

紫外辐照条件下二维填料对聚丙烯耐老化行为的影响

郭凡^{1,2,3}, 刘志启^{1,2}, 李娜^{1,2,3}, 王庭胜^{1,2}, 李丽娟^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用水热法合成了二维层状材料——镁镍铁水滑石 (MgNiFe-LDH), 考察不同水热时间和水热温度对 MgNiFe-LDH 合成的影响, 通过 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、扫描电镜 (SEM) 和热分析 (TG/DTG) 等测试方法, 对样品的结构、形貌及热性能进行表征。将合成的 MgNiFe-LDH 添加至聚丙烯 (PP) 制备 MgNiFe-LDH/PP 复合材料, 通过对材料加速老化测其力学性能, 研究了添加 MgNiFe-LDH 前后材料机械性能变化。结果表明, 当 $Mg^{2+}:Ni^{2+}:Fe^{3+}=2:1:1$, 水热温度 140 °C、水热时间 24 h 时, 合成的 MgNiFe-LDH 为片状, 形貌较为规整, 颗粒粒径约为 2 μm。MgNiFe-LDH/PP 复合材料经加速老化后, 填充 MgNiFe-LDH 复合材料的抗老化性能优于纯 PP, 当 MgNiFe-LDH 的填充量为 6 wt% 复合材料拉伸强度不变, 可明显提高 PP 的抗老化性能。

关键词: 二维材料; 制备; 聚丙烯; 紫外; 耐老化

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2020)03-0054-07

聚丙烯 (Polypropylene, PP) 是一种广泛应用于电力、机械、化工等行业的高分子材料。在户外应用中, 日光中的紫外线 (UV) 会导致 PP 的光降解, 出现变脆、表面龟裂、发黄褪色等问题。聚丙烯链上存在大量不稳定的叔碳原子, 在有氧的情况下, 只需要很小的能量就可以将叔碳原子上的氢脱除成为叔碳自由基。聚丙烯的氧化反应机理分为以下三步。链引发: 聚丙烯结构中的叔碳原子在光、热和氧的作用下极易生成自由基: $RH \rightarrow R^* + H^*$; $RH + O_2 \rightarrow R^* + HO_2^*$; 链传递: 自由基自动催化生成过氧化自由基和大分子过氧化物, 过氧化物分解又产生自由基, 自由基又可和聚合物反应, 使自由基不断传递, 反应延续: $R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$, $ROO^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$, $ROOH \rightarrow RO^* + HO^*$, $2ROOH \rightarrow RO^* + ROO^* + H_2O$,

$RO^* + RH \rightarrow ROH + R^*$, $^*OH + RH \rightarrow HOH + R^*$; 链终止: 自由基相互结合生成稳定的产物, 终止链反应: $2RO_2^* \rightarrow ROOR + O_2$, $R^* + RO_2^* \rightarrow ROOR$, $2R^* \rightarrow R-R$ 。在氧化降解过程中, 大分子断裂导致 PP 的分子量及熔体黏度降低, 导致材料强度下降并出现粉化现象。而在氧化过程中生成的氧化结构, 如羰基、过氧化物等使 PP 的电性能劣化, 增加了材料对光降解的敏感性。紫外线照射会引起 PP 的光氧化降解, 降低了其使用寿命, 限制了 PP 复合材料在汽车、家电等高端领域的应用。PP 的光老化研究已成为材料应用领域的研究热点之一^[1-5]。因此, 为了提高 PP 的抗紫外线性能及其使用寿命, 在制造过程中必须将一些抗老化剂添加到 PP 复合材料中。

水滑石类化合物 (Layered Double Hydrox-

收稿日期: 2018-06-10; 修回日期: 2018-09-16

基金项目: 青海省科技厅国际合作项目 (2015-HZ-812); 国家自然科学基金柴达木盐湖化工科学研究联合基金 (U1607104); 青海省千人计划项目 (2017)

作者简介: 郭凡 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 材料化学。Email: fg1214590629@qq.com。

通信作者: 刘志启 (1983-), 男, 研究员, 研究方向: 资源综合利用及功能材料研究。Email: zqliu@isl.ac.cn。

ides, LDH) 是一类阴离子黏土,由带正电的类水镁石层和带有电荷的层间阴离子组成。它的结构通式可表示为 $[M_1-x^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][A_n^{n-} \cdot mH_2O]$, M^{2+} 代表 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等 II 价金属阳离子; M^{3+} 代表 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Se^{3+} 等 III 价金属阳离子; A^{n-} 代表 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 或者其他有机阴离子; x 的取值一般在 $0.2 < x < 0.5$ 的范围内^[6]。由于水滑石可作为催化剂、阴离子交换剂、UV 吸附剂、阻燃添加剂、聚合物添加剂等,所以受到了越来越广泛的关注。相比于有机 UV 吸收剂,基于 LDH 的紫外线屏蔽材料的抗 UV 老化性能可以很大的提高,LDH 的层状结构使得无机层片对紫外光有屏蔽效应,层片的金属元素和层间的阴离子可以吸收紫外光,这两种效果的叠加使得有机材料中的 LDH 具有优异的紫外光吸收能力^[7]。已有学者研究,通过向 PP 中添加水滑石粉体可以提高 PP 的抗紫外老化性能。北京化工大学的王桂荣等^[8]通过向 PP 中混炼入 3 wt% 的 ZnAl-LDH 或刻蚀后的 ZnAl-LDH 制备 ZnAl-LDH/PP 复合材料,经紫外光加速老化试验后测其红外光谱,结果表明,ZnAl-LDH 的存在可以在一定程度上抑制和消除活性自由基,PP 的抗紫外老化性能得到了提高。Peng 等^[9]将十二烷基硫酸钠(SDS)改性过的 5 wt% 的 LDH 与 PP 通过注射成型制备 PP/LDH 复合材料,经过紫外线照射后测其性能,结果表明,基于 LDH 的纳米复合材料具有比基于 MMT 的纳米复合材料更低的光降解速率。Wang 等^[10]通过柠檬黄(tartrazine)改性 LDH 然后与 PP 共混得到 $Mg_3Al-tartrazine$ LDH/PP 复合材料,通过检测其紫外吸收能力,结果表明,复合材料的 UV 吸光度从纯 PP 的 14% 增加到 92%。

水滑石可以作为紫外吸收剂添加到 PP 中来提高 PP 的抗老化能力。然而,目前还没有关于三元 MgNiFe-LDH 应用于 PP 耐老化、抗 UV 性能的报道。因此,本文探讨了水热温度和水热时间对 MgNiFe-LDH 合成的影响,合成了晶型好,结晶度高的 MgNiFe-LDH 并将其与 PP 熔融混炼得到 MgNiFe-LDH/PP 复合材。通过加速老化,研究了 MgNiFe-LDH 填充前后和填充量对复合材料机械性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

碳酸钠(Na_2CO_3 , 分析纯),天津市永大化学试剂有限公司;氢氧化钠($NaOH$, 分析纯),天津市大茂化学试剂厂;氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 分析纯)国药集团化学试剂有限公司;氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯)国药集团化学试剂有限公司;氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯),国药集团化学试剂有限公司;聚丙烯(PP, PP1304E3Q),埃克森美孚国际公司;马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA, PPDT258S),埃克森美孚国际公司。

1.2 实验仪器

恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),杭州明远仪器有限公司;循环水真空泵(SHZ-D),杭州明远仪器有限公司;pH计(PHS-3C),上海越平科学仪器有限公司;水热合成反应釜(250 ml),上海予华科技仪器设备;电热鼓风干燥箱(DHG-9140A),上海一恒科技有限公司;转矩流变仪(RM-200c),哈尔滨哈普电器技术哈有限公司;气动切片机(XH-405A),东莞市锡华检测仪器有限公司;氙灯耐气候试验箱(B-SUN-II),上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 MgNiFe-LDH 的合成

采用水热法合成 MgNiFe-LDH,其中金属离子的摩尔比为 $Mg^{2+}:Ni^{2+}:Fe^{3+}=2:1:1$ 。称取 25.41 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、14.85 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 16.89 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 配置成 Mg^{2+} 浓度为 0.50 mol/L, Ni^{2+} 浓度为, Fe^{3+} 浓度为 0.25 mol/L 的混合盐溶液 250 ml(记为溶液 A);称取 40.00 g $NaOH$ 、15.90 g Na_2CO_3 配成 $NaOH$ 浓度为 1 mol/L, Na_2CO_3 浓度 0.15 mol/L 的混合碱溶液 1 L(记为溶液 B);取 100 ml 蒸馏水加入四口烧瓶水浴加热至 60 °C,以一定流量同时加入溶液 A 和溶液 B,保持加料速度维持烧瓶 pH 在 10 左右,将反应后的料浆转入水热反应釜,放入 120 °C 的恒温干燥箱中分别反应 0 h、4 h、12 h、24 h 和 48 h,冷却后经过滤、洗涤,在 80 °C 下干燥 8 h 得到 MgNiFe-LDH。

1.4 MgNiFe-LDH/PP 复合材料的制备及老化

称取 90 份 PP 和 10 份 PP-g-MA 共 40 g, 不同质量分数的 MgNiFe-LDH(质量分数分别为 0 wt%、1 wt%、2 wt%、4 wt% 和 6 wt%), 在 180 ℃, 转速为 40 r/min 的条件下混炼 10 min, 180 ℃下加压成型, 在气动切片机上将薄片切成哑铃型。将得到的哑铃型复合材料放到老化箱中加速老化, 材料的老化时间分别为 0 h、10 h、20 h、40 h 和 80 h。

表 1 不同 LDH/PP 复合材料配方

Table 1 Different formula of LDH/PP composites

样 品	PP/g	PP-g-MA/g	LDH/g
PP	36	4	0
PP/1wt% LDH	36	4	0.4
PP/2wt% LDH	36	4	0.8
PP/4wt% LDH	36	4	1.6
PP/6wt% LDH	36	4	2.4

1.5 性能测试

采用美国帕纳科公司 X' Pro Pert 型粉晶 X 射线衍射 (XRD) 仪分析样品的物相结构, 采用 Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 0.15418\text{ nm}$) 进行辐射, 加速电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描角度为 5~80°; 在日本电子株式会社 JMS-5610LY 型低真空激光扫描电子显微镜 (SEM) 下观察样品形貌和显微结构, 样品经过喷金处理, 加速电压为 2 kV。采用美国热电公司 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 表征样品的官能团结构, 用 KBr 压片法测定粉末样品的红外光谱图, 测定波数范围 400 cm $^{-1}$ ~4000 cm $^{-1}$ 。采用德国 Netzsch 公司的 STA449F3 同步热分析仪测量样品质量随温度的变化, N $_2$ 氛围下, 升温速率为 10 ℃/min, 测量温度范围为室温~1 200 ℃。用英斯特朗公司 5965U5004 型万能试验机测定材料的拉伸强度与断裂伸长率 (GB/T1040.3-2006), 拉伸速率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 MgNiFe-LDH 的 XRD 分析

图 1 为水热温度 120 ℃、不同水热时间下合成的 MgNiFe-LDH 的 XRD 结果。从图 2 可以看出所得样品在 2 θ 为 11.4°、23.2°、34.3°、38.4°、46.0°、60.8°、61.1° 时均出现了衍射峰, 其对应水滑石的晶面分别 (003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110)、(113), 与标准卡片 (JCPDS no. 41-1428) 的特征衍射峰相一致, 由 (003) 和 (006) 衍射峰可知 MgNiFe-LDH 为层状结构^[11-12]。随着水热时间的增加, 衍射峰的峰高逐渐增加, 峰型更尖锐, 几乎无杂峰, 表明在这 5 个条件下都可以合成 MgNiFe-LDH, 而且随着水热时间的增加, 合成的 MgNiFe-LDH 晶相单一、结晶度更高、结构更规整。

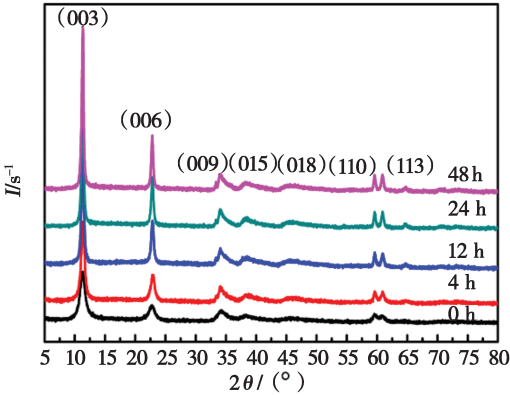


图 1 不同水热时间 MgNiFe-LDH 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD patterns of different hydrothermal time on MgNiFe-LDH

图 2 为水热 24 h、不同水热温度条件下合成的 MgNiFe-LDH 的 XRD 结果。从图 2 可以看出当水热温度为 100 ℃、120 ℃、140 ℃样品的衍射峰基线低而平稳, 衍射强度高, 有明显的水滑石特征峰; 随着温度的升高, 衍射峰峰型更加尖而窄。表明在这 3 种条件下均能合成 MgNiFe-LDH, 而且随着温度的升高, MgNiFe-LDH 的结晶性更好。当水热温度为 160 ℃时, 样品的衍射峰峰型明显不是 MgNiFe-LDH 的衍射峰, 表明了水热温

度过高时,不利于合成 MgNiFe-LDH 。

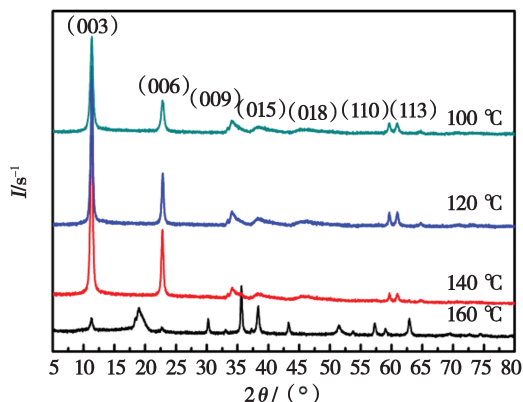


图2 不同温度下制备的 MgNiFe-LDH 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 XRD patterns of LDH at different temperature

2.2 MgNiFe-LDH 的 SEM 分析

图3为140 °C、水热24 h条件下合成的 MgNiFe-LDH 的 SEM 图。由图3可以看出 MgNiFe-LDH 的结构为明显的片状结构,与上述 XRD 结果一致,直径约为2 μm 。

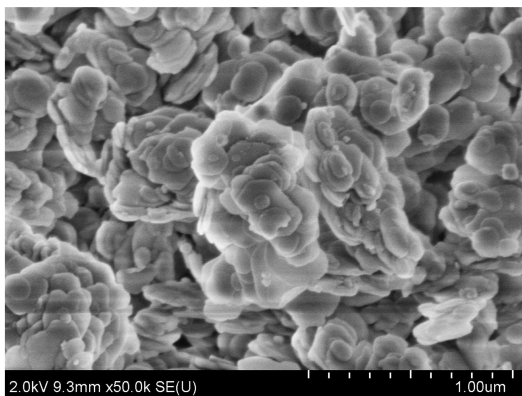


图3 水热温度为140 °C,水热24 h 镁镍铁水滑石扫描电镜图

Fig. 3 Morphologies of MgNiFe-LDH at 140 °C and 24 h

2.3 MgNiFe-LDH 的 FT-IR 分析

图4为140 °C、水热24 h条件下合成的 MgNiFe-LDH 的 FT-IR 图。从图4可以看出,样品在3464 cm^{-1} 处的吸收峰归属于层间水中 -OH 的伸缩振动,由于存在与层间 CO_3^{2-} 的氢键

作用力,相对于标准峰值(3600 cm^{-1})发生了蓝移;1629 cm^{-1} 出现的吸收峰对应的是层间结晶水 -OH 的弯曲振动,证明了结合水的存在;1360 cm^{-1} 处的吸收峰是层间阴离子 CO_3^{2-} 中的 C-O 伸缩振动特征峰,由于存在与层间水中 -OH 间存在氢键作用,相对于标准峰(1445 cm^{-1})发生了蓝移;721 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 C-O 的弯曲振动^[13]。FT-IR 图进一步证实了 MgNiFe-LDH 的成功合成。

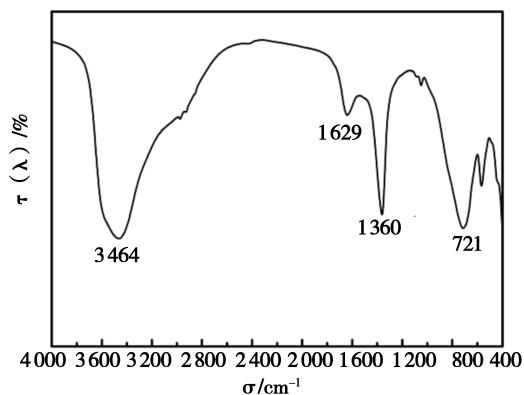


图4 水热温度140 °C,水热24 h MgNiFe-LDH 的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of MgNiFe-LDH at 140 °C and 24 h

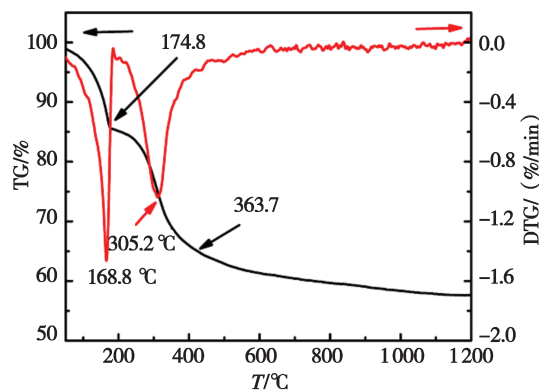


图5 水热温度140 °C,水热24 h MgNiFe-LDH 的 TG/DTG 图

Fig. 5 TG/DTG curves of MgNiFe-LDH at 140 °C and 24 h

2.4 MgNiFe-LDH 的热稳定性分析

图5为140 °C、水热24 h条件下合成的 MgNiFe-LDH 的 TG/DTG 图。由图5可以看出,

MgNiFe-LDH 的热分解过程可以分为两个阶段：第一阶段其初始分解温度在 106 ℃ 左右,终止分解温度为 174.8 ℃ 左右,在 168.8 ℃ 达到吸热峰值,主要是由于 MgNiFe-LDH 表面吸附水和层间结晶水的脱除;第二个阶段分解温度在 261 ℃ 左右,终止分解温度在 363.7 ℃ 左

右,在 305.2 ℃ 达到吸热峰值,主要是由于层间 CO_3^{2-} 以 CO_2 的形式脱除,此时层板上的 $-\text{OH}$ 也开始以 H_2O 的形式脱落,MgNiFe-LDH 失去其层状结构。两个分解阶段的失重分别约为 14.68% 和 24.86%。

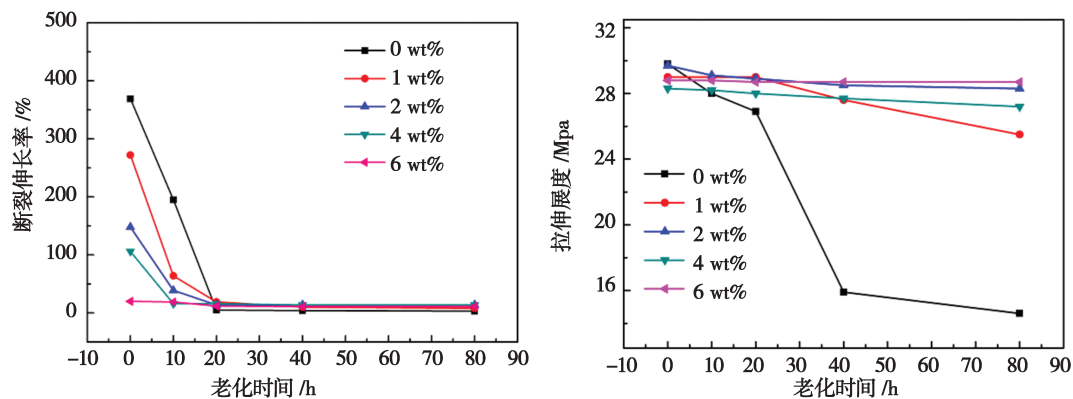


图 6 老化时间对复合材料力学性能的影响
Fig. 6 Effects of aging time on the mechanical properties of composites

表 2 MgNiFe-LDH 添加量和老化时间对复合材料力学性能的影响

Table 2 Effects on the mechanical properties of composites of loading of MgNiFe-LDH and aging time		老化时间/h				
LDHs 填充量/wt%	力学性能	0	10	20	40	80
0	拉伸强度/MPa	30.0	30.0	26.9	20.6	14.6
	断裂伸长率/%	369	195	5	4	3
1	拉伸强度/MPa	29.0	29.0	29.0	27.6	25.5
	断裂伸长率/%	162	23	8	3	3
2	拉伸强度/MPa	29.7	29.1	28.9	28.5	28.3
	断裂伸长率/%	44	15	9	4	4
4	拉伸强度/MPa	28.3	28.2	28.0	27.7	27.2
	断裂伸长率/%	20	17	8	4	4
6	拉伸强度/MPa	28.8	28.8	28.7	28.7	28.7
	断裂伸长率/%	12	10	9	5	5

2.5 老化时间对 MgNiFe-LDH/PP 复合材料力学性能的影响

图 6 为老化时间对 MgNiFe-LDH/PP 复合材料力学性能的影响。由图 6 可以看出,随着老化时间增加,填充 0 wt%、1 wt%、2 wt%、4 wt% 的 MgNiFe-LDH 复合材料的断裂伸长率急剧下降,

而填充 6 wt% 的 MgNiFe-LDH 复合材料的断裂伸长率基本不变;随着老化时间的增加,填充 0 wt% 的 MgNiFe-LDH 复合材料的拉伸强度急剧下降,填充 1 wt% 的 MgNiFe-LDH 复合材料的拉伸强度下降的稍微缓慢,而填充 2 wt%、4 wt%、6 wt% 的 MgNiFe-LDH 复合材料的拉伸强度下降的非常缓慢甚至基本不变;经过 80 h 加

速老化后,填充 2 wt% 和 6 wt% 的 MgNiFe-LDH 复合材料的拉伸强度相差不大。纯 PP 的拉伸强度随老化时间的延长而快速下降,这主要是因为紫外线的能量较高,可以使 PP 上的叔碳原子上的氢脱除成为叔碳自由基,由于叔碳自由基非常活跃,它能使分子链发生反应从而使 PP 丧失原有性能,致其老化^[3];而填充了 MgNiFe-LDH 的复合材料可以减缓 PP 的老化,并且随着 MgNiFe-LDH 的增加,效果明显。原因是 MgNiFe-LDH 的超分子结构与性质以及其对紫外线有一定的吸收能力和屏蔽作用,当紫外线促使 PP 产生活性自由基时,MgNiFe-LDH 的金属层板带正电荷还可以吸收自由基^[8],从而保护了 PP;填充 2 wt% 和 6 wt% MgNiFe-LDH 复合材料的耐老化能力相差不大。

3 结 论

通过水热法成功合成了 MgNiFe-LDH,控制合成条件可制备纯度高,结晶性好的产品。将合成的 MgNiFe-LDH 填充到 PP 中得到 MgNiFe-LDH/PP 复合材料,经过加速老化后测其力学性能,证明了 MgNiFe-LDH 对 PP 的耐老化能力有显著影响;当 MgNiFe-LDH 填充量为达到一定含量时,复合材料的耐老化性能提升明显。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 于慧杰,杨守法,王义,等. 聚丙烯光老化性能变化研究综述[J]. 当代化工,2017(12):2606-2609.
- [3] 孟丹,董丽荣. 聚丙烯的耐老化性能研究[J]. 信息记录材料,2018(6).
- [4] 王四贝,金滢,康鹏,等. 聚丙烯光老化影响因素研究进展[J]. 中国塑料,2012,(6):9-15.
- [5] 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.
- [6] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A, *et al.* Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. [J]. Catalysis Today, 1991, 11(2): 173-301.
- [7] Peng Y, Wang W, Cao J, *et al.* Effects of a layered double hydroxide (LDH) on the photo-stability of wood flour/polypropylene composites during UV weathering [J]. RSC Advances, 2015, 5(51): 41230-41237.
- [8] 王桂荣. 水滑石插层结构紫外阻隔材料的组装与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2015.
- [9] Ding P, Qu B J. Synthesis of exfoliated PP/LDH nano-composites via melt-intercalation: Structure, thermal properties, and photo-oxidative behavior in comparison with PP/MMT nano-composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 46(9): 1153-1159.
- [10] Wang Q, Wu J W, Gao Y S, *et al.* Polypropylene/Mg₃Al-tartrate LDH nano-composites with enhanced thermal stability, UV absorption, and rheological properties[J]. Rsc Advances, 2013, 3(48):26017-26024.
- [11] 张辉,陆嘉炜,余剑清,等. 镁铝水滑石的制备及其对铅离子的吸附性能[J]. 广州化工,2017,45(8):69-72.
- [12] Tao Y F, Lin W G, Gao L, *et al.* Low-cost and effective phenol and basic dyes trapper derived from the porous silica coated with hydrotalcite gel. [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 358(2):554-561.
- [13] 董子杏,毕佳鑫,海波. 镍钴铬三元水滑石的制备及其电化学性能探索[J]. 化工技术与开发,2017,46(9):11-14.

Effect of Two-Dimensional Filler on The Anti-aging of Polypropylene Under Ultraviolet Irradiation

GUO Fan^{1,2,3}, LIU Zhi-qi^{1,2}, LI Na^{1,2,3}, WANG Ting-sheng^{1,2}, LI Li-juan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Two-dimensional intercalation material—MgNiFe-LDH was synthesized by hydrothermal synthesis method. The effects of different aging time and hydrothermal temperature on the synthesis of MgNiFe-LDH were investigated. The structure, morphology and thermal performance of MgNiFe-LDH were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), Scanning electron microscopy (SEM) and Thermal analysis (TG/DTG). We added MgNiFe-LDH into PP to obtain MgNiFe-LDH/PP composites and then tested the variety of mechanical properties of PP before and after adding MgNiFe-LDH by accelerating aging. The dates showed that with the molar ratio of $Mg^{2+}:Ni^{2+}:Fe^{3+}$ was 2:1:1, the temperature was 140°C and the aging time was 24 h, MgNiAl-LDH is flaky, the morphology is relatively regular, and the particle size was about 2 μm. The anti-aging properties of MgNiFe-LDH/PP were better than pure PP after accelerating aging. Under UV light irradiation, when the loading of MgNiFe-LDH was at 6 wt% the anti-aging performance of PP could be significantly enhanced and the stress tensile of composites could be remained unchangeable.

Key words: Two-dimensional material; Preparation; Polypropylene; Ultraviolet; Anti-aging