

等规聚丙烯及其共混复合体系的辐射交联

林铭章 蒋淮渭 李希明 刘晚生 陈文明

(中国科学技术大学, 合肥)

西本清一 键谷 勤*

(日本京都大学工学部)

摘要 本文研究了等规聚丙烯(i-PP)及其共混复合体系(PP/HDPE, PP/EPDM)辐射交联凝胶生成动力学。对于半结晶结构的 i-PP, 辐射交联的溶胶分数 s 随辐照剂量 R 的变化, 符合裂解度正比于辐照剂量 R 的 β 次方的假定 (β 是与高聚物结构相关的参数), 即 $R(s + \sqrt{s})$ 与 R^β 具有很好的线性关系。对于 i-PP 共混体系, 利用扫描电子显微镜和动态力学粘弹谱仪研究了其相结构特征和组分间的相互作用。结果表明, 在一定剂量范围内共混体系的 R^β 可以修正为: $R^\beta = \sum x_i R^{\beta_i}$ (x_i, β_i 分别为共混物中第 i 组分的重量分数和 β 值)。用修正后的 R^β 处理 PP/HDPE, PP/EPDM 共混体系的凝胶生成数据, 结果 $R(s + \sqrt{s})$ 与 R^β 之间都具有很好的线性关系。

关键词 辐射交联, 聚丙烯, 聚乙烯, 三元乙丙橡胶, 聚合物共混物

前 言

采用共混技术可改善聚丙烯的综合性能, 如用辐射交联聚丙烯及其共混复合物制作发泡材料、绝缘材料和汽车构件材料等已越来越受到关注^[1]。据 Spenadei 报告, PP/EPDM 共混物经适度辐射交联后不仅保持有优良的力学性能, 而且材料的耐热性也得到了改善^[2]。然而, 迄今对于聚丙烯复合体系的研究多偏重于形态结构和力学性能方面, 高能射线作用下聚丙烯共混体系的辐射交联反应尚少详细讨论。本文旨在研究 PP/EPDM、PP/HDPE 共混复合体系的辐射交联凝胶生成动力学。在研究纯 PP 辐射交联规律的基础上, 根据 PP 共混复合体系相结构的特征, 探讨了共混体系辐射交联凝胶生成与辐照剂量的关系。

实 验

1. 样品制备

将聚丙烯(PP)和高密度聚乙烯(HDPE)或三元乙丙橡胶(EPDM)在开放式双辊混炼机上机械共混, 辊温 180—190℃, 混匀下片后切粒挤塑, 制成厚 0.5 mm 的带状试样备用。PP 为扬子石油化工有限公司烯烃厂出品, MI=2.5; HDPE 为辽阳石油化学纤维总厂出品, MI=1.3—1.9; EPDM 为兰州化学工业公司出品。

2. 辐照

$1.11 \times 10^{15} \text{Bq}^{60}\text{Co}$ 辐射源, 常温限量空气下辐照, 辐照剂量率 11.7 Gy/s。

3. 溶胶分数测定

称取约 0.1 g 辐照后的试样, 在改进的脂肪抽提器中用二甲苯抽取 36 h^[3], 取出后用无水乙醇浸泡 12 h, 真空干燥至恒重。溶胶分数按下式计算: $s = (w_0 - w_1)/w_0$, 式中 s 为溶胶分数,

* 中国科技大学客座教授

w_0 为抽提前样品重量, w_1 为抽提后凝胶重量。

4. 玻璃化转变温度 T_g 的测定

用 Rheograph Solid 650 粘弹谱仪测定。样片 $3\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, 载荷 150 g , 升温速率 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 频率 10 Hz , 温度 $-150\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5. 共混复合体系的相结构

将试样在液氮中冷冻, 碎裂, 在其断面上喷镀金膜, 然后在日立 X-650 扫描电子显微镜 (SEM) 下观察。

结 果 和 讨 论

聚丙烯在高能射线作用下其裂解和交联的几率在真空辐照时大约各半, 有氧辐照时裂解占优势^[4]。且 PP 存在着等规、间规、无规三种聚合物, i-PP 又有五种不同的结晶形态。这些对辐射化学理论研究的意义是毋庸置疑的。关于所产生的凝胶化作用, Charlesby 和 Pinner 曾根据无规交联模型, 假定交联度和裂解度都与辐照剂量成正比, 定量描述成^[6]

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 u_1 R} \quad (1)$$

式中, s 为溶胶分数, p_0 、 q_0 分别是单位辐照剂量的裂解密度和交联密度, u_1 是起始数均聚合度, R 为辐照剂量。随后的一些研究结果验证了上述关系式在一定剂量范围内的适用性^[6], 然而另一些实验结果对上述关系式提出质疑。Woodward 发现同样的 i-pp, 淬火的试样 (低结晶度) 和退火的试样 (高结晶度) 的辐射凝胶生成有明显差异^[7]。这至少说明聚合物结晶度、形态结构对其辐射效应有很大影响。近年来一些研究结果表明对于半结晶聚合物, 辐射交联反应主要发生在无定形区以及晶区与无定形区的界面。因而建立在无规交联假定模型上的 Charlesby-Pinner 关系式并不具有普遍意义。正如本实验对辐照 i-pp 凝胶分数测定结果所表明的那样, $(s + \sqrt{s})$ 对 $\frac{1}{R}$ 作图出现非线性关系 (图 1)。

张万喜等人研究了许多高聚物的辐射交联, 注意到高聚物的形态结构对辐射效应的影响, 并假定交联度与辐照剂量成正比而裂解度与辐照剂量的 β 次方成正比, 从而导出下列关系式

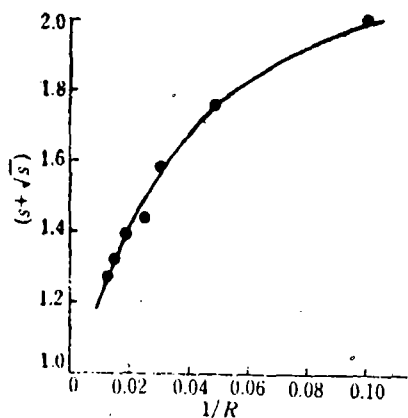


Fig 1. Relation between $(s + \sqrt{s})$ and $1/R$ of pure polypropylene (pp)

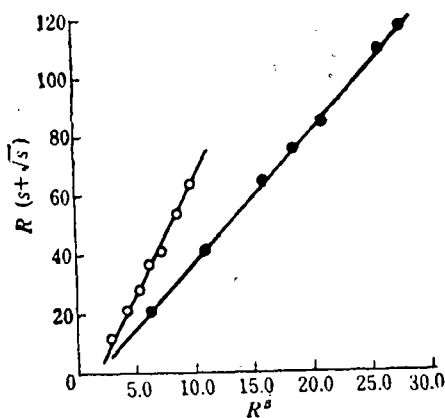


Fig 2. Relation between $R(s + \sqrt{s})$ and R^β of pure PP (●) and HDPE (○)

$$R(s + \sqrt{s}) = \frac{1}{q_0 u_1} + \frac{\alpha_0}{q_0} R^\beta \quad (2)$$

式中 α_0 是一个常数, 其余符号同(1)式, β 是一个与高聚物形态结构相关的参数, 它与高聚物的玻璃化转变温度有如下关系

$$\beta = 0.206 + 0.002 T_g \quad (3)$$

已知高聚物的 T_g 即可求得 β 值^[8]。

将(2)、(3)式运用于 i-pp 体系, 用粘弹谱仪测得 i-pp 的 T_g 为 293 K, 由(3)式求得 $\beta = 0.79$, 根据实验测得的溶胶分数, 将 $R(s + \sqrt{s})$ 对 $R^{0.79}$ 作图示于图 2, 可见纯 i-pp 体系符合关系式(2), 在一定辐照剂量范围内, $R(s + \sqrt{s})$ 与 R^β 间有很好的线性关系。纯 HDPE 体系 $T_g = 156$ K, $\beta = 0.52$, $R(s + \sqrt{s})$ 对 $R^{0.52}$ 作图同样有很好的线性关系(图 2)。

与同质异相的纯半结晶聚合物不同, i-pp 与弹性体(EPDM)或半晶聚合物(HDPE)的共混体系是异质异相复合体系, 其织态结构可能出现非常复杂的情况, 并因物理共混条件不同而有很大差异。本实验制备的 i-pp 共混体系在高能射线作用下的凝胶化作用与纯聚合物体系的差别可从 PP/EPDM、PP/HDPE 两种体系实测到的凝胶—剂量曲线(图 3, 图 4)看出。如果共混物的辐射效应仅仅是两种组分辐射效应的简单加合, 那么共混物在某照射剂量下的凝胶生成量可从纯聚合物在该照射剂量下的凝胶生成量推算 $g_{\text{共混物}} = x_1 g_1 + x_2 g_2$ (x_1, x_2, g_1, g_2 分别为共混组分的重量分数和凝胶生成量)。例如对 PP/HDPE(50/50)共混体系, 其推算值用图 4 中的虚线表示, 明显高于实测到的共混物凝胶量, 即出现负偏差。类似的现象也出现在 PP/EPDM 共混体系。表明共混物的凝胶生成受到组分间、相界面间相互作用的影响。

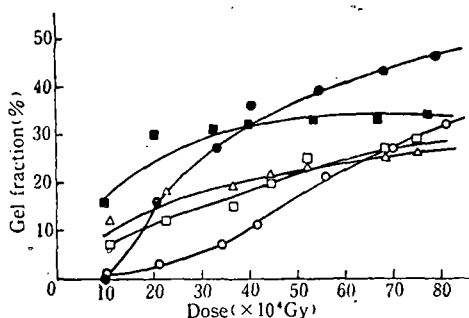


Fig 3. Effect of absorbed dosage on the gel formation of PP/EPDM blends
(●) 100/0 (○) 90/10 (△) 80/20
(□) 70/30 (■) 50/50

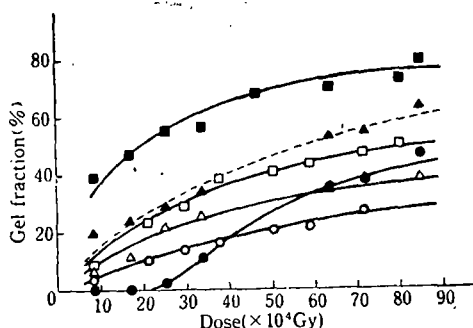


Fig 4. Effect of absorbed dosage on the gel formation of PP/HDPE blends
(●) 100/0 (○) 70/30 (△) 50/50 (□) 30/70
(■) 0/100 (▲) 50/50 (calculated)

i-pp 共混物的形态结构可从试样在液氮中碎裂断面的 SEM 图像看出(图 5 和 6)。PP/EPDM 共混物是明显的“海-岛”结构, 即 PP 是连续相, EPDM 是分散均匀的孤立相。随 EPDM 含量增大, 分散相增多。但即使 EPDM 含量达到 50% 也没有出现相反转。PP/HDPE 共混体系在 HDPE 含量低时也是“海-岛”结构, PP 是连续相, HDPE 是孤立分散相。当 HDPE 含量超过 PP 后, 体系变成“海-海”结构, 即 PP 与 HDPE 各为连续相。HDPE 含量为 50% 时出现转折。这两种共混体系都是热力学上互不混溶的体系, 其不同组分各相之间可能有两类接触区域。一类是两种聚合物分子互相渗透在界面区域形成过渡层; 另一类是相边界分明, 靠近边界的聚合物由于

相互作用具有不同于其本体的形态结构,形成两个界面层^[9]。从共混物动态力学粘弹谱可以了解组分间及相互作用的强弱。图7和图8分别是PP/EPDM和PP/HDPE共混物的损耗角正切($\tan \delta$)的温度谱。从图7可见在 -47°C 和 $+20^{\circ}\text{C}$ 有两个损耗峰,随共混物中EPDM含量增大, -47°C 附近的损耗峰逐渐变高, 20°C 附近的损耗峰相应变小。两个峰分别对应于EPDM和PP的玻璃化转变温度。与纯聚合物的 T_g 相比,共混物的两个 T_g 向互相靠近的方向略有迁移,PP/EPDM(80/20)的体系较为明显。说明PP和EPDM在相界面有分子链段的相互渗透。PP/HDPE共混物的粘弹谱也有类似现象(图8),但对应于PP和HDPE的两个 T_g 的迁移较PP/EPDM共混物更小。表明PP/HDPE共混体系的两相界面分子相互渗透较少。

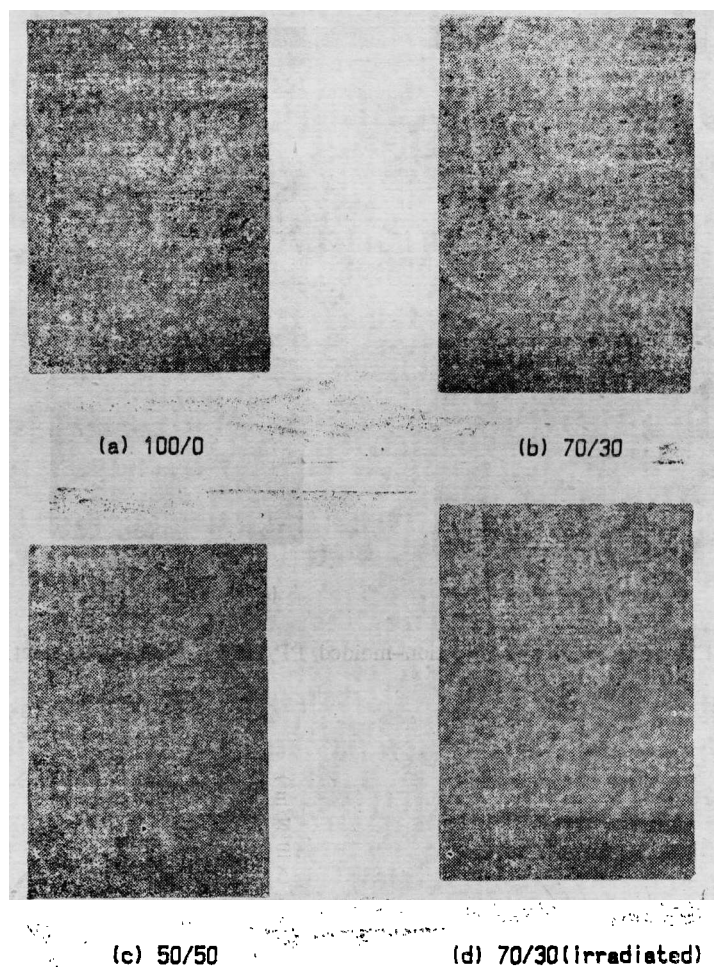


Fig 5. SEM micrographs of injection-molded PP/EPDM blends (transsection)

共混物受高能射线作用后形态结构发生了较大的变化。例如PP/EPDM(70/30)和PP/HDPE(30/70)两种共混体系,从SEM图像图5(b)和(d),图6(c)和(d)的比较可以发现辐照 $20 \times 10^4 \text{Gy}$ 后,由于交联网络的形成,两相界面区域的变化特别清晰。这可能是由于辐射交联在两相界面区域较易发生的缘故。两相界面间过渡层或界面层的存在使得共混物的辐照效应有别于纯聚合物体系。这可能是凝胶生成出现负偏差的原因。

张万喜等人曾将关系式(2)、(3)运用于溶液共混的聚偏氟乙烯/聚丙烯酸乙酯共混体系,建

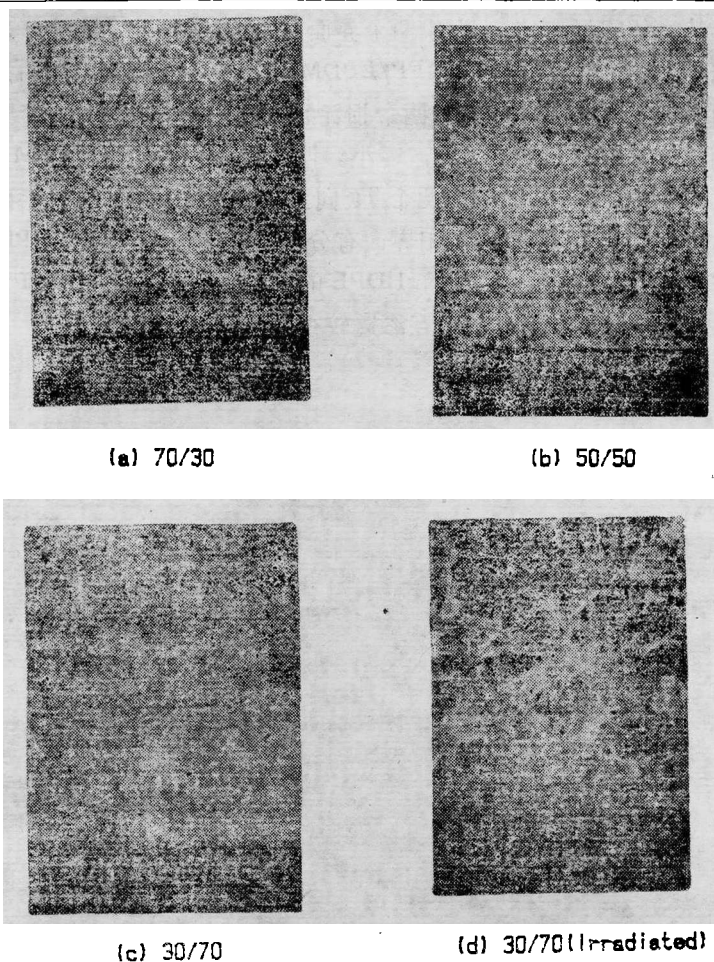


Fig 6. SEM micrographs of injection-molded PP/HDPE blends (transection)

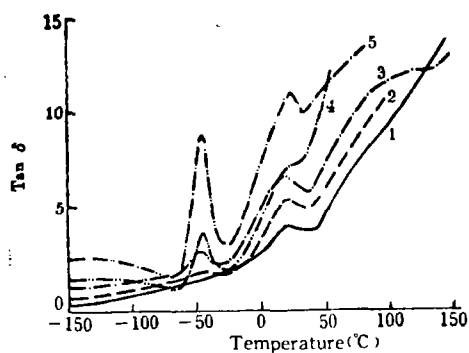


Fig 7. Variation of loss tangent ($\tan \delta$) with temperature for PP/HDPE blends at various HDPE contents, frequency = 10 Hz, temperature rate = 4°C/min
(1) 100/0 (2) 80/20 (3) 50/50
(4) 30/70 (5) 0/100

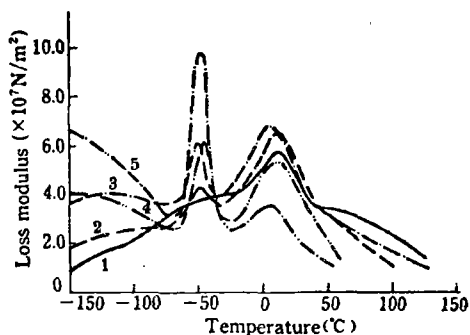


Fig 8. Variation of loss tangent ($\tan \delta$) with temperature for PP/EPDM blends at various EPDM contents, frequency = 9.8 Hz, temperature rate = 2°C/min
(1) 100/0 (2) 90/10 (3) 80/20
(4) 70/30 (5) 50/50

立了理想共混体系的 β 值的求算方法^[10], 且对互不溶解的体系也作过初步探讨^[11]。本文认为对于那些热力学上互不溶解的“宏观均一, 微观相分离”的体系, (2)式的基本假定也能适用。即假定各组分高聚物的裂解度正比于 R^{β_i} , β_i 可从(3)式求算, 而共混物的总裂解度正比于 R^{β} , R^{β} 是各组分高聚物 R^{β_i} 的线性组合

$$R^{\beta} = \sum x_i R^{\beta_i} \quad (4)$$

那么(2)式变为

$$R(s + \sqrt{s}) = \frac{1}{q_0 u_1} + \frac{\alpha_0}{q_0} \sum x_i R^{\beta_i} \quad (5)$$

式中 s , q_0 分别为共混物总的溶胶分数和总单位照射剂量的交联密度, u_1 为各组分起始数均聚合度的平均值, x_i , β_i 分别为共混物第 i 组分的重量分数和 β 值。那么对于 PP/HDPE 共混物有

$$R^{\beta} = \sum x_i R^{\beta_i} = x_{PP} R^{0.79} + x_{HDPE} R^{0.52}$$

对于 PP/EPDM 共混物有

$$R^{\beta} = \sum x_i R^{\beta_i} = x_{PP} R^{0.79} + x_{EPDM} R^{0.652}$$

($T_{g,PP} = 293 \text{ K}$, $T_{g,HDPE} = 156 \text{ K}$, $T_{g,EPDM} = 226 \text{ K}$) 由实验测得不同组分比的 PP/EPDM 和 PP/HDPE 共混物在不同辐照剂量下的溶胶分数, 分别将 $R(s + \sqrt{s})$ 对 $\sum x_i R^{\beta_i}$ 作图, 得图 9 和图 10。从图可见在一定剂量范围内, 对任何组分比的 PP/EPDM 和 PP/HDPE 共混物, $R(s + \sqrt{s})$ 与 $\sum x_i R^{\beta_i}$ 都有很好的线性关系。

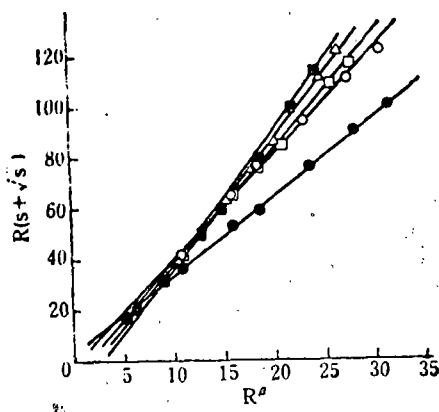


Fig 9. Relation between $R(s + \sqrt{s})$ and R^{β} of PP/EPDM blends
(●) 100/0 (○) 90/10 (□) 80/20
(△) 70/30 (■) 50/50

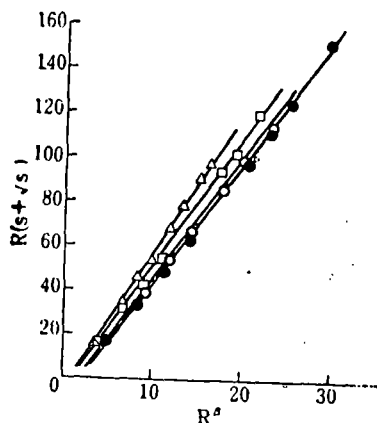


Fig 10. Relation between $R(s + \sqrt{s})$ and R^{β} of PP/HDPE blends
(●) 80/20 (○) 70/30
(□) 50/50 (△) 30/70

参 考 文 献

- 1 坂本良憲. 電子線加工, 日本高分子刊行会, 1989: 60
- 2 Spenadei L. Radiat. Phys. Chem., 1979, 14: 683
- 3 陆相娣, 包华影, 吕恭序, 贾海顺, 陈文琇. 北京师范大学学报, 1982, 4: 57
- 4 吕恭序, 飴谷和夫, 土家满明, 今井正彦. 辐射研究与辐射工艺学报, 1987, 5(3): 15
- 5 Charlesby A, Pinner S H. Proc. Roy. Soc., 1959, A 249: 367
- 6 Dole. M. The Radiation Chemistry of Macromolecules, Volume II, Academic Press, New York and London, 1973: 17

- 7 Woodward A E. J. Polym. Sci. B 1, 1963: 621
- 8 Zhang Wanxi, He Tianbai, Sun Jiazhen, Qian Baogong. Radiat. Phys. Chem., 1989, 33(6): 581
- 9 冯新德, 唐敖庆, 钱人元, 何炳林, 于同隐, 林尚安等. 高分子化学与物理专论. 中山大学出版社, 1984: 248
- 10 张万喜, 吕英涛, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1990, 8(3): 155
- 11 王 洪, 张万喜, 孙家珍. 辐射研究与辐射工艺学报, 1989, 7(8): 5

(稿件收到日期: 1990 年 12 月 26 日)

RADIATION CROSSLINKING OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE AND ITS BLEND SYSTEM

Lin Mingzhang Jiang Huaiwei Li Ximing

Liu Wansheng Chen Wenming

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Nishimoto Seiichi Kagiya Tsutomu

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Japan)

ABSTRACT The kinetics of gel formation in the radiation induced crosslinking reaction of isotactic polypropylene (i-PP) and its blend system was studied. The relationship between sol fraction (s) and irradiation dose (R) in radiation crosslinking of PP well agrees with assumption: fracture density of polymer is proportional to R^β , where β is a parameter depending on the structure of a polymer, and good linear relation between $R(s + \sqrt{s})$ and R^β of PP was obtained. In the case of PP/HDPE and PP/EPDM blends, based on the characteristics of phase structure and the interaction among the components, which were studied by scanning electronics microscope and dynamic viscoelastometer, the R^β of i-PP blend can be modified as: $R^\beta = \sum x_i R^{\beta_i}$, x_i and β_i are weight fraction and β value of i component in blend respectively. Using this modified R^β , good relations between $R(s + \sqrt{s})$ and R^β of PP/HDPE or PP/EPDM blends in radiation crosslinking reaction were also obtained.

KEYWORDS Radiation crosslinking, Polypropylene, Polyethylene, Ethylene-propylene-diene terpolymer, Polymer blend.