

Fe³⁺ 对淀粉/聚乙烯共混物促降解的研究*

于九皋 王晓东

(天津大学理学院化学系 天津 300072)

摘 要 本文选用 Fe³⁺-油酸的组合物为降解剂,研究它与淀粉、聚乙烯共混体系在模拟堆肥温度(70℃)下的热氧化降解行为,对其力学性能、分子量下降率及氢过氧化物浓度进行跟踪测试,并通过扫描电子显微镜(SEM)及X-射线衍射仪(XRD)对试样的表面形态和结晶性能进行表征.实验结果表明:含有 Fe³⁺ 的有机化合物降解剂在实验条件下对试样有明显的促降解作用,并且高 Fe³⁺ 含量的降解剂催化 PE 基体降解活性的发挥受环境因素特别是氧气浓度高低的影响不敏锐,而低 Fe³⁺ 含量的降解剂则与之相反.在上述实验事实的基础上推导出该体系中聚乙烯热氧化降解的动力学方程式.

关键词 聚乙烯, 淀粉, Fe³⁺-油酸, 热氧化降解

淀粉填充型聚乙烯塑料自发明以来,倍受人们的重视并不断地被加以改进.实践表明,淀粉填充型聚乙烯降解塑料,其中的淀粉组份在环境因素的诱发作用下特别是微生物的作用下,容易发生消蚀,在聚乙烯基体中留下连续的微孔,从而造成聚乙烯基体的崩解.但是要想实现聚乙烯真正意义上的降解,则必须首先采用化学降解的方法,可以采用光降解或者是热氧化降解.因此选择合适的氧化体系使其对光或热敏感是产生聚乙烯降解的关键.九十年代伴随着生物堆肥技术的发展,堆肥环境的温热酸湿氛围为聚乙烯的降解提供了新的诱发因素,因而适应堆肥环境的特殊要求开发出适宜的降解剂体系以其直接引发聚烯烃的降解将变得很有现实意义.目前已有一些采用过渡金属离子作为降解剂的报道并已取得一定的成果^[1~6].本实验选择含有 Fe³⁺ 的有机化合物为降解剂,将它与淀粉和聚乙烯共混体系作为研究对象,研究其在低温下的热氧化降解行为,试图探讨金属离子和淀粉对聚乙烯基体热氧化降解行为所起的作用,并在实验数据的基础上推导出整个物系的降解模型.

1 实验部分

1.1 原料

LLDPE-FB-18D022 粉料(LDPE1),中国石化大庆石油化工总厂;大庆牌 PE-FAS-18D012 (LDPE2),中国石化总公司;HANWHA LLDPE-

3224(LLDPE),韩国制造;生物降解母料,(SME, 组成为 60% 淀粉 + 30% PE + 10% 其它助剂),天津丹海降解树脂公司;降解剂(F, Fe³⁺-油酸的组合物,其中 F2:Fe³⁺ 含量为 1.94%;F5:Fe³⁺ 含量为 5.03%),自制(上述组分分数均为重量百分数).

1.2 试样的制备

为了提高试样中的树脂与降解剂的共混均一性,首先用 LDPE1 与一定量的降解剂 F2(或 F5)制成含量为 10%(W/W)的母料 MF2(或 MF5).然后按照表 1 所示用量准确称量 PE 树脂及其它各个组分共混、挤出,按传统的塑料成型加工工艺吹制成 0.015~0.020mm 厚的薄膜,测试各种性能.

Table 1 Sample code and constitutes

Sample code	Raw material			
	PE (LDPE2:LLDPE = 1:10)	SME	MF2	MF5
PE/SME3	70	30	-	-
PE/SME3/F2-2	50	30	20	-
PE/SME3/F5-2	50	30	-	20

1.3 降解环境

将试样分别置于 A、B 两种不同降解环境的实验箱中进行降解实验,定期取出试样测试其性能变化. A 环境:试样直接置于烘箱,70%,湿度 50%;B 环境:试样土埋 5cm 深后置于烘箱,70℃,湿度 50%.

1.4 扫描电镜分析(SEM)

采用 HITACHI-650 型扫描电子显微镜观察

* 2000-01-24 收稿,2000-02-22 修稿

试样中淀粉颗粒在降解过程中的变化情况.测试前用真空镀膜机在试样表面镀金.放大倍数为1500.

1.5 X 射线衍射分析(XRD)

采用日本理学 D_{max}-2500 型粉末衍射仪进行结晶度分析.测试条件为 Cu 靶 40kV 100mA,衍射角范围为 2θ=2~40°.

2 结果与讨论

2.1 力学性能的变化

按 GB-1040-79 标准中的方法,室温下用 WD-5 型电子万能实验机(长春第二实验机厂)测定试样的拉伸强度和断裂伸长率.拉伸速率为100mm/min,取 5 次数据的平均值.

从表 2 中数据可以看出,F2 及 F5 降解剂在 A 环境下能有效地促进试样的降解,导致力学性能发生明显劣化,然而在 B 环境下由于受氧气浓度的影响,F2 降解剂促 PE 催化降解能力的发挥受到抑制,而含 F5 降解剂的试样在所研究的降解周期内依然表现出很好的降解态势.

Table 2 Mechanical properties of the samples with different aging time in environment A and B							
Time (days)	Mechanical properties	PE/SME3		PE/SME3/F2-2		PE/SME3/F5-2	
		A	B	A	B	A	B
0	Tensile Strength(MPa)	16.3	16.3	15.9	15.9	15.9	15.9
	Elongation Percentage at Break(%)	333.8	333.8	440	440	440	440
30	Tensile Strength(MPa)	10.82	9.01	8.58	8.16	7.51	7.12
	Elongation Percentage at Break(%)	235	246	25	267	25	0
40	Tensile Strength(MPa)	7.28	7.51	5.92	5.87	5.13	5.21
	Elongation Percentage at Break(%)	233	220	0	197	0	0
50	Tensile Strength(MPa)	6.61	7.09	5.06	5.49	4.47	4.52
	Elongation Percentage at Break(%)	216	203	0	163	0	0
60	Tensile Strength(MPa)	7.36	5.88	3.97	5.30	4.23	3.46
	Elongation Percentage at Break(%)	168	174	0	137	0	0

2.2 分子量下降趋势

按 GB-1632-79 标准中的方法,用乌氏毛细管粘度计(*d_内* = 0.53~0.54mm)测试样品的四氢萘溶液的流出时间,根据 Mark-Houwink 方程[η] = *K*·*M*^α 计算分子量.溶剂为四氢萘,80℃ 时,*K* = 0.088mL/g, α = 0.635^[7].最后把数据处理为试样分子量下降率的形式.

图 1 为 PE/SME3、PE/SME3/F2-2 及 PE/

SME3/F5-2 三个系列的样品在 A、B 两种降解环境下分子量下降率随降解时间的变化曲线图.从图中可以看出它们的分子量变化趋势同各自的力学性能的劣化趋势是相对应的.这进一步验证了 F2 降解剂和 F5 降解剂其催化降解活性的发挥对氧气含量的依赖程度不同.

2.3 [POOH]的变化趋势

氢过氧化物浓度采用碘量电流滴定法测试^[8].

表 3 中所列的是在 A、B 两种不同的降解环境下试样的氢过氧化物浓度随降解时间的变化数据.从 PE/SME3、PE/SME3/F2-2 及 PE/SME3/F5-2 这三个样品在 A、B 两种降解环境下的氢过氧化物浓度生成数据来看,不难得出与上述力学性能分析及分子量变化趋势相一致的结论.

2.4 结晶度^[9,10]

本实验采用日本理学 D_{max}-2500 型粉末衍射仪对 PE/SME3/F2-2 试样在 A 环境降解时间分别是 0 天、40 天及 60 天的三个样品进行了测试.衍射图见图 2.从图 2 可以看出随着降解时间的延长,结晶峰(110)和(200)的峰面积有增加的趋势.经计算得知结晶度分别为 48.9%、56.1% 和

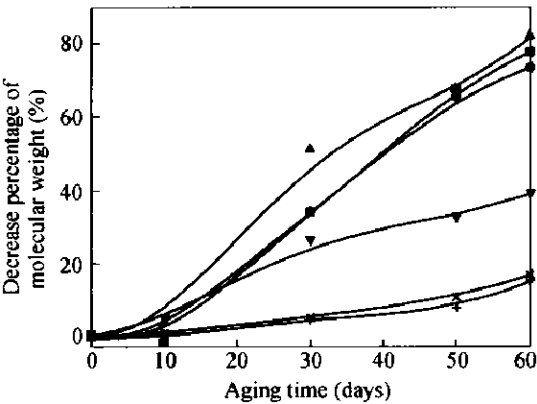


Fig. 1 Drease percentage of molecular weight virsus aging time

—+— PE/SME3 A —×— PE/SME3 B
—▲— PE/SME3/F2-2 A —▼— PE/SME3/F2-2 B
—■— PE/SME3/F5-2 A —●— PE/SME3/F5-2 B

Table 3 Date of hydroperoxide formation in different aging environments

[POOH] (mmol·g ⁻¹)	Environment	0d	10d	20d	30d	40d	50d	60d
PE/SME3	A	0.0004	0.0007	0.0010	0.0034	0.0035	0.00407	0.00394
	B	0.0004	0.0005	0.0012	0.0016	0.0024	0.0037	0.00277
PE/SME3/F2-2	A	0.0004	0.00133	0.00294	0.08612	0.12143	0.15021	0.15598
	B	0.0004	0.00107	0.00172	0.00691	0.00927	0.03024	0.02075
PE/SME3/F5-2	A	0.0004	0.00206	0.00495	0.0524	0.12023	0.14201	0.14987
	B	0.0004	0.00189	0.00413	0.02909	0.05983	0.10299	0.13560

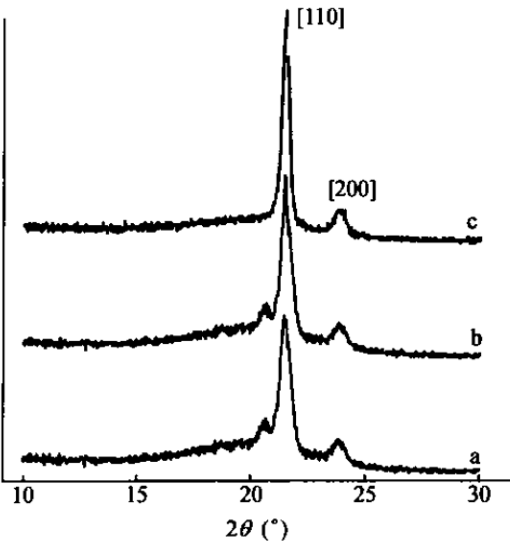


Fig. 2 X-ray diffractograms of PE/SME3/F2-2
a)Original; b)Aged 40 days; c)aged 60 days

65.4%.说明在所设计的降解环境中,随着降解时间的延长,添加了 F2 降解剂的淀粉/聚乙烯共混体系中聚乙烯的结晶度有增加的趋势.一方面结晶度增加导致了材料变脆,力学性能下降,这是因

为结晶度增加分子链排列趋紧密孔隙率下降,这与前面相关节中所得结论是一致的.另一方面造成聚乙烯结晶度增加的原因是因为体系中发生了自由基引发的断链反应,生成的小分子比大分子更容易取向结晶,并且断链反应优先发生在非晶区,取向结晶的结果致使结晶度提高.

2.5 扫描电镜

图 3(a)~(c)为编号 PE/SME3/F2-2 的样品降解时间分别为 0 天、40 天及 60 天的扫描电镜照片.从 SEM 图上可以看出随着降解时间的延长,在 A 环境中,淀粉颗粒的密度变化不大,颗粒完整度也相似,说明淀粉在本实验的降解过程中未发挥明显的作用.尽管淀粉颗粒结构未发生明显的变化,但可以看到淀粉颗粒有从聚乙烯覆盖中离析出来的迹象,说明聚乙烯和淀粉相间的接触面积变小,两相大分子链段的扩散作用减弱,导致两相间的界面张力降低,粘接力下降.实验中体现出的宏观上的力学性能下降的趋势,正是由于上述微观结构变化所致.

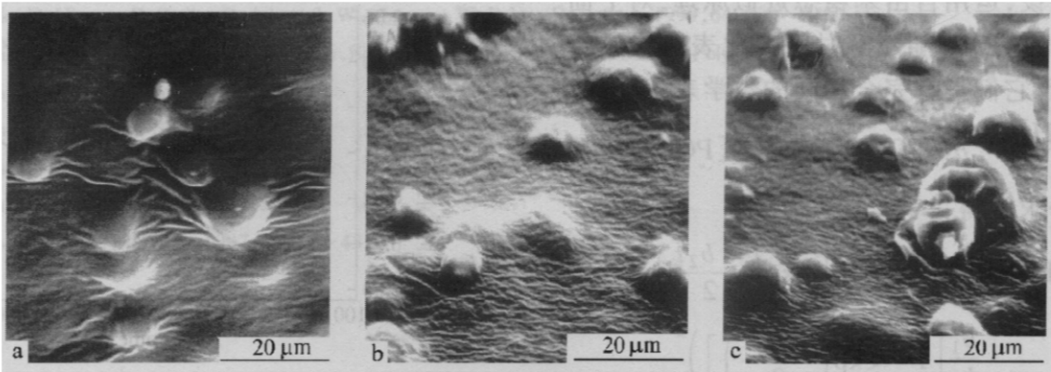


Fig. 3 SEM photographs of the surface of sample PE/SME3/F2-2 after degradation in environment A
a) Original; b) After 40 days; c) After 60 days

2.6 降解模型

一般认为金属处于离子态时具有催化活性,催化活性的发挥与实验条件有关,如介质、金属盐

的类型、金属离子浓度等.实验中所采用的 F2、F5 降解剂,它们的催化活性中心均为 Fe³⁺,虽然 Fe³⁺ 的含量有高低,但是氢过氧化物的生成和

分解是自由基链式反应的关键这一点是相同的^[11~15]. 当 Fe^{3+} 含量较高时, 小分子的 Fe^{3+} 通过扩散作用到达本体中痕量的一OOH 链段的几率更高, 亦即与之发生有效碰撞的几率更高, 这样 Fe^{3+} 作为催化剂不仅可以诱发 PE 本体产生大分子烷基自由基 $\text{P}\cdot$, 而且还可以氧化试样中痕量的 POOH 产生过氧自由基 $\text{PO}_2\cdot$. 无论 O_2 浓度高低与否, 降解中间产物 POOH 都能顺利生成, 随之 POOH 在金属离子的作用下继续分解产生大分子自由基, 使链式反应进行下去, 只不过氧气浓度低时, 氢过氧化物的累积速度稍慢些; 当 Fe^{3+} 含量较低时, O_2 浓度的高低则成为氢过氧化物生成与分解的制约因素. 这是因为低含量的 Fe^{3+} 扩散到本体中与大分子链段上的痕量一OOH 接触的机会也相对较少, 致使 Fe^{3+} 只能诱发 PE 本体产生大分子烷基自由基而不足以诱发微量的 POOH 产生过氧自由基 $\text{PO}_2\cdot$, 那么 $\text{P}\cdot$ 与 O_2 作用生成 $\text{PO}_2\cdot$ 的反应将变得很重要, 它将直接决定降解中间产物 POOH 的生成. 当氧气浓度低时, 其在试样中的扩散受到很大影响, $\text{P}\cdot$ 与 O_2 作用生成 $\text{PO}_2\cdot$ 的反应变得很难, 导致降解中间产物 POOH 难以生成, 直接后果是自由基链式反应不能进行下去. 若氧气浓度高, 则不存在上述限制, 链式降解反应可以顺利进行.

为对 [POOH] 随时间变化模式进行推导, 提出以下假设: 1) 体系中聚乙烯浓度 [PH] 为 1; 2) Fe^{3+} 作为催化剂考虑, 体系中 Fe^{2+} 含量极少, 认为 Fe^{2+} 的累积浓度不变; 3) 自由基引发速率 = 终止速率.

依据假设, 运用自由基稳态近似原理, 对上面两种情况的 [POOH] 随降解时间变化表达式进行了推导, 发现它们具有完全相同的数学表述形式

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = b_1[\text{POOH}]^{1/2} - b_2[\text{POOH}]$$

对上式积分求解得:

$$\begin{aligned} [\text{POOH}] &= \left(\sqrt{[\text{POOH}]_0} \exp\left(\frac{-b_2 t}{2}\right) + \frac{b_1}{b_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-b_2 t}{2}\right) \right] \right)^2 \\ &= [\text{POOH}]_0 \exp(-b_2 t) + \\ &2 \sqrt{[\text{POOH}]_0} \frac{b_1}{b_2} \left(\exp\left(\frac{-b_2 t}{2}\right) - \exp(-b_2 t) \right) + \\ &\frac{b_1^2}{b_2^2} \left[1 - 2 \exp\left(\frac{-b_2 t}{2}\right) + \exp(-b_2 t) \right] \end{aligned} \quad (1)$$

只不过 b_1 、 b_2 在这两种情况下所代表的数值不同而已.

对于降解初期 [POOH] 随降解时间的变化, 为简单起见对 (1) 式采用二级台劳级数展开, 于是 $[\text{POOH}] \approx [\text{POOH}]_0 + \sqrt{[\text{POOH}]_0} (b_1 - b_2) \sqrt{[\text{POOH}]_0} \cdot t + \frac{1}{4} (b_1 - b_2 \sqrt{[\text{POOH}]_0}) (b_1 - 2b_2 \sqrt{[\text{POOH}]_0}) \cdot t^2$ 可进一步简化为 $[\text{POOH}] = B_0 + B_1 t + B_2 t^2$ 的形式.

图 4 显示了 PE/SME3/F2-2 和 PE/SME3/F5-2 体系在降解初期 [POOH] 随降解时间的拟合曲线图, 其拟合的生成动力学方程列于图中. 从图可以看出, 其实验测试点基本上都满足拟合的生成动力学曲线方程, 这说明提出的一般生成动力学模式与实验生成动力学相吻合, 能够很好地用他们来解释降解初期含降解剂的聚乙烯体系中氢过氧化物的生成情况.

我们还对含量为 2% 的 F2 和 F5 降解剂体系在 A、B 两种降解环境下的 [POOH] 随时间变化的数据运用式 (2) 进行了拟合, 拟合图见图 5.

$$[\text{POOH}] = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + \cdots A_n t^n \quad (2)$$

上述式 (1) 所描述的 [POOH] 随降解时间的一般生成动力学模式是针对氧气充足的降解氛围推导的. 同时氢过氧化物浓度随降解时间变化的表达式是建立在三个基本假设基础上的, 因此需要通过一定的测试手段完善 [PH]、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 、

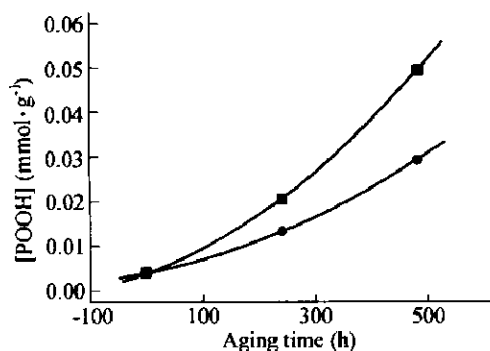


Fig. 4 Fitting curves of hydroperoxide formation in the early stage of degradation

● PE/SME3/F2-2

$$Y = 4E - 4 + 2.45833E - 6X + 5.90278E - 9X^2$$

■ PE/SME3/F5-2

$$Y = 4E - 4 + 4.35417E - 6X + 1.06771E - 8X^2$$

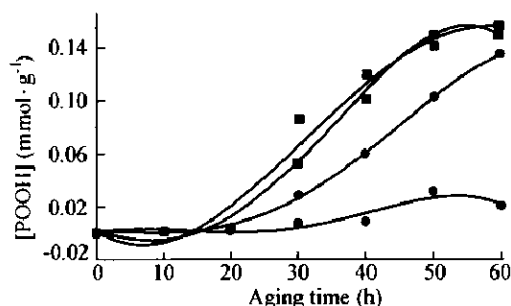


Fig. 5 Fitting curves of hydroperoxide formation versus different aging time

- PE/SME3/F2-2 at A environment
- PE/SME3/F2-2 at B environment
- PE/SME3/F5-2 at A environment
- PE/SME3/F5-2 at B environment

$[\text{Fe}^{3+}]$ 及 $[\text{O}_2]$ 对时间的函数关系, 才能得到更接近于实验的 $[\text{POOH}]$ 表达式. 不过我们上述推导中得出 $[\text{POOH}]$ 存在一个极限浓度及 $[\text{POOH}]$ 在降解初期符合多项式增长规律, 这与文献中的结

论是一致的^[11~15]. 而且从图 5 中可以看出应用表达式(1)的 n 次多项式展开式基本上可以预测 $[\text{POOH}]$ 的累积情况. 在我们实验中 $[\text{POOH}]$ 在达到极限浓度以前试样已明显脆化, 也验证了 F 降解剂的促降解效果是显著的.

综上所述, 本实验选用的 Fe^{3+} -组合物降解剂在模拟堆肥温度下确实能够有效促进淀粉/聚乙烯共混物中基体的降解.

氧在降解过程中起着至关重要的作用, 氧气浓度高可以明显加速中间产物氢过氧化物的形成. 对于含 Fe^{3+} 的降解剂来说, 高铁含量的降解剂的促降解活性受氧气含量大小的影响甚微, 而高铁含量的降解剂的促降解活性对氧气的含量很敏感.

氢过氧化物的生成动力学符合指数增长规律; 在降解初期, 氢过氧化物的累积曲线能够与二次多项式很好地拟合. 随着降解过程逐渐偏离诱导期, 氢过氧化物累积达到极限值之后开始下降.

REFERENCES

- 1 Ann-Christine Albertsson, Camilla Barenstedt, Sigbritt Karlsson. *Polym Degr Stab*, 1992, 37: 163~171
- 2 Bengt Erlandsson, Sigbritt Karlsson, Ann-Christine Albertsson. *Polym Degr Stab*, 1997, 55: 237~245
- 3 Fatedeh Khabbaz, Ann-Christine Albertsson, Sigbritt Karlsson. *Polym Degr Stab*, 1999, 63: 127~138
- 4 Weiland M, David C. *Polym Degr Stab*, 1994, 45: 371~377
- 5 Bikiaris D, Prinios J, Koutsopoulos K. *Polym Degr Stab*, 1998, 59: 287~291
- 6 Li Yunzheng(李云正), Li Zhen(李真). *Plastics(塑料)*, 1998, 27(4): 21~25
- 7 Zheng Changren(郑昌仁). *Polymer Molecular Weights and Distribution(高分子分子量与分子量分布)*. Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1986
- 8 Tang Fupei(唐福培), Su Yishu(苏亦殊), He Mingyi(何明仪). *Aging and Application(老化与应用)*, 1982, 42(4): 1~10
- 9 Zuchowska D, Hlavata D, Steller R, Adamiak W, Meissner W. *Polym Degr Stab*, 1999, 64: 339~346
- 10 Ann-Christine Albertsson, Camilla Barenstedt, Sigbritt Karlsson, Torbjörn Lindberg. *Polymer*, 1998, 36(6): 3075~3083
- 11 Gugumus F. *Polym Degr Stab*, 1996, 52: 131~144
- 12 Gugumus F. *Polym Degr Stab*, 1996, 52: 145~157
- 13 Gugumus F. *Polym Degr Stab*, 1996, 52: 159~170
- 14 Gugumus F. *Polym Degr Stab*, 1997, 53: 161~187
- 15 Gugumus F. *Polym Degr Stab*, 1997, 55: 21~43

STUDIES OF ENHANCING EFFECT OF Fe^{3+} ON DEGRADATION OF BLENDS OF STARCH AND POLYETHYLENE

YU Jiugao, WANG Xiaodong

(College of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The thermal-oxidative degrading regulation of blends containing starch, polyethylene and additives which is made up of combination of Fe^{3+} -oleic acid at simulating composting temperature(70°C) was studied. Sample films were made by conventional extrusion blowing. The additives and starch were introduced into the LDPE matrix in the form of masterbatches in the amount of 10 % (W/W) and 60 % (W/W), respectively. Samples were put into two different degrading environments, a certain number of films were taken out after an interval of ten days for testing. The mechanical properties, viscosity-average molecular weight and hydroperoxide concentration of the samples in the matrix were measured. Moreover, the superficial conformation and crystal capability of the aged samples were also characterized by SEM and XRD. It was showed that the adopted additives could catalyze the degradation of PE efficiently. Besides, it was found that though the concentration of O_2 affected very much the degrading behavior of PE, the catalyzing efficiency of some additives, such as F5, with high content of Fe^{3+} was almost unaffected under low O_2 concentrations. So it was more suitable for initiating degradation of PE at real composting environment. The degrading mechanism of PE matrix was deduced according to the experimental results. The kinetics of hydroperoxide formation corresponded to an exponential law as claimed in the literature. The curve of hydroperoxide accumulation well conformed to a quadratic law in the early stage, when the progress deviated from the induction period, passed the maximum rate, and reached the limit concentration $[\text{POOH}]_{\infty}$ at deceleration.

Key words Polyethylene, Starch, Fe^{3+} -oleic acid, Degradation