

溶胶对辐射交联高密度聚乙烯的熔融行为 及非等温结晶动力学的影响

邓鹏炆 谢鸿峰 邓明霄 钟晓光

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 通过差示扫描热分析对辐射交联高密度聚乙烯的纯溶胶、纯凝胶及溶凝胶混合体系的熔融和非等温结晶动力学行为进行了研究。结果表明,在相同辐射剂量下,含有溶胶的试样的熔点及结晶峰温均高于纯凝胶试样。含有溶胶的试样,其 Avrami 指数基本上高于相应的纯凝胶的 Avrami 指数,且前者的数值更接近原始高密度聚乙烯。因此,溶胶的存在与否,对辐射交联高密度聚乙烯的熔融行为及非等温结晶动力学有很大的影响。

关键词 辐射交联, 聚乙烯, 纯凝胶, 熔融性质, 非等温结晶动力学

中图分类号 O631.3⁺4

聚乙烯的辐射效应在过去的几十年间得到了较为详尽的研究。相关文献较多,但是我们发现人们对于纯凝胶的物化性能及溶凝胶之间的相互作用关系的研究却进行得很少。从 1986 年起, Philips 和 Kao^[1,2] 开始以化学交联 LDPE 为研究对象,对凝胶的结晶和熔融行为进行了研究。但是在此种体系中,引发剂残基对体系性能的影响无法估计,而辐射诱导聚乙烯交联却可以克服此种缺点,从而使我们获得纯凝胶试样。

1 材料方法

采用大庆 PE5000S 原生态高密度聚乙烯(密度 $0.954\text{g}/\text{cm}^3$)。辐照前首先将 PE 放在平板硫化机上加热到 150°C , 预热 10 min 后压成各种厚度的片材,将此片材剪成宽约 1cm 的条状或在标准模具上压成哑铃型片材,然后封于真空玻璃管中,在中国科学院长春应用化学研究所用 $5.55\text{PBq } ^{60}\text{Co}$ 源进行辐照,辐照剂量为 200、400、1000kGy。

辐照后的试样片材开口放置 2 周以消除辐射后效应,然后将试样直接放在圆底烧瓶内,在二甲苯(化学纯)中回流 72h,不溶物先用乙醇淋洗,然后于 180°C 干燥 4h,获得凝胶(辐照剂量为 200、400、1000kGy 的凝胶含量分别为 67%、78%、84%)。将抽提液浓缩之后,加入乙醇,沉淀物抽滤后于 80°C 真空烘箱中干燥 24h,得溶胶。

热分析采用 Perkin-Elmer DSC-7 型示差量热计,用金属 In 对温度进行校正,温度误差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。分别称取 5~8mg 溶胶、凝胶及溶凝胶混合物置于铝箔中,先将试样加热到 180°C 并保留 10min 以消除热历史的影响。然后分别以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 等 5 种降温速度将被测试样降温到 50°C ,得到非等温结晶曲线。然后将被测试样再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 180°C ,得 2 次熔融曲线。

收稿日期: 初稿 1999-09-02, 修回 1999-11-19

2 结果与讨论

2.1 2 次熔融

由于晶区的存在，PE 在常温下的辐射交联是一种受限交联，其交联效应与体系的热历史密切相关^[3~6,8]。这种热历史也会在差示热分析(DSC)曲线中得以体现。因而我们通常采用两次熔融的方法来消除体系热历史。表 1 为不同辐射剂量下交联 PE 的熔融热焓和熔点。

Tab.1 Fusing enthalpy and melting point of HDPE under different radiation dose

Dose /kGy	Sol		Sol-gel		gel	
	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
200	206.33	129.84	173.19	126.59	151.7	123.17
400	162.56	128.61	155.73	124.98	152.5	121.6
1000	189.21	128.97	157.84	123.24	141.33	120.22

由表 1 可以看出，随着辐照剂量的增加，体系的熔融热焓降低，也就是说体系的结晶度下降。这是因为交联结构的形成极大地限制了聚合物分子的迁移运动。从而使体系结晶变得困难。Thomson 方程为

$$T_m = T_m^{\circ}(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f l}) \tag{1}$$

式中， T_m 为结晶熔点； T_m° 是平衡熔点； σ_e 为折叠链表面能； ΔH_f 为完美晶体熔融热焓； l 为片晶厚度。由此可知 DSC 测得的熔点与结晶聚合物的片晶厚度 l 有关。对凝胶及溶凝胶共存体系而言，随辐射剂量的加大，体系的片晶厚度下降，因而它们的熔点降低。而对于溶胶而言，辐射剂量的增加只影响其熔融热焓而不影响其熔点。这是因为以抽提方式获得的溶胶实际上是一种裂解的 HDPE 与支化 PE 的混合物。支化物的存在将会使体系的熔融粘度增加，结晶变得困难，从而降低结晶度。也有研究表明^[7,9]，这类混合物的熔点在 HDPE 含量高于 20% 时是基本不变的。同时我们也注意到，溶胶的存在与否，对体系的结晶熔点影响很大(见图 1)。

由溶胶及凝胶的熔融热焓的线性加和值(即 $\Delta H_{sol}(1 - A) + A\Delta H_{gel}$ ，其中 A 为凝胶含量)与溶凝胶共存物的实验值的比较发现(见图 2)，实验中溶凝胶共存物的熔融热焓略高于计算值。但这种差异包含于 DSC 的实验误差范围内，因而不能由此确定在溶凝胶共存物体系中，溶凝胶部分是否有共晶发生。

从本质上说，聚合物的熔融行为是由其结晶行为决定的，因此我们展开了对上述体系的结晶行为研究。

2.2 非等温结晶动力学

典型的非等温结晶动力学图谱如图 3 所示。根据 Jeziorny 理论，在等速降温的条件下，Avrami 方程仍然适用^[10]

$$1 - X(t) = \exp(-Z_t t^n) \tag{2}$$

式中， $X(t)$ 为 t 时刻聚合物的结晶度， Z_t 为结晶速率常数， n 为 Avrami 指数， t 为结晶时间，它等于 $(T_c^{\circ} - T)/\Phi$ (其中， T_c° 为初始结晶温度 $^{\circ}\text{C}$ ， T 为选定的结晶温度 $^{\circ}\text{C}$ ， Φ 为降温速率)。由式 2 可得

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = \log(Z_t) + n\log t \tag{3}$$

以 $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\log t$ 作图 (如图 4 所示), 可从直线斜率求得 n , 从截距求得 Z_t , 所得结果列于表 2~5 中, 其中 $T_{c,p}$ 为结晶峰峰温。

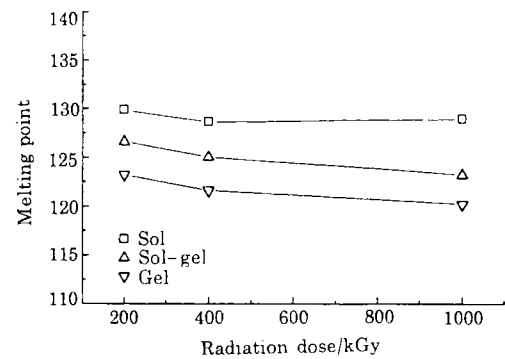


Fig.1 The influence of sol on the melting point of pure gel

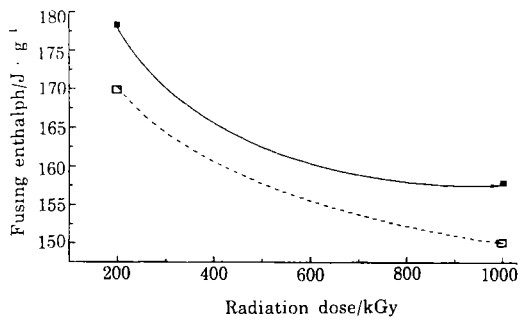


Fig.2 Change of fusing enthalpy of sol-gel blend with radiation dose
■ Values of experiment , □ Values of theory

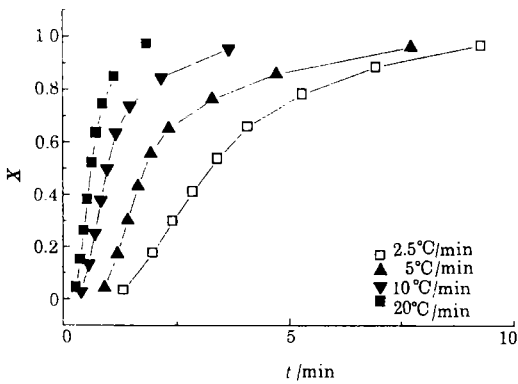


Fig.3 The typical graph of relative crystallinity Vs crystallization time for nonisothermal crystallization

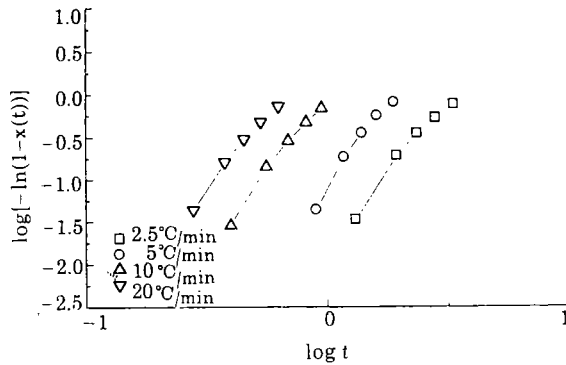


Fig.4 The typical graph of nonisothermal crystallization by jeziorny equation

Tab.2 The result of nonisothermal crystallization of original PE					
$R/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	2.5	5	10	20	40
n	6.8	7.1	6.0	5.5	—
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	119.288	118.035	116.739	114.313	111.789
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	180.523	192.034	171.631	193.388	167.637

Tab.3 The result of nonisothermal crystallization of PE(200kGy)

$R/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	2.5	5	10	20	40
Gel					
n	3.3	3.8	3.6	3.4	—
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	112.67	111.507	108.737	106.086	104.462
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	109.371	154.405	150.643	149.11	125
Sol					
n	4.5	5.2	4.5	4.4	—
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	119.511	118.209	116.367	113.721	111.626
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	110.272	106.054	109.273	118.521	94.754
Sol-gel					
n	7.9	6.2	6.3	4.7	—
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	117.096	115.768	113.752	111.35	107.906
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	165.216	178.009	166.543	149.328	131.044

Tab.4 The result of nonisothermal crystallization of PE(400kGy)

$R/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	2.5	5	10	20	40
Gel					
n	2.7	3.7	3.4	3.6	3.5
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	109.155	107.388	104.998	101.732	100.212
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	221.938	169.891	143.501	120.322	105.733
Sol					
n	7.4	6.8	5.2	5.9	—
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	119.015	117.998	116.618	114.497	112.662
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	113.752	115.248	111.071	123.158	107.811
Sol-gel					
n	5.0	5.2	4.5	4.3	5.9
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	114.864	113.82	111.513	108.995	106.291
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	122.777	139.121	145.404	135.353	119.876

Tab.5 The result of nonisothermal crystallization of PE(1000kGy)

$R/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	2.5	5	10	20	40
Gel					
n	4.0	3.5	3.6	1.2	3.6
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	109.314	107.191	105.026	101.501	96.216
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	126.185	128.283	129.952	134.128	148.822
Sol					
n	3.8	3.9	4.1	4.1	3.9
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	118.235	116.631	115.014	112.208	109.653
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	197.114	191	200	198.839	176.582
Sol-gel					
n	6.2	4.6	5.6	6.0	5.8
$T_{c,p}/^{\circ}\text{C}$	113.713	112.076	110.358	107.96	105.174
$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	113.521	128.361	131.706	138.349	115.139

3 结 论

对各剂量下的溶胶及溶凝胶共存体系而言，与结晶成核和生长方式有关的 Avrami 指数 n 值基本高于相应的纯凝胶的值，且更接近于未辐照样品。这初步说明以上各体系的成核及生长过程较纯凝胶更类似于原生态高密度聚乙烯。 n 值很大，说明以上各体系的成核及生长过程是极其复杂的。各剂量下凝胶的 n 值与原生态高密度聚乙烯、溶胶及溶凝胶共存体系都不

相同,这说明纯凝胶的成核及生长方式由于交联的限制而发生了很大的变化。 n 的此种变化趋势同时也证明在溶凝胶共存体系中,结晶过程是一个两步过程,即溶胶在较高的温度下先于凝胶结晶。这主要是由于溶、凝胶在结晶过程中所受限制的不同而决定的。除溶胶外,其它各体系的结晶峰随辐射剂量的增加均向低温方向移动。在相同的辐射剂量和冷却速率下,有

$$T_{c,p}(\text{sol}) > T_{c,p}(\text{sol} - \text{gel}) > T_{c,p}(\text{gel}) \quad (4)$$

这种变化趋势与我们所观察到的2次熔融峰峰温变化规律完全一致的。

参 考 文 献

- 1 Phillips P J, Kao Y H. *Polymer* 1986, 27:1679-1686
- 2 Kao K H, Phillips P J. *Polymer*, 1986, 27:1669-1678
- 3 Charlesby A. *Atomic Radiation and Polymers*, Oxford: Pergamon Press, 1960
- 4 Dole M, Gupta C, Gvezdic N. *Phys Chem*, 1979, 14:711-7115
- 5 Patel G N, Keller A. *J Polym Sci, Phys Ed*, 1975, 13:305-308
- 6 Luo Y, Wang G, Lu Y *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1985, 25:13-19
- 7 Keller A, Ungar G. *Radiat Phys Chem*, 1983, 22:135-142
- 8 Zhang L H. *Appl Chem* (in chinese), 1989, 6(2):36-42
- 9 Barham P J, Hill M J, Keller A *et al* *J Mater Sci Lett*, 1988, 7:2711-2716
- 10 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19:1142-1147

THE INFLUNCE OF SOL ON THE BEHAVIOR OF MELTING AND NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETIC OF RADIATION CROSS-LINKING HDPE

DENG Pengyang XIE Hongfeng DENG Mingxiao ZHONG Xiaoguang

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022*)

ABSTRACT By using DSC, the behavior of second melting and nonisothermal crystallization of pure gel pure sol and sol — gel blend of radiation crosslinking HDPE was studied. We found that, because of the existence of sol, there is notable difference between pure gel and pure sol or sol — gel blend. Under the same dose, the melting point and crystallization temperature of pure sol and sol — gel blend are higher than that of pure gel. At the same time, we also found that the Avrami exponent of original PE、pure sol and sol — gel blend is the similar to each other and different to that of pure gel, which means that the procedure of nucleation and growth of these samples is the same and also different to that of pure gel.

KEYWORDS Radiation crosslinking, Polyethylene, Pure gel, Melting property, Nonisothermal crystallization kinetic

CLC O631.3+4