

硬脂酸镧对 LLDPE 热老化行为的影响^{*}

李红山^{1,2}, 张 艺¹, 许家瑞¹

(1 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;
2 嘉应学院化学系, 广东 梅州 514015)

摘 要:通过力学性能测试以及 DSC、广角 X-射线衍射和 FTIR 等手段, 对添加了硬脂酸镧和抗氧剂 1010 的 LLDPE 进行比较, 研究了硬脂酸镧对 LLDPE 热老化行为的影响。LLDPE 的结晶度随热老化时间增加而提高, 相对于含抗氧剂 1010 的体系, 不含抗氧剂 1010 体系的结晶度提高幅度较大。硬脂酸镧虽可提高 LLDPE 在热氧分解高温阶段的稳定性, 但并未改变 LLDPE 的热老化机理, 在不含抗氧剂 1010 的纯 LLDPE 和硬脂酸镧填充的 LLDPE 体系中, LLDPE 在热老化过程中出现了相同的断链、支化和氧化反应, 从而导致 LLDPE 力学性能下降。

关键词: LLDPE; 硬脂酸镧; 热老化

中图分类号: O 614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 05-0048-05

聚合物在加工和使用过程中, 受各种因素影响而可能出现分解和老化现象, 从而导致使用性能的下降。提高聚合物的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而具有很强的配位能力, 对许多聚合物的热稳定性产生影响, 如 PP^[1]、PS^[2]、PI^[3]、尼龙-6^[4]、PVC^[5] 的热稳定性都可通过添加稀土化合物而得到提高。硬脂酸镧通常作为 PVC 的热稳定剂使用^[6]。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。在我们的前期研究中, 发现硬脂酸镧可提高 LLDPE 在热氧分解高温阶段的稳定性。为了深入了解硬脂酸镧对 LLDPE 热氧分解行为的影响机理及其在 LLDPE 中的应用前景, 本文对硬脂酸镧 /LLDPE 复合物的热老化行为进行了研究, 分析了热老化过程中的红外光谱变化, 并与添加抗氧剂 1010 的体系进行了对比。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

LLDPE 7042 粉末由广州石化厂提供, 熔融指数 2.0, 重均相对分子质量 3.81×10^5 , 多分散系数 2.06, 密度 0.918 kg/L。抗氧剂 1010 由浙江金海化工有限公司生产。硬脂酸镧按文献^[7]方法合成。使用 Haaake 转矩流变仪混合制样, 温度 150 °C,

转子转速 40 r/min, 用破碎机粉碎样品。

1.2 热老化样品制备及力学性能测试

由 Y-350 型注塑机注塑成型拉伸及弯曲性能测试样, 拉伸样条按 ASTM D638-98 Type V 要求制备。由 Hounsfield THE 10K-S 万能试验机进行力学性能测试, 拉伸速率 50 mm/min, 弯曲实验采用 ISO 178-83 测试标准, 弯曲速度 5 mm/min, 跨距 60 mm。

1.3 红外分析

热老化薄膜由平板硫化机 140 °C、4 MPa 压力下热压 1 min 成型, 厚度约 0.28 mm。使用 Nicolet 210 红外分光光度计测试薄膜在热老化前及不同热老化时间的红外光谱。

1.4 热老化

样条及薄膜放在 410 型热老化试验箱中进行热老化试验, 热老化箱温度保持在 90 °C, 样条及薄膜在不同的热老化时间取出进行测试和分析。

1.5 DSC 测试

样品的非等温结晶和熔融行为用 TA MDSC 2910 示差扫描量热仪测试, 加热及冷却速率均为 10 °C/min。

1.6 广角 XRD 分析

广角 X 射线衍射测试在 RIGAKU Dmax 2200 VPC 型 X 射线衍射仪上进行, 管电压为 40 kV, 电流 40 mA, CuK α 辐射源。

* 收稿日期: 2006-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50273048, 50473020); 中山大学校长基金资助项目

作者简介: 李红山 (1967 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 许家瑞, E-mail: xjr@mail.sysu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 热老化过程中力学性能变化

为了比较和分析, 我们考察了 4 组样品: LLDPE、 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE、 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 LLDPE、 $w=3\%$ 硬脂酸镧 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 LLDPE。这 4 组样品的拉伸强度性能保持率与热老化时间的关系见图 1。

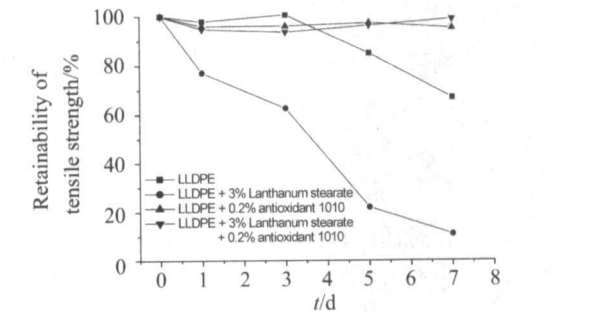


图 1 不同老化时间样品拉伸强度保持率
Fig.1 Retainability of tensile strength of samples with different aging time

纯 LLDPE 中没有任何添加剂的加入, 在热老化 5 天后拉伸强度出现下降。对 $w=3\%$ 硬脂酸镧 / LLDPE 体系, 拉伸强度下降速率更快, 在热老化 1 天就出现大幅下降, 说明硬脂酸镧有加速 LLDPE 热老化的作用, 这可能是由于硬脂酸镧分子中含有容易产生自由基的羧基基团, 加速了 LLDPE 的氧化反应, 从而导致拉伸强度的迅速下降。对 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 / LLDPE 和 3% 硬脂酸镧 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 LLDPE 体系, 热老化 7 天后仍有很好的拉伸强度保持率, 这是由于这两个体系都含有抗氧剂, 从而阻止了 LLDPE 氧化断链反应的发生。

样品的弯曲模量性能保持率与热老化时间的关系见图 2。可以看到大多数样品的弯曲模量都随老化时间延长而增大, 这可能与样品的结晶度随老化时间延长而增大有关。但硬脂酸镧 LLDPE 体系在第 7 天时, 弯曲模量又出现下降, 这与样品的氧化反应较快有关系。

2.2 热老化过程中结晶性能的变化

图 3 为 4 组样品的广角 XRD 曲线随热老化时间的变化。可以看到的是, 硬脂酸镧的加入并未使 LLDPE 出现新的晶型。对 LLDPE、 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 LLDPE、 3% 硬脂酸镧 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 LLDPE 三个体系, XRD 曲线没有随热老化时间的延长而出现明显的变化。但对 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE 体系, 在热老化 3 d 后硬脂酸镧的特征

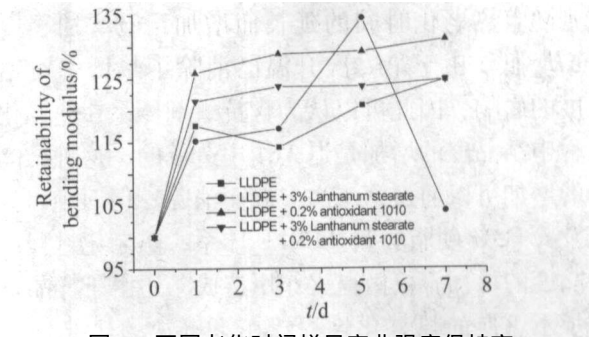


图 2 不同老化时间样品弯曲强度保持率
Fig.2 Retainability of bending modulus of samples with different aging time

衍射峰消失 ($2\theta = 5.5^\circ, 7.4^\circ, 9.3^\circ$), 说明在热老化 3 d 后硬脂酸镧已完全分解。而在 $w=3\%$ 硬脂酸镧 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 LLDPE 样品中, 由于抗氧剂 1010 可以终止自由基反应, 从而抑制了硬脂酸镧的分解。

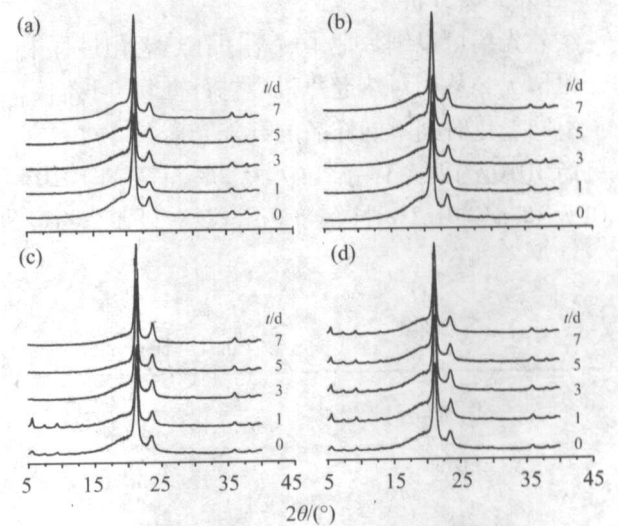


图 3 不同老化时间 4 组样品的 X 射线衍射图
Fig.3 Wide angle X-ray diagrams of 4 samples with different aging time

- (a) LLDPE; (b) $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 LLDPE;
- (c) $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE;
- (d) $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE

表 1 为热老化样品的 DSC 数据。所有体系样品的第一次升温熔融热焓 ΔH_{m1} 都随着热老化时间的增加而增大, 说明样品的结晶度在增大, 但增大的程度与抗氧剂 1010 有关, $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 / LLDPE 体系和 $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE 体系与纯 LLDPE 及 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE 体系比较, 结晶度增加程度较小。样品的第二次升温熔融热焓 ΔH_{m2} 的变化也与抗氧剂 1010 有关, 含抗氧剂体系的 ΔH_{m2} 基本上不随热老化时间而变化, 而不含有抗氧剂 1010 的样品 ΔH_{m2}

则随着热老化时间的延长而增加，但增加程度比 ΔH_{m1} 低。由于第二次升温已消除了热历史对结晶度的影响，因此可以认为含抗氧剂体系在热老化过程中结晶度的增加是退火作用造成的，这种结晶度的增加可以通过第二次升温而消除。但对纯 LLDPE 及 $w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE 体系，热老化过程中结晶度的增加不仅由退火作用造成，还由于样品发生了不可逆的热氧化过程，在不可逆的热氧化过程中，无定形区内的分子发生断链，而这种断链导致了分子链的重新排列调整，从而导致结晶度的增大^[8]，而这种结晶度的增加是不能由第二次升温而消除的，所以表现为 ΔH_{m2} 的增大。

从冷却结晶峰 T_c 的数据来看，不含抗氧剂体系样品的 T_c 随热老化时间都有向高温端移动的趋势，说明热老化加快了样品的结晶速率。而含抗氧剂体系样品的 T_c 基本上不随热老化时间而变化。

2.3 红外光谱分析

红外光谱可以细致地了解基团在热老化过程中的变化情况，从而对热老化机理进行推断。我们记录了不同老化时间不同样品的红外光谱图。对含有抗氧剂 1010 的两个体系： $w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 / LLDPE 和 $w=0.2\%$ 抗氧剂 $w=3\%$ 硬脂酸镧 /

LLDPE，热老化前后的红外光谱图基本一样，说明抗氧剂 1010 阻止了热老化过程中的氧化反应。在 LLDPE 的热老化过程中，羰基含量是分析老化机理的重要指标，对不含抗氧剂 1010 的两个体系：纯 LLDPE 和 $w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE，以 $1\ 898\ \text{cm}^{-1}$ 处 C—H 键的变形峰为基准峰，得到羰基指数随热老化时间的变化情况（图 4）。两个体系的羰基指数都随热老化时间而增加，但 $w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE 体系羰基的增长速度更快。

图 5 为纯 LLDPE 和 $w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE 在不同老化时间的红外光谱图。可以注意到，在热空气的作用下，LLDPE 在 $3\ 552\ \text{cm}^{-1}$ 过氧化物、 $3\ 421$ 及 $3\ 372\ \text{cm}^{-1}$ 羟基、 $1\ 716\ \text{cm}^{-1}$ 酮羰基、 $1\ 741\ \text{cm}^{-1}$ 酯羰基、 $1\ 786\ \text{cm}^{-1}$ 内酯羰基^[9-10] 等处出现吸收峰，随着老化时间的延长，峰面积都随之增大。对 $w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE 体系，同样也在 $3\ 552$ 、 $3\ 421$ 、 $3\ 372$ 、 $1\ 716$ 、 $1\ 741$ 、 $1\ 786\ \text{cm}^{-1}$ 等位置出现吸收峰峰面积随老化时间增大的情形，说明硬脂酸镧的填充没有改变 LLDPE 热老化过程中基团变化的种类，过氧化物、过氧化氢、酮、酯、内酯都随着热老化而发展。

表 1 不同老化时间样品的 DSC 数据
Tab. 1 DSC data of samples with different aging time

样品	t d	$\frac{\Delta H_{m1}}{(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{\Delta H_{m2}}{(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{T_{m1}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{T_{m2}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\Delta H_c}{(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})}$	$\frac{T_c}{^{\circ}\text{C}}$
LLDPE	0	76.23	78.34	124.31	124.24	75.35	107.95
	1	85.37	78.89	122.59	124.88	76.64	108.51
	3	86.74	79.49	124.46	125.27	77.05	109.14
	5	92.91	81.98	124.21	124.80	79.60	109.37
	7	92.40	81.97	123.07	124.62	80.50	109.54
$w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 / LLDPE	0	78.19	77.78	124.25	124.29	65.40	108.01
	1	88.98	79.95	125.72	125.63	77.12	109.64
	3	87.12	78.17	125.21	125.25	75.65	109.50
	5	86.38	76.00	123.50	124.19	73.10	108.08
	7	86.55	78.20	125.02	124.52	74.66	108.10
$w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE	0	72.07	76.34	124.69	124.19	75.34	107.12
	1	92.25	83.84	123.67	124.73	79.42	108.56
	3	103.2	92.40	121.25	123.92	88.26	111.18
	5	103.4	91.43	121.57	124.76	85.61	109.81
	7	115.4	91.33	121.64	124.09	88.81	110.98
$w=0.2\%$ 抗氧剂 1010 / $w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE	0	75.56	70.54	122.77	122.50	69.98	106.68
	1	79.31	70.56	121.95	122.48	67.34	106.94
	3	79.48	70.57	123.05	122.43	69.12	106.98
	5	84.26	71.73	122.31	122.52	71.45	106.92
	7	85.20	71.34	121.83	122.27	70.73	106.63

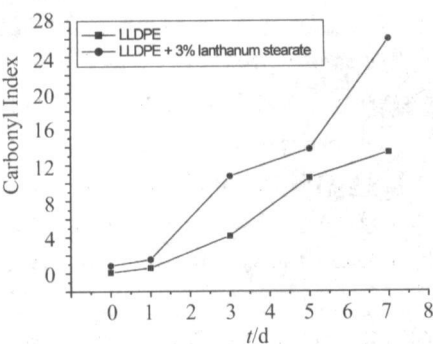


图 4 不同老化时间 LLDPE 和 $w=3\%$ 硬脂酸镧 / LLDPE 样的羰基指数变化

Fig 4 Carbonyl index of LLDPE and $w=3\%$ lanthanum stearate /LLDPE for different aging times

各个波数峰随老化时间的变化情况见表 2 可看到纯 LLDPE 和 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE 各个峰随热老化时间而变化的趋势是基本一致的, 反映出 LLDPE 在热老化过程中分子结构的三种变化^[11]: ①在 $1\,310\text{ cm}^{-1}$ 峰 (线性碳氢链摇摆振动) 的减弱反映了 LLDPE 热老化时分子链的断裂; ② $1\,177\text{ cm}^{-1}$ (异丙基骨架振动)、 909 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CH}_2$ 面外弯曲振动)、 965 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CHR}$ 面外弯曲振动) 峰的增强则说明了分子链产生了支化反应; ③ $1\,068\text{ cm}^{-1}$ (碳氧单键伸缩振动)、 $1\,741\text{ cm}^{-1}$ (酯羰基伸缩振动)、 $1\,716\text{ cm}^{-1}$ (酮羰基伸缩振动) 峰的出现是分子链产生氧化反应而导致的结果, 纯 LLDPE 和 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE 所不同的是, 后者的反应速度要快一些。结合羰基指数的变化结果, 我们推断硬脂酸镧的填充并没有改变 LLDPE 的热老化机理^[12], 但从 XRD 结果知道硬脂酸镧容易分解, 它分解过程产生的自由基对 LLDPE 的热老化过程又起着加速的作用。因此, 要防止 LLDPE 的热老化, 抗氧剂的存在是必要的, 抗氧剂可防止 LLDPE 在热氧分解温度较低温阶段的热氧化, 而硬脂酸镧则可提高 LLDPE 在热氧分解高温阶段的稳定性, 两者改善 LLDPE 热稳定性的作用是互补的, 二者的复合使用可有效地提高 LLDPE 在整个热氧分解过程的热稳定性。

3 结 论

硬脂酸镧对 LLDPE 的热老化有一定促进作用, 而在含有抗氧剂 1010 的体系中, 热老化都得到抑制。硬脂酸镧未使 LLDPE 出现新的晶型, 在热老化过程中也未出现晶型变化, 但 LLDPE 的结晶度随热老化时间延长而提高。红外分析表明, 纯 LLDPE 和硬脂酸镧填充 LLDPE 体系在热老化过程中都出现了一样的断链、支化和氧化反应, 说明硬脂酸镧并未

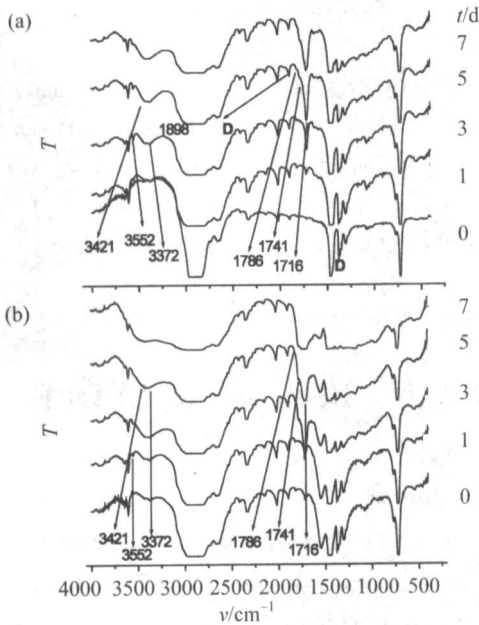


图 5 LLDPE 样 (a) 和 $w=3\%$ 硬脂酸镧 LLDPE 样 (b) 不同老化时间 ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 空气气氛) 的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of LLDPE (a) and $w=3\%$ lanthanum stearate /LLDPE (b) treated at 90°C in air at different times

表 2 不同老化时间样品的波数变化¹⁾

Tab.2 Variation of spectral bands with different aging time

样品	t /d	样品编号						
		909	965	1177	1310	1068	1715	1738
LLDPE	1	+	±	±	Inv	+	+	Inv
	3	++	+	+	-	++	++	+
	5	+++	++	++	-	+++	+++	++
	7	++++	+++	+++	-	++++	++++	+++
$w=3\%$ 硬脂酸镧 /LLDPE	1	+	±	±	-	+	+	+
	3	++	+	+	-	++	++	++
	5	+++	++	++	-	+++	+++	+++
	7	++++	+++	+++	-	++++	++++	++++

1) Inv invariant +: increase -: decrease ±: weak increase

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

改变 LLDPE 的热老化机理, 但硬脂酸镧在热老化中分解产生自由基, 从而加速了 LLDPE 的热老化。硬脂酸镧和抗氧剂的复合使用可提高 LLDPE 在整个热氧分解过程的热稳定性。

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
- [2] 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.
- [3] BIAN L J, QIAN X F, YIN J et al. Preparation and properties of rare earth oxide /polyimide hybrid [J]. Polymer Testing, 2002, 21: 841-845.
- [4] 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
- [5] 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
- [6] 马志军, 糜淑珍, 梅业霞, 等. 稀土类热稳定剂合成条件研究及性能测试 [J]. 南通职业大学学报, 2001, 15(4): 44-46
- [7] 孙曰圣, 徐培盛, 肖清华. 硬脂酸镧的合成工艺研究 [J]. 南昌大学学报, 1998, 20(2): 48-51.
- [8] HAWKINS W. Polymer degradation and stabilization [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984
- [9] COSTA L, LUDA M R, TROSSARELLI L. Ultra high molecular weight polyethylene II. Thermal and photo-oxidation [J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 58: 41-54
- [10] BROSKA R, RYCHLY J. Modelling of infectious spreading in heterogeneous polymer oxidation I. Development of a stochastic model [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72: 271-278
- [11] CARRASCO E, PAGES P, PASCUAL S et al. Artificial aging of high density polyethylene by ultraviolet irradiation [J]. European Polymer Journal, 2001, 37: 1457-1464
- [12] HOLMSTROM A, SORV K E M. Thermooxidative degradation of polyethylene. I and II. Structural changes occurring in low-density polyethylene, high-density polyethylene and tetratetracontane heated in air [J]. Polym Sci Polym Chem Ed, 1978, 16: 2555-2586

Effect of Lanthanum Stearate on Thermal Aging Behavior of LLDPE

LI Hong-shan^{1, 2}, ZHANG Yi¹, XU Jia-ni¹

(1. 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

2. Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstract The effects of lanthanum stearate on the thermal aging behaviors of LLDPE were studied by comparing the influence of lanthanum stearate and antioxidant 1010 through mechanical tests, DSC, WAXD and FTIR analysis. The crystallinity of LLDPE increased with the thermal aging, and the increase of crystallinity in the systems without antioxidant 1010 was larger than those with antioxidant 1010. The thermal aging mechanism did not change by adding lanthanum stearate. Chain cleavage, branching and oxidation occurred both in the pure LLDPE and LLDPE with lanthanum stearate as additive in the absence of antioxidant 1010, so that the mechanical properties decreased with aging.

Key words LLDPE; lanthanum stearate; thermal aging