

含抗氧化剂的辐射交联 LDPE 的熔融与结晶行为

肖为维 陈克强

(成都科技大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要 含有不同抗氧化剂的 LDPE 在空气中、室温下经受 200 kGy 的电子束辐照处理后, 和未加抗氧化剂的试样比较, 凝胶分数下降 6%—30%。DSC 测定表明, 辐照试样的熔点和熔融热焓、结晶温度与结晶热焓比未辐照试样略有降低。相同组成的试样两次升温 and 降温 DSC 测定结果指出, 熔点和结晶温度不变, 但熔融和结晶热焓呈下降趋势。降温 DSC 分析还发现, 辐照不影响所研究的 LDPE 试样中支链分布的嵌段性质。试样经热处理后进行的 X 射线衍射分析表明, 辐照未引起试样晶体结构和晶粒尺寸明显的变化, 但辐照试样的结晶度略低于未辐照试样。

关键词 LDPE, 辐射交联, 熔融, 结晶, DSC 分析, X 射线衍射分析, 支链分布, 抗氧化剂

人们对聚乙烯及其它聚合物的辐射化学效应进行了较广泛深入的研究, 但只是近年来才对辐射引起聚乙烯的结晶与熔融行为逐渐开展了研究与探讨。文献报道了不同的结果, 可能与各个研究者使用的聚烯烃结构、形态和辐照条件有关。鉴于结晶度和熔点与高聚物的使用性能有密切的关系, 本文对用电子束辐射加有抗氧化剂的 LDPE 的结晶与熔融行为进行了 DSC 和 X 射线衍射分析, 对结果进行了讨论, 发现在辐照剂量为 200 kGy 时, 所得结果与有无抗氧化剂无关。

1 实验部分

1.1 试样制备

美国产低密度聚乙烯(MI = 1.6)与抗氧化剂在双辊混炼机上于 140℃下混合后, 再于平板硫化机上于 160℃下压片, 然后切或哑铃形试样。用 2 MeV 电子静电加速器, 在电子能量为 1.4 MeV, 束流 40μA、室温下空气中进行辐照处理。总剂量为 200 kGy。

1.2 凝胶分数测定

以分析纯二甲苯为溶剂, 沸腾回流萃取辐照试样 36 h, 根据残余的烘干试样重量计算凝胶分数。

1.3 DSC 分析

用 Perkin-Elmer DSC-7 系列热分析仪对 5 mg 试样进行第一和第二 次升温 and 降温 DSC 扫描, 观察熔融和结晶行为, 温度范围为 30—160℃, 氮气气氛。

1.4 X 射线衍射分析

用日本 Rigaku D/max-rA 12 kW 转靶 X 射线衍射仪, 在 40 kV、100 mA, Cu 靶/石墨单

色器、DS = 1° 和 RS = 0.15 mm 条件下记录试样的 X 射线衍射谱图，按下式计算试样的结晶度和晶粒大小^[1]

$$\text{结晶度} = \frac{I_{110} + 1.46 I_{200}}{0.75 I_a + I_{110} + 1.46 I_{200}} \times 100\%$$
$$\text{晶粒大小} = K\lambda / \beta \cos\theta$$

式中 I_{110} 、 I_{200} 、 I_a 分别为 PE 的 [110]、[200] 晶面与无定型衍射峰的面积， β 为 [110] 衍射峰半高宽， θ 为 [110] 衍射角， λ 为波长， $K = 0.9$ 。

2 结果与讨论

2.1 凝胶分数及熔融与结晶行为

表 1 的数据表明，所用抗氧剂均对 LDPE 的辐射交联有抑制作用，与未加抗氧剂的对照试样比较，含抗氧剂的交联试样的凝胶分数降低 6%—30%。

Bhateja 等^[2]发现，UHMWPE、HMWPE 和一般分子量的 PE(NMWPE) 辐照后，结晶度、熔点和熔融热焓增加。在室温下存放 31—112 个月后，熔点下降。而结晶度和熔融热焓继续增加^[3,4]。Nikolova 等^[5]证实，辐照 LDPE 试样的熔点在 100—400 kGy 剂量范围内，不随辐照剂量增加而改变，但熔融热焓显著下降。Gee 等^[6]报道，PE 于室温下在 750 kGy 范围内进行辐照。熔融热焓和熔融熵增加，超过这一剂量，这些参数和熔点随剂量增加而下降。

对加有抗氧剂的 LDPE 在空气中，室温下经电子束辐照后，用 DSC 方法考察其熔融与结晶行为，结果如图 1 和表 1 所示。可以看出，辐照试样的第一次升温 DSC 测定表明，辐照试样的熔点和熔融热焓均有所降低。

经过上述升温 DSC 分析的试样，接着进行降温 DSC 扫描，结果如图 2 和表 1 所示。辐照试样的结晶温度 T_c 和结晶热焓均比未辐照试样有所降低，其变化规律与第一次升温 DSC 分析结果基本相同。可以认为，这是由于交联限制了在冷却过程中分子链段的运动和重排，而使结晶温度

Tab 1. Gel fraction and DSC analysis of irradiated LDPE

Sample code	Antioxi- dant/phr	Gel/%	1 st run				2 nd run			
			Heating		Cooling		Heating		Cooling	
			$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
2-1-UIR	0	0	108.9	108.1	97.3	86.6	108.4	102.1	97.4	83.7
2-1-IR	0	72.07	106.2	103.1	95.8	79.5	106.2	98.4	95.7	77.9
2-3-UIR	2 ⁽¹⁾	0	107.6	104.9	97.3	81.5	107.7	98.9	97.3	80.8
2-3-IR	2 ⁽¹⁾	65.56	106.7	101.0	95.2	79.1	106.6	96.3	95.3	78.5
2-4-UIR	2 ⁽²⁾	0	108.9	107.5	97.2	81.8	108.3	101.6	97.2	83.9
2-4-IR	2 ⁽²⁾	40.16	106.1	103.7	96.1	80.5	107.5	101.8	96.1	82.6
2-6-UIR	1.5 ⁽³⁾	0	108.0	106.4	97.6	82.5	108.2	100.2	97.7	80.5
2-6-IR	1.5 ⁽³⁾	65.28	106.1	100.1	96.6	76.6	106.0	96.1	95.5	76.2

UIR-unirradiated, IR-irradiated

T_m -Peak melting temperature, T_c -Peak crystallizing temperature, ΔH_f -Enthalpy of fusion, ΔH_c -Enthalpy of crystallization

(1)1,1,3 tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tertiary phenyl) butane (Topanol CA)

(2)N-phenyl-1,4-phenylenediamine(PPDA)

(3)(Tetrakis [methylene β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate] methane(Irganox 1010)

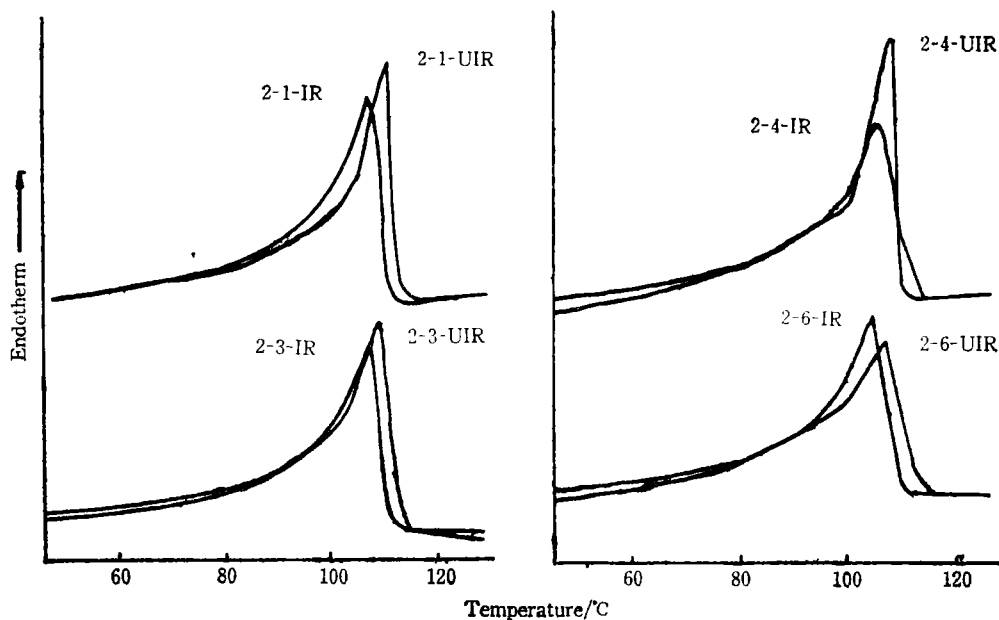


Fig 1. 1st heating DSC thermograms of unirradiated and irradiated LDPE

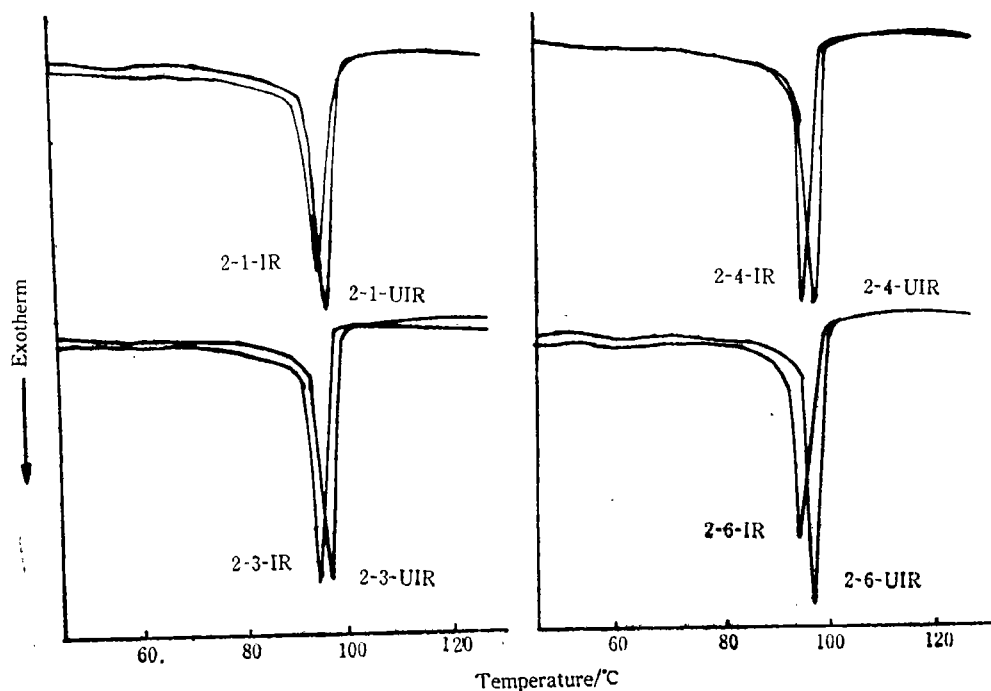


Fig 2. 1st cooling DSC thermograms of unirradiated and irradiated LDPE

降低和形成较少的结晶。

表 1 的数据还表明,辐照试样的第二次升温 and 降温 DSC 测定的熔点 T_m 和结晶温度 T_c 与第一次升降温 DSC 测定的相同,但熔融热焓和结晶热焓有所降低。不能肯定这是由于交联引起的,因为未辐照试样也出现同样的结果。

辐射与未辐射试样的第一次和第二次升降温 DSC 曲线峰顶基本重合(图略),表明试样在第一次降温 DSC 过程中的再结晶和第二次升温 DSC 中的重组过程中形成的微晶的完整性和大小分布基本相同,只是结晶总量略有差别。

试样的第二次降温 DSC 热谱图中低于 65℃部分的放大图(图 3)及表 2 的数据表明,在 60℃附近出现一个微弱的放热峰。可以认为,这是本文所用 LDPE 中支链比较集中的大分子链段的结晶峰。前述 97℃附近的放热峰为线型链段的结晶峰。与线型部分的结晶行为相似,辐照试样的这种结晶峰温比未辐照试样的略低。结晶热焓也较低。此种 LDPE 中支链分布的嵌段特征(blockyness)与 Wilfong^[7]对 LLDPE 进行的降温 DSC 研究结果相似。

2.2 X 射线衍射分析

Roe 等^[8]首次报道辐射引起医用 UHMWPE 材料的结晶度增加。此后 Bhateja 等^[2]用密度法和 X 射线法测定 UHMWPE 和 NMWPE 经辐照后的结晶度变化,发现前者的结晶度随辐照剂量增加而显著增加,后者的结晶度随剂量增加而增加较少。有作者^[9,10]认为,辐射引起 PE 的结晶度降低,而 D. F. Kagan 等^[11]报道,辐射未引起 PE 结晶度变化,但球晶尺寸减小,球晶大小变

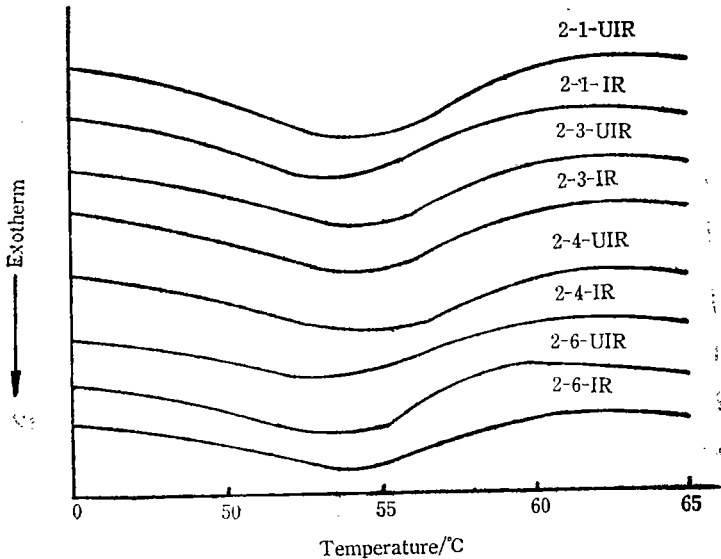


Fig 3. Enlarged cooling DSC thermograms of unirradiated and irradiated LDPE near 60℃

Tab 2. Exotherm near 60℃ on cooling DSC scanning for LDPE, showing the crystallization of PE segments rich in branches

Sample code	Peak crystallization temperature/℃	Enthalpy of crystallization /J.g ⁻¹
2-1-UIR	59.686	3.133
2-1-IR	59.505	2.356
2-3-UIR	58.698	2.589
2-3-IR	58.333	2.027
2-4-UIR	58.806	3.478
2-4-IR	58.171	2.398
2-6-UIR	59.337	2.668
2-6-IR	59.003	2.006

得更均匀。本文实验结果表明,用 X 射线衍射分析测定的在抗氧化剂影响下凝胶分数从 40%—72% 的辐射交联 LDPE 经热处理后的结晶度比未辐照试样低,且与有无抗氧化剂和抗氧化剂的种类以及由此而引起的交联度差异有一定的关系,这是由于交联对热处理后的冷却过程中试样的再结晶有一定的抑制作用。然而热处理后再结晶试样的微晶结构和尺寸与有无抗氧化剂和辐照处理没有明显的关系。

Tab 3. X-ray diffraction analysis data of LDPE heat-treated at 100°C for 10 min

Sample code	[110]		Crystallinity/%
	Crystal size/nm	Plannar spacing/nm	
2-1-UIR	17.5	0.4167	63.5
2-1-IR	17.1	0.4143	58.7
2-3-UIR	18.2	0.4160	62.4
2-3-IR	17.5	0.4154	57.6
2-4-UIR	17.1	0.4160	60.4
2-4-IR	17.5	0.4154	60.2
2-6-UIR	17.5	0.4167	61.7
2-6-IR	18.2	0.4169	57.8

参 考 文 献

- 1 Aggarwal, S L et al. J. Polym. Sci., 1955, 18: 17
- 2 Bhateja S K, Andrews E H, Young R J. J. Polym. Sci., B, Polymer Physics, 1983, 21: 523
- 3 Bhateja S K. J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28: 861
- 4 Bhateja S K, Andrews E H, Yarbrough S M. Polymer J., 1989, 21: 739
- 5 Nikolova M, Minkova L, Nedkova E. J. Macromol. Sci., Phys., 1988, B 27(1): 1
- 6 Gee D R, Melia T P. Polymer, 1970, 11: 173
- 7 Wilfong Debra L. J. Polym. Sci., B, Polymer Physics, 1990, 28: 861
- 8 Roe R J, Groods E S, Shastri R et al. J. Biomed. Mater. Res., 1981, 15: 209
- 9 Abramova I M, Kazaryan L G, Vatagina V A et al. Vysokomol. Soedin., 1980, A 22: 1593
- 10 Unger G, Keller A. Polymer, 1980, 21: 1273
- 11 Kagan D F, popova L B, Perlova N A, Plast. Massy, 1975, 10: 62

MELTING AND CRYSTALLIZATION OF LDPE CONTAINING ANTIOXIDANTS AND IRRADIATED

Xiao Weiwei Chen Keqiang

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

ABSTRACT Gel fraction(%) of LDPE containing antioxidants and irradiated by fast electron beam(200 kGy) at ambient temperature and in air decreases by 6%—30% as compared with the control specimens. DSC measurement shows that the peak melting temperature T_m , enthalpy of fusion, peak crystallization temperature T_c and enthalpy of crystallization of the irradiated LDPE are somewhat declined relative to that of unirradiated specimens. The second heating and cooling DSC run demonstrates that the T_m and T_c of all the samples studied in this work are not changed, but their enthalpies of fusion and crystallization tend to decrease. The cooling DSC reveals no influence of radiation on the blocky distribution of the branches in the LDPE used in this work. The X-ray diffraction analysis for the heat-treated samples demonstrates that irradiation does not cause appreciable change of the crystal structure and crystallite size of the samples, but the degree of the crystallinity of the irradiated samples is somewhat lower than that of unirradiated ones.

KEYWORDS LDPE, Radiation crosslinking, Melting, Crystallization, DSC analysis, X-ray diffraction analysis, Branched chain distribution, Antioxidants