

聚丙烯/聚乙烯共混物的辐射凝胶生成动力学研究*

蒋淮渭 李希明 林铭章

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥, 邮政编码: 230026)

西本清一

(日本京都大学工学部, 日本京都, 邮政编码: 606)

摘 要

本文研究辐照 PP/HDPE 共混物的溶胶生成分数 s 与辐照剂量 R 的关系, 结果表明适用于某些纯聚合物辐射交联规律的 Charlesby-Pinner 关系式和陈-刘-唐关系式皆不适用于 PP/HDPE 共混体系。张万喜等人曾研究过许多纯聚合物的辐射交联, 提出裂解度正比于 R^β 的假定, β 是与高分子结构相关的参数, 这个假定可与大多数聚合物的辐射交联实验数据符合。同样的假定被应用于本文的共混体系, 不同的是根据共混物结构特点对 R^β 项进行了必要的修正, 即共混物的 $R^\beta = \sum f_i R_i^{\beta_i}$, 其中 f_i , β_i 分别为共混物第 i 组分的重量分数及 β 值。用修正后的 R^β 处理辐照 PP/HDPE 共混物的实验数据, $R(s + \sqrt{s}) \sim R^\beta$ 有很好的线性关系。

关键词 聚丙烯、聚乙烯、共混物、辐射交联、溶胶分数

近年来共混高分子 (Polymer blend) 异军突起, 已成为高分子材料科学中的一个重要分支。由于两种或两种以上高聚物的化学或物理共混可以获得从分子水平混合的共混物到各种粒径 (100 Å—数 μm) 相分离的共混物。因此可以得到各种高次构造的新型材料。共混高分子可以兼获性能迥异的两种或两种以上高分子的特性, 甚至可以获得共混前各高分子所不具备的崭新的功能, 因此发展很快成为众所瞩目的重要领域。实际应用的高分子材料中共混高分子所占比例很大, 品目繁多并有日见增多之势, 仅辐射加工电线电缆行业而言, 绝缘包覆用高分子材料也已从单成分体系发展为多成分高分子体系的辐射交联, 以提高制品的综合性能。因此高分子多成分体系 (共混高分子) 在辐射场中的物理化学变化不仅具有理论研究的价值, 同时也是辐射加工领域中众所关注的重要课题。

自发现高聚物的辐射交联反应^[1]以来, 已有大量的文献报道各种聚合物在高能射线作用下产生的化学变化, 并已有若干专著问世^[2,3]对各种聚合物的辐射效应给出了较为详尽的讨论。近年来有不少研究证实高聚物的高次构造, 例如结晶状态, 分子柔顺性等明显影响聚合物的辐射交联和裂解^[4,5]。据此, 张万喜等人研究了各种高聚物辐照溶胶生成与辐照剂量的关系, 在 Charlesby-Pinner 关系式^[6]和陈-刘-唐半经验关系式的基础上提出了

* 1990年7月17日收到。

一个更具普遍意义的溶胶分数~剂量关系式^[4], 描述了聚合物的链柔顺性与聚合物辐射交联和裂解的关系, 理论和实验数据符合得很好。然而, 迄今研究仅限于单成分高聚物体系, 对于高分子多成分体系的报道甚少。本文研究聚丙烯/聚乙烯共混物的辐射交联规律, 将张万喜等人提出的溶胶分数~剂量关系式运用于共混高分子体系, 并根据这种机械共混物相结构的特点提出了修正方法, 按修正的关系式处理实验数据, 得到了较为满意的结果。

实 验 部 分

1. 样品制备

将聚丙烯 (PP) 粒料和高密度聚乙烯 (HDPE) 粒料在开放式双辊混炼机上机械共混, 辊温 180℃, 混匀下片后切粒挤塑, 制成厚 0.5mm 的试样带。聚丙烯由北京燕山石化出品, $MI = 0.8 \sim 1.4$; 高密度聚乙烯是辽阳石化生产, $MI = 1.3 \sim 2.0$ 。

2. 辐照

试片放在 3 万居里的钴-60 辐射场中限量空气辐照, 辐射剂量率为 4.21Mrad/h。

3. 溶胶分数测定

把辐照后的试片剪成碎片, 称取约 0.1g, 放入改进的抽提器中, 加入少许稳定剂, 用二甲苯抽取 36 小时^[5], 取出用无水乙醇浸泡 12 小时后在真空烘箱中干燥恒重。溶胶分数按下式计算: $s = (W_0 - W_1)/W_0$, 式中 s 为溶胶分数, W_0 、 W_1 分别为抽提前后样品重量。

4. 玻璃化转变温度 T_g 的测定

用 Rheograph Solid 650 粘弹谱仪测定, 载荷 150g, 升温速率 4℃/min, 频率 10Hz。

结 果 和 讨 论

当高能辐射作用于物质时, 会产生诸如自由基、离子和激发态等活性粒子。这些活性粒子导致了物质的化学变化。Dole 在研究高聚物的辐射效应时首先发现了辐射交联反应^[6], 后来 Charlesby 应用概率方法处理无规辐射交联, 与 Pinner 合作提出了著名的 Charlesby-Pinner 关系式^[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 是裂解度, q_0 为交联度, u_1 为起始数均聚合度, R 是辐照剂量 (Mrad)。按此式, $s + \sqrt{s}$ 对 $1/R$ 作图应得一直线, 因而可从辐照聚合物的溶胶分数获得关于交联和裂解的定量知识。然而, 随后许多研究表明 Charlesby-Pinner 关系式只适用于某些辐射交联型高聚物, 如聚苯乙烯、聚乙烯醇等。对典型的辐射交联聚合物——聚乙烯, 理论与实验出现了明显的偏离。正如本实验对辐照 HDPE 和辐照 PP 测定的结果所表明的那样 (图 1), $(s + \sqrt{s})$ 对 $1/R$ 作图出现非线性关系。这一事实早已被许多研究者注意并力图作出合理的修正。Charlesby-Pinner 关系式是建立在假定交联度、裂解度分别与辐照剂量成正比的前提下。陈欣方等人根据辐照聚乙烯的溶胶分数, 溶

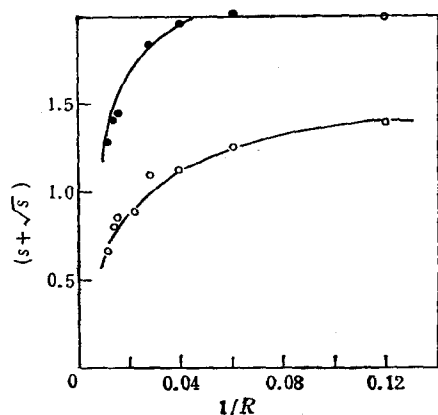


Fig. 1 Relation between $(s + \sqrt{s})$ and $1/R$ of pure PP (●) and HDPE (○)

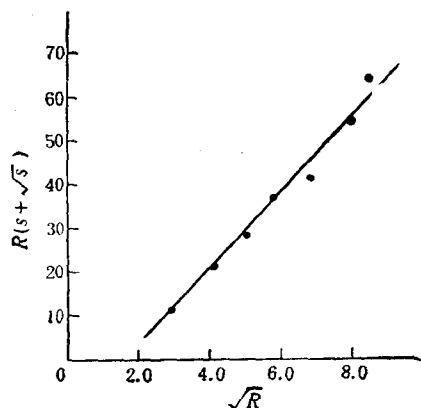


Fig. 2 Relation between $R(s + \sqrt{s})$ and $\sqrt{R}$ of pure HDPE

胶平均分子量,溶胀和弹模的测定,对聚乙烯的辐射交联作了详细讨论,提出在一定测量范围内,交联度与辐照剂量成正比,裂解度与剂量的平方根成正比,建立了一个新的半经验关系式(陈-刘-唐关系式)

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

式中 α_0 为一常数,其余符号同(1)式。(2)式在一定剂量范围内和实验相符合。本实验中辐照纯 HDPE 的实验结果用 $R(s + \sqrt{s})$ 对 $\sqrt{R}$ 作图得到较好的线性关系(图2)。但是,无论是 Charlesby-Pinner 关系式还是陈-刘-唐关系式皆不适用于 PP/HDPE 共混物, $(s + \sqrt{s}) \sim 1/R$ 或 $R(s + \sqrt{s}) \sim \sqrt{R}$ 关系曲线如图3、图4所示是明显的曲线关系。这说明适用于纯高聚物的(1)式和(2)式难以借用来处理共混高分子的辐射交联

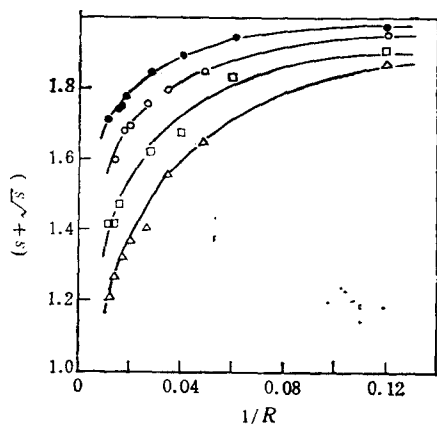


Fig. 3 Relation between $(s + \sqrt{s})$ and $1/R$ of PP/HDPE blends

(●) 80/20 (○) 70/30
(□) 50/50 (Δ) 30/70

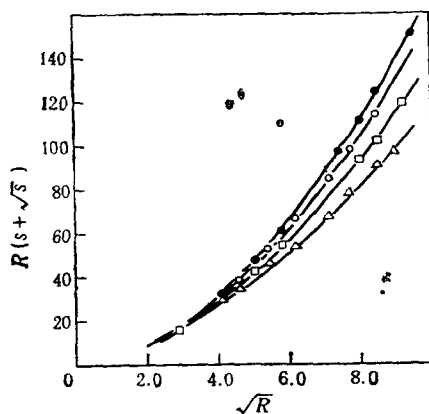


Fig. 4 Relation between $R(s + \sqrt{s})$ and $\sqrt{R}$ of PP/HDPE blends

(●) 80/20 (○) 70/30
(□) 50/50 (Δ) 30/70

问题。

共混高分子一般由两种或两种以上的高聚物共混而成, 是一种热力学不稳定而动力学相对稳定的“宏观均一, 微相分离”的多相多成分体系。例如, PP/HDPE 共混物是两种半晶聚合物的共混, 共混物中存在着 PP 晶区, HDPE 晶区, 以及连结这些晶区的 tie 链互相缠结形成的非晶区, 在各相界面存在着相互作用。图 5 是实测到的纯 PP, 纯 HDPE, PP/HDPE 共混物凝胶~剂量曲线。如果共混物的辐射效应仅仅是两种成分辐射效应的简单加合, 那么共混物在某辐照剂量时的凝胶生成量 g 可从 PP、PE 的重量分数 f_{PP} 、 f_{PE} 及 PP、PE 在该辐照剂量的凝胶量 g_{PP} 、 g_{PE} 推算: $g = f_{PP}g_{PP} + f_{PE} \cdot g_{PE}$, 用图 5 中的虚线表示, 与实测到的 PP/HDPE 共混物的凝胶量相比明显偏高。表明共混物的形态结构明显影响共混物的辐照效应。

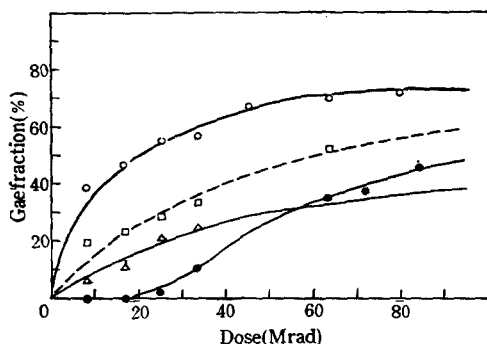


Fig. 5 Effect of absorbed dosage on the gel formation of PP/HDPE blends

(●) Pure PP (○) Pure HDPE
(△) PP/HDPE (50/50) (□) Calculate value

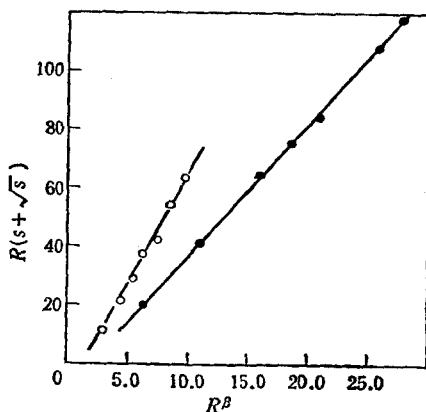


Fig. 6 Relation between $R(s + \sqrt{s})$ and R^β of pure PP (●) and HDPE (○)

张万喜等人^[8]仔细研究了许多高聚物的辐射效应, 注意到高聚物结构形态对辐射交联和裂解的影响, 提出了一个更具普遍意义的假定, 即假定裂解度与 R^β 成正比, 从而导出了下列关系式:

$$R(s + \sqrt{s}) = \frac{1}{q_0 M_1} + \frac{\alpha_0}{q_0} R^\beta \quad (3)$$

式中 β 是一个与高聚物结构有关的参数, 其余符号同前。当 $\beta = 1$ 时, (3) 式就是 Charlesby-Pinner 关系式; 当 $\beta = 0.5$ 时, (3) 式变成陈-刘-唐关系式。既然 β 是一个与高聚物结构相关的参数, 那么 β 一定和高聚物链的柔顺性有某种关系, 而玻璃化转变温度 T_g 正是反映高聚物链的柔性。经过仔细研究张万喜等人发现了 β 与 T_g (K) 有如下的关系:

$$\beta = 0.206 + 0.002T_g \quad (4)$$

根据 (4) 式从聚合物的 T_g 可以计算出 β 值。将此 β 值代入 (3) 式, 结果对于十多种聚合物的理论和实验符合得较好。因此 (3) 式是一个具有普遍意义的关系式。本实验用粘弹谱仪测出 $T_{g,PP} = 293K$, $T_{g,HDPE} = 156K$, 代入 (4) 式求出: $\beta_{PP} = 0.79$, $\beta_{HDPE} = 0.52$ 。分别将 $R(s + \sqrt{s}) \sim R^\beta$ 作图, 得图 6。可见对纯 PP, 纯 HDPE, 在一定剂量范围内与 (3) 式符合得很好, $R(s + \sqrt{s}) \sim R^\beta$ 有很好的线性关系。由于 HDPE 的

β 值近似于 0.5, 所以实际上正如前所指出的, 纯 HDPE 也符合陈-刘-唐关系式。

如果(3)式的基本假定也适用于高分子共混体系, 那么假定 s, q_0 分别为共混物总的溶胶分数和总交联度, u_i 为各组分起始数均聚合度的平均值, β 为与共混物形态结构相关的指数, 即 β 仍是一个与高聚物 T_g 相关的量。由于共混物具有多相多成分的特点, 一般按其组分有两个或两个以上的 T_g , 因此必须对(3)式的 R^β 项作必要的修正。修正方法有二, 其一是对 R^β 项进行加权: 共混物的 $R^\beta = \sum f_i R^{\beta_i}$, 其中 f_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:

$$R^\beta = \sum f_i R^{\beta_i} = f_{PP} R^{0.79} + f_{HDPE} R^{0.52} \tag{5}$$

将实验测得的 PP/HDPE 共混物的溶胶分数 s , 以 $R(s + \sqrt{s}) \sim (f_{PP} R^{0.79} + f_{HDPE} R^{0.52})$ 作图得图 7, 可见 $R(s + \sqrt{s}) \sim R^\beta$ 有很好的线性关系。第二种修正方法是只对 β 项加权, 共混物的

$$\beta = \sum f_i \beta_i = 0.79 f_{PP} + 0.52 f_{HDPE} \tag{6}$$

将两种方法处理数据的线性相关系数列于表 1。从表中可见两种修正方法都能与实验较好地符合, 第一种方法与实验数据符合得更好。由共混物的损耗角正切的温度谱(图 8)

Table 1 Comparison of correlation coefficient (CR) of PP/HDPE blends

Methods \ CR	PP/HDPE			
	80/20	70/30	50/50	30/70
Treated by equation 5)	0.9992	0.9996	0.9995	0.9993
Treated by equation 6)	0.9988	0.9993	0.9986	0.9984

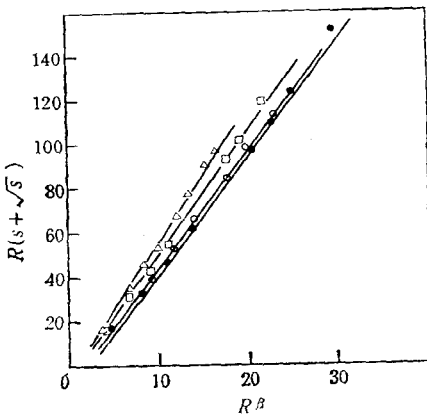


Fig. 7 Relation between $R(s + \sqrt{s})$ and R^β of PP/HDPE blends
(●) 80/20 (○) 70/30
(□) 50/50 (△) 30/70

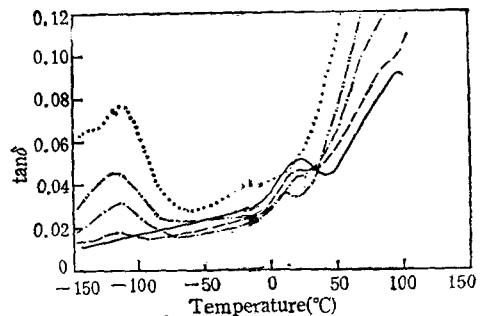


Fig. 8 Variation of loss tangent ($\tan \delta$) with temperature for PP/HDPE blends at various HDPE contents (frequency = 10Hz; temperature rate = 4°C/min)
(—) 100/0 (---) 80/20 (-·-·-) 50/50
(- - - - -) 30/70 (.....) 0/100

可见, PP/HDPE 共混体系有两个分离的 T_g , 随 HDPE 的混入对应于 PP 的 T_g 往低温方向移动, 相反对应于 HDPE 的 T_g 向高温方向迁移, 例如 HDPE 70% 时 $T_{g,PP}$ 大约向低温方向迁移了 4°C, 说明二组分的分子链运动存在互相牵制作用, 在无定形区界面

处可能有分子链段的相互渗透。这可能是导致共混物凝胶生成出现负偏差的原因。由于 T_g 的迁移最大不超过 4°C , 由(4)式可知对 β 值的影响约为 $1\sim 2\%$, 故在共混物的数据处理中不论 PP/HDPE 组分比如何, 皆采用纯 PP 的 T_g 值和纯 HDPE 的 T_g 值。对于那些相溶性较好的共混物, 其组分对应的 T_g 可能与纯聚合物相比有较大的迁移, 数据处理时应改用实测的 T_g 值。

按上述方法修正后的关系式(3)不仅适用于 PP/HDPE 共混体系, 也被用于讨论 PP/EPDM 共混物和其它一些聚烯烃共混物的辐射交联, 同样得到了令人满意的结果, 作者将陆续报告。

参 考 文 献

- [1] Dole M., Report of Symposium IV. Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry (Army Chemical Center, Maryland), 1950, 120.
- [2] Chapiro A., Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Wiley, New York, 1962, 339.
- [3] Dole M., Advance in Radiation Chemistry, Burton M. and Magee J. L., Eds., Wiley, New York, 1974, 4.
- [4] Keller A., Developments in Crystalline Polymers-I (Edited by Bassett), Applied Science Publishers, London, 1962.
- [5] Boyer R. F., *Rubber Chem. Technol.*, 1963, 36, 1303.
- [6] Charlesby A. and Pinner S. H., *Proc. Roy. Soc.* 1959, A249, 367.
- [7] 陈欣方、刘克静、唐敖庆, 吉林大学自然科学学报, 1977, 4, 39.
- [8] Zhang W. X., He T. B., Sun J. Z. and Qian B. G., *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, 33(6), 581.
- [9] 陆相娣、包华影、吕蕊序、贾海顺、陈文琇, 北京师范大学学报(自然科学版), 1982, 4, 57.

A STUDY ON KINETICS OF GEL FORMATION OF POLYPROPYLENE/POLYETHYLENE BLENDS BY GAMMA RADIATION

JIANG Huaiwei, LI Ximing, LIN Mingzhang

(University of Science and Technology of China, Hefei, Post code: 230026)

NISHIMOTO Seiichi

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Japan)

ABSTRACT

In the present work, the relationship between sol fraction (s) and radiation dose (R) in radiation crosslinking of PP/HDPE blends was studied. The results indicate that both Charlesby-Pinner expression and Chen-Liu-Tang expression, which were well applicable with radiation crosslinking of some polymers, do not well fit to the case of PP/HDPE blends.

According to Zhang's assumption, which deals with relationship between structure and radiation crosslinking of pure polymers and applies to most cases, fracture density of polymer is proportional to R^β , where β is a parameter depending on the structure of a polymer. In this paper, we extended their assumption to polymer blends, but the R^β value of blends were modified by equation $R^\beta = \sum f_i R^{\beta_i}$, where f_i and β_i are weight fraction and β value of i component in blend, respectively. Using the modified R^β , good linear relation between $R(s + \sqrt{s})$ and R^β of PP/HDPE blends was obtained.

Key words Polypropylene, Polyethylene, Polymer blend, Radiation crosslinking, Sol fraction