

聚乙烯等温氧化过程的化学发光光谱及动力学特性的研究*

罗祖波 陈振球 唐寒 梁兴荣 何俊高

(化工部合成材料老化研究所, 广州, 邮政编码: 510630)

摘 要

聚乙烯等温氧化过程的化学发光动力学曲线呈典型的双“S”形变化。反应一开始就出现的小的发光强度的峰值过程, 与试样的氧化程度有关, 接着出现的发光强度大得多的第二个和第三个峰值过程, 对应于自催化氧化反应。

在480—725nm光谱范围依次观测到聚乙烯化学发光动力学曲线中的第一和第三个峰值过程, 第二个峰值过程仅在330—400nm光谱范围观测到, 在400—480nm光谱范围可观测到所涉及的三个峰值过程。

最后, 讨论了可能的发光机制。

关键词 聚乙烯、化学发光、氧化

高聚物氧化过程的化学发光已有许多研究报告^[1-3]。前期的工作大多仅涉及高聚物氧化过程发光强度变化的观测^[1-3]。近几年来, 为了解释高聚物氧化过程的化学发光现象, 提出了有关发光机制的各自观点, 有的还假设动力学模型推导出动力学关系式, 用来研究高聚物的氧化稳定性^[4-6]。

聚乙烯氧化过程的化学发光研究得很少, 这可能与聚乙烯氧化时的光发射水平低, 需要使用灵敏的测量装置有关^[3-5]。对聚乙烯氧化过程的发光机制的不同见解已提了出来, 但出现了同一化学发光动力学过程用不同发光机制进行解释, 在动力学分析中却又未能加以区分的难题^[6]。

本工作的目的是以聚乙烯为代表, 研究化学发光动力学曲线呈双“S”形变化的发光光谱及动力学特性, 为识别不同发光机制, 区分不同发光机制的动力学过程提供依据。

实 验 部 分

样品制备:

高密度聚乙烯样品分粉末树脂[I]和由粉末树脂模压而成的薄片[II]。粉末树脂由北京助剂二厂提供, 牌号为J-II。用作试样的粉末树脂, 细度小于40目, 每次试验的样品用量为100毫克。将粉末树脂仔细地平铺在 $\phi 20$ 毫米的瓷舟中。薄片试样的模压温度为 $150 \pm 2^\circ\text{C}$, 压力约为13MPa(表压), 预热3分钟, 加压5分钟, 然后水冷至室温。薄片厚度约为0.1毫米, 试样为 $\phi 19$ 毫米的圆片。

* 1991年5月13日收到; 国家自然科学基金资助课题

低密度聚乙烯采用燕山石化公司化工一厂生产的牌号为 112A-1 粒料。试样是用粒料模压而成,模压条件与高密度聚乙烯薄片试样的相同。

测量装置:

化学发光的测量是在 RHF-2 型化学发光分析仪上进行的,该仪器由本所研制。装置内的光电倍增管为 GDB-23 型,灵敏光谱范围为 300nm 到 850nm。为抑制光电倍增管的暗电流,提高信噪比,光电倍增管在 -20°C 左右的低温下工作。试样氧化时发射的光经透镜聚焦在光电倍增管的窗口上,光电倍增管将光转换成光电流,微弱的光电流经静电计放大,然后由电子电位差计自动记录。发光强度用相对单位表示,一个相对单位相当于负载电路上流过 1.2×10^{-12} 安培光电流。

在光电倍增管窗口前放置不同滤光片来观测聚乙烯在不同光谱范围的化学发光动力学曲线。由于聚乙烯氧化时的化学发光非常微弱,经滤光片滤光之后更增添了观测的难度,为此,我们先用玻璃滤光片(用 G 表示)进行观测,然后用金属膜干涉滤光片(用 J 表示)来确定波长范围。所用滤光片的参数列于表 1。

以上实验均进行重复。滤光片在实验前要进行黑暗处理,以除去滤光片的磷光干扰。

红外光谱的测定在 Perkin Elmer Model 1760 \times FTIR 傅里叶转换红外光谱仪上进行。试样在化学发光分析仪的样品室中进行氧化,按预定的时间取出,然后测定试样的红外光谱图。

Tab. 1 Parameter of Filter

Code Number	Maximum Transmittance (%)	Wave at Maximum Transmittance (nm)	Half-Wavelength width (nm)
G-420	42.0	420	30
G-440	61.0	440	60
G-480	10.0	480	70
G-500	10.0	500	50
G-530	23.0	530	20
G-550	43.0	550	20
G-590	24.0	595	20
G-620*	90.0	620	60
G-650*	90.0	660	60
J-333	29.0	337	16
J-375	29.0	374	15
J-436	23.0	434	6.0
J-466	31.0	466	7.5
J-554	39.0	557	7.5
J-656	27.0	657	5.0
J-725	39.0	729	10.0

* -Cut-off filter; G-Glass transmissive filter, supplied by Shanghai Haigon glassworks; J-Metal-interferfilter, VEB Carl Zeiss JENA

结果与讨论

图 1 为 150 到 190 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围,聚乙烯等温氧化过程的化学发光动力学曲线。

从图 1 看到, 聚乙烯等温氧化过程的化学发光动力学曲线是一种典型的双“S”形曲线。为便于叙述起见, 我们按化学发光强度峰值过程出现的时间顺序, 将这些过程分别称之为化学发光强度的第一、第二和第三个峰值过程。反应一开始就出现一个发光强度的小的峰值过程, 接着, 化学发光强度随时间迅速增大, 很快到达第二个峰值, 此后, 发光强度较平缓增大, 一直到达第三个峰值后才随时间减小。像这样的典型的双“S”形动力学曲线, 在我们先前的工作^[3]及 Zlatkevich^[4]已观测到了。Zlatkevich 将聚乙烯氧化过程的化学发光动力学曲线中的两个阶段过程, 分别与氢过氧化物分解的“快”和“慢”过程相联系。

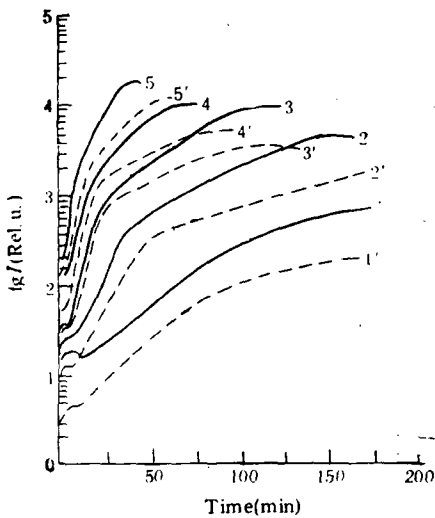


Fig. 1 Chemiluminescence kinetic curves of polyethylene. O_2 .
 — High density polyethylene (II);
 --- Low density polyethylene
 1, 1'-150°C; 2, 2'-160°C; 3, 3'-170°C;
 4, 4'-180°C; 5, 5'-190°C

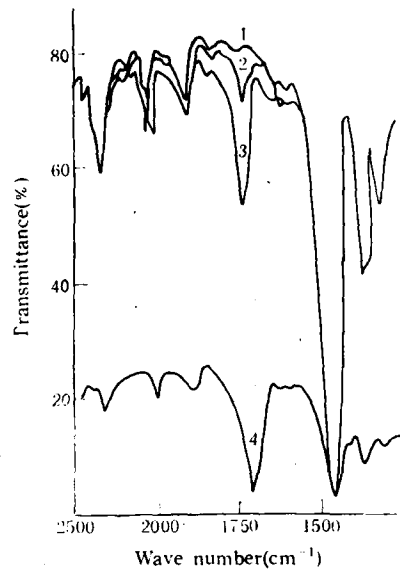


Fig. 2 FTIR spectra of high density polyethylene (II)
 1- Original sample; 2- Preoxidised for 0.5h in O_2 at 170°C; 3, 4- Preoxidised for 1 h and 2 h in O_2 at 170°C

红外光谱的测定表明(图 2), 1720 cm^{-1} 左右处的羰基吸收峰随氧化时间的增加而明显变大, 清楚地表明羰基含量随氧化时间的增加而增加, 氧化 2 小时时, 试样出现脆性, 这时, 试样已严重氧化, 由于背景的干扰, 红外透过率变得很小。试样是在化学发光分析仪的样品室中在观测化学发光的同样条件下进行氧化的, 这表明在这样的条件下, 既观测到化学发光又发现试样产生了氧化(参看图 1 和图 2)。

图 3 给出在氮气气氛下观测到的聚乙烯的化学发光动力学曲线。

在氮气气氛下, 我们仅观测到反应一开始就出现的化学发光动力学曲线中的第一个峰值过程。对于经不同程度氧化的样品, 随氧化程度的加深, 化学发光峰值过程的强度相应增大(参看图 3 曲线 3—5)。对于高密度聚乙烯, 在我们先前的工作中已揭示一开始就出现的化学发光强度的峰值过程与样品的氧化程度有关^[3]。

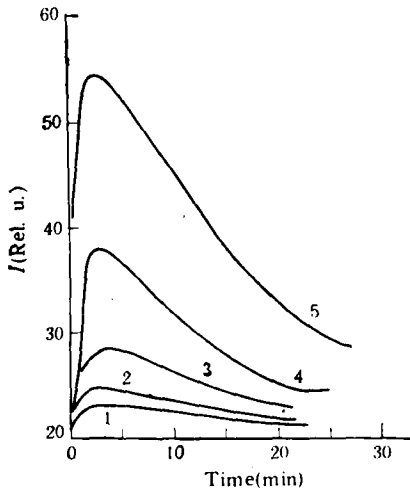


Fig. 3 Chemiluminescence kinetic curves of polyethylene in N_2 at $170^\circ C$.

1-High density polyethylene (I); 2-High density polyethylene (II); 3- Low density polyethylene; 4, 5- Low density polyethylene, preoxidised for 3h in O_2 at $100^\circ C$ and atmosphere aged for 10 days

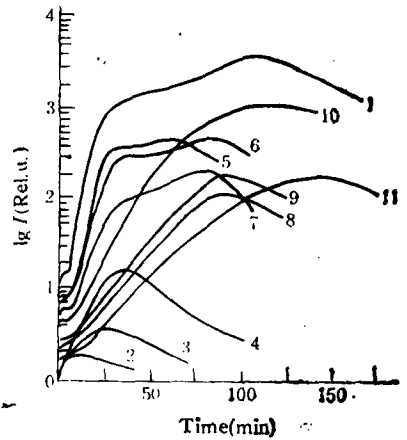


Fig. 4 Chemiluminescence kinetic curves of high density polyethylene (II) from different spectra regions in O_2 at $170^\circ C$

1- No filter; 2- J-333; 3- J-350; 4- J-375; 5- G-420; 6- G-440; 7- G-480; 8- G-500; 9- G-550; 10- G-620; 11- G-650

在通氧条件下,观测到聚乙烯氧化过程的化学发光动力学曲线有三个峰值过程;在氮气气氛下,仅观测到一开始就出现的第一个峰值过程。这表明,聚乙烯化学发光的第二和第三个峰值过程对应于自催化氧化反应。

Chakraborty 等^[9]的研究表明,聚烯烃成型加工过程会产生轻微的氧化,氧化时生成的氢过氧化物成为后来氧化的引发剂。Matisova-Rychla 等^[10]发现,在氮气下观测到的氧化聚丙烯的化学发光强度的最初增大,与样品中的氢过氧化物有关。图 3 表明聚乙烯化学发光强度的最初增大,同样与样品的氧化程度有关,因此,聚乙烯的第一个峰值过程可能也与样品中的氢过氧化物有关。

以上观测到的化学发光,实质上是光电倍增管灵敏光谱范围总的光强度的变化。迄今,已报道的大多数工作仅涉及光电倍增管灵敏光谱范围总的光强度的变化^[1-8]。

为了观测不同光谱范围的聚乙烯的化学发光动力学过程,在光电倍增管窗口前放置不同滤光片。不同滤光片下观测到的高密度聚乙烯的化学发光动力学曲线示于图 4。由于滤光片的透过率和半波长宽度的差异很大,加上光电倍增管的光谱灵敏度的不确定,要得到精细的光谱分布是有困难的,但我们将不同光谱范围观测到的化学发光动力学曲线与未加滤光片时观测到的进行对照,从曲线形状和出现峰值的时间位置来进行分析,将有助于帮助了解发光过程的实质。

从图 4 看到,在 330—400nm 光谱范围,仅观测到化学发光动力学过程的第二个峰值过程,在 480—725nm 光谱范围,观测到化学发光动力学曲线中的第一和第三个峰值过程,在 400—480nm 光谱范围,则可观测到所涉及的三个峰值过程。图 4 还清楚地表明,聚乙烯等温氧化过程的化学发光动力学曲线中的三个峰值过程,分属于 330—480nm 和 400—

725nm 两个光谱范围,其中, 400 到 480nm 为两个光谱范围的重迭部分。

不同光谱范围观测到的低密度聚乙烯的化学发光动力学曲线如图 5 所示。图 5 的结果与图 4 非常类似。

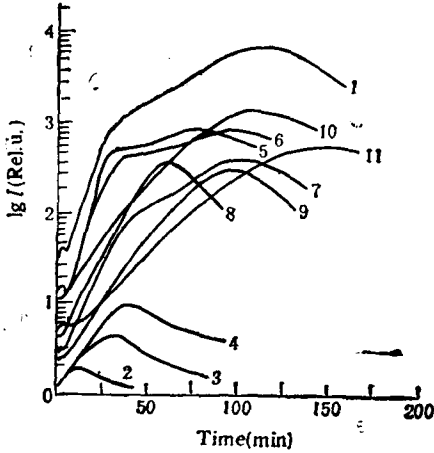


Fig. 5 Chemiluminescence kinetic curves of low density polyethylene from different spectra regions in O_2 at $170^\circ C$

- 1- No filter; 2- J-333; 3- J350; 4- J375;
5- G-420; 6- G-440; 7- G-480; 8- G-500;
9- G-550; 10- G-620; 11- G-650

已经知道,会产生光发射的化学反应满足关系式^[1]

$$h\nu \leq E_a - \Delta H \quad (1)$$

这里的 E_a 为反应活化能, ΔH 为反应热, $h\nu$ 为最短发射波长对应的光子能量。

对于链终止过程两个烷基过氧化自由基的终止反应, $E_a - \Delta H$ 达 420 kJ/mol, 对应的最短发射波长约为 300nm; 对于氢过氧化物的分解反应, $E_a - \Delta H$ 为 315kJ/mol 左右, 对应的最短发射波长为 380nm 左右^[5,7]。根据我们的研究, 聚乙烯等温氧化过程的化学发光动力学曲线中的第二个峰值过程对应的最短发射波长在 330 nm 附近, 与链终止过程两个烷基过氧化自由基的终止反应的最短发射波长极为接近; 第一和第三个峰值过程的最短发射波长大约在 400nm, 与氢过氧化物的

分解反应的最短发射波长基本一致。据此,我们认为,聚乙烯等温氧化过程的化学发光动力学曲线中的第一和第三个峰值过程,可能与氢过氧化物的分解反应有关,其中,第一个峰值过程可能与试验前试样中已生成的氢过氧化物的分解反应有关,第三个峰值过程可能与自催化氧化时生成的氢过氧化物的再分解反应有关;第二个峰值过程可能与链终止过程两个烷基过氧化自由基的终止反应有关。

聚丙烯的化学发光动力学曲线呈典型的“S”形变化,我们的研究表明^[11],聚丙烯的化学发光动力学曲线同样有三个峰值过程,由于第二个峰值过程的强度远比第三个峰值过程的来得大,以致第二个峰值过程将第三个峰值过程掩盖了,未分光时,观测到的聚丙烯的化学发光动力学曲线为典型的“S”形变化曲线。对于聚乙烯,情况就不同了,第三个峰值过程的强度比第二个峰值过程的还稍大,互相不能掩盖,未分光时,观测到的化学发光动力学曲线则为双“S”形变化曲线。这就找到了化学发光动力学曲线呈“S”形变化或呈双“S”形变化的原因所在。

致谢 红外光谱工作由本所唐福培同志完成,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Schard, M. P., Russell, C. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, 8, 997
[2] Weissmann, L., Schroder, E., Thinius, K., *Plaste u Kaut.*, 1971, 18, 188, 263, 336
[3] 罗祖波、许乃瑜、李育琴、沈允贞, *高分子通讯*, 1982, 6, 423
[4] Zlatkevich, Lev., *Polymer Degradation and Stability*, 1987, 19, 51
[5] George, G. A., *Developments in polymer Degradation-3*, England, 1981, 173

- [6] Zlatkevich, Lev., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 8, 1691
[7] 大澤善次郎、防錆管理, 1989, 3, 78
[8] Billingham, N., George, G. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1990, 28, 257
[9] Chakraborty, K. B., Scott, G., *European Polym. J.*, 1977, 13, 731
[10] Matisova-Rychla, L., Fodor, Zs. & Rychly, J., *Polymer Degradation and Stability*, 1981, 3, 5, 371
[11] 罗祖波、陈振球、何俊高、梁兴荣、唐 寒, *高分子材料科学与工程*, 1991, 6, 92

STUDY OF THE CHEMILUMINESCENCE SPECTRA AND ITS KINETIC PROPERTIES OF POLYETHYLENE DURING ISOTHERMAL OXIDATION

LUO Zubo, CHEN Zhenqin, TANG Han, LIANG Xingrong, HE Jungao

(*Research Institute of Synthetic Material's Aging, the Ministry of Chemical Industry, Guangzhou. Post code: 510630*)

ABSTRACT

The chemiluminescence kinetic properties were studied in the different spectral regions during oxidation of polyethylene. It is shown that the chemiluminescence from oxidation of polyethylene belongs to both spectral regions in which there are three peak processes. The processes of the first and the third peak were observed in the 480—725nm region successively. The process of the second peak can only be observed in the 330—400nm region. All of the three processes were observed in the 400—480 nm region.

Among the three processes, the first peak process is related to the degree of oxidation of the sample, and the second and the third peak processes correspond to autocatalytic oxidation reaction.

Possible chemiluminescence mechanism is discussed during oxidation of polyethylene.

Key words Polyethylene, Chemiluminescence, Oxidation