

聚烯烃(聚乙烯)低温热氧化与降解

黎汉生 于九皋

(天津大学化学系, 天津, 300072)

提要 综述了近年来聚烯烃特别是聚乙烯的低温热氧化机理、动力学以及氧化降解研究现状及发展, 指出现今低温热氧化与降解研究意义。

关键词 聚乙烯, 低温, 氧化与降解

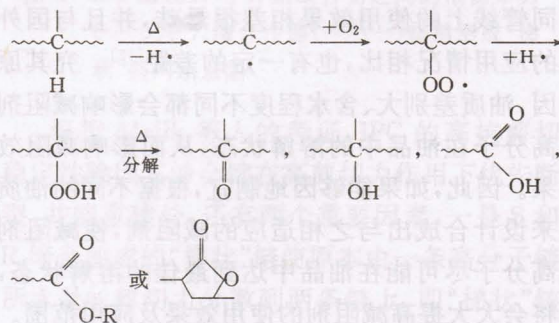
前言

由于烯烃在工业上的重要性, 它们的热氧化与降解得到了广泛的研究和讨论, 而且已经有了一些定性和定量论述^[1~3]。然而在80年代以前大量的研究主要是以防止高温加工过程中氧化与降解而延长塑料材料的寿命为内容展开的, 而对低温热氧化与降解的研究甚少。90年代, 随着堆肥化技术的开发与降解塑料材料的结合, 认为其是处理城市固体废弃物更为适宜的技术和更有意义的实现塑料废弃物回到大自然的有效办法, 因此低温热氧化与降解才开始成为人们研究的一个重要对象, 主要对氧化机理、动力学作了一些研究, 另外还展开了氧化降解试验研究。

1 热氧化机理

聚烯烃热氧化按照自由基机理进行。一般认为^[4](见下式), 聚烯烃的热氧化机理是热引发其氧化, 产生大分子自由基, 然后产生氢过氧化物(其是主要的氧化产物), 这些氧化产物再分解产生大量较稳定的产物, 如酮、醇和酸等。然而在温和温度下的热氧化(低温热氧化)中, 吸收的能量太弱, 不足以直接引发氧化。至于初始自由基是如何产生的, 人们研究较少。一般认为^[5~10]聚合物合成或加工时引进的杂质(如催化剂残余物、加工过程中产生的氧化产物等)对起始自由基的形成有较大的作用。另外法国的

Lemaire 等人^[4]认为聚烯烃光热($\lambda > 300\text{nm}$)和热氧化在机理上有相同的基元反应和结果, 许多中间产物可在两种条件下得到。炭黑填充的低密度聚乙烯(LDPE)的光氧化($\lambda > 300\text{nm}$)是发生在炭黑表面的热氧化。



在聚烯烃热氧化过程中, 氢过氧化物的形成与分解是关键步骤。在温和温度下, 大多数聚烯烃较稳定。近年来氢过氧化物在聚烯烃特别是聚乙烯中的行为已研究了多次^[4,5,11], 他们相竞相采用不同的方法生成氢过氧化物, 主要是空气中热老化, γ -辐射氧化, 有的通过自由基源如过氧化物, 从而进一步了解氢过氧化物的分



黎汉生 男, 1972年12月生。1995年7月毕业于天津大学应用化学系高分子化工专业, 同年考入天津大学化学系高分子材料专业攻读硕士学位。目前在于九皋教授的指导下从事聚烯烃降解方面的学习和研究工作。

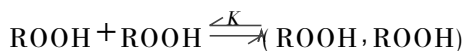
* 在本文中指从室温到100℃范围内的温和温度。

解机理。

最近, Gugumus^[5]对在 80℃ 和 100℃ 温度下聚乙烯的热氧化和在 150℃ 通风情况下聚乙烯热加工产生氢过氧化基团作了研究, 得出如下结果。

(1) 不同种类的聚乙烯中, 氢过氧化基团生成曲线不同;

(2) 游离的氢过氧化基团和缔合的氢过氧化基团在无定形相中按随机分布, 他们之间存在着一个热动力学平衡:



$$K = \frac{[\text{ROOH} \cdot \text{ROOH}]}{[\text{ROOH}][\text{ROOH}]} = \frac{p}{1-p}$$

式中 $[\text{ROOH}]$ —— 游离的氢过氧化基团浓度;

$[\text{ROOH} \cdot \text{ROOH}]$ —— 缔合的氢过氧化基团浓度;

p —— 缔合的 ROOH 的相对几率;

$1-p$ —— 游离的 ROOH 的相对几率;

K —— 反应平衡常数。

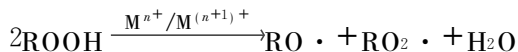
根据 K 值可以估算活化能。

(3) 氢过氧化基团分布取决于产生这些基团的模式。固态的聚乙烯膜热氧化产生分子内缔合的氢过氧化基团, 按照 Poisson-type 分布, 而熔融态聚乙烯的热氧化按照均一分布。

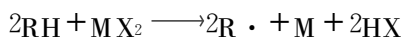
氢过氧化基团分解 (HPD) 在大多数氧化反应中是讨论以其为引发和支化的关键步骤。其引发剂的作用一直处于争论之中^[12~16], 然而其支化剂的作用已经确定了。Lacoste 等人^[11]认为氢过氧化基团在温和温度下或在长波长光作用下就能分解, 其分解产物主要是醇、酮和酸。Lemairle^[12~15]和 Gugumus 等^[16,17]提出分子间和分子内反应机理, 其按此机理产生酸、不饱和酮和转移乙烯基等。HPD 依赖于其化学结构, 在聚乙烯中氢过氧化基团是游离的将导致交联和断链, 由 HPD 产生的大自由基都很相似, 不能很快地扩散分离, 因此彼此之间发生笼中反应。而且 HPD 在不同的环境下按不同的机理进行。Amin, Carlsson, Lin, Osawa, Mlinac

等^[6~10]认为一些金属或/和金属化合物催化或阻止氧气对聚烯烃的进攻, 其加速作用如下:

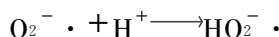
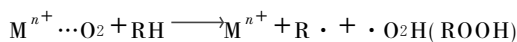
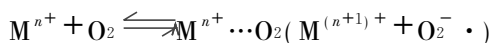
a 许多重金属离子, 如钴、铁、铜等多价态的离子催化氢过氧化基团分解



b 与物质直接反应



c 氧气的参与



2 热氧化动力学

Emanuel^[18], Buchachenko^[19]和 Gugumus^[20]等对热氧化动力学进行了发展。他们认为反应机理包括许多基元反应, 一些短活性自由基 ($\text{R} \cdot$, $\text{RO} \cdot$, $\text{RO}_2 \cdot$, $\text{HO} \cdot$, $\cdot \text{O}_2\text{H}$) 和一些长活性中间体 (ROOH) 参与。对一些特定情况下的动力学作了推导, 如:

(a) $[\text{ROOH}]_0 = 0$, ω 为引发速率; ν 为动力学链长; K_p 为增长速率常数

$[\text{ROOH}] = \omega t (1 + K_p \nu t / 2)$ 表明起初 $[\text{POOH}]$ 曲线呈二次规律;

(b) 长时间 t_1 后

$$[\text{ROOH}] = [\text{ROOH}]_{\infty} \{1 -$$

$\frac{[\text{ROOH}]_1 / [\text{ROOH}]_{\infty} \cdot \exp[-K_p(t-t_1)/2]^2\}$ 表现出 S 形曲线, 与实验结论相一致。

$$\tau = t_1 + (1 - [\text{ROOH}]_1 / [\text{ROOH}]_{\infty}) / K_p$$

(τ 为诱导时间)

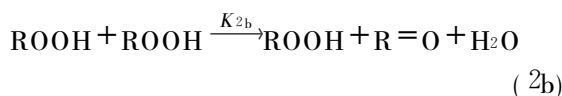
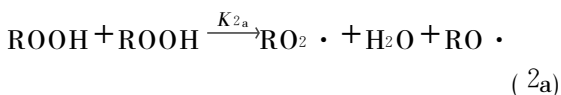
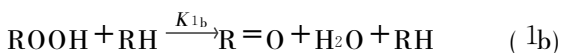
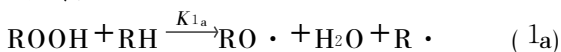
此方程对热氧化降解很适用, 其曲线表现出最大值。

Emanuel^[18]和 Petruj^[21]对固态的聚烯烃热氧化实验动力学与固态聚合物中产生的化学现象之间的联系做了些尝试。Emanuel 主要概括了俄文文献, 报道了氧气的吸收和羰基的形成随老化时间呈抛物线变化; Petruj 却认为聚乙烯氢过氧化基团的浓度随老化时间呈二次方程

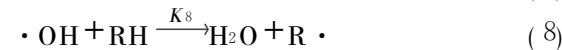
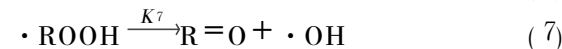
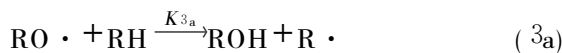
变化,羰基的浓度呈四次方程变化。

最近 Gugumus^[20]对聚烯烃的热氧化动力学作了进一步发展,他认为氢过氧化基团的形成呈二次规律,羰基的形成呈二次或四次规律纯属偶然,羰基浓度在氧化前期较接近指数形式变化,随着氧化的进行呈直线变化;缔合的氢过氧化基团的形成也不按二次规律,似乎与羰基的观测结果一样;游离的氢过氧化基团变化规律在初期有自加速,随后浓度达到最大值,然后下降。他对均相聚乙烯的热氧化反应过程基元反应假设如下^[22]。

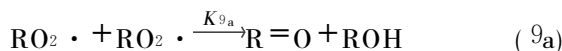
引发/支化



增长



终止



利用稳态近似以及在低温(如 $T \leq 373\text{K}$)下 1a、1b 可以忽略的假设得出:

$$[\text{ROOH}] = \frac{[\text{ROOH}]_0 \exp(at)}{1 + a[\text{ROOH}]_0 \{ \exp(at) - 1 \} / b} \quad (I)$$

$$[\text{R} = \text{O}] = (ac/b^2) \left\{ \frac{a/b[\text{ROOH}]_0 - 1}{\exp(at) - [1 - a/b[\text{ROOH}]_0]} + \ln[\exp(at) - a/b[\text{ROOH}]_0 + 1] \right\} + [\text{R} = \text{O}]_0 \quad (II)$$

(I)、(II) 式与实验所测得的数据很符合,因此基于均相动力学计算能较好地解释结晶聚合物聚乙烯中氢过氧化基团和羰基的形成。当时间很长时,且不考虑初始的 $[\text{ROOH}]_0$ 、 $[\text{R} = \text{O}]_0$ 时,则有(III)式呈直线关系。

$$[\text{R} = \text{O}] \cong (a^2 c/b) t - ac/b^2 \quad (III)$$

式中 $[\text{ROOH}]_0$ —— 初始浓度;

t —— 老化时间;

$K_{1a} \sim K_{9b}$ —— 速率常数;

$$a = K_5 \quad [\text{RH}] K_{2a} / (K_{9a} + K_{9b}); \quad b = 2(K_{2a} + K_{2b});$$

$$c = K_{2b} + K_{3b} K_{2a} / (K_{3a} [\text{PH}] + K_{3b})$$

$$+ K_6 \quad K_{2a} / (K_{9a} + K_{9b}) + K_{9b} K_{2a} / (K_{9a} + K_{9b})。$$

另外, Gugumus^[23]还提出解释非均相热氧

化(半晶聚合物)模型。它基于氧化从已氧化的无定形区向周围的未被氧化的无定形区扩散。能解释 LDPE 样品不同区域游离的氢过氧化基团的生成动力学,还可以解释样品厚度对游离的氢过氧化基团生成的影响、不同引发的影响以及本体中随机引发和表层引发的冲击情况。

3 热氧化降解研究

最近几年里,随着对聚烯烃低温氧化机理和动力学研究的同时,人们对聚烯烃的热氧化降解,特别是低温下(模拟生物堆肥温度)热氧化降解进行了探索。其中,堆肥中热氧化降解成为了人们感兴趣的一个重要研究对象。如 Greizerstein 等人^[24]研究了堆肥中淀粉改性的聚乙烯袋的降解; Ann-Christine Albertsson 等

人^[25]对增强环境降解的聚乙烯对热和光氧化敏感性进行了研究;Weiland 等人^[26]对堆肥中聚乙烯热氧化进行研究;Piyush B. Shah 等人^[27]对淀粉填充的低密度聚乙烯的环境降解进行了探讨。

Hebe B. Greizerstein 等人^[24]对商品用聚乙烯塑料袋降解做了一些研究。试图探讨堆肥中聚乙烯塑料袋(其中含有 ECOSTAR PLUS)的降解行为,同时也想为今后的研究提供一个标准规范的研究方法去研究塑料在环境降解时的机理和类型。试验表明,暴露在阳光下的试样有明显降解,而堆肥中的试样的降解受到别的影响。

Ann-Christine Albertsson 等人^[25]对增强环境降解的聚乙烯对热和光氧化敏感性进行了研究。聚乙烯试样中包含淀粉、助氧化剂和热稳定剂。添加剂以母体混合物(MB)形式存在,主要包括玉米淀粉、LLDPE、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBS)和硬脂酸锰。他们采用化学发光(CL)、付利叶变换红外光谱分析(FTIR)、差示扫描量热法(DSC)、高温体积排斥色谱法和扫描电子显微镜(HTSEC)对在 100℃ 和 60℃(模拟堆肥温度)通风热老化和用 UV 光照射在老化试验机内加速老化降解进行了检测,用气相色谱-质谱对挥发性降解产物进行检测。实验表明,发生变化的既不是只含淀粉添加剂的试样,也不是纯 LDPE 试样,而是含有 MB 的 LDPE 试样。他们认为在降解的初期助氧化剂(SBS)通过分解产生中间产物——氢过氧化物产生自由基,从而导致试样的降解。

Weiland 等人^[26]研究了堆肥中的聚乙烯的热氧化,其中聚乙烯只含有热氧化催化剂乙酰丙酮盐和硬脂酸盐(钴盐或锰盐),他们认为在堆肥中的热氧化降解比同温度下(60~70℃)烘箱中的降解要缓慢得多,其中有两个主要的原因:其一、湿堆肥中氧气的分压太低;其二、催化剂沥出或是未沥出的催化剂失去活性。因此化学反应中所要求的催化剂具有一定活性、适当的温度以及氧气的存在等 3 个条件,在通常的

堆肥条件下不能同时具备。

印度的 Piyush B. Shah 等人^[27]对 CATO-32 改性淀粉填充的 LDPE(其中含有助氧化剂体系油酸脂和铁粉)的热氧化降解做了尝试。试验表明,试样的拉伸强度在开始几天里有所增加,百分伸长率呈指数下降,试样的 MI 指数有明显增加。他们认为在较高温度下自氧化剂(单油酸山梨醇酯)在铁(过渡金属)的作用下分解产生自由基,这些自由基导致交联、断裂和发生反蚀反应。然而他们只是提出了淀粉填充的 LDPE 具有热氧化降解性,并没有进一步去研究。

4 结语

以上综述了近年来聚烯烃低温热氧化机理、动力学以及氧化降解试验方面的研究。在许多情况下,聚合物材料的长期行为都是由化学变化所控制。低温热氧化研究将能更准确地确定固态聚合物在无光条件下的使用寿命。有些情况下就必须是在低温条件下进行。通常为了缩短时间而采用高温技术,由于高温,热氧化机理不可避免地失真,导致预测值和聚合物原料的真实寿命不相符合,因而低温热氧化研究更能确定聚合物的长期变化。另一方面,低温热氧化研究在聚合物老化领域(包括一些化学变化模式)都有其独到之处。例如,当聚合物不吸光时,光氧化和热氧化通过许多步骤进行,其中有许多相同的中间产物。低温热氧化和光氧化这两种模式的合并将对中间产物的稳定性评价是有意义的。然而,对聚烯烃的低温热氧化与降解的研究只是刚刚起步,有关这一方面的文献很少。尽管如此,仍然对今后的研究有很大的指导作用。在堆肥降解中,金属或金属盐、有机酸酯等在其中起到了较重要的角色,另外,氧气的作用也不可忽略。随着堆肥化技术的开发与降解塑料的相结合,人们进一步探讨和研究堆肥中氧化与降解的影响因素,对降解塑料的开发也有重要的指导意义。能否找到一种无毒且符合人们要求的热降解剂在堆肥条件下使聚烯烃废

弃物降解到被微生物所吸收从而回到自然界的碳循环中,人们一直处在探索之中。

5 参考文献

- 1 艾伦 N S 等·张培尧等译·聚烯烃的降解与稳定·北京:轻加工出版社,1988
- 2 施纳贝尔 W·张培尧等译·聚合物降解原理及应用·北京:化工出版社,1981
- 3 霍金斯 WL·吕世光译·聚合物的稳定化·北京:轻工业出版社,1981
- 4 Lemaire J, Arnaud R, Gardette J L·Polym Degr Stab, 1991, 33:277
- 5 Gugumus F·Polym Degr Stab, 1995, 49:29
- 6 Amin M U, Scott G, Tillikeratne L M K·Eur Polym J, 1975, 11:85
- 7 Carlsson D J, Wiles D L·J Macromol Sci Rev Macromol Chem, 1979, C-14:65, 155
- 8 Lin D G·Plasticskie Massy, 1988, 12:52
- 9 Osawa Z·Polym Degr Stab, 1988, 20:203
- 10 Mlinac M, Rolich J, Bravar M·J Polym Sci Symp, 1976, 57:161
- 11 Lacoste J, Vaillant D, Chmela S·J Polym Eng, 1995/6, 15 (1-2):139
- 12 Lemaire J, Arnaud R·Polym Photochem, 1984, 5:243
- 13 Grassie N, Arnaud R, Lemaire J·Development in Polymer Degradation, Vol.2 1979:159
- 14 Gin hac J M, Gradette L J, Arnaud R, Lemaire J·Makromol Chem, 1981, 182:1017
- 15 Arnaud R, Moison J Y, Lemaire J·Macromolecules, 1984, 17:332
- 16 Gugumus F·Makromol Chem Macromol Symp, 1989, 25:1;1989, 27:25
- 17 Gugumus F·Angew Makromol Chem, 1990, 27:176
- 18 Emanuel N M·Polym Sci USSR, 1985, 27:1505
- 19 Buchachenko, Tudos, Shlyapnikov et al·Handbook of Polyolefins(V sile C, Seymour Marcel Dekker R B ed·)·New York, 1993, 501
- 20 Gugumus F·Polym Degr Stab, 1996, 52:131
- 21 Petruj J, Marchal J·19th Prague Microsymp on Macromolecules·Mechanism of Degradation and Stabilization of Hydrocarbon Polymers, Preprint M 46, Prague, 1979
- 22 Gugumus F·Polym Degr Stab, 1996, 52:145
- 23 Gugumus F·Polym Degr Stab, 1996, 52:159
- 24 Greizerstein H B, Syracuse J A, Kostyniak P J·Polym Degr Stab, 1993, 39:251
- 25 Ann-Christine Albertsson, Camilla Barenstedt, Sigbritt Karlsson·Polym Degr Stab, 1992, 37:163
- 26 Weiland M, David C·Polym Degr Stab, 1994, 45:371
- 27 Piyush B Shah, Bandopadhyay , Jayesh R·Bellare·Polym Degr Stab, 1995, 47:165

Low Temperature Thermooxidation and Degradation of Polyolefins (Polyethylene)

Li Hansheng, Yu Jiugao

(*Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Summary In this paper, a revies of the mechanism and kinetics of low temperature thermooxidation and degradation of polyolefins, especially of polyethylene, is presented·The existing problems are pointed out and the importance to be researched is given·

Key words Polyethylene, Low temperature, Thermooxidation and degradation