

γ 辐照及热处理对拉伸高密度 聚乙烯结晶度的影响⁽²⁰⁾

刘占军

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

Joseph Silverman

(Department of Materials and Nuclear Engineering, University of Maryland, USA)

摘要 研究了在真空和空气中 γ 辐照对拉伸高密度聚乙烯(HDPE)结晶度的影响。结果表明:真空中辐照约250kGy吸收剂量,拉伸HDPE的结晶度随吸收剂量的增加而降低,然后吸收剂量的增加对其结晶度基本上无影响;而在空气中辐照至1000kGy的吸收剂量,拉伸HDPE的结晶度基本保持不变。同时还研究了不同温度热处理对未辐照拉伸HDPE的结晶度影响,其结晶度首先随热处理温度的增加而迅速增加,约120℃时达到极大值。而后随热处理温度的进一步增加而迅速下降。由拉伸HDPE中存在大量空隙及结晶缺陷和聚乙烯的辐射化学反应解释了上述实验结果。

关键词 γ 辐照, 高密度聚乙烯, 拉伸, 热处理, 结晶度

机械和热处理、结晶条件及不同气氛中的 γ 辐照对半晶态聚合物的熔融行为有很大的影响。许多人研究了 γ 辐射对聚乙烯熔融热的影响,发现辐射不影响本体HDPE的熔融热^[1,2];在吸收剂量低于1MGy时,聚乙烯单晶的熔融热保持不变,但高吸收剂量时熔融热降低^[1~4];在真空或空气中辐照且吸收剂量低于2.5MGy时,四种HDPE的熔融热不受影响^[5,6]。但对拉伸HDPE的熔融行为及不同气氛下的辐照对其熔融行为的影响的研究报道却很少。Peterlin等^[7]报道拉伸线性PE的熔融热随拉伸比的增加而增加。Blackadder等^[8]研究了退火温度对溶液生长PE单晶聚集体密度(可换算成结晶度)的影响,但其退火时间长达18h。本文研究了真空和空气中 γ 辐照及升降温速度均为10℃/min的快速热处理时温度对拉伸HDPE结晶度的影响。

1 实 验 部 分

1.1 原料

聚乙烯是美国菲利浦化学公司生产的Marlex 6009HDPE颗粒。其数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)、 M_w/M_n 、密度和熔融指数分别为10100、172000、17、0.963g/cm³和0.9g/min。

⁽²⁰⁾ 收稿日期: 初稿, 1996-03-15, 修回 1996-05-17

1.2 缓慢降温结晶的 HDPE 薄片的压制

将 HDPE 颗粒放入铝制模具, 再将该模具放入 2617Carver 型实验压力机。样品温度升至 $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 恒温 5min , 然后加压至 1000 kg/cm^2 , 恒压恒温 5min 。关加热电源后, 在维持压力下约 3.5h , 待样品自然冷却至室温后取出。

1.3 HDPE 样品的拉伸

样品用 Sintech²⁰ 材料试验机拉伸。将 1.1mm 厚的 HDPE 薄片用模具切成宽 12.6mm 的条。用 Instron 控温箱使温度恒定在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将样品固定在样品夹上, 等 10min 样品恒温后进行拉伸。拉伸速度为 5cm/min 。样品的拉伸比为 10 左右。

1.4 辐照

样品辐照用美国马里兰大学的 $9.25 \times 10^{14}\text{ Bq}$ 的 ^{60}Co γ 辐射源。为实现辐照期间样品的次级电子平衡, 把样品夹在两条 2mm 厚的 PE 片中间。对真空辐照样品, 将样品放入玻璃安瓶中, 在 $6.7 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 下抽 24h 后封管。辐照温度控制在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。吸收剂量率为 20 kGy/h , 用硫酸亚铁剂量计测定。

1.5 结晶度的测定及样品的热处理

结晶度的测定(由测得的熔融热计算)及样品的热处理用 Perkin Elmer DSC-7 进行。拉伸 HDPE 样品用适当孔径的打孔器切割, 其大小正好和 DSC 样品铝盘匹配。用 Perkin Elmer AD-2 微电子天平称量样品, 其重量为 $(3 \sim 4) \pm 0.005\text{mg}$ 。样品放入铝盘并加铝盖后, 用 Perkin Elmer 卷边压力机封口。为保证 DSC 测量过程中热传导良好, 压制的样品铝盘的底面要相当平整。用冰水混合物作冷却剂, 用通过干燥柱的高纯氮作清洁气体。测熔融热时, 起始和终止温度及升温速度分别是 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。热处理条件是: 从起始温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度升至指定温度后, 立即以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速度降温至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并立即以上述相同条件测熔融热。取 100% 结晶度 HDPE 的熔融热为 292.6 J/g , 测得样品熔融热为 $\Delta H_f(\text{J/g})$, 由公式: 结晶度 $= (\Delta H_f / 292.6) \times 100\%$ 计算结晶度。

1.6 HDPE 样品密度的测量

用异丙醇和蒸馏水混合液的密度梯度柱法测定拉伸和未拉伸缓慢降温结晶的 HDPE 的密度。实验在美国国家标准和技术研究院进行。

2 结 果 和 讨 论

2.1 拉伸对结晶度的影响

图 1 示出了吸收剂量对真空及空气中辐照拉伸 HDPE 结晶度的影响。由图得知, 真空辐照吸收剂量增至约 250 kGy 时, 拉伸 HDPE 的结晶度由约 75% 降至约 71%, 而后随吸收剂量增加, 其结晶度基本保持不变;

对上述实验结果, 可定性解释如下: 拉伸使原来半透明的缓慢降温结晶的 HDPE 样品变成白色不透明, 其密度和结晶度分别从未拉伸样品的 0.967 g/cm^3 和 79.5% 降至拉伸样品的 0.836 g/cm^3 和 74.9%。这表明: 拉伸 HDPE 样品中存在大量的空隙, 其空隙界面区域的片晶厚度小、变形、结构松散, 并且无定形成分多、存在大量的结晶缺陷。真空中辐照 PE 时, 其主要的辐射化学反应包括: 交联主要在无定形区域和片晶褶皱界面区域^[9]; 反式双键在半晶态

聚合物中均匀分布^[10];

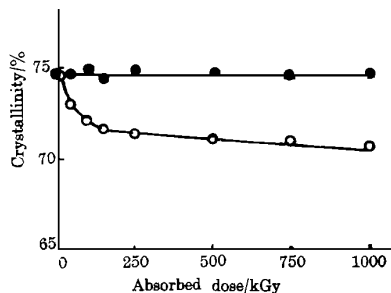


Fig.1 Effect of absorbed dose on crystallinity of drawn HDPE (o) irradiated in vacuum and (•) in air

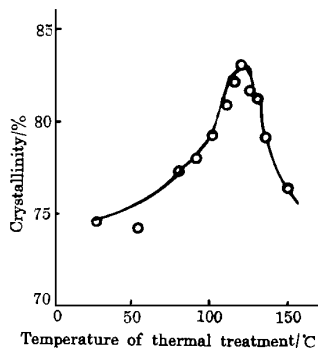


Fig.2 Effect of temperature of thermal treatment on crystallinity of drawn HDPE

聚合物分子链的裂解不在晶区发生,而在链褶皱叠区产生^[11]。在研究辐照对拉伸 HDPE 的熔融行为影响时,应主要考虑交联和反式双键的作用。在拉伸 HDPE 中片晶厚度小、被变形、结构松散并且存在大量结晶缺陷的空隙界面区域,真空辐照时生成的交联键和反式双键所产生的应力会导致部分片晶的破坏,即导致其结晶度的降低。晶区内反式双键的应力虽不能使结构完整紧密的晶格破坏,但在 DSC 测量升温过程中反式双键应力的松弛会释放一定能量,使测得的熔融热降低,从而导致计算的表观结晶度降低。前一种作用比后一种作用重要得多。因空隙的数目及界面区域的大小是有限的,因而拉伸 HDPE 真空辐照所导致的其结晶度的降低也是有限的。所以到一定的吸收剂量(约 250kGy),真空辐照拉伸 HDPE 的结晶度降低约 4%,此后其结晶度基本上不随吸收剂量的增加而改变。

因拉伸 HDPE 样品内部存在大量空隙,辐照前样品内含有大量的空气,辐照过程中也便于空气向其内部扩散,所以在空气中辐照拉伸 HDPE 时,其氧效应要比未拉伸 HDPE 的大得多。所以拉伸 HDPE 在空气中辐照时,在无定形及褶皱链界面区域生成大量过氧化自由基,过氧化自由基的进一步反应可引起高分子链的裂解而生成羰基、羧基和羟基等氧化产物及过氧化交联键,从而导致碳碳交联键的大幅度降低^[12,13];但反式双键的产额不受氧的影响^[12]。在拉伸 HDPE 的空隙及褶皱链界面区的聚合物链的氧化降解而生成的聚合物自由链段,可通过所谓的片晶固态增厚(solid-state-thickening^[14])而部分重结晶到临近的片晶上,从而导致结晶度的一些上升;辐照生成的过氧化物交联键及烷基过氧化氢(ROOH)在 DSC 测量升温过程中的部分裂解会吸收能量,也导致所测得的表观结晶度升高。导致结晶度降低的主要过程有:在空隙界面区域,碳碳交联键、过氧化交联键及反式双键产生的应力会导致空隙界面区部分松散片晶的破坏;而在片晶内部的反式双键的分子链应力,在 DSC 测量升温过程中会释放出一些能量,也导致所测的表观结晶度的下降。上述这些作用对表观结晶度变化的综合影响,可能是空气辐照拉伸 HDPE 的结晶度基本不受吸收剂量影响的原因。

2.2 热处理对结晶度的影响

热处理温度对未辐照拉伸 HDPE 结晶度的影响在图 2 示出。首先, 其结晶度随热处理温度的增加而迅速增加; 到约 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 达极大值; 此后随热处理温度的升高而迅速下降, 但始终高于未经热处理样品的结晶度。热处理导致未辐照拉伸 HDPE 结晶度的增加可能按两种机制进行: 一是所谓的片晶固态增厚, 在热处理升温过程中, 部分链内应力的逐步释放导致一些不稳定的松散、厚度薄、变形的片晶或无定形分子链被拉紧的联结分子拉回到拉伸前的位置, 而在较厚的作为晶种的片晶上迅速结晶而变为较厚的片晶; 二是当热处理温度升到一定值后, 一些不稳定的松散、厚度薄、变形的片晶熔化, 并被拉紧的联结分子(taut tie molecule, TTM)^[15,16]拉回到拉伸前位置上的较厚的作为晶种的片晶上迅速重结晶而变为较厚的片晶; 经上述两种过程, 较薄的、不稳定的片晶逐渐变为较厚的稳定的片晶。热处理温度低时, 不发生熔融, 片晶变厚按第一种机制进行; 随热处理温度的升高, 一些不稳定的片晶熔化, 后一种机制起作用; 随热处理温度的进一步升高, 后一种机制贡献越来越大; 所以总的说来, 后一种机制起决定性作用。热处理温度到达约 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 结晶度增加到极大值; 而后热处理温度进一步增加时, 因温度高, 同时作为晶核的较厚片晶的数目也逐渐减少, 重结晶速度大大降低, 以致熔化的片晶来不及重结晶到较厚的作为晶种的片晶上, 而是在以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温过程中在较低温度下才结晶成较薄的片晶, 所以随热处理温度的进一步升高, 其结晶度的增加量反而减少。升温 and 降温速度都是 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的快速热处理能使未辐照拉伸 HDPE 的结晶度从约 75% 增加到约 83%, 这表明在热处理或 DSC 测量过程中此种材料的重结晶及片晶增厚的过程是很快。未辐照拉伸 HDPE 的片晶重结晶及增厚的速度之所以如此之快, 其主要原因是: 有较厚的片晶作为重结晶的晶核; TTM 把松弛的或熔化的分子链拉回到拉伸前位置上的重结晶核上; 其重结晶在较低的温度下进行。

参 考 文 献

- 1 Gee D R, Melia T P. *Polymer*, 1970, 11:178
- 2 Ahmad S R, Charlesby A. *Int J Radiat Phys Chem*, 1976, 8:585
- 3 Bair H E, Huseby T W, Salovey R. See: Porter R S, Johnson J F Eds, *Analytical Calorimetry*, New York, Plenum, 1968, 1:31
- 4 Takamizawa K, Fukahori Y, Urabe Y. *Makromol Chem*, 1969, 128:236
- 5 Zoepfl F J, Markovic V, Silverman J. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1984, 22:2017
- 6 Zoepfl F J, Markovic V, Silverman J. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1984, 22:2033
- 7 Peterlin A, Meinel G. *J Polym Sci Part B*, 1965, 3:783
- 8 Blackadder D A, Lewell P A. *Polymer*, 1970, 11:659
- 9 Kusumoto N, Yamamoto T, Takayanagi M. *J Polym Sci Part A*, 1971, 9:1173
- 10 Patel G N. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1975, 13:351
- 11 Patel G N, Keller A. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1975, 13:303
- 12 Dole M. See: Dole M. Ed, *Radiation Chemistry of Macromolecules*, New York: Academic, 1973, 1.2: 263~279
- 13 Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, New York, London, Interscience Publishers, 1962, 360 and 423~430
- 14 Bassett D G. *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge, Cambridge University Press, 1980, 136

15 Peterlin A. J Mater Sci, 1971, 6:490

16 Peterlin A. J Polym Sci, 1966, C15:427

EFFECTS OF γ -IRRADIATION AND THERMAL TREATMENT ON CRYSTALLINITY OF DRAWN HDPE

Liu Zhanjun

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Joseph Silverman

(Department of Materials and Nuclear Engineering, University of Maryland, USA)

ABSTRACT The effect of absorbed dose irradiated in vacuum and air on the crystallinity of drawn HDPE was studied. Experimental results show that up to 250kGy of absorbed dose when irradiated in vacuum, the crystallinity of drawn HDPE is decreased from about 75% to about 71%, and then the increase of absorbed dose until 1000kGy has no further effect in lowering the crystallinity; when irradiated in air, an absorbed dose of 1000kGy has no effect on the crystallinity of drawn HDPE. The effect of temperature of thermal treatment on the crystallinity of unirradiated drawn HDPE was also investigated. At first, the crystallinity is increased with the increase of temperature of thermal treatment, at about 120°C, it reaches the maximum value, and then it is rapidly lowered with the further increase of temperature of thermal treatment. Based on the existence of a lot of voids and lattice defects inside the drawn HDPE, the above experimental results were explained.

KEYWORDS γ -irradiation, High density polyethylene, Drawn, Thermal treatment, Crystallinity