

辐射增强 PP/LDPE 共混体系 力学性能的研究

杨慧丽 姚占海 刘长海 徐俊
(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 研究了在多官能团单体—三烯丙基异腈脲酸酯存在下, PP/LDPE 共混物的辐射效应, 并用 SEM、DSC 和动态力学性能对其形态结构和相容性进行了表征。结果表明: 通过添加三烯丙基异腈脲酸酯, 用辐射可以强化 PP/LDPE 共混物的相间结合力, 改善共混物的相容性, 从而提高共混物的力学性能。

关键词 聚丙烯-聚乙烯共混物, 多官能团单体, 辐射, 相容性, 力学性能

聚合物共混是新型高分子材料的一个重要来源。随着共混理论不断完善和共混技术的日益成熟而受到研究者的青睐^[1~4]。聚合物共混物性能与其相结构和相容性密切相关, 常因相容性差, 存在相分离趋势而导致材料性能下降。研究发现^[5], 等规立构聚丙烯与低密度聚乙烯是不相容的共混体系, 为了改善其相容性, 选择在组成共混物的聚合物中溶解度小的多官能团单体作为界面连接剂。在高能射线作用下, 将富集在相界面区域的多官能团单体引发, 参与界面反应, 使不相容的两相聚合物通过化学键结合在一起, 改善了相容性, 增强了力学性能。有关此类工作目前尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯 (PP), PP 1330, 北京燕山石油化工公司, 工业品; 低密度聚乙烯 (LDPE), PE-M-180022, 北京燕山石油化工公司, 工业品; 三烯丙基异腈脲酸酯 (TAIC), 北京科贝尔化工有限公司产品; 抗氧化剂 1010, 工业品。

1.2 制样

将 PP、LDPE、TAIC 按比例于 180℃ 在双辊开炼机上混炼 3~5 min, 然后在 25 吨平板硫化机上压成片, 切成哑铃形样条; 或者直接造粒, 用注射机注成样条。

1.3 辐照

用 PE 薄膜将试样包装后, 在限量空气下用 ⁶⁰Co γ 源辐照。

1.4 性能测试

1.4.1 SEH 试样于液氮温度淬断, 断面喷金后用 JXA-840 扫描电镜观察形态结构。

1.4.2 DSC 在 Perkin-Elmer 7 G 上进行, 用量 10 mg, 升温速度 10℃/min。

1.4.3 动态力学性能测试 用 PheoribronDDV-II- EA 型动态粘弹谱仪, 升温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加载频率 3.5Hz , 测试温度区间为 $-50\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.4 力学性能测试 按 GB1040-79 标准在 Instron-1211 材料试验机上测拉伸性能, 拉伸速度 $10\text{mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 辐照对 PP/LDPE 共混物形态结构的影响

两种聚合物相容性的大小取决于其链段的相互扩散程度, 这种相互扩散的程度决定了两相之间的结合强度。两聚合物相互扩散的深度即界面层的厚度取决于界面张力。界面张力越小, 两相之间润湿和接触越好, 两种链段之间越易扩散, 两相之间结合强度就越大。界面张力与共混两组分溶解度参数之差的平方成正比。一般而言, 当两聚合物溶解度参数之差大于 0.5 或者聚合物与低分子液体的溶解度参数之差大于 1.5, 两物质便不能以任意比例混溶。由文献 [6] 知道 TAIC、PP、LDPE 的溶解参数 (δ) 分别为 22.1、16.6 和 17.8, TAIC 与 PP 或 LDPE 以及 PP 与 LDPE 的溶解度参数差值分别为 5.5、4.3 和 1.2, 大于 1.5 和 0.5。因此, TAIC 与 PP 或 LDPE 以及 PP 与 LDPE 是不相容的。

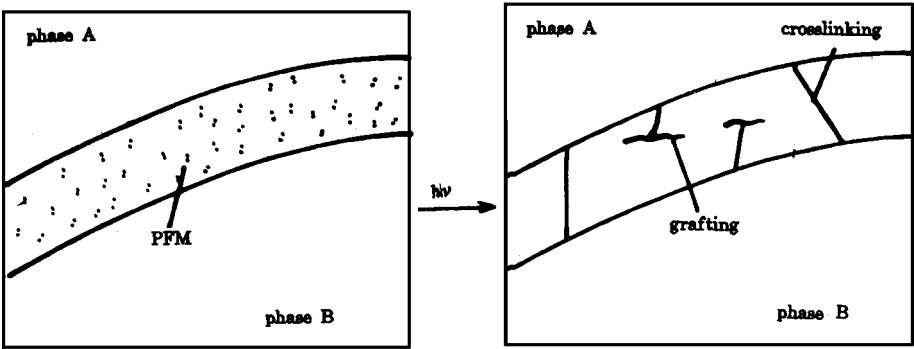


Fig. 1 Schematic diagram of polyfunctional monomer (PFM) crosslinking or grafting between phase A and phase B

从聚合物本体到相界面处存在浓度梯度, 在界面区域, 聚合物浓度最小。TAIC 混入 PP/LDPE 共混体系, 不但有向共混物表面和界面迁移和扩散的倾向, 且在界面区受聚合物的排斥力最小, 因此易在相界面处富集。将此体系引入到高能辐射场中, 分布在相界面处的 TAIC 易被辐射引发参与界面反应, 如图 1 所示。形成的交联键将 PP 与 LDPE 相间作用由原来的单一范德瓦尔斯力演变为化学键和范德瓦尔斯力的共同作用, 形成的接枝物增加了界面表现厚度, 从而使 PP 与 LDPE 的相间粘接得到强化。从图 2 (b) 中可以观察到, 含 TAIC 的 PP/LDPE 共混体系经高能射线作用后, 无洞穴, 界面模糊, PP 相与 LDPE 相溶为一体, 相间粘接较强; 而未加 TAIC 的 PP/LDPE 共混体系, 虽经 50kGy 的 γ 射线辐照, 仍可以观察到清晰的界面, 如图 2 (a)。这表明 PP 相与 LDPE 相的辐射相互影响相当小, 两相间的粘接未得到明显的改善, 应力不能很好地在两相间分散和传递。因此, 多官能团单体的引入是改善不相容共混物相容性的一个重要条件。从图 2 (c) 依然可以看到洞穴和界面结构存在, 但同 (a) 相比, 洞穴数量下降, 界面也较模糊。这主要是 TAIC 在高温下与

PP/LDPE 体系强制混合时，由于热和剪切力的作用，使分布在界面处的少量 TAIC 发生界面反应，PP 与 LDPE 相间粘接被部分强化的结果，但不经辐照，富集在相界面处的绝大部分 TAIC 未能被引发而参与界面反应，PP/LDPE/TAIC 共混体系中的各相间仍处于不相容的状态，因而使受到的负荷在两相间不能很好地传递和分散，相间粘接的改善不如 (b) 明显。对上述结果分析表明，对于不相容的 PP/LDPE 共混体系，即使有多官能团单体的存在，若其不经辐照，使分布在界面的 TAIC 参与界面反应，那么 TAIC 的存在不会对 PP/LDPE 共混物的形态结构产生明显的影响。只有在辐射作用下，使 TAIC 在界面处发生反应，通过化学键使 PP 与 LDPE 连接在一起，从而改善相间粘接。

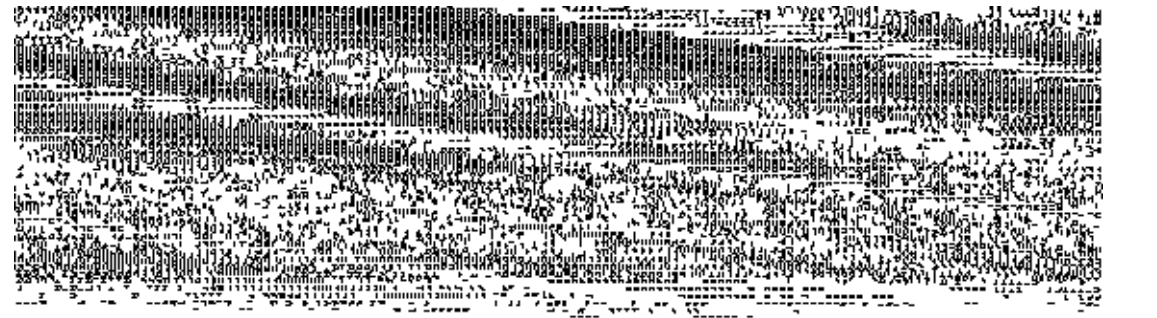


Fig. 2 SEM photography of PP/LDPE blend

- (a) PP/LDPF (80/20) blend, 50kGy (b) PP/LDPE/TAIC (80/20/1) blend, 50 kGy
(c) PP/LDPE/TAIC (80/20/1) blend

2.2 辐照对 PP/LDPE 共混体系相容性的影响

众所周知，聚合物共混物的玻璃化转变温度与两种聚合物组分分子级的混合程度有直接关系。若两种聚合物完全达到分子级的混合，形成均相体系，则只有一个玻璃化温度；若完全没有分子级的混合，形成界面明显的两相结构，那么就有两个玻璃化温度；当构成共混物的两聚合物之间有一定程度的分子级混合时，相互之间有一定程度的扩散，这时仍有两个玻璃化

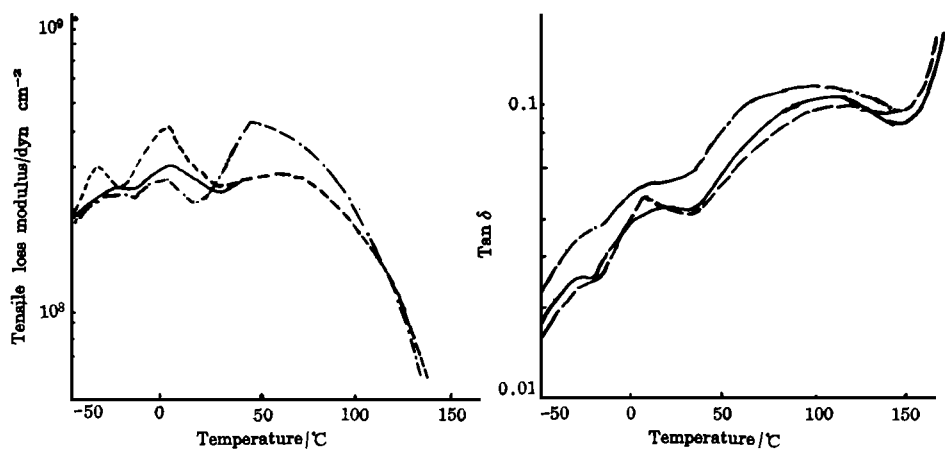


Fig. 3 Relation between tensile loss modulus, $\text{Tan}\delta$ and temperature for PP/LDPE blend
(—) PP/LDPE (80/20) blend (---) PP/LDPE/TAIC (80/20/0.6) blend, 50 kGy
(- · -) PP/LDPE/TAIC (80/20/1) blend, 50 kGy

温度，但相互靠近了，其程度取决于这两聚合物分子级混合的程度，混合程度越大，相互越靠近，如图 3 所示。PP/LDPE/TAIC 体系出现的两个玻璃化转变较 PP/LDPE 的要近，且 TAIC 用量为 1Phr 时的共混体系的两个玻璃化转变要较 TAIC 为 0.6Phr 的更为靠近。这表明，辐射引发 TAIC 参与的界面反应，使 PP 与 LDPE 的相互扩散程度变大，分子级混合程度增加，相间粘接增强，相容性得到改善。

DSC 谱图也证实了上述结论，如图 4 所示。图中 A、B 两体系的 PP 熔融峰位较 C 体系中的低。一般认为在 50kGy 以下，对结晶的辐射损伤可以忽略。在这样的体系中，晶区与非晶区的交互区域 (interface) 以及 PP 与 LDPE 的相界面 (interphase) 为中介相。辐射作用下，富集在中介相的 TAIC 被引发与 PP、LDPE 相发生交联或接枝反应，使界面层表观厚度增加，非晶区扩大，从而影响了晶区内的链段运动，使 PP 的熔点下降。说明在辐射作用下，TAIC 引发的界面反应可以增加界面厚度，使 PP/LDPE 体系的相容性提高。

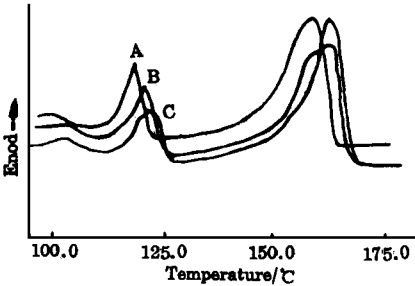


Fig. 4 DSC curve of PP/LDPE blend
(A) 0.6phr TAIC, 50 kGy (B) 1 phr TAIC, 50kGy (C) no TAIC, 0kGy

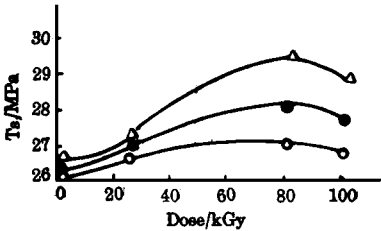


Fig. 5 Relation between tensile strength and radiation dose of PP/LDPE blend
($\triangle$) PP/LDPE/TAIC (80/20/1)
($\bullet$) PP/LDPE/TAIC (80/20/0.6)
($\circ$) PP/LDPE (80/20)

2.3 辐射敏化界面反应对 PP/LDPE 体系力学性能的影响

图 5 和图 6 是 PP/LDPE 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率与吸收剂量的关系。从图中可明显地看出，含有 TAIC 的 PP/LDPE 的拉伸强度及断裂伸长率较未含 TAIC 的 PP/LDPE

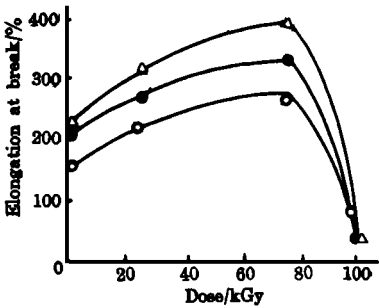


Fig. 6 Relation between elongation and radiation dose of PP/LDPE blend
($\triangle$) PP/LDPE/TAIC (80/20/1)
($\bullet$) PP/LDPE/TAIC (80/20/0.6)
($\circ$) PP/LDPE (80/20)

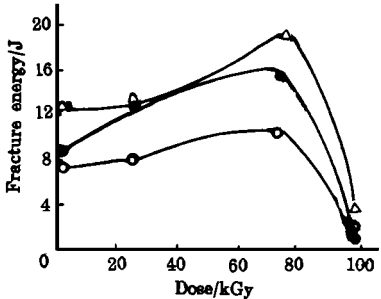


Fig. 7 Relation between fracture energy and dose of PP/LDPE blend
($\triangle$) 1phr TAIC ($\bullet$) 0.6 phr TAIC ($\circ$) no TAIC

体系高, 体系的拉伸强度和断裂伸长率随 TAIC 的增加而提高。这一结果和前面对共混物形态结构的分析结果及共混体系的相容性得到改善是完全一致的。表明含多官能团单体的共混体系经辐射引发的界面反应, 使不相容的两相聚合物通过多官能团单体连接在一起, 而且生成的接枝物增加了界面层表观厚度, 使相间粘接强度得以提高, 相容性得到改善, 从而使共混体系受到的负荷能够很好地分散和传递, 提高了共混材料的性能。另外, 混入 TAIC 的体系其拉伸强度高, 断裂伸长率大, 表明得到的材料是既强又韧的材料。图 7 是共混材料的破裂能与吸收剂量的关系。剂量增加, 材料的破裂能也增加。含 TAIC 的共混材料的破裂能比未含 TAIC 的破裂能大, 说明在不相容的聚合物共混物中混入多官能团单体经辐照后, 材料的韧性和抗冲击性能得到了改善。当剂量超过 75kGy 后, 体系的拉伸强度和断裂伸长率以及破裂能均呈下降趋势, 这可能是由于吸收剂量的增加, 导致组成共混物的聚合物本体发生裂解的缘故。

3 结 论

SEM、DSC 和动态粘弹谱分析结果表明, 多官能团单体—TAIC 主要分布在 PP/LDPE 共混物的相界面。由辐射引发的 TAIC 参与的界面反应, 增强了不相容共混体系的相间粘接, 提高了共混物的相容性, 改善了共混物的力学性能。因此认为辐射增强界面反应的方法对于应用辐射方法制备聚合物合金, 扩大聚合物的辐射加工范围, 可能具有意义。

参 考 文 献

- 1 Yanmaguchi K *et al.* J Polym Sci, 1975, 19: 1959
- 2 Livingier A J, Williams M L. J Appl Polym Sci, 1980, 25: 1703
- 3 Robson P *et al.* J Appl Polym Sci, 1981, 26: 3515
- 4 Ho O J, Salovey R. Polym Eng Sci, 1981, 21: 839
- 5 Koningsveld R *et al.* Proc Roy Soc. London: A, 1970, 319: 331
- 6 刘长海. 中国科学院长春应用化学研究所硕士学位论文, 长春: 1994

PHYSICAL PROPERTIES OF PP/LDPE BLEND ENHANCED BY RADIATION

Yang Huili Yao Zhanghai Liu Changhai Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

ABSTRACT The radiation effect of PP/LDPE blend was investigated in the presence of polyfunctional monomer, triallyl isocyanurate (TAIC). Morphology structure and compatibility of the blend were characterized by SEM, DSC and dynamic mechanical properties. The results showed that the interphase adhesion was enhanced, the phase compatibility was improved and the mechanical properties of the blend was raised.

KEYWORDS Polypropylene-polyethylene blend, Polyfunctional monomer, Radiation, Compatibility, Mechanical properties