

· 研究简报 ·

聚乙烯/多价态金属有机化合物体系的低温降解行为*

于九皋 陈崧哲

(天津大学理学院 天津 300072)

关键词 聚乙烯, 低温降解, 多价态金属有机化合物, 氢过氧化物

一般认为聚烯烃是按照自由基链反应机理进行热降解的, 在此过程中, 氢过氧化物(POOH)的形成和分解是关键步骤. Gugumus 等对聚乙烯(PE)中 POOH 的产生机制、在体系中的分布模式及随时间变化规律进行了研究, 并提出了纯聚烯烃的热氧化降解机理^[1-3].

近年来堆肥技术在处理塑料“白色污染”问题方面很受重视. 本实验向低密度聚乙烯(LDPE)中引入具多种离子价态的金属元素——铁、锡、锰的有机化合物, 在模拟堆肥条件下降解, 检测其力学性质及分子量、氢过氧化物浓度等随时间的变化, 并根据实验数据, 对其降解行为进行了讨论.

1 材料及设备

LDPE(1F7B型, 北京燕山石化公司制备), 乙酰丙酮合锰(文中代号为 M, 按文献[4]方法制备), 二月桂酸二丁基锡(文中代号为 S, 北京埃尔阿托化学综合稳定剂公司生产), 乙酰丙酮合铁(文中代号为 F1, 按文献[5]方法制备), 高速混合机 GH-10DY(北京塑料机械厂生产), 开放式炼塑机 SK-160B(上海轻工机械厂和上海橡胶机械厂生产), 平板硫化机 BL25×230×350×3(天津河东区橡胶机械修配厂生产), 稀释型乌氏粘度计($d_{\text{内}}=0.53\sim0.54\text{mm}$, 浙江椒江市玻璃仪器厂生产).

2 试样的制备和降解处理

将降解剂 F1、S、M 分别同 LDPE 粉料按照 1:99 质量比经初步混合后, 由高速混合机搅拌均匀, 于开放式炼塑机中炼制成片, 再将塑料片在平板硫化机上压制成 0.22~0.25mm 厚的薄膜, 最后把塑料膜裁剪为 1cm×8cm 的条片成为试样. 将各试样放置于 70℃ 恒温恒湿箱中, 箱内湿度为 50%, 每隔 10 天进行测试.

3 测试与表征

3.1 力学性能测试 在室温下, 用 WD-5 电子万能实验机对不同降解时间的试样按照 GB1040-79 标准中的方法进行拉伸实验, 拉伸速率 100cm/min, 每次取五条同种试样, 计算各自抗张强度和断裂伸长率并求出平均值.

3.2 分子量测定 按 GB1632-79 标准方法, 用乌氏毛细管粘度计在 80℃ 下测定聚乙烯的四氢萘溶液的特性粘度, 依据 $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ 由外推法计算出聚乙烯的分子量(取 $K=0.088\text{mL/g}$, $\alpha=0.635^{[6]}$).

3.3 氢过氧化物浓度[POOH]的测定 按文献[7]所述方法进行.

4 力学性能测试结果

图 1 为各试样的力学性能随降解时间变化曲线, 由图可看出, 纯 PE 试样的力学性能随老化时间的延长, 也发生了劣化, 但在 60 天实验期内均可承受拉伸测试, 而加入各种降解剂的试样物性劣化比纯 PE 要快得多, 特别是 PE/M, 说明 F1 和 M 的加入会使体系的力学性能降低, 而 S 则对原始样品的力学性能无影响. 从降解过程来看, PE/M 降解 10 天即已不能进行力学测试, 而 PE/F1 和 PE/S 在经过 20 天的降解后, 变得脆而易碎. 总体来说, 在 F1、S 和 M 的作用下, 体系物性都发生了较快速度的劣化.

5 试样分子量和[POOH]变化及降解规律分析

图 2 为纯 PE 和 PE/F1、PE/S 和 PE/M 分子量随时间变化曲线, 由图 2 可以看出, 经 70℃ 湿热老化, 纯聚乙烯分子量的变化是很小的, 而在 S、F1、M 的作用下, 体系内 PE 分子量随时间明显下降, 其 60 天后分子量降低幅度分别为 79.6%、88.3%、72.4%. 这说明所选用的 S、F1、M 三种物质对 PE 有明显的促降解作用. 本实验中在百分

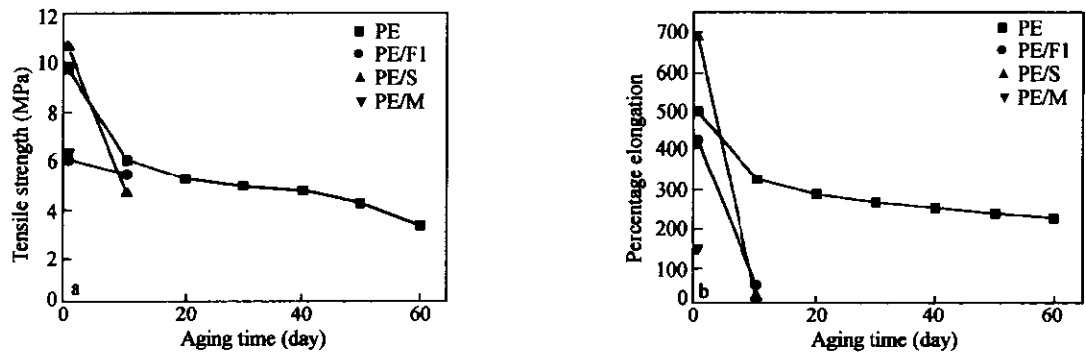


Fig. 1 Mechanical properties of the samples with different aging times
a) Tensile strength; b) Percentage elongation

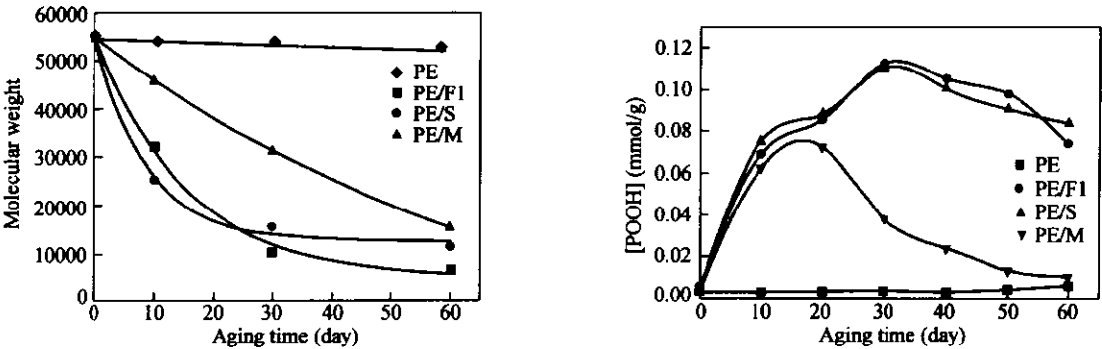


Fig. 2 Molecular weights of the samples aged at 70°C

Fig. 3 [POOH] of the samples aged at 70°C

含量相同的情况下,降解效果次序为 F1>S>M.

图 3 为以上各试样氢过氧化物浓度 ([POOH]) 的变化曲线,其变化趋势与各试样分子量变化情况基本符合. PE/F1 和 PE/S 试样中 [POOH] 在较长时间内保持在高浓度,而 PE/M 试样在降解的前 20 天内 [POOH] 升至最高,而后又快速降低.

降解剂 S、F1、M 中分别含有 Sn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 这三种多价态离子,引发 PE 发生降解链式反应,在中间产物 POOH 的作用下,链反应得以传递,分子量不断降低. 另外 POOH 对多价态离子的价态也有重要作用,因此 POOH 是降解速度的重要指标之一.

图 4 为对图 2 中 PE/F1、PE/S 和 PE/M 三曲线微分得到的分子量变化速率 (v_M) 曲线,考虑到起始分子量不同的问题,分子量变化速率不能直观地体现降解速率 v_d ,因此用下式定义 v_d :

$$v_d = -\frac{v_M}{M} = -\frac{dM}{M \cdot dt}$$

从图 2、4 计算 v_d ,对时间作图(见图 5),并与相应

的 [POOH] 曲线对比可知,本实验所采用的促降解体系 v_d 值的提升并不完全依赖 [POOH] 的升高,特别是在降解初期,短时间内降解速率的提高首先应归功于降解剂的高活性,在此前提下,POOH 的利用率较高,体系内自由基浓度较大,因而降解速度快.

由 [POOH] 变化曲线可得到 POOH 在一定降解时间段内的积分值 I_p ,它代表 [POOH] 在一定

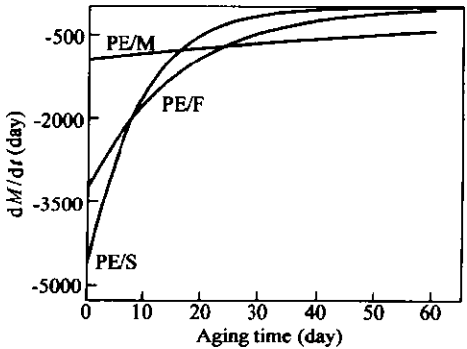


Fig. 4 Molecular weight altering rates of the samples aged at 70°C

时间内的积累,现将分子量减少量 D_M 对 I_p 作图 6、7,由图中曲线可以看出,POOH 在不同体系内的作用形式是不同的,对于 PE/F1、PE/S 体系, D_M 在积累初期呈现出高速增长趋势,而后很快持平,随 I_p 变化很小,而 PE/M 体系则可表示为指数函数形式:

$$D_M = 5607 \cdot \exp(I_p/1.10)$$

通过以上的讨论可以知道,PE/多价金属降解剂体系中,在金属离子的主导作用下,POOH 在

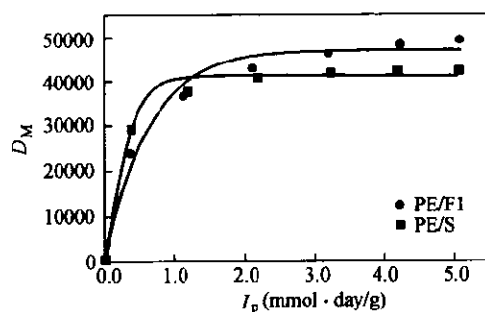


Fig. 6 D_M - I_p curves of PE/F1 and PE/S

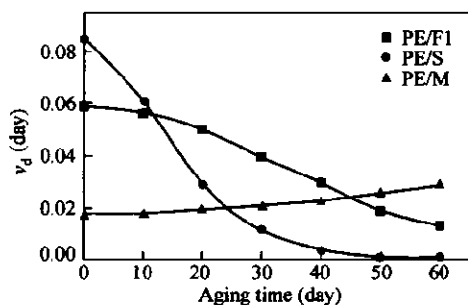


Fig. 5 Degrading rates of the samples

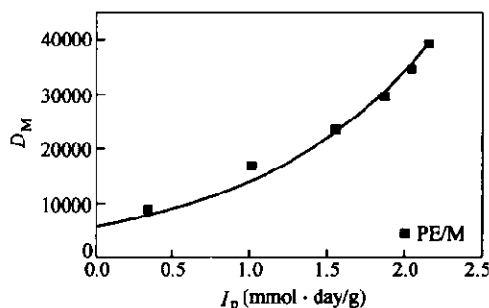


Fig. 7 D_M - I_p curves of PE/M

体系中呈现不同作用形式,从而使体系表现出不同的降解模式.高活性降解剂使得体系内 PE 分子量在降解初期猛烈降低,而如果其稳定性较低的话,则会使体系的降解期较短,后期降解速度缓慢;低活性降解剂的有效促降解时间较长,但降解

效率不佳.因此,在今后的工作中,应注重合成或选用有降解高活性但在 PE 体系内稳定性也较好的降解剂,或者在不同金属化合物降解剂中进行复配,以得到合适的降解体系.

REFERENCES

- 1 Gugumus F. Polymer Degradation and Stability, 1998, 62: 235~243
- 2 Gugumus F. Polymer Degradation and Stability, 1998, 62: 245~257
- 3 Gugumus F. Polymer Degradation and Stability, 1998, 62: 403~406
- 4 Cartledge G H. Journal of American Chemistry Society, 1951, 44: 16~4423
- 5 Chen Yunbo (陈云宝), Zhu Xiaoling (朱晓蓉). Chemical Agent (化学试剂), 1985, 7(2): 106~110
- 6 Zheng Changren (郑昌仁). Polymer Molecular Weight and Distribution (高分子分子量与分子量分布). Beijing: Chemistry Industry Press, 1986. 358~365
- 7 Tang Fupei (唐福培), Su Yishu (苏亦姝), He Mingyi (何明仪). Aging and Application (老化与应用), 1982, 42(4): 1~10

DEGRADING BEHAVIOR OF POLYETHYLENE/METALLIC ORGANIC COMPOUNDS AT 70℃

YU Jiugao, CHEN Songzhe

(*Sciences School of Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract Metallic organic compounds of iron, stannum and manganese were introduced into lowdensity polyethylene as catalysts of degradation at low temperatures. The mechanical properties, viscosity-average molecular weight of polyethylene and the hydroperoxide concentration in the matrix were measured. It was shown that at 70℃ the adopted additives can catalyze the degradation of polyethylene efficiently. After 60 day's aging, most of the samples became very fragile, and their molecular weight decreased in large scales. The relationship between molecular weight and hydroperoxide concentration, as well as the mode of the degrading behavior of the prepared matrixes, was also discussed.

Key words Polyethylene, Thermal degradation, Multi-valence metallic organic compound, Hydroperoxide