

氧化镧对 LLDPE 热氧化分解行为的影响*

李红山^{1,2}, 张 艺², 许家瑞²

(1. 嘉应学院化学系, 广东 梅州 514015;

2. 中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 通过热失重、氧化诱导期、流变分析和热重-红外联用分析等方法研究了氧化镧对 LLDPE 热氧化分解行为的影响。在添加氧化镧后, LLDPE 的 5% 和 50% 失重温度可大幅提高。进一步的研究表明, 氧化镧的存在并不能阻止 LLDPE 在热氧化分解时的氧化反应和交联反应。在 LLDPE 的初始分解阶段, 氧化镧的存在不改变分解所形成的产物, 但氧化镧对 LLDPE 高温阶段的断链反应有抑制作用。这可能是由于氧化镧通过与氧的配位作用而减缓了氧分子在 LLDPE 热氧化形成的交联结构中的扩散速度, 从而阻碍了交联链的热氧化分解反应和断裂。

关键词: 氧化镧; LLDPE; 热稳定性

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 01-0051-05

提高聚合物的热稳定性是聚合物改性研究中的一个重要领域。稀土元素由于其特殊的外层电子结构, 对许多聚合物的热稳定性都产生影响。PP^[1-2]、PS^[3]、PI^[4]、尼龙-6^[5]、环氧树脂^[6]和 SBR^[7]等聚合物的热稳定性都可通过添加稀土化合物而得到提高。稀土化合物作为 PVC 热稳定剂的研究和应用已有较多报道, 通常认为稀土元素与 PVC 分子链上的氯原子产生配位作用而使氯原子得到稳定。稀土元素还可与 PVC 分解过程中产生的氯化氢反应, 从而减少了氯化氢对 PVC 分解的催化作用^[8]。随着聚乙烯的工程化改性和交联改性日益增多, 对聚乙烯的热稳定性也不断提出新的要求。热氧化是聚乙烯热稳定性研究的一个重要方面, 聚乙烯的热氧化是以自由基机理发生的一个非常复杂的过程^[9], 涉及到几十步的化学反应, 主要生成酮、羧酸和挥发性组分^[10], 而且产物及含量与聚合物形态和组成、分解条件和分析条件有关^[11]。在其热氧化的初期阶段, 氧化反应和交联反应是同时发生的^[12], 交联反应速率也随温度升高而加快^[13]。在我们的前期研究中, 发现硬脂酸镧可提高 LLDPE 在热氧化分解高温阶段的稳定性^[14], 并且发现 La₂O₃ 可大幅度提高 LLDPE 的热氧化分解温度, 为了更好地了解氧化镧对 LLDPE 热氧化稳定性的影响机理, 我们用常用的抗氧化剂 1010 进行对比, 研究不同浓度的氧化镧和抗氧化剂 1010 对 LLDPE 热氧化分解温度的影响。采用 DSC 方法测定氧化镧与 LLDPE 复合物的氧化诱导期。通过

Haake 转矩-温度曲线分析氧化镧对 LLDPE 交联反应的影响。并采用热重-红外联用方法对添加氧化镧对 LLDPE 热氧化分解产物的影响进行初步分析。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

La₂O₃ ($w \geq 99.99\%$) 是中国医药(集团)上海化学试剂公司产品。LLDPE 粉末(牌号 7042)由广州石化厂提供, 其重均相对分子质量为 3.81×10^5 , 多分散系数 2.06, 熔融指数 2.0, 密度 0.918 kg/L。

抗氧化剂 1010 (化学名称: 四[β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)由浙江金海化工有限公司生产。按配方使用 Haake 转矩流变仪熔融混合制样, 温度 150 °C, 转子转速 40 r/min, 混合时间 10 min。

1.2 热失重分析

使用 Netzsch TG 209C 热失重分析仪进行热失重实验。用约 3 mg 样品于铂坩锅中在空气气氛下升温加热, 升温速率 10 °C/min, 保护气氮气流量 20 mL/min, 吹扫气空气流量 40 mL/min。

1.3 氧化诱导期测量

氧化诱导期测量在 Perkin-Elmer DSC7 示差扫描量热仪上进行。将约 5 mg 试样放入铝坩锅中置于量热仪的样品支架上。在流量 25 mL/min 干燥氮

* 收稿日期: 2007-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50273048)

作者简介: 李红山(1967年生), 男, 副教授; E-mail: zdlhs@126.com

气保护下以 10 °C/min 速率升温至 200 °C, 保持恒温 5 min。用工业用氧气迅速切换氮气, 氧气流量 50 mL/min, 直到 DSC 曲线出现一个放热峰, 取氧气导入时至开始放热时两点间的时间间隔为氧化诱导期。

1.4 流变分析

使用 Haake 转矩流变仪在 220 °C, 转子转速 40 r/min 的条件进行实验。记录样品熔融时的转矩-时间曲线。

1.5 热重-红外联用分析

用德国 NETZSCH 公司的 TG209 热重分析仪和德国布鲁克公司的 VECTOR22 红外光谱仪在空气流量为 20 mL/min, 升温速度为 10 °C/min, 红外扫描速率为 8, 分辨率为 4 波数, 保温联通管温度为 250 °C 条件下对样品进行热重-红外联用测定。

2 结果和讨论

2.1 氧化镧对粉料 LLDPE 热氧失重的影响

图 1 给出了不同添加量 La_2O_3 的 LLDPE 在空气气氛下的热失重曲线, 分解温度数据列于表 1。可以看到随着 La_2O_3 添加量的增加, LLDPE 的 5% 失重温度和 50% 失重温度同时提高, 大约在 La_2O_3 浓度为 3% 时达到最高值, 5% 失重温度和 50% 失重温度分别提高约 30 °C 和 20 °C 左右。而同样的现象在氮气气氛下是不存在的 (图 2), 表明 La_2O_3 对 LLDPE 的热稳定作用与氧的存在密切相关。为了解氧化镧对 LLDPE 热氧分解影响的机理, 我们使用抗氧剂 1010 做对比实验。从表 1 看出, 抗氧剂 1010 的加入可提高 LLDPE 在 5% 失重时的分解温度, 却不能使其 50% 失重的分解温度提高。

当将氧化镧与抗氧剂 1010 复配使用时, 可以观察到氧化镧与抗氧剂 1010 对 LLDPE 热稳定性提高存在加合效应。从表 1 数据可以看到, 单独使用抗氧剂 1010 时 LLDPE 的 5% 失重温度为 332.5 °C, 单独添加氧化镧时为 340.1 °C, 而同时添加氧化

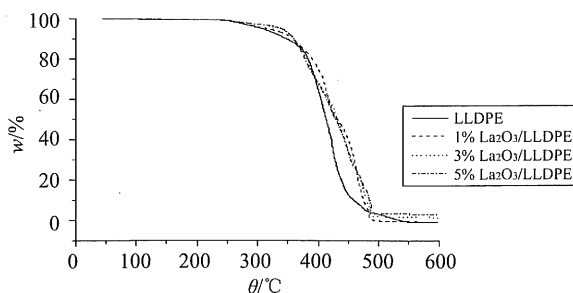


图 1 空气含不同浓度 La_2O_3 的 LLDPE 样 TG 曲线

Fig. 1 TG curves for LLDPE containing various concentration of lanthanum oxide in air

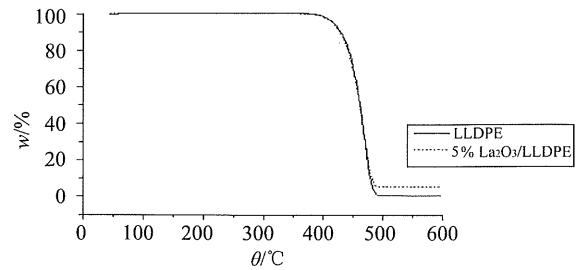


图 2 氧化镧/LLDPE 样热失重曲线 (氮气气氛)

Fig. 2 TG curves for La_2O_3 /LLDPE (nitrogen atmosphere)

表 1 样品的热分解温度 (空气气氛)

Tab. 1 Characteristic degradation temperature of samples (air atmosphere)

| 样品 | 失重温度/°C | |
|-------------------------------------------------|---------|---------|
| | w = 5% | w = 50% |
| LLDPE | 308.9 | 413.6 |
| 0.2% La_2O_3 /LLDPE | 309.8 | 411.2 |
| 0.5% La_2O_3 /LLDPE | 321.2 | 432.0 |
| 1.0% La_2O_3 /LLDPE | 318.3 | 432.9 |
| 3.0% La_2O_3 /LLDPE | 340.1 | 432.5 |
| 5.0% La_2O_3 /LLDPE | 340.3 | 429.3 |
| 0.2% 抗氧剂 1010/LLDPE | 332.5 | 413.1 |
| 3% La_2O_3 /0.2% 抗氧剂 1010/LLDPE | 352.9 | 420.5 |

镧和抗氧剂 1010 时则为 352.9 °C; 由此可见, 氧化镧与抗氧剂 1010 的合理复配可使 LLDPE 的热氧稳定性进一步提高。

2.2 氧化镧对粉料 LLDPE 氧化反应的影响

实验给出了 LLDPE 和 3% La_2O_3 /LLDPE 试样的等温氧化诱导期结果。LLDPE 试样和 3% La_2O_3 /LLDPE 试样的等温氧化诱导期都为 0, 两种试样中加入 0.2% 的抗氧剂 1010 的等温氧化诱导期分别为 66.3 和 67.4 min, 这表明 La_2O_3 不能阻止 LLDPE 的氧化放热反应, 它对 LLDPE 热氧稳定性的提高并不像抗氧剂 1010 那样以捕捉自由基的方式实现, 也即氧化镧对聚乙烯热氧稳定性的提高应该有完全不同于抗氧剂 1010 的热氧稳定机理。

2.3 流变分析

图 3 为 LLDPE 和 3% La_2O_3 /LLDPE 样在 220 °C 的转矩-时间曲线。对 LLDPE 粉料, 在样品加入密炼室约 8 min 后, 转矩由平衡转矩开始上升。3% La_2O_3 /LLDPE 样品的转矩-时间曲线几乎一模一样, 这说明在所用的实验条件下两个样品中 LLDPE 的交联反应逐渐占据主导作用从而导致转矩的增加。该结果表明在 La_2O_3 存在时 LLDPE 的氧化过程中的交联反应依然不受影响。

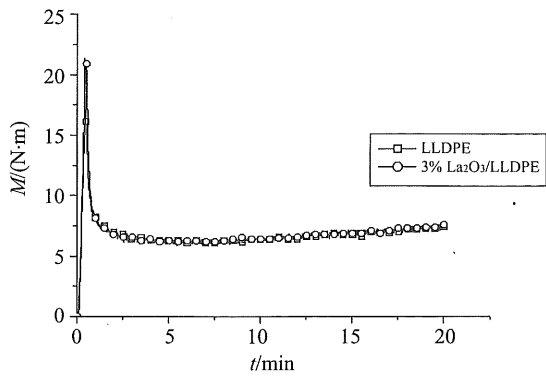


图 3 LLDPE 和 3.0% La₂O₃/LLDPE 的转矩 - 时间曲线

Fig. 3 Torque versus time curves of LLDPE and 3.0% La₂O₃/LLDPE at 220 °C

2.4 热重 - 红外联用分析

聚乙烯热氧分解产物非常复杂，且产物及含量与聚合物形态和组成、分解条件和分析条件有关^[11]。图 4 和图 5 分别是 LLDPE 和 3% La₂O₃/LLDPE 样的红外三维谱图，可以看到两个样品在分解阶段都有 CO₂ 的形成 (2 360 cm⁻¹)，并在三维谱图中形成最高的吸收峰，但 3% La₂O₃/LLDPE 试样出现 CO₂ 最高吸收峰的时间为 2 745 s，比 LLDPE 试样的 2 374 s 要延后许多，这与 TG 曲线中的变化是一致的。

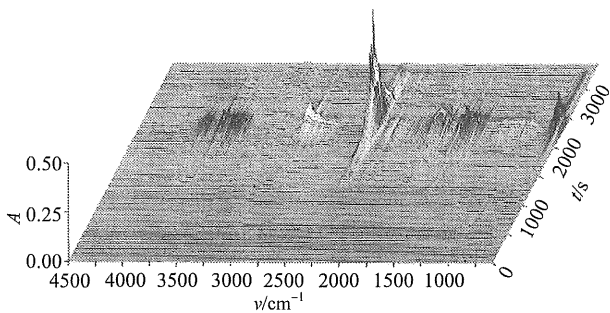


图 4 LLDPE 热氧分解的红外三维图

Fig. 4 TG - FTIR stack plots for LLDPE

图 6 给出了这两个试样在最初分解时所释出气体的红外光谱，可以发现两个试样出现的特征吸收峰基本上一样，在 2 936 cm⁻¹ 有 CH₃ 的碳氢振动峰，2 360 cm⁻¹ 的 CO₂ 吸收峰，2 182 cm⁻¹ 和 2 111 cm⁻¹ 的 CO 吸收峰，1 738 cm⁻¹ 有酯羰基的吸收，1 718 cm⁻¹ 有酮羰基的吸收，在 1 867、1 844、1 795、1 788、1 768、1 749 cm⁻¹ 等处的吸收表明分解产物中含有酸酐和内酯，其它的峰形和峰位也基本保持一致，这说明在 LLDPE 的初始分解时，氧化镧的存在没有改变分解形成的产物，表明氧化镧并没有直接参与 LLDPE 的热氧分解反应过程。

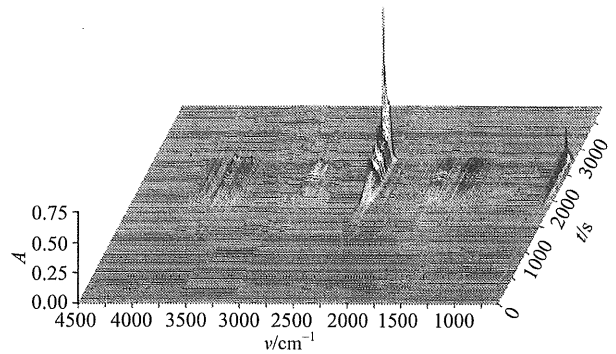


图 5 3% La₂O₃/LLDPE 样热氧分解的红外三维图

Fig. 5 TG - FTIR stack plots for 3% La₂O₃/LLDPE

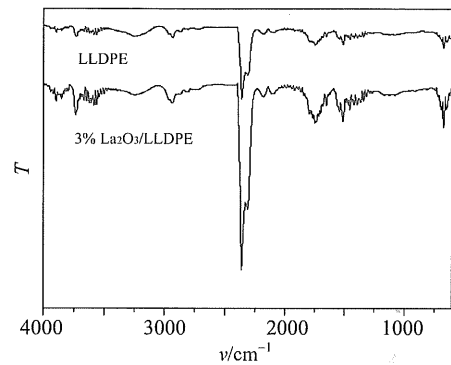


图 6 初始分解阶段样品分解产物的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of gases evolved from samples at initial degradation stage

图 7 则为两个试样在失重速率最大时释出气体的红外光谱，发现两个试样有很大的差别，LLDPE 样除了在 2 360 cm⁻¹ 处有强的 CO₂ 吸收之外，在 2 936 和 1 738 cm⁻¹ 处仍有较强的吸收，说明仍有含量较多的羰基化合物的生成，A₂₃₆₀/A₁₇₃₈ = 2.82；而 3% La₂O₃/LLDPE 样则除了 CO₂ 的吸收较强以外，在 2 936 和 1 738 cm⁻¹ 等处的吸收变得很弱，A₂₃₆₀/A₁₇₃₈ = 16.38，LLDPE 最大失重速率温度是 414.3 °C，而 3% La₂O₃/LLDPE 最大失重速率温度是 444.5 °C，估计是由于 3% La₂O₃/LLDPE 样的最大失重速率温度更高，有利于分解产物的进一步氧化裂解，从而减少了有机小分子的释放，生成了更多的 CO₂。

2.5 氧化镧对 LLDPE 热氧稳定性影响机理分析

综合前面的实验结果，可对氧化镧对 LLDPE 热氧稳定性的影响机理作如下初步分析：聚乙烯的热氧分解一般可分为三个阶段：氧化、交联和主链断裂^[15]。对主链断裂反应，从氮气气氛下的热失重实验可知，氧化镧对 LLDPE 的热裂解反应不产生影响，在没有氧存在时不会阻止 LLDPE 的主链

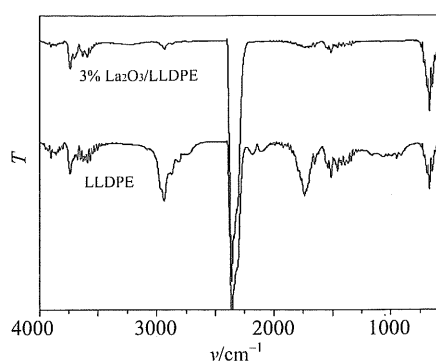


图 7 最大失重速率时样品分解产物的红外光谱
Fig. 7 FTIR spectra of gases evolved from samples at quickest degradation stage

断裂反应,也即氧化镧对 LLDPE 热稳定性的影响与氧密切相关;对于交联反应,从转矩-时间曲线可知,氧化镧也不会阻止 LLDPE 的交联反应;对于氧化反应,氧化诱导期实验证明 LLDPE 的氧化不受氧化镧阻止;另外,从热重-红外实验又可看到热氧分解生成的气体红外光谱中基团也基本一致,因此可以认为,氧化镧并没有直接参与到 LLDPE 的氧化反应中。

从空气气氛下的热失重实验可看到,添加氧化镧后 LLDPE 的热分解温度向高温端移动。而在聚乙烯热氧化的初始阶段,交联反应占据主导作用,因此我们可以推测,La₂O₃ 的存在所以促使 LLDPE 的热氧分解温度大幅度提高的原因,很可能是 La₂O₃ 对 LLDPE 的交联结构有某种稳定作用,而这种稳定作用并不是通过阻止体系的氧化反应,也不是 La₂O₃ 直接参与阻止 LLDPE 的主链断裂,或者说 La₂O₃ 并没有直接参与到氧化反应和主链断裂反应的进程之中,而只是间接地影响 LLDPE 的热氧分解反应。从稀土原子的结构上考虑,由于其特殊的外层电子结构对氧原子有很强的配位结合能力,因此可推测 La₂O₃ 在 LLDPE 的热氧分解过程中,很可能是通过与氧的配位作用而减缓了氧分子在 LLDPE 热氧化形成的交联结构中的扩散速度,降低了体系中参与热氧分解过程的氧分子的反应活性,从而阻碍了交联链的热氧分解反应和断裂。由于高分子尤其是交联高分子体系的热氧分解过程十分复杂,对氧化镧的作用机理还有待进一步深入研究。

3 结 论

添加氧化镧可以提高 LLDPE 在 5% 和 50% 失

重的热氧分解温度,与抗氧化剂 1010 复合使用时存在加合效应,可使 LLDPE 在热氧分解的整个过程的热稳定性进一步得到改善。LLDPE 在热氧化过程中的交联反应没有受到氧化镧的抑制,氧化镧不能阻止 LLDPE 氧化反应的发生,但可对热氧分解高温阶段的断链反应产生抑制作用。氧化镧不能改变 LLDPE 初始热氧分解阶段形成的产物,在热氧分解后期,氧化镧的存在可以减少有机小分子的生成,LLDPE 分解生成了更多的 CO₂。氧化镧使 LLDPE 的热氧分解大幅度提高的原因可能是在 LLDPE 的热氧分解过程中,氧化镧通过与氧的配位作用而减缓了氧分子在 LLDPE 热氧化形成的交联结构中的扩散速度,降低氧分子的反应活性,从而阻碍了交联链的热氧分解反应和断裂。

参考文献:

- [1] 王增林,孙万明,唐功本. 添加稀土氧化物对聚丙烯热稳定性的影响[J]. 稀土,1994, 15(2):13-17.
WANG Zeng-lin, SHUN Wan-ming, TANG Gong-ben. Effect of rare earth oxides on thermostability of PP[J]. Chinese Rare Earths,1994, 15(2):13-17.
- [2] 邓庆仪,喻森,黄少慧. 稀土化合物对聚丙烯结晶形态与热稳定性的影响[J]. 中山大学学报:自然科学版,1999, 38(5):121-123.
DENG Qing-yi, YU Miao, HUANG Shao-hui. Effect of rare earth compound on the crystalline morphology and thermostability of PP[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni,1999, 38(5):121-123.
- [3] 汪联辉,章文贡. 掺钕聚苯乙烯(Nd/PS)及其性质研究[J]. 功能材料,1993, 24(3):238-241.
WANG Lian-hui, ZHANG Wen-gong. Studies on preparation and properties of polystyrene adulterated neodymium isopropoxide[J]. Journal of Functional Materials, 1993, 24(3):238-241.
- [4] BIAN L J, QIAN X F, YIN J, et al. Preparation and properties of rare earth oxide/polyimide hybrids[J]. Polymer Testing,2002, 21:841-845.
- [5] 曲桂杰,唐功本,杨玉华,等. 浇铸尼龙-6的结晶与熔融[J]. 应用化学,1995, 12(2):76-79.
QU Gui-jie, TANG Gong-ben, YANG Yu-hua, et al. Melting and crystallization of MC nylon-6[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1995, 12(2):76-79.
- [6] 田茂忠,魏月贞,张志谦. 稀土对环氧树脂热稳定性影响的研究[J]. 材料科学与工艺,1996, 4(4):68-71.
TIAN Mao-zhong, WEI Yue-zhen, ZHANG Zhi-qian. The effect of rare earth on the thermal stability of epoxy resin[J]. Materials Science and Technology, 1996, 4(4):68-71.

- [7] 张明, 李幼荣, 邱关明, 等. 稀土复合弹性材料的抗热氧化作用[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(4): 317 - 321.
ZHANG Ming, LI You-rong, Qiu Guan-ming, et al. Thermal oxidation resistance of rare earth-containing composite elastomer[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2000, 18(4): 317 - 321.
- [8] 彭振博, 胡斌, 苏庆德, 等. 稀土 PVC 稳定剂的作用机制研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(3): 255 - 258.
PENG Zhen-bo, HU Bin, SU Qing-de, et al. Study on mechanism of rare earth PVC stabilizer[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(3): 255 - 258.
- [9] COSTA L, LUDA M P, TROSSARELLI L. Ultra high molecular weight polyethylene II. Thermal- and photo-oxidation[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 58: 41 - 54.
- [10] HOLMSTRÖM A, SÖRVIK E M. Thermooxidative degradation of polyethylene. I and II. Structural changes occurring in low-density polyethylene, high-density polyethylene, and tetracontane heated in air[J]. J Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1978, 16(10): 2555 - 2586.
- [11] BRAVO A, HOTCHKISS J H. Identification of volatile compounds resulting from the thermal oxidation of polyethylene[J]. J Applied Polymer Science, 1993, 47: 1741 - 1748.
- [12] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [13] NARKIS M, MILTZ J. Brabender plasticorder studies of the process of crosslinking polyethylene[J]. J Applied Polymer Science 1968, 121: 1031 - 1039.
- [14] 李红山, 张艺, 许家瑞. 硬脂酸镧对 LLDPE 热氧化分解行为的影响[J]. 稀土, 2007, 28(3): 5 - 8.
LI Hong-shan, ZHANG Yi, XU Jia-rui. Effect of lanthanum stearate on the thermo-oxidative degradation behavior of LLDPE[J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28(3): 5 - 8.
- [15] IGARASHI S, MITA I, KAMBE H. Thermogravimetric analysis of the effect of ionizing radiation on thermal stability of polyethylene[J]. J Applied Polymer Science 1964, 8: 1455 - 1464.

Effect of Lanthanum Oxide on the Thermo-oxidative Degradation Behavior of LLDPE

LI Hong-shan^{1,2}, ZHANG Yi², XU Jia-rui²

(1. Department of Chemistry, Jiaying University, Guangdong Meizhou 514015, China;

2. Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of the Ministry of Education// School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The effect of lanthanum oxide on thermo-oxidative degradation behavior of LLDPE was studied by thermogravimetry, oxidation induction time measurements, rheological and TG-FTIR analyse. With addition of lanthanum oxide, the temperature at 5% and 50% weight loss can be dramatically enhanced. The results indicated that the oxidation reaction and the crosslinking reaction of LLDPE during its thermal oxidation could not be inhibited by lanthanum oxide. The TG-FTIR results showed the products of thermo-oxidative degradation of LLDPE in the initial stage did not change in the presence of lanthanum oxide, however, the chain scission reaction in the high temperature could be hindered. The possible explanation for the stabilization effect of lanthanum oxide on thermo-oxidative degradation of LLDPE would be the hindrance of diffusion movement of oxygen molecules in the matrix, owing to the coupling of outer electrons of the rare earth with oxygen.

Key words: lanthanum oxide; LLDPE; thermal stability