

γ-辐射对聚丙烯及聚丙烯/聚乙烯 共混物结晶熔融行为的影响*

蒋淮涓 李希明

(中国科学技术大学管理学院, 北京, 邮政编码: 101408)

林铭章 刘晚生 陈文明

(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, 京都, 邮政编码: 606)

近年人们对于聚丙烯(PP)辐射效应的研究与日俱增, 主要目的在于寻求增强 PP 辐射稳定性的有效途径. 迄今为止文献报道的方法有: 添加小分子游动剂(mobilizing additives)^[1,2]、抗氧化剂^[3]、多官能团单体^[4]等. 笔者曾研究过不同晶型和含少量聚乙烯(PE)链段的 PP 的辐射效应, 发现形态结构(包括晶型、结晶度、晶粒大小等)对于 PP 的耐辐射性至关重要^[5]. 研究还表明, 通过与某些弹性体或塑料共混, 改变 PP 的形态结构, 不仅能提高 PP 材料的抗冲击性, 还能显著地提高其辐射稳定性. 本文主要研究辐射对 PP, HDPE 及 PP/HDPE 共混物结晶熔融行为的影响, 以及随共混物组分改变, 共混物中 PP 和 HDPE 结晶熔融行为发生的变化.

用偏光显微镜观察 PP 及组成为 90/10、80/20、50/50 的 PP/HDPE 机械共混物的照片, 如图 1 所示. 样品均为从 230°C 熔融态在室温下缓冷所得. 从图 1a 可看出: 纯 PP 由于链结构比较规整易形成大球晶(100μm 左右), 球晶结构规整, 消光明显, 球晶间界面清晰. 混入 10% HDPE 后 PP 球晶规整性被破坏, 球晶界面变模糊, HDPE 含量为 20% 时 PP 球晶界面已相当模糊, 破碎的 PP 球晶四周嵌入了许多 HDPE 小球晶. 当 HDPE 含量增至 50% 时, 已几乎看不到 PP 完整的球晶, 只有 PP 球晶破碎后留下的一些晶体碎片. 这证明混入 HDPE 对 PP 结晶形态产生很大影响.

Tab. 1 Melting points of PP and HDPE in the blends

PP/HDPE	100/0	90/10	80/20	50/50	0/100
$T_{m,PP}$	168.8	168.7	167.8	167.7	/
$T_{m,PE}$	/	129.9	129.5	130.6	131.4

为进一步研究上述现象, 用示差扫描量热计(DSC)测定两项热力学参数: 高聚物的熔点(T_m)及结晶熔融焓(ΔH). 熔点反映高聚物晶区的尺寸及规整性, 而熔融热焓则与高聚物晶区数量-结晶度密切相关. 表 1 是共混物中 PP、HDPE 的熔点随 HDPE 组分含量的

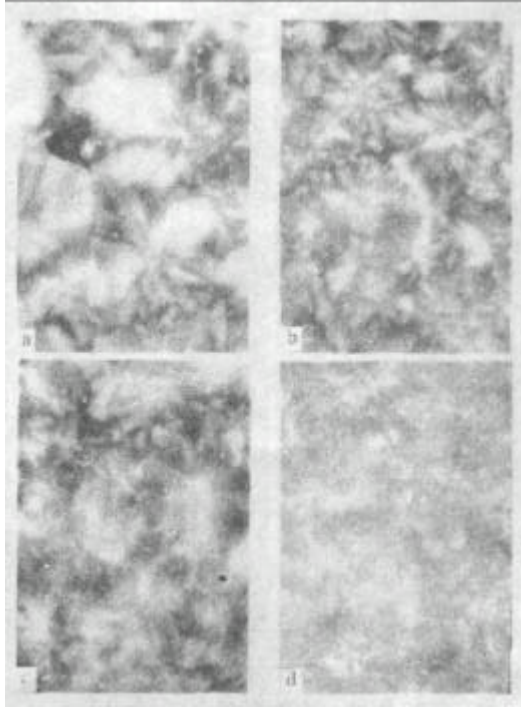


Fig. 1 PLM micrographs of PP/HDPE blends cooled slowly in press
(a) 100/0; (b) 90/10; (c) 80/20; (d) 50/50

变化关系. 随着 HDPE 含量增加, PP 的熔点呈下降趋势; 同样 HDPE 的熔点也随 PP 含量的增加而下降. 共混物中一组分的熔点随着另一组分含量的增加而下降, 这种现象可用以下两种原因解释, 其一, 根据 Flory-Huggins 的解释^[8], 共混物中一种组分对于另一组分相当于“稀释剂”, 使另一组分的化学位降低, 从而导致熔点下降. 其二, 笔者认为对于 PP/HDPE 共混体系, 由于 PP 和 HDPE 的结晶速率不同产生热扰动, 致使晶区产生晶格缺陷, 导致熔点下降. 图2是 DSC 曲线($\frac{dH}{dT} \sim T$)对时间求导所得的曲线($\frac{dH}{dt}/dT \sim T$), 它能够反映更精细的转变. 从图2可见, 纯 PP 的转变比较简单, 混入 HDPE 后, 在温度稍低处出现了一个小峰, 此峰随着 HDPE 含量的增加而变大, 并往低温方向移动. 这暗示着存在新的规整性(有序度)较差的 PP 晶区, 由于这类晶区的存在使 PP 熔点下降.

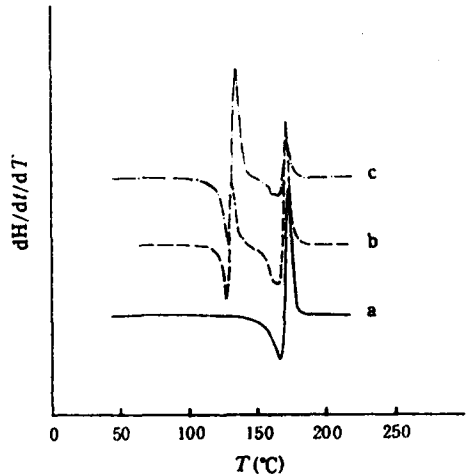


Fig. 2 DSC curves of (a) pure PP, (b) PP/HDPE(80/20), (c) PP/HDPE(50/50)

笔者进一步研究了混入 HDPE 对 PP 辐照效应的影响. 将 PP 及 HDPE/PP 共混物在限量空气中用 γ 射线辐照, 在不同辐照剂量下纯 PP 及组分为 50/50 的共混物的 DSC 曲线绘于图3. 从图可见, 不管是纯 PP 还是共混物中的 PP 组分其结晶熔融峰均随辐照剂

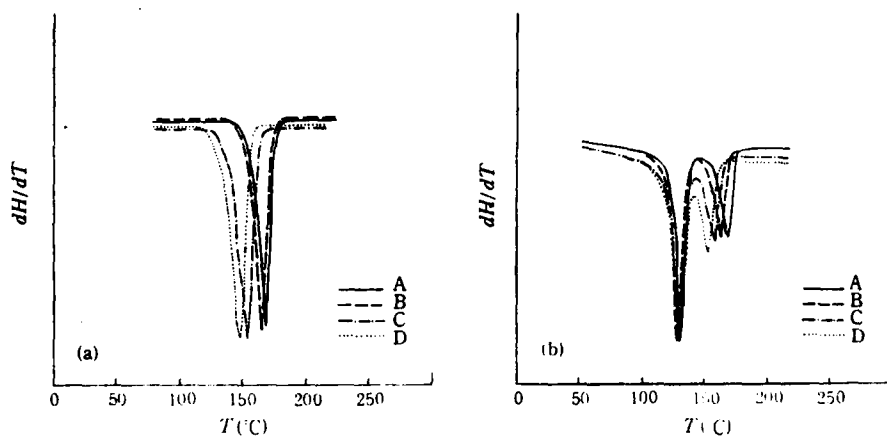


Fig. 3 DSC curves of (a) pure PP, (b) PP/HDPE(50/50)

(A) 0Mrad; (B) 16.8Mrad; (C) 42Mrad; (D) 67.2Mrad

量的增大而向低温方向移动,即 PP 的熔点(T_m)随着辐照剂量的增大而下降.与这些 DSC 结果相对应的 PP 组分熔点随辐照剂量变化的曲线分别绘于图4.纯 PP 的熔点下降速度最快,辐照剂量为 71.4Mrad 时,其熔点下降约 20°C,混入 10% HDPE 后共混物中 PP 组分的熔点下降速度变慢,辐照剂量为 71.4Mrad 时,只下降 15°C. HDPE 含量越大,PP 组分的熔点随辐照剂量增大而下降的速度越快,但均比纯 PP 为慢.关于 PP 辐照后熔点下降现象,有报道^[9]认为主要是由于自由基生成使 PP 的晶体产生晶格缺陷,交联和降解使微晶尺寸变小以及辐射降解生成低分子产物等原因所致.笔者研究了辐照后 PP 及共混物结晶度的变化情况,对此问题作了进一步探讨.

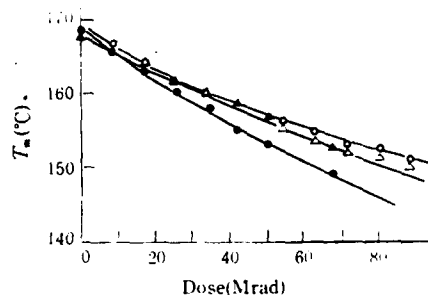


Fig. 4 Effect of radiation dose on the melting points of PP in PP/HDPE blends

(●) 100/0; (○) 90/10;
(△) 80/20; (▲) 50/50

图5、图6分别是纯组分及共混物中 PP 和 HDPE 组分的结晶度随辐照剂量的变化关系.结晶度为折算结晶度($X_{c,i}$).由式 $X_{c,i} = \frac{\Delta H_{f,i}}{W_i \Delta H_{f,i}^0}$ 计算而得, W_i 是共混物中第 i 组分的重量百分比, $\Delta H_{f,i}$ 是共混物中第 i 组分的结晶熔融焓, $\Delta H_{f,i}^0$ 是第 i 组分结晶度为 100% 时的熔融焓,本实验取: $\Delta H_{f,PP}^0 = 209 \text{ J/g}^{[6]}$, $\Delta H_{f,HDPE}^0 = 218.6 \text{ J/g}^{[7]}$.图5表明纯 PP 的结晶度随辐照剂量的增大变化不大,而在共混物中 PP 组分的结晶度随辐照剂量的增大而下降,并且随 HDPE 组分含量增大其下降速度变快.图6则表明,纯 HDPE 的结晶度随辐照剂量增大而升高,而共混物中 HDPE 组分的结晶度也随着辐照剂量的增大而下降.关于 PE 结晶度在一定剂量范围内($<300\text{Mrad}$)随辐照剂量升高的现象,最近已有一些作者报道过^[10-12],认为这是由于 γ 射线作用下高分子链重结晶引起的.笔者认为,PP 辐照后结晶度几乎不变也同样与高分子链重结晶有关.

图7是纯 PP 在不同辐照剂量下样品的 DSC 曲线(对时间求导).从图中可以看出,辐

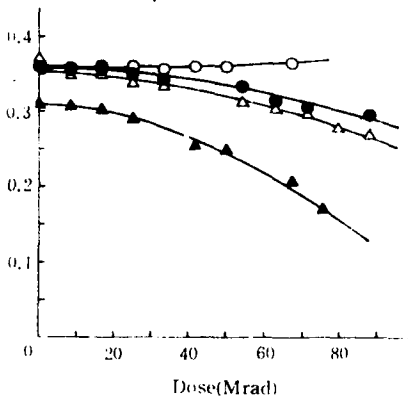


Fig. 5 Effect of radiation dose on the fractional crystallinity of PP in PP/HDPE

blends

(○) 100/0; (●) 90/10;
(△) 80/20; (▲) 50/50

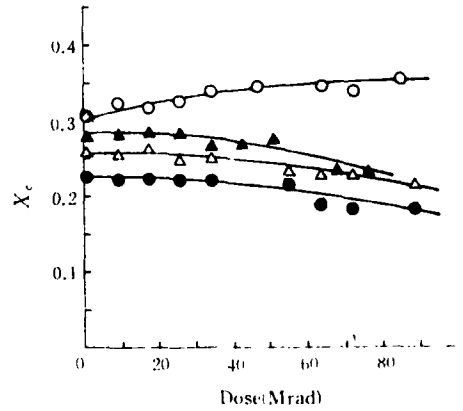


Fig. 6 Effect of radiation dose on the fractional crystallinity of HDPE in PP/HDPE

blends

(○) 0/100; (●) 90/10;
(△) 80/20; (▲) 50/50

照前只有一个结晶熔融峰(以下称主峰),辐照一定剂量后在主峰的左侧(低温方向)出现了一个小峰,而且这个小峰随辐照剂量增大而变大,量后与向左移动的主峰重叠在一起。小峰的出现表明,由于辐照出现了新的晶体结构不完善的晶区。这可能是因为片晶间的 tie 链分子在射线作用下产生断裂,这些断裂的 tie 链分子经过热运动会回缩到晶区表面成为晶区的一部分。这样形成的晶区比从熔融态结晶形成的晶区规整性差,所以它的熔融峰出现在温度较低处。随着辐照剂量增大,由此形成的晶区增多,其熔融峰也就随之增大。片晶间 tie 链分子在射线作用下发生的重晶现象按理会导致 PP 结晶度增大,但射线作用下 PP 晶区同时发生主链断裂,产生晶格缺陷;剂量越大,晶格缺陷就越多,导致结晶度下降。上述两种过程互相制约就出现 PP 结晶度随辐照剂量变化不大的现象。

对于 PP/HDPE 共混物,如上所述,PP 和 HDPE 都会因另一组分的存在产生一些不完善的晶区和晶格缺陷,而这些区域正是射线攻击的薄弱环节。尽管射线作用后也会发生上述重结晶现象,但是不完善的晶区更易受到破坏,本来这些晶区对结晶度是有贡献的,经射线作用后可能不复存在,变为无定形区,导致共混物中 PP、HDPE 组分的结晶度随辐照剂量增大而呈下降趋势。随 HDPE 含量增加 PP 不完善的晶区增多,在射线作用下,随照射剂量增大,PP 组分的结晶度下降速度也就越快。

有关 PP 共混物的辐射效应及其影响因素,笔者将陆续报告。

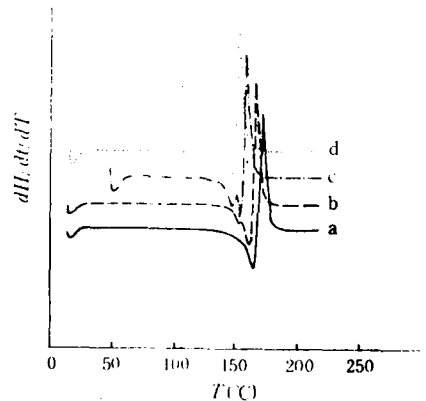


Fig. 7 DSC curves of irradiated pure PP

(a) 0Mrad; (b) 16.8Mrad;
(c) 42Mrad; (d) 67.2Mrad

参 考 文 献

- [1] Williams, J. L., Dunn T. S., Sugg, H., Stannett, V. T., Stability of γ -irradiated Polypropylene, 1978, 142
- [2] 陈文铸、陈小毛、贾海顺, 辐射研究与辐射工艺学报, 1987, 5(3), 15
- [3] El-sayed A., Hegazy, A. H., Zahran. S. S., Al-Diab, Salama, J., *Radiat. Phys. Chem.*, 1986, 27(2), 139
- [4] Nojiri, A., Sawasaki, T., *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 26(3), 339
- [5] Kagiya, T., Nishimoto, S., *Polymer Degradation and Stability*, 1986, 14, 199
- [6] *Polymer Handbook*, 3rd Ed., V-24
- [7] *Polymer Handbook*, 3rd Ed., V-16
- [8] 钱保功、许观潘、余赋生, 高聚物的转变与松弛, 科学出版社, 1986, 861
- [9] 吕恭序, 怡谷和夫, 土家满朋, 今井正彦, 辐射研究与辐射工艺学报, 1988, 5(2), 17
- [10] Bhateja, S. K., *Polymer*, 1982, 23, 654
- [11] Pabiot, J, Verdu, *J. Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21, 321
- [12] Aslanian, V. M., Vardanian, V. I., Avetisian, M. H., Felekian, S. S., Ayvasian, S. R., *Polymer*, 1987, 28, 755

RADIATION EFFECT ON THE MELTING BEHAVIOURS OF POLYPROPYLENE/POLYETHYLENE BLENDS

JIANG Huaiwei, LI Ximing

(University of Science & Technology of China, College of Management, Beijing, Post code: 101408)

LIN Mingzhang, LIU Wansheng, CHEN Wenming

(University of Science & Technology of China, Department of Applied Chemistry, Hefei, Post code: 230026)

NISHIMOTO Seiichi

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Postcode: 606, Japan)

ABSTRACT

In the present work, the crystalline morphology of polypropylene/high density polyethylene (PP/HDPE) was observed by the method of polarized light micrography (PLM), and the melting behaviour was investigated by differential scanning calorimetry. It has been shown that the incorporation of HDPE resulted in decreasing the regularity degree of PP spherulites and forming some deflection in the crystalline region. It was also found that γ -irradiation strongly affected the crystallinity of PP/HDPE blends. The melting point and crystallinity of PP and /or HDPE in the blends decreased with radiation dose. The crystallinity of pure PP wasn't noticeable changed and that of pure HDPE increased with radiation dose. The more the blends contained HDPE, the faster the melting point and crystallinity of PP decreased, but pure PP showed a relatively faster decreased in the melting point than in the PP/HDPE blends. The results might reveal that radiation induced chain scission mainly took place in PP crystalline regions, especially in the imperfect regions.

Key Words Polypropylene, Polyethylene, Polymer blends, Radiation effect, Melting behaviours