

密度对聚乙烯光氧老化特性的影响研究

代 军¹, 晏 华^{1*}, 郭骏骏², 胡志德¹, 杨健健¹, 张寒松¹

(1. 中国人民解放军后勤工程学院, 化学与材料工程系, 重庆 401331; 2. 73801 部队, 无锡 214000)

摘要:利用力学试验、凝胶渗透色谱(GPC)、热重分析法(TG)、差示扫描量热法(DSC)、衰减全反射红外光谱技术(ATR-FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)比较研究了不同密度聚乙烯(HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE)的光氧老化特性,分析了密度对聚乙烯力学性能、分子量、热稳定性、熔融特性、化学结构和表面微观形貌的影响规律。结果表明 LDPE 弯曲性能、热分解特征温度和氧化诱导温度下降最明显,且区别主要集中在老化初期。老化 24 d 后,HDPE 和 LDPE 冲击强度均已降低。老化 64 d 后,4 种 PE 相对分子质量均下降,其中 LDPE 相对重均分子质量下降更强烈。LDPE 和 LLDPE 不饱和度增长最快,四种样品支化度变化无明显区别,LDPE 的分子链断链作用和氧化作用最为强烈,羰基指数和羟基指数增长最快,表面破坏更严重,由于支链的存在破坏了聚乙烯分子链的规整性,导致 LDPE 更容易发生老化。

关键词:聚乙烯; 光氧老化; 比较研究; 老化特性; 衰减全反射红外光谱

引言

聚乙烯是一种热塑性高分子材料,因其具有优良的电性能、力学性能、耐化学性能和良好的加工特性,已被广泛应用于制作薄膜、管材、电线电缆、塑料制品、包装材料等日常生活和其它高精尖现代工程技术领域当中^[1]。但是由于聚乙烯本身结构存在支链、双键等“弱点”,导致其很容易在材料外部环境中发生老化现象,宏观上导致机械性能的变差、外观变化,微观上体现为结晶、氧化、交联、支化等结构变化与成分变化^[2,3]。目前,在实际生产使用中的聚乙烯选用标准大多是按照密度大小为参考依据,其聚乙烯产品也是按照密度进行分类。前人对聚乙烯老化研究已经开展了很多年^[4~7],较多学者都集中于一种聚乙烯的自然或者人工加速老化特性研究,对不同类型聚乙烯的老化特性变化规律比较领域研究还鲜有报道^[8~10]。不同密度聚乙烯的耐光照、耐化学性、耐热性等性能存在较大的差异,因此开展不同密度聚乙烯的老化特性比较研究对于聚乙烯材料在现实中的实际应用具有十分重要的指导意义。

本文选取包装材料中广泛使用的四种典型的密度聚乙烯 HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE,利用氙灯老化试验箱对其开展 64 d 的人工光氧加速老化试验,采用力学试验、凝胶渗透色谱 GPC 分析、热重 TG 分析、差示扫描量热 DSC 分析、ATR-FTIR 定性及半定量方式和表面微观形貌 SEM 比较研究四种材料老化过程中弯曲性能、冲击性能、热稳定性、熔融特性、化学结构和表面微观形貌的变化趋势,确定其老化行为规律,探索不同密度聚乙烯在光氧加速老化条件下的老化特性差异性。

1 实验

1.1 原料与试样

本文选取四种不同密度的聚乙烯 HDPE(2200J, 0.964g/cm³)、LDPE(7200, 0.925g/cm³)、LLDPE(LL6201RQ, 0.956g/cm³)和 MDPE(YGM091, 0.940g/cm³),形态为乳白色颗粒,购自苏州双舟塑化有

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.007

收稿:2016-07-16;修回:2016-10-21;

基金项目:重庆市研究生科研创新项目(CYS16239),全军后勤科研计划项目(BX211J001);

作者简介:代军(1992-),男,硕士生,主要研究方向为高分子材料老化。E-mail:daijunhg@126.com;

* 通讯联系人:晏华(1963-),男,博导,教授,主要研究方向为功能高分子材料和智能材料。E-mail:yanhuacq@sina.com.

限公司,依据 GB/T 1040. 2-2006 和 GB/T 9341-2008 通过注塑机(宁波海天塑机集团有限公司 MA900/260)采用热塑工艺加工成弯曲和缺口冲击试样。

1.2 试样人工老化条件

依据 GJB 150. 7A-2009,在氙灯光老化试验箱中进行人工加速老化试验,光源为风冷式氙弧灯 XG3300,波长 295nm~780nm,辐照强度为 0. 4W/m²。暴露方式 102min,喷淋 18min,2h 为一个循环,黑板温度为 60±5℃,相对湿度 70±5%。取样周期分为 8、16、24、32、40、48、56、64d 共 8 个试验周期,每个周期平行取样 5 个。

1.3 测试与分析

1.3.1 弯曲性能和冲击性能测试 根据 GB/T 9341-2008 用万能试验机(美国 Instron 3365 型)测试弯曲性能,弯曲试验参数:试样跨距 64mm、弯曲挠度 6mm、试验速度 2mm/min。根据 GB/T 1843-2008 用悬臂梁冲击试验机(广州科乘试验机有限公司 XJUY-5. 5 液晶式)测试冲击性能,摆锤 1J、摆锤扬角 160°、摆锤力矩 PL=0. 5155Nm。弯曲性能和冲击性能测试时,每次平行样 5 个,取平均值。

1.3.2 凝胶渗透色谱(GPC)相对平均分子质量分析 采用凝胶渗透色谱仪(英国 PL-GPC220 型)测试材料相对平均分子质量,温度 150℃,标样聚苯乙烯,溶剂三氯联苯,流速 1mL/min。

1.3.3 热稳定性 TG 测试 用热重分析仪(美国 TA 仪器公司 SDT-Q600 型 DSC-TG)进行热重实验,样品质量 5. 0±0. 5mg,在保护气氛氮气条件下将样品从室温 30℃以 10℃/min 速率升温至 700℃,得到热重曲线。

1.3.4 熔融特性 DSC 测试 用差示扫描量热仪(美国 NETZSCH 公司 404 F3 型 DSC)测量样品熔融曲线进行热分析,在保护气氛氮气条件下将样品从室温 30℃以 10K/min 速率升温至 200℃,其后改变为氧气气氛以 10K/min 速率升温至 250℃,得到熔融曲线和氧化诱导曲线。

1.3.5 衰减全反射红外光谱 ATR-FTIR 测试 用衰减全反射红外光谱仪(美国 Nicolet 6700 及 ATR 附件)对样品曝光面进行化学结构表征,反射晶体为 ZnSe,入射角 45°,扫描次数 32 次,扫描范围 700cm⁻¹~4000cm⁻¹,分辨率 4cm⁻¹。

1.3.6 表面微观形貌 SEM 测试 采用日本 HITACHI S-3700N 型扫描电子显微镜对老化前后材料表面微观形貌进行分析,由于所测试的 PE 样品属于非金属材料,因此在测试前必须进行镀金处理,处理完后将试样放入样品室中,测试前须抽真空 10min。

2 结果与讨论

2.1 弯曲性能和冲击性能分析

图 1 为氙灯光热复合老化条件下不同密度 PE 力学性能随老化时间变化图。其中图 1(a)为弯曲强度变化图,可以看出老化 8d,四种 PE 的弯曲强度均发生了明显的下降,其中 HDPE 下降幅度最小,只降低了 5. 2%,LDPE、LLDPE 和 MDPE 下降幅度基本一致。随着老化时间的延长,HDPE、LLDPE 和 MDPE 弯曲强度保留率基本上保持不变,只有在老化后期才有小幅度的变化,而 LDPE 始终保持大幅度的降低,至老化 64d 后,HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 弯曲强度保留率分别为 93. 2%、64. 5%、78. 8% 和 82. 6%。图 1(b)为弯曲模量变化图,从中可知在老化初期与中期 0d~40d,弯曲模量下降幅度顺序依次为 HDPE<LLDPE<MDPE<LDPE,其中 LDPE 弯曲模量丧失最快,由未老化时的 180. 5MPa 下降至老化 40d 时的 132. 7MPa,下降了 26. 5%。至老化 64d 后,HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 弯曲模量分别下降了 15. 7%、28. 3%、24. 4%和 22%。图 1(c)为冲击强度变化图,从整个老化周期来看,四种 PE 冲击强度变化主要集中在老化初期 24d,表明氙灯光热复合老化对四种 PE 的冲击强度主要集中在老化初期。未老化时,LDPE 冲击强度最大,HDPE 最小,老化 0d~24d,HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 冲击强度分别由未老化时的 6kJ/m²、53. 2kJ/m²、50. 9kJ/m² 和 46. 1kJ/m² 下降至 0. 8kJ/m²、1. 9kJ/m²、

30.78kJ/m²、30.76kJ/m²,分别下降了85.9%、96.5%、39.5%和33.3%,其中HDPE和LDPE冲击强度下降幅度最大,且均丧失了抗冲击性能;老化后期24d~64d,HDPE、LDPE和MDPE几乎没有变化。而LDPE在老化32d~40d期间还有一个降低的过程,至老化64d后,HDPE、LDPE、LLDPE和MDPE冲击强度分别下降了85.6%、99.5%、70%和47.3%。

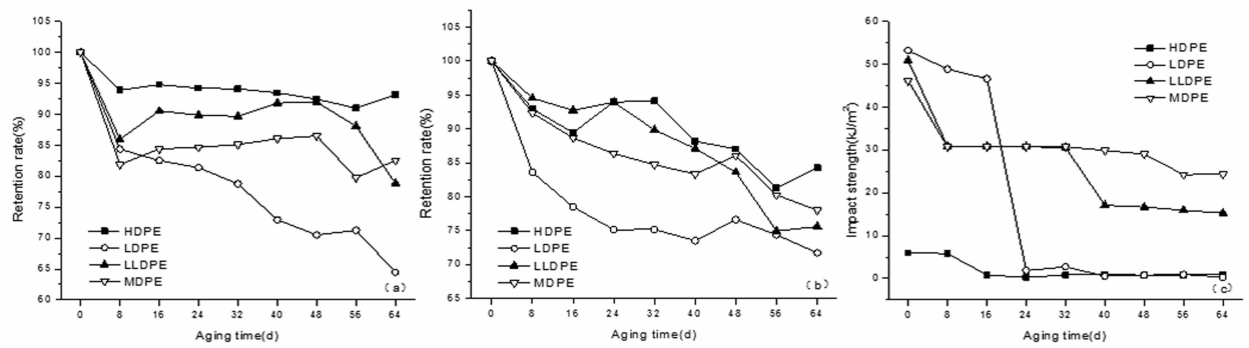


图1 不同老化时间不同密度PE力学性能弯曲强度(a)、弯曲模量(b)、冲击强度(c)变化图
Figure 1 The variations of mechanical property tensile strength (a), tensile modulus (b) and impact strength (c) of different density PE after aged for different aging days

综上分析可知,在氙灯光热复合老化环境条件下,包括弯曲强度和弯曲模量在内的弯曲性能下降幅度均为LDPE>MDPE>LLDPE>HDPE,LDPE弯曲性能下降最为强烈,且区别主要集中在老化初期;老化24d后,HDPE和LDPE冲击强度均已丧失,整个老化周期内两种样品下降幅度也最大。表明LDPE弯曲性能受氙灯光热复合老化影响最大,MDPE和LDPE其次,HDPE最小,LDPE和HDPE冲击性能受氙灯光热复合老化影响最大,MDPE和LDPE较小。

2.2 相对分子质量 GPC 分析

本文分别对四种PE未老化和老化64d后的样品进行分子量分析,结果如表1所示。表1结果表明,未老化的HDPE、LDPE、LLDPE和MDPE均具有最大的相对数均分子质量和重均分子质量。老化64d后,相对数均分子质量和重均分子质量均急剧降低,其中,数均分子质量由未老化的17373、16713、23847和14780下降至5272、2547、2982和2740。重均分子质量相比未老化时分别下降了35%、8%和10%和10%,LDPE下降最强烈。结合前文中力学性能的分析结果可知,在光氧老化环境条件下,四种PE分子结构发生支化断链等作用,相对平均分子质量降低,最终导致了材料弯曲性能和冲击性能的下降。值得注意的是,LDPE的相对分子质量降低得更强烈,最终导致LDPE的弯曲性能和冲击性能也下降更快。

表1 不同密度聚乙烯相对分子质量变化
Table 1 Molecular weight of different density PE after aged for different days

老化时间/d	HDPE		LDPE		LLDPE		MDPE	
	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w	<i>M</i> _n	<i>M</i> _w
0	17372	69622	16713	97044	23847	91710	14780	96457
64	5272	24590	2547	8622	2982	9241	2740	9990

2.3 热稳定性 TG 分析

图2为四种PE的TG曲线图,采用TA Universal Analysis分析软件对曲线进行数据分析,得到四种PE不同老化时间条件下失重5%对应温度*T*_{-5%}和最大热分解温度*T*_m的变化规律,如表1所示。

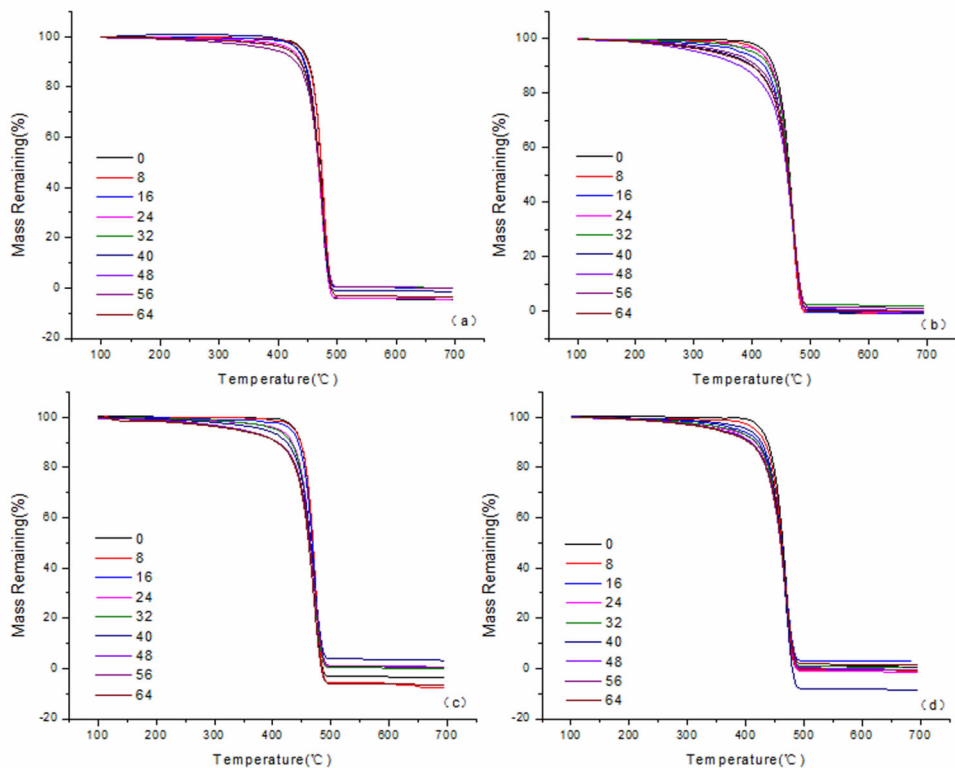


图 2 HDPE(a)、LDPE(b)、LLDPE(c)和 MDPE(d) TG 曲线图

Figure 2 The TG curves of HDPE(a)、LDPE(b)、LLDPE(c) and MDPE(d) after aged for different days

表 2 失重 5%对应温度 $T_{-5\%}$ 和最大热分解温度 T_m 变化

老化时间/d	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$				$T_m/^{\circ}\text{C}$			
	HDPE	LDPE	LLDPE	MDPE	HDPE	LDPE	LLDPE	MDPE
0	440	423	439	427	475.17	469.42	472.93	468.67
8	438	414	437	417	477.8	468.8	472.57	467.93
16	431	381	431	388	473.31	469.8	472.14	469.47
24	421	393	411	369	475.13	469.08	472.6	468.07
32	415	382	406	376	474.2	469.59	470.95	466.96
40	420	344	384	363	472.75	470.65	473.9	467.3
48	414	310	345	355	472.31	469.94	472.52	469.35
56	388	305	340	354	474.43	470.63	472.71	468.08
64	375	306	338	348	472.04	470.74	471.07	467.7

从失重 5%对应温度 $T_{-5\%}$ 值变化可以看出随着老化时间延长,四种 PE 均呈现下降的趋势,表明在氙灯光热复合老化环境中四种 PE 热稳定性均下降,其中老化初期 0d~16d,LDPE 和 MDPE 下降较快,相比未老化时分别下降了 10%和 9.2%,而 HDPE 和 LLDPE 只下降了 2%和 1.8%,老化后期,四种 PE 变化规律的区别更加明显,至老化 64d 后,HDPE 下降幅度最小,由未老化时的 440℃下降至 375℃,下降了 14.8%,LLDPE 和 MDPE 其次,分别降低 23%和 18.5%,LDPE 下降幅度最大,由未老化时的 423℃下降至 306℃,下降了 27.6%。从最大热分解温度 T_m 值变化可以看出随着老化时间延长,四种 PE 的变

化并无明显的规律和区别,表明氙灯老化对四种 PE 的最大热分解温度影响较小。

2.4 熔融特性 DSC 分析

图 3 为不同密度聚乙烯的熔融曲线图,可以看出除了 MDPE 变化不明显,HDPE、LDPE 和 LLDPE 熔融曲线熔融峰均表现出左移的趋势,表 2 为不同密度聚乙烯熔融峰特征温度(T_p)和氧化诱导温度(OIT)特征值变化。

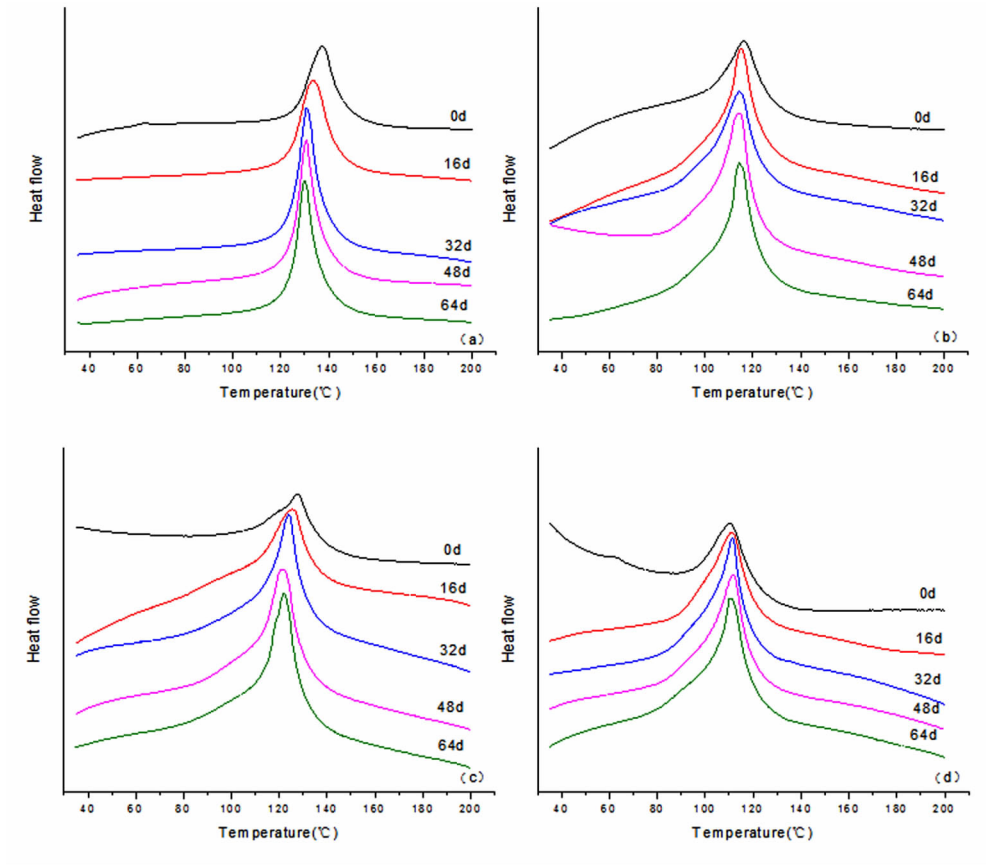


图 3 HDPE(a)、LDPE(b)、LLDPE(c)和 MDPE(d) DSC 曲线图

Figure 3 The DSC curves of HDPE(a)、LDPE(b)、LLDPE(c) and MDPE(d) after aged for different days

表 3 熔融峰峰值温度 T_p 和氧化诱导温度 OIT 变化

Aging time(days)	$T_p/^\circ\text{C}$				OIT/ $^\circ\text{C}$			
	HDPE	LDPE	LLDPE	MDPE	HDPE	LDPE	LLDPE	MDPE
0	137.4	116.1	127.7	110.5	228.7	225.4	222.5	221.8
16	133.3	115.0	125.4	110.9	217.6	216.1	225.8	228.5
32	130.7	114.2	124.1	111.4	217.6	217.5	219.4	223.6
48	130.6	113.9	121.8	111.8	219.8	218.7	220.2	222.0
64	129.9	114.2	121.9	111.0	219.1	215.5	222.6	223.2

从表 2 中可以看出,随着老化时间的增加,HDPE、LDPE 和 LLDPE 的熔融峰峰值温度均呈现出降低的趋势,下降幅度 HDPE>LLDPE>LDPE,至老化 64d 后,HDPE、LDPE 和 LLDPE 的熔融峰峰值温度分别下降了 5.5%、1.7%和 4.5%,MDPE 略有上升。从氧化诱导温度变化可以看出 HDPE 和 LDPE

降低幅度较大,老化 64d 后分别下降了 9.6°C 和 9.9°C ,而 LLDPE 和 MDPE 变化较小。表明在氙灯光热复合老化条件下,对 HDPE 熔融特性的影响更显著,LDPE 氧化诱导温度降低更明显。

2.5 化学结构 ATR-FTIR 分析

图 4 为不同老化时间 MDPE 红外光谱图,其中图 4(b)为波长 $1850\text{cm}^{-1}\sim 800\text{cm}^{-1}$ 的局部红外光谱图。从图 4(b)中可以看出羰基特征谱带($1650\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$)吸光度随着老化时间的延长有一个明显的增强过程,这个区域对应着不同的氧化产物,如 1700cm^{-1} 的羧酸羰基、 1714cm^{-1} 的酮羰基、 1738cm^{-1} 的酯羰基和醛羰基和 1780cm^{-1} 的 γ 内酯羰基。在整个老化过程期间,烯烃产物($\text{>C}=\text{C}<$, $1000\text{cm}^{-1}\sim 800\text{cm}^{-1}$)谱带吸光度也呈现逐渐增强的趋势,比如亚乙烯基($\text{>C}=\text{CH}_2$, 887cm^{-1}),乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 909cm^{-1})和次亚乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}-$, 965cm^{-1})。另外,从图 3 中还发现从老化 16d 起,在 1375cm^{-1} 的一个吸收峰逐渐增强,这个峰是 CH_3 的对称变角振动峰,是分子结构支化特征峰,说明 MDPE 老化后内部产生了支链。同时从图 4(a)中看出羟基基团($3800\text{cm}^{-1}\sim 3050\text{cm}^{-1}$)吸光度有较大幅度的增长,这主要是由于在氧化反应过程中氢过氧化物的形成所致。为了定量分析 PE 结构的变化,引入羰基指数(CI)和羟基指数(HI)。在 PE 分子结构中,振动频率为 2019cm^{-1} 处峰是指 1303cm^{-1} 非结晶结构吸收峰与 719cm^{-1} 源于亚甲基面内摇摆振动的受结晶,具有良好的化学稳定性,因此,以 2019cm^{-1} 处吸收峰为基准,分别将不同老化时间试样的羰基吸收峰(1714cm^{-1})、羟基吸收峰(3400cm^{-1})的吸光度峰值与基准峰的吸光度峰值相比得到羰基指数和羟基指数。图 5 为 HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 在不同老化时间条件下的不同特征峰吸光度变化图。

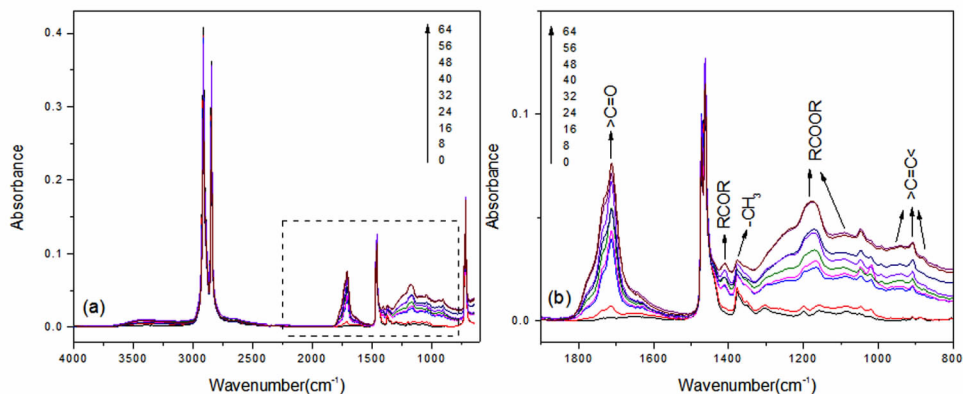


图 4 不同老化时间 MDPE 红外光谱图

Figure 4 The FTIR absorption spectra of MDPE after aged for different days

图 5(a)为乙烯基(909cm^{-1})吸光度随老化时间增长的变化图,可以看出在老化初期 $0\text{d}\sim 40\text{d}$, LLDPE 不饱和双键乙烯基吸光度增长幅度最大,其它三种样品几乎保持相同的变化规律,老化后期 $40\text{d}\sim 64\text{d}$,LDPE 增长最明显,LLDPE 次之。图 5(b)为支化特征峰端甲基(1378cm^{-1})吸光度随老化时间增长的变化图,整体来看四种样品的支化特征峰端甲基吸光度变化较无规律,相比较而言,HDPE 增长幅度略小。表明四种样品在氙灯光热复合老化环境条件下的支化作用并无明显的区别,随着老化时间的延长,支化作用均逐渐加强,支化度逐渐增大。图 5(c)(d)为断链特征峰烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动(1635cm^{-1})和醇链相连 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动(1650cm^{-1})吸光度随老化时间变化图,可以看出四种样品的不同 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸光度均呈现出相同的变化特征,在整个老化周期内,LDPE 的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸光度增长幅度最大,其它三种样品其次,且几乎保持相同的变化规律,表明 LDPE 的分子链断链作用更加强烈,老化现象更严重。

图 5(e)为羰基指数随老化时间变化图,可以看出在整个老化周期内,羰基指数增长幅度始终保持顺序为 $\text{LDPE} > \text{MDPE} > \text{LLDPE} > \text{HDPE}$,至老化 64d 后,HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 的羰基指数分

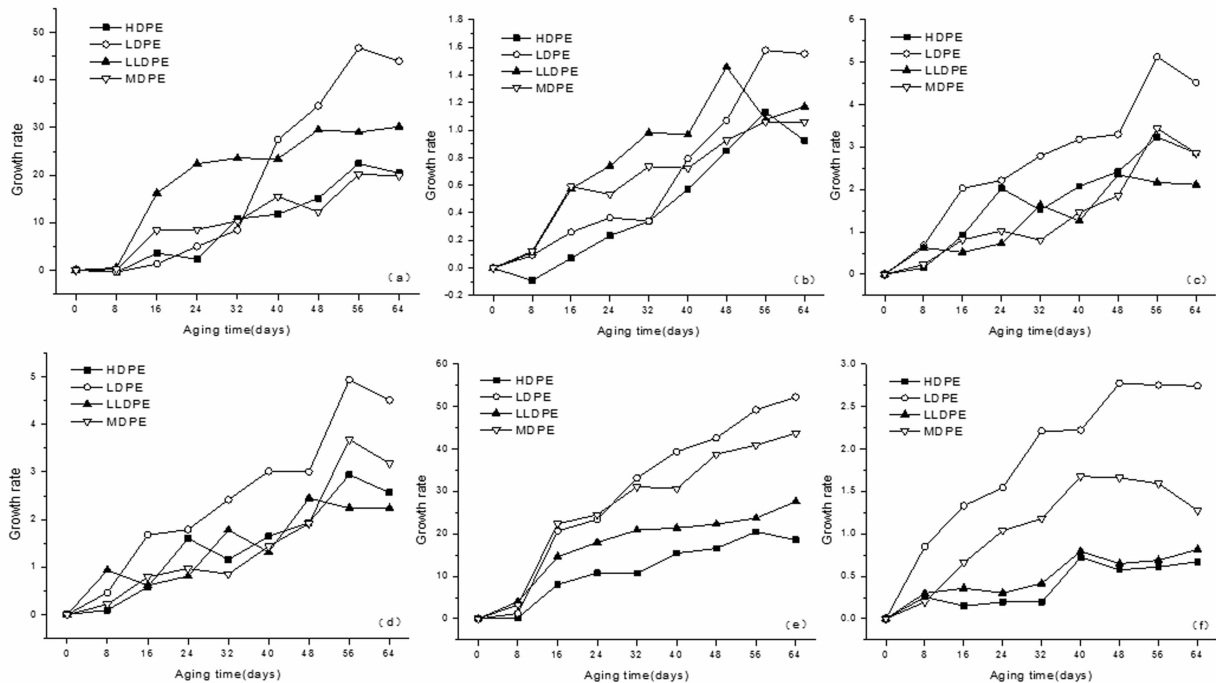


图 5 不同密度 PE 不同老化时间特征峰吸光度变化图

(a)909cm⁻¹; (b)1375cm⁻¹; (c)1635cm⁻¹; (d)1650cm⁻¹; (e)1714cm⁻¹; (f)3400cm⁻¹

Figure 5 The variations of growth rate of feature peaks absorbance of different density PE after aged for different days

(a)909cm⁻¹; (b)1375cm⁻¹; (c)1635cm⁻¹; (d)1650cm⁻¹; (e)1714cm⁻¹; (f)3400cm⁻¹

别为 18.6、52.2、27.6 和 43.7。图 5(f)为羟基指数随老化时间的变化图,LDPE 增长最剧烈,MDPE 其次,HDPE 和 LLDPE 变化幅度基本一致。结合羰基指数和羟基指数分析结果可知,四种样品在氙灯光热复合老化环境条件下均发生了不同程度的氧化作用,氧化作用强弱顺序依次为 LDPE>MDPE>LLDPE>HDPE,LDPE 氧化作用最为强烈,氧化产物生成最多,羰基指数和羟基指数增长最快。

为了进一步说明四种不同密度聚乙烯老化前后性能的差异性,本文根据 Zerbi^[11] 方程测定了四种不同聚乙烯样品光氧老化前后的结晶度变化,聚乙烯结晶度用 $X_c = \left\{ 1 - \left(\frac{1 - (I_a/I_b)/1.233}{1 + (I_a/I_b)} \right) \right\} \times 100\%$ 计算,其中 I_a 和 I_b 分别是 730cm⁻¹ 和 720cm⁻¹ 处特征峰强度。结果如图 6 所示。可以发现,HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 的结晶度在整个老化周期内均呈现先增大后减小的变化规律,聚乙烯结晶度增大说明分子链发生断链,断链的小分子在聚合物非晶区发生重结晶,因此结晶度增大就说明聚乙烯的光老化过程中发生断链,然而当断链继续发生时会影响结晶相导致结晶度又减小。从图中可以发现 LDPE 的结晶度变化最为强烈,老化 32d 后结晶度增长了 20%,而 HDPE、LLDPE 和 MDPE 分别增长 9%、8% 和 15%,而老化后期 HDPE 和 LDPE 结晶度分别下降了 5%和 20%,从结晶度的变化也可以看出 LDPE 在光氧环境条件下老化更为剧烈。

综合分析,在氙灯光热复合老化环境条件下,LDPE 和 LLDPE 不饱和度增长最快,四种样品支化度变化无明显区别,LDPE 的分子链断链作用更加强烈,氧化作用强弱顺序依次为 LDPE>MDPE>LLDPE>HDPE,LDPE 氧化作用最为强烈,氧化产物生成最多,羰基指数和羟基指数增长最快。整体来看,LDPE 最容易老化,HDPE 老化作用最弱。

2.6 表面微观形貌 SEM 分析

图 7~图 10 为 HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 在氙灯光热复合老化环境条件下经过不同老化时间

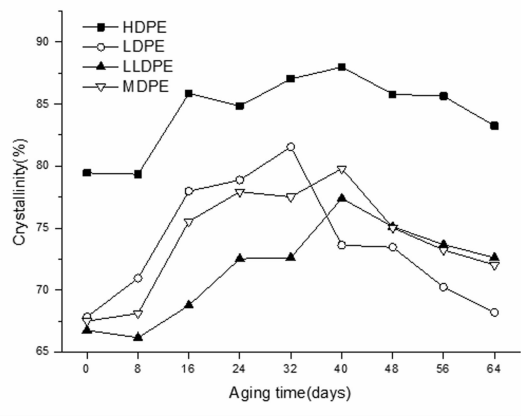


图 6 不同密度 PE 不同老化时间结晶度变化图

Figure 6 The variations of crystalline of different density PE after aged for different days

0d、32d 和 64d 后的表面微观形貌图。从图中可以看出未老化的 HDPE、LDPE、LLDPE 和 MDPE 表面光洁平整,只存在少量加工运输过程中不可避免的人工划痕,整体形貌平整。至老化 32d 后,由于老化导致的表面破坏,HDPE 表面出现基本上平行排列的竖状银纹和直线裂纹,呈脆性断裂的特征,LLDPE 表面仅出现少量的圆形粉化颗粒,这是由于氙光照射破坏了分子链的缠结点,链段规整性下降,晶片表面无定形增加导致,MDPE 表面产生不规则形状的孔洞变得较为不平整,同时也伴随出现了圆形团聚颗粒,可能的原因是由于 MDPE 表面老化降解后碎片脱落而引起的,而 LDPE 在此期间已经发生明显的老化现象,表面出现数量大且较宽的裂纹,变得更加不平整,且小裂纹有相互连接扩展的趋势。至老化 64d 后,HDPE 出现脆性裂纹,但表明整体上保持平整,裂纹宽度相比较其它三种样品而言更窄,裂纹排列方式更加不规则,可能的原因是 HDPE 结晶度更高,无定形区较少,结晶度提高会使 HDPE 表面产生裂纹,裂纹有助于氧更深入地侵入试样而加速老化过程,晶体间断链及表面裂纹的应力集中一起可促使裂纹增长增多、加深,从而使 HDPE 脆化,呈现脆性断裂的特征^[12],这也与前文中 HDPE 冲击强度变化分析结果一致,随着老化时间的延长,HDPE 由于老化而导致脆性断裂,冲击强度丧失。LDPE、LLDPE 和 MDPE 表面均出现了不同数量的平行排列竖状裂纹,呈现韧性破坏特征,其中,LDPE 表面裂纹宽度和深度均比 LLDPE 和 MDPE 更大,表明 LDPE 在氙灯光热复合老化环境中老化现象最严重。

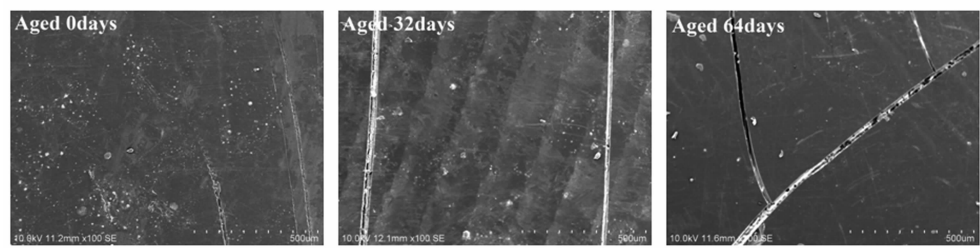


图 7 不同老化时间 HDPE 表面微观形貌图

Figure 7 SEM photographs of surface morphology of HDPE after aged for different days

综合分析,通过观察不同密度聚乙烯表面微观形貌,在氙灯光热复合老化环境条件下,HDPE 呈现出脆性断裂的趋势,而 LDPE、LLDPE 和 MDPE 呈现韧性破坏的特征,LDPE 表面破坏更严重,老化作用更剧烈。

结合聚乙烯老化机理和前文中对不同密度聚乙烯老化过程性不同老化特性比价分析结果,分析可能的原因是聚乙烯作为高分子材料,高密度聚乙烯分子结构规整性往往更优异,而低密度聚乙烯,分子链上常带有较多的乙基支链、丁基支链(由分子内转移引起)和较长的烷基支链(由分子间转移引起),甚至还

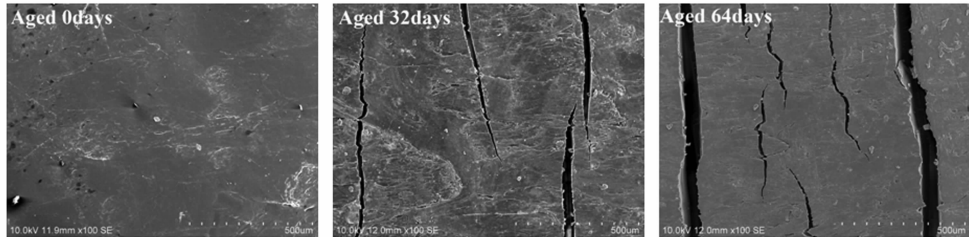


图 8 不同老化时间 LDPE 表面微观形貌图

Figure 8 SEM photographs of surface morphology of LDPE after aged for different days

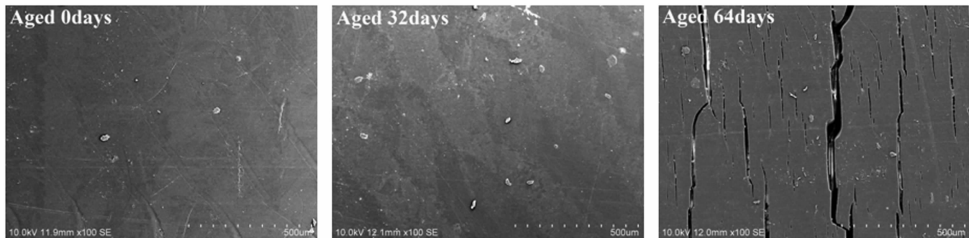


图 9 不同老化时间 LLDPE 表面微观形貌图

Figure 9 SEM photographs of surface morphology of LLDPE after aged for different days

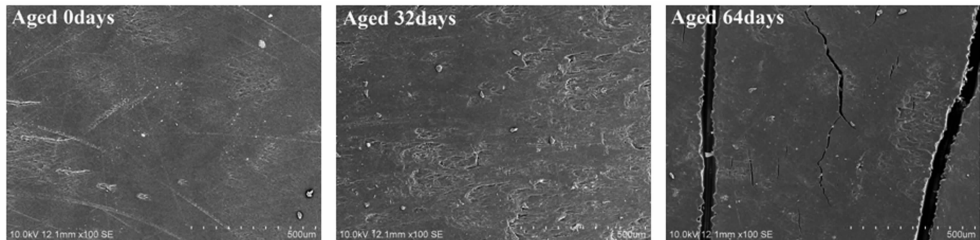


图 10 不同老化时间 MDPE 表面微观形貌图

Figure 10 SEM photographs of surface morphology of MDPE after aged for different days

有十字链;在链结构中,还存在包括链端双键、链内双键、链侧双键在内的不同碳碳双键。支链和双键的存在,加速了对氧的吸收,导致材料的老化,支链数越大,则叔碳-氢键越多,也越易老化。一方面,支链处易发生分子链的断裂,生成自由基引发氧化反应;另一方面,支链的存在破坏了聚乙烯分子链的规整性,导致结晶度明显的下降。因此 LDPE 相比 HDPE 而言,力学性能、热稳定性、化学结构和表面微观形貌变化往往更为显著,老化现象更严重。

3 结论

- (1)力学试验、TG 和 DSC 结果表明 LDPE 弯曲性能和热分析特征温度下降最明显,且区别主要集中在老化初期;老化 24d 后,HDPE 和 LDPE 冲击强度均已丧失,整个老化周期内两种样品下降幅度也最大。HDPE 熔融特性变化更显著,LDPE 氧化诱导温度降低更明显。GPC 结果表明老化 64d 后,四种 PE 相对分子质量均下降,其中 LDPE 相对重均分子质量下降更强烈;
- (2)ATR-FTIR 结果表明 LDPE 和 LLDPE 不饱和度增长最快,四种样品支化度变化无明显区别,LDPE 的分子链断链作用更加强烈,氧化作用强弱顺序依次为 LDPE>MDPE>LLDPE>HDPE,LDPE 氧化作用最为强烈,氧化产物生成最多,羰基指数和羟基指数增长最快;
- (3)SEM 结果表明 HDPE 呈现出脆性断裂的趋势,而 LDPE、LLDPE 和 MDPE 呈现韧性破坏的特

征,LDPE 表面破坏更严重,老化作用更剧烈。

参考文献:

- [1] Ammala A, Bateman S, Dean K, Petinakis E, Sangwan P, Wong SS, Yuan Q, Yu L, Patrick C, Leong KH. Prog Polym Sci, 2011, 36(8): 1015~1049.
- [2] Klemens G, Susanne B, Gernot MW, David N, Karl S, Wolfgang B, Harald S, Reinhold WL. Polym Degrad Stab, 2015, 111: 185~193.
- [3] Sugimoto M, Shimada A, Kudoh H, Tamura K, Seguchi T. Radiat Phys Chem, 2013, 82: 69~73.
- [4] 郭骏骏, 晏华, 包河彬, 王雪梅, 胡志德, 杨健健. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1520~1524.
- [5] Gauthier E, Laycock B, Cuoq F J J M, Halley P J, George K A. Polym Degrad Stab, 2013, 98(1): 425~435.
- [6] Yang R, Yu J, Liu Y, Wang K H. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 610~617.
- [7] 郭骏骏, 晏华, 胡志德, 杨健健. 材料工程, 2015, 43(1): 96~103.
- [8] 杨素, 杨苏平, 陈枫. 现代塑料加工应用, 2006, 18(2): 33~35.
- [9] Pérez C J, Failla M D, Carella J M. Thermochim Acta 2012; 538(1): 67~74.
- [10] Benítez A, Sánchez J J, Arnal M L, Müller AJ, Rodríguez O, Morales G. Polym Degrad Stab 2013 98; 490~501.
- [11] Zerbi G, Gallino G, Del F N, Baini L. Polymer, 1989, 30(12): 2324~2327.
- [12] 张三平, 安江峰, 郑鹏华, 潘莹. 工程塑料应用, 2015, 43(3): 89~93.

Influence of Density on Degradation Properties of Polyethylene after Photo-oxidation Aging

DAI Jun¹, YAN Hua^{1*}, GUO Jun-jun², HU Zhi-de¹, YANG Jian-jian¹, ZHANG Han-song¹

(1. *Department of Chemistry & Material Engineering, Logistic Engineering University, Chongqing 401331, China;*
2. *Unit 73801, Wuxi 214000, China*)

Abstract: In order to analyze the influence of density on photo-oxidation degradation properties of polyethylene (PE), the materials parameters (mechanical properties, thermal stability, melting characteristic, chemical structure and surface morphology) of different density polyethylene including high, low, linear low and medium density polyethylene (HDPE, LDPE, LLDPE and MDPE) were studied by mechanical experiments, gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetry analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and scanning electron microscope (SEM). The results show that LDPE resulted in the decreased faster in the bending property, thermogravimetry analysis characteristic temperature and oxidation induction temperature mainly concentrated in the early part of aging. After 24 days of aging, the impact strength of HDPE and LDPE decreased. After 64 days of aging, the molecular weight of different density polyethylene decreased and the variations of weight average molecular weight of LDPE decreased more intensely. The degree of unsaturation of LDPE and LLDPE increased significantly and there were no obvious differences in the variations of chain branching of the different density polyethylene. The variations of chain breaking, oxidation, carbonyl index, hydroxyl index and surface morphology of LDPE were more significantly and severe. The branch breaking the regularity leaded that LDPE was prone to aging.

Key words: Polyethylene; Photo-oxidation aging; Comparative research; Degradation properties; ATR-FTIR