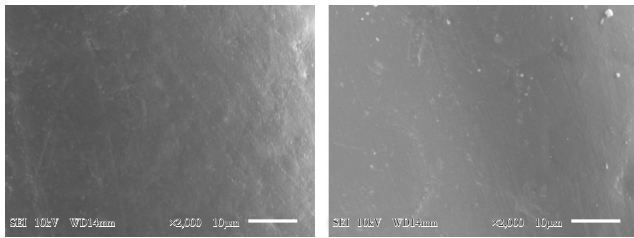
将材料利用 300 W 紫外光老化,处理时间分别设置为 0、6、12、18 和 24 h,研究复合材料的紫外光老化性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电镜测试

图 2 为纯 PP 和 D-SiO<sub>2</sub>/PP 复合材料的 SEM 形貌图。

由图 2 可知,纯 PP 纤维表面粗糙稍有类似波浪形的韧窝,这是由于熔融挤出时出口表面不光滑造成,纤维整体表面比较光滑;D-SiO<sub>2</sub>/PP 纤维 SEM 图可以看到 D-SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀分散在纤维内部和表面。



(a) 纯 PP

(b) 0.6% D-SiO<sub>2</sub>/PP

图 2 纯 PP 和 D-SiO<sub>2</sub>/PP 复合材料的 SEM 形貌图

### 2.2 强力测试

图 3 为不同配比复合材料的光照时间强力变化图。

由图 3 可知,在紫外线照射前,纯 PP 纤维的拉伸强力相对于用纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒改性的 PP 纤维拉伸强力较小,随着纳米 SiO<sub>2</sub> 的参混比例增大,其纤维的拉伸强力也随着参混比例的增大而增大。当参混比例固定不变时,随着紫外线照射的时间增长,老化时间亦增长,其纤维的强度随着紫外照射时间的增长而减小,成反比。从数据总体来分析,聚丙烯随着紫外线老化的时间变长而强力变得愈发小,但经过改性纳米 SiO<sub>2</sub> 与 PP 的熔融共混改性之后,使得聚丙烯的抗老化性能相比未改性的 PP 变得更好,其参混比例越大,在同一时间点上的改性 PP 抗老化性能更好。

### 2.3 DSC 测试

设置二次升温曲线,一次升温速率为 20 K/min,从室温升温至 200 ℃,保温 5 min 后以相同速率降温至 50 ℃,保温 5 min 后以 5 K/min 开始二次升温至 200 ℃,获得 PP 及 PP/D-SiO<sub>2</sub> 复合材料的 DSC 结晶

曲线,如图 4 所示。

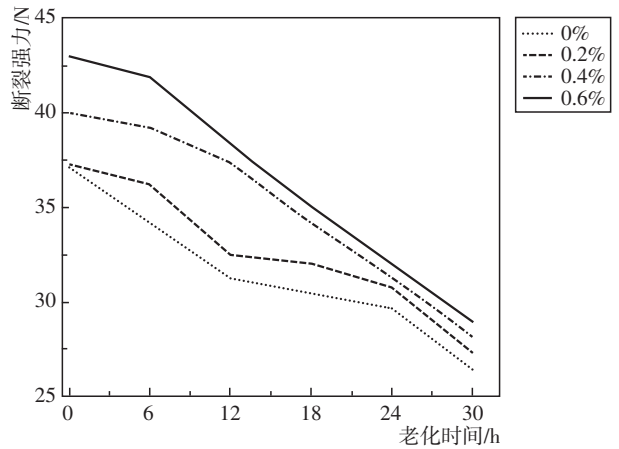


图 3 不同配比复合材料的光照时间的强力变化图

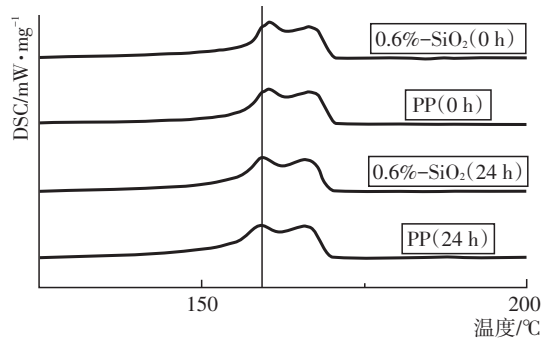


图 4 PP 及 PP/D-SiO<sub>2</sub> 复合材料的 DSC 结晶曲线

由图 4 可知,改性 PP 共混体系结晶温度从纯 PP 的 170 ℃提高到了参混比例为 0.6% 的 180 ℃,这表明纳米 SiO<sub>2</sub> 对 PP 有异相成核作用,使 PP 的熔融过程可在较高温度下进行,但由于添加量较少,成核效果不太明显。对比未经过紫外光照射的 PP 纤维,经过紫外光照射 24 h 后的纯 PP 纤维熔融温度前移,因为在紫外光照射过程中,PP 纤维大分子链部分发生断裂,分子量降低,即发生光老化现象。在紫外光照射过程中,添加改性纳米颗粒的复合材料熔融温度较纯 PP 纤维高,说明纳米颗粒在 PP 光老化过程中吸收部分紫外光的能量,降低紫外光对材料的老化强度。

### 2.4 TG 测试

设置升温速率为 10 K/min,从 25 ℃升温至 600 ℃,在 N<sub>2</sub> 氛围中测试纯 PP 纤维及 PP/D-SiO<sub>2</sub> 复合材料的热失重情况,如图 5 所示。

由图 5 可知,纯 PP 在 325 ℃时,PP 纤维开始发生热失重现象,在 470 ℃左右,PP 纤维完全分解;而添加纳米 D-SiO<sub>2</sub> 颗粒的复合材料在 375 ℃时才开始发生热失重现象,在 490 ℃时完全分解。改性后复合材料

的耐热性能提升,这是因为纳米颗粒比表面积大,添加的改性纳米 D-SiO<sub>2</sub> 颗粒在升温过程中吸收一部分热能,提升了材料的热老化性能。

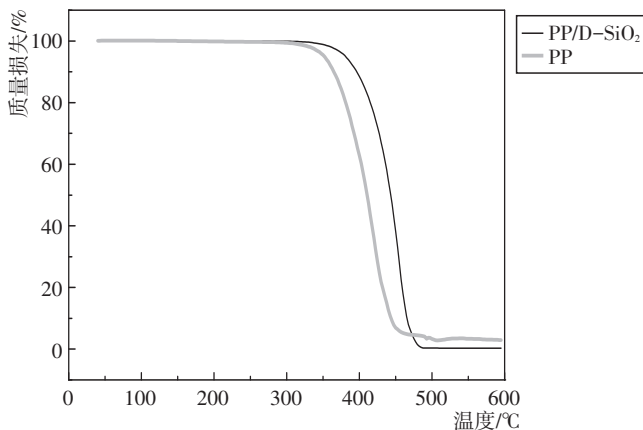


图5 PP及PP/D-SiO<sub>2</sub>复合材料的热失重曲线

### 3 结论

(1)改性二氧化硅与PP纤维的强力随着参混百分比的增大由37.101 cN/dtex增大到43.003 cN/dtex。

(2)紫外光照射30 h时,与纯PP相比,经过0.6%的纳米SiO<sub>2</sub>颗粒改性的PP纤维,强力由26.442 cN/dtex增大到28.916 cN/dtex,抗老化性能提升。

## Effect of Modified Nano SiO<sub>2</sub> on Aging Resistance of Polypropylene

ZHU Meng-ling, LI Su-ying, GU Peng-fei, GAO Zhao-yang, ZANG Chuan-feng

(School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** Polydopamine (PDA) was synthesized by self-polymerization of dopamine (DA) on the surface of nano-SiO<sub>2</sub>. The nano-SiO<sub>2</sub> and polypropylene masterbatch were blended by its high adhesion property. Melt blending spinning was carried out with blending ratio as experimental factor. The effect of the blending ratio of modified nano-SiO<sub>2</sub> on the aging resistance of polypropylene fibers was studied by 300 W ultraviolet aging treatments. The results showed that when modified nano-SiO<sub>2</sub> was not aged, the strength increased from 37.101 cN/dtex to 43.003 cN/dtex with the increase of concentration. When irradiated for 30 h, the strength increased from 26.041 cN/dtex to 28.916 cN/dtex with the increase of concentration. The strength of the fiber blended more nano-SiO<sub>2</sub> had better aging resistance.

**Key words:** polypropylene; anti-aging; nano-SiO<sub>2</sub>; polydopamine

(3)改性纳米 D-SiO<sub>2</sub> 颗粒在 PP 基体中起到了异相成核的作用,使复合材料的结晶度提升。

(4)改性纳米 D-SiO<sub>2</sub> 颗粒对 PP 纤维的热失重温度从 325 °C 提升至 375 °C,使复合材料的热老化性能提升。

### 参考文献:

- [1] 何小芳,周会鸽,刘源,等.纳米二氧化硅改性聚丙烯复合材料研究进展[J].中国塑料,2012,26(09):11-16.
- [2] 刘海林,伍玉娇,杨春萍.聚丙烯材料老化性能研究进展[J].塑料科技,2014,42(9):117-120.
- [3] 汪晓鹏.聚丙烯改性研究进展[J].上海塑料,2017,177(1):1-6.
- [4] 葛铁军,刘禹.聚丙烯耐老化改性研究[J].塑料科技,2015,43(7):70-74.
- [5] RONG M Z, ZHANG M Q, ZHENG Y X, *et al.* Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub>/PP composites in relation to percolation mechanism[J]. Polymer, 2001,42(7):3301-3304.
- [6] 杨昆,汪济奎,赵聪,等.聚多巴胺表面修饰纳米二氧化硅对PP/POE复合材料性能的影响[J].塑料工业,2016,44(4):17-20.

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284

海外发行代号:DK51021