

LLDPE紫外老化

提 要

本文为一九八六年在西班牙首都马德里召开的LLDPE在欧洲及世界发展前景会议上的论文。文章论述了LLDPE薄膜加入或不加入紫外线稳定剂的老化情况。通过户外曝晒老化试验和用Xenotest-150老化试验箱进行人工老化试验,对纯LLDPE和LDPE以及这两种材料的共混料作了比较并对影响LLDPE薄膜寿命的各种参数,例如薄膜厚度、熔融指数、LLDPE的催化剂残渣含量,共聚单体(丁烯-1, 4-甲基戊烯-1, 乙烯-1)的性质和室外曝晒老化试验所用的背衬情况进行了研究。

一、无紫外线稳定剂的老化情况

1. LLDPE与LDPE的比较

用具有特性相似(熔融指数 $MI=1$, 密度 $d=0.919g/cm^3$)的一些LLDPE(BP公司提供的 C_4 共聚物和其他厂家提供的 C_4 和 C_8 共聚物)制成80微米的薄膜,并将其与厚度、密度皆相同而 MI 为0.3和0.8—0.9的LDPE薄膜进行比较(见表1)。每种LLDPE和LDPE材料之间不存在明显差别。对于80微米厚的薄膜来

说,我们预计在氙弧光照试验中其寿命可达900—1000小时,自然曝晒其光稳定性为65千兰格勒。

2. 薄膜厚度的影响

用LL101AA原料生产的厚度为15—150微米的薄膜将其放在法国马赛城附近的拉维诺实验室房顶上做自然老化实验,以及用Xenotest-150做人工老化试验,其结果见表2。

正如所料,这些LLDPE薄膜的光稳定性是随厚度的增加而提高的,这种影响在薄膜厚度小的情况下更为明显(见图1)。

破坏,在光老化条件下原在100~140小时后亦同样完全破坏。

所获得的果可以解释为:细球粒严密结实结构,比之粗球粒结构对于氧化扩散有大得多的稳定性。在热老化和光老化条件下,氧化扩散受到限制,是氧对聚丙烯细球粒结构渗透较差,所以细球粒结构较稳定。这种情况也为下述事实所证明:

在热老化和光老化时,用三氯醋酸异丙酯改性的聚丙烯制成的具有非常均匀细球粒结构的试样,比用其他物质改性的试样具有更高的强度。(参考文献略)

译自苏联《塑料》,1988年№12, 51~52。

马文杰译 黄子铮校

表 1

LLDPE与LDPE比较

	熔融指数 MI ($2.16\text{kg} \times 90^\circ\text{C}^{-1}$)	密 度 d (g/cm^3)	厚 度 (μm)	氙弧光照 试验寿命 (小时)	自然老化寿命 (千兰格勒) ^b
LLDPE					
LL101AA(BP) ^c (C_4 共聚物)	0.9	0.918	80	900-1000	65
LLDPE'A'(C_4 共聚物)	0.9	0.917	80	850	—
LLDPE'B'(C_4 共聚物)	1.0	0.918	80	900	62
LLDPE'C'(C_8 共聚物)	1.0	0.919	80	950	—
LDPE					
DFDM6600(BP)	0.3	0.918	88	950	60
产品 1	0.9	0.919	80	950	—
产品 2	0.8	0.920	80	1100	—

a 伸长率降低50%的时间。b 以天然木质为背衬。c 英国石油化学公司

表 2

厚度对紫外老化的影响

LLDPE	厚 度 (μm)	氙弧光照试验寿命 (小时)	自然老化寿命 (千兰格勒)
LL101AA	15	630	51
	30	700	54
	60	900	60
	80	950—1050	65
	150	1000—1100	—

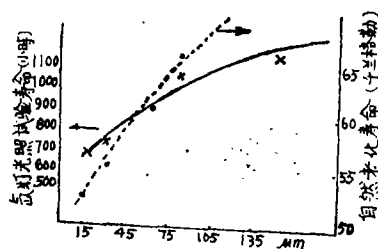


图 1 无紫外稳定剂的LLDPE老化情况

+ 氙弧光照试验

o 户外曝晒试验

3. LLDPE和LDPE 共混料老化现象

由于LLDPE熔体粘度较高,若把这

些聚合物单独用到为标准的LDPE而设计的吹塑薄膜生产线,就会造成产量下降。把LDPE和少量的LLDPE共混,则薄膜性能便可明显得以提高,无需改造挤出机就可使薄膜厚度减小。虽然纯LDPE和LLDPE在紫外老化情况下呈现出相似的特征,但是人们对LDPE和LLDPE共混料的紫外光老化情况的考察仍然很感兴趣。因共混料在欧州薄膜市场上占据着重要位置。通过氙弧光照试验的结果表明,紫外光老化并不依赖于LDPE和LLDPE共混比例的变化(见表3)。

表 3 LDPE/LLDPE共混料(80 μ m厚度薄膜)

%LL101AA LLDPE	%DFDM6600 LDPE	Xenotest150试验 寿命(小时)
100	0	1050
50	50	1050
30	70	900
10	90	900
0	100	950

4. 熔融指数和催化剂残留物的影响

我们研究了MI0.5—2和催化剂残留物(钛含量5—17ppm)对LLDPE紫外光老化所产生的影响(见表4)。发现熔融指

数对这些吹塑薄膜的紫外光老化没有明显的影响,而且LLDPE的紫外光老化与钛的残余量也无联系。催化剂残渣是以惰性的状态存在而足以避免一些不利的效应。

表 4 熔融指数和残余催化剂对紫外老化的影响(80 μ m厚度薄膜)

	MI (g/10min)	d (g/cm ³)	钛 (ppm)	Xenotest150 (小时)
LLDPE	0.5	0.918	15	900
	1.0	0.918	17	1000
	2.0	0.918	16	950
LLDPE	1.0	0.918	17	1000
	0.9	0.918	5	1050

5. 高 α -烯烃共聚物和三元共聚物

丁烯-1(C₄)共聚物是应用最广泛的材料,众所周知,当共聚物单体的分子量增加时,薄膜的某些强度性能就得以改进,特别是撕裂强度,冲击强度和抗穿刺性。

对于高于己烯-1(C₆)的共聚单体来说性能的改进就不明显了。BP公司把4MPI(4-甲基戊烯-1)选作高效气相聚合LLDPE的共聚单体。这种选择的目的是:与己烯-1和辛烯-1相比较,4-甲基戊烯-1在热力学方面更适合于气相聚合工艺,而且它能使薄膜具有优异的使用性能。

用C₄和4-甲基戊烯-1作为单体不但能生产出乙烯(C₂)-4-甲基戊烯-1共聚物而且亦能产生C₂-C₄-4-甲基戊烯-1三元共聚物。这些树脂能使产品性能、工作效率和加工成本得到最佳的平衡。

经过测定C₂-C₄共聚物、C₂-C₆共聚物、C₄-4-甲基戊烯-1共聚物和C₂-C₄-4-甲基戊烯-1三元共聚物的紫外老化情况并进行了比较,我们发现各种共聚物之间并无明显差别(见表5)。

6. 背衬材料的影响

迄今提到的所有自然老化结果都是以天然木材作为薄膜的背衬而得到的。对于

表 5 共聚单体对紫外老化的影响(80 μ m厚度薄膜)

LLDPE	MI (g/10min)	d (g/cm ³)	Xenotest150 试验 寿命(小时)	自然老化寿命 (千兰格勒)
LL101AA(C ₄ 共聚物)	0.9	0.918	1000	65
C ₂ -C ₄ -4MPI三元共聚物	1.0	0.918	950	64
C ₂ -4MPI共聚物	1.0	0.918	1050	64
C ₂ -C ₆ 共聚物	0.9	0.918	900	68

注: 4MPI为 4—甲基戊烯—1

不同的背衬支持物如: 木头(天然的, 涂白色或黑色的), 不锈钢和有机玻璃的影响已进行过考察。对自然老化产生的影响各不相同, 试验结果表明, 木质和钢质背衬相似, 但与有机玻璃背衬相比则较差。(见表 6)。

表 6 材料对老化的影响^a

材 料	自然老化寿命 (千兰格勒)
木材	
天然的	65
涂黑色的	62
涂白色的	67
不锈钢	64
有机玻璃	96

a 100 μ m厚度的LL101AA薄膜

二、加入紫外线稳定剂的老化情况

工业生产上的大多数薄膜不进行紫外光稳定化处理, 但对一些薄膜特别是农用薄膜紫外防护是必需的。

我们在 1 mm厚的 LLDPE 板材上试验了几种主要类型的工业用光稳定剂即: 紫外线吸收剂、镍盐猝灭剂和受阻胺光稳

定剂(见表 7)。

表 7 用LL101AA作试验时
紫外稳定剂对老化的影响

紫外线稳定剂 0.2%	Xenotest试验寿命 (小时)
紫外线稳定剂	
" " " 1	1500
" " " 2	3200
" " " 3	3400
" " " 4	2600
镍类猝灭剂	
" " " 1	3200
" " " 2	2200
受阻胺类光稳定剂	
" " " " " " 1	>6000
" " " " " " 2	>6000
" " " " " " 3	>6000

MI=0.9, d=0.918g/cm³

受阻胺类光稳定剂优良性能已被人们所确认。需要使用紫外光稳定的薄膜的场合一般是把紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂并用的。在研究中, 我们采用了 0.15% 的 Tinuvin622 受阻胺光稳定与 0.15% 的紫外线吸收剂 UV-531。

本课题的部分研究工作是与汽巴嘉基

表 8 自然老化LLDPE和LDPE的比较^a

产 品	MI	d	厚 度	自然老化 (千兰格勒)	
	(g/10min)	(g/cm ³)	(μm)	拉维诺	佛罗里达州
LLDPE					
LL101AA	0.9	0.918	50	70	80
			100	134	125
			150	151	>137
LDPE					
产品 1	0.3	0.920	100	134	120
			150	157	137

a: 稳定体系为Tinuvin622(0.15%)+紫外线吸收剂(0.15%)

公司合作在美国佛罗里达州自然曝晒场进行。

1. LLDPE与LDPE的比较

比较不同厚度的LLDPE和LDPE薄膜,从表8中的结果可以清楚地看到耐老化性取决于薄膜的厚度,在厚度一定时与聚合物的种类LDPE或LLDPE无关。佛罗里达州与拉维诺之间的试验结果也很一

致。

2. LLDPE/LDPE共混料

把LLDPE和LDPE干混合,然后挤出成100微米厚度的薄膜,在拉维诺和佛罗里达州分别进行自然老化试验,这两个地方的试验结果表明,LLDPE,LDPE以及这两种材料的共混料之间均无明显的差别(见表9)。

表 9 自然老化: LLDPE/LDPE共混料^a

LLDPE (%)	LDPE (%)	厚 度 (μm)	自然老化 (千兰格勒)	
			拉维诺	佛罗里达州
100	0	100	134	125
75	25	100	130	130
50	50	100	134	>137
25	75	100	130	125
0	100	100	134	120

a: 稳定体系为Tinuvin622(0.15%)+紫外线吸收剂531(0.15%)

3. 薄膜的老化

众所周知,用LLDPE代替LDPE能使薄膜厚度降低,换言之,与LDPE相比较,LLDPE能作成更薄的薄膜,而且不

会丧失LDPE薄膜原来的主要性能指标。

从前面的论述我们已经看到,薄膜厚度的减少(从150微米减少到100和50微米)能导致薄膜寿命的缩短(见表8)。我们

还以15, 30和60微米厚的纯LLDPE (牌号为LL101AA) 薄膜研究了厚度对紫外老化的影响 (见表10)。从而进一步证了厚度对这些经过紫外保护的薄膜的耐候性是有影响的 (见图2)。

表10 薄型薄膜的老化^a

厚度 (μm)	Xenotest150 (小时)	自然老化 (千兰格勒)
15	1500	56
30	1650	61
60	1950	80

a: 稳定体系为Tinuvin622(0.15%)+
紫外线吸收剂531(0.15%)

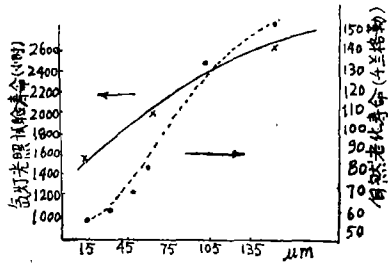


图2. 加入紫外线稳定剂的 LLDPE
老化情况 (Tinuvin622, 0.15%。紫外
线吸收剂531, 0.15%)

(+) 氙弧光照试验

(o) 户外曝晒

表11 高程度紫外线稳定薄膜(150 μm 厚度薄膜)

稳 定 剂		聚 合 物		氙弧光照试验 寿命(小时)	自然老化寿命 (千兰格勒)
Tinuvin622	0.15%	LLDPE		2600	150
紫外线吸收剂531	0.15%				
受阻胺类光稳定剂 1	0.4%	LLDPE		5000	
紫外线吸收剂 2	0.4%				
受阻胺类光稳定剂 3	0.4%	LLDPE		5700	
紫外线吸收剂 2	0.4%				
镍类猝灭剂 1	0.4%	<u>LLDPE</u>	<u>LDDE</u>		
紫外线吸收剂 2	0.8%	0	100	5700	230
		10	90	6000	
		30	70	5900	
		100	0	6000	240

4. 高程度紫外光稳定化的薄膜

用0.15%的Tinuvin622和0.15%的紫外线吸收剂531进行紫外稳定化处理的100—150微米厚的薄膜在法国南部的一个工业区试验时其寿命为135—150千兰格勒, 即1.2年左右。但对于某些用途需要薄膜有更长的寿命(3年以上)。为此我们

亦研究了高程度紫外光稳定化的薄膜的老化, 并且探索了LLDPE和LDPE获得同样长的老化寿命的可能性 (见表11)。

三、结 论

本文论证了LDPE, LLDPE及它们的共混料之间, 其光稳定性没有明显的

物理老化对pMMA在 α 和 β 松弛区的蠕变的影响

摘 要

对各种物理老化程度的PMMA的拉伸蠕变数据进行了分析,以求由短时间测试来预测长期性能。将试片由135℃骤冷到23℃,然后开始蠕变实验,用其间所消耗时间 t_e 来表示试片的老化程度。宽阔的 β 松弛区不受老化影响,而重叠的玻璃态—橡胶(α)松弛时间会随 t_e 的增加而增加,特别注意区分两种松弛对蠕变柔量的作用。为此,用动态和静态相结合的方法,在时间大为 10^{-8} 和 10^2 秒范围内对充分老化的样品所测得的数据代入Cole—Cole经验公式,计算出 β 值。基于此则可将 β 值外推到重叠区,并可达目前所研究的最大

时间(10^7 秒)。将由短期试验($t < t_e$)结果分离出来的 α 值进一步模型化则可得一些参数,这些参数可表征 α 松弛区的宽度和平均延迟时间对时间 t_e 的依赖关系。然后用这些参数和Struik提出的方法来预测加有负荷发生进一步老化时长期试验($t > t_e$)的蠕变柔量。当 $t_e > 10$ 小时发现预测的曲线和长期试验蠕变曲线十分吻合。较短消耗时间内所观察到的差异表明,需要进一步改进所提出的方法以使这一区内的特性得到更好的模拟。

译自《Plastics and Rubber processing and Applications

1988 Vol.1 . No 3 173—179 江西橡胶厂扬诗钟译 老化所叶苑桦校

(本文译文仅取摘要部份发表。——编者)

的区别。残留在LLDPE内的催化剂没有副作用。在加工吹塑薄膜的正常范围之内,熔融指数对紫外老化不产生较大的影响。在 C_4 、 C_6 和4—甲基戊烯—1或三元共聚物之间光稳定性没有明显差别。为使LLDPE薄膜获得更长寿命,必需加入紫外光稳定剂,其用量与加入到LDPE薄膜的用量相同。

本文译自Michel Cordonnier “LLDPE and UV ageing” 《PLASTICS AND RUBBER PROCESSING AND APPLICATIONS》8(1), 1987

陕西省宝鸡市塑料厂 王金保

陕西省包装与塑料机械研究所 杨恒哲摘译

化工部老所 朱福海 校

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. ARMOS纤维的紫外老化](#)
- [2. LLDPE紫外老化](#)
- [3. LLDPE耐老化易回收地膜的研制](#)
- [4. LLDPE/LDPE薄膜老化程度的表征方法](#)
- [5. LLDPE的紫外辐照改性及增韧PA66](#)
- [6. 紫外光对涂层的老化作用](#)
- [7. 添加耐候剂的LLDPE/LDPE地膜耐老化性能研究](#)
- [8. 热重法评价改性LLDPE的热氧老化性能](#)
- [9. 纤维上染料的老化紫外光谱分析](#)
- [10. LLDPE农用地膜耐老化性的红外光谱研究](#)