

高密度聚乙烯氧化的化学发光的研究*

罗祖波 许乃瑜 李育琴 沈允贞

(化学工业部合成材料老化研究所)

许多高聚物氧化过程会伴随化学发光^[1]。研究表明^[2-4]，光发射主要是由氢过氧化物的分解和烷基过氧基的结合所产生的。高密度聚乙烯的氧化按游离基链式反应机理进行，氢过氧化物的积聚和分解，烷基过氧基的结合，是游离基链式反应的重要历程，因此，化学发光方法提供了研究高密度聚乙烯氧化的一种新手段。

本文用化学发光方法研究成型加工过程的轻微氧化、添加抗氧剂、热氧化及光氧化对高密度聚乙烯化学发光的影响，藉此判断材料的氧化程度，评价抗氧剂的相对效能，以及估算抗氧剂在氧化过程的相对消耗。

实 验 部 分

样品制备

采用广州塑料厂生产的平均分子量为 7.8 万的高密度聚乙烯粉料树脂，经模压(试样 I)或经辊炼、造粒，然后模压(试样 II)成 0.2 毫米左右的薄片。抗氧剂用溶剂法掺入。抗氧剂用量以树脂为 100 份的重量份含量。

老化试验

(1) 大气曝露-广州地区大气曝露，朝南、纬度角；(2) 人工光氧化-BIZ 型紫外灯管辐照；(3) 热氧化-热老化试验箱，120℃。

测量方法及装置

化学发光测量仪为本所自装。装置构造与文献[5]所介绍的类似。为使试样均匀受热，热载体为管式铝锭加热器。光电倍增管为 1P21，工作电压为 1000 伏，干冰冷却时，暗电流小于 1×10^{-11} 安培，每一相对单位相当于电路的负载电阻上流过的光电流为 1.2×10^{-11} 安培。通氧量均采用 200 毫升/分。

热分析是用日本理学电机株式会社 TG-DSC 标准型热分析仪。

吸氧量测量是采用恒压下测量吸氧体积的容量法。

红外光谱-Perkin-Elmer 577 型光栅分光光度计。

结 果 与 讨 论

测定纯氧介质中的吸氧诱导期和测量氧化放热及热失重的方法，是研究高密度聚乙烯氧化的传统方法之一。从图 1 看到在 180℃ 下，高密度聚乙烯(II)的吸氧诱导期为 27

* 1981 年 10 月 26 日收到。

分钟；在吸氧诱导期内，化学发光强度经历了一个一开始就增大的 I_0 峰值过程，对应于开始吸氧，化学发光强度开始第二次增大，一段时间后出现比 I_0 大得多的峰值 I_{max} 。图 2 表明 170℃ 附近，开始增重和氧化放热，在 70℃ 附近观测到化学发光，140℃ 左右，化学发光强度迅速增大。

由上可见，化学发光方法和吸氧、热分析方法一样是研究高密度聚乙烯氧化的有效手段，在氧化的早期阶段，化学发光方法具有较高的灵敏度。

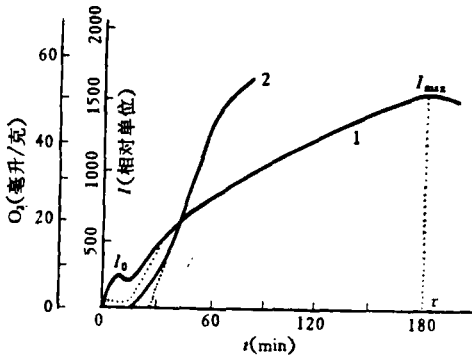


图 1 高密度聚乙烯化学发光 (1、1') 吸氧 (2) 动力学曲线 180℃, 1, 2 为试样 II; 1' 为试样 I

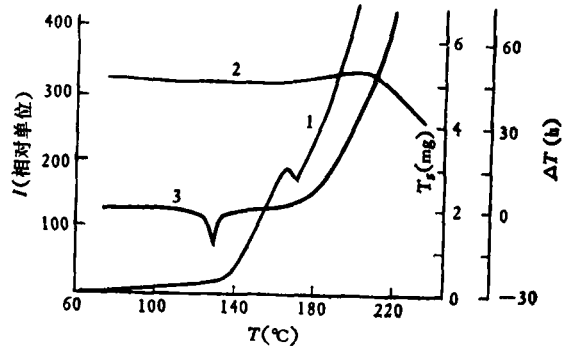


图 2 高密度聚乙烯 (II)、化学发光 (1) 热重 (2) 差热分析 (3) 曲线 (1) 升温速度为 2℃/分; (2)、(3) 的升温速率为 2.5℃/分; 通氧量 30 毫升/分。

加工热历程的影响 试样 I 和 II 的差异，仅在于试样 II 在 125℃ 下辊炼了 5 分钟，从图 1 曲线 1、1' 看到，加工热历程中轻微氧化的差异，从 I_0 峰值过程得到反映，如用粉样树脂模压的试样 I I_0 强度为 30 个相对单位；经辊炼、造粒然后模压的试样 II， I_0 强度增大到 300 个相对单位，相差达 10 倍之多，表明化学发光的 I_0 峰值过程与试样的加工历程或氧化历史有关。

抗氧化剂的影响 为阻缓高密度聚乙烯的氧化降解，添加抗氧化剂是一种普遍采用而行之有效的办法。从图 3 看到，对于酚类抗氧化剂，随抗氧化剂释电子基团(特丁基，基甲等)的增多和提供更多的氢原子，抗氧化效能增大，在化学发光测量中，表现为 I_0 强度减小，出现第二个峰值 I_{max} 所需要的时间 τ 增长，这是由于抗氧化剂抑制氧化的同时，也抑制了化学发光。硫代二丙酸二月桂酯为氢过氧化物分解剂，单独使用时几乎没有什么抗氧化效果；4, 4'-硫代双-

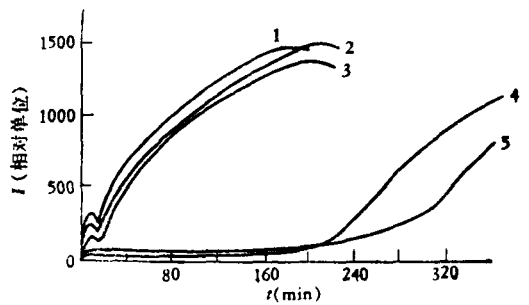


图 3 添加不同抗氧化剂后高密度聚乙烯化学发光动力学曲线 (180℃)

1, 未添加任何抗氧化剂; 2, DCLP 硫代二丙酸二月桂酯; 3, 264(BHT), 2, 6-二特丁基-4-甲基苯酚; 4, 3,3',4,4'-硫代双(6-特丁基-3-甲基苯酚); 5, 1010, 四[β-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

(6-特丁基-3-甲基苯酚)具有多种官能团，兼具游离基抑制剂和氢过氧化物分解剂的双重作用，对化学发光的抑制作用也较为显著。

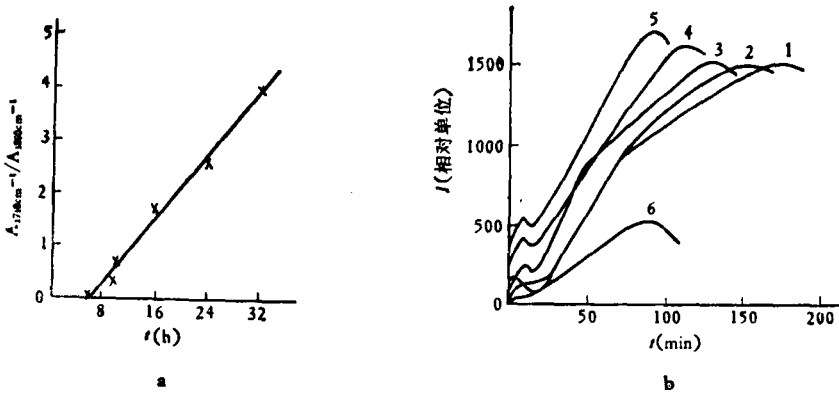


图 4 (a) 为高密度聚乙烯羰基指数随热氧化时间变化 (b) 为经不同时间热氧化后高密度聚乙烯化学发光强度与时间关系(180℃)

1, 未经热氧化试验; 2, 热氧化 6.5 小时; 3, 热氧化 8.5 小时;
4, 热氧化 10 小时; 5, 热氧化 16 小时; 6, 热氧化 24 小时

热氧化 试样 I 在热老化箱中热氧化不同时间, 然后分别用红外光谱测定羰基指数的变化和化学发光的变化(如图 4a、b)。直到热氧化 6.5 小时, 羰基指数依然为零, 此后, 随热氧化时间的增加才线性增大; 化学发光测量表明, 随热氧化时间增加, I_0 强度随之增大, 出现第二个峰值 I_{\max} 所需要的时间缩短; 热氧化 24 小时, 试样碎裂, I_0 强度则下降。由此看到, 在氧化的早期阶段, 羰基指数相当小, 化学发光却有较大的变化。

添加剂 1010 (0.1) 的高密度聚乙烯试样进行不同时间热氧化, 然后测定其化学发光的变化, 将测得的 I_0 及出现第二个峰值所需要的时间 τ , 分别代入估算抗氧剂相对效能的公式^[6] 得知, 热氧化 100 小时, 抗氧剂消耗了 41%, 热氧化 300 个小时, 消耗了 81%。

光氧化 将人工光氧化不同时间的试样 I, 在等速升温下测定化学发光强度与温度关系, 如图 5。发现随人工光氧化时间的增加, 开始发光的温度移向低温, 如未经人工氧化的试样, 100℃ 左右观测到化学发光, 人工光氧化 20 小时, 在 52℃ 左右则观测到化学发光。

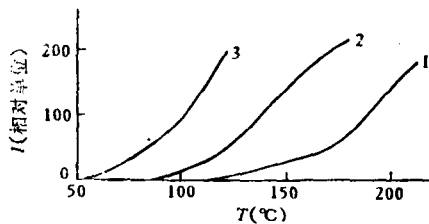


图 5 经人工光老化不同时间高密度聚乙烯 I 化学发光强度与温度关系
升温速率 2℃/min; 1, 未经人工老化试验; 2, 人工光氧化 5.5 小时;
3, 人工光氧化 20 小时

试样经不同时间大气曝露后, 测定化学发光强度随时间关系的变化表明, 出现与热氧化时一样的规律。对于添加抗氧剂的试样却发现一种奇特现象, 即未经大气曝露试样, 由于抗氧剂对化学发光的抑制作用, 具有小的 I_0 强度和长的 τ 时间, 经大约 15 天大气曝

露, 发现 I_0 强度显著增大, τ 时间大大缩短。由于这方面的工作较复杂, 有待进一步研究。

致谢 热分析、吸氧和红外光谱的分析工作, 分别由本所热分析、吸氧和红外光谱组测定, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Ashby, G. E., *J. Polym. Sci.*, **153**, 99(1961).
- [2] Reich, L. and Stivala, S. S., *Die Makromol. Chem.*, **103**, 74(1967).
- [3] Шляпнотх, В. Я., Карпухин, О. Н., Постиков, Л. М., Захаров, И. В., Вичутинский, А. А., Цепалов, В. Ф., Хемиллюминесцентные Методы Исследования Медленных Хемических Процессов, Изд-во Наука (1967).
- [4] Ranby, B. and Rabek, J. F., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, London, 115(1975).
- [5] Matisova-Rychla, L., Ambrovic, P., Kulickova, N. and Rychly, J., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **57**, 181(1976).

CHEMILUMINESCENCE STUDY OF THE OXIDATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Luo Zubo, Xu Naiyu, Li Yuqin and Shen Yunzhen

(Guangzhou Research Institute of Synthetic Material Aging Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

The chemiluminescence from the high density polyethylene was studied. The effects of thermal history in processing, Addition of antioxidant, thermooxidation and photooxidation on chemiluminescence were discussed.