

聚烯烃复合材料的老化行为及机理研究<sup>\*</sup>

杨 睿, 刘 颖, 于 建

(清华大学化工系, 北京 100084)

**摘要:** 复合材料的耐久性是一个重要的科学和技术问题, 其中牵涉的问题很多还都没有得到充分的研究。首先是聚合物本身的稳定性及其影响因素; 然后是无机填料和聚合物的相互作用在复合材料的老化过程中的表现, 以及无机填料的表面处理对这种相互作用的影响; 此外, 还需要考虑光氧化降解在空间分布上的不均匀性。本文从这些方面出发, 综述了国内外近年来在聚烯烃及其复合材料的光氧化行为及机理研究方面的进展, 着重讨论了工业界常用的普通无机填料填充的高密度聚乙烯体系以及纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\text{CaCO}_3$ 、纳米  $\text{TiO}_2$  和纳米  $\text{ZnO}$  填充的聚乙烯和聚丙烯体系。

**关键词:** 聚乙烯; 聚丙烯; 复合材料; 光氧化; 机理

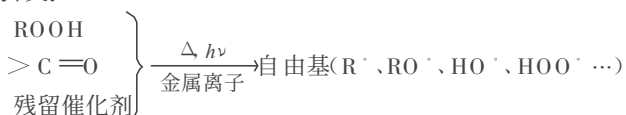
高分子材料在加工、储存和使用过程中, 不可避免地会受到各种环境因素如温度、湿度、紫外线等的作用而导致性能的下降, 这种现象称之为老化。其中最受关注的是高分子材料在室外使用时所发生的自然老化。我国幅员辽阔, 气候条件各异, 不同地区的材料使用寿命有很大差异。例如在西部地区, 尤其是青藏高原, 由于日照强烈, 昼夜温差大, 材料的自然老化现象尤为严重。在内地可以正常使用若干年的制品在那里可能短短几个月就破坏了。因此, 进行高分子材料的稳定性评价和寿命预测, 对于材料的研制和应用具有非常重要的意义。根据寿命预测的结果, 一方面可以让材料物尽其用, 避免浪费并减少废弃物, 从而减轻环境负担; 另一方面可以及时更换老化部件, 避免给生产和生活造成巨大损失。而研究高分子材料的老化行为及机理, 正是进行稳定性评价和寿命预测的基础, 有助于我们对老化过程及其关键影响因素的把握, 并以此为出发点, 提高材料的稳定性。

在所有的高分子材料中, 聚烯烃是产量最大, 应用范围最广的一类。为了进一步提高聚烯烃的性能, 包括共混、共聚、填充、接枝、交联等在内的多种改性方法得到了充分的研究。其中, 填充无机填料得到聚烯烃复合材料的方法由于其工艺简单、成本低廉、改性效果明显而受到了格外关注。相应地, 聚烯烃及其复合材料的老化研究也受到了广泛关注并得到了深入开展。

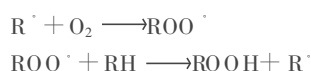
在自然老化过程中, 紫外光、氧和温度的影响是最为显著的, 自然老化过程也通常被认为是光氧化降解过程, 温度升高则对此过程起到了加速作用。聚烯烃复合材料在使用过程中会变脆、表面龟裂、发黄, 就是老化过程中发生的物理化学变化的外在表现。

一般认为, 聚合物的光氧化过程遵循自动氧化机理如下<sup>[1]</sup>。式中,  $\text{R}^\cdot$ 、 $\text{RO}^\cdot$  和  $\text{ROO}^\cdot$  分别代表烷基自由基、烷氧自由基和过氧化物自由基。

链引发:



链增长:

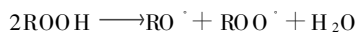
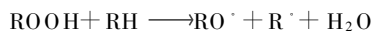
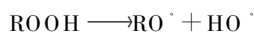


基金项目: 国家自然科学基金项目(50603010);

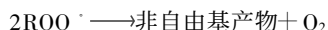
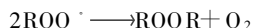
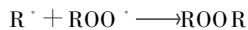
作者简介: 杨睿(1972—), 女, 副研究员, 主要研究领域为高分子材料老化降解、相变储能材料和高分子材料结构性能关系;

<sup>\*</sup>通讯联系人, E-mail: yangr@mail.tsinghua.edu.cn.

链支化:



链终止:



在这个过程中,氢过氧化物的分解是最重要的反应,产生酸、醇、酮等氧化产物和烯烃(见图1)。酮又通过 Norrish I 反应和 Norrish II 反应导致分子链的断裂,引起聚合物的降解<sup>[2]</sup>。

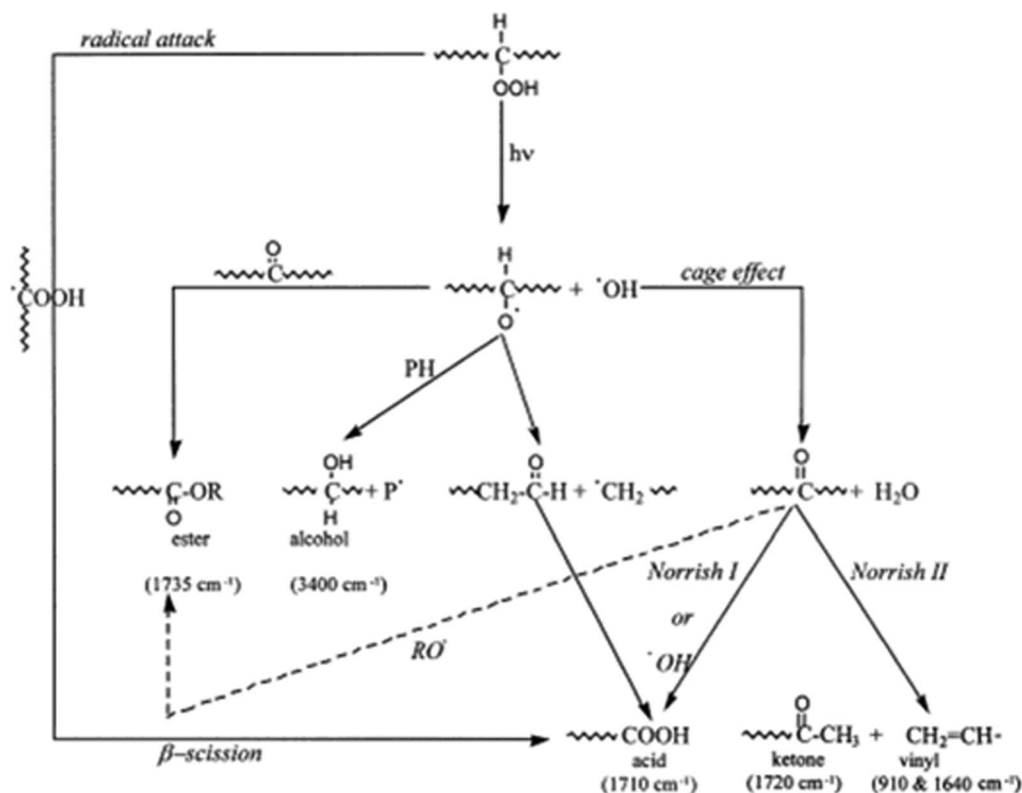


图1 氢过氧化物分解过程<sup>[2]</sup>

Figure 1 Decomposition process of hydroperoxides.

## 1 聚烯烃的光氧化降解

聚烯烃的光氧化主要由合成、加工和储存期间引入的催化剂残留、氢过氧化物、羰基和双键等引发<sup>[3,4]</sup>。例如,商品聚丙烯(PP)中存在的发色团数据见表1。

### 1.1 聚乙烯(PE)

红外(IR)谱图表明,典型的聚乙烯光氧化产物包括羧酸或酮( $1713 \sim 1715\text{cm}^{-1}$ 、 $1410\text{cm}^{-1}$ )、酯( $1735\text{cm}^{-1}$ )、 $\gamma$ -内酯( $1780\text{cm}^{-1}$ )、氢过氧化物和羟基( $3400\text{cm}^{-1}$ 、 $1068\text{cm}^{-1}$ )以及不饱和基团( $1641\text{cm}^{-1}$ 、 $990\text{cm}^{-1}$ 、 $965\text{cm}^{-1}$ 、 $909\text{cm}^{-1}$ )<sup>[2,5]</sup>。此外,闪蒸气相色谱-质谱(GC-MS)也是一种很好的研究聚合物光氧化降解产物的方法。它可以给出挥发性小分子降解产物的结构信息。与本体的结构变化相结合,能够更

好地解释聚合物光氧化过程中发生的化学变化。从图 2 中 HDPE 曝晒前后的闪蒸 GC-MS 谱图比较<sup>[6]</sup>可以看到,老化前 HDPE 中几乎不含有挥发性小分子,而老化后的 HDPE 中产生了大量的烷烃类小分子降解产物。含氧的小分子几乎没有检测到,说明分子链的断裂主要发生在烷基链一侧,含氧官能团仍连接在大分子主链上。

表 1 商品 PP 中的发色团信息<sup>[1]</sup>  
Table 1 Chromophores in commercial PP

| 发色团                                                                | 大致浓度(mol/L)                    | 摩尔消光系数 $\epsilon_{310\text{nm}}$<br>( $\text{L/mol} \cdot \text{cm}$ ) | 量子产率                                        | 形成自由基速率( $\text{mol/s}$ )  |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|
| ROOH                                                               | $5 \times 10^{-3}$ (纤维)        | 0.4                                                                    | 1                                           | $5 \times 10^{-8}$         |
| $\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$<br> <br>OOH<br>酮 | $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ (薄膜) |                                                                        |                                             |                            |
|                                                                    | $< 10^{-3}$                    | 10                                                                     | 0.7 (Norrish I)<br>0.01 和 0.08 (Norrish II) | $< 10^{-8}$<br>$< 10^{-9}$ |
| 催化剂残留                                                              | $10^{-4} \sim 10^{-3}$         | 40~1300                                                                | $\approx 0.02$                              | $6 \times 10^{-8}$         |

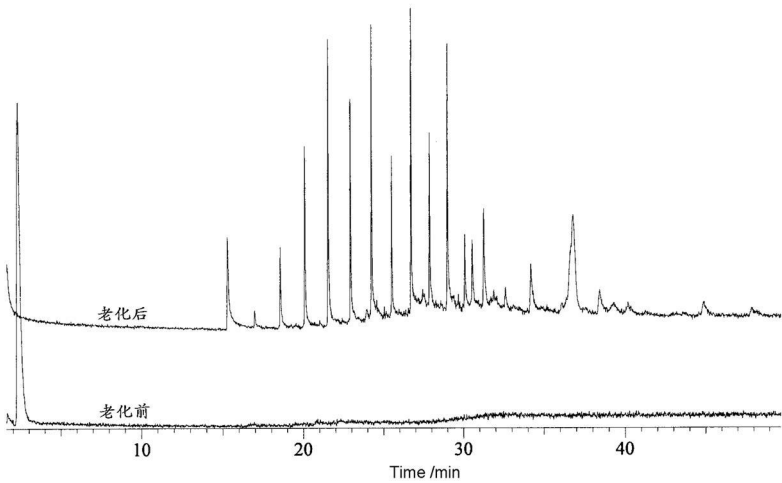


图 2 自然曝晒前后 HDPE 中的挥发性小分子产物<sup>[6]</sup>

Figure 2 Volatile degradative products in HDPE before and after natural exposure.

聚乙烯的稳定性受其支链结构的影响很大。例如,高密度聚乙烯(HDPE, 3.7 个支链/1000C)、线性低密度聚乙烯(LLDPE, 11.3 个支链/1000C)和低密度聚乙烯(LDPE, 39.0 个支链/1000C)的自然老化结果<sup>[7]</sup>表明,经过 4 个月的室外曝晒后,HDPE 的氧化程度仍然非常低,羰基指数(CI)只有 0.30,而 LLDPE 和 LDPE 的羰基指数分别达到 4.86 和 7.09(见图 3)。究其原因,一方面,支链处易发生分子链的断裂,生成自由基引发光氧化反应;另一方面,支链的存在破坏了 PE 分子链的规整性,导致结晶度明显的下降(见图 4)。一般认为,晶区结构规整,比较致密,氧气难以扩散进去。非晶区密度较低,氧气容易扩散,因此是氧化反应的主要场所<sup>[8]</sup>。老化过程中分子链的断裂破坏了缠结网络和系带分子,产生的小分子链端由于具有较强的活动性,会沿着原有的晶粒外缘发生二次结晶,从而导致结晶度的提高<sup>[9,10]</sup>。与此同时,主链上氧化产生的含氧官能团会影响其结构的规整性,从而导致结晶度的下降。这两个过程的竞争使得不同聚合物老化后的结晶度变化各异。如 HDPE 和 LLDPE 中的结晶度在老化后都出现了明显的上升。而 LDPE 中却由于生成了较多的含氧基团而使得二次结晶难以发生,结晶度反而下降。由于支链多少是不同 PE 的结构特征,因此退火虽然能一定程度上提高结晶度,却不会对 PE 的光氧化产生显著影响。

1.2 聚丙烯

PP 中由于存在大量的叔碳原子,很容易脱氢生成自由基并引发后续的氧化降解反应,因此纯 PP 的

稳定性较差,一般须加入稳定剂(抗氧剂和光稳定剂)。PP的光氧化生成大量的氢过氧化物,其光解产生的烷氧自由基的 $\beta$ 断裂是导致分子链断裂和分子量下降的主要反应,反应式如下<sup>[4]</sup>:

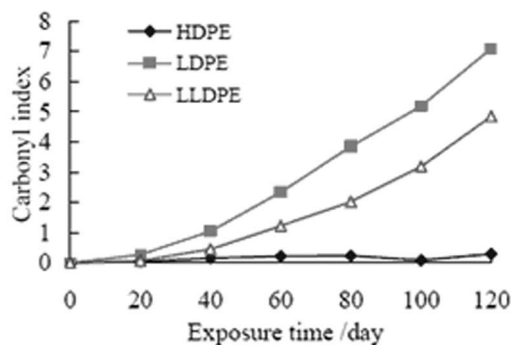
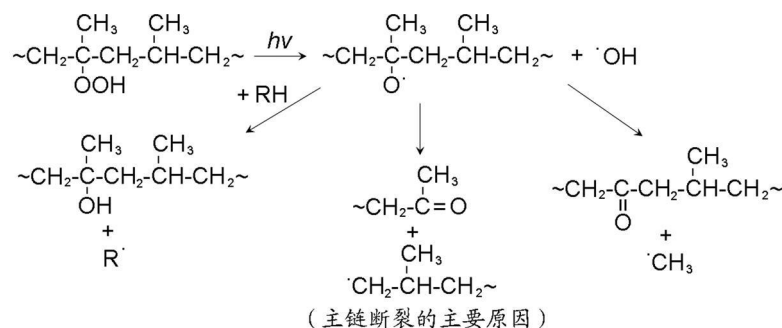


图3 聚乙烯的羰基指数随老化时间的变化

Figure 3 Changes of carbonyl indexes of PE with exposure time.

IR 谱图表明,PP的典型光氧化产物包括氢过氧化物和羟基( $3400\text{cm}^{-1}$ )、 $\gamma$ 内酯( $1780\text{cm}^{-1}$ )、酯( $1735\text{cm}^{-1}$ )、羧酸( $1713\text{cm}^{-1}$ )、烯基( $1645\text{cm}^{-1}$ )和酮( $1720\text{cm}^{-1}$ )等<sup>[11]</sup>。闪蒸GC-MS结果也证明了这些氧化产物的存在<sup>[12]</sup>。

## 2 聚烯烃复合材料的光氧化降解

当聚合物中添加了无机填料,成为复合材料后,就必须将无机填料的引入可能引起的相关变化纳入到考察范围内。无机填料的引入对光氧化降解可能产生的影响包括:

(1)化学组成的变化。无机填料中的一些化学组分

可能成为光氧化反应的稳定剂或促进剂。例如,无机物中含有的少量铁、锰等元素会大大催化氧化反应的进行<sup>[13,14]</sup>。此外,为了使无机填料颗粒能均匀地分散在聚合物基体中,一般须用偶联剂(CA)等对无机填料进行表面处理,或加入界面相容剂等增加无机粒子和基体的界面相互作用。这些引入的新组分也可能对光氧化反应产生影响;

(2)结晶行为的变化。无机粒子可能成为基体树脂的成核剂,增大基体的结晶度,或作为杂质影响分子链的规整排列,降低基体的结晶度。变化的结晶情况会改变晶相/无定形相的比例及晶界的相对含量,从而改变光氧化反应程度;

(3)应力状况的变化。无机粒子在基体中经常作为应力集中点存在,尤其是对于片状(如云母)或针状(如硅灰石)的无机粒子,其边缘和尖端处作为应力集中点,很容易在外加载荷时导致基体和无机粒子

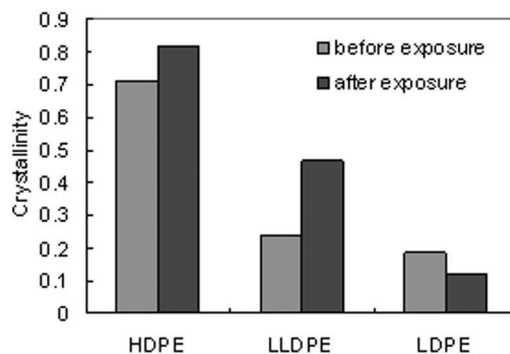


图4 聚乙烯老化前后的结晶度比较

Figure 4 Crystallinities of PE before and after exposure.

的界面脱粘。此外,在有应力的情况下,破坏更易发生<sup>[15]</sup>。

这些因素的共同作用,导致了复合材料复杂的老化行为。

## 2.1 聚乙烯复合材料

我们研究了多种不同无机粒子填充的 HDPE 的自然老化<sup>[9]</sup>,发现不同无机填料的影响差异很大。碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、滑石粉(talc)、硅灰石(wollastonite)等对 HDPE 的光氧化影响很小,甚至还在一定程度上阻碍了光氧化反应的进行。而高岭土(kaolin)、硅藻土(diatomite)、云母(mica)、绢英粉(black mica/sericite)等则不同程度促进了 HDPE 的光氧化(见图 5)。这些无机粒子对 HDPE 光氧化的促进程度与其对紫外光的相对吸收率有相同的顺序,表明无机粒子对紫外光的吸收能力与其光催化性能相关。Nagai 等也曾在对不同聚合物(PP、PS、PC、AS、PMM A)的光降解进行研究时发现,这些聚合物的光降解程度与其紫外光吸收顺序一致<sup>[16]</sup>。这些现象都说明,材料的紫外光吸收特性对其光氧化影响很大。光氧化后复合材料的平均分子量及其分布数据(见表 2)也表明了高岭土等无机填料的存在导致了 HDPE 严重的分子链断裂和降解<sup>[17]</sup>。高分子量的部分降解的比例更大,使得降解后的分子量分布趋于平均。

虽然无机粒子显著地改变了 HDPE 的光氧化程度,但并没有改变光氧化产物,这一点可以从老化后不同复合材料相似的 IR 谱图中发现(见图 6),在羰基区附近,主要的产物包括酯( $1740\text{cm}^{-1}$ )、酮( $1720\text{cm}^{-1}$ )、羧酸( $1710\text{cm}^{-1}$ )和双键( $1645\text{cm}^{-1}$ )。但不同光氧化产物的分布却发生了显著变化(见图 7)。在老化后的 HDPE 中,羧酸的浓度较低;在绢英粉和云母填充的 HDPE 中,双键和羧酸的生成占优;在 HDPE/高岭土复合材料中,羧酸的生成占绝对优势;而在 HDPE/硅藻土体系中,羧酸和双键的产生则占据了主导地位。从光氧化产物的不同分布我们可以推测,不同的无机填料催化不同的光氧化途径,使得相应的氧化产物占优。

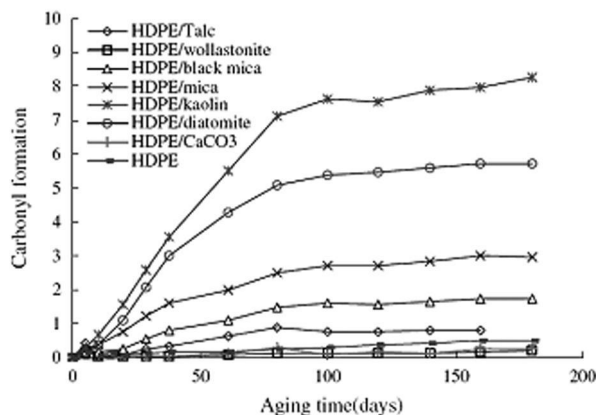


图 5 不同 HDPE 复合材料的羰基生成量<sup>[9]</sup>

Figure 5 Carbonyl formations in HDPE composites.

表 2 HDPE 复合材料老化后的平均分子量及其分布<sup>[17]</sup>

Table 2 Average molecular weights and their distributions of aged HDPE composites

| Sample            | $M_n$ / (kg/mol) | $M_w$ / (kg/mol) | Polydispersity |
|-------------------|------------------|------------------|----------------|
| HDPE <sup>a</sup> | 15.6             | 95.0             | 6.10           |
| HDPE/talc         | 13.9             | 86.4             | 6.20           |
| HDPE/wollastonite | 11.9             | 84.9             | 7.14           |
| HDPE/sericite     | 5.7              | 20.4             | 3.60           |
| HDPE/mica         | 5.4              | 14.9             | 2.78           |
| HDPE/kaolin       | 5.0              | 16.5             | 3.30           |
| HDPE/diatomite    | 4.8              | 14.3             | 2.98           |

<sup>a</sup> HDPE 老化前的数据,用于和复合材料老化后的结果进行对照。

随着光氧化降解的进行,HDPE 的分子量下降,力学性能也在降低。此时,试样表面的残余应力和缺陷的影响就变得显著起来。当表面强度低于残余应力时,表面就出现了开裂。图 8 给出了不同 HDPE 复合材料老化后试样的断面形貌<sup>[18]</sup>。HDPE 和 HDPE/ $\text{CaCO}_3$  的断面平整,没有明显的变化发生,与其较低的光氧化程度一致。而绢英粉、云母、高岭土和硅藻土填充的体系中,断面出现了大量的平行裂纹,严重的体系甚至已开始表面降解碎片的脱落。不同体系的裂纹扩展深度不同,反映了其不同的降解程度。

当采用不同的偶联剂对无机粒子的表面进行处理时,不仅改善了无机粒子在基体中的分散状况,提高了复合材料的综合力学性能,而且对其老化行为也产生了显著影响。在 HDPE/绢英粉体系中,当分别

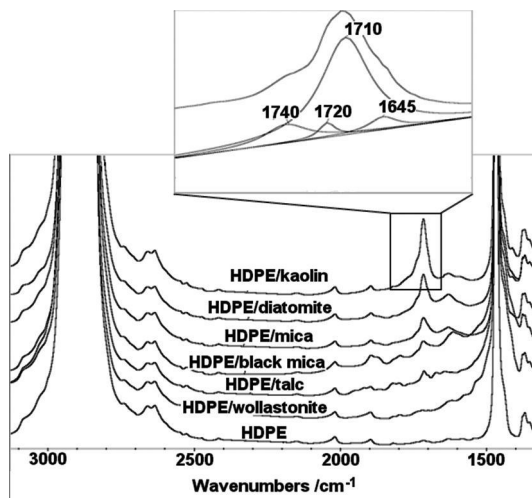


图6 老化后的HDPE复合材料的IR谱图(上部为羰基区的分峰结果)

Figure 6 IR spectra of aged HDPE composites (the peak-resolve result is in the upper part)

采用马来酸酐(MAH)、丙烯酸(AA)、钛酸酯(titanate)、铝酸酯(aluminate)和硅烷(silane)来处理绢英粉粒子时,试样的光氧化程度产生显著差别<sup>[19]</sup>。没有经偶联剂处理的试样的光氧化程度最低,而经AA处理的试样则表现出了很高的光氧化反应性(见图9)。

HDPE/CaCO<sub>3</sub>体系也有类似现象<sup>[20]</sup>。图10是不同偶联剂处理的碳酸钙填充HDPE试样老化后的断面形貌。虽然HDPE/CaCO<sub>3</sub>是一个比较稳定的体系,但是钛酸酯和铝酸酯的处理使得体系的稳定性大大下降,不仅氧化程度大大增加,而且试样的开裂也很严重。

## 2.2 聚乙烯纳米复合材料

一般认为,纳米填料如蒙脱土(MMT)有助于提高基体树脂的热稳定性,但却不利于其光稳定性<sup>[21]</sup>。如Qin等<sup>[22]</sup>的研究结果表明,PE/MMT的光氧化降解明显快于PE,MMT及其层间的离子对PE的光氧化降解有促进作用。但对于其它的纳米填料,研究报道则较少。

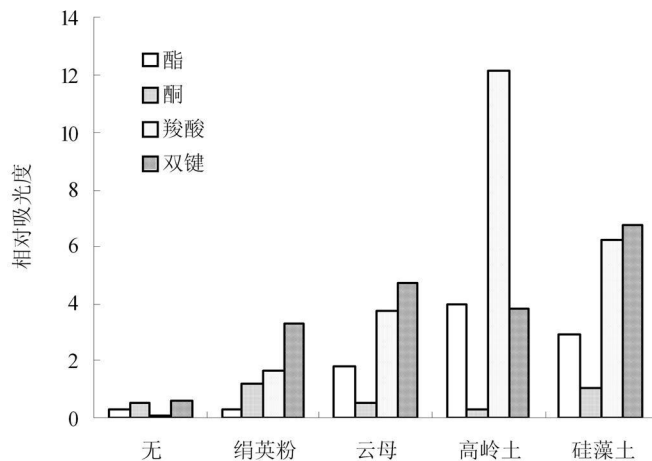


图7 无机填料对光氧化产物分布的影响

Figure 7 Effects of inorganic fillers on the oxidative products.

一类很重要的纳米填料是具有较高光催化活性的TiO<sub>2</sub>和ZnO。由于它们作为白色颜料在高分子材料中的应用很广泛,因此,它们对聚合物光氧化降解的影响不可忽视。从图11中可以看到,TiO<sub>2</sub>可以吸收波长小于300nm的紫外光,ZnO可以吸收波长小于370nm的紫外光和可见光。因此,它们对聚合物基体可以起到保护作用。但另一方面,由于其高活性的表面会催化产生活性氧,因此又可以催化光氧化

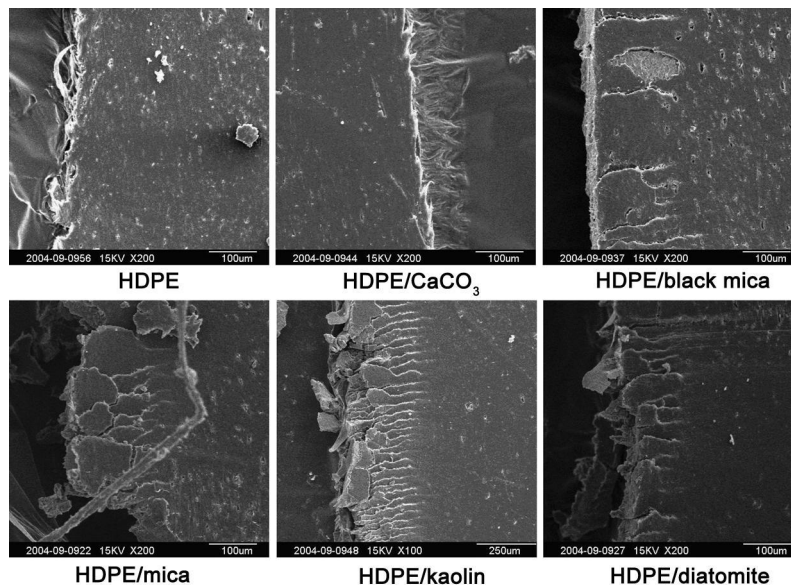
图 8 老化后的 HDPE 复合材料的断面形貌<sup>[18]</sup>

Figure 8 Sectional morphologies of aged HDPE composites.

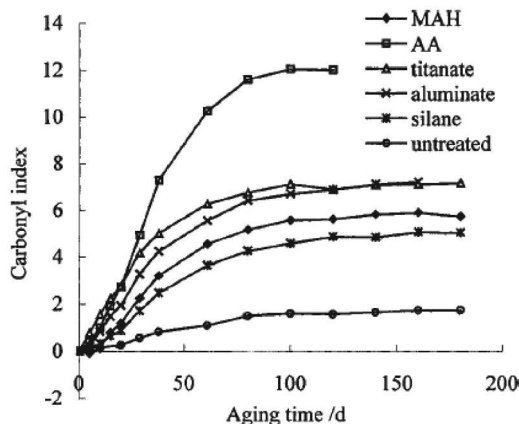
图 9 不同偶联剂对 HDPE/ 绢英粉复合材料羰基指数的影响<sup>[19]</sup>

Figure 9 Effects of coupling agents on the carbonyl indexes of HDPE/ sericite composite.

过程,产生活性自由基,并引发大分子的破坏和氧化<sup>[23, 24]</sup>。因此,这两种纳米填料的影响通常是比较复杂的,根据具体体系的不同而有不同的表现。

一般认为,  $\text{TiO}_2$  (锐钛相)对聚合物的光氧化表现出明显的催化作用,而  $\text{ZnO}$  则起到稳定作用。但是,从我们的研究结果来看,情况不总是如此。此外,我们还研究了另外两种常见的纳米填料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的影响。

LLDPE 中加入 5% 纳米无机粒子 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZnO}$ ) 后,其老化稳定性明显提高<sup>[25]</sup>。三种纳米粒子都降低了 LLDPE 的光氧化速率,其中纳米  $\text{ZnO}$  的作用最为显著(见图 12)。但是,两种纳米粒子共同填充时,却表现为反协同作用。

与 LLDPE 的情况不同,在 LDPE 中填充少量(0.25%~0.75%)的  $\text{ZnO}$  或  $\text{TiO}_2$  时,却观察到促降解作用<sup>[26, 27]</sup>。图 13 是填充  $\text{ZnO}$  和  $\text{TiO}_2$  的 LDPE 的羰基峰吸光度随光照时间的变化。可以看出,0.25% 的  $\text{ZnO}$  对 LDPE 有一定的稳定作用,而含量增加到 0.75% 时,就产生了明显的氧化催化作用。而  $\text{TiO}_2$  则表现出显著的光催化效应,试样很快发生碎裂。考察 LDPE 纳米复合材料光氧化降解生成的  $\text{CO}_2$  (见图 14),则发现  $\text{ZnO}$  对  $\text{CO}_2$  的生成有极大的促进作用,甚至远远高于  $\text{TiO}_2$  的催化作用。试样光

照过程中的质量变化也证实了这一点。但是, LDPE/ZnO 体系的分子量降低并没有 LDPE/TiO<sub>2</sub> 体系那么显著, 表明如此大量的 CO<sub>2</sub> 并不是由于氧化后分子链的无规断裂产生的, 而更可能是以一种类似解聚的方式, 从链端断裂产生。LDPE/TiO<sub>2</sub> 体系的降解更倾向于是分子链的无规断裂导致的。

Gordiendo 等<sup>[28]</sup> 通过研究添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的 PE 光辐照后的变化发现, 前三种填料的影响取决于其对聚合物形态的影响。如果能使 PE 的晶粒结构趋于完善, 那么就表现出稳定效果。ZnO 的影响则不同, 它是通过改变光化学过程来实现其稳定效果的。因此虽然它对于改善 PE 结晶结构的完善性没有什么作用, 但是仍然表现出很有效的稳定作用, 这种稳定作用受其表面的反应活性影响。

### 2.3 聚丙烯纳米复合材料

在 PP 纳米复合材料研究中, 最受关注的是 PP/MMT 纳米复合材料<sup>[29~31]</sup>。相关研究表明, MMT 对 PP 的光氧化降解有明显的促进作用。

我们对 PP/CaCO<sub>3</sub> 和 PP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的光氧化降解进行了研究<sup>[12, 32]</sup>, 发现这两种纳米填料, 尤其是纳米 SiO<sub>2</sub>, 都大大促进了 PP 的光氧化降解, 室外曝晒 88 天后试样就发生了碎裂。老化过程中, 纳米填料引发了大量分子链的断裂, 使得 PP 的分子量显著下降(见表 3)。降解后, 产生了大量含羰基、羟基、酯和不饱和基团的小分子, 由闪蒸 GC-MS 检测并鉴别(见图 15)。严重的降解也使得试样表面产生了大量的开裂(见图 16)。

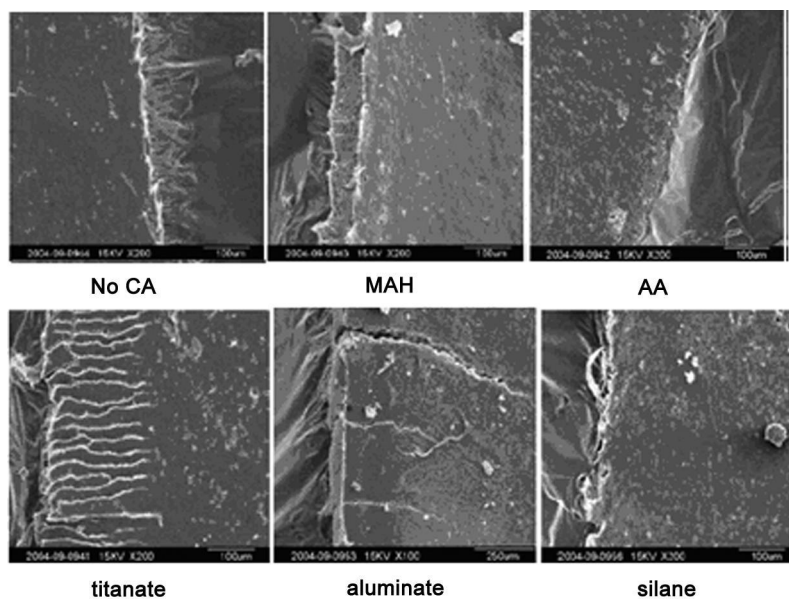


图 10 HDPE/CaCO<sub>3</sub> 复合材料老化后的断面形貌<sup>[20]</sup>

Figure 10 Sectional morphologies of aged HDPE/CaCO<sub>3</sub> composites with different coupling agents.

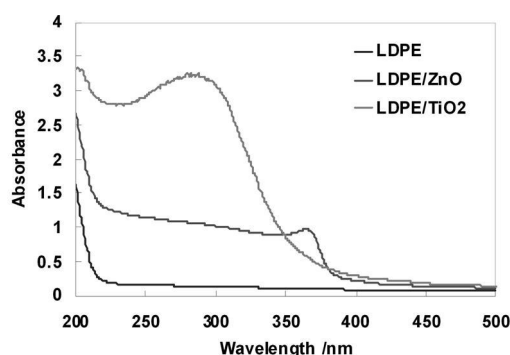


图 11 填充 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的 LDPE 的紫外光吸收谱

Figure 11 UV spectra of LDPE filled with TiO<sub>2</sub> or ZnO.

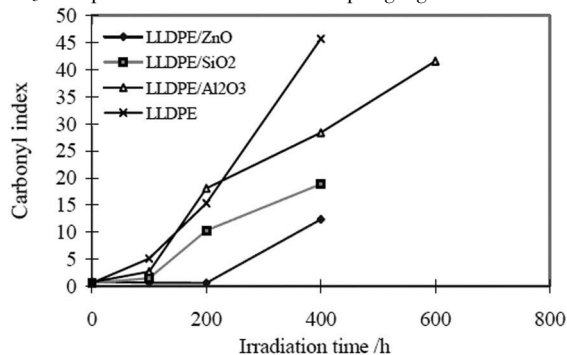


图 12 LLDPE 纳米复合材料的羰基指数的变化

Figure 12 Changes of carbonyl indexes of LLDPE nanocomposites with time.

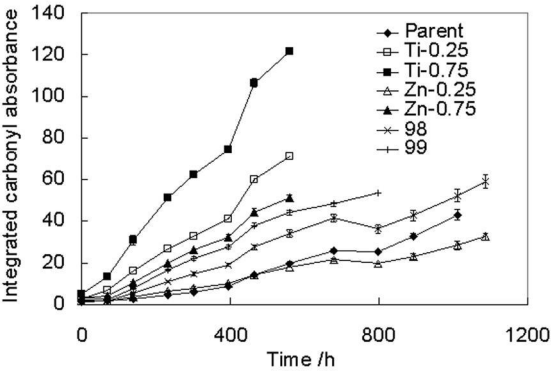


图 13 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 对 LDPE 光氧化后羰基吸光度的影响<sup>[27]</sup>  
(Parent 为 LDPE; Ti-0.25 和 Ti-0.75 分别为填充 0.25% 和 0.75% TiO<sub>2</sub> 的 LDPE; Zn-0.25 和 Zn-0.75 分别为填充 0.25% 和 0.75% ZnO 的 LDPE; 98 和 99 分别代表填充 0.25% 和 0.75% ZnO 及 750ppm 抗氧剂 Irganox1010 的 LDPE)  
Figure 13 Effects of ZnO and TiO<sub>2</sub> on carbonyl absorbance of LDPE during photo-oxidation<sup>[27]</sup>  
(Parent is LDPE; Ti-0.25 and Ti-0.75 are LDPE filled with 0.25% and 0.75% TiO<sub>2</sub>, respectively; Zn-0.25 and Zn-0.75 are LDPE filled with 0.25% and 0.75% ZnO, respectively; 98 and 99 are LDPE filled with 0.25% and 0.75% ZnO, both with 750ppm Irganox 1010)

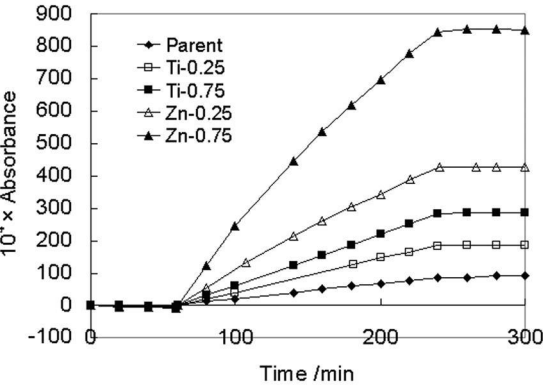


图 14 LDPE 纳米复合材料中 CO<sub>2</sub> 的生成量<sup>[27]</sup> (图例说明同图 13)  
Figure 14 CO<sub>2</sub> formation in LDPE nanocomposites. (Labels as in Fig. 13)

表 3 PP 及其纳米复合材料老化前后的分子量变化  
(PP-C-3 代表 PP/CaCO<sub>3</sub>, PP-S-3 代表 PP/SiO<sub>2</sub>, 纳米填料含量均为 3wt%)

Table 3 Molecular weight changes of PP and its nanocomposites before and after aging (PP-C-3 and PP-S-3 are PP filled with 3wt% nano-CaCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, respectively)

| Sample         | PP-C-3  |        | PP-S-3  |        | PP      |         |
|----------------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|
|                | Before  | After  | Before  | After  | Before  | After   |
| $M_n$          | 52,000  | 7000   | 55,000  | 9000   | 63,000  | 30,000  |
| $M_w$          | 309,000 | 24,000 | 300,000 | 24,000 | 351,000 | 229,000 |
| Polydispersity | 5.93    | 3.48   | 5.40    | 2.71   | 5.59    | 7.59    |

总而言之, 复合材料的老化是一个复杂的过程。Allen 等<sup>[33]</sup> 曾对填充聚合物体系的老化和稳定性进行了综述, 围绕炭黑、SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 填充的 PE 和 PP 体系中填料自身的稳定性、填料和聚合物的相互作用、以及填料和稳定剂的相互作用进行了非常有启发性的讨论。他们将复合材料的老化影响因素总结为以下几个方面:

- (1)填料的表面积和孔体积;
- (2)填料的表面活性;
- (3)填料的亲/疏水性;

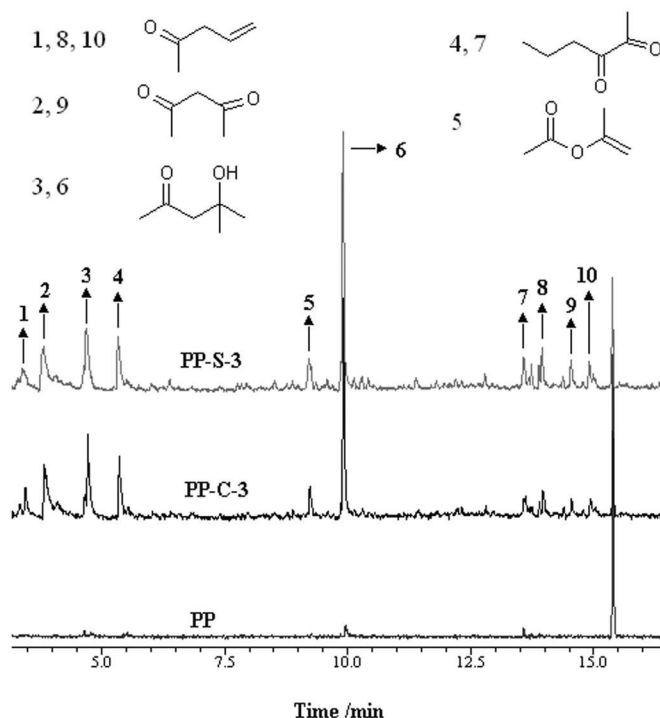


图 15 老化后 PP 纳米复合材料中的小分子降解产物及其特征归属

Figure 15 Small molecular weight degradative products in aged PP nanocomposites and the attributed functional groups

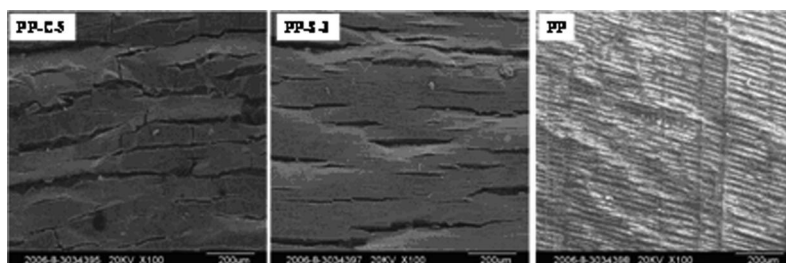


图 16 老化后的 PP 纳米复合材料表面形貌(PP-C-5 代表 5wt% 纳米  $\text{CaCO}_3$  填充的 PP)

Figure 16 Surface morphologies of aged PP nanocomposites (PP-C-5 is PP filled with 5wt% nano- $\text{CaCO}_3$ )

- (4) 填料-基体的相互作用程度;
- (5) 填料的热和光敏性;
- (6) 填料的金属离子含量;
- (7) 填料与添加剂的相互作用。

但是, 在具体的复合材料体系中, 哪种影响因素发挥主要作用, 各影响因素的权重是多少, 还需要具体情况具体分析, 不可一概而论。

### 3 光氧化降解的深度分布

高分子材料的降解是一个不均匀的过程, 受氧扩散的控制。在材料的厚度方向上, 因为存在氧浓度的不同, 氧化速率也会存在差异, 因此产生了氧化产物沿纵深的浓度变化。对于一个有一定厚度的制品来说, 我们关注的不仅仅是表层的光氧化降解, 还包括光氧化过程如何向深度方向发展。如果一种材料的降解仅仅局限于很薄的表层, 那么就不会对本体性能产生显著影响<sup>[34]</sup>。

在聚乙烯复合材料中, 光氧化降解的深度分布和裂纹在深度方向的扩展有高度的相关性<sup>[17]</sup>。HDPE/滑石粉和 HDPE/高岭土是两个非常典型的例子。图 17 给出了距光照表面不同距离的氧化程度

曲线随光照时间的变化。

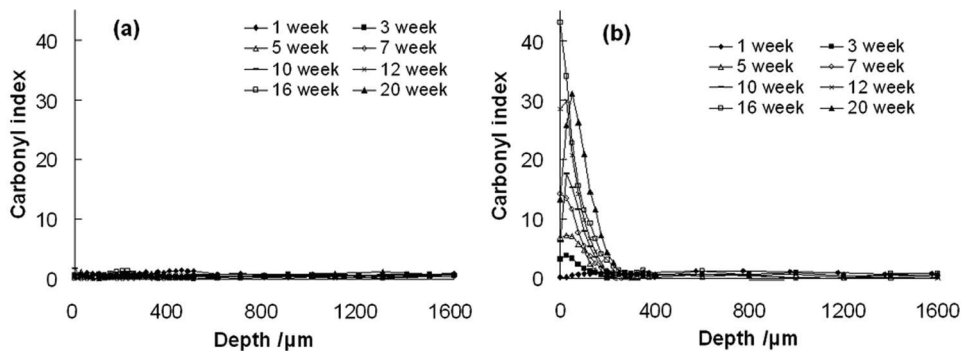


图 17 (a)HDPE/ 滑石粉和(b)HDPE/ 高岭土的氧化曲线随时间的变化

Figure 17 Oxidation profiles of (a) HDPE/ talc and (b) HDPE/ kaolin developed with exposure time.

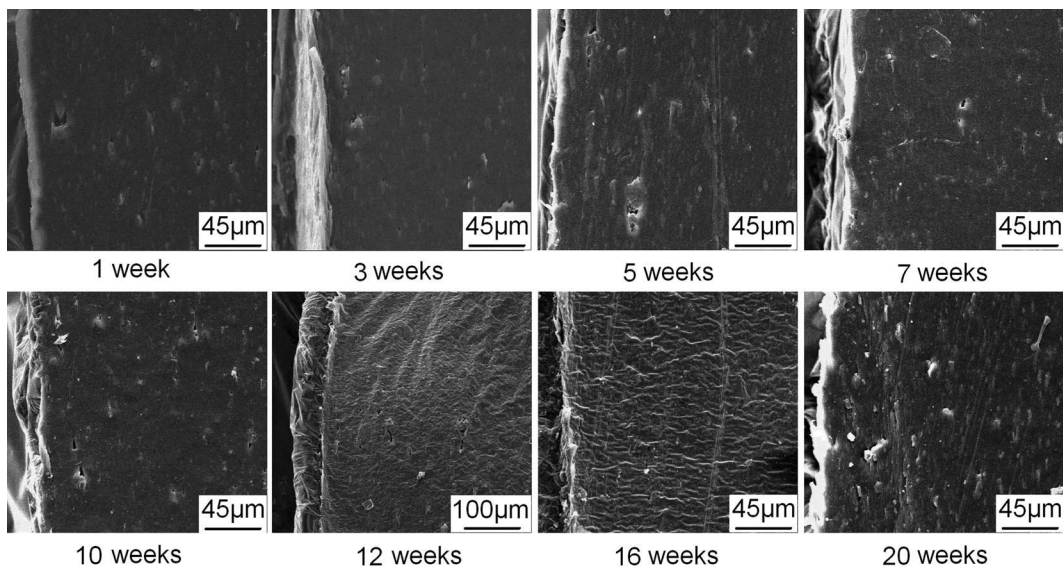


图 18 HDPE/ 滑石粉不同老化时间的断面形貌

Figure 18 Sectional morphologies of HDPE/ talc at different exposure times.

图 18、图 19 则是相应的这两个体系老化不同时间后的断面形貌。对于稳定性较好的 HDPE/滑石粉体系, 氧化程度从光照表面到内部都非常低, 而且在长达 20 周的室外曝晒中也没有明显增长。相应的试样表面保持平整, 断面上没有明显裂纹产生。对于稳定性较差的 HDPE/ 高岭土体系, 从曝晒早期就表现出明显的氧化,

氧化程度从光照表面到内部逐渐下降。随着曝晒时间的延长, 氧化程度加深, 氧化曲线向上移动。相应地, 在 7~10 周后表面开始产生裂纹, 裂纹的长度也随时间变长。氧化增长最快的时期, 裂纹的增长也非常迅速。但在整个老化周期内, 氧化始终局限在约  $300\mu\text{m}$  的表层。

在 PP/SiO<sub>2</sub> 和 PP/CaCO<sub>3</sub> 纳米复合材料中, 由于纳米粒子对 PP 光氧化的促进作用, 可以观察到严重降解的表层脱落(146 天)后氧化继续深入(166 天)的现象<sup>[32-35]</sup>。此时氧化就不仅局限在表层, 而是进展到了更深的内部(见图 20), 从而导致宏观力学性能的显著下降。

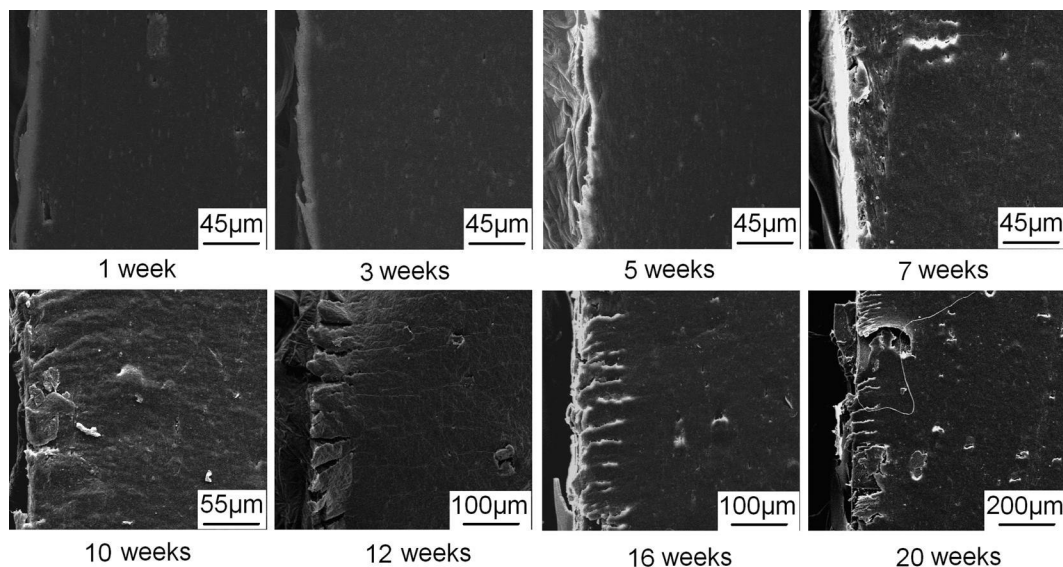
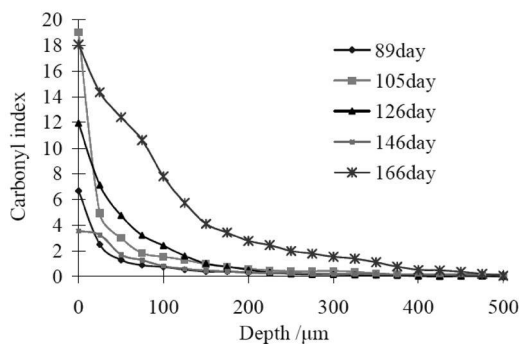


图 19 HDPE/高岭土不同老化时间的断面形貌

Figure 19 Sectional morphologies of HDPE/kaolin at different exposure times.

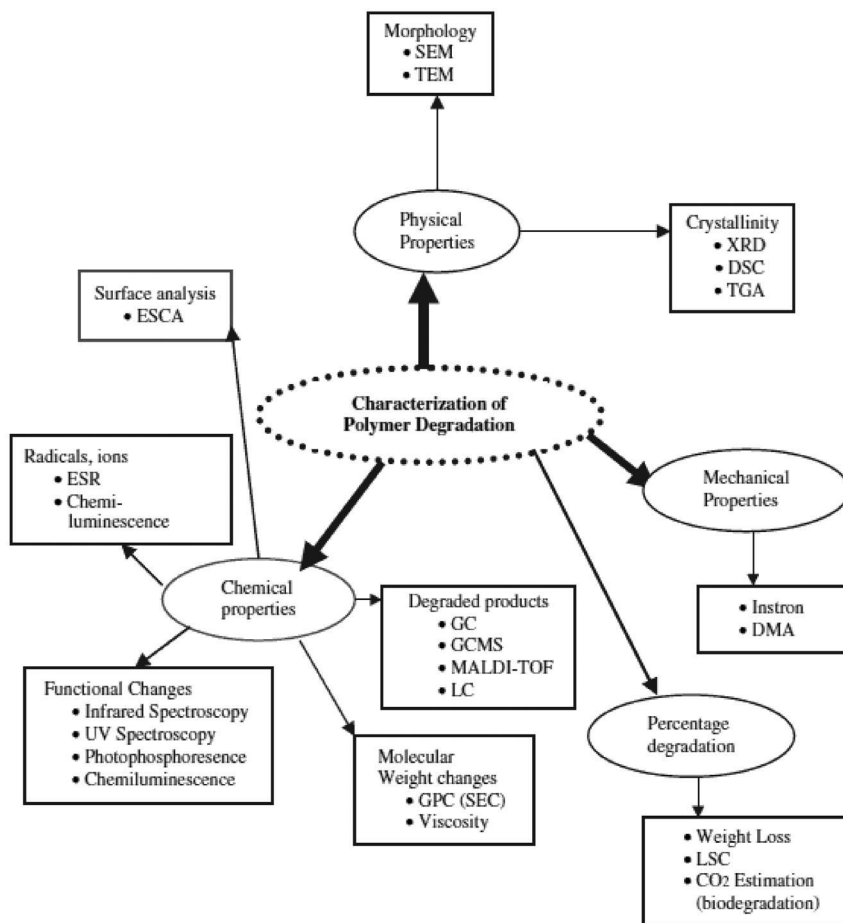
图 20 PP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的氧化曲线随时间的变化Figure 20 Development of oxidation profile of PP/SiO<sub>2</sub> nanocomposite with time.

#### 4 老化研究的方法

高分子材料的老化过程中会产生自由基,发生氧化反应,导致分子链的断裂和分子量的变化。表现为力学性能、化学结构、形貌、结晶行为等的变化,是一个涉及到高分子材料各个方面变化的综合过程。因此,几乎所有的高分子材料表征方法都可以用于老化过程研究(见图 21)。由于每种方法研究的都仅是一个侧面,因此需要对多种方法得到的信息进行综合分析,以了解老化过程的全貌。

#### 5 结论

聚烯烃的稳定性,很大程度上取决于其自身的稳定性,包括是否带有活泼氢、是否有规整的结构、以及结晶形态是否完善等。在此基础上无机填料,无论是微米级还是纳米级,都可能会对聚烯烃的光氧化降解产生显著的影响。这种影响的程度取决于无机填料的紫外光吸收特性、化学组成、表面性质以及无机填料和基体的相互作用。在多数情况下,无机填料,尤其是纳米填料,都会对聚烯烃的稳定性产生不利的影响。因此,在研究聚烯烃复合材料时,必须特别注意材料的稳定性处理,以期得到性能优异、稳定性好的新材料。

图 21 老化降解的分析手段<sup>[21]</sup>

(图中研究结晶度用 TGA, 作者认为不合适)

Figure 21 Analytical tools in aging research<sup>[21]</sup>

(In this diagram, crystallinity can be studied by TGA. The authors do not agree.)

## 参考文献:

- [1] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [2] Tidjani A. Polym Degrad Stab. 2000, 68: 465~469.
- [3] Schnabel W. Polymer Degradation, Principles and Practical Applications. New York: Hanser International, 1981.
- [4] 钟世云, 许乾慰, 王公善. 聚合物降解与稳定化. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] Carrasco F, Pages P, Pascual S, Colom X. Eur Polym J. 2001, 37: 1457~1464.
- [6] Yang R, Yu J, Liu Y, Wang K. Polym Degrad Stab. 2005, 88(2): 333~340.
- [7] Yang R, Liu Y, Yu J. Mater Sci Forum. 2007, 561~565: 2037~2040.
- [8] Girois S, Delprat P, Audouin L, Verdu J. Polym Degrad Stab. 1997, 56: 169~177.
- [9] Guadagno L, Naddeo C, Vittoria V, Camino G, Cagnani C. Polym Degrad Stab. 2001, 72: 175~186.
- [10] Craig I H, White J R, Shyichuk A V, Syrotynska I. Polym Eng Sci. 2005, 45: 579~587.
- [11] Philippart J-L, Sinturel C, Arnaud R, Gardette J-L. Polym Degrad Stab. 1999, 64: 213~225.
- [12] Li J, Yang R, Yu J, Liu Y. Polym Degrad Stab. 2008, 93: 84~89.
- [13] Richters P. Macromolecules. 1970, 3(2): 262~264.
- [14] Knight J B, Calvert P D, Billingham N C. Polymer. 1985, 26: 1713~1718.
- [15] Shyichuk AV, Stavychna DY, White J R. Polym Degrad Stab. 2001, 72: 279~285.
- [16] Nagai N, Matsunobe T, Imai T. Polym Degrad Stab. 2005, 88: 224~233.
- [17] Yang R, Liu Y, Yu J, Zhang D. Polym Eng Sci. 2008, 48(11): 2270~2276.
- [18] 杨睿, 汪昆华, 于建, 宋苑苑, 王宏凯. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 821~824.

- [19] Yang R, Yu J, Liu Y, Wang K. J Appl Polym Sci. 2008, 107(1): 610~617.
- [20] 杨睿·于建, 汪昆华, 刘颖, 宋苑苑, 王宏凯. 高等学校化学学报, 2005, 26(11): 2135~2139.
- [21] Pandey J K, Reddy K R, Kumar A P, Singh R P. Polym Degrad Stab, 2005, 88: 234~250.
- [22] Qin H, Zhao C, Zhang S, Chen G, Yang M. Polym Degrad Stab, 2003, 81: 497~500.
- [23] Lacoste J, Ladsous P, Dieppedale M, Arnaud R. J Appl Polym Sci. 1998, 69: 1681~1689.
- [24] Chow Y S, Allen N S, Thompson F, Jewitt T S, Hornby M R. Polym Degrad Stab, 1991, 34(1-3): 243~262.
- [25] Yang R, Li Y, Yu J. Polym Degrad Stab, 2005, 88(2): 168~174.
- [26] Yang R, Christensen P A, Egerton T A, White J R, Maltby A. J Appl Polym Sci. 2011, 119(3): 1330~1338.
- [27] Yang R, Christensen P A, Egerton T A, White J R. Polym Degrad Stab, 2010, 95: 1533~1541.
- [28] Gordienko V P, Dmitriev Y A. Polym Degrad Stab, 1996, 53: 79~87.
- [29] Mailhot B, Morlat S, Gardette J-L, Boucard S, Duchet J, Gerard J-F. Polym Degrad Stab, 2003, 82: 163~167.
- [30] Tidjani A, Wilkie C A. Polym Degrad Stab, 2001, 74: 33~37.
- [31] Qin H, Zhang S, Liu H, Xie S, Yang M, Shen D. Polymer, 2005, 46: 3149~3156.
- [32] 李吉芳, 杨睿, 于建. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(8): 1758~1762.
- [33] Allen N S, Edge M, Corrales T, Childs A, Liauw C M, Catalina F, Peinado C, Minihan A, Aldcroft D. Polym Degrad Stab, 1998, 61: 1283~1299.
- [34] Rabello M S, White J R. Polym Composites, 1996, 17(5): 691~704.
- [35] Yang R, Yu J. Degradation of Polymer Composites in Polymer Degradation and Stability Research Developments. New York: NOVA Science Publishers, 2007, 131~170.

## Aging Behavior and Mechanism of Polyolefin Composites

YANG Rui, LIU Ying, YU Jian

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The durability of polymer composites is of crucial importance, no matter in scientific and technological point of view. Many involved problems are little understood and need thorough research. First is the stability of polymer itself and the key factors. The second is the interaction between inorganic fillers and polymer matrices and its effect on aging behavior of polymer composites. The effect of surface treatments of inorganic fillers on the interaction is also concerned. In addition, the heterogeneity nature of photo-oxidation reaction and the degradation distribution in the composites need careful consideration. In this paper, the current progress in the photo-oxidation degradation behavior and mechanism of polyolefin composites have been reviewed, with an emphasis on HDPE filled with common mineral fillers, PE and PP filled with nano fillers such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ .

**Key words:** Polyethylene; Polypropylene; Composite; Photo-oxidation; Mechanism