

γ 射线辐照对 PP/PUR-T 共混材料性能的影响

陈金周 刘文涛 谭晓莉 李新法 管兰芳 樊敏 牛明军 王经武

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 利用双螺杆挤出机制备了聚丙烯(PP)/热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)共混材料,研究了这类共混材料经 1~25 kGy 剂量的 γ 射线辐照前后的力学性能、动态力学行为与形态。发现在空气气氛下经 γ 射线(尤其是剂量为 5 kGy)辐照后,PP/PUR-T(85/15)体系的界面粘结得到了明显改善,其拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量及缺口冲击强度均比未辐照时有明显提高,表明 γ 射线辐照对 PP/PUR-T 共混材料有增容作用。

关键词 聚丙烯 热塑性聚氨酯弹性体 γ 射线辐照 性能 形态

共混聚合物材料的性能尤其是力学性能不仅与组分聚合物本身的性能密切相关,而且其形态结构也起着决定性作用。影响共混物形态结构的主要因素有聚合物之间的相容性、制备方法、工艺条件、设备条件和组成等。其中,相容性已成为共混聚合物研究中的基本问题之一^[1]。若将热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)与聚丙烯(PP)进行共混,对 PP 而言可以改善其极性弱、易应力开裂及缺口敏感问题;同时还可以改善其耐磨、耐油性等;对 PUR-T 来说可以改善其刚性、耐温性等,并降低其成本,从而达到二者的优化组合,实现性能互补。但是,由于 PP 与 PUR-T 的相容性极差^[2-5],两者共混后的界面结合力较弱,这种简单共混达不到预期的共混改性效果。前期研究表明^[4,6],利用反应性增容剂可以有效地改善 PP/PUR-T 共混材料的相容性。那么,空气气氛下的 γ 射线辐照能否改善 PP/PUR-T 的相容性呢?为此,笔者主要考察 γ 射线辐照对 PP/PUR-T 共混材料的力学性能、形态及其相容性的影响,为利用辐照增容技术制备综合性能优良的共混聚合物材料及其在辐照场作用下的应用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP 粒料: T501,熔体流动速率(MFR)为 3.2 g/10 min(2.16 kg, 230℃),中国兰州石化公司;

聚酯型 PUR-T 粒料: 4495A,南京先邦科技有限公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: SHR-5A 型,张家港瑞达机械公司;

双螺杆挤出机: TE-34 型,南京科亚公司;

注塑机: HTF80-W2 型,宁波海天股份有限公司;

电子万能试验机: CMT5104 型,深圳新三思实验设备有限公司;

摆锤冲击试验机: 型号 XJV-22 型,承德市试验机总厂;

动态热机械分析(DMA)仪: Netzsch-DMA242 型,德国 Netzsch 公司;

扫描电镜(SEM): Hitachi S-1300F 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

先将 PP、PUR-T(PUR-T 使用前经 100℃真空干燥 12 h)按不同质量比分别在高速混合机中混合 10 min,再分别将混合料用双螺杆挤出机挤出造粒(机筒温度最高控制在 220℃);粒料经 100℃干燥 12 h,然后利用注塑机(机筒温度最高控制在 230℃)分别制备标准试样。

将挤出粒料和标准试样在空气气氛中(无特别说明时,辐照气氛均为空气),以 110 Gy/min 的辐射剂量在室温 23℃下用 20 万居里⁶⁰Co- γ 射线源进行辐照,辐照剂量范围为 0~25 kGy。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 16421-1996 测试,拉伸速率 50 mm/min;弯曲性能按 GB/T 16419-1996 测试,弯曲速率 2 mm/min;缺口冲击强度按 GB/T 16420-1996 测试。以上测试均在室温 21℃下进行。

断面形态观察: 将标准试样在液氮中沿垂直于注射成型的物料流动方向脆断,再在断面上喷金,然后用 SEM 在加速电压 15 kV 下观察试样断面的形态并拍照。

动态力学性能: 取辐照前后的标准试样(40.0 mm × 9.5 mm × 3.2 mm),采用三点弯曲法,在 1~

33 Hz 范围内,以 3℃/min 的升温速率升温,用 DMA 仪记录 -100 ~150℃范围的动态力学温度谱图。

2 结果与讨论

2.1 γ射线辐照 PP/PUR-T 共混材料的力学性能

图 1 为 PP/PUR-T 共混材料的力学性能随在空气气氛下 γ射线辐照剂量的变化情况。由图 1 可知,未辐照时,两种组成的 PP/PUR-T 的拉伸强度、弯曲弹性模量和弯曲强度均比纯 PP 的低,质量比为 85/15 的 PP/PUR-T 的冲击强度也比纯 PP 有所降低。用 5 kGy 剂量辐照后,PP/PUR-T(85/15)共混材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量及冲击强度均比未辐照时提高。这表明 5 kGy 剂量的 γ射线辐照对质量比为 85/15 的 PP/PUR-T 共混材料有明显的增容作用。

由有关文献^[7-13]可知,PP/PUR-T 共混材料受到 γ射线辐照时引发大分子自由基,对于单一的 PP 或 PUR-T 要发生降解反应,同时还可能发生 PP 与 PUR-T 大分子自由基间的偶合终止反应而形成增容剂,增加 PP 与 PUR-T 的相容性。PP、PUR-T 的降解会使 PP/PUR-T 共混材料的力学性能下降,而增容剂会使 PP/PUR-T 共混材料的力学性能提高。对于质量比为 85/15 的 PP/PUR-T 共混材料在 5 kGy 剂量 γ射线辐照下其增容作用占了主导地位。

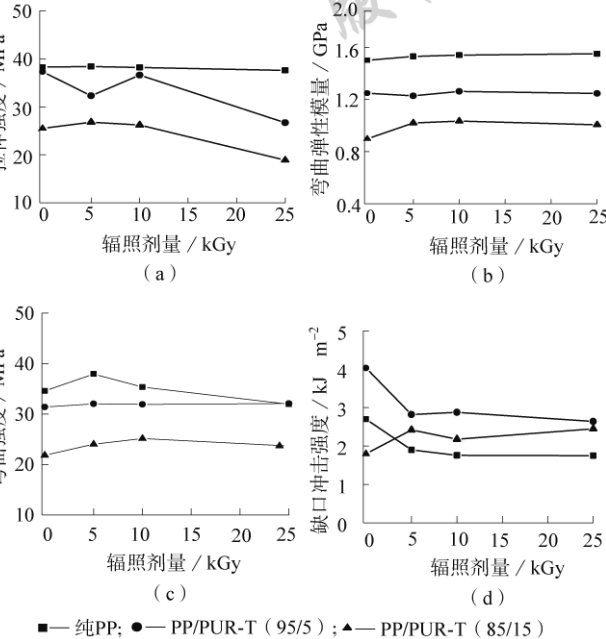


图 1 γ射线辐照对 PP/PUR-T 力学性能的影响

2.2 γ射线辐照 PP/PUR-T 共混材料的断面形态

图 2 为经不同剂量 γ射线辐照前后的 PP/PUR-T(85/15)共混材料试样脆断断口的 SEM 照片。由

图 2 可以看出,未经 γ射线辐照 PP/PUR-T 共混材料试样断面中,分散相 PUR-T 的分布不均匀,相畴尺寸较大,被拔脱的 PUR-T 表面较为光滑,且被拔脱后所呈现的洞穴呈规则的圆形。这主要是因为 PP 与 PUR-T 的相容性差,致使 PP/PUR-T 共混材料的相界面粘结作用较弱。经 γ射线辐照后,分散相 PUR-T 在 PP 中的分布较为均匀,相畴尺寸较小,被拔脱的 PUR-T 表面粘有 PP,且被拔脱后所呈现的洞穴呈不规则的形状。这表明空气气氛下的 γ射线辐照提高了 PP/PUR-T 共混材料的相界面粘结作用力,改善了 PP 与 PUR-T 的相容性。但是,经较高剂量的 γ射线(如 25 kGy)辐照后,因 PP 和 PUR-T 组分材料辐射裂解程度较高,致使辐射裂解造成共混材料强度和韧性的降幅大于辐射增容引起共混材料强度和韧性的提高幅度,所以表现出辐射剂量高于 10 kGy 后,PP/PUR-T(85/15)共混材料的强度和韧性随辐照剂量的增加而有所降低(如图 1 所示)。

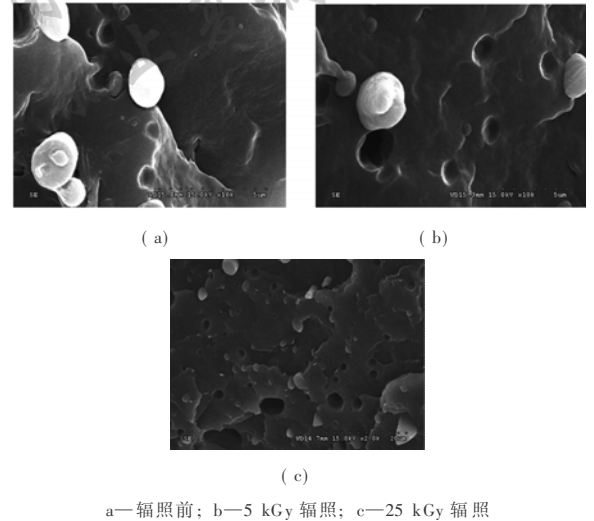


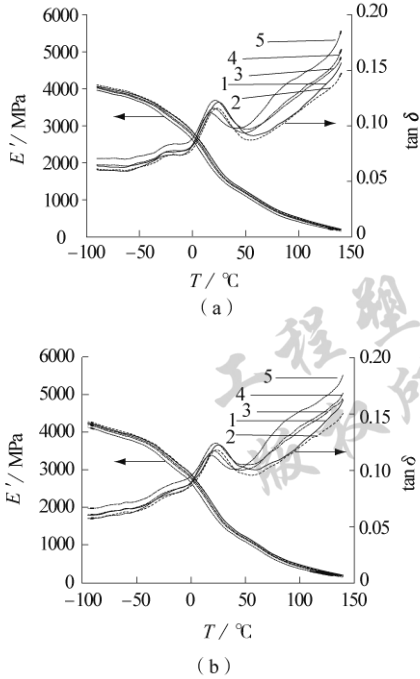
图 2 γ射线辐照前后 PP/PUR-T(85/15)共混材料的 SEM 照片

2.3 γ射线辐照 PP/PUR-T 共混材料的动态力学行为

图 3 为 5 kGy 剂量的 γ射线辐照前后的 PP/PUR-T(85/15)共混材料的 DMA 谱图[储能模量 - 温度(E' - T)曲线和内耗 - 温度($\tan \delta$ - T)曲线]。由图 3a 可知,尽管 PUR-T 的含量较少,但未经 γ射线辐照的 PP/PUR-T 的 $\tan \delta$ - T 曲线上,在 -20℃附近仍出现比较弱的“肩式”内耗峰。经空气气氛下的 γ射线辐照之后,对应的“肩式”内耗峰基本消失(见图 3b),相应玻璃化转变的力学内耗峰强度也有所减弱。这不仅是由于 PUR-T 的玻璃化转变温度(主内耗峰低温侧)的贡献,而且因 PP 与 PUR-T 的

相互作用较弱,二者的相容性较差,相分离较明显,所以未经辐照时,在 PP/PUR-T 的 $\tan \delta-T$ 曲线上表现为各自原有本体的内耗峰,又因两者的分子链结构与性质不同,所表现的内耗峰的温度范围与强度均有所不同,致使表现出“肩式”内耗峰。经 γ 射线辐照后,PP 与 PUR-T 间相互作用增强,对一些运动单元的重排运动制约性增强,改善了 PP 与 PUR-T 间的相容性,从而使 PP/PUR-T (85/15) 共混材料在 -20°C 附近的“肩式”内耗峰基本消失。

对比图 3a 和图 3b,辐照前后 PP/PUR-T (85/15) 共混材料的 $E'-T$ 曲线基本相同,表明共混材料的刚度经 γ 射线辐照后未发生明显变化。



1—33 Hz; 2—20 Hz; 3—10 Hz; 4—5 Hz; 5—1 Hz
a—辐照前; b—辐照后

图3 γ 射线辐照前后 PP/PUR-T (85/15) 共混材料的 DMA 曲线

3 结论

在空气气氛下经适当剂量(如 5 kGy) γ 射线辐

照后, PP/PUR-T 共混材料的界面粘结与相容性得到改善, PP/PUR-T (85/15) 共混材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量及冲击强度比未辐照时有所提高。

参考文献

- [1] 王经武. 塑料改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] Ajili S H, Ebrahimi N G, Khorasani M T. Study on thermoplastic polyurethane/polypropylene (PUR-T/PP) blend as a blood bag material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(9): 2496-2501.
- [3] Ajili S H, Ebrahimi N G, Khorasani M T. Studies on PUR-T/PP blend and comparing it with PVC used as blood bag[J]. Iranian Polymer Journal (English Edition), 2003, 12(3): 179-184.
- [4] 樊敏, 陈金周, 刘雪莹, 等. PP/EPDM-g-MAH/PUR-T 共混物流变行为的研究[J]. 塑料工业, 2004(11): 43-45.
- [5] Petra P, Katrin W, Holger F, et al. Morphology and properties of blends with different thermoplastic polyurethanes and polyolefines[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64: 749-762.
- [6] 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.
- [7] 哈鸿非, 吴季兰. 高分子辐射化学——原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 93-94.
- [8] Moad C L, Winzor D J. Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross-linking yields[J]. Prog Polym Sci, 1998, 23: 795-813.
- [9] Bhattacharya A. Radiation and industrial polymers[J]. Prog Polym Sci, 2000, 25: 371-401.
- [10] Chapiro A. Polymer irradiation: past-present and future[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 207-209.
- [11] 陈用烈, 曾兆华, 杨建文. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [12] Bhattacharya A, Misra B N. Grafting: a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 767-814.
- [13] Clough R L. High-energy radiation and polymers: a review of commercial processes and emerging applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 185: 8-33.

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

Chen Jinzhou, Liu Wentao, Tan Xiaoli, Li Xinfu, Guan Lanfang, Fan Min, Niu Mingjun, Wang Jingwu

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

ABSTRACT polypropylene/thermoplastic polyurethane (PP/PUR-T) blends were prepared with co-rotating twin screws extruder. The mechanical properties, dynamic mechanical behavior (DMA) and morphology of the γ irradiated blends were investigated. It was found that the interface adhesive of the PP/PUR-T (85/15) was improved, and the tensile strength, flexural modulus (and strength) and notched impact strength of the blends were increased after being γ irradiated in air, especially when the radiation dose was 5 kGy. It was showed that the compatibility of the PP/PUR-T could be improved by γ radiation.

KEYWORDS polypropylene, thermoplastic polyurethane, γ radiation, property, morphology