

聚乙烯薄膜在大气曝露初期熔体流动行为变化的研究*

陈忠汉 张秀华 宋玉春

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

比较了聚乙烯薄膜在大气曝露过程中若干主要结构性能的变化,观察到聚合物在短时间曝露中所发生的化学反应,可用 MFI 测定法和微量羰基分析法灵敏地检测和跟踪。

考察了聚乙烯薄膜在曝露早期所发生的 MFI 变化的规律,证明这些变化主要来自早期光氧化,并可由现代光化学反应的知识得到解释。

断定,聚乙烯薄膜在大气曝露早期 MFI 变化的实质并非直接反映聚合物已产生的结构变化,而是由于早期光化学反应所产生的微量活性产物促进了聚合物在 MFI 测定时的交联反应的结果。

聚合物曝露于太阳光下所观察到的结构与性能的变化,往往存在着一长短不等的诱导期。然而,这种所谓诱导期并不说明聚合物内没有氧化反应发生^[1,2],而是限于大多数用来跟踪大气老化的方法尚不够灵敏^[2,3]。因此,近年来致力于寻找灵敏而方便的检测技术,就成为聚合物光化学研究方面的追求目标之一^[4-6]。

我们在上一文^[4]中曾证明,利用 DNPH-UV 法以监测聚乙烯薄膜在大气曝露过程中的羰基生成,较之目前文献较普遍采用的红外光谱法^[1,5,6],可以在早得多的时间内预测聚合物的相对稳定性。本文参照关于聚烯烃热加工稳定性可用简单而方便的熔体流动指数(MFI)法作表征的报道^[7,8],初步考察了聚乙烯薄膜在大气曝露初期的 MFI 变化,并与 DNPH-UV 法测定结果对比,发现两者关系规律良好。通过进一步的研究表明,利用 MFI 法在一定条件下也可揭示聚合物在大气曝露初期确有光化学反应发生。其值的变化规律可用现有聚合物光氧老化的知识得到解释。

实 验 部 分

聚乙烯薄膜:原料树脂为北京燕山石油化工总厂前进化工厂生产的 F-702,在未加任何助剂下吹塑成不同厚度的薄膜,吹塑前后样品的 MFI (190℃)值分别为 5.5 和 5.8 克/10 分。

* 1981 年 9 月 25 日收到。

户外曝露实验：薄膜均裁成 6×15 厘米，厚度除特别说明外，一般控制在 0.12 ± 0.02 毫米内。裁选好的样品固定在不背板的木制框架上，置于本所大楼楼顶平台上曝露。样品面朝南，曝露角为地区纬度角，然后定期取样，经溶剂浸泡、洗涤、晾干后供测试用。

MFI 测定：采用吉林大学机械厂生产的 XRZ-400 型熔融指数测定仪，负荷 2.16 公斤，毛细管孔径 2.095 毫米，在指定温度下测试平行误差一般不超过 $\pm 5\%$ 。

其它测试：抗张强度和伸长率测定采用国产自动记录小型电子拉力机，拉伸速度固定为 100 毫米/分，结果以相对保留百分率表示。红外光谱和紫外光谱分别用 Perkin-Elmer 599 型和岛津双光束 UV-200 型分光光度计记录。

吸光度按基线法确定。红外羰基测定结果以羰基指数即 A_{1720}/A_{2010} 吸光度比值表示，微量羰基测定中的苯肼反应详见文献 [4]。

结 果 与 讨 论

1. 聚乙烯薄膜在大气曝露过程中若干结构性能变化的比较 图 1 表明，薄膜的红外羰基指数、伸长率和抗张强度发生稍为明显变化的时间最早也要在 50 天以后，而图 2 则显示，不管是用 DNPH-UV 法或 MFI 法，测定结果均在 5—10 天内发生十分明显的变化。

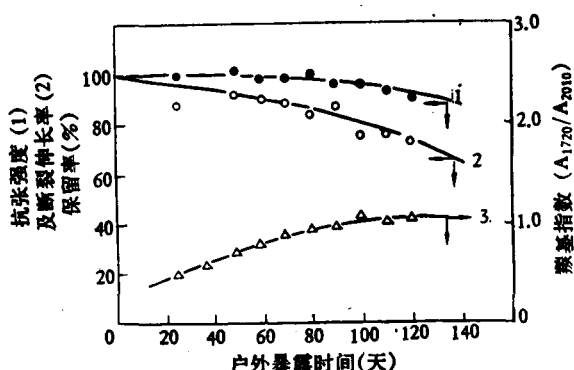


图 1 聚乙烯薄膜在户外曝露过程中的结构与性能变化

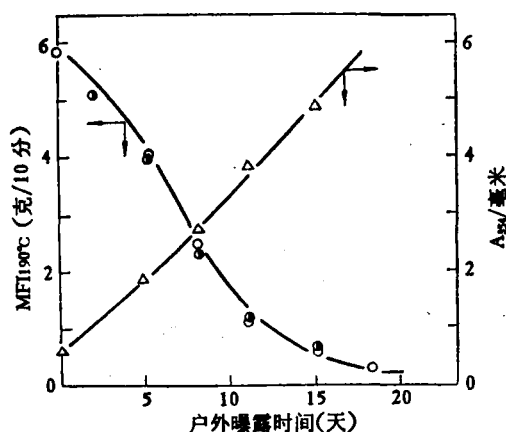


图 2 聚乙烯薄膜在户外曝露过程中的结构与性能变化

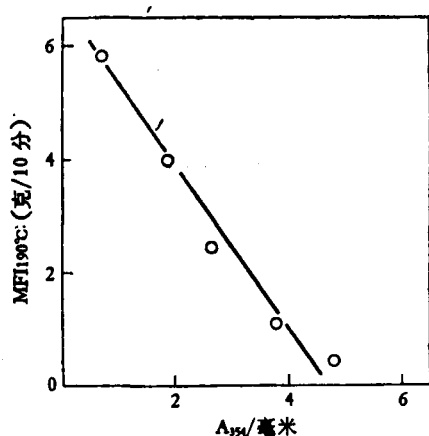


图 3 聚乙烯薄膜在户外曝露初期 MFI 与微量羰基变化的关系

若将图 2 中两种测试的相应数据彼此联系起来则得图 3, 即 MFI 值的下降与样品中微量羰基的累积成比例, 说明两者均揭示了聚合物在极短的光照时间内确有光化学反应发生。然而, 样品的 MFI 值在极短曝露时间内不断下降这一事实并不说明聚合物已有明显“交联”产生, 因为按照我们的初步观测, 利用网笼法将曝露样品在 135°C 十氢萘中抽提的结果, 与未曝露样品对比并无明显差别。同样, 从图 2 看, 尽管薄膜在曝露的头 10 天内 MFI 值已发生急剧下降, 而图 1 的抗张强度和伸长率在相应时间内却看不到有变化, 这两者的关系与聚乙烯在热加工中随 MFI 值的下降 (及凝胶量的增加) 而相应引起抗张强度和伸长率的增加^[9], 以及商品聚乙烯的应力应变性质依赖于其起始 MFI 值^[10]等并无共同之处。显然, 所有这些均要求对样品在曝露初期 MFI 值发生变化的实质及规律进行更深入的考察。

2. 薄膜厚度及曝露季节对聚合物 MFI 变化的影响 聚烯烃因光化学反应而引起的结构与性能变化, 其特点之一是观测结果可因样品的表面积对体积之比不同而异^[1,4,9]。为考察光氧化的这种特性是否也出现于聚乙烯薄膜在大气曝露初期的 MFI 变化中, 我们对在相同条件下制备并经严格挑选的不同厚度样品进行了曝露对比, 结果如图 4 所示。由图说明, 薄膜 MFI 随曝露时间而下降遵从于指数规律, 下降速率依薄膜厚度的减少而依次增大。如按图示由每一直线求得的斜率, 并依其大小顺序排列以计算其比值, 则它们之间的关系与四种薄膜厚度之间的比值十分接近, 说明薄膜 MFI 值的变化有规律地反映了光化学反应的表面性质。

此外, 我们还从聚合物的光氧化速度明显地依赖于光照强度及其能量分布等出发^[1,5,11], 对同一厚度的聚乙烯薄膜利用不同的户外投试季节以进行 MFI 变化的考察, 结果如图 5 所示。由图说明, 投试开始时间为三月份样品其 MFI 变化速率较之七月份的要慢得多, 即在地面太阳光的辐照强度较弱和日照量较少的季节, 样品 MFI 的下降速率也较慢。

上述结果充分说明, 聚乙烯薄膜在大气曝露初期 MFI 的变化规律, 符合于已有的光化学反应所观察到的结果, 但其实质究竟是说明在大气曝露条件下样品业已发生了某种分子结构的变化, 抑或是由于生成了微量活性产物从而促进了样品在 MFI 测定中产生热“交联”的结果, 还需进一步证明。

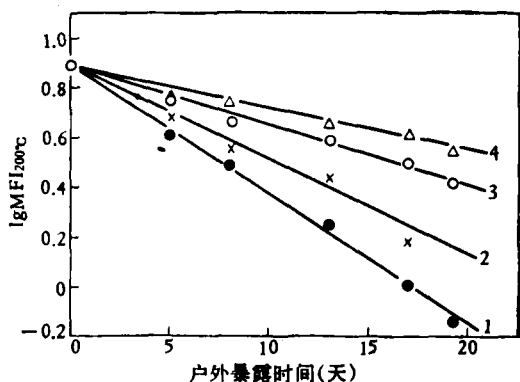


图 4 聚乙烯薄膜在户外曝露中 MFI 变化的厚度效应
薄膜厚度: 1, 0.055—0.065mm; 2, 0.095—0.105mm;
3, 0.145—0.155mm; 4, 0.205—0.215mm。

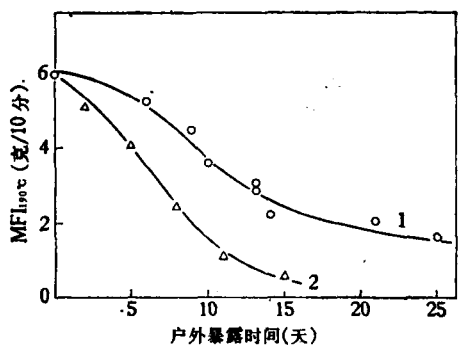


图 5 聚乙烯薄膜在户外曝露中 MFI 变化的季节效应

1, 起始曝露时间 1980 年 3 月 18 日;
2, 起始曝露时间 1980 年 7 月 3 日。

3. 初始及轻度光辐照薄膜 MFI 值的温度及助剂效应 为考察上述聚乙烯薄膜在大气曝露初期 MFI 变化所反映的实质,我们对图 5 中所示两组实验的每一个样品均分别在 170—230℃ 下进行 MFI 值的测定,以比较每一曝露样品 MFI 值的温度效应,其中一组所得的结果如图 6 和图 7 所示(另一组也得到与此完全相同的规律)。图 6 的结果说明,在

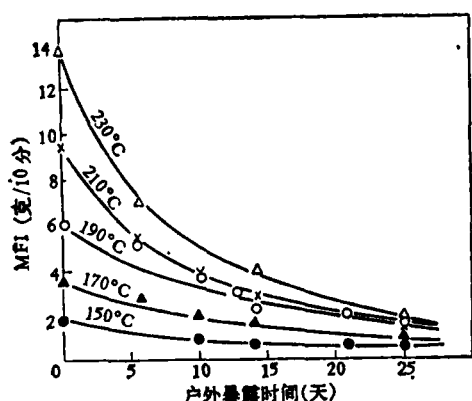


图 6 聚乙烯薄膜在户外曝露中 MFI 变化的温度效应

每一测试温度下,薄膜 MFI 值均随曝露时间延长而下降,但下降的速率依测试温度的提高而增大,这意味着提高测试温度并不单纯改变曝露样品的本体粘滞流动,而且还改变样品在高温下的反应。如果把这些结果按 $\lg MFI$ 对 $1/T$ 作图即得图 7。为比较起见,图 7 中还列出了两种未曝露聚乙烯样品(MFI 较大的 F_{702} 和较小的 F_{213})的 MFI 值温度依赖性,它们在图中显示为一对彼此平行的直线(直线 1 和 6),符合于聚合物流动活化能基本上与分子量无关的一般规律,但对于经不同时间曝露的样品(折线 2—5),则在 180℃ 以前呈现一组近乎直线 1 和

6 之间的平行直线,而在约 190—215℃ 区间出现一“平台”,它至少说明在这一温区内,样品发生热“交联”反应程度随温度提高而增加,从而抵销了流动性的增大所致。为确证起

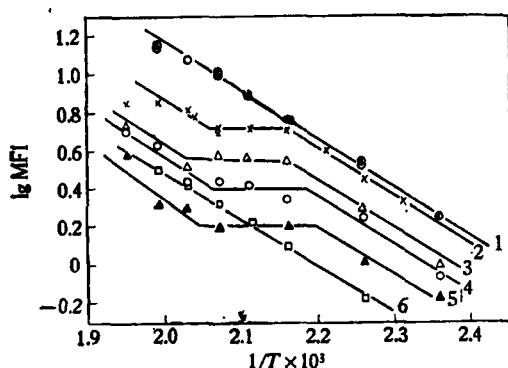


图 7 聚乙烯薄膜在户外曝露中 MFI 变化温度效应的 $\lg MFI$ 对 $1/T$ 关系

1, F_{702} 未曝露; 2, F_{702} 户外曝露 6 天; 3, F_{702} 户外曝露 10 天; 4, F_{702} 户外曝露 14 天; 5, F_{702} 户外曝露 25 天; 6, F_{213} 未曝露

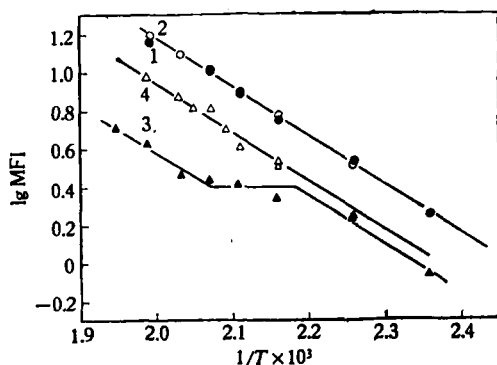


图 8 抗氧化剂对轻度光氧化聚乙烯薄膜 MFI 变化温度效应的影响

1, 未曝露薄膜, 无抗氧化剂; 2, 未曝露薄膜, 有抗氧化剂; 3, 曝露 14 天薄膜, 无抗氧化剂; 4, 曝露 14 天薄膜, 有抗氧化剂

见,我们对其中的一个曝露样品与未曝露的对比样品一起,在 MFI 测定前通过溶剂法引入业已知道具有游离基终止作用的助剂——分别采用抗氧化剂 N, N'-二苯基对苯二胺和光稳定剂 1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啉衍生物,以比较在有和没有助剂时 MFI 温度效应的差别,结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,对未曝露的样品,引入助剂与否对结果并无明显影响,但对于经曝露过的样品,则引入助剂的结果消除了“平台”的出现,从而在试验温度范围内呈现线性,且与未曝露样品的直线平行,说明曝露样品中确实含有因光化学反应

而产生的某些活性产物。其在 MFI 测定中起促进热“交联”反应作用,而引入游离基终止剂则抑制了这种反应。显然,所指活性产物的类型和性质,特别是在这种轻度光照条件下敏化聚合物光氧化的原因还有待于进一步探索。

参 考 文 献

- [1] Hawkins, W. L., "Polymer Stabilization", Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [2] Grattan, D. W., Carlsson, D. J. and Wiles, D.M., *Chem. Ind.*, 7, 228 (1978).
- [3] Menzek, T. L. and Mayo, F. R., *ACS-Polymer Preper.*, 19(1), 679 (1978).
- [4] 陈忠汉、宋玉春等, 老化通讯, 1980(3), 10.
- [5] McKellar, J. F. and Allen, N. S., "Photochemistry of Man-made Polymers", Applied Science Publishers LTD, London, 1979.
- [6] Ranby, B., et al., "Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", John Wiley and Sons Inc., New York, 1975.
- [7] Chakraborty, K. B. and Scott, G., *Eur. Polym. J.*, 13(9), 731 (1977).
- [8] Scott, G., "Developments in Polymer Stabilization", Applied Science Publishers, LTD, London, 1979.
- [9] Sadrmohaghegh, C. and Scott, G., *Eur. Polym. J.*, 16, 1037 (1980).
- [10] 北京燕山石油化工总厂前进化工厂, 未发表资料.
- [11] Metigue, F. H. and Blumberg, M., *Appl. Polym. Symp.*, 4, 175 (1967).

THE CHANGES OF MELT FLOW BEHAVIOUR OF PE FILM DURING THE INITIAL STAGE OF WEATHERING

Chen Zhonghan, Zhang Xiuhua and Song Yuchun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The changes in the structure and properties of PE film during the process of weathering were studied. It was observed that the chemical reaction occurring in the polymer during short time exposure to weather could be sensitively detected and monitored by MFI (melt flow index) measurement and trace carbonyl analysis.

It is concluded that the change of MFI in PE film during the initial stage of weathering is not a direct result of changes in polymer structure or rather a reflection of cross-linking in the polymer taking place during MFI measurement, which is enhanced by the trace active species produced in the early photochemical reaction.