

· 研究论文 ·

不同厚度下聚乙烯微孔薄膜的光降解行为差异研究

陈漫 汤诺伊玛 岳军衍 谈荞羽 李润莱* 傅强

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 本研究旨在探究具有不同厚度的聚乙烯微孔薄膜在光降解过程中性能的变化。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM)、示差扫描量热法 (DSC) 及万能试验机等方法, 详细分析了不同光照时间对膜材料的表面形貌、化学官能团、熔点、结晶度以及杨氏模量的影响。研究表明, 在实验初期与末期, 不同厚度的微孔膜在羰基指数的变化速率无显著差异; 然而, 在实验的第2~8天, 厚度大于1 μm 与小于1 μm 的微孔膜在羰基指数的增加速率有轻微的差异。此外, 力学性能方面, 150 nm厚的聚乙烯微孔膜在光老化后的杨氏模量损失最为显著, 光照6天后, 杨氏模量降低了78.51%。聚乙烯微孔膜的光氧化反应受到内部孔径、纤维直径、结晶度及薄膜对光的吸收性能等因素的影响, 在羰基指数相似条件下, 厚度小于1 μm 的微孔膜在光老化后的力学性能衰减更为严重。

关键词: 聚乙烯; 微孔膜; 光降解; 厚度

Study on the Differences in Photodegradation Behavior of Polyethylene Microporous Films with Different Thicknesses

CHEN Man, TANG Nuo-yi-ma, YUE Jun-kan, TAN Qiao-yu, LI Run-lai*, FU Qiang

(College of Polymer Science & Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: This study aims to investigate the changes in the properties of microporous polyethylene films with varying thicknesses during photodegradation. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), and a universal testing machine were employed to analyze the effects of different exposure time on the surface morphology, chemical functional groups, melting point, crystallinity, and Young's modulus of the films. The results showed that during the initial and final stages of the experiment, there was no significant difference in the rate of change of the carbonyl index between the microporous films of different thicknesses. However, from the 2nd to 8th day of the experiment, there was a slight difference in the rate of increase in the carbonyl index between microporous films thicker than 1 μm and those thinner than 1 μm . In terms of mechanical properties, the 150-nm thick polyethylene microporous film exhibited the most significant loss in Young's modulus after photodegradation, with a 78.51% reduction after six days of exposure. The photodegradation of microporous polyethylene films is influenced by factors such as the internal pore size, fiber diameter, crystallinity, and the ability of the film to absorb light. Under similar carbonyl index conditions, the mechanical properties of microporous films with thicknesses less than 1 μm degraded more severely after photodegradation.

Keywords: Polyethylene; Microporous films; Photodegradation; Thickness

高分子功能薄膜专题; 2024-08-31 收稿, 2024-12-09 录用, 2025-01-09 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金委重点项目(基金号 52233002)和青年基金(基金号 52103042)

* 通信联系人: 李润莱, E-mail: runlai@scu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.252

引用: 陈漫, 汤诺伊玛, 岳军衍, 谈养羽, 李润莱, 傅强. 不同厚度下聚乙烯微孔薄膜的光降解行为差异研究. 高分子通报, 2025, 38(4), 632–641.

Citation: Chen, M.; Tang, N. Y. M.; Yue, J. K.; Tan, Q. Y.; Li, R. L.; Fu, Q. Study on the differences in photodegradation behavior of polyethylene microporous films with different thicknesses. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 632–641.

塑料, 作为由石化产品衍生的长链聚合物分子, 广泛应用于我们的日常生活^[1,2]。常见的塑料类型包括聚乙烯(PE)、低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚氨酯(PUR)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)及尼龙等^[3,4]。随着工业化进程的推进, 聚合物及其衍生物已在很大程度上取代了许多传统的天然材料。尽管塑料的稳定性和耐久性得到了提升, 但相应地也带来了严重的环境污染问题。目前, 处理塑料废物的常用方法包括焚烧、填埋、热降解、生物降解及光催化等^[5–8], 但这些方法往往伴随着次要环境问题。例如, 聚乙烯的不受控制燃烧会释放出多种有毒化合物, 如酮、丙烯醛和甲烷, 这些物质会严重污染空气。而埋入土壤中的聚乙烯废物则可能对土壤质量造成长期的负面影响, 影响排水模式并导致农业产量下降^[9]。

鉴于此, 研究者一直在寻找可持续的塑料材料降解方法, 特别关注聚乙烯的降解技术。目前, 包括热降解、催化降解、机械化学降解、臭氧诱导降解以及光氧化降解在内的多种方法均被探讨^[10–14]。其中, 光催化降解因其利用自然条件下的温度和紫外线辐射作用而被认为最具潜力。塑料颗粒在自然条件下主要受温度和紫外线辐射的影响, 紫外线(UV)辐射, 尤其是波长在100~400 nm范围内的UV光, 具有高能量, 能够破坏聚合物的分子键结构, 导致聚合物的降解、颜色变化、表面粉化及机械性能的下降。随着时间的推移, 累积的紫外线能量将加速聚合物的碎裂和生物降解^[15–18]。在聚烯烃的光降解研究中, 大多数研究致力于寻找可以快速催化塑料降解的光催化剂并对其光降解机理进行探究^[19,20], 如Ali等^[21]利用二氧化钛纳米管(TNTs)构建新型低密度聚乙烯(LDPE)复合环保聚合物材料, 并发现纳米结构的二氧化钛提高了LDPE薄膜在可见光下缺陷产生的几率, 使这些薄膜在阳光下降解率升高。Dintcheva等^[22]比较了聚乙烯/多壁碳纳米

管(MWCNTs)复合膜的抗加速光氧化性能与原始聚乙烯薄膜的光氧化行为。对含有不同碳纳米管(CNTs)负载量的聚乙烯/MWCNTs薄膜进行加速UV-B暴露。在较短的暴露时间内, 羰基形成速率与原始聚乙烯薄膜观察到的速率非常相似, 但在较长的辐照时间下, MWCNTs含量较低的羰基形成增加, 而MWCNTs含量较高的羰基形成速率降低。近年来, 研究人员还开始关注纳米限域效应对聚合物机械性能的影响, 即当聚合物材料的尺寸和形状被限制在纳米尺度时, 其物理和化学特性会发生变化^[23,24]。

本研究基于纳米限域效应的理论基础, 使用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及万能试验机等仪器, 对不同厚度(特别是在1 μm 以上与1 μm 以下)的聚乙烯微孔薄膜进行光降解行为的研究, 旨在分析其光降解速率的差异及其成因。通过深入探究, 本研究希望为建立更加精确的聚乙烯光降解模型和环境友好的聚乙烯处理技术提供理论支持。

1 实验部分

1.1 超高分子量聚乙烯薄膜制备

本实验所使用的超高分子量聚乙烯薄膜来源分为两部分: 厚度为3 μm 以及3 μm 以下的薄膜是通过异步双拉得到的聚乙烯微孔膜, 具体的制备步骤如下: 将聚乙烯粉料(美国 Celanese 公司)与白油(美国 Sonneborn 公司)按照3:97的质量比混合, 在90 $^{\circ}\text{C}$ 下于烧杯中搅拌均匀, 再放入密炼机中在190 $^{\circ}\text{C}$ 下混合, 将得到的凝胶放入模具中用热压机(莱伯泰科有限公司LP-S-30)压成厚度为2 mm的凝胶片后进行异步双向拉伸, 最后再用正己烷利用索氏提取器将聚乙烯膜中的白油萃取后得到聚乙烯微孔膜。厚度为6与16 μm 的聚乙烯微孔膜购于上海恩捷新材料科技有限公司。

1.2 光降解实验

光降解设备采用美国Q-lab公司的加速气候老化试验箱, 内部装有4根UVA-340的紫外灯管, 辐照强度为0.89 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$, 紫外灯的光波

长为340 nm。老化箱内部温度设置为80 °C。用6.7 cm × 4.6 cm的碳纤维框夹持膜后将不同厚度的聚乙烯微孔膜放入其中,总辐照时间为10天,以24 h为一个周期,每隔一个周期取一次样品。

1.3 微观形貌表征

采用德国ZEISS GeminiSEM 300扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌测试分析。用纸框框选被光照样品中央5 cm×3 cm的部分,将这部分以硅片为衬底使用导电胶粘在样品台上并在样品表面镀上一层铂,以保证导电性能。测试时,SEM工作距离(WD)约为5.6 mm,工作电压选择5 kV,信号模式选择二次电子模式(Single=SE)。

1.4 力学性能表征

力学性能采用万能试验机(EM6.501-W)测试光照前后不同厚度的PE微孔膜的强度。用内框为1 cm×1.5 cm的纸框将光照后的薄膜取下,将其固定于测试夹具两端,温度为25 °C,拉伸速率为30%/min。

1.5 化学成分表征

薄膜透明,采用赛默飞世尔科技公司的傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700)测定聚乙烯微孔膜中化学结构的变化并通过计算羰基指数来确定薄膜的光降解程度。波数范围为400~4000 cm⁻¹。利用红外光谱分析的结果计算羰基指数(Carbonyl Index, CI),即羰基与亚甲基的吸光度比值 $CI = A(1712\text{ cm}^{-1})/A(1461\text{ cm}^{-1})$ 。CI可以反映光氧化过程中羰基化合物的形成量。

1.6 示差扫描量热法

通过示差扫描量热法(DSC, Perkin Elmer pyris-1)表征光照前后不同厚度的聚乙烯微孔膜的熔点与结晶度的变化,以此来反映其内部结构的变化。将聚乙烯微孔膜从外框为45 mm × 65 mm的碳纤维框上取下,将其统一叠成正方形,称取3~5 mg的样品放入坩埚中密封。测试程序为在0 °C下保温2 min后,以10 °C/min的升温速率从0 °C升温到180 °C,保温1 min后再以20 °C/min的降温速率降温至20 °C,选取升温曲线来计算聚乙烯微孔膜的熔点与结晶度,结晶度通过公式: $X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$ 计算得到,聚乙烯的 $\Delta H_m^0 = 293.6\text{ J/g}$ 。

1.7 光吸收性能测试

采用紫外-可见分光光度计(Perkin-Elmer Lambda 650)测试不同厚度PE微孔薄膜的透光率。扫描范围为175~900 nm,步长为2 nm。

1.8 台阶仪测试

采用台阶仪(XP-200 stylus profilometer)表征自制的不同拉伸比的聚乙烯微孔膜厚度。用内框为2列5行中间有10个1 cm×1.5 cm镂空的纸框将萃取后的薄膜取下,将其贴于铝台的硅片上,用酒精将膜轻微润湿后,用刀片将其切掉少许,露出硅片,以制造高度差,以1.0 mm/s的速率在薄膜和硅片上扫描。

2 结果与讨论

2.1 自制微孔膜的厚度

异步双拉制备的不同厚度的PE微孔膜是由控制不同的拉伸比得到的,图1展示了自制的不同微孔膜的厚度,不同拉伸比对应着不同的厚度,厚度为3 μm、1.8 μm、500 nm、150 nm的微孔膜对应的拉伸比分别为36、81、357、604。

2.2 微观形貌结果

初始厚度不同的PE微孔膜具有不同的孔径与内部纤维直径,扫描电子显微镜(SEM)可以观测到样品的表面形貌。图2展示了16 μm、6 μm、3 μm、1.8 μm、500 nm、150 nm的PE微孔膜在光老化实验前后的SEM结果。从图2的结果中可以观察到光照前厚度为16 μm的微孔膜表面孔径较大,膜内部孔径逐渐减小,且纤维直径较大,光照老化后,膜表面的孔径明显减小,纤维束之间相互合并交联,厚度为6 μm的微孔膜的孔径比16 μm的小,且孔径与纤维直径相对均匀,在受到光照后,也发生了邻近纤维之间的融合,进而出现了表面的纤维直径与孔径都增大的现象。3 μm的自制聚乙烯微孔膜的初始表面内部分布有未拉伸开的聚乙烯缠结集团,这是由于3 μm厚度的微孔膜对应的拉伸比只有36,较小的拉伸比导致凝胶片没有被充分拉伸开,但在缠结团之间的纤维直径远远小于16与6 μm中的纤维直径,在老化后,由于交联作用,纤维与之前存在的聚乙烯团块进一步合并,而不同板块之间链接的分子链断裂,一方面是由于分子链在光氧作用下发生自由基反应断链,另一方面是分子链交联导致内应力进一步增加^[22]。厚度为1.8 μm的微孔膜的初始状态与3 μm的不同之处在于内部没有未被拉伸开的缠结团,只有直径略大的粗纤维,被光照之后的情况与3 μm的相似,粗纤维融合并且由于断链形成大小不一的小板块。500与150 nm的微孔膜中纤维

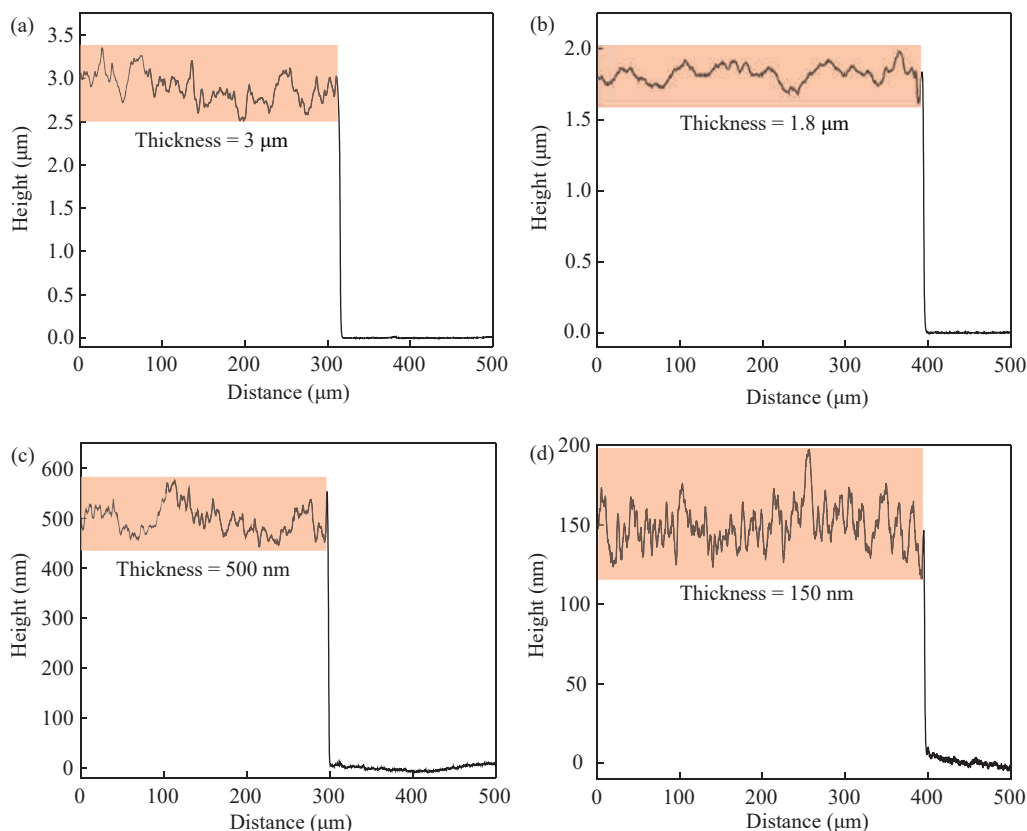


图1 自制的4种PE微孔膜:(a) 3 μm, (b) 1.8 μm, (c) 500 nm, (d) 150 nm的台阶仪表征结果

Figure 1 Characterization results of self-made PE microporous membranes using stylus profilometer: (a) 3 μm, (b) 1.8 μm, (c) 500 nm and (d) 150 nm

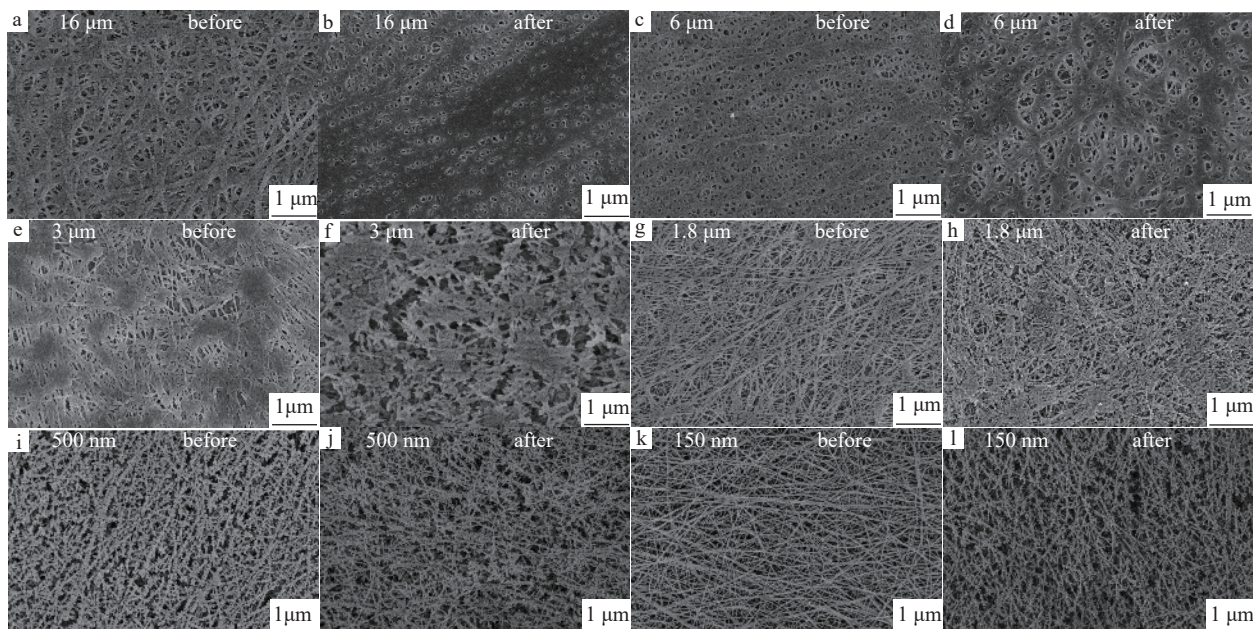


图2 不同膜厚的PE微孔膜在光老化实验前后的扫描电子显微镜结果:(a,b) 16 μm, (c,d) 6 μm, (e,f) 3 μm, (g,h) 1.8 μm, (i,j) 500 nm, (k,l) 150 nm

Figure 2 Scanning electron microscopy results of PE microporous membranes before and after photoaging test with different thicknesses: (a,b) 16 μm, (c,d) 6 μm, (e,f) 3 μm, (g,h) 1.8 μm, (i,j) 500 nm and (k,l) 150 nm

直径小且分布相对均匀,光照之后的表面都能观察到程度不同的断链,纤维之间出现较大的孔洞,但没有明显的纤维交联成团的现象。随着微孔膜的厚度降低,其表面的孔径增大,在光照过程中,膜孔大的薄膜对于光的透过率更大,被薄膜吸收的光更少导致薄膜内部分子链发生光氧反应的几率减小,而在持续光照下,光能部分转化为热能使得薄膜温度升高,分子链中小尺寸单元的运动增加,分子链通过单键的内旋转和构象的改变来适应由于温度升高以及光氧化反应引起的内应力增加,对于膜孔小的聚乙烯微孔膜而言,内部的聚乙烯本体部分占据大部分空间,对链构象转变的约束小,但是对于膜孔大的微孔膜来说,大孔径意味着聚乙烯双拉微孔膜的内部纤维直径小,其中分子链的自由空间有限,单键的内旋转会受到阻碍,在无法通过构象转变来适应内应力时,应力集中导致分子链更加容易断裂。

2.3 化学成分变化

在光氧化过程中,聚合物大分子降解导致烷基自由基的形成。这些不稳定的烷基自由基随后与氧结合形成氢过氧化物,氢过氧化物随后分解产生烷氧基自由基。烷氧基自由基要么从聚合物主链中提取氢,要么进行 β -剪切。在自由基的链增长步骤中,聚乙烯基体进一步降解,从而与氧气发生反应产生羰基^[21,25]。羰基的形成可以使用FTIR结果进行监测。图3显示了3 μm 厚的PE微孔膜在光照条件下,第一天为诱导期,从第二天开始羰基出峰(可计算羰基指数),在1712 cm^{-1} 处

观察到的峰是由于羰基的形成,在1134 cm^{-1} 处出现了C—O—C伸缩振动峰。随着光照时间增加,羰基与碳氧键对应的峰面积逐渐增加,说明薄膜的降解程度随着光照时间增长而增大。在光照初期,由于聚乙烯薄膜中非晶区中无序区域的碳链排列不规整,光更容易进入其中与分子链发生反应形成烷基自由基,烷基自由基进一步与氧反应生成烷氧基自由基,当分子链中引入氧原子之后,含氧基团对光的吸收性大于烷基,薄膜对光的吸收性能增加,使得光氧反应发生的几率增大,所以在光老化过程中,薄膜中的碳基含量不断增加。其他厚度的PE微孔膜的红外光谱变化情况基本与3 μm 的膜一致。

图4展示了不同厚度的聚乙烯微孔膜在不同光照时间下的羰基指数的变化。表1展示了聚乙烯微孔膜的羰基指数在不同光照时间的增幅。总体来看,羰基指数的变化曲线可以分为四个阶段分析:在诱导期时所有膜羰基指数为0,第2天各个厚度的膜的羰基指数分别为0.43(16 μm)、0.42(6 μm)、0.47(3 μm)、0.49(1.8 μm)、0.58(500 nm)、0.63(150 nm),在第2~5天,1 μm 以上的PE微孔膜羰基指数的增幅在0.13~0.30之间,大于500 nm与150 nm微孔膜的CI增幅(0.07~0.1),在第5~8天之后,1 μm 以上的微孔膜的CI变化速率开始下降到0.1左右,而500 nm与150 nm薄膜的CI变化速率上升到0.1以上(0.13~0.21),在第9~10天,所有PE微孔膜的CI变化接近一致,第9天时的变化率在0.07~0.12之间,第10天时的变化

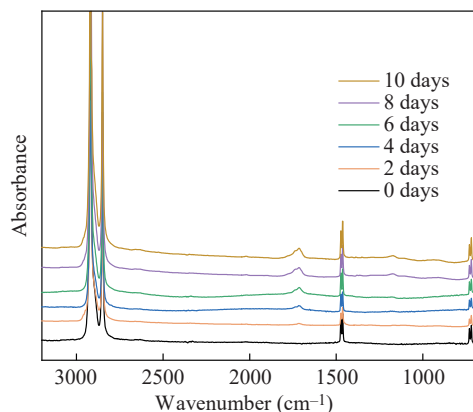


图3 厚度为3 μm 的PE微孔膜在光老化实验前与实验第2、4、6、8、10天后的傅里叶红外光谱

Figure 3 Fourier transform infrared spectra of 3 μm thick PE microporous membrane before photoaging test and after 2, 4, 6, 8, and 10 days of test

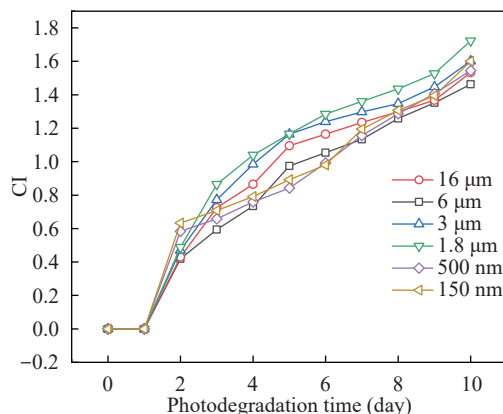


图4 不同膜厚的PE微孔膜的羰基指数(CI)随光降解时间的变化曲线

Figure 4 Variation curves of carbonyl index (CI) with photodegradation time for PE microporous membranes with different thicknesses

率在0.11~0.21之间,在第10天时,厚度为16 μm 、6 μm 、3 μm 、1.8 μm 、500 nm、150 nm的微孔膜的羰基指数分别增大到1.53、1.46、1.60、1.72、1.55、1.60。整体来看,不同厚度的聚乙烯微孔膜的光降解速率在前期(0~2天)和最后2天(8~10天)几乎没有差异。

表1展示的PE微孔膜羰基指数在不同光降解时间区间内的增幅数据显示,第2~5天中,1 μm 以下的聚乙烯微孔膜的羰基指数增加速率小于1.8 μm 及以上的聚乙烯微孔膜,而在第5~8天则情况相反,可能是由于1 μm 以下的聚乙烯微孔膜极其透明,在初始阶段对光的吸收很少,并且表面与内部的空隙也随着厚度降低而增多,造成结构内部的分子链与光的相互作用相较于其他较厚的聚乙烯微孔膜减弱,所以在前期呈现出低的降解速率,但是随着光氧反应的发生,500与150 nm的聚乙烯微孔膜中分子链断裂,更多的烷氧基自由基与分子链发生反应,加之这两种厚度的聚乙烯微孔膜中非晶区较其他厚度的微孔膜多,而自由基反应发生在非晶区。1 μm 以上的聚乙烯微孔膜的结晶度随着光照时间逐渐增加,并且其结晶度一直大于1 μm 以下的聚乙烯微孔膜,因此,在后期的第5~8天,150与500 nm的聚乙烯微孔膜的羰基指数的增幅开始逐渐略大于1 μm 以上聚乙烯微孔膜的。

2.4 机械性能变化

图5展示了不同厚度的PE微孔膜在不同光照时间下的应力-应变曲线,随着光照时间的增加,不同的PE薄膜的机械性能都呈现出类似的变化:应力与应变降低,相应的杨氏模量总体也在减小,表明薄膜的韧性都在下降。同时,更厚的膜的力学性能完全丧失的时间相较于厚度小的薄膜更长一些。

图6展示了不同光照时间后不同聚乙烯微孔膜的杨氏模量的变化,光照前,随着厚度降低,当PE微孔薄膜的厚度在150 nm时,杨氏模量显著增加,因为超薄膜的高强度和高模量除了来自于内部分子链高度取向,还在于极小的厚度和多孔结构对长分子链运动有限制作用。在超薄和多孔的状态下,分子链运动受限,来不及响应外力,从而体现出纳米限域效应带来的薄膜增强。在前6天中,150 nm厚的微孔膜杨氏模量下降得最快,从初始的4.98 GPa下降到第6天的1.07 GPa,杨氏模量降低了78.51%。其次是500 nm厚的微孔膜,杨氏模量减小了54.91%,未光老化前的杨氏模量为2.24 GPa,到第6天为1.01 GPa。6 μm 与1.8 μm 微孔膜的杨氏模量的变化相似,3 μm 厚的微孔膜杨氏模量损耗得最小,仅从0.83 GPa降低到了0.58 GPa,减小了30.12%。在第7~10天,1 μm 以上厚度的微孔膜的杨氏模量降低幅度接近(约0.2 GPa),其中3 μm 的杨氏模量的降幅依然是最小的(0.12 GPa),而500 nm与150 nm的微孔膜的杨氏模量降幅最大(0.35 GPa左右)。因此,整体而言,1 μm 以下的聚乙烯微孔膜在光老化之后,力学性能降低得更快。结合图2展示的光照前后的表面形貌,这可能是因为1 μm 以下的薄膜纤维直径小,并且其结晶度低,在光老化过程中纤维非晶区部分的分子链首先断裂,之后在光能与热能驱动下单键的内旋转运动更加剧烈,但受限于纳米尺度的活动空间,导致内应力增加,加之纤维之间的交联情况不显著,在光氧化反应持续发生后,纤维内部多数分子链发生断键,整体力学性能更容易降低。而1 μm 以上的微孔膜内部纤维直径大,且有未拉伸开的分子链团,光老化后纤维与分子链团融合交联,不同板块之间的纤维有断裂,尽管这使得内应力增

表1 PE微孔膜羰基指数在不同光降解时间区间内的增幅

Table 1 Increase in carbonyl index of PE microporous membranes over different photodegradation time intervals

光照时间	ΔCI (16 μm)	ΔCI (6 μm)	ΔCI (3 μm)	ΔCI (1.8 μm)	ΔCI (500 nm)	ΔCI (150 nm)
第2~3天	0.30	0.17	0.30	0.38	0.08	0.07
第3~4天	0.14	0.14	0.21	0.18	0.10	0.08
第4~5天	0.23	0.24	0.18	0.13	0.08	0.10
第5~6天	0.07	0.08	0.07	0.12	0.15	0.09
第6~7天	0.07	0.08	0.06	0.07	0.16	0.21
第7~8天	0.06	0.12	0.05	0.07	0.13	0.11
第8~9天	0.07	0.09	0.10	0.09	0.12	0.09
第9~10天	0.16	0.11	0.16	0.2	0.14	0.21

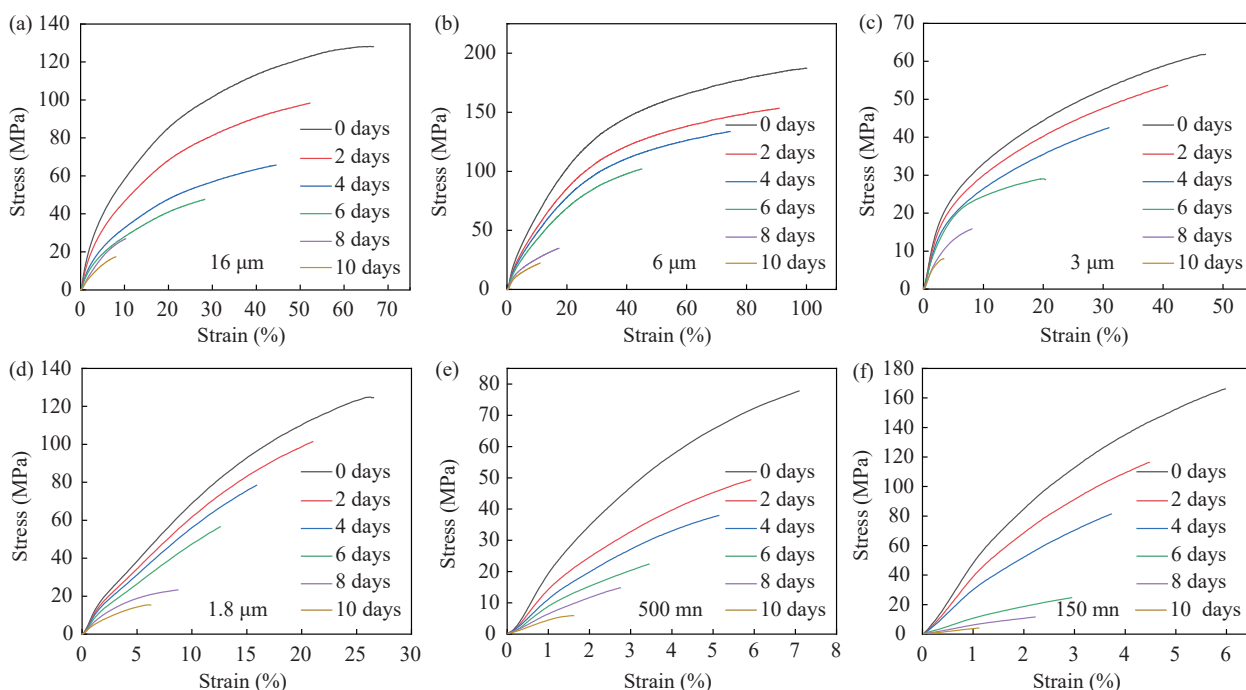


图5 不同膜厚的PE微孔膜在光老化实验前与实验后第2、4、6、8、10天后的应力-应变曲线:(a) 16 μm , (b) 6 μm , (c) 3 μm , (d) 1.8 μm , (e) 500 nm, (f) 150 nm

Figure 5 Stress-strain curves of PE microporous membranes with thicknesses of (a) 16 μm , (b) 6 μm , (c) 3 μm , (d) 1.8 μm , (e) 500 nm and (f) 150 nm before photoaging test and after 2, 4, 6, 8, and 10 days of the test

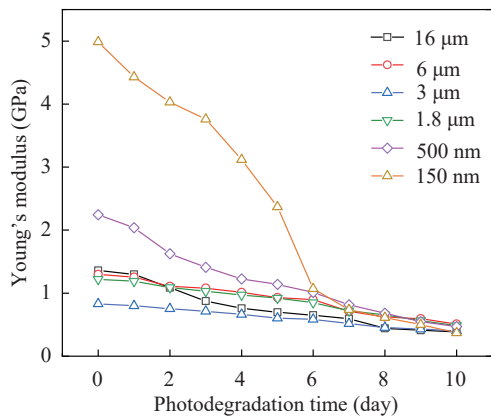


图6 不同膜厚的PE微孔膜的杨氏模量随光降解时间的变化

Figure 6 Variation of Young's modulus with photodegradation time for PE microporous membranes with different thicknesses

加,造成整体力学性能下降,但是交联的区域也使得微孔膜的力学性能得以少许保留。

2.5 结晶行为变化

图7显示了不同厚度的PE微孔膜光降解前后的DSC首次升温曲线,150 nm微孔膜的DSC首次升温曲线会出现2个熔融峰,这是因为拉伸比高的薄膜中既有伸直链晶,也有折叠片晶,并且随

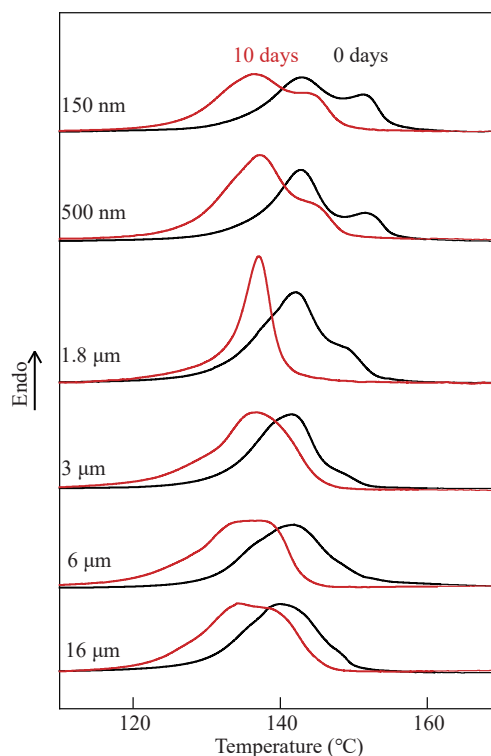


图7 不同膜厚的PE微孔膜在光老化实验前与实验10天后的DSC首次升温曲线

Figure 7 DSC first heating curves of PE microporous membranes with different thicknesses before photoaging test and after 10 days of the test

着拉伸比的升高, 伸直链晶的含量会增加, 两个熔融峰会表现得更加明显, 伸直链晶的热稳定性高于折叠片晶, 对应高一点的熔融温度^[26]。在光照老化之后, 高拉伸比得到更薄的PE膜的伸直链晶对应的熔融峰面积会减小并且会向低温方向移动, 这说明在光老化过程中, 伸直链晶会被逐渐破坏, 同时折叠链晶对应的熔融峰也会向低温方向移动, 说明折叠链晶也在一定程度上在光照过程中被破坏, 导致薄膜的整体熔点下降。但是对于1 μm 以上的微孔膜, 由于伸直链晶对应的熔融峰不明显, 在光老化10天之后, DSC首次升温曲线上只有折叠链晶对应的熔融峰。

不同的拉伸比导致不同厚度的聚乙烯微孔膜的初始熔点不同, 一般拉伸比越大的薄膜熔点越高。图8为6种不同厚度的聚乙烯微孔膜的熔点与结晶度分别随着光降解时间变化的曲线。

16 μm 、6 μm 、3 μm 、1.8 μm 、500 nm、150 nm 对应的熔点分别为140.68、141.62、141.76、142.35、143.13、143.25 $^{\circ}\text{C}$, 经过光照老化后, 所有微孔膜的熔点都有所降低, 分别降低了3.89、5.47、4.85、5.33、5.61、6.53 $^{\circ}\text{C}$, 其中150 nm的微孔膜的熔点到第10天下降至136.72 $^{\circ}\text{C}$, 熔点减小得最多, 其次是500 nm的微孔膜。与此同时, 所有厚度的聚乙烯微孔膜的结晶度都随着光照时间逐渐增加, 按照厚度依次减小的顺序, 不同微孔膜对应的结晶度分别增加了9.72%、11.23%、8.12%、8.73%、7.78%、6.94%。部分分子链断裂之后通过构象转变与链段运动形成有序规整排列的区域成为晶区, 使得薄膜整体的结晶度提升。500 nm与150 nm的薄膜的结晶度变化较1 μm 以上的膜的结晶度变化小, 可能是由于越薄的微孔膜内部的孔径大, 纤维之间的距离大, 加上在纳米厚度方

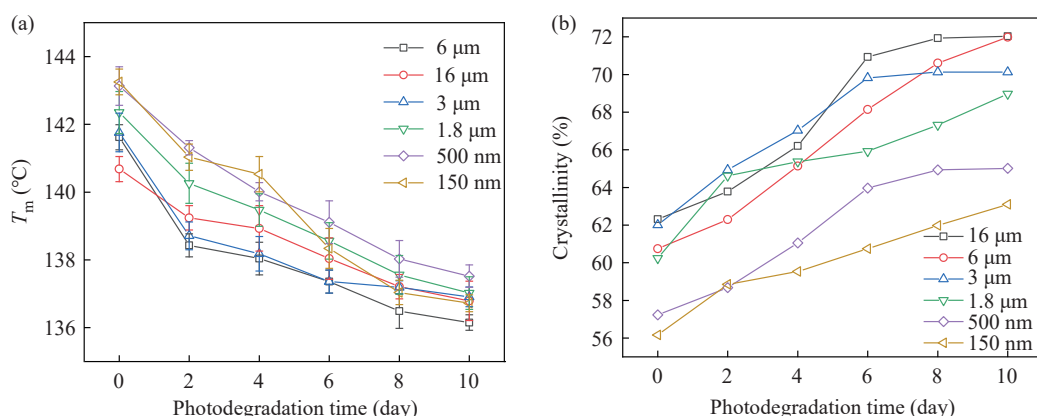


图8 不同膜厚的PE微孔膜的(a)熔点与(b)结晶度随光降解时间的变化

Figure 8 Variation of (a) melting point and (b) crystallinity with photodegradation time for PE microporous membranes with different thicknesses

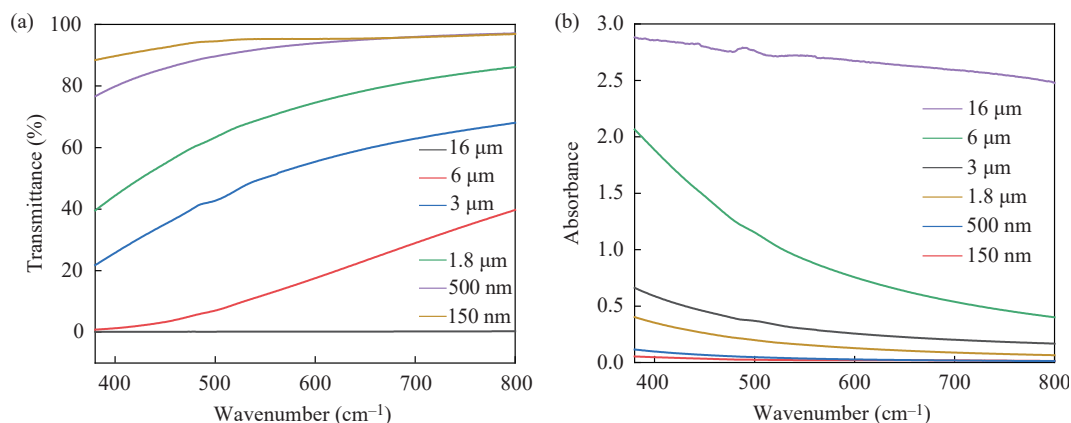


图9 不同膜厚的PE微孔膜在光老化实验前的紫外可见分光光谱:(a)透射光谱;(b)吸收光谱

Figure 9 UV-visible spectra of PE microporous membranes with different thicknesses before photoaging: (a) transmission spectra; (b) absorption spectra

向上分子链的活动被限制,所以相较于厚膜,其发生二次结晶或者在原晶区边缘结晶的难度大。结合图6展示的微孔膜的杨氏模量变化,150 nm的杨氏模量下降得最快,这也与其初始的结晶度小有关,因为光氧化反应首先发生在无定形区域,而150 nm的膜的无定形区域比例较其他膜的大,所以更容易发生光氧化反应使得分子链断裂。

2.6 不同厚度的微孔膜的光吸收透过性能

图9为未光照老化的不同厚度的PE微孔膜的紫外可见光分光光谱,展示了不同微孔膜对光的不同的吸收与透过性能,厚度最大的16 μm 膜对光的吸收度最大,几乎不透光。其他微孔膜的吸光度随着厚度的增加而增大,其中最薄的500与150 nm的PE微孔膜对波长为500~800 cm^{-1} 的光线几乎不吸收。对光线的不同吸收透过性能也表明了相同的光照条件下,光线在微孔膜内的积聚程度不同,侧面解释了从化学成分变化角度发出厚膜与薄膜在前后期的光降解速率相似的现象。

3 结论

通过对不同厚度的聚乙烯微孔膜在不同光照时间后的变化的探究,得出如下研究结论:

(1)从化学成分变化的角度出发,不同厚度的聚乙烯微孔膜的光降解速率在前2天期和最后2天几乎没有差异,而在第2~5天,1 μm 以上的微孔膜的降解速率略大于1 μm 以下的,在第5~8天则情况相反。

(2)从力学性能变化的角度出发,1 μm 以下的聚乙烯微孔膜在光老化之后,杨氏模量降低得更快,在前6天,杨氏模量就降低了78.51% (150 nm)与54.91% (500 nm)。

(3)由双拉法得到的聚乙烯微孔膜,厚度越小则孔径越大,纤维直径越小,无定形区域越多,这样的表面形貌与内部晶体结构更加有利于其发生光氧化反应,且纳米尺寸的厚度意味着内部分子链的整体构象变化由于纳米效应会受到限制,造成内应力增加,薄膜的力学性能降低,但越薄的微孔膜越透明,对光的吸收能力差,因此聚乙烯微孔膜的光氧化反应受到内部孔径、纤维直径、结晶度以及薄膜对光的吸收性能等因素的综合影响,在羰基指数相似条件下,1 μm 以下的聚乙烯微孔膜的力学性能在光老化后更容易损失。

聚乙烯微孔膜的孔径与孔隙率、分子量、拉伸工艺等对其光降解行为也有着不可忽视的影响,但微孔膜的厚度、孔径、孔隙率等物理参数往往是相互耦合,无法将其剥离,严格控制单一变量。而分子量与拉伸工艺则是在制备过程中可以把控的,因此之后的研究可从薄膜制备环节控制变量进行实验。

参考文献

- 1 Qin, H. L.; Zhang, Z. G.; Feng, M.; Gong, F. L.; Zhang, S. M.; Yang, M. S. The influence of inter-layer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite composites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2004**, 42(16), 3006–3012.
- 2 代军, 晏华, 王雪梅, 郭骏骏, 桑练勇. 结晶度对高密度聚乙烯光氧老化特性的影响. *化工进展*, **2017**, 36(3), 1003–1011.
- 3 Montazer, Z.; Habibi Najafi, M. B.; Levin, D. B. Challenges with verifying microbial degradation of polyethylene. *Polymers*, **2020**, 12(1), 123.
- 4 Velásquez, J.; Valencia, S.; Rios, L.; Restrepo, G.; Marín, J. Characterization and photocatalytic evaluation of polypropylene and polyethylene pellets coated with P25 TiO_2 using the controlled-temperature embedding method. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 203, 398–405.
- 5 来金凤, 袁雯, 袁莹, 李文刚. 聚烯烃的热降解机理及热稳定性研究. *合成纤维工业*, **2014**, 37(3), 36–39.
- 6 代军, 晏华, 郭骏骏, 胡志德, 杨健健. 结晶度对高密度聚乙烯热氧老化特性的影响. *高分子材料科学与工程*, **2016**, 32(9), 65–71.
- 7 章吉, 乐天俊, 巢济岩, 付翔宇, 任伟民. 聚二硫化物的光降解行为研究. *高分子学报*, **2023**, 54(8), 1196–1204.
- 8 胡晓倩, 陈放, 李娜, 白玮, 白如科. 可光、化学降解聚苯乙烯的合成与性能研究. *高分子学报*, **2017**, 48(12), 1940–1947.
- 9 Zhao, X. U.; Li, Z. W.; Chen, Y.; Shi, L. Y.; Zhu, Y. F. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2007**, 268(1-2), 101–106.
- 10 高彦山, 唐勇. 聚烯烃降解转化与循环利用. *中国材料进展*, **2022**, 41(1), 1–6.
- 11 代军, 晏华, 郭骏骏, 桑练勇, 王雪梅. 结晶度对聚乙烯热氧老化特性的影响. *材料研究学报*, **2017**, 31(1), 41–48.
- 12 Yeh, C. L.; Nikolić, M. A. L.; Gomes, B.; Gauthier, E.; Laycock, B.; Halley, P.; Bottle, S. E.; Colwell, J. M. The effect of common agrichemicals on the enviro-

- nmental stability of polyethylene films. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2015**, 120, 53–60.
- 13 Doğan, M. Ultraviolet light accelerates the degradation of polyethylene plastics. *Microsc. Res. Tech.*, **2021**, 84(11), 2774–2783.
 - 14 骆希, 詹佳慧, 张士成. 聚烯烃塑料的氧化降解回收研究进展. *能源环境保护*, **2023**, 37(1), 194–206.
 - 15 González-Bahamón, L. F.; Mazille, F.; Benítez, L. N.; Pulgarín, C. Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2011**, 217(1), 201–206.
 - 16 刘龙双, 杨根旺, 章钦, 陈胡星. 聚烯烃塑料光降解研究进展. *中国塑料*, **2018**, 32(8), 1–6.
 - 17 袁英博, 周汶楷, 梁泉峰, 典龙阳, 苏田源, 祁庆生. 生物降解聚烯烃类塑料研究进展. *生物工程学报*, **2023**, 39(5), 1930–1948.
 - 18 Cheneler, D.; Bowen, J. Degradation of polymer films. *Soft Matter*, **2013**, 9(2), 344–358.
 - 19 于九皋, 王晓东. Fe^{3+} 对淀粉/聚乙烯共混物促降解的研究. *高分子学报*, **2001**, 32(1), 99–104.
 - 20 于九皋, 陈崧哲. 聚乙烯/多价态金属有机化合物体系的低温降解行为. *高分子学报*, **2000**, (4), 482–485.
 - 21 Ali, S. S.; Qazi, I. A.; Arshad, M.; Khan, Z.; Voice, T. C.; Mehmood, C. T. Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **2016**, 5, 44–53.
 - 22 Dintcheva, N. T.; La Mantia, F. P.; Malatesta, V. Photo-oxidation behaviour of polyethylene/multi-wall carbon nanotube composite films. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2009**, 94(2), 162–170.
 - 23 Roth, C. B. Polymers under nanoconfinement: where are we now in understanding local property changes? *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(14), 8050–8066.
 - 24 Wang, G. R.; Najafi, F.; Ho, K.; Hamidinejad, M.; Cui, T.; Walker, G. C.; Singh, C. V.; Filleter, T. Mechanical size effect of freestanding nanoconfined polymer films. *Macromolecules*, **2022**, 55(4), 1248–1259.
 - 25 Moriana-Torró, R.; Contat-Rodrigo, L.; Santonja-Blasco, L.; Ribes-Greus, A. Thermal characterisation of photo-oxidized HDPE/Mater-Bi and LDPE/Mater-Bi blends buried in soil. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 109(2), 1177–1188.
 - 26 Sun, W. L.; Yang, K. L.; Wang, Z. R.; Niu, M. Z.; Luo, T.; Su, Z. M.; Li, R. L.; Fu, Q. Ultrahigh molecular weight polyethylene lamellar-thin framework on square meter scale. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(46), e2107941.