

γ 辐照对 HDPE/PUR-T 共混体系性能的影响

谭晓莉 刘玉坤 陈金周 赵 伟 牛明军 李新法

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 以高密度聚乙烯(HDPE)和热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)为主要原料,以马来酸酐接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC-g-MAH)为增容剂,采用双螺杆挤出熔融共混技术制备了 HDPE/PUR-T 和 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) 等共混材料,利用 ^{60}Co - γ 射线源在较低辐照剂量(小于等于 25 kGy)下对共混材料进行了 γ 辐照。考察了 γ 辐照、增容剂 E/VAC-g-MAH 对共混体系的力学性能、界面形态与熔体流动性能的影响。结果表明,同时采用 γ 辐照与使用增容剂 E/VAC-g-MAH 两种增容方法,可以有效地改善 HDPE/PUR-T 的力学性能和相容性。

关键词 高密度聚乙烯 热塑性聚氨酯弹性体 γ 辐照 增容

高密度聚乙烯(HDPE)的强度、刚度较高,防湿、防潮性突出,成型加工性能优异,还具有优良的电绝缘性、耐化学药品性、耐低温性等优点,但它的极性特别弱,亲水性差,从而影响其应用范围。热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)兼具橡胶的高弹性和热塑性塑料的加工性能,它具有良好的耐磨性、耐油性、可涂饰性,对氧、臭氧等有足够的抵抗性。若将 HDPE 和 PUR-T 共混,使两者实现结构与性能互补,可以制得综合性能优异的材料。但是 PUR-T 与 HDPE 的结构和形态差异较大^[1-2],两者相容性较差,因此需对共混体系进行增容。国内外采用较多的是利用增容剂对共混体系进行增容^[3-5],而对该体系进行辐照增容的研究则鲜见报道。

笔者考察 γ 辐照对 HDPE/PUR-T 及含增容剂马来酸酐接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC-g-MAH)的 HDPE/PUR-T 共混材料力学性能和相容性的影响,以期科学、合理地选择在电离辐照条件下使用和改性高分子材料方面提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE: 5000S, 粒料, 兰州石化公司;

聚酯型 PUR-T: 4495A, $\eta = 1.97$ (25℃, 1 g/100 mL DMF), $T_m = 184.6^\circ\text{C}$, 南京先邦科技有限公司;

E/VAC-g-MAH: MV0106, MAH 接枝率 0.8%, 熔体流动速率(MFR)为 25 g/10 min (190℃, 2.16 kg), 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 仪器与设备

^{60}Co - γ 射线源: 20 万居里(Ci), 河南省科学院辐照中心;

双螺杆混炼挤出机: TE-35 型, 化工部化工机械研究所(南京);

全液压式精密注塑机: JPH30 型, 顺德市秦川恒利塑机有限公司;

MFR 测定仪: XRZ-300 型, 长春非金属材料实验机厂;

悬臂梁冲击实验机: XJU-22 型, 承德市实验机厂;

电子万能实验机: CMT5104 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

扫描电镜(SEM): Hitachi S-1300F 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

PUR-T 在使用前先在 100℃干燥箱中恒温干燥 12 h。按配方将原料投入双螺杆挤出机进行挤出造粒, 料筒温度为 200℃, 机头温度为 190℃。将粒料在 100℃干燥 12 h 后在注塑机上注射成型标准试样。注射成型时料筒最高温度 200℃, 模温 30℃, 注塑压力 60 MPa。

1.4 γ 辐照

将 1.3 中所得到的干燥后的粒料和标准试样分别在空气和真空气氛(压力 10 Pa)下, 于室温用剂量率为 120 Gy/min 的 20 万居里 ^{60}Co - γ 射线源进行辐照, 辐照剂量为 0 ~25 kGy。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min, 标距 25 mm, 试验温度 21℃;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 用万能制样机铣出 V 型缺口(缺口深度为宽度的 20%), 试验温度 22℃;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试, 弯曲速率

2.0 mm/min, 试样跨度 52 mm, 定变形 4.8 mm。

MFR 测试在温度 200℃、负荷 2.16 kg 条件下进行;

SEM 观察并拍照: 将标准试样在液氮中沿垂直于注射成型的流动方向脆断, 断面喷金, 在加速电压为 15 kV 下进行。

2 结果与讨论

2.1 γ 辐照对 HDPE/PUR-T 共混体系力学性能的影响

图 1 示出 γ 辐照剂量对 HDPE/PUR-T(90:10) 共混物力学性能的影响。由图 1 可知, 在较小的辐照剂量范围内, 随着辐照剂量的增大, HDPE/PUR-T 的拉伸强度、弯曲性能和缺口冲击强度均有所提高; 当辐照剂量大于 10 kGy 后, 随着辐照剂量的进一步增大, 共混物的拉伸强度、弯曲性能和缺口冲击强度均略有降低。在所研究的剂量范围内, 共混体系的弯曲弹性模量变化较小, 表明共混材料的刚性受辐照剂量的影响较小。

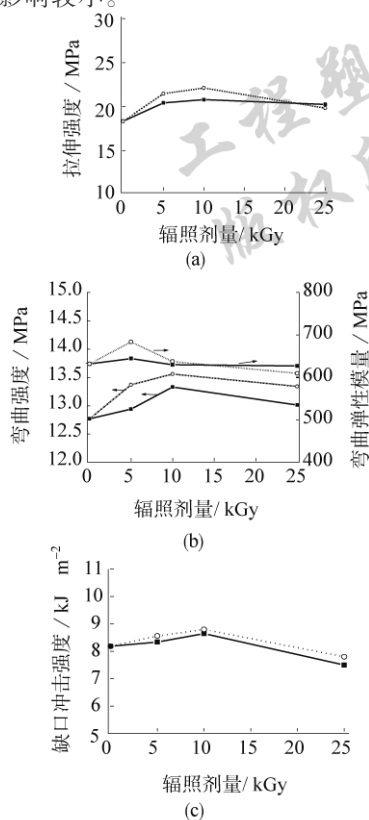


图 1 γ 辐照剂量对 HDPE/PUR-T(90:10) 共混物力学性能的影响
a—拉伸强度; b—弯曲性能; c—缺口冲击强度

据有关文献^[6-12]可知, HDPE/PUR-T 受到 γ 辐照时将引发大分子自由基, HDPE 或 PUR-T 将产生

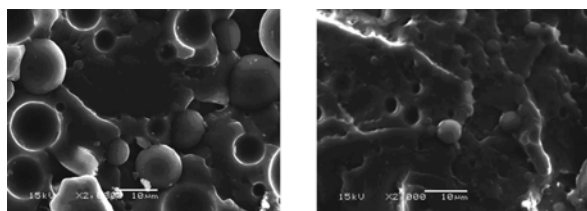
交联与降解反应, 同时 HDPE 和 PUR-T 的大分子自由基之间又可能发生偶合终止反应而形成增容剂, 增加了难相容共混物组分大分子的相容性, 增强了两相界面的结合力。大分子的降解会使共混体系的力学性能下降, 而辐射交联及所形成的新的增容剂会使 HDPE/PUR-T 的力学性能提高。由此看来, 对于组成为 90:10 的 HDPE/PUR-T 在 5~10 kGy 剂量辐照下, 交联与增容作用占了主导地位, 所以共混体系的强度和韧性均有所提高; 而在 10~25 kGy 的较高剂量范围内, 由于大分子尤其是 PUR-T^[6] 的降解占主导地位, 从而导致共混体系的强度和韧性有所降低。

由图 1 还可知, 材料在真空气氛下辐照后的力学性能较空气气氛下略有改善, 但差异较小。这表明辐照气氛对 γ 辐照 HDPE/PUR-T 的力学性能影响较小。

2.2 γ 辐照前、后 HDPE/PUR-T(90:10) 共混体系试样断面的 SEM 分析

图 2 为 γ 辐照前、后 (10 kGy 剂量) HDPE/PUR-T(90:10) 共混体系试样断面的 SEM 照片。

由图 2 可知, 未经辐照的 HDPE/PUR-T 共混体系中, 分散相 PUR-T 分布不均匀, 相畴尺寸较大, 断面中有许多洞穴和突出的球状颗粒, 两相界面清晰, 孔洞和粒子周围都较光滑, 且被拔脱后的洞穴呈规则的圆形, 这说明 PUR-T 与 HDPE 的相容性差, 两相间的界面粘结作用较弱; 经 γ 辐照后的 HDPE/PUR-T 共混体系中, 分散相 PUR-T 分布较为均匀, 相畴尺寸有所减小, 被拔脱后的部分洞穴呈不规则的形状, 突出的球状颗粒减少, 这表明 γ 辐照在一定程度上增强了 HDPE 与 PUR-T 的相界面粘结作用, 改善了 HDPE 与 PUR-T 的相容性。



(a) 辐照前; (b) 10 kGy 剂量辐照后

图 2 γ 辐照前、后 HDPE/PUR-T(90:10) 共混体系试样断面的 SEM 照片 (空气气氛)

2.3 γ 辐照对 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) 共混体系力学性能的影响

图 3 示出 γ 辐照剂量对 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) 共混体系力学性能的影响

VAC-g-MAH) (90 :10 :5) 共混体系力学性能的影响。

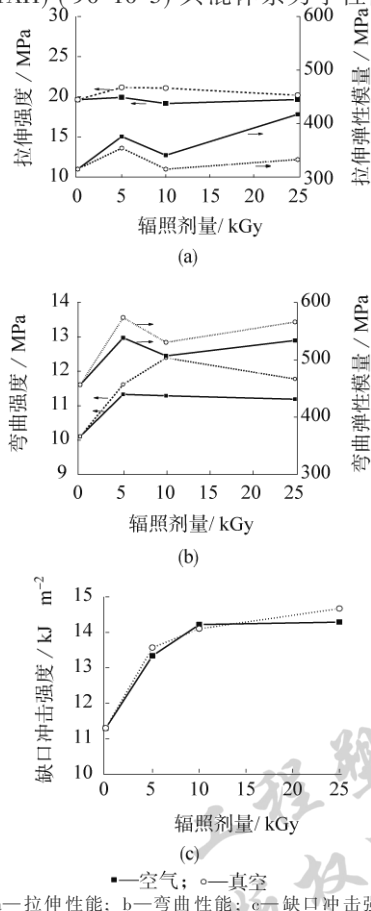


图3 γ 辐照剂量对 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) (90/10/5) 共混体系力学性能的影响

由图3可知,与辐照前相比,经较小剂量(5 kGy)辐照的 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) 的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量均有所提高,这表明在适当的辐照剂量时, γ 辐照也能使含有一定量增容剂 E/VAC-g-MAH 的 HDPE/PUR-T 的性能进一步改善。当剂量较高时(5 ~10 kGy),随着辐照剂量的增大,该共混体系的拉伸强度、弯曲强度均略有降低。这与上述不含增容剂的 HDPE/PUR-T 简单共混体系的性能随辐照剂量变化的趋势相似。

随着剂量的进一步增加(10 ~25 kGy),材料的拉伸强度和弯曲强度基本趋于稳定,而拉伸弹性模量和弯曲弹性模量又有所提高。这与不含增容剂的 HDPE/PUR-T 简单共混体系的性能随辐照剂量变化的情况有所不同。这可能是由于体系中加入的 E/VAC-g-MAH 不仅有增容作用,而且 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) 体系因受高能射线(γ 射线)引起的电离辐射效应更加复杂,导致力学性能随较高剂

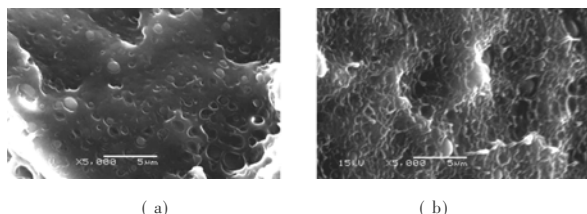
量(>10kGy)变化而变化的规律也有所不同。

由图3可知,在较小的辐照剂量(<10 kGy)范围内,随着辐照剂量的增大,HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) 的缺口冲击强度随之增大;当剂量增加到10 kGy之后,其冲击强度随辐照剂量的变化甚微。表明较低的辐照剂量对于改善含增容剂 E/VAC-g-MAH 时的 HDPE/PUR-T 体系的冲击韧性具有积极的作用。

由图3还可看出,真空气氛下辐照的共混体系的力学性能比空气中的稍有提高,但变化幅度不大。这表明辐照气氛对共混体系的力学性能影响较小。综上所述,在加入增容剂的 HDPE/PUR-T 共混体系中, γ 辐照可以进一步改善其力学性能。

2.4 γ 辐照前、后 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) (90 :10 :5) 共混体系试样断面的 SEM 分析

图4示出空气气氛中未经和经5 kGy γ 辐照后 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) (90 :10 :5) 共混体系试样断面的 SEM 照片。从图4可以看出,与未辐照的共混体系相比,经过5 kGy γ 辐照的 HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) (90 :10 :5) 共混体系中,分散相 PUR-T 的尺寸较小,而且粒径分布单一, PUR-T 与 HDPE 之间的界面模糊,表明两者相容性较好。拔脱处留下剪切韧窝,表明其形变、断裂机理是基体树脂、弹性体发生了相当大的剪切和拉伸形变后分子间相互作用及化学键的破坏导致的断裂。这表明经过5 kGy γ 辐照的 HDPE/PUR-T/E/VAC-g-MAH 共混体系的相容性得到进一步改善。



(a) 辐照前; (b) 5 kGy 剂量辐照后

图4 γ 辐照 PE/E/VAC-g-MAH/PUR-T 共混体系试样断面的 SEM 照片

2.5 γ 辐照和增容剂对 HDPE/PUR-T 共混体系 MFR 的影响

MFR 可以反映材料的加工性能,材料的加工性能对材料的实际应用有很重要的影响。笔者考察了 γ 辐照和增容剂含量对共混材料 MFR 的影响,结果见表1。

从表1可以看出,在相同辐照剂量下,随着增容

表 1 γ 辐照不同 E/VAC-g-MAH 含量的
HDPE/PUR-T 共混物的 MFR g/10 min

材料	辐照剂量/kGy			
	0	5	10	25
HDPE/PUR-T(90/10)	1.28	0.25	0.58	0.16
HDPE/PUR-T/E/VAC-g-MAH (90/10/5)	0.83	0.21	0.29	0.08
HDPE/PUR-T/(E/VAC-g-MAH) (90/10/10)	0.38	0.10	0.18	0.06

剂含量的增加,体系的 MFR 随之降低。在相同增容剂含量下,随辐照剂量的增加,体系的 MFR 先减小后增大,但仍小于经未辐照体系的 MFR。

3 结论

(1) 适当的 γ 辐照和加入适量的增容剂 E/VAC-g-MAH 可以改善不相容体系 HDPE/PUR-T 的相容性,使共混体系的强度、刚度和韧性有不同程度的提高,辐照气氛对共混体系力学性能影响较小。

(2) 向 HDPE/PUR-T 共混体系中加入增容剂 E/VAC-g-MAH 后,体系的 MFR 随着增容剂含量的增加而减小;在相同的增容剂含量下,共混体系的 MFR 因 γ 辐照而降低。

参考文献

[1] Potschke P, Wallheinke K. Blends of thermoplastic polyurethane and maleic-anhydride grafted polyethylene I: Morphology and mechanical properties[J]. Polymer Engineering and Science, 1999,

39(6):1 035-1 048.
[2] Papadopoulou C P, Kalfoglou N K. Polyurethane/HDPE blends: 2
Compatibilization with an olefin ionomer [J]. Polymer, 1999, 40:
905-911.
[3] 孙清,郑昌仁,傅伟宁,等. PC/PUR-T 共混物的流变性能[J].
塑料工业,1997(2):92-94.
[4] 杨其,李光宪,黄亚江,等. 环氧树脂/聚氨酯共混体系相行为
研究[J]. 高分子学报,2003,2(1):68-72.
[5] 管兰芳,樊卫华,陈金周,等. 增容剂对 PUR-T/PP 共混体系
形态与性能的影响[J]. 工程塑料应用,2006,34(4):10-13.
[6] 陈金周. PUR-T/PP/PUR-T 和 PP/增容剂/PUR-T 的电离辐射
效应[D]. 郑州:郑州大学,2005.
[7] Burillo G, Clough R L, Czvikovsky T, et al. Polymer recycling:
Potential application of radiation technology[J]. Radiation Physics
and Chemistry, 2002, 64: 41-51.
[8] Czvikovsky T, Hargitai H. Compatibilization of recycled polymers
through radiation treatment[J]. Radiation Physics and Chemistry,
1999, 55: 727-730.
[9] 杨慧丽,徐俊,那天海,等. 辐射增强 PP/BR 共混体系的力学
性能[J]. 功能高分子学报,1998,11(3):392-396.
[10] 杨慧丽,姚占海,刘长海,等. 辐照对不相容聚合物共混物相
界面粘接的影响[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(2):
76-78.
[11] 施纳贝尔 W. 聚合物降解原理及应用[M]. 陈用烈,张培尧,
宋中键,译. 北京:化学工业出版社,1988:162-163.
[12] 翟茂林,伊敏,哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展
[M]. 北京:化学工业出版社,2004:38-62.

EFFECT OF γ -RADIATION ON THE PROPERTIES OF THE HDPE/PUR-T BLENDS

Tan Xiaoli, Liu Yukun, Chen Jinzhou, Zhao Wei, Niu Mingjun, Li Xinfu

(College of Material Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT The blends with different ratios of high density polyethylene/thermoplastic polyurethane(HDPE/PUR-T) were prepared through melt mixing by using a twin-screw extruder, with E/VAC-g-MAH as the compatibilizer. These blends were irradiated by γ -ray (radiation dose, $D \leq 25$ kGy). The effect of the γ -radiation and compatibilizer on their mechanical properties and rheological behavior was systematically investigated. The result indicated that the mechanical properties and the compatibility of HDPE/PUR-T was improved effectively by using the γ -radiation and compatibilizer E/VAC-g-MAH together.

KEYWORDS high density polyethylene, thermoplastic polyurethane, γ -radiation, compatibility

日本开发出不含金属的 PVC 用稳定剂

日本水泽化学工业公司已经开发出下一代型聚氯乙烯(PVC)树脂用稳定剂,其最大的特征为完全不含金属。新产品主要是使用 epoxy 化合物与 amino 化合物为基体,不仅与以往的铅系及非铅系稳定剂具有同等的性能,连以往加工时的耐热性问题也能够解决。

PVC 在成型加工时,为防止加热造成的收缩劣化而使用 PVC 稳定剂,以往是使用铅系材料为主。然而由于环保的规定,厂商多改用非铅系材料。PVC 的稳定剂材料遂从原来铅系的趋势,转变为非铅系的锡系或钙锌系等。此外,欧洲的环保规定对于汽车、电气、电子零件的制品有限制使用重金

属的趋势。因此欧洲有厂商开发无重金属的稳定剂,但是仍然含有少量的锌,且耐热性也还有待改进,因而没有实用化。水泽化学工业公司为突破使用上的限制,开发完全不含金属盐的新稳定剂,并将针对高级 PVC 用途为市场进行新产品的推广。

该公司新开发的 PVC 稳定剂采用特定选择的 epoxy 化合物与 amino 化合物,两成份都具有耐热持续性。经过实验确认,新产品使用量仅需和以往稳定剂一样,在 180 ~190℃下具有持续耐热 1 h 的效果,已解决 PVC 制品成型加工时的耐热性问题,同时也能够抑制 PVC 氧化分解及变黄。

(蓝剑)