

以硬脂酸铁为填料制备可降解聚乙烯

王 强¹, 曹爱丽¹, 王 苹¹, 咎致哲¹, 荀 健¹, 郭淑华²

(1. 天津理工学院生物与化学工程学院, 天津 300191; 2. 南开大学中心实验室, 天津 300071)

摘 要: 研究了以乙醇为溶剂, 用硬脂酸和氯化铁为原料制备硬脂酸铁; 并以硬脂酸铁为填料加入聚乙烯树脂中, 经紫外光降解实验, 发现该材料在力学性能上有明显下降, 因此可用硬脂酸铁为添加剂制备光降解聚乙烯。

关键词: 硬脂酸; 氯化铁; 聚乙烯; 光降解

中图分类号: TQ22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)04 – 0257 – 04

Preparation of Degradable Polyethylene with Filler of Ferric Stearate

WANG Qiang¹, CAO Ai-li¹, WANG Ping¹, ZAN Zhi-zhe¹, XUN Jian¹, GUO Shu-hua²

(1. Biological and Chemical Engineering College, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191 China;

2. Central Research Lab, Nankai University, Tianjin 300071 China)

Abstract: It has been described a method in this paper to prepare degradable polyethylene, including selected alcohol as solvent, stearate and ferric chloride as essential materials, ferric stearate used as filler. It was also found that the mechanical feature of polyethylene with ferric stearate filler dropped obviously, through ultraviolet radiation experiment. It may be concluded that ferric stearate filler could prepare photo – degradable polyethylene.

Keywords: stearate; ferric chloride; polyethylene; photodegradable

1 前言

聚乙烯(PE)是目前世界上生产量最大的一种塑料品种, 广泛用于农用地膜及包装材料等一次性使用的塑料制品。由于聚乙烯很难被日光和微生物降解, 因此其废弃物将在户外长期存在, 对环境造成“白色污染”。这个问题在国内外受到了普遍的重视, 所以对聚乙烯进行改性, 使其成为可降解材料, 具有十分重大的现实意义^[1]。目前可降解聚乙烯按其老化机理可分为以下四种^[2-6]:

(1) 光降解 PE 光降解又分为二类, 一类为共聚型光降解塑料, 另一类为添加剂型光降解塑料, 均可导致聚合物长链在日光(或紫外光)的作用下, 被氧化、断裂, 产生光降解性。

(2) 生物降解 PE 是通过微生物产生生物崩坏性降解, 其中淀粉类生物降解塑料是科研热点, 但由于其不能回收, 塑料碎片对土壤的影响还存在较多的争论。

(3) 光—生物降解 PE 是结合光和生物双降解作用, 以达到完全降解的目的。聚合物的分子量下降到能被微生物所消化, 最终变成二氧化碳和水被农作物吸收。由于工艺复杂投资大, 从而限制了它的发展。

(4) 复合降解 PE 是集光降解、生物降解和化学助剂诱导性降解为一体的新型可环境降解塑料, 它将以品质优秀而受到市场的欢迎。

本实验采用的方法是通过向 PE 中添加硬脂酸铁作为光降解剂, 使其发生光降解。添加型光降解塑料成本低, 生产工艺简单, 曝光面降解彻底, 因此做覆盖地膜使用效果较好。经文献查阅此法在国外已被较广泛使用^[7], 并指出以硬脂酸铁作为填料的光降解塑料具有优异的降解效果; 但在我国至今还没有同类产品及相应的研究报告。

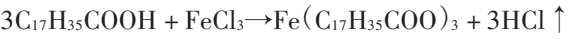
本文研究内容分为二步, 首先研制硬脂酸铁。经检索该产品现无生产厂家, 只得进行自制, 通过反复试验, 摸索出较为理想的合成路线。第二步是制备光降解 PE 树脂。以硬脂酸铁为添加剂, 按不同配比加入 PE 树脂内, 并挤制成一根根单丝, 放入紫外荧光灯老化箱中, 进行时间不等的照射, 测其力学性能的变化。

化。实验结果表明,加入硬脂酸铁的聚乙烯确实具有良好的光降解性,很有应用价值。

2 实验

2.1 硬脂酸铁的制备

化学反应式:



称 10.81 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,称 17.04 g 的硬脂酸放入带有回流冷凝及搅拌装置的三口瓶中,加入适量溶剂,并将氯化铁水溶液也倒入瓶内搅拌升温,反应 2 h,将产物倒出过滤,经洗涤干燥,即得到产品。

2.2 硬脂酸铁百分含量的检测与计算

将制备硬脂酸铁的滤液及数次洗液都倒入一称重过的烧杯中,然后将此烧杯放入烘箱干燥,直到杯中水分完全蒸发,取出烧杯再称其重,两重量之差即为未反应的氯化铁量,由所测之数据,按下式计算出产品硬脂酸铁的百分含量。

产品硬脂酸铁的百分含量 =
$$\frac{(W_1 - W_2/M_1) \cdot 3M_2}{W_3} \times 100\%$$

式中: W_1 为不含结晶水投入反应瓶的 FeCl_3 量; W_2 为未反应的 FeCl_3 量; W_3 为投入反应瓶的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 量; M_1 为 FeCl_3 分子量(162.21); M_2 为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 分子量(284.5)。

2.3 硬脂酸铁与聚乙烯树脂混合挤制成丝

使用 XYL—II 型流变仪(吉林大学科教仪器厂),将自制的硬脂酸铁与聚乙烯树脂按不同比例混合。选择合适的毛细管(一般为 0.5 mm)及其相应的垫圈,将毛细管装入并旋紧以防漏料,启动程序升温仪加热炉体到 150℃,将称好的物料混合均匀后,用漏斗加入到料筒内,温度稳定后,插入柱塞并压紧压实,放下杠杆将物料压出,挤完后把物料剪短重新放入料筒,按上述操作步骤再压出,连续反复 3 次,保证充分混合,以备待测。

2.4 PE 丝的光降解实验

将纯 PE 与混有不同配比硬脂酸铁的 PE 单丝放入自制的紫外灯照射箱内,进行光照实验,连续照射 60 h,每隔 2 h 翻转单丝一次,以保证光照均匀,光照结束作性能检测。

2.5 抗拉强度检测

将照射后的 PE 单丝剪成长度相同的试样,并精确测量其直径,分别作好记录,以备作性能检测。根据“单纤维电子强力仪”的原理^[8],在实验室自制了一台测定仪。首先调节好上下夹头及中间距离,然后用上夹头夹住单丝的一端,另一端用一带有托盘的下夹头夹住,将砝码逐渐放入托盘中,使其试样拉伸直到断裂为止,记录盘内砝码数,每一类型单丝试样实测三根,取其平均值。

3 结果与讨论

3.1 硬脂酸铁的制备

3.1.1 溶剂的选择及影响

本实验先后采用不加溶剂及加入苯、甲苯、乙醇等溶剂方法进行研制,通过实验研究确定乙醇作溶剂为最佳选择。实验发现硬脂酸及硬脂酸铁均能溶于热乙醇,因此可使两反应物(硬脂酸与 FeCl_3)为均相体系,当反应结束冷却后,硬脂酸铁可沉淀析出,即可得到产品。用苯和甲苯作溶剂时既不能呈均相体系也不能使产品沉析分离,故不能采用。具体实验数据整理后如表 1 所示。

3.1.2 反应温度和时间的影响

在实验中我们选取了 $(71 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $(90 \pm 1)^\circ\text{C}$ 两种反应温度,但从产品百分含量分析仅相差一个百分点,影响很小。反应时间采用了 1 h 和 3 h 进行比较,发现延长反应时间对产物含量影响不大,出于节能考虑,我们认为选取 $(71 \pm 1)^\circ\text{C}$,反应 2 h 较为适宜。

3.2 聚乙烯单丝光照实验

3.2.1 硬脂酸铁含量的影响

实验证明,随着硬脂酸铁含量的增大,光降解 PE 单丝所能承受的载荷明显降低,如表 2 所示。

表 1 硬脂酸铁的百分含量
Table 1 Content of ferric stearate (in percentage)

反应条件			未反应的 FeCl_3 量/g			硬脂酸铁百分含量/%			平均
			1	2	3	1	2	3	
乙醇作溶剂	$(71 \pm 1)^\circ\text{C}$	2h	3.547	3.554	3.525	90.87	90.63	91.53	91.01
	$(90 \pm 1)^\circ\text{C}$	1h	3.489	3.493	3.497	92.65	92.53	92.38	92.52
	$(90 \pm 1)^\circ\text{C}$	3h	3.485	3.488	3.491	92.76	92.68	92.57	92.67
不加溶剂			5.758	5.760	5.747	22.84	22.77	23.18	22.98

表 2 硬脂酸铁含量与载荷的关系(紫外光照射 60 h)

Table 2 Relationship between content of ferric stearate and loading(exposure under ultraviolet radiation with 60 h)

硬脂酸铁含量/%	0	2.0	5.1	8.1	10.0	12.0	15.2	18.0	21.1	22.8	24.9
单丝平均直径/mm	0.735	0.728	0.728	0.728	0.743	0.740	0.723	0.741	0.734	0.735	0.729
平均载荷/g	1 068	715	578	548	522	495	475	452	430	415	408
载荷/直径/g·mm ⁻¹	1 453	982	794	753	703	669	657	609	586	565	560

硬脂酸铁作为光降解剂加入到聚乙烯树脂中,在日光(或紫外光)的作用下,引起光化学反应,导致聚合物长链被氧化和碳化,发生键的断裂,反映出光降解性;从宏观检测分析其力学性能明显变坏,硬脂酸铁百分含量增至 25% 时,其力学性能下降 40%。

3.2.2 光照时间的影响

通过实验数据说明,含有硬脂酸铁的聚乙烯其力学性能随紫外光照时间的延长逐渐下降,照射时间越长,光降解性能越明显。对于含硬脂酸的聚乙烯和纯聚乙烯,虽经紫外光较长时间照射,它们的力学性能几乎不发生变化,由此也进一步证实不是硬脂酸而是硬脂酸铁作为光降解剂能有效的起到光降解作用。详见表 3、表 4 和表 5。

表 3 含有硬脂酸铁 PE 光照时间与载荷关系

Table 3 Relationship between shine time of PE containing ferric stearate and loading capacity

光照时间/h	平均直径/mm	平均载荷/g	载荷/直径/g·mm ⁻¹
0	0.332	275	828.7
8	0.325	242	732.4
16	0.331	215	650.0
24	0.330	195	591.2
35	0.326	168	516.3

说明:光照 35 h 力学性能下降 38%。

表 4 含有硬脂酸的 PE 光照时间与载荷关系

Table 4 Relationship between shine time of PE containing stearate and loading capacity

光照时间/h	平均直径/mm	平均载荷/g	载荷/直径/g·mm ⁻¹
0	0.411	502	1 220.7
8	0.412	502	1 217.7
16	0.412	498	1 209.1
24	0.413	495	1 198.8
35	0.415	494	1 193.0

说明:光照 35 h 力学性能下降 2.3%。

4 结论

4.1 以硬脂酸和三氯化铁为原料,用乙醇作溶剂,温度控制在(71±1)℃可生产硬脂酸铁,其收率达 90% 以上,合成方法简便,易于操作,有利于工业化生

表 5 聚乙烯光照时间与载荷关系

Table 5 Relationship between shine time of PE and loading capacity

光照时间/h	平均直径/mm	平均载荷/g	载荷/直径/g·mm ⁻¹
0	0.410	518	1 264.4
8	0.410	515	1 256.3
16	0.411	512	1 245.0
24	0.409	508	1 245.0
35	0.410	508	1 240.0

说明:光照 35 h 力学性能下降 1.9%。

产。
4.2 在聚乙烯树脂中添加一定量的硬脂酸铁,可以有效地促进聚乙烯的降解;这种添加型光降解塑料生产工艺简单,成本较低,做覆盖地膜使用效果更佳,可在大田规模化应用和推广。

4.3 含硬脂酸铁的聚乙烯经紫外光照射可明显改变其力学性能,并随硬脂酸铁含量的增加和光照时间的延长,抗拉强度迅速下降。

4.4 经日立 X—650 扫描电镜检测,可清晰观察到填加一定量的硬脂酸铁的 PE 经光照后微观结构的变化,并与纯 PE 单丝的微观结构进行了对比。如图 2 所示。

参考文献:

[1]杨晓红. 可降解聚乙烯农用薄膜的研究进展[J]. 现代塑料加工应用,1993,5(1):31-34.

[2]白福臣,叶永成. 聚乙烯淀粉母料的研制与应用[J]. 工程塑料应用,1996,24(4):9-11.

[3]杨惠娣,唐赛珍. 降解塑料试验评价方法探讨[J]. 塑料,1996,25(1):16-22.

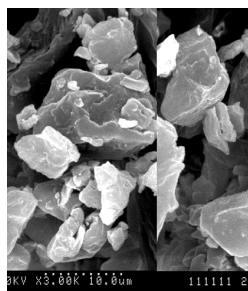
[4]邹新伟,杨淑英,陈立班. 可降解聚乙烯聚合物的研究进展[J]. 石油化工,1998,27(6):449-451.

[5]严海标,向明,赵一雯. 含双组分光敏剂 PE 光氧化降解分子结构研究[J]. 现代塑料加工应用,1997,9(4):31-34.

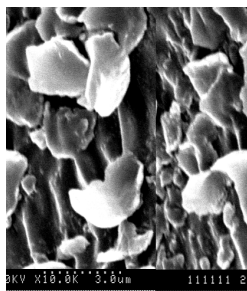
[6]刘光耀,郑长义,陈泽芳. 复合光降解剂对 PE 薄膜光降解的影响[J]. 现代塑料加工应用,1997,9(4):36-38.

[7]Why degradables are finding acceptance and where. Modern plastics International. December 1976. 18-21.

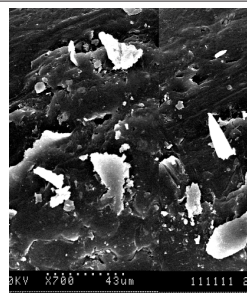
[8]顾利霞,刘兆峰. 亲水性纤维[M]. 北京:中国石化出版社,1997,280.



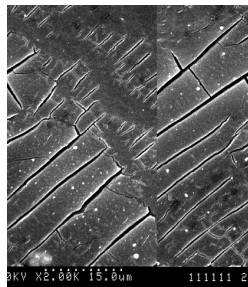
a 横断面放大 3000 倍



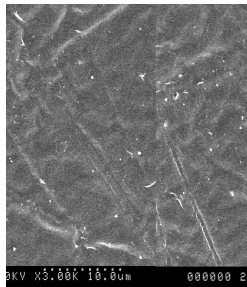
b 横断面放大 10 000 倍



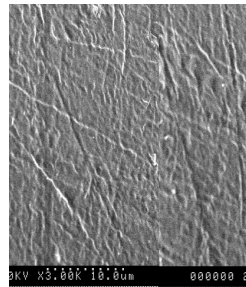
c 外表皮放大 700 倍



d 外表皮放大 2 000 倍



e 纯 PE 横断面放大 3 000 倍



f 纯 PE 外表皮放大 3 000 倍

图 2 光照后填加硬脂酸铁聚乙烯与纯聚乙烯的微观结构
(111111 加填料 PE 000000 纯 PE)

Figure 2 Microcosmic structure of PE containing ferric stearate filler and PE after exposure under the light

(上接第 253 页)

Cd 已经被认为是引起环境污染的一种主要的重金属元素,它对大麦^[7]、玉米、大豆^[8]和绿豆^[9]等作物的生长具有抑制作用,至今还没有 Cd 对植物的生长具有促进作用的报告。本研究的结果显示,0.05—1.0 mmol · L⁻¹ Cd 对小麦种子的萌发及其幼苗的生长均具有抑制作用。和 Cd 不同,Ni 已经被列为植物的必需元素,它对某些植物的正常生长和发育是不可少的^[10]。本研究发现,较低浓度(低于 0.1 mmol · L⁻¹)的 Ni 作用较短的时间对小麦幼苗的伸长生长具有一定的促进作用,较高的浓度(大于 1.0 mmol · L⁻¹)的 Ni 作用较长的时间(大于 3 d)对小麦种子的萌发及其幼苗的生长均具有明显的抑制作用(表 1、2 和 3),且这种作用大于 Cd 的,同时也暗示 Ni 非小麦生长的必需元素。

综上所述,同是二价的阳离子,但它们对小麦的生长和发育所产生的毒性却不同。浓度较低时,Cd²⁺的毒性大。反之,Ni²⁺的毒性大。推测 Cd²⁺和 Ni²⁺影响小麦生长发育的机理是不同的。

参考文献:

- [1]高圣义,王焕校,吴玉树. 锌污染对蚕豆部分生理生化指标的影响[J]. 中国环境科学, 1992, **12**(4): 281—284.
- [2]Zhenguo Shen, Fenqin Zhang, et al. Toxicity of copper and zinc in seedlings of mung bean and inducing accumulation of Polyamine[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1998, **21**(6): 1 153—1 162.
- [3]祁忠占,彭永康,宋玖雪,等. 汞对蔬菜幼苗生长及氧化酶同工酶的影响[J]. 环境科学学报, 1991, **11**(3): 370—374.
- [4]张芬琴,沈振国,铝处理下小麦幼苗根系膜脂过氧化作用和质膜微囊 ATP 酶活性的变化[J]. 西北植物学报, 1999, (4): 578—584.
- [5]邹琦. 植物生理生化实验指导[M]. 中国农业出版社, 56—59.
- [6]章文华,刘友良. 钙对大麦幼苗盐胁迫的缓解效应[J]. 植物生理学通讯, 1992, **28**(3): 176—179.
- [7]张义贤. 重金属对大麦的毒性研究[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(2): 199—205.
- [8]杨居荣,贺建群,蒋婉茹. Cd 污染对植物生理生化的影响[J]. 农业环境保护, 1995, **14**(5): 193—197.
- [9]Fenqin Zhang, Zhenguo Shen, et al. Effect of cadmium on autoxidation rate of tissue and inducing accumulation of free proline in seedlings of mungbean[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2000, **23**(3): 357—368.
- [10]扶惠华,王煜,田廷亮. 镍在植物生命活动中的作用[J]. 植物生理学通讯, 1996, **32**(1): 45—49.