# 显微红外光谱法研究聚乙烯复合材料光氧化的深度分布

睿<sup>1</sup>,汪昆华<sup>1</sup>,于 建<sup>1</sup>,宋苑苑<sup>2</sup>,王宏凯<sup>2</sup> 杨

1. 清华大学化工系高分子研究所,北京 100084

2. 北京岛津分析中心,北京 100020

摘要 采用显微红外光谱法结合表面形貌分析研究了分别填充碳酸钙、绢英粉、云母、高岭土和硅藻土的 高密度聚乙烯(HDPE)的自然光氧化随深度的分布。研究结果表明无机填料对 HDPE 光氧化的深度分布有 很大的影响。填充碳酸钙的 HDPE 从表面到内部都没有明显氧化发生。而填充绢英粉、云母、高岭土和硅藻 土的 HDPE 从表面到内部羰基指数逐渐减小,氧化深度都在 150 µm 以上。HDPE 复合材料沿深度方向的氧 化情况与其断面裂纹的产生情况吻合。结合无机填料的紫外吸收特性讨论了它们对 HDPE 光氧化的影响机 理。

主题词 聚乙烯;无机填料;光氧化;显微红外 中图分类号: O632.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)05-0821-04

#### 리 言

聚乙烯材料在室外使用时,不可避免地要受到光、热、 氧等综合因素的作用而发生老化降解,使材料的性能劣化, 严重时还会导致材料的破坏。因此对材料的降解情况进行研 究非常重要。目前关于聚乙烯的光氧化降解研究主要围绕聚 乙烯基体的光氧化[1-5]、光稳定剂[69]和可降解填料[10]的影 响等方面进行。而且研究对象多是聚乙烯薄膜。但是,对于 聚乙烯材料中广泛添加的,用于增强、增韧和降低成本的无 机填料对聚乙烯老化降解的影响目前还研究得较少[11,12]。 此外,对聚乙烯材料的光氧化沿深度的分布研究也未见报 道。本文采用显微红外光谱法,结合扫描电镜分析,研究了 添加不同无机填料的 HDPE 在天候老化条件下的光氧化降 解情况沿深度的分布,并对光氧化机理进行了讨论。

#### 实验部分 1

1.1 原料

-7

高密度聚乙烯(HDPE), 燕山石化 2100J。

无机填料:碳酸钙、云母、高岭土、硅藻土,均为1250 目,购自北京国利粉体有限公司;绢英粉,800目,购自四川 西昌攀西非金属矿物原料应用研究所。

1.2 材料制备及实验方法

收稿日期: 2005-03-26,修订日期: 2005-07-08 作者简介:杨 睿,女,1972年生,清华大学化工系副教授

将无机填料(添加量 30 wt %)与 HDPE 在高速搅拌器中 混合后,在双螺杆挤出机中共混挤出后,注塑成 HDPE 复合 材料标准样条。将标准样条按照国标(GB3681)进行室外 120 d的自然老化。

## 1.3 仪器及数据处理

样条断面进行超薄切片后,采用显微红外(Shimadzu AIM8800)的 MAPPIN G功能从表面到中心进行连续扫描分 析,研究光氧化程度(用羰基指数 CI 表示,见下式)沿深度方 向的分布。

Carbonyl index =  $A_{C=0} / A_{2019}$ 

其中 A c=0 和 A 2 019 分别是 1 715 cm<sup>-1</sup> (羰基) 和 2 019 (1 300  $\pi$  720 cm<sup>-1</sup>的合频,作为内标峰)的吸光度。

无机填料的紫外吸收光谱用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV 2100S)测定,紫外相对吸光度定义为

$$UV(\%) = A_{290} \sim 400 / A_{290} \sim 800$$

其中 A 290~400 和 A 290~800 分别表示 290~400 nm 和 290~800 nm 范围内的吸收峰面积。

样条的断面形貌用扫描电子显微镜(Hitachi S450型)进 行观察。

#### 结果与讨论 2

## 2.1 羰基指数沿深度的分布

在以前的工作中,我们曾报道过无机填料对 HDPE 薄膜

光氧化降解的影响<sup>[13]</sup>。有的填料可以促进 HDPE 的光氧化, 按照体系的光氧化程度由高到低排列为

高岭土 > 硅藻土 > 云母 > 绢英粉

有的填料对 HDPE的光氧化有一定的稳定作用,如碳酸钙。 在此基础上本文研究了不同无机填料填充的 HDPE的羰基 指数沿样品厚度方向的分布。图 1 给出了典型的填充云母的 HDPE老化后红外光谱的深度分布 3D 图。可以看到1 715 cm<sup>-1</sup>处的羰基峰随深度迅速减小,大约到 200 µm 深处羰基 峰基本消失。填充其它无机填料的 HDPE老化后红外光谱也 有和图 1 类似的深度分布。



Fig 1 Structural distribution with depth of HDPE filled with mica

图 2 给出了这些 HDPE 复合材料的羰基指数随深度的 分布曲线。从图中可以看出,HDPE 和 HDPE 填充碳酸钙, 从表面到内部,羰基指数都约为 0。说明这两种材料的光氧 化稳定性很好,体系中几乎没有氧化发生。HDPE 填充硅藻 土、绢英粉、高岭土和云母后,羰基指数沿深度方向都出现 了明显的变化。其中填充硅藻土、高岭土和云母的体系,羰 基指数的变化规律一致,从表面层开始单调减小。填充绢英 粉的体系,从表面到 150 µm 深度范围内,羰基指数基本不 变。从 150 µm 开始,羰基指数开始缓慢减小,到约 300 µm 深处,羰基指数约减小到 0。



4: HDPE/ mica; 5: HDPE/ kaolin; 6: HDPE/ diatomite

#### 2.2 断面的形貌分析

图 3 给出了 120 d 自然老化后的 HDPE 复合材料断面的 扫描电镜图片。由图 3 可以发现, HDPE 和碳酸钙填充的 HDPE 经 120 d 自然光氧化后, 断面平整, 没有出现裂纹。 而 HDPE 填充高岭土、硅藻土、云母、绢英粉得到的复合材 料, 经120 d 自然光氧化降解后, 断面都出现了大量如梳齿 一样的平行裂纹,通常都扩展到表面以下 150 µm 以上,尤 其是填充高岭土的体系,断面裂纹多而且密。比较图 3 中 HDPE 复合材料断面的裂纹长度和图 2 中 CI 深度分布曲线 中的转折点(见表 1),可以发现断面的形貌和显微红外光谱 的羰基指数变化情况大致吻合,即基本没有羰基生成的体 系,如 HDPE 和碳酸钙填充的 HDPE,断面也没有裂纹生 成。而光氧化明显的体系,断面的裂纹也较长。但还存在一 些差异。例如填充绢英粉的 HDPE, 显微红外分析结果表明 羰基指数即使在较深的厚度下依然有较高的数值,直到 300 µm 以下羰基指数才基本减小到 0。而断面形貌分析发现该 体系的裂纹并不很长,裂纹密度也较低。考虑到各个样品中 的裂纹密度不同,因此求 HDPE 复合材料中裂纹的平均深度 和单位长度中的裂纹个数的乘积,得到无量纲化的裂纹面 积,来反映基体的降解情况(见表1第4列)。与体系的氧化 情况比较,发现同样的结果,即总体的趋势吻合,但还存在 具体的差异。由于裂纹的产生是样品的局部在应力作用下破 坏的结果,而样品的光氧化反应并不一定导致样品的破坏, 因此这种差异是可以理解的。

 Table 1
 Comparison of transition depth in CF depth curve with crack occurrence in HDPE composites after photo-oxidation

| HDPE composite   | Transition<br>depth in<br>CF depth<br>curve/µm | Average<br>crack<br>depth/µm | Normalized<br>crack<br>area |
|------------------|--|------------------------------|-----------------------------|
| HDPE             | 0  | ~ 0                          | 0                           |
| HDPE/ CaCO3      | 0  | ~ 0                          | 0                           |
| HDPE/ black mica | 300  | ~ 170                        | 128                         |
| HDPE/ mica       | 200  | ~ 200                        | 317                         |
| HDPE/ kaolin     | 400  | ~ 400                        | 884                         |
| HDPE/ diatomite  | 250  | ~ 150                        | 324                         |

### 2.3 HDPE复合材料光氧化机理

为了研究无机填料对 HDPE 光氧化及其分布的影响原 因,进行了无机填料的紫外吸收光谱分析。从表 2 可知,高 岭土的相对吸光度最高,其次是云母,然后是硅藻土和绢英 粉,碳酸钙的紫外吸收非常弱。这个结果与表 1 中复合材料 的裂纹产生情况相对应。说明促进 HDPE 光氧化越明显的填 料,其紫外光的相对吸光度也越高。而对于 HDPE 有一定稳 定作用的填料,其紫外光的相对吸光度就很低。一般说来, 裂纹的引发是表面残余应力作用的结果。而在有无机填料存 在的情况下,无机填料粒子周围一般都是应力集中的区域, 它对紫外光的吸收会引发临近分子的光氧化,并在应力作用 下引发裂纹的产生,相应地影响 HDPE 的光氧化降解。

 (a)
 (b)

 (c)
 (c)

 (c)
 (c)

Fig 3 The cross sections profiles of the standard samples of (a) HDPE; (b) HDPE/CaCO<sub>3</sub>; (c) HDPE/ black mica; (d) : HDPE/ mica; (e) HDPE/ kaolin and (f) HDPE/ diatomite after 120 days of aging

| Inorganic filler  | Relative UV absorbance/ % |  |
|-------------------|---------------------------|--|
| Kaolin            | 78.5                      |  |
| Diatomite         | 43. 0                     |  |
| Mica              | 54. 3                     |  |
| Black mica        | 40. 3                     |  |
| CaCO <sub>3</sub> | 19. 2                     |  |

Table 2 Relative UV absorbances of inorganic fillers

一般的,复合材料的厚试样经过加工过程后,表面不可 避免地有一定的残余应力,而且结晶缺陷也相对较多。结合 上述结果可以推测,由于复合材料中无机填料对紫外光的吸收,促进了 HDPE基体从表面开始的光氧化,在表面应力的 作用下引发了裂纹。随着裂纹的产生,与氧接触的表面积增 大,氧气也可以沿裂纹深入到基体的内部,进而导致更多的 氧化反应。因此裂纹长度越大,氧化程度也越深。当然氧化 程度同时还与裂纹的密度有关。例如 HDPE/ 高岭土复合材 料,光氧化降解后不仅裂纹很深,而且裂纹密度也很高,因 此它有最高的光氧化降解程度。

参考文献

- [1] Pages P, Carrasco F, Saurina J, et al. Appl. Polym. Sci., 1996, 60(2): 153.
- $[\ 2\ ]$  Satoto R , Subowo W S , Yusiasih R , et al. Polym. Degrad. Stab. , 1997 , 56(3):275.
- [3] WU Shi-shan, XU Xi (吴石山,徐 僖). Chinese J. Applied Chem. (应用化学), 2001, 18(9): 758.
- $[\ 4\ ]$  Carrasco F , Pages P , Pascual S , et al. Eur. Polym. J. , 2001 , 37(7) : 1457.
- [5] Costa L, Luda M P, Trossarelli L. Polym. Degrad. Stab., 1997, 58(1-2): 41.
- [6] Anna P, Bertalan Gy, Marosi Gy, et al. Polym. Degrad. Stab., 2001, 73(3): 463.
- [7] Kaci M, Cimmino S, Di Lorenzo ML, et al. J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., 1999, A36(2): 253.
- [8] Allen N S, Katami H. Polym. Degrad. Stab., 1996, 52(3): 311.
- [9] Liu M, Horrocks A R. Polym. Degrad. Stab., 2002, 75(3): 485.
- [10] Kiathamjornwong S, Pabunruang T, Wongvisetsirikul N, et al. J. Sci. Soc. Thailand, 1997, 23(3): 135.
- [11] SHEN Jing wei, LIU Yue jian (沈经纬, 刘跃建). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1995, 16(7): 1146.
- [12] Sanchez-Solis A, Estrada M R. Polym. Degrad. Stab., 1996, 52(3): 305.
- $[\,13\,]$   $\,$  Yang R , Yu J , Liu Y , et al. Polymer Degradation and Stability , 2005 , 88(2) : 333.

# Depth Profiles of High-Density Polyethylenes Filled with Different Inorganic Fillers during Natural Photo-Oxidation by Infrared Microscopy

YANG Rui<sup>1</sup>, WANG Kumhua<sup>1</sup>, YU Jian<sup>1</sup>, SONG Yuamyuan<sup>2</sup>, WANG Hong-kai<sup>2</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. Beijing Shimadzu Analysis Center, Beijing 100020, China

**Abstract** The natural photo-oxidation degradation of HDPE filled with different inorganic fillers was carried out, and the depth profiles of the standard samples were characterized by infrared microscopy (IM) and scanning electron spectroscopy (SEM). The results show that HDPE filled with different inorganic fillers show different depth profiles. For HDPE and CaCO<sub>3</sub>-filled HDPE, there are no cracks on the cross sections, and the carbonyl indexes remain nearly zero from the surface to the interior. For HDPE filled with black mica, mica, kaolin and diatomite, there are more or less parallel, comb-like cracks on the cross sections, and the carbonyl indexes to the interior. Furthermore, the transition points in CI curves are basically consistent with the formation of cracks in these samples. The UV absorbances of these inorganic fillers demonstrate the relationship between the photo-oxidation of HDPE and the relative absorbances of inorganic fillers. This implies that the UV absorbance of the inorganic filler may be responsible for the occurrence of cracks and oxidation in the standard samples.

Keywords HDPE; Inorganic filler; Photo-oxidation; Infrared microscopy

(Received Mar. 26, 2005; accepted Jul. 8, 2005)

## 《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,英文摘要应与中文摘要一致, 且不加评论和补充解释。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要 素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如"用某种改进的 ICPAES 测量了鱼池水样的痕量铅"。 但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果 部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单,尽量采用被动式,通常应有 10 个左右意义完整、语句顺畅的句子。英语词数以 150 至 200 个为宜,不能太短;也不要太长。用计算机单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也 不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引 文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理 解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。