

聚乙烯的共混-辐射改性

李朝顺 曾心苗 张轶东 许自炎 王炳林

(北京市射线应用研究中心 北京 100012)

摘要 采用共混, 辐射, 化学后处理的方法, 对低密度聚乙烯(LDPE)进行表面改性, 并对改性后 LDPE 片材的表面润湿性(接触角)进行了测量和分析。当 LDPE 中共混乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)及衣康酸(IA)时, 辐射后用醇碱处理, 改性效果较好。

关键词 聚乙烯, 表面改性, 共混改性接触角

聚乙烯材料由于其性能优良、价格便宜和容易加工, 而被广泛地应用。但由于它是由非极性分子所组成, 表面张力很低, 亲和性差, 严重地限制了其应用范围。尤其在聚乙烯材料与金属的复合材料应用中, 由于聚乙烯粘结性能较差, 导致复合材料的性能和使用寿命降低。聚乙烯的表面改性方法有多种^[1~4], 例如: 化学氧化、等离子体处理、辐射接枝^[6]、共混改性^[5]、熔融接枝等^[7,8]。本文采用共混辐射法, 试图找出一种改性效果好、体系简单、易于操作的改性方法。

1 仪器材料和方法

1.1 仪器

^{60}Co γ 射线源, 源强为 $1.1 \times 10^{11}\text{Bq}$; 双辊混炼机 SK-160 B, 上海第一橡胶机械厂产; 硫化机 QLB-D 400 $\times$ 400, 上海第一橡胶机械厂产; 润湿角测量仪, 长春市第五光学仪器厂产。

1.2 药品和材料

低密度聚乙烯(LDPE)粒料, 牌号为 1 I 7 A, 北京燕化石油公司产; 衣康酸(IA)、乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)(14:5), 均为东方化工厂试制产品。

1.3 实验方法

1.3.1 共混成型 取 LDPE 粒料按下表配方与填加剂共混, 共混温度 120°C , 时间 10 min。然后将共混后的材料转移到硫化机上压制成 1.2 mm 厚的片材, 成型条件为 120°C , 5 min。

Tab 1. Formulation of the blended samples/g

Ingredient	LDPE	LEVA	LIA	LEVA-IA
LDPE	100	100	100	100
EVA	0.0	2.5	0.0	1.5
IA	0.0	0.0	2.5	1.0

1.3.2 样品处理 取上述片材, 裁成 $20 \times 10 \times 1.2(\text{mm}^3)$ 的样片, 每 5 只样片为一组, 分别进行不同剂量辐照以及辐照后用甲醇-NaOH 溶液浸泡 2 h 的化学处理试验。

1.3.3 接触角测定 将上述样品经丙酮洗净晾干后, 以蒸馏水为接触液来测定其接触角。

收稿日期: 初稿 1995-08-05, 修回 1995-11-23

2 结果与讨论

2.1 接触角随被测样品放置时间的变化

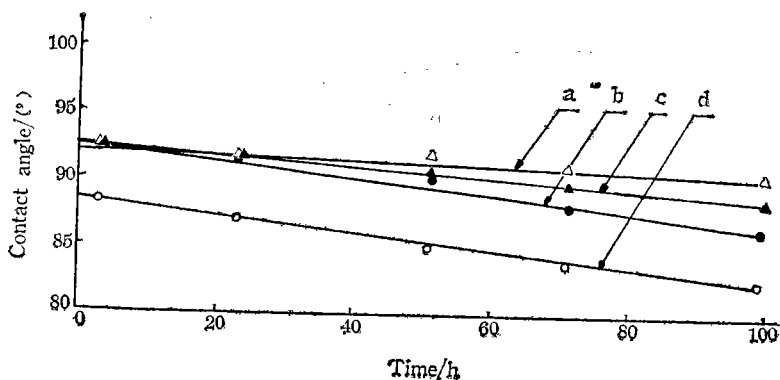


Fig 1: Contact angles of the blended samples change with time
(a) LDPE (b) LEVA (c) LIA (d) LEVA-IA

从图 1 可知, LDPE 样品的接触角并不随放置时间而改变, 其它三种共混样品, 接触角随放置时间的延长而呈下降趋势, 这说明共混物中的极性分子随放置时间的延长不断向材料表面扩散, 从而使其表面极性不断增加, 接触角不断下降。当然, 随着放置时间的延长, 接触角最终会达到一个平衡值。就四种配方比较而言, 采用共混的办法, LEVA-IA 的改性效果最好, 其原因是 EVA 分子本身既有非极性的部分与 LDPE 分子亲和, 又有极性的部分利于 IA 分子的扩散并使其保留在表面, 所以其接触角的值普遍低。

2.2 接触角随辐照剂量的变化

高聚物受 γ 辐射, 在其表面上, 由于自由基的引发产生一些过氧官能团或其衍生物, 导致表面极性增加, 同时辐射会破坏材料表面的一些结晶结构, 增加无定形态高分子结构, 使其吸附性增加, 因而剂量的增加, 会使高聚物表面的润湿性增加。如图 2 所示, 接触角呈下降趋势, 尤其对没有共混极性分子的 LDPE, 辐射作用明显地看出来(见图 2, a)

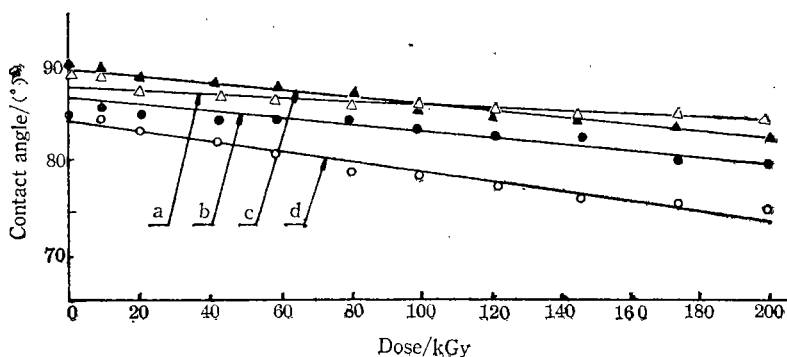


Fig 2. Contact angles varied by radiation doses
(a) RLDPE (b) RLEVA (c) RLIA (d) RLEVA-IA
R—radiation method

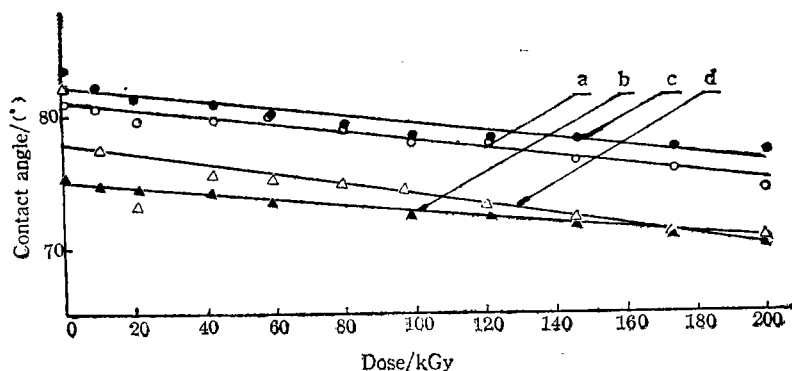


Fig 3. Contact angles of samples treated with NaOH-methanol liquid
(a) SRLDPE (b) SRLEVA (c) SRLIA (d) SRLEVA-IA
SR—treated with NaOH-methanol liquid after irradiation

2.3 共混辐射的样品经醇碱处理后接触角的变化

图3给出了四种配方样品经共混辐射后醇碱处理后接触角的变化,可见接触角都有所下降,下降的趋势随剂量的增加比较平缓,尤其对LEVA(见图3, b),剂量对接触角的贡献不是特别重要。

综观图1~3,比较共混后经不同剂量辐射处理和经这样处理后再用醇碱进一步处理改性LDPE的接触角的变化,更能明显地看出它们的效果。其共同特点是对同样剂量,经共混辐射后用醇碱处理的样品,其接触角低于单一采用共混辐射的方法(见图3与图2的相应直线),但降低的程度是不一样的。LDPE经两种方法的处理,表面极性有较大改善,用醇碱处理(见图3 a)会进一步促进其表面过氧自由基和长寿命自由基的解离而产生含羟基等极性基团的表面,其改性程度与辐射LDPE(见图2, a)改性程度是一致的,因而两条线较平行。IA通过EVA的作用迁移并在辐射条件下接枝在LDPE表面,EVA起到了中介作用,IA对接触角的贡献大,在同样剂量条件下接触角小(见图2中的d和b);在共混辐射后用醇碱处理的方法中,EVA经水解产生大量的羟基,同样条件下对接触角的贡献比IA大,因此改性样品的接触角小(见图3中b和d)。与水解相比,辐射剂量对接触角的贡献并不明显,接触角随剂量变化不大(见图3 b)。

总之,经过接触角的测量和比较,共混改性能使LDPE的表面极性有所增加,结合辐射的方法使表面极性进一步增加,而辐射后用醇碱处理会使LDPE片材表面的极性更有所提高,EVA的水解对样品表面极性的改善更有突出贡献。良好的极性表面是LDPE片材表面粘接,印刷,涂层等二次加工的基础,上述改性方法能否满足LDPE二次加工要求,将做进一步的探索。

参 考 文 献

- 1 Hansen R H. J. Appl. Polym. Sci. Part A, 1965, 3: 2205
- 2 Hall J R. J. Appl. Polym. Sci., 1972, 16: 1465
- 3 Schonhorn H. J. Appl. Polym. Sci., 1967, 11: 1461
- 4 Shiuzo Yamakawa and Fumio Yamamoto, J. Appl. Polym. Sci., 1980, 25: 25
- 5 钱凤珍. 塑料科技, 1990, 5:50
- 6 饶志工等. 同位素, 1994, 1:4
- 7 欧玉春等. 高分子学报, 1991, 3: 301
- 8 张 军. 四川塑料, 1993, 3: 33

(下转第214页 Continued to P 214)

- 3 Wulf L W and Negel C W. J. Chromatogr., 1976, 116: 271
- 4 Karch K, Sebestion I, Halase I and Eengelhardt H. J. Chromatogr, 1976, 122: 171
- 5 Niemann G I and Koereslman-kooy J W. Planta Med., 1977, 31:297
- 6 McMurrrough I and Hennigan G P. J. Chromatorgr, 1983, 258: 103
- 7 Schnide L R, Kakera J J, 高潮, 陈新民, 高虹译. 现代液相色谱法导论, 第二版, 化学工业出版社, 1988, 286

HPLC SEPARATION OF RADIOLYSIS PRODUCTS OF DEAERATED BAICALIN ETHANOLIC SOLUTION

Cai Zhongli He Yongke Wu Jilan

(Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT The separation of radiolysis products of deaerated baicalin ethanolic solution by reverse HPLC was studied, especially, the functions of acid in eluents and the influence of solvent strength on separation were discussed. Twelve radiolysis products were successfully separated on the enhanced ODS column with eluent 37% CH₃OH + 63% (0.01% CF₃COOH-H₂O).

KEYWORDS Baicalin, HPLC, Radiolysis product, Separation

(上接第 217 页 Continued from P 217)

BLEND-RADIATION MODIFICATION OF POLYETHYLENE

Li Chaoshun Zeng Xinmiao Zhang Yidong Xu Ziyang Wang Binglin

(Beijing Radiation Application Research Center, Beijing 100012)

ABSTRACT Blending, radiation, chemical post-treating methods are employed to modify the surface of low density polyethylene (LDPE) sheets in order to enhance their hydrophilicity, and the contact angles of the modified LDPE sheets with water are measured and analyzed. It has been found that by blending to LDPE sample ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) and itaconate (IA) and then treating with NaOH-methanol liquid after radiation, the improved surface of LDPE is prepared.

KEYWORDS Polyethylene, Surface modification, Blending modification, Contact angle