

Study on Degradation Products of Low Density Polyethylene from Thermogravimetric Angle

Ding Li, Shangxin Yang, Runli Jia*, Jianhong Wang

Research Institute of Plastic, North University of China, Taiyuan Shanxi
Email: 18834169636@163.com, *runlijia@163.com

Received: Feb. 25th, 2020; accepted: Mar. 12th, 2020; published: Mar. 19th, 2020

Abstract

Scholars at home and abroad have analyzed the pyrolysis products of polyethylene, but the analysis of the degradation products by thermogravimetric curve is relatively lacking. The thermal degradation curves of low density polyethylene (LDPE) at 300°C - 600°C were studied and found the pyrolysis vaporization zone is 415°C - 480°C. The main products of thermal cracking are solid wax at room temperature. The products all are mixtures at each pyrolysis temperature. The qualitative analysis of LDPE pyrolysis products is feasible.

Keywords

Low Density Polyethylene, Thermal Weight Loss Curve, Degradation Product, Normal Paraffin

热失重角度研究低密度聚乙烯降解产物

李 顶, 杨尚鑫, 贾润礼*, 王建宏

中北大学塑料研究所, 山西 太原
Email: 18834169636@163.com, *runlijia@163.com

收稿日期: 2020年2月25日; 录用日期: 2020年3月12日; 发布日期: 2020年3月19日

摘 要

国内外学者对聚乙烯进行热解产物分析, 但通过热重曲线来分析降解产物比较缺乏。研究了低密度聚乙烯*通讯作者。

乙烯(LDPE)在300℃~600℃热降解曲线,发现LDPE的热解汽化突变区为415℃~480℃,热裂解主要产物常温下为固态蜡状物,各裂解温度下产物均为混合物,热失重角度定性分析LDPE高温热解产物可行。

关键词

低密度聚乙烯,热失重曲线,降解产物,正构烷烃

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

低密度聚乙烯(LDPE)是当今聚合物工业中应用最广泛的材料之一[1],通常采用釜式法和管式法制备[2]。有关 LDPE 降解研究已开展较长时间,但通过热重曲线来分析降解产物比较缺乏。王群[3]等将采用回流法合成的热敏催化剂与 LDPE 熔融共混制得复合薄膜,黑暗烘箱环境下考察热降解性能。康秦宝[4]等观察了生物降解对 LDPE 结晶度、疏水性、分子量、表面形貌、表面功能团、力学性能的影响。贾芳[5]探索了将不同光降解剂体系添加到 LDPE 中的光降解塑料的降解特性。本文通过热失重曲线来研究 LDPE 热降解产物,探索了一种分析热降解产物的新途径,是对热失重曲线应用的延伸。

2. 热重曲线数据整理

通过查阅不同学者文献,探究了在氮气气氛下 LDPE 热重曲线 300℃~600℃区间热解的情况。首先利用 AutoCAD 软件绘制出标尺(见图 1),再通过 PS 软件将标尺附加在 TG 图上(见图 2)。通过标尺观察对应热重曲线点数据,每隔 5 度记录一次,得到大量数据,再利用 Origin 软件将各组数据整合对比,作出热重曲线图(见图 3)。

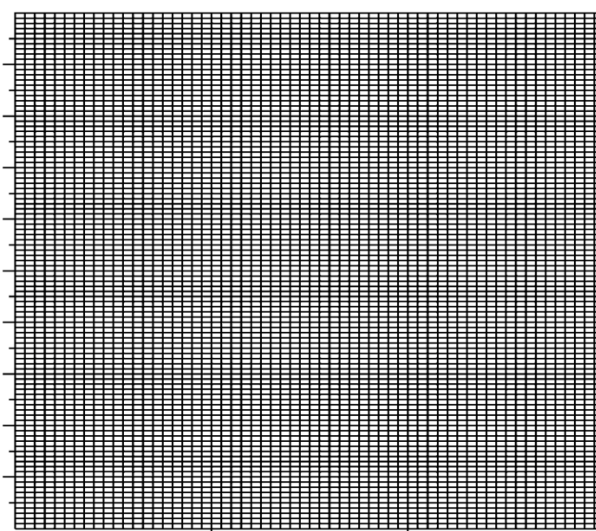


Figure 1. AutoCAD drawing ruler

图 1. AutoCAD 绘制标尺

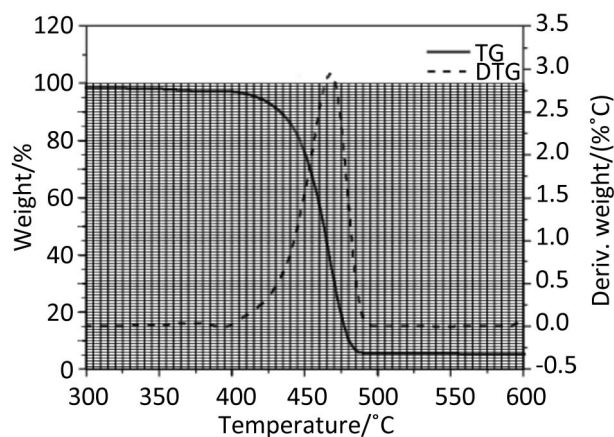


Figure 2. TG curve with ruler added

图 2 添加标尺的 TG 曲线

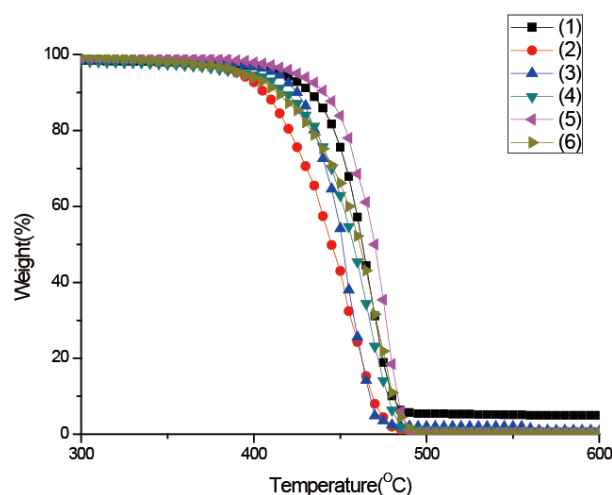


Figure 3. TG curve of LDPE

图 3. LDPE 的 TG 曲线

图 3 中曲线 1 [6]是在氮气气氛下, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ LDPE 的热失重曲线; 曲线 2 [7]是在氮气气氛下, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ LDPE 的热失重曲线; 曲线 3 [8]是在氮气气氛下 LDPE 的热失重曲线; 曲线 4 [9]是在氮气气氛下, 升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ LDPE 的热失重曲线; 曲线 5 [10]是在氮气气氛下, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ LDPE 的热失重曲线。曲线 6 [11]是在氮气气氛下, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ LDPE 的热失重曲线。

升温速率不同, 可导致热重曲线的形状改变。但不影响失重量, 最终的转化率基本不变[12]。升温速率越大, 热滞后越严重, 易导致起始温度和终止温度偏高, 不利于中间产物的检出, 使热重曲线的拐点不明显。升温速率慢, 可以显示热重曲线的全过程。考虑到一般试样宜选用 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率[13], 本文以升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的热重曲线分析高温降解产物。

3. 结果与讨论

LDPE 的高温热降解遵循自由基降解机理[14], 是典型的无规裂解[15] [16]。受热时, 分子链可能在任何处直接无规断链, 聚合度迅速下降, 断链后的自由基活性高, 经分子内“回咬”转移而断链, 形成低分子化合物。课题组对 LDPE 多次挤出实验, 发现在 240°C 、 260°C 、 300°C 左右 LDPE 溶液明显降解变稀, 更容易挤出。热解随温度升高不仅有利于大分子碳长链断裂, 同时有利于分解生成的大分子产物再

次分解, 即无规持续降解。张研[7]等实验检测出 LDPE 反应产物的碳原子数主要在 2~21 之间, 说明各裂解温度下 LDPE 的产物均为混合物。

氮气气氛下, LDPE 的热降解过程为一步降解反应[17]。热解产物在常温下是固态蜡状物, 万升龙[18]等实验证明乙烯聚合物热降解特点是固体蜡状物产物多, 较轻部分主要是正构烷烃。部分正构烷烃的临界温度[19]如表 1, 沸点[20] [21]如表 2。

Table 1. Critical temperature of normal paraffins

表 1. 正构烷烃的临界温度

烷烃	临界温度/°C	烷烃	临界温度/°C	烷烃	临界温度/°C
甲烷	-82	乙烷	32	丙烷	96
正丁烷	153	正戊烷	197	正己烷	235
正庚烷	267	正辛烷	296	正壬烷	323
正癸烷	347	正十一碳烷	369	正十二碳烷	391
正十四碳烷	420	正十六碳烷	462	正十八碳烷	491
正二十碳烷	513	正三十碳烷	593	正五十碳烷	708

Table 2. The boiling point of normal paraffins

表 2. 正构烷烃的沸点

烃类	沸点/°C	烃类	沸点/°C	烃类	沸点/°C
CH ₄	-161.5	C ₂ H ₆	-88.63	C ₃ H ₈	-42.07
C ₄ H ₁₀	-0.5	C ₅ H ₁₂	36.1	C ₆ H ₁₄	68.7
C ₇ H ₁₆	98.4	C ₈ H ₁₈	125.6	C ₉ H ₂₀	150.7
C ₁₀ H ₂₂	174.0	C ₁₁ H ₂₄	195.8	C ₁₂ H ₂₆	216.3
C ₁₃ H ₂₈	245.4	C ₁₄ H ₃₀	251	C ₁₅ H ₃₂	268
C ₁₆ H ₃₄	280	C ₁₇ H ₃₆	303	C ₁₈ H ₃₈	317.4
C ₁₉ H ₄₀	331.6	C ₂₀ H ₄₂	345.3	C ₂₁ H ₄₄	358.4
C ₂₂ H ₄₆	370.8	C ₂₃ H ₄₈	382.7	C ₂₄ H ₅₀	394.6
C ₂₅ H ₅₂	405	C ₂₆ H ₅₄	416	C ₂₇ H ₅₆	427
C ₂₈ H ₅₈	437	C ₂₉ H ₆₀	447	C ₃₀ H ₆₂	457
C ₃₁ H ₆₄	466	C ₃₂ H ₆₆	475	C ₃₃ H ₆₈	484
C ₃₄ H ₇₀	492	C ₃₅ H ₇₂	501	C ₃₆ H ₇₄	509
C ₃₇ H ₇₆	516	C ₃₈ H ₇₈	525	C ₃₉ H ₈₀	533
C ₄₀ H ₈₂	540				

罗希韬[22]等综合热重及红外数据分析, 产物成分复杂, 以脂肪烃类物质为主, 且开始热解阶段以烷烃产物为主。LDPE 在 300°C 左右其 C-C 键在液态下断裂而使高分子裂化为 100 个碳以内的化合物[23]。由烷烃的临界温度及热重曲线中可以得出, 直到温度上升到 394.6°C, 热解液中不含有 12 碳以下的正构烷烃, C5-C12 达到临界温度全部挥发, 热解出的 C13-C24 达到沸点挥发, LDPE 的质量基本保持不变, 其热解减量仅 3%。随着温度升高, LDPE 热解速率加快, 同时液体挥发速率加快, 在 395°C~415°C 区间内, LDPE 持续无规断裂, 高碳数的烃类向低碳数转变, 热解减量达到 5%。温度上升到 420°C, LDPE

由于叔碳键或相对于叔碳原子 β 位置的 C-C 键的断裂[1], 热解速率显著提高, 热解减量达到 10% 左右, 热解液中不含有 14 碳以下的正构烷烃。C5-C14 达到临界温度全部挥发, 此时热解出来的 C15-C26 达到沸点部分挥发, 故热解减量的 10% 中主要为 C2-C4 的气态物质、C5-C14 的全部液体挥发物及 C15-C26 的部分挥发物。红外吸收谱图的解析结果可以得出[22], 热解过程的逸出气体开始阶段以饱和烃基团为主, 主要有乙烷、丙烷[15]。热解中后阶段以烯烃基团为主, 热解气体主要以丙烯为主[15]。当温度达到 462℃, 热解液中不含有 16 碳以下的正构烷烃, C5-C16 达到临界温度全部挥发, C17-C30 达到沸点部分挥发, 热解减量 75% 中主要为 C2-C4 的气态物质、C5-C16 的全部液体挥发物及 C17-C30 的部分挥发物。当裂解温度上升到最高热解速率 $T_{peak} = 470^\circ\text{C}$ 时, 其热裂解减量达到 95% 左右。裂解温度为 480℃ 时, 热解减量达到 98.5% 左右, C18 以下的正构烷烃全部挥发, 达到沸点的 C19-C34 部分挥发, 此时热解减量 98.5% 中主要为 C2-C4 的气体、C5-C34 的液态挥发物。当温度上升到 500℃ 时, 只剩下少量的碳化残渣, 热裂解残渣为 1.1%, 可认为其热裂解已完成。在 500℃~600℃, 随温度升高, 热裂解残渣量基本保持不变。

4. 结论

- 1) LDPE 高温下热解汽化突变区为 415℃~480℃, 热解减量为 98.5%, 热解主要产物常温下为蜡类, 主要是正构烷烃。
- 2) 各裂解温度下产物均为混合物, 不能通过 LDPE 热解制成乙烯单体。
- 3) 从热失重角度定性分析 LDPE 高温下热降解产物可行, 与前人的研究成果吻合。
- 4) 此方法也可定性分析其它升温速率下 LDPE 热解汽化突变区及产物。

参考文献

- [1] 贾润礼, 梁丽华. 通用塑料工程化改性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016: 3 + 144.
- [2] 周达飞, 唐颂超. 高分子材料成型加工[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 43.
- [3] 王群, 罗学刚, 李科. MoS₂/Bi₂S₃/Ni₃S₄ 黑暗下热催化降解低密度聚乙烯膜[J]. 精细化工, 2017, 34(6): 682-689 + 702.
- [4] 康秦宝, 郭见誉, 阮艳军. 低密度聚乙烯生物降解的研究进展[J]. 神华科技, 2016, 14(6): 75-77.
- [5] 贾芳. 低密度聚乙烯的光降解特性的研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2008.
- [6] 代军, 晏华, 郭骏骏. 基于 TGA 与 DSC-SSA 的低密度聚乙烯热氧化特性分析[J]. 材料导报, 2016, 30(S2): 349-352 + 368.
- [7] 张研, 汪亮, 孙得川. 低密度聚乙烯的热解试验研究[J]. 固体火箭技术, 2006(6): 443-445.
- [8] 代文祎, 王煦漫, 姜野. 纳米氧化锌对低密度聚乙烯的改性研究[J]. 纺织高校基础科学学报, 2016, 29(4): 550-554.
- [9] 张红霞, 刘昌伟, 苏桂仙. 水滑石/硼酸锌对低密度聚乙烯热性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10): 128-131 + 136.
- [10] 牛娜, 罗学刚, 李纪伟. 胶原蛋白/低密度聚乙烯复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(4): 944-948.
- [11] Anene, A.F. and Tokheim, L.-A. (2018) Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste Components. *Sustainability*, **10**, 3979.
- [12] 董芑, 尹水娥, 别如山. 典型塑料热解规律的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006(11): 1959-1962.
- [13] 宋军, 赵薇, 宋刚. 热重法测试过程中的影响因素分析[J]. 化工自动化及仪表, 2011, 38(7): 894-896.
- [14] Stivala, S.S., Kimura, J. and Gabby, S.M. (1983) Degradation and Stabilization of Polyolefins. Applied Science, London.
- [15] 潘祖仁. 高分子化学(第五版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 253.
- [16] 贾润礼. 聚烯烃废料再生利用实践探索, 中国再生资源行业创新十年[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019: 226-229.

-
- [17] 黄钰香, 庞承焕, 吴博, 等. 聚乙烯的热降解动力学研究[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(4): 9-15.
- [18] 万升龙, 王剑秋. 聚烯烃塑料的降解特性研究[J]. 石油炼制与化工, 1997(9): 41-45.
- [19] [匈]弗罗因德, 等. 石蜡产品的性质, 生产及应用[M]. 北京: 烃加工出版社, 1988: 2-4.
- [20] 黎元生, 王丽君, 李景斌. 石蜡产品手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009: 2-3.
- [21] 邢其毅. 基础有机化学上册(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 132.
- [22] 罗希韬, 王志奇, 武景丽, 等. 基于热重红外联用分析的 PE, PS, PVC 热解机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(9): 1147-1152.
- [23] 罗河胜. 实用聚乙烯[M]. 广州: 广东科学技术出版社, 1993.