

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.019

不同类型聚乙烯光氧老化特性比较研究^{*}

代军¹, 晏华¹, 郭骏², 杨健健¹, 张寒松¹

(1. 中国人民解放军后勤工程学院化学与材料工程系, 重庆 401331; 2. 73801 部队, 江苏无锡 214000)

摘要: 利用热重分析法、热分解动力学 Coats-Redfern 方法和力学性能测试研究了不同类型聚乙烯 [高密度聚乙烯 (PE-HD)、线型低密度聚乙烯 (PE-LLD)、低密度聚乙烯 (PE-LD)] 在氙灯光氧老化条件下的热稳定性、动力学参数和力学性能的变化规律。结果表明, 随着老化时间的延长, PE-LD 的热稳定性下降幅度最大, 且主要集中于老化后期; 老化初期 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的活化能均下降较快, 表明此时三者均发生了较为严重的老化现象, 分子链断裂较为强烈, 而老化后期活化能下降幅度顺序为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD, 表明这个期间 PE-LD 的老化最为强烈; PE-LD 比 PE-HD 和 PE-LLD 的弯曲强度和冲击强度下降更为显著, 且主要集中于老化后期, PE-LLD 的力学性能下降幅度次于 PE-HD。3 种聚乙烯光氧老化容易顺序依次为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD。

关键词: 热分解动力学; 聚乙烯; 光氧老化; 活化能; 热稳定性; 力学性能

中图分类号: O632.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0088-05

Comparative Research on Degradation Properties of Different Types Polyethylene after Xenon Photo-oxidation Aging

Dai Jun¹, Yan Hua¹, Guo Junjun², Yang Jianjian¹, Zhang Hansong¹

(1. Department of Chemistry & Material Engineering, Logistic Engineering University of PLA, Chongqing 401331, China; 2. Unit 73801, Wuxi 214000, China)

Abstract: The evolution rules for thermal stability, kinetics parameters and mechanical properties of high, linear low and low density polyethylene (PE-HD, PE-LLD and PE-LD) after xenon photo-oxidation aging were studied by thermogravimetry analysis, thermal degradation kinetics Coats-Redfern method and mechanics experiment. The results show that with ongoing of aging time, the thermal stability of PE-LD decrease most quickly and mainly concentrated in the latter part of aging. At the beginning of the aging, the activation energy of PE-HD, PE-LLD and PE-LD decrease obviously, it indicates that the aging phenomenon of the three kinds of polyethylene is severe and chain breaking is more obviously. The activation energy decreases in order PE-LD>PE-LLD>PE-HD in the latter part of aging, which indicates that the aging of PE-LD is the strongest during the period. The bending strength and impact strength of PE-LD decrease significantly concentrated in the latter part of aging by comparison PE-HD and PE-LLD, the decrease extent for mechanical properties of PE-LLD is inferior to PE-HD. The easy aging sequence of the three kinds of polyethylene is PE-LD>PE-LLD>PE-HD.

Keywords: thermal degradation kinetics; polyethylene; photo-oxidation aging; activation energy; thermal stability; mechanical property

聚乙烯分子链上常常存在支链、双键等链结构,一定程度上加速了材料对氧的吸收,导致聚乙烯材料在外界光照、水、氧气等环境中很容易产生老化现象^[1-4],已有研究表明,聚乙烯的结晶度、化学键的组成以及外部温度、湿度等均是影响聚乙烯老化特性的重要因素^[5]。不同类型聚乙烯的强度、硬度、耐化学药品性、耐热性等存在较大的差异,目前的研究大都集中于一种类型聚乙烯的老化特性,而针对不同类型聚乙烯的老化性能差异性研究还鲜有报道。

近年来,已有学者开展了一些有关聚乙烯热分解动力学研究。聚乙烯主要是以无规断链的方式进行热分解,现有研究表明聚乙烯热分解反应是

自由基链式反应。梁兴泉等^[6]利用5种不同的动力学分析方法计算了低密度聚乙烯 (PE-LD) 复合材料的热分解动力学参数, B. K. Baek 等^[7]利用动力学方法研究了聚乙烯的交联反应体系,发现聚乙烯的热分解是一级反应,测得的活化能为 132.36 kJ/mol。Cheng Jie 等^[8]研究了不同聚合物的热降解机制和热分解动力学参数。也有学者利用 Kissinger

^{*} 军队后勤科研项目 (BX211J001), 重庆市研究生科研创新项目 (CYS16239)

联系人: 晏华, 博导, 教授, 主要研究方向为功能高分子材料和智能材料

收稿日期: 2016-05-12

法研究了聚乙烯和交联聚乙烯的热分解动力学^[9-10]。但有关不同类型聚乙烯在光氧化条件下的热分解动力学比较研究还很少,将热分解动力学运用到聚乙烯的老化特性研究中,可以深入研究其老化机理,拓宽研究思路,为不同类型聚乙烯的老化性能比较分析提供参考。

笔者选取3种不同类型聚乙烯——高密度聚乙烯(PE-HD),线型低密度聚乙烯(PE-LLD), PE-LD,利用氙灯光氧化试验箱开展64 d的人工加速老化试验,分别采用热重(TG)分析、热分解动力学和力学性能测试分析了不同类型聚乙烯的光氧化特性,通过 Coats-Redfern 方法对 PE-HD, PE-LLD, PE-LD 在不同老化时间的动力学参数进行了分析研究,以探讨不同类型聚乙烯的光氧化特性,为光氧化条件下的不同聚乙烯实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

PE-HD: 牌号 2200J, 密度 0.964 g/cm³, 苏州双舟塑化有限公司;

PE-LLD: 牌号 LL6201RQ, 密度 0.926 g/cm³, 苏州双舟塑化有限公司;

PE-LD: 牌号 YGM091, 密度 0.921 g/cm³, 苏州双舟塑化有限公司。

1.2 主要设备和仪器

注塑机: SY-200 型, 武汉怡扬塑料机械有限公司;

氙灯光老化试验箱: TSU/V100 型, 广州泰德仪器设备有限公司;

TG 分析仪: SDT-Q600 型, 美国 TA 仪器公司;

万能试验机: 3365 型, 英国 Instron 公司;

液晶式悬臂梁冲击试验机: XJUY-5.5 型, 广州科乘试验机有限公司。

1.3 试样制备

依据 GB/T 1040.2-2006 和 GB/T 9341-2008 采用注塑工艺将以上 3 种聚乙烯颗粒制成弯曲和缺口冲击试样, 主要经过射出、保压、冷却、储料、关模、开模和脱模等 7 个工艺流程, 其中注塑机料筒温度分别为 200, 200, 200, 195, 190℃; 冷却阶段前冷却 5 s, 后冷却 10 s。

1.4 试样人工老化条件

依据 GJB 150.7A-2009, 在氙灯光老化试验箱中进行人工加速老化试验, 光源为风冷式氙弧灯 XG3300, 波长 295~780 nm, 辐照强度为 0.4 W/

m²。暴露辐射 102 min, 喷淋 18 min, 2 h 为一个循环, 黑板温度为 (60±5)℃, 相对湿度 (70±5)%。取样周期分为 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64 d 共 8 个试验周期, 每个周期平行取样 5 个。

1.5 测试与表征

(1) TG 分析。

试样质量 (5.0±0.5) mg, 在保护气氛氮气条件下将试样从 30℃ 以 10℃/min 速率升温至 700℃, 得到 TG 曲线。

(2) 热分解动力学。

采用式 (1) 反应动力学方程进行热分解动力学分析。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α ——失重率, $\alpha = (m_0 - m) / (m_0 - m_\infty)$, m_0 为样品热分解起始质量, m_∞ 为样品热分解反应终止质量, m 为样品 t 时刻的质量;

A ——指前因子;

E ——活化能;

R ——摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——温度;

$f(\alpha)$ ——反应动力学机理函数。

式 (1) 通常为热分解动力学分析的基础, 采用不同的数学处理方法, 可得到不同热分解动力学计算方法, 如 Kissinger 方法、Freeman-Carroll 方法、Flynn-Wall 方法和 Coats-Redfern 方法等^[11-12]。现采用 Coats-Redfern 方法分别在氙灯光老化环境条件下对不同老化时间的 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 进行热分解动力学分析。

(3) 力学性能测试。

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 试样跨距 64 mm、弯曲挠度 6 mm、试验速度 2 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1843-2008 测试, 摆锤能量 1 J、摆锤扬角 160°、摆锤力矩为 0.5155 N·m。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

为了能够使 3 种不同类型聚乙烯的老化特性在同一量纲上进行比较分析, 以达到更加直观地表示出三者老化区别的效果, 所有涉及到的老化特性参数均以未老化时试样的性能为基准, 计算其相对于未老化时的保留率, 单位以“%”表示。图 1 为不同老化时间下 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 初始热分解温度 (T_{onset})、最大失重速率所对应热分解温度

($T_{\max}$) 和终止分解温度 (T_{end}) 的保留率,其中保留率 $> 100\%$ 表示参数高于未老化时的数值。

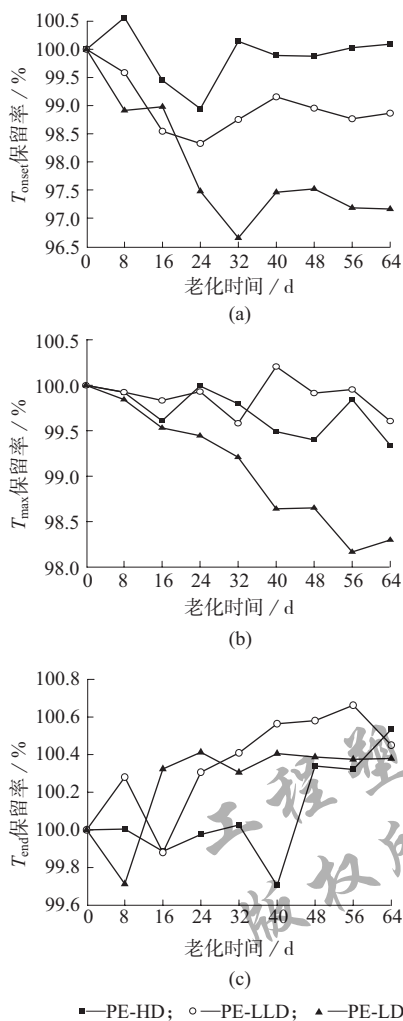


图1 3种聚乙烯的 T_{onset} , T_{max} 和 T_{end} 随老化时间的变化图

从图 1a 可以看出,3 种聚乙烯的 T_{onset} 总体上均呈现老化初期急剧下降,后期有所上升最后趋于稳定的变化特征,在老化 24~32 d 内,三者的 T_{onset} 分别达到了最小值。其中 PE-LD 下降幅度最为明显, T_{onset} 由未老化的 448.34℃ 下降至老化 64 d 的 435.61℃,在老化 32 d 时达到最小值 433.31℃。其次为 PE-LLD,其 T_{onset} 由未老化的 436.26℃ 下降至老化 64 d 的 431.31℃。PE-HD 至老化 64 d 后, T_{onset} 相比未老化时几乎没有变化,维持在 440℃ 左右。从图 1b 可以看出,老化初期 0~16 d 内, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 T_{max} 保留率相差较小,均轻微下降,老化 16 d 后, PE-HD 和 PE-LLD 的 T_{max} 呈现波动变化的趋势,分别由未老化的 475.17, 472.93℃ 下降至 472.04, 471.07℃, PE-LD 总体上则一直保持快速的下降态势,由未老化的 468.67℃ 下

降至老化 64 d 的 460.70℃。从图 1c 看出 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 三者的 T_{end} 变化特征无明显的区别,均整体上保持波动上升的趋势。

综上可知,在氙灯光老化环境条件下, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的热稳定性变化存在差异,整体来看 PE-LD 的热稳定性下降幅度最大,且主要集中于老化后期,表明 PE-LD 的热稳定性最差。其中 T_{onset} 下降幅度顺序为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD; PE-LD 的 T_{max} 下降幅度最大, PE-HD 和 PE-LLD 相当; PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 T_{end} 呈现波动上升的趋势。

2.2 热分解动力学

通过对式 (1) 进行积分^[13], 可得到 Coats-Redfern 方程:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left\{ \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right\} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

在式 (2) 中, β 为升温速率。当反应级数 $n=1$ 时, $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$; 当 $n \neq 1$ 时, 则 $g(\alpha) = 1 - [(1-\alpha)^{1-n} / (1-n)]$ 。对于一般的反应温度区间和大部分 E 值而言, 有 $[1 - (2RT/E)] \approx 1$, 所以右端第一项几乎是常数, 方程可简化为:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

用 $g(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图, 如果是一条直线, 说明设定的反应级数 n 是正确的, 经过多次计算和对比相关文献, 发现当 $n=1$ 时所作曲线的相关系数 R^2 最高, $R^2=0.99$ 。通过采用 origin 8.5 拟合直线方程, 其纵坐标是 $\ln \{-\ln(1-\alpha)\} / T^2$, 横坐标是 $1/T$, 斜率是 $-E/R$, 截距是 $\ln(AR/\beta E)$, 由此即可计算活化能 E 和指前因子 A 。图 2 为氙灯光老化环境下不同老化时间的 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 E 和 A 变化图。

由图 2 可知, 随着氙灯光老化时间的延长, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 E 和 A 均呈现不同程度减小的趋势, 其中 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 A 分别由未老化时的 6.45×10^{19} , 8.8×10^{13} 和 6.3×10^{10} 下降至老化 16 d 时的 2×10^{16} , 1.3×10^{11} 和 6.5×10^7 , 三者的指前因子 A 保留率宏观上看均趋于 0, 表明三者内部分子结构均出现了断链、支化等反应, 结构规整性下降, 结晶性能变差。从图 2 可以看出, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 E 在整个老化期间也呈现出下降的趋势, 其中 PE-HD 和 PE-LLD 的 E 在老化 56~64 d 有一个增大的过程, 下降幅度顺序为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD。老化

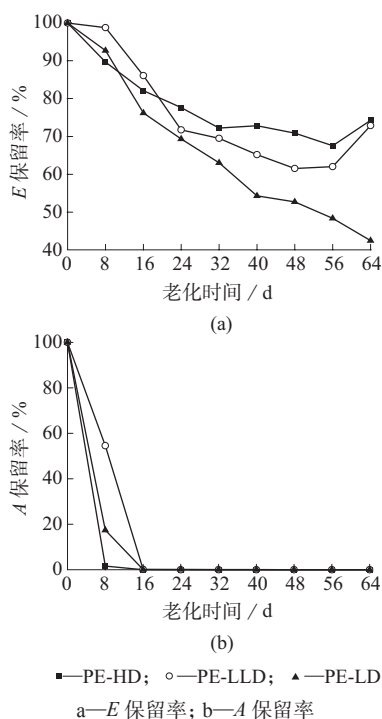


图2 3种聚乙烯的E和A随老化时间的变化图

0~24 d, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 E 变化幅度基本上趋于一致,保持着较大幅度的减小,老化后期 24~56 d, PE-HD 和 PE-LLD 的 E 下降速率有所减缓,而 PE-LD 的 E 随着老化时间的延长仍然保持着大幅度的减小,老化 64 d 后, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 E 分别由未老化的 180.33, 180.31, 152.16 kJ/mol 下降至 133.97, 131.44, 64.71 kJ/mol, 分别下降了 25.7%, 27.1% 和 57.5%。

通过以上分析可以发现,老化初期 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的 E 均下降较快,表明此时三者均发生了较为严重的老化现象,分子链断裂较为强烈,而老化后期 PE-LD 的 E 下降幅度最大, PE-LLD 其次, PE-HD 最小,表明这个期间 PE-LD 的老化程度最为强烈,这也与上述三者的热稳定性分析结论较为一致, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的老化特性差异性主要集中于老化后期,老化速率由快到慢排序为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD。

2.3 力学性能

图3为氙灯光老化环境条件下 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 不同老化时间的弯曲强度和冲击强度变化趋势图。从图3可以看出,随着老化时间的延长, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的弯曲强度均逐渐下降,老化 8 d, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的弯曲强度分别陡降了 21%, 20.6% 和 25.4%, 老化 8~24 d, 三者的弯曲强度下降幅度均有所减缓,整

体上的变化幅度较为一致,老化 24~64 d, PE-HD 和 PE-LLD 的弯曲强度下降趋势相对较缓,而 PE-LD 以较快速度减小,至老化 64 d 后, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的弯曲强度分别下降了 31.9%, 48.7% 和 73.2%。从冲击强度变化可知,老化 0~32 d, 三者的冲击强度仅略微下降,老化 32~48 d, PE-LLD 和 PE-HD 的冲击强度下降幅度仍较小,且相差不大,而 PE-LD 的冲击强度开始大幅度降低,老化 48~64 d, PE-HD 的冲击强度有一个上升的过程, PE-LLD 有一个较大幅度的下降,而 PE-LD 的冲击强度虽然在老化 64 d 时有一个上升的过程,但整体看其下降幅度最大。老化 64 d 后, PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的冲击强度分别下降了 4%, 24.1% 和 42.9%。

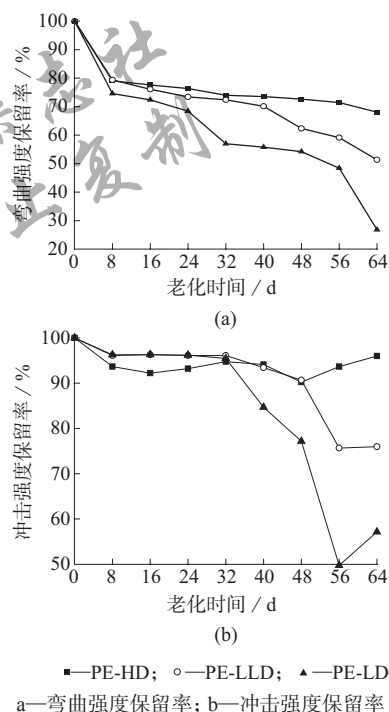


图3 3种聚乙烯的弯曲强度和冲击强度随老化时间的变化图

通过上述分析可以发现,在氙灯光老化环境条件下, PE-LD 的弯曲强度和冲击强度比 PE-HD 和 PE-LLD 下降更为显著,且主要集中于老化后期。结合上述分析结果,整体来看,相比较 PE-HD 和 PE-LLD, PE-LD 更容易在氙灯光老化环境中发生老化现象,且主要集中于老化后期。发生这种现象可能的原因是在老化初期,老化作用首先发生于材料表面,氧化现象不明显,分子链的断裂与支化作用不突出,不同类型 PE 的老化特性差异性较小,而随着老化时间的延长,老化作用的持续深入,氧化作用加强,内部分子结构断链与支化加剧,导致了

PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的热稳定性和活化能下降,最终引起材料力学性能的降低。而由于聚乙烯分子链线性规整程度高低顺序依次为 PE-HD>PE-LLD>PE-LD,支链数 PE-LD 最多, PE-LLD 其次, PE-HD 最少。一方面,支链数越多,则叔碳-氢键越多,支链处越易发生分子链的断裂,从而生成自由基引发光氧化反应;另一方面,支链的存在破坏了 PE 分子链的规整性,导致结晶度明显下降,最终使 PE-LD 更容易发生老化。同时从分子量角度考虑,相对于 PE-HD, PE-LLD 的分子量更低,分布更窄,分布越窄端基越多,越容易引起老化反应,因此 PE-LLD 耐老化性能又低于 PE-HD,综合分析可以发现,光氧老化容易顺序依次为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD。

3 结论

(1) PE-LD 的热稳定性下降幅度最大,且主要集中于老化后期,表明 PE-LD 的热稳定性最差。其中初始热分解温度下降幅度顺序为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD;最大失重速率所对应热分解温度 PE-LD 下降幅度最大, PE-HD 和 PE-LLD 相当;PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的终止分解温度呈现波动上升的趋势。

(2) 老化初期 PE-HD, PE-LLD 和 PE-LD 的活化能均下降较快,表明此时三者均发生了较为严重的老化现象,分子链断裂较为强烈,而老化后期活化能下降幅度顺序为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD,表明这个期间 PE-LD 的老化最为强烈。

(3) 与 PE-HD 和 PE-LLD 相比, PE-LD 的弯曲强度和冲击强度下降更为显著,且主要集中于老化后期, PE-LLD 力学性能的下降幅度次于 PE-HD,三者光氧老化容易程度的顺序依次为 PE-LD>PE-LLD>PE-HD。

参考文献

- [1] Klemens G, Susanne B, Gernot M. Characterization of the influence of specimen thickness on the aging behavior of a polypropylene based model compound[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 111:185-193.
- [2] Sugimoto M, Shimada A, Kudoh H, et al. Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal ageing[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 82:69-73.
- [3] 郭骏骏,晏华,包河彬,等. 衰减全反射红外光谱法的高密度聚乙烯自然老化特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6):1520-1524.
- [4] Gauthier E, Laycock B, Cuoq F J J M, et al. Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo-and thermo-oxidative degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98:425-435.
- [5] Sugimoto M, Shimada A, Kudoh H, et al. Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal ageing[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 82:69-73.
- [6] 梁兴泉,刘举,林宝凤,等. 四氧化三铁存在下 LDPE 热分解动力学研究[J]. 应用化工, 2012, 41(6):1010-1014.
- [7] Liang Xingquan, Liu Ju, Lin Baofeng, et al. Study on thermal decomposition kinetics of LDPE in the presence of ferrous oxide[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(6):1010-1014.
- [8] Baek B K, La Y H, Na W J, et al. A kinetic study on the supercritical decrosslinking reaction of silane-crosslinked polyethylene in a continuous process[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126:75-80.
- [9] Cheng Jie, Pan Yong, Yao Jun, et al. Mechanisms and kinetics studies on the thermal decomposition of micron poly(methyl methacrylate) and polystyrene[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016, 40:139-146.
- [10] Liang J Z, Wang J Z, Tsui G C, et al. Thermal decomposition kinetics of polypropylene composites filled with graphene nanoplatelets[J]. Polymer Testing, 2015, 48:97-103.
- [11] Ding Yan, Mckinnon M B, Stoliarov S I, et al. Determination of kinetics and thermodynamics of thermal decomposition for polymers containing reactive flame retardants: Application to poly(lactic acid) blended with melamine and ammonium polyphosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129:347-362.
- [12] Li Jing, Stoliarov S I. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(7):1287-1297.
- [13] Li Jing, Stoliarov S I. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for charring polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106:2-15.
- [14] 胡祖荣,高胜利,高凤起,等. 热分解动力学[M]. 北京:科学出版社, 2008:151-155.
- [15] Hu Zurong, Gao Shengli, Gao Fengqi, et al. Thermal decomposition kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008:151-155.

欢迎订阅, 欢迎投稿, 欢迎刊登广告