

·研究简报·

含羧酸共生稀土光敏剂的低密度 聚乙烯膜紫外光氧化降解*

林宜超

(福建省测试技术研究所 福州 350003)

近年来,许多作者先后研究并开发出含硬脂酸铈(CeSt_3)光敏剂的可控光降解低密度聚乙烯(LDPE)^[1,2]、高密度聚乙烯^[3]、聚丙烯^[4]、聚苯乙烯^[5]等薄膜或制成品,指出金红石二氧化钛会延缓含 CeSt_3 的LDPE膜紫外(UV)光氧化降解速度^[6].但均未考察过含羧酸共生稀土 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})(\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3)$ 或 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})(\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3)/$ 芳酮(AK)复合光敏剂的LDPE膜UV光氧化降解.本工作用红外光谱法测定了一系列含 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 或/与AK复合光敏剂的LDPE膜UV光氧化羰基指数(CI),探讨了其UV光氧化速率变化的规律.

1 材料

所用氧化共生稀土含氧化镧 38.24%、氧化铈 56.02%、氧化镨 4.55% 及其它 1.19%,为工业品.所用盐酸、辛酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钠、二苯甲酮(DPK)和米蚩酮(四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮)(MK)等均为化学试剂,未经进一步纯化.本研究所用 2F7B 型 LDPE 和 GSRN7042 型线性 LDPE(LLDPE)均为市售产品.

2 制备 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$

按文献[7]方法,分别由辛酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钠与氯化共生稀土(通过氧化共生稀土与盐酸反应制成)反应制得辛酸共生稀土、月桂酸共生稀土和硬脂酸共生稀土.

3 制 LDPE 膜

分别将上述 3 种 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 、或及 AK 与分散剂、LDPE 一起在 GH50 高速捏合机和 SJ65 单螺杆挤出机里制成各种含 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 或/与 AK 复合光敏剂的母粒.再将制成的各种母粒与 LDPE、LLDPE 一起在 $\Phi 65$ 吹塑成型机里吹制成含各种 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 或/与 AK 复合光敏剂的 LDPE 膜,膜厚 50~80 μm .

4 光照

所有 LDPE 膜试样均在高压汞灯(450W $\times$ 4)箱内进行 UV 光照,膜灯距离 40 cm,箱内温度 $55 \pm 3^\circ\text{C}$.

5 表征

用日本岛津 ICPQ-100 型等离子体发射光谱仪测定羧酸共生稀土纯品中的 La、Ce、Pr

* 1995-08-07 收稿;1996-11-30 修稿

稀土元素含量,再用美国 PE 公司 240C 型元素分析仪测其 C、H 元素含量.结果确认,辛酸共生稀土、月桂酸共生稀土和硬脂酸共生稀土的化学式近似于 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})(\text{OOC}\text{C}_7\text{H}_{15})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Oct}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})(\text{OOC}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Lau}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})(\text{OOC}\text{C}_{17}\text{H}_{35})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{St}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),见表 1 所示.

Table 1 The elemental analyses of $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$

Sample number	Photosensitizer	RE(La + Ce + Pr) (%)		C (%)		H (%)	
		Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
1	$\text{REOct}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23.11	23.08(14.52 + 7.73 + 0.83)	47.60	47.64	8.16	8.23
2	$\text{RELau}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18.09	18.03(10.97 + 6.47 + 0.59)	55.87	55.93	9.52	9.68
3	$\text{RESt}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.64	13.61(9.17 + 3.98 + 0.46)	63.19	63.25	10.71	10.82

用美国 PE 公司 983G 红外分光光度计绘出各种 LDPE 膜试样在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域的红外光谱,用基线法计算所有 LDPE 膜试样的羰基指数(A_{1710}/A_{2020}).使用乌氏粘度计按 GB1841 规定测量各种 LDPE 膜试样在 135°C 十氢萘中的特性粘数 $[\eta](\text{ml/g})$,按公式^[8] $[\eta] = 46 \times 10^{-3} \times M_\eta^{0.73}$ 计算其粘均分子量 M_η .

6 含 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 的 LDPE 膜 UV 光氧化

一般认为,用 CI 作指标可评价含 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 的 LDPE 膜 UV 光氧化降解^[2,3],其 CI 大于 6 时进入衰变期^[9],其 CI 大于 45 时进入脆变期.

图 1 表明,不含 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 的 LDPE 膜,在 UV 光照 7.5 d 后其 CI 大于 6 并进入衰变期,UV 光照 14 d 后其 CI 仅平缓增至 12 左右,并仍处在衰变期.而含 0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Oct}_3$ 、或 0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Lau}_3$ 、或 0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{St}_3$ 的 LDPE 膜,经 UV 光照 5.5 d、或 2.5 d、或 4 d 后其 CI 都大于 6 并进入衰变期,并且经 UV 光照 12 d、或 7.2 d、或 10.5 d 后其 CI 都大于 45 并进入脆变期.结果表明,含 0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 的 LDPE 膜 UV 光氧化速率随其 UV 光照时间的增加而增大,但 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 对 LDPE 膜 UV 光氧化降解的光敏活性依次递减如下: $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Lau}_3 > \text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{St}_3 > \text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Oct}_3$.

图 2 表明,经 UV 光照(见图 1)后再贮存 630 d,不含 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 的 LDPE 膜,其贮存前后的氧化速率几乎没有变化,说明不含 $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 的 LDPE 膜在贮存过程不再继续贮存氧化降解(见图 1a 和图 2a).然而,含 0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Oct}_3$ 、或 0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Lau}_3$ 、或 0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{St}_3$ 的 LDPE 膜,原来 UV 光照 8 d 后其 CI 为 18、或 56、或 27(见图 1b、c、d),经继续贮存 630 d 后其 CI 增至 48、或 101、或 59(见图 2b、c、d),都进入脆变期.可见,0.3 wt% $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ 对已 UV 光照过的 LDPE 膜贮存氧化降解的敏化活性仍依次递减如下: $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Lau}_3 > \text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{St}_3 > \text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Oct}_3$.

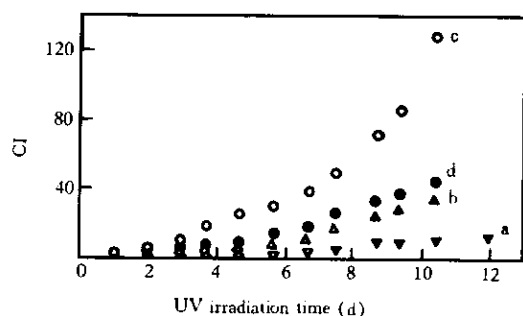


Fig. 1 Effects of 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ on the rates of UV photooxidation of LDPE films

- a) Control (no RE(La + Ce + Pr)Car₃)
 b) RE(La + Ce + Pr)Oct₃
 c) RE(La + Ce + Pr)Lau₃
 d) RE(La + Ce + Pr)St₃

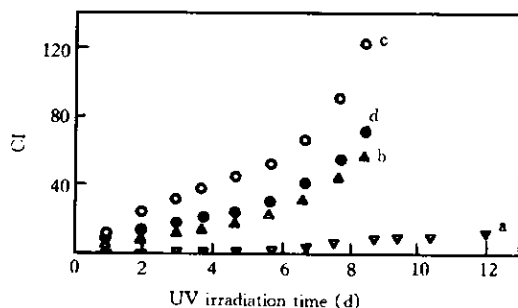


Fig. 2 Effects of 630 days store on the stored oxidation of LDPE films containing 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ after UV irradiation

a, b, c, d-See Fig. 1

7 含 RE(La + Ce + Pr)Car₃ 与 AK 的 LDPE 膜 UV 光氧化

图 3 表明,在含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ 的 LDPE 膜中加入 0.1 wt% DPK 后,在 UV 光照的开始阶段其 CI 略有上升,经 UV 光照 7.5 d 后其光氧化速率都明显下降(见图 3b、c、d 和图 1b、c、d).例如,UV 光照 10 d 时,含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Oct₃、或 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Lau₃、或 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)St₃ 的 LDPE 膜 CI 为 31、或 107、或 41(见图 1b、c、d),在其中加入 0.1 wt% DPK 后其 CI 减至 27、或 69、或 34(见图 3b、c、d).然而,在含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)St₃ 的 LDPE 膜中加入 0.1 wt% MK 后,经 UV 光照 10 d 后其 CI 从原来的 41 增至 53,其光氧化速率明显上升(见图 3e 和图 1d).可见 RE(La + Ce + Pr)Car₃ 与 AK 复合光敏剂对 LDPE 膜的 UV 光氧化降解的光敏活性依次递减如下:RE(La + Ce + Pr)Lau₃ + DPK > RE(La + Ce + Pr)St₃ + MK > RE(La + Ce + Pr)St₃ + DPK > RE(La + Ce + Pr)Oct₃ + DPK.

图 4 表明,含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ 和 0.1 wt% AK 的 LDPE 膜,经 UV 光照后(见图 3)再贮存 630 d,继续贮存氧化降解,其中含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Lau₃ 和 0.1 wt% DPK 的 LDPE 膜,以及含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Oct₃ 和 0.1 wt% MK 的 LDPE 膜,具有较快的贮存氧化速率(见图 4c、e),并相似于含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ 的 LDPE 膜贮存氧化速率曲线(见图 2b、c、d).例如,UV 光照 8 d 时,含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Oct₃、或 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Lau₃、或 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)St₃ 与 0.1 wt% DPK 的 LDPE 膜、或及含 0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)St₃ 与 0.1 wt% MK 的 LDPE 膜 CI 为 18、或 53、或 23、或及 35(见图 3b、c、d、e),在贮存过程继续氧化降解,其 CI 增至 26、或 77、或 32、或及 52(见图 4b、c、d、e).显然,0.3 wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ 与 0.1 wt% AK 复合光敏剂对已 UV 光照过的 LDPE 膜贮存氧化降解的敏化活性依次递减如下:RE(La + Ce + Pr)Lau₃ + DPK > RE(La + Ce + Pr)St₃ + MK > RE(La + Ce + Pr)St₃ + DPK > RE(La + Ce + Pr)Oct₃ + DPK.

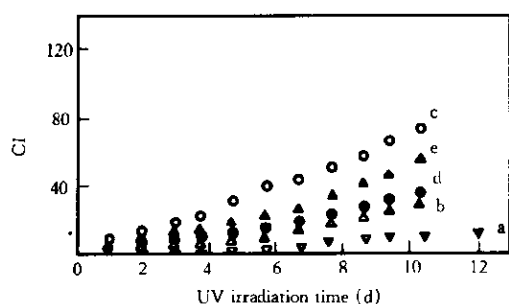


Fig. 3 Effects of 0.3wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ and 0.1wt% AK on the rates of UV photooxidation of LDPE films

- a) Control (no RE(La + Ce + Pr)Car₃ and AK)
- b) RE(La + Ce + Pr)Oct₃ + DPK
- c) RE(La + Ce + Pr)Lau₃ + DPK
- b) RE(La + Ce + Pr)St₃ + DPK
- e) RE(La + Ce + Pr)St₃ + MK

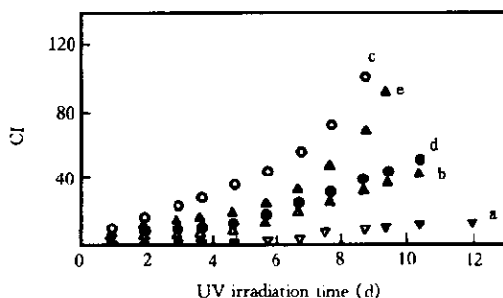


Fig. 4 Effects of 630 days store on the stored oxidation of LDPE films containing 0.3wt% RE(La + Ce + Pr)Car₃ and 0.1wt% AK after UV irradiation

a, b, c, d, e-See Fig. 3

8 含 RE(La + Ce + Pr)Car₃ 或/与 AK 的 LDPE 膜光氧化过程的粘均分子量

一般认为,含光敏剂的 LDPE 膜光氧化过程粘均分子量降至 5000 以下即进入脆变期^[9].图 5 表明,含 RE(La + Ce + Pr)Car₃ 或/与 AK 复合光敏剂的 LDPE 膜,经 UV 光照后其粘均分子量随其 CI 的增加而下降.在 UV 光照前,这些 LDPE 膜 CI 为 0.32,其粘均

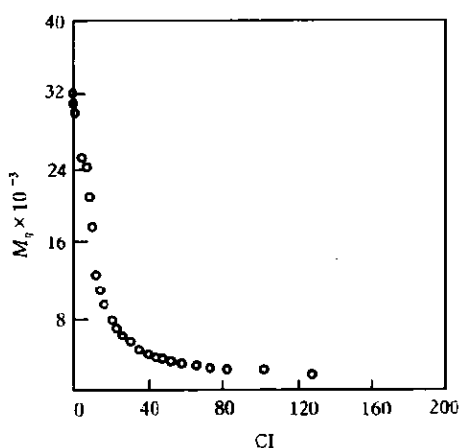


Fig. 5 Effects of RE(La + Ce + Pr)Car₃ with/without AK on viscosity average molecular weights of LDPE films during UV photooxidation

分子量为 3.23×10^4 ; 经 UV 光照至 CI 为 6 时, 其粘均分子量为 2.5×10^4 并进入衰变期; 经 UV 光照至 CI 为 45 时, 其粘均分子量为 3800. 此后 LDPE 膜进入脆变期, 逐渐碎化成小碎片.

REFERENCES

- 1 Harnden R M. US Pat, C08K, 5 096941. 1992-05-17
- 2 Potts J E, Cornell S W, Sracte A M. US Pat, C08J, 4 067836. 1978-01-10
- 3 Scott G. US Pat, C08J, 4 121025. 1978-10-12
- 4 Michaels N. Eur Pat Appl, B65D, 0 301676. 1988-03-31
- 5 Hakoziaki J, Ishikawa Y. Plastic Age, 1990, 36(2): 173~177
- 6 Tailler J. Faming zhuanli Shenqing gongkai Shuomingshu(发明专利申请公开说明书), C08J, 1 080644A, 1994-01-12
- 7 Lin Yichao(林宜超), Liu Yisheng(刘毅生), Zhao Ping(赵平), et al. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu(发明专利申请公开说明书). C08K, 1 094068A, 1994-10-10
- 8 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook. 3rd Edition, Toronto: John Wiley & Sons, Inc, 1989, VII/6
- 9 Chen Zhonghan(陈忠汉), Song Yuchun(宋玉春), Jiang chengde(姜承德), et al. Plastics(塑料), 1987, (1): 24~29

ULTRAVIOLET PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF LDPE FILM CONTAINING INTERGROWTH RARE EARTH CARBOXYLATE PHOTOSENSITIZER

LIN Yichao

(Fujian Institute of Testing Technology, Fuzhou 350003)

Abstract The carbonyl indexes (CI) of low density polyethylen (LDPE) films containing intergrowth rare earth(La + Ce + Pr) carboxylate ($\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$) with/without aromatic ketone (AK) mixing photosensitizers during ultraviolet (UV) photooxidation were determined by infrared spectroscopy. The effects of these photosensitizers on UV photooxidative rates and viscosity average molecular weights of LDPE films are studied by using CI as the index, and their action mechanism are discussed. Results show that $\text{RE}(\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr})\text{Car}_3$ and AK mixing photosensitizers may bring about the accelerated or retarded photooxidative degradation of LDPE films to varying degrees. After both UV irradiation and long stored duration these LDPE films containing above described photosensitizers still continued the stored oxidative degradation to a certain extent.

Key words Intergrowth rare earth carboxylate, Aromatic ketone, Photosensitizer, Photooxidative degradation, Low density polyethylene (LDPE)