http://pmse.scu.edu.cn

共聚单体含量对乙烯-辛烯共聚物加速光老化的影响

杨子夜，卓文越，赵 桐，牛艳华，李光宪
（四川大学 高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室，四川 成都610065）

摘要：研究了不同共聚单体含量的乙烯-辛烯共聚物（EOCs）和低密度聚乙烯（LDPE）的加速光老化行为及其机理。通过凝胶含量、力学性能、热稳定性、微观形貌、流变性能、晶体性能和官能团变化的表征分析，揭示了共聚单体含量对EOCs光老化行为的影响。扫描电镜结果表明，高共聚单体含量的EOCs在老化后期易产生裂纹。凝胶含量、热失重及流变结果表明，共聚单体含量越高，加速光老化中光交联和断链降解的能力越强；LDPE在老化过程中以交联为主，而EOCs在老化后期以断链为主。力学性能结果表明，所有EOCs样品的力学强度随辐照时间延长而降低。X射线衍射与差示扫描量热结果表明，随着共聚单体含量增加，晶体形貌由链折叠层状晶体转变为束状晶体；共聚单体含量高的EOC2和EOC3样品中，束状晶体在老化过程中能够稳定存在。衰减全反射红外分析结果显示，各样品的光降解机制相似，主要以羰基和少量乙烯基为降解产物；但高共聚单体含量的EOC2和EOC3样品在老化前期产生较多碳碳双键结构，老化后期双键转变为酮、酯、醛等降解产物。

关键词：乙烯-辛烯共聚物；加速光老化；共聚单体含量；断链与交联
中图分类号：TQ325.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）07-0117-14

乙烯-辛烯共聚物（Ethylene-octene copolymer，EOCs）是一种由茂金属催化乙烯和辛烯通过无规共聚反应制得的聚合物，因其增韧效果优良，透明度高而广泛用于包装、汽车和光伏等领域。然而，共聚单体含量对EOCs的物理性能及老化行为影响明显，共聚单体含量越高，EOCs的韧性、弹性和加工性能越好，但其耐热性、耐老化性和耐化学性会下降。因此，研究不同共聚单体含量EOCs的老化行为具有重要意义。

低密度聚乙烯（LDPE）由于短链支化较多，结晶度较低，对紫外线比较敏感，容易发生光氧化降解。本文采用的LDPE的己基支链密度为< 1.39 mol%，长链支化较少[1]，可以作为较低辛烯支链的参考样品，以分析共聚单体的增加如何影响高辐照度下的光降解行为。关于LDPE的老化研究已经非常广泛，LDPE在老化前期力学性能出现波动而后逐渐衰减，表明了断链和交联的竞争，并且LDPE分子中较多的短支链结构导致紫外老化后结晶度的快速提高，短支链含量和老化时间直接影响其力学性能[2]。目前，关于EOCs的老化研究主要集中在作为增韧材料与其他聚合物共混的体系[3, 4]，而针对其本体的老化行为研究相对匮乏[5]。有研究者发现，不同共聚单体含量的EOCs自然老化后的氧化诱导时间差异与材料的结晶度无关[6]，这可能与薄膜中叔碳原子含量有关。由EOC制备得到的光伏膜在热氧老化过程中，随着老化时间的延长，胶膜的拉伸强度先升高后降低，断裂伸长率逐渐减小；前期主要发生交联和结晶，后期（1500 h以后）则以分子链的断链为主[7]。

有关EOCs光老化行为的研究起步较晚，由于该材料在光伏、汽车等领域的广泛应用，其老化性能研究逐渐受到重视。一般来说，EOCs的光老化主要分为3个阶段：第一阶段，主要发生碳氢键断裂，生成烷

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0120
收稿日期：2025-03-03
基金项目：国家自然科学基金资助项目(U23A20588)
通讯联系人：牛艳华，主要从事聚合物流变学、相行为等研究，E-mail: yhniu@scu.edu.cn

基自由基和过氧自由基；第二阶段，主要发生链引发和传递，自由基与聚合物链发生反应，导致聚合物链断裂并形成新的自由基，新生成的自由基继续与聚合物链发生反应，从而启动降解过程；第三阶段，由于自由基配对，降解过程逐渐停止。共聚单体含量会显著影响老化的第二阶段，包括链交联、结晶和断链等情况，且不同强度的紫外线辐照对EOCs的光老化行为具有显著影响[8]。对于EOCs来说，其主要作为共混增韧改性材料和膜产品，实际服役环境比较复杂和极端，比如应用于沙漠、戈壁环境的光伏POE封装膜面对着更强的紫外线辐照（50~100 W/m^2, 280~400 nm）。因此，研究不同共聚单体含量的EOCs加速光老化行为以及高辐照度下的老化机理对其防老化研究和实际应用具有重要意义。低共聚单体含量的EOCs通常具有较窄的分子量分布和较高的结晶度。当共聚单体含量升高时，其结晶度会显著下降，光稳定性也会受到影响，表明共聚单体含量的增加会影响EOCs的结晶行为和老化行为。Liu等[9]发现共聚单体摩尔分数为5.2%的EOC光降解行为和机制与LDPE类似，并且EOCs的光稳定性随共聚单体含量的增加而降低。Petr[10]发现具有11.9%共聚单体摩尔分数的EOC在高温辐照交联后能获得高交联度，共聚单体含量越高，越容易形成叔碳原子自由基从而引发交联，在持续光照之后更易导致分子链断裂和力学性能下降。目前，关于EOCs在较高辐照度下的老化行为与降解机理研究仍不充分，较高辐照强度对EOCs老化过程的影响机制尚不明确。不同共聚单体含量的EOCs在较高辐照强度下的光老化行为及其降解规律尚未系统开展，亟需通过加速光老化试验，深入研究辐照强度对EOCs老化机理和性能演变的影响，以揭示其在高辐照条件下的降解特性。

本文通过对比不同共聚单体含量EOCs的加速光老化行为，将LDPE作为参照，揭示了共聚单体含量对EOCs加速光老化的影响规律和EOCs在较高辐照强度下的降解机理。通过凝胶含量、拉伸、TGA、SEM、流变、XRD、DSC和ATR-FTIR进行表征，总结了不同共聚单体含量的EOCs在高辐照度加速光老化过程中的性能变化规律，提出了EOCs在高辐照度下的加速光老化后的交联及降解机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

低密度聚乙烯：商用，大庆石化；乙烯-辛烯共聚物：商用，陶氏化学；二甲苯：分析纯，成都长联化工试剂有限公司。原料的牌号及相关性能特性如Tab.1所示。

氙灯加速老化箱：CI4000型，AMETEK公司。

1.2 样品制备与加速光老化条件

将聚合物粒料在130 ℃，10 MPa的压力下熔融，压制成厚度为0.5 mm的薄片。加速光老化在ATLAS CI4000氙灯测试室中进行，光照强度为1.1 W/m^2（@λ=340 nm），腔内温度为60 ℃，黑板温度为85 ℃，湿度为50 %RH，老化时间为0~400 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 凝胶含量测试：将老化前后的样品置于分析天平精确称量，剪碎样品并置于120目的不锈钢网中，80 ℃烘干并称量。配置质量分数0.08%二丁基

Tab. 1 Material grade and related performance characteristics

Materials	LDPE	Poly(ethylene-octene copolymer)		
Code	LDPE	EOC1	EOC2	EOC3
Supplier	CNPC	Dow	Dow	Dow
Grade	2426F	ENGAGE™8480	ENGAGE™ 8003	ENGAGE™ 8100
Octene comonomer Molar fraction/%		4.1	6.8	9.8
Density/(g·cm^{-3})	0.923	0.902	0.885	0.870
Melt flow rate /(g·(10 min)$^{-1}$)	0.75	1	1	1

copolymer contents were estimated based on the relationship of particle density by Bensason[11]

羟基甲苯(BHT)的二甲苯溶液用于溶解未交联部分。将样品置于二甲苯溶液中,煮沸48 h后,取出样品用二甲苯洗涤几次,烘干后放置于100 ℃真空烘箱中干燥至恒量。通过萃取后试样与萃取前试样的质量比值确定凝胶含量(G_c),凝胶含量按式(1)计算

$$G_c = \frac{m_2}{m_1} \tag{1}$$

式中:m_1——膜样品的初始质量,mg;m_2——萃取后未溶解样品的质量,mg。

1.3.2 力学性能测试:使用Instron 5569型电子万能试验机,按照标准ISO 527-1: 2019进行拉伸测试,得到样品老化前后力学性能的变化情况。样品为哑铃型,尺寸为25 mm×6 mm×0.5 mm,设定拉伸速率为50 mm/min。每种样品均进行5次重复实验,最后使用平均值。

1.3.3 热重分析:使用TGA 550型热失重分析仪(TGA,美国TA公司)进行测试。样品用量为8~10 mg,氮气流率为60 mL/min,升温程序为从室温以10 ℃/min的速率升到600 ℃。

1.3.4 扫描电镜表征:将老化前后样品进行表面喷金处理,吹扫后使用JSM-5900LV型扫描电子显微镜(SEM)观察样品老化前后表面的形貌变化。加速电压为10 kV,探头模式采用背散射。

1.3.5 流变性能分析:采用美国TA公司的旋转流变仪,型号为DHR-3。应变振幅扫描实验参数:角频率10 rad/s,温度120 ℃,应变范围0.1%~100%。频率扫描实验参数:角频率范围100~0.1 rad/s,应变值1%,温度120 ℃。

1.3.6 X射线衍射分析:使用日本Rigaku公司的仪器Rigaku Ultima IV对样品进行X射线衍射分析(XRD)。供电电压为20~60 kV,测角半径为185 mm。衍射角(2θ)范围为5°~45°。

1.3.7 差示扫描量热分析:使用美国TA公司Q250差示扫描量热仪(DSC)测试样品老化前后的熔融温度和焓变。先以10 ℃/min的降温速率从室温降温至−40 ℃并等温3 min,再以10 ℃/min升温至150 ℃,等温5 min以消除热历史,然后以10 ℃/min降温至−40 ℃并等温3 min,最后以10 ℃/min升温至150 ℃。记录并保存其最终升温过程中的DSC曲线。样品用量为5~10 mg,N_2氛围。结晶度(X_c)使用式(2)计算

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^*_f} \tag{2}$$

式中:ΔH_f——测得的熔融焓;ΔH^*_f——聚乙烯理想晶体的熔融焓,取值为277.1 J/g。

1.3.8 傅里叶变换红外光谱分析:使用美国Thermo Fisher公司的Nicolet 10型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对老化前后样品进行红外分析。红外分析使用ATR-FT-IR全反射模式,光谱范围为650~4000cm^{-1},分辨率4 cm^{-1},扫描次数为32次,红外全反射附件使用锗(Ge)晶体。为了保证准确性,每个样品至少选择2个位置进行多次扫描。所有样品测试得到的谱图结果使用OMNIC软件进行处理,处理方法为自动平滑、手动基线校正和归一化处理。羰基指数(CI)按式(3)计算

$$CI = \frac{A_{1650\sim1800}}{A_{2850}} \tag{3}$$

式中:$A_{1650\sim1800}$——红外光谱中1650~1800 cm^{-1}的吸光度;A_{2850}——2850 cm^{-1}处的吸光度。

2　结果与讨论

2.1　凝胶含量

Fig.1为不同老化时间样品凝胶含量的变化图。在加速光老化过程中,LDPE和EOCs中的分子链受到紫外线照射而产生自由基。这些自由基可以引发链间或链内的交联反应。LDPE的长支链结构使其分子链更容易发生重排和交联。老化前期(50 h)所有样品的凝胶含量都较低,此时体系中的交联网络尚未构建,未形成较为完善的不溶性交联网络。老化过程中出现交联与断链的竞争反应,这导致了凝胶含量的变化。与EOCs不同,LDPE在老化过程中主要表现为交联,其凝胶含量随老化时间的延长而逐渐增加,老化200 h后凝胶含量上升幅度最大,老化后期凝胶含量略微下降。

随着共聚单体含量的增加,老化100 h后的EOCs的凝胶含量逐渐增加,这是由于共聚单体辛烯含量的增加使得体系中叔碳数量增加,叔碳上不稳定氢原子的浓度增加,体系更容易发生H自由基的提取,使得老化前期的交联能力得到提高。老化后期EOCs的凝胶含量都呈现出不同程度的下降,

EOC1凝胶含量由100 h的16.5%下降至0，而EOC3凝胶含量由100 h的36.2%下降至0。可以发现，共聚单体含量越高，老化后期凝胶含量下降的程度越大。老化后期断链成为主要过程，且共聚单体含量越高，EOCs的断链能力越强。

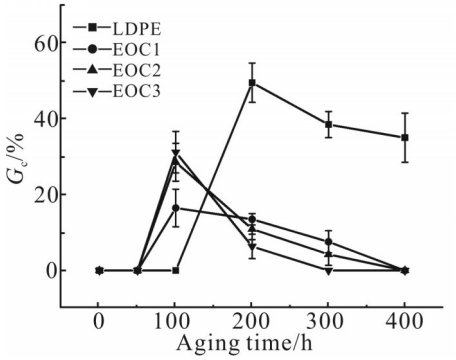


Fig. 1 Gel content of all samples at different aging time

2.2 力学性能

Fig.2为样品老化后拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量的变化情况。随着共聚单体含量的提高，无定型区增加，拉伸过程中产生的弹性形变范围逐渐增加，从塑性行为迅速转变为弹性行为。

LDPE老化前的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸模量分别为16 MPa，672%和100.3 MPa。随着老化时间的增加，LDPE的拉伸强度在老化100 h后降低至9 MPa左右并保持稳定；断裂伸长率在老化前期就开始明显下降，老化200 h后几乎降低至0。这是由于老化后LDPE表面产生了大量的裂纹，拉伸时断裂由裂纹处展开。拉伸模量随着老化时间的延长而增加，老化400 h后LDPE的拉伸模量提高了144%，这是因为老化过程中大量交联点的形成导致分子链在拉伸应力下的活动范围受限。然而老化后期凝胶含量的下降并未显著影响弹性模量，反而由于分子链断裂和应力分布的集中效应，材料表现出更高的弹性模量[12]。

随着共聚单体含量的增加，未老化EOCs样品的拉伸强度先增加后降低，断裂伸长率逐渐增加并保持在1250%，拉伸模量迅速下降至15 MPa左右，并且EOC2和EOC3样品的力学性能非常接近。随着老化时间的增加，老化100 h后EOC1样品的断裂伸长率提高了10%，这是老化过程中退火和后交联导致的；EOC2样品断裂伸长率变化不大。在老化100 h之后，除了EOC1之外其他所有样品的断裂伸长率都迅速下降至0。EOC1的拉伸模量随老化时间的延长而缓慢增加，但EOC2和EOC3样品呈现相反的趋势。

2.3 热稳定性

Fig.3为样品老化0 h，200 h和400 h后的TGA曲线，揭示了共聚单体含量和加速光老化时间对样品热稳定性的影响。Tab.2统计了TGA和DTG的相关数据结果。所有样品都呈现一步降解，在500 ℃时分解完全。

未老化LDPE在430 ℃以内保持良好的热稳定性，随着老化时间的延长，LDPE的热稳定性先增加后下降，这与凝胶含量的变化趋势相同。

共聚单体掺入聚乙烯链以后，样品质量损失5%时的温度（$T_{5\%}$）升高了22~30 ℃。但是，共聚单体含量的增加严重降低了样品老化后的热稳定性，EOC1样品老化400 h后的$T_{5\%}$比老化前下降了68 ℃；EOC2样品老化400 h后的$T_{5\%}$下降了92 ℃；而EOC3样品老化400 h后的$T_{5\%}$下降了86 ℃。这是因为在加速光老化中，较高共聚单体含量的EOC3更容易发生断链，断链后的分子链拥有更强的运动能力，在老化

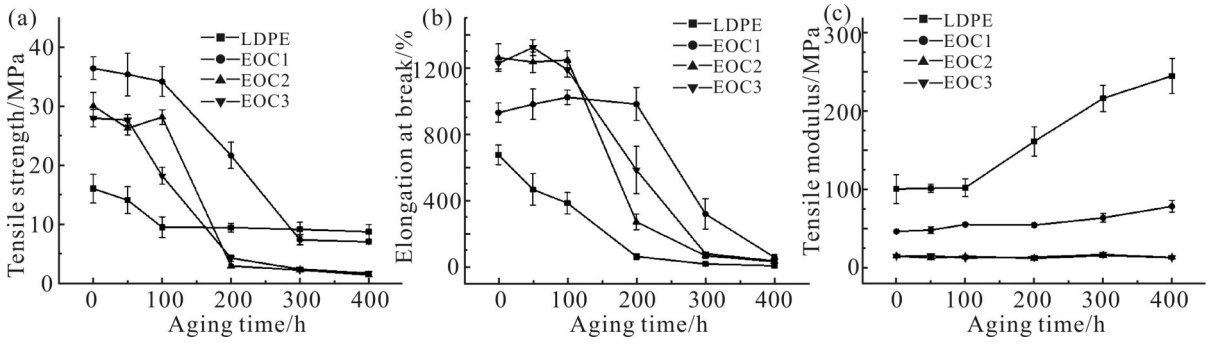


Fig. 2 Changes of (a) tensile strength, (b) elongation at break and (c) tensile modulus of all samples after different aging time

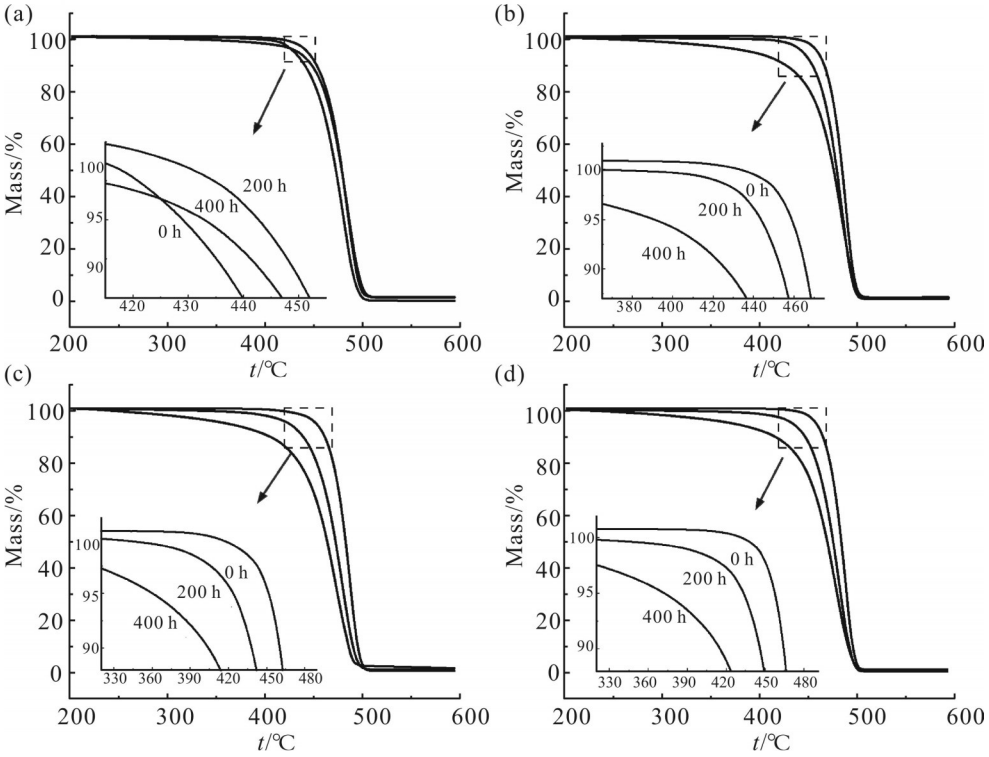


Fig. 3 TGA curves of (a) LDPE, (b) EOC1, (c) EOC2 and (d) EOC3 samples after aging for 0 h, 200 h and 400 h

Tab. 2 TGA and DTG results of aging time for 0 h, 200 h and 400 h

Materials	Aging time/h	$T_{5\%}$/℃	$T_{10\%}$/℃	T_{Max}/℃	RPD/(%·min^{-1})
LDPE	0	429	440	480	2.4
	200	443	446	484	2.5
	400	433	452	483	2.8
EOC1	0	459	466	488	3.7
	200	444	453	484	3.0
	400	391	425	484	2.3
EOC2	0	451	460	485	3.5
	200	424	438	478	2.4
	400	359	404	472	1.9
EOC3	0	458	464	487	3.6
	200	433	446	481	2.6
	400	372	415	476	2.0

$T_{5\%}$: temperature at 5% thermal mass loss; $T_{10\%}$: temperature at 10% thermal mass loss; T_{max}: temperature at the maximum thermogravimetric rate; RPD: the maximum thermal degradation rate

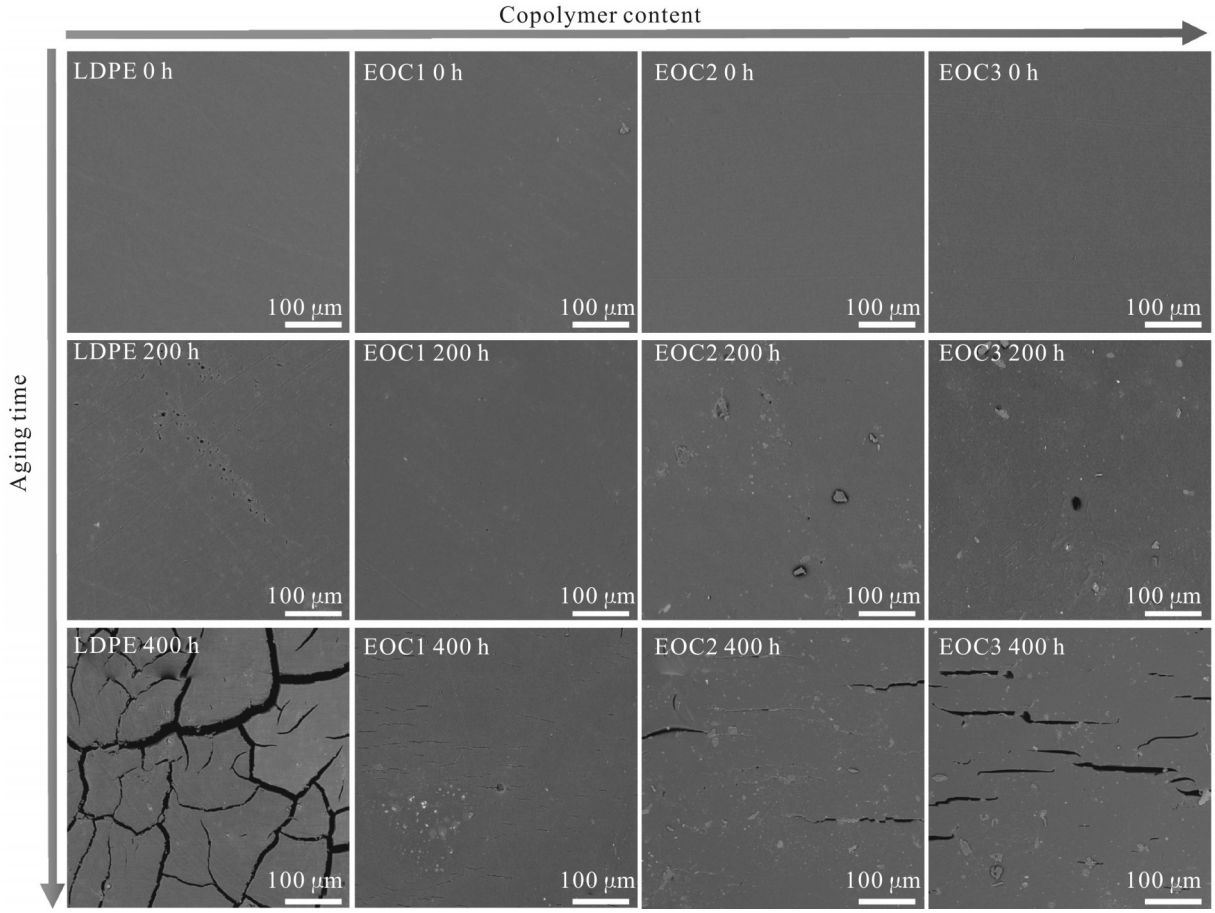


Fig. 4 SEM images of the surface of the samples

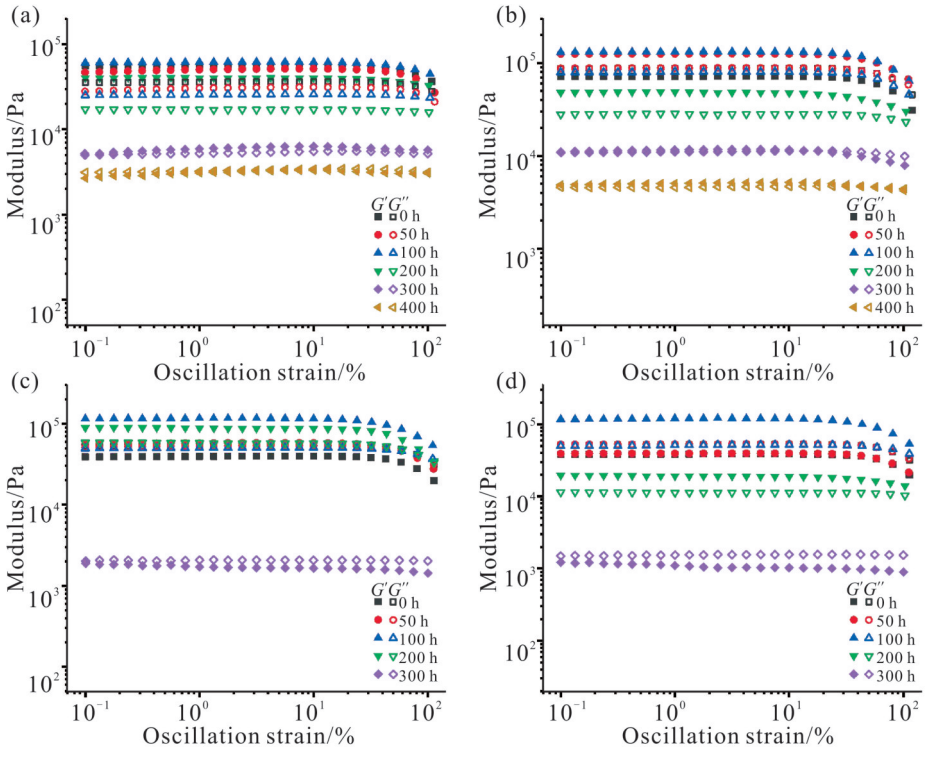


Fig. 5 Strain amplitude scanning curves of (a) LDPE, (b) EOC1, (c) EOC2 and (d) EOC3 samples after aging

中逐渐排入晶格,导致了结晶度的提高,这与后文中的DSC算出的结晶度EOC3明显大于EOC2的情况相吻合。

2.4　微观形貌

Fig.4为加速光老化前后不同共聚单体含量的EOCs样品表面的SEM图。从图中可以看出,未老化的4种样品表面平整,没有裂纹和孔洞。老化200 h之后LDPE,EOC2和EOC3样品表面都产生了孔洞,并且表面呈现出一定的粗糙程度,EOC1样品老化产生的孔洞数量极少,表面最为平整。老化400 h后LDPE样品表面产生大量裂纹,而EOC1,EOC2和EOC3呈现出裂纹密度和宽度逐渐增加的趋势。对比4种不同共聚单体含量的样品,发现共聚单体含量较高时容易导致EOCs样品表面产生裂纹,而当共聚单体摩尔分数为4.1%(EOC1)时,加速光老化对样品表面的破坏效果较差,老化400 h后仅产生了少量孔洞和较小裂纹。

2.5　流变性能

Fig.5为所有样品的应变振幅扫描曲线,老化200 h及更短老化时间的样品在应变0.1%~20%的范围内都处于线性粘弹区,储能模量(G')与损耗模量(G'')不随振荡应变发生变化。LDPE老化300 h和400 h的样品的G'和G''在上述应变范围内有小幅度的波动。共聚单体含量较高的EOC2和EOC3老化400 h后无法测得其线性黏弹区,整个样品黏度下降严重,老化后呈现较为混乱的状态。EOC在老化100 h时的G'和G''达到最大值,这与前文中凝胶含量的变化趋势一致,G'和G''在老化过程中都呈现先升高后降低的趋势。

Fig.6为所有样品的频率扫描曲线。LDPE老化50 h后G'与G''交点向低频区移动,这是由于微交联导致分子链松弛受到限制,分子链松弛时间随角频率降低而延长,在低频下的黏性表现更加明显。此时未能形成交联网络,宏观测得的凝胶含量为0。老化100 h后G'与G''无交点,G'始终大于G'',此时交联程度上升,体系的交联网络更加完善。老化200 h后G'与G''都升高,低频区的$G' >> G''$,此时交联度较大。老化后期(200 h后),G'与G''随角频率变化而大幅变化,此时相对分子质量下降严重,体系中的小分子链较多。老化400 h样品的低频区模量大幅下降,

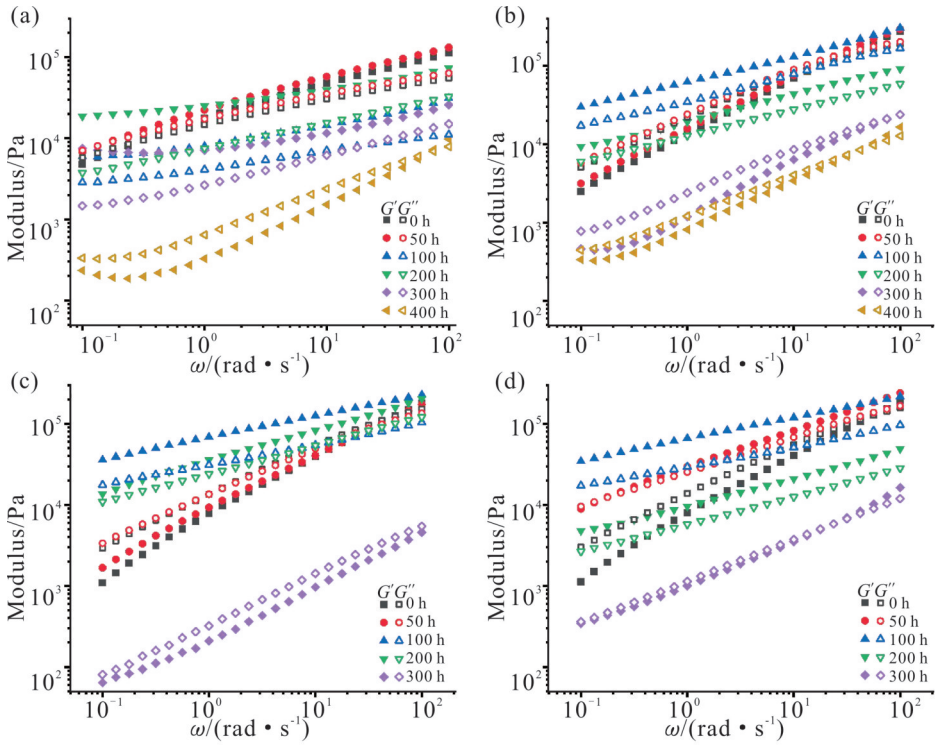


Fig. 6 Frequency sweep curves of (a) LDPE, (b) EOC1, (c) EOC2 and (d) EOC3 samples after aging

是由于小分子链较多，分子量分布变宽导致的。

EOC1，EOC2和EOC3老化100 h的样品G'和G''最大，这与前文中EOC样品老化100 h时测得的凝胶含量较大的情况相吻合，老化100 h之后G'和G''明显下降，凝胶含量下降。EOC2和EOC3老化400 h后无法测得频率扫描曲线，是因为共聚单体含量增加导致了活泼叔碳氢浓度的增加，老化后期加速了分子链的断裂及交联网络结构的破坏。

2.6 XRD分析

通过XRD研究了共聚单体含量和加速光老化对样品晶体结构的影响。Fig.7为老化0 h和400 h样品的X射线衍射图。未老化LDPE的XRD图谱主要表现为典型的正交晶系（OCP）衍射峰，21.58°，23.88°，30.00°和36.36°分别对应OCP的（110），（200），（210）和（020）的平面衍射峰[13]。

随着共聚单体含量的增加，样品的结晶衍射峰强度迅速降低，且都向低角度区域移动。（110）面峰强急剧下降，说明共聚单体的引入严重限制了聚乙烯链的结晶能力；（200）面峰峰强也逐渐下降，并且变宽。老化过程中的退火和断链有利于聚合物分子链形成更完美的晶体。与未老化样品相比，老化400 h的样品的结晶衍射峰强度都明显增加，衍射峰变窄证明晶体的完善程度增加。老化400 h之后没有观察到新的衍射峰，说明老化过程中没有产生新的晶型。

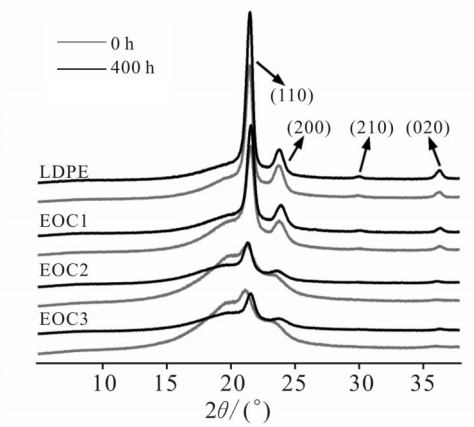


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of 0 h and 400 h aged samples

2.7 DSC分析

不同老化时间样品第1次和第2次DSC热流曲

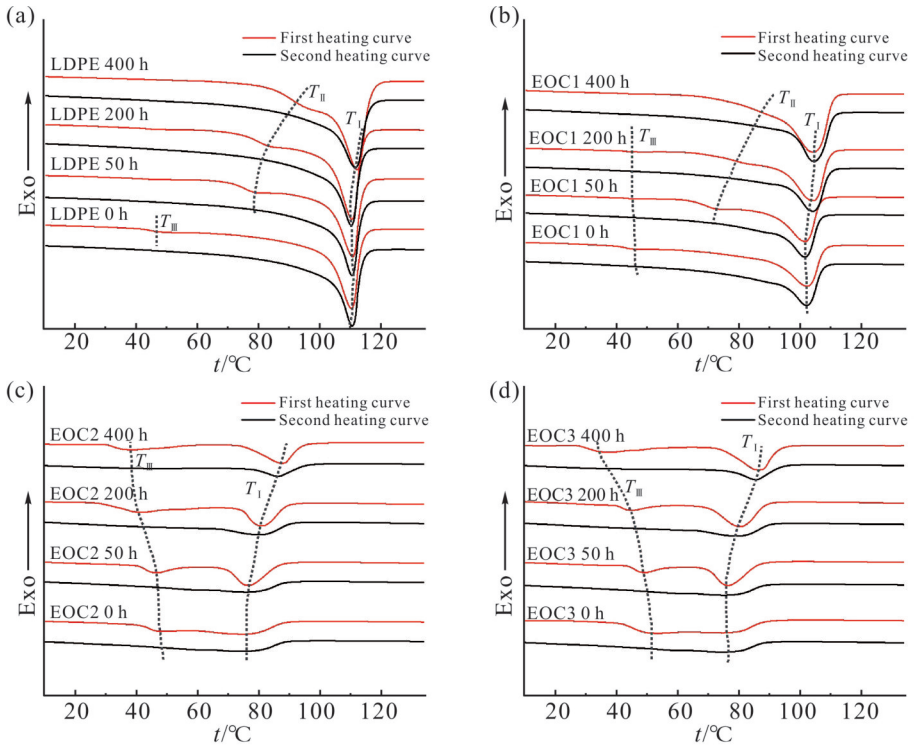


Fig. 8 First and second DSC temperature rise curves of (a) LDPE, (b) EOC1, (c) EOC2 and (d) EOC3 samples aged for 0 h, 50 h, 200 h and 400 h, respectively

线如Fig.8所示。图中可以看出,未辐照样品的第1次升温曲线可以分为2种不同的类型。第1种类型为LDPE和EOC1,在40~50 ℃温度区间表现为较弱的熔融峰,在100 ℃以上有1个尖锐的主熔融峰。另一种类型由EOC2和EOC3组成,其熔融区域也较宽(40~90 ℃),主熔融峰低于100 ℃。EOCs的熔化温度与晶体尺寸有关,晶体尺寸由可结晶乙烯链长度和热历史决定。一般来说,晶体尺寸越大,熔化温度越高。Michela等[14]总结了当乙烯-辛烯共聚物的密度小于0.89 g/cm³时,其结晶形貌表现为缺陷丰富的、边缘状的微晶排列的规律。这种结构阻止了完美层状结构的形成,导致结晶度较低。因此,图中温度最低的熔融峰(峰III)可解释为微晶的熔化,该晶体主要由大量缺陷的链段组成。较高温度的熔融峰(峰II)是由束状晶体的熔化导致的,此晶体由较短的乙烯链段组成。LDPE和EOC1主熔融峰(峰I)是长乙烯链段形成的链折叠层状晶体的熔化。

Tab.3统计了不同老化时间样品的熔融峰温度、结晶度和焓变情况。随着共聚单体含量的增加,未老化EOCs样品的主熔融峰温度(T_I)迅速降低,LDPE的T_I为110.3 ℃,EOC1的T_I下降至102.4 ℃,而EOC2和EOC3的T_I非常接近,都在75 ℃左右。结晶度也随着共聚单体含量的增加呈现下降的趋势。共聚单体含量的增加缩短了可结晶乙烯链段的长度,从而降低了聚合物分子链的结晶能力。

在加速光老化初期,由于紫外线照射和氧气的作用,EOCs中的分子链发生断裂,导致相对分子质量下降。这种断裂破坏了原有的晶区结构,使得结晶度降低。同时,光交联导致晶区畸变和破坏程度增加,这进一步降低了结晶度。随着老化时间的延长,分子链断裂产物逐渐重组形成新的晶区。这些新形成的晶区通常具有更高的结晶度,因为它们是由较短的链段重新排列而成,这些链段更容易形成规则的晶格结构。

4种样品第2次升温曲线中的熔限较宽,在各自的主熔融峰温度之前有一个较宽的熔融区域,这是晶体尺寸分布较宽导致的。所有样品第1次升温的熔融焓(ΔH_{m1})都比第2次升温熔融焓变(ΔH_{m2})高,这

Tab. 3 DSC parameter statistics of all samples

Materials	Aging time/h	T_I/℃	T_{II}/℃	T_{III}/℃	T_{IV}/℃	X_{c1}/%	X_{c2}/%	ΔH_{m1}/(J·g^{-1})	ΔH_{m2}/(J·g^{-1})
LDPE	0	110.3		50.0	110.6	43.2	42.8	119.6	118.6
	50	110.6	80.0		110.5	42.4	41.5	117.6	115.1
	200	110.6	85.0		110.3	48.2	44.7	133.5	124.0
	400	112.0	95.0		111.6	48.7	42.9	135.0	118.8
EOC1	0	102.4		46.0	102.3	31.5	30.7	87.3	85.0
	50	101.7	74.0	46.0	101.7	31.3	29.6	86.7	82.0
	200	104.3	83.0	46.0	104.3	34.0	31.1	94.2	86.3
	400	104.5	89.0		104.8	38.5	33.0	106.6	91.4
EOC2	0		75.0	48.0	75.1	16.3	13.4	45.2	37.2
	50		76.7	47.0	76.5	15.9	12.0	44.1	33.3
	200		81.1	42.0	80.0	15.4	12.5	42.7	34.6
	400		88.0	39.0	86.2	18.6	14.9	51.5	38.8
EOC3	0		74.8	53.0	74.0	18.8	15.2	52.0	42.1
	50		76.8	49.0	75.1	15.5	14.8	42.9	41.0
	200		80.6	45.0	79.0	14.6	13.1	40.5	36.4
	400		86.6	38.0	85.5	19.3	16.0	53.6	44.3

T_I: peak melting temperature of peak I; T_{II}: peak melting temperature of peak II; T_{III}: peak melting temperature of peak III; T_{IV}: peak melting temperature of peak IV; X_{c1}: crystallinity calculated at the first temperature rise; X_{c2}: crystallinity calculated at the second temperature rise; ΔH_{m1}: enthalpy of melting calculated at the first temperature rise; ΔH_{m2}: enthalpy of melting calculated at the second temperature rise

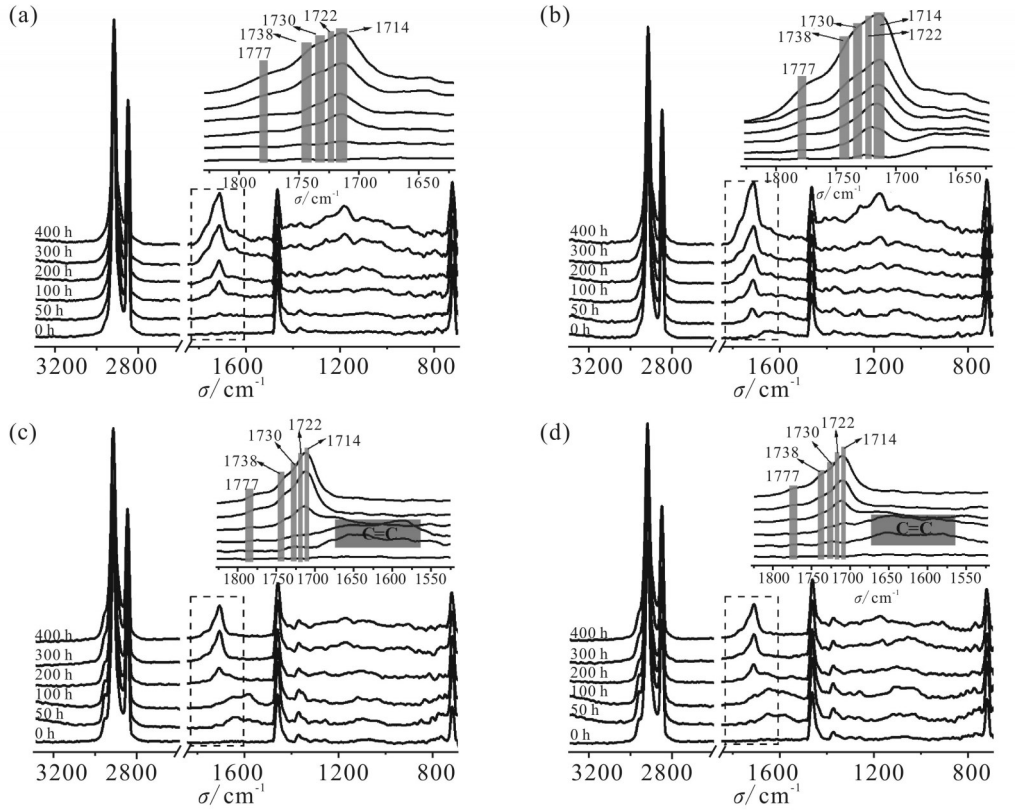


Fig. 9 ATR-FTIR spectra of (a) LDPE, (b) EOC1, (c) EOC2 and (d) EOC3 samples after aging for different time

是因为在60 ℃的光老化环境中，一些可结晶链段逐渐排列进晶格中，发生了二次结晶，形成了比在DSC分析中以10 ℃/min降温速率下产生的结晶更加完善的结晶，这一原因导致了上述$\Delta H_{m1} > \Delta H_{m2}$和$X_{c1} > X_{c2}$。

在LDPE各老化样品的第1次升温曲线中，具有较大缺陷的微晶没有产生明显的熔融峰，而束状晶体产生了比较明显的熔融峰，且老化50 h之后，微晶在DSC曲线中已经观察不到。其原因是在60 ℃的光老化环境中，具有较大缺陷的短乙烯链段产生退火的效果，重新结晶并形成了束状晶体，随着老化时间的增加，束状晶体由于退火二次结晶产生了更加规整的晶体，其熔融峰也就随着老化时间的延长而向高温移动。另外一种原因可能是在较高强度的氙灯照射下，缺陷的短乙烯链段被破坏，所以老化50 h后就观察不到该焓变。主熔融峰在400 h老化之后向高温移动了1.7 ℃，表明链折叠层状晶体非常稳定，几乎不会受到较高强度紫外光的影响。

EOC1在未老化时就已经出现了短乙烯链段熔融小峰，老化50 h以后未观察到此小峰，现象与LDPE类似。随着老化时间的延长，EOC2和EOC3的T_{III}逐渐向低温移动，这个与LDPE和EOC1相反的现象可能是由于共聚单体含量的增加导致了更多有缺陷的短乙烯链段，并且该链段容易受到光氧作用而发生断链，形成更多小尺寸的短乙烯链段并发生结晶，因此在40~50 ℃之间产生了较为明显的熔融峰。随着共聚单体含量的增加，EOC1老化初期的结晶度变化不大，老化后期链断裂导致了结晶度的升高。与EOC2相比，EOC3在老化初期结晶度降低较多，这是由于前期交联度的升高破坏了晶区，同时阻碍了分子链重排进晶格。在0~400 h老化过程中始终能够观察到EOC2和EOC3短乙烯链段的熔融峰。该峰的熔限先变窄后变宽，是因为老化前期在退火的作用下更多的缺陷短乙烯链段重新排列，后期由于持续的辐照，晶体产生了更多的缺陷。老化过程中观察不到EOC2和EOC3的链折叠层状晶体，当共聚单体含量较高时，EOC中只存在束状晶体和较大缺陷的微晶[5]。

2.8 化学结构变化

Fig.9为不同老化时间样品的FT-IR光谱。从图中可以看出，未老化的4种样品都呈现出相似的特征

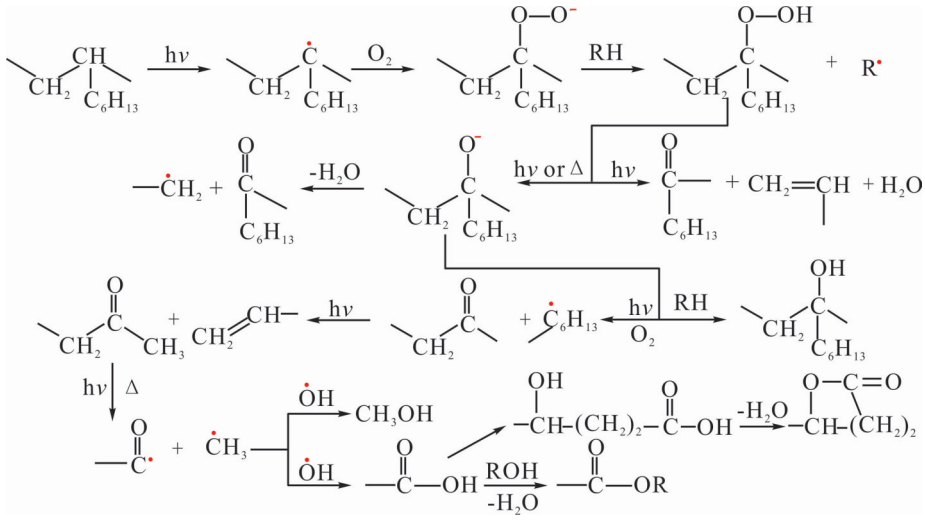


Fig. 10 Photooxidative degradation mechanism of EOCs

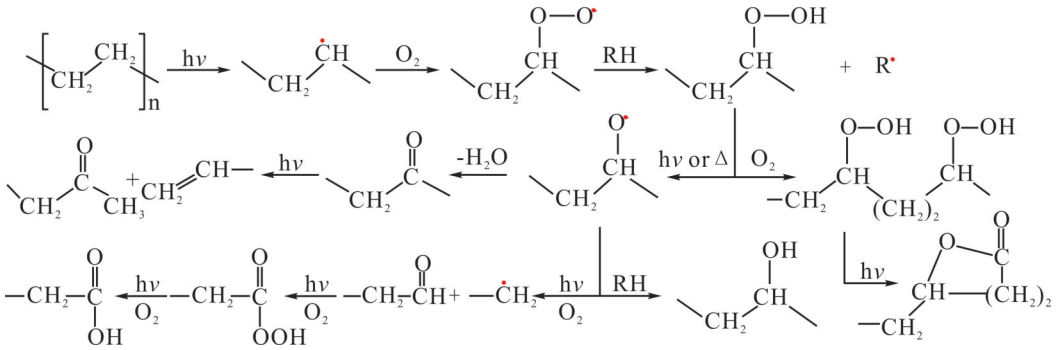


Fig. 11 Photooxidative degradation mechanism of LDPE

吸收带。2918 cm^{-1}，2892 cm^{-1}，1467 cm^{-1}和2850 cm^{-1}为—CH_2—振动峰；1370 cm^{-1}为—CH_3对称弯曲振动；729 cm^{-1}为结晶部分中—CH_2—的内部摇摆振动；720 cm^{-1}为非晶部分—CH_2—的内部摇摆振动。

可以看出，随着老化时间的延长，样品的FT-IR光谱发生了很大的变化。除原来的吸收峰外，在1650 ~1800 cm^{-1}产生了羰基特征吸收带，1000~1300 cm^{-1}也产生了新的吸收带，这些新的吸收峰随着老化时间的增加而变强。1700 cm^{-1}及附近主要是羰基的吸光度带。除了羰基吸收区外，碳氧单键、羟基和碳碳双键区域也发生了变化。比较LDPE，EOC1，EOC2和EOC3不同老化时间后的ATR-FTIR光谱，发现EOCs的光降解机制与LDPE相似。但随着共聚单体含量增加，EOC2和EOC3样品老化50 h和100 h的FT-IR光谱与LDPE和EOC1有着明显的区别，在1580~1645 cm^{-1}产生了新的吸收峰，并且3100~3500 cm^{-1}处产生了明显的羟基吸收峰，这是由光老化前期产生的乙烯基和羟基导致的，老化后期乙烯基和羟基降解为其他产物。这是因为羟基自由基（•OH）与乙烯基会发生加成反应，形成带有羟基的自由基中间体，该中间体不稳定，会进一步与氧气反应生成过氧自由基，过氧自由基再从其他分子上夺取氢原子，最终形成酯或醛类化合物。过氧自由基还会夺取相邻分子上的氢原子形成酯基结构；若过氧自由基自身分解，则能生成醛类产物[15]。

EOCs和LDPE的光氧化降解机制在Fig.10和Fig.11中总结。紫外光引发的聚合物光氧化初始反应包括氢原子的提取和烷基自由基的生成。紫外辐照下，EOCs和LDPE分子内的C—H键吸收能量，发生断裂，产生烷基自由基。这些烷基自由基极为活泼，极易与氧气发生反应，进而生成过氧自由基。过氧自由基能够从聚合物分子链上提取不稳定的氢原

子，引发新的自由基生成，这一过程不断循环，自由基数量持续增加，加速了聚合物的降解。自由基之间的相互作用显著影响交联与断链反应。当不同的分子链上2个自由基相遇时，就可能发生交联反应，使分子链间形成共价键，形成交联网络结构。而当自由基攻击分子链上的薄弱环节，如叔碳氢所在位置时，可能导致分子链断裂，引发断链反应。在老化初期，交联和断链反应同时存在，相互竞争。对于LDPE而言，由于其长支链结构，分子链之间的相互作用较强，更容易发生交联反应，因此，在老化过程中以交联为主，凝胶含量逐渐增加。但随着老化时间的延长，高强度辐照会破坏交联网络，导致凝胶含量在老化后期略微下降。

在羰基的吸收带中，最明显的一条吸收峰是1714 cm^{-1}，这是氧化生成的羧酸中的C=O的伸缩振动；1777 cm^{-1}的峰归属于内酯中的C=O；1180 cm^{-1}处C—O的振动也证明了内酯的产生；1738 cm^{-1}归属于酯羰基；1730 cm^{-1}归属于醛羰基；1722 cm^{-1}归属于酮；1645 cm^{-1}归属于碳碳双键；1413 cm^{-1}新峰可以用来识别内酮，它与长链酮中亚甲基的变形振动有关；1260 cm^{-1}归属于醚C=O；910 cm^{-1}是由于链端碳碳双键的形成导致的。

EOC2和EOC3老化50 h和100 h的样品在1580 ~1645 cm^{-1}处产生了新的吸收峰，并且3100 ~3500 cm^{-1}产生了明显的羟基吸收峰。1580 ~1645 cm^{-1}属于老化后产生的乙烯基结构。共聚单体含量较高的EOC2和EOC3样品在老化前期能够观察到较为明显的老化中间体（碳碳双键和羟基），其他样品在3100 ~3500 cm^{-1}几乎看不到峰变化，说明在加速光老化过程中形成的羟基容易转移成为其他物质。

Fig.12为不同老化时间样品羰基指数的变化统计，未老化样品的*CI*值都为0，可以忽略层压过程中样品老化的影响。所有样品的CI值都随着老化时间的增加而变大。对4种样品的CI值进行排序（由高到低）：EOC1 > LDPE > EOC2 ≈ EOC3。共聚单体的引入会改变共聚物的分子结构。共聚单体含量较低时，共聚物的分子链较为规整，分子间交联较少，因此加速光老化过程中容易形成更多的羰基，导致羰基指数上升；共聚单体含量较高时，共聚物在老化初期表现出较高的交联度，从而减缓了羰基指数的增加，老化后期大量分子链断裂，羰基指数上升。

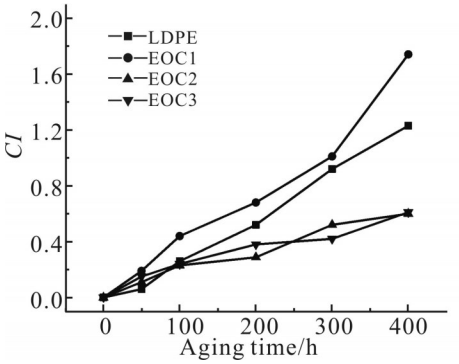


Fig. 12 Statistical diagram of carbonyl index of samples after different aging time

3 结论

本文研究了共聚单体含量对EOCs加速光老化行为的影响。研究发现，共聚单体含量显著影响EOCs的光老化进程。高共聚单体含量的EOCs在老化后期更易出现裂纹，且其光交联与断链降解能力更强。LDPE老化以交联为主，EOCs老化前期交联断链共存，后期则以断链为主。随着共聚单体含量增加，晶型由链折叠层状晶体转变为束状晶体；共聚单体含量较高时，束状晶体在老化过程中能够稳定存在。所有样品的光降解机制相似，主要以羰基和少量乙烯基为降解产物；高共聚单体含量的EOC2和EOC3在老化前期产生较多碳碳双键结构，老化后期这些双键转化为酯、醛和醚等老化产物。本文明确了共聚单体含量对EOCs加速光老化的影响规律，有助于深入理解EOCs光老化机理，为开发耐光老化聚合物材料提供了参考，并能推动EOCs在包装、光伏等易受光照领域的应用发展。

参考文献：

[1] 李沛, 张嘉琪, 刘巍, 等. 4种低密度聚乙烯树脂的链结构及其性能[J]. 应用化学, 2019, 36(11): 1237-1247.
Li P, Zhang J Q, Liu W, *et al*. Chain structures and properties of four kinds of low- density polyethylene resins[J]. Applied Chemistry, 2019, 36(11): 1237-1247.

[2] Hedir A, Slimani F, Moudoud M, *et al*. Quantifying time-

dependent structural and mechanical properties of UV- aged LDPE power cables insulations[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2022, 46: 956-967.

[3] 王建峰, 张先龙, 吴宏, 等. PP和PP/POE交替多层共混物的结构与力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(10): 48-51.
Wang J F, Zhang X L, Wu H, *et al*. Structure and mechanical properties of PP and PP/POE alternating multilayer blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(10): 48-51.

[4] 王利霞, 周宝凯, 史淼磊, 等. 超高分子量聚乙烯/聚烯烃弹性体共混材料结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 73-79.
Wang L X, Zhou B K, Shi M L, *et al*. Structure and properties of ultra- high molecular weight polyethylene/polyolefin elastomer blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38 (4): 73-79.

[5] Agnese G, Remo M M, Jānis Z, *et al*. Aging of nanosized ZnO modified polyoxymethylene blends with ethylene – octene copolymer[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2015, 54: 1201-1206.

[6] Severini F, Gallo R, Ipsale S, *et al*. Natural weathering of some new ethylene copolymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65: 329-335.

[7] 莫海彬, 李顺. 老化时间对太阳能电池封装膜微观结构与力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(4): 91-94.
Mo H B, Li S. The influence of aging time on the microstructure and mechanical properties of solar cell encapsulation films[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(4): 91-94.

[8] 安振华, 叶焱, 许治平, 等. 聚烯烃老化的时空谱——多因素耦合老化动力学研究[J]. 高分子学报, 2021, 52(11): 1514-1522.
An Z H, Ye Y, Xu Z P, *et al*. Spatio- temporal spectrum of polyolefin aging -- study on multi- factor coupled aging kinetics [J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(11): 1514-1522.

[9] Liu Z Y, Chen S J, Zhang J. Photodegradation of ethylene-octene copolymers with different octene contents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 1961-1972.

[10] Petr S. High-temperature study of radiation cross-linked ethylene – octene copolymers[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74: 121-144.

[11] Bensason S, Minick J, Moet A, *et al*. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996, 34: 1301-1315.

[12] Chomiak M, Rojek M, Stabik J, *et al*. Prediction of strength properties of filling packets in selected cooling towers[J]. Polymers, 2021, 13: 3840.

[13] Kumar A D, Yatender K B, Chandrashekhar V. Electron beam processing of LDPE/EVA/PCR ternary blends: radiation sensitivity evaluation and physico- mechanical characterization [J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18: 95-103.

[14] Meucci M, Haveriku S, Badalassi M, *et al*. Effect of polyolefin elastomers' characteristics and natural magnesium hydroxide content on the properties of halogen- free flame- retardant polyolefin composites[J]. Micro, 2022, 2: 164-182.

[15] Tidjani A. Comparison of formation of oxidation products during photo- oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 68: 465-469.

Effect of Copolymer Content on Accelerated Photoaging of Ethylene-Octene Copolymer

Ziye Yang, Wenyue Zhuo, Tong Zhao, Yanhua Niu, Guangxian Li
(*College of Polymer Science and Engineering, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: The accelerated photo-aging behavior and mechanism of ethylene-octene copolymers (EOCs) with different copolymer monomer contents and low-density polyethylene (LDPE) were studied. Through the characterization and analysis of gel content, mechanical properties, thermal stability, microscopic morphology, rheological properties, crystal morphology, differential scanning calorimetry and functional group changes, the influence of copolymer monomer content on the photo-aging behavior of EOCs was revealed. The results of scanning electron microscopy (SEM) indicate that EOCs with high copolymer monomer content are prone to crack formation in the later stage of aging. The gel content, thermogravimetric analysis (TGA) and rheological results show that the higher the copolymer monomer content is, the stronger the ability of photo-crosslinking and chain scission degradation during accelerated photo-aging are; LDPE is mainly cross-linked during aging, while EOCs are mainly chain scission in the later stage of aging. The mechanical property results indicate that the mechanical strength of all EOC samples decreases with the increase of irradiation time. The results of X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) show that with the increase of copolymer monomer content, the crystal structure changes from folded lamellar to bundle-like; the bundle-like crystals in EOC2 and EOC3 samples with high copolymer monomer content could stably exist during aging. The results of attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) indicate that the photo-degradation mechanisms of all samples are similar, mainly with carbonyl and a small amount of vinyl as degradation products; however, EOC2 and EOC3 samples with high copolymer monomer content produce more carbon-carbon double bond structures in the early stage of aging, and the double bonds transform into ketones, esters, aldehydes and other degradation products in the later stage of aging.

Keywords: ethylene-octene copolymer; accelerated photo-aging; copolymer monomer content; chain scission and crosslinking