

富氧中 γ 射线辐照改性 HDPE 及其与 PA6 的共混

丁运生^(1,2) 张志成² 胡克良³ 史铁均¹

⁽¹⁾合肥工业大学化工学院 合肥 230009

⁽²⁾中国科技大学化学与材料学院 合肥 230026

⁽³⁾中国科学院结构分析开放研究实验室 合肥 230026

摘要 用傅里叶变换光声光谱(FTIR-PAS)法,研究了富氧气氛中高密度聚乙烯(HDPE)的 γ 射线辐照氧化,辐照时间与 HDPE 氧化状态之间的关系。用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究表明,经过辐照的 HDPE 与 PA6 (尼龙-6)熔融共混时发生了化学反应,改善了相容性,扫描电镜(SEM)测试结果也直观地给予了证明。

关键词 光声光谱, γ 射线辐照氧化, 高密度聚乙烯, 相容性

中图分类号 O63, TL99, TQ32

高密度聚乙烯(HDPE)与 PA6 是两种不相容的聚合物,要获得满意的共混效果,需要对 HDPE 进行改性,采用大分子化学反应在聚乙烯(PE)分子链上引进羧基、酯基等极性基团,使其在熔融共混时能与尼龙的氨基发生化学反应,形成接枝共聚物,或在相界面上产生超分子作用力,改善两组分的相容性,增加界面的结合力^[1-4]。本工作采用 γ 射线辐照改性 HDPE,研究了富氧气氛中(氧气纯度等于或 $>99.5\%$)不同辐照时间下 HDPE 的氧化情况,及经过辐照的 HDPE 与 PA6 共混增容。这种方法无毒性、操作简单、安全方便,成本低,适宜于大规模的工业化生产,是一种改善聚乙烯极性,提高 HDPE/PA6 复合材料相容性的有效途径。

1 实验材料和方法

1.1 材料

HDPE,兰州化学工业公司,MI=0.90g/10min, $\rho=0.95\text{g/cm}^3$ 。PA6 哈尔滨尼龙厂,相对粘度 2.1,其余试剂均为分析纯。

1.2 设备和仪器

混炼设备 XSS-300 转矩流变仪,上海轻机模具厂。制样设备 QLB-D 350 $\times$ 350 $\times$ 2 平板硫化机,上海第一轻机橡胶厂。X-650 扫描电镜,Hitachi 公司。Magna-IR 750 型傅立叶红外变换仪,Nolet 公司。辐照设备⁶⁰Co 辐照源,强度为 22.2 $\times 10^{14}$ Bq 的加拿大进口源,中国科技大学辐射化学实验室。

1.3 HDPE 的辐照氧化

将 HDPE 粒料放在富氧气氛中进行辐照氧化,剂量率为 66Gy/min,分别辐照 0、4、7、

教育部博士点基金(2000035805)资助

第一作者:丁运生,男,1968年3月出生,1997年毕业于合肥工业大学,高分子材料专业,硕士,讲师,现为中国科技大学高分子化学与物理专业博士研究生

通讯联系人:张志成

收稿日期:初稿 2002-02-04, 修回 2002-03-18

23h, 依次记为 0 γ HDPE、4 γ HDPE、7 γ HDPE、23 γ HDPE, 吸收剂量分别为 0、15.84、27.72、91.08kGy。

1.4 HDPE/PA6 共混物的制备

将 γ 射线辐照过的 HDPE 与 PA6 按一定配比(80/20)通过转矩流变仪进行混合, 混合时间 10min, 机头温度 260 $^{\circ}$ C, 转速 64r/min, 然后模压成 4mm 厚的片材备用。

2 测试和表征

2.1 光声光谱

将厚约 1mm 的 HDPE 板材分别辐照 0、4、23h, 取样测光声光谱, 观察 γ 射线辐照对 HDPE 的氧化情况。

2.2 红外测试

将 0 γ HDPE / PA6 与 4 γ HDPE / PA6 的共混物置于脂肪抽提器中, 用二甲苯抽提 16h, 取抽提液滴在 NaCl 盐片上, 经干燥除去溶剂后, 进行 FT-IR 测试。

2.3 SEM 观察

分别将 0 γ HDPE / PA6、4 γ HDPE / PA6、7 γ HDPE / PA6 的冲击断面截下, 放在 70 $^{\circ}$ C 的苯酚中蚀刻 12h, 洗净并真空干燥, 喷金后进行电镜观察。

3 结果和讨论

3.1 光声光谱对 γ HDPE 氧化情况的研究

图 1 是未经过辐照的 HDPE 与经过不同剂量辐照所得的 γ HDPE 的光声光谱图(镜速为 0.15cm/s)。为了对比方便, 选用 1480—1440 cm^{-1} 处的 CH 的变角振动峰(δ -CH)为参比, 用周围含氧结构信号峰的面积与其面积的比较来表示 HDPE 氧化的程度与情况^[5]。

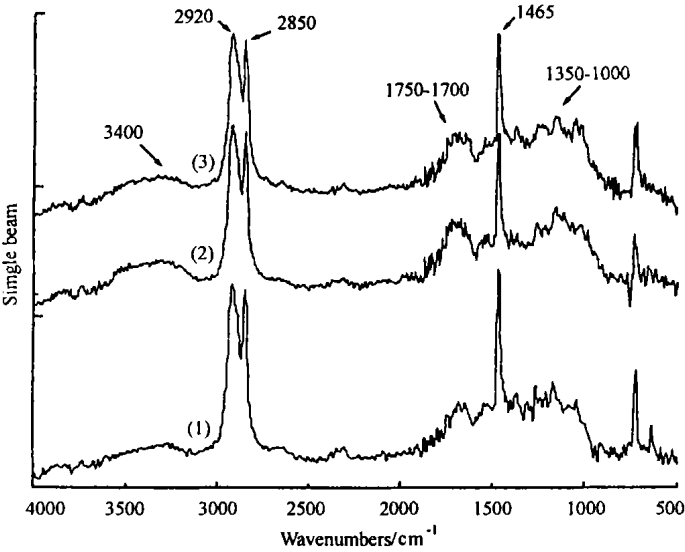


Fig. 1 FTIR-PAS of γ ray irradiated HDPE in oxygen
(1). 0 γ HDPE, (2). 4 γ HDPE, (3). 23 γ HDPE

可以看到,在 0γ HDPE 的谱图中, $1750-1700\text{cm}^{-1}$ ($\gamma_{\text{-C=O}}$) 以及 $1350-1000\text{cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{-O=C-O-}}$, $\delta_{\text{-O-C-O-}}$) 处有很弱的吸收峰,这可能是因为制样过程中热氧化所致,使之引入了微弱的羰基和羧基/醚键吸收峰。 4γ HDPE、 23γ HDPE 中,羰基及羧基或醚键的吸收峰明显增强,吸收峰积分面积增大,这说明 γ 射线的辐照对 HDPE 的氧化起了重要作用。 3400cm^{-1} 左右为氢过氧基团的吸收峰,辐照以后该吸收峰强度明显增加。由于过氧基团的不稳定性,辐照过程中会不断转化成其它基团,所以经 γ 射线辐照 4h 与 23h 的 HDPE 光声光谱图中其吸收峰强度差别不明显^[6]。

图 2 和图 3,分别为 4γ HDPE 与 23γ HDPE 在 0.15cm/s 和 0.6cm/s 的镜速下的谱图。

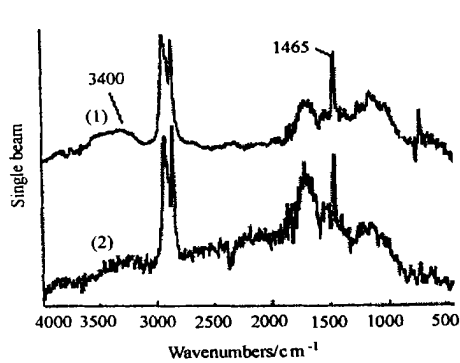


Fig.2 FTIR-PAS of 4γ HDPE at different mirror speed at different mirror speed (1). 0.15cm/s , (2). 0.6cm/s

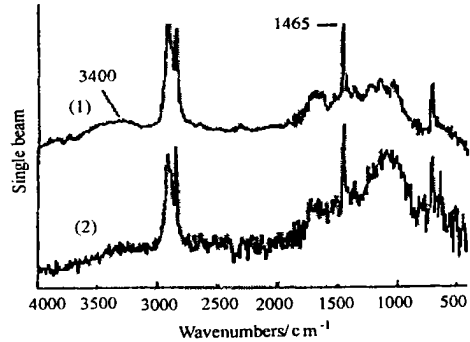
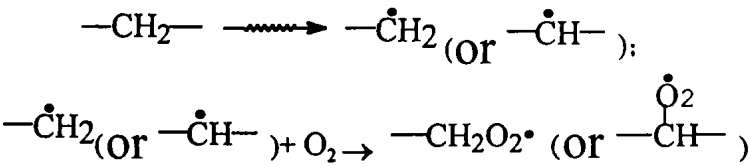


Fig.3 FTIR-PAS of 23γ HDPE at different mirror speed (1). 0.15cm/s , (2). 0.6cm/s

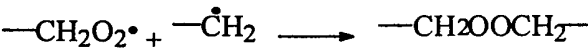
从图 2 和图 3 的比较发现,在低镜速(0.15cm/s)下观察, 4γ HDPE 和 23γ HDPE 的谱图区别不大;而在较高镜速(0.6cm/s)下观察,变化十分明显。由于低镜速探测的是表面较深处的氧化情况,高镜速探测的是表面较浅处的氧化情况,说明对于表面较深处来说,经过 4h 的辐照氧化和经过 23h 的辐照氧化,变化并不十分明显。这是因为辐照氧化中,分子氧扩散到 HDPE 表面较深处,有一个扩散平衡的过程。此外,表面深处自由基复合的几率很大,因而使较深处氧化作用大大减缓。而高镜速下观察到的谱图的明显变化说明,随着辐照时间的延长,表层初始形成的氧化产物,进一步发生了化学变化,其机理可简单描述如下:

(1) 在 γ 射线辐照作用下形成自由基,自由基随即与 O_2 反应形成过氧自由基



(2) 过氧自由基反应形成羰基化物与过氧化物。

表层以过氧自由基之间的反应为主,主要形成羰基化物。内层以过氧自由基与附近的非氧化自由基之间的反应为主,主要形成过氧化物如



这正是为什么图 2 的谱 (2) 上显示 $1750-1700\text{cm}^{-1}$ 处吸收较强和谱 (1) 上显示

3400 cm^{-1} 处有较强吸收的原因。

(3)随着辐照时间的延长,在初期氧化的前提下,已经形成的氧化产物,包括羰基化物和过氧化物,有优先受到 γ 射线的攻击而进一步反应形成羧化物和醚化物的可能。羰基化合物优先形成羧化物,而过氧化物则优先形成醚化物。致使图 3 谱(2)中 1350—1000 cm^{-1} 处的吸收增强,而另一方面 1750—1700 cm^{-1} 处吸收减弱。说明,一方面初期形成的羰基化合物反应掉了;另一方面新形成羰基化物的反应受到了抑制。可以认为,表面氧化产物的形成在后期有一定的抗氧作用。原因很简单,由于形成的含氧基团在辐照场中成为优先受攻击的环节,使 HDPE 主链不易受到攻击而产生自由基,从而使过程(1)的反应受到抑制。在表层较深处,前期形成的过氧化物虽然从理论上说也容易受 γ 射线攻击而断裂,但由于“囚笼”效应的存在,产生的自由基重新复合而复原的几率很大,结果表面深处的变化不大。

3.2 共混抽出物的 IR 分析

由于 PE 可溶入二甲苯,而 PA6 则不溶,用沸腾的二甲苯对共混物样品进行抽提,可将其中的 PE 组分抽出。对抽出物进行 IR 分析,可证明共混过程中两组分之间是否发生了化学反应,实验结果见图 4。

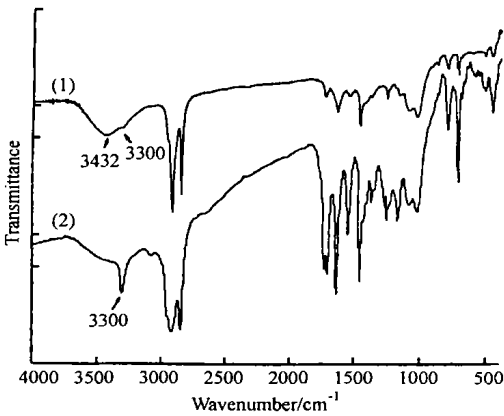


Fig.4 FT-IR spectra of extraction from HDPE /PA6 blend
(1). 7 γ HDPE/PA6 (2). 0 γ HDPE/PA6

对 0 γ HDPE/PA6 熔融共混物的抽提物的 FT-IR 谱图进行分析,发现在 3300 cm^{-1} 处有吸收峰(N-H 伸缩振动),且吸收峰较窄。这是少量 PA6 随着 HDPE 从共混物被抽提出来所致^[7]。而从 7 γ HDPE/PA6 熔融共混物的抽提物的 FT-IR 谱图中,可以看到最强的吸收峰位置在 3432 cm^{-1} 处,3300 cm^{-1} 处吸收变弱。同时,还可以看到 3432 cm^{-1} 处的吸收峰明显地变宽。这是由于 HDPE 经 γ 射线的辐照氧化后所产生的羰基、羟基与 PA6 中的酰胺键形成了氢键的原因,3432 cm^{-1} 处的吸收峰应为所形成的氢键的伸缩振动吸收^[8]。说明通过 γ 射线的辐照, γ HDPE 与 PA6 在加工过程中发生的化学反应增强了。这对提高 γ HDPE 与 PA6 两相之间的作用力,改善相界面都是有利的。以上事实说明,经 γ 射线辐照的 HDPE 与 PA6 在共混过程中发生了化学反应,增强了两相间的作用力,改善了相容性。

3.3 SEM测试结果分析

图 5 是 0 γ HDPE /PA6,4 γ HDPE /PA6 与 7 γ HDPE /PA6 共混物的扫描电镜照片。经苯酚蚀刻后,共混物中的 PA6 会溶解而留下孔洞。

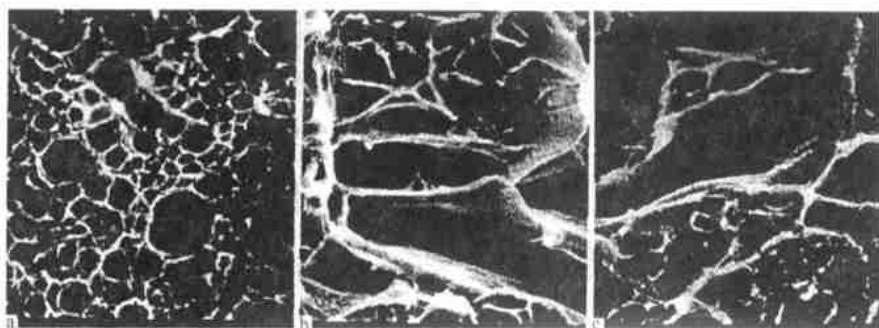


Fig.5 SEM of the impact fractured surface of γ HDPE / PA6(80/20) ($\times 1000$)

a. 0 γ HDPE/PA6, b. 4 γ HDPE/PA6 c. 7 γ HDPE/PA6

可以看到,对于没有经过 γ 射线辐照的简单共混体系,PA6 仅以颗粒状简单地分布在 HDPE 中,相界面明显,相容性不好。而在 4 γ HDPE/PA 的共混体系中,PA6 已经作为分散相在连续相 γ HDPE 中均匀地分散开来,相界面变的模糊不清。对于 7 γ HDPE/PA6 的共混体系,PA6 的分散进一步地均匀。说明,HDPE 在富氧气氛中经 γ 射线的辐照氧化后,通过含氧自由基反应,大分子链上接上了一 $\text{O}-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ 等基团,使得经 γ 射线的辐照的 HDPE(γ HDPE)在与 PA6 熔融共混时会由于 γ HDPE 极性的提高和氢键的形成,共混体系的相容性提高。SEM 测试结果更加直观地说明富氧气氛中 γ 射线辐照改性 HDPE 是提高 HDPE / PA 复合材料相容性的有效方法。

4 结论

HDPE 在富氧气氛中经 γ 射线的辐照后会发生氧化,氧化主要在 HDPE 表面发生。辐照 4h,表面较浅处主要的氧化产物为羰基化物。辐照至 23h,表面较浅处由于前期产生的氧化产物的再反应而形成以羧化与醚化为主的氧化产物。而表面较深处形成的过氧化物由于“囚笼”效应的存在而相对稳定。经 γ 射线的辐照的 HDPE 由于极性的提高,与 PA6 熔融共混时,组分间会有氢键的形成,而使 HDPE / PA 复合材料的相容性增加。

参 考 文 献

- 1 Gaylord N G. J Macromol Sci Chem, 1989, A26(8): 1211—1229
- 2 Chen C C, Fontan E, Min K *et al.* Polym Eng Sci, 1988, 28(2): 69—80
- 3 Borggreve R J M, Gaymans R. Polymer, 1989, 30(1): 63—83
- 4 Lu X, Weiss R A. Macromolecules, 1991, 24(15): 4381—4385
- 5 吴人洁, 陈传正, 笪有仙等著. 高聚物表面与界面. 北京: 科学出版社, 1998, 81—88
WU R J, CHEN C Z, DA Y X (ed.) *et al.* Surface Interface Polymer. Beijing: Science Press, 1998, 81—88
- 6 朗比, 拉贝克. 聚合物的光降解、光氧化与光稳定. 北京: 科学出版社, 1986, 103—199
Ranby B, Rabek J F. Photodegradation, Photooxidation and Photostability of Polymer. Beijing: Science Press, 1986, 103—199
- 7 江明. 高分子合金的物理化学. 成都: 四川教育出版社, 1988, 260—265
JIANG Min. Physical Chemistry of Polymer Blends. Chengdu: SiChuan Education Press, 1988, 260—265
- 8 吴人洁. 现代分析技术在高聚物中的应用. 上海: 上海科技出版社, 1987, 195—199

WU R J. Application of Modern Analysis Technology in Polymer. Shanghai: Shanghai Science Press, 1987, 195—199

MODIFICATION OF HDPE BY γ RAY RADIATION IN OXYGEN ATMOSPHERE AND BLEND WITH PA6

DING Yunsheng^{1,2} ZHANG Zhicheng² HU Keliang³ SHI Tiejun¹

¹(College of Chemistry and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

²(School of chemistry and Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

³(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Academia Sinica, Hefei 230026)

ABSTRACT A study on the oxidation of high density polyethylene (HDPE) by γ ray irradiation in oxygen atmosphere has been made. The influence of irradiated time on the oxidation has been investigated with the help of Fourier Transform Infrared-Photoacoustics Spectroscopy (FTIR-PAS). Results of FTIR-PAS show after irradiation groups like —C=O , —O—C—O— , O=C—O— were introduced into the HDPE. Although the γ ray has powerful penetrability, the oxidation mainly takes place on the surface of HDPE. After 4h irradiation in oxygen (dose rate 66Gy/min.), —C=O is the main group which was introduced into the surface of HDPE. Lengthening the irradiation process makes the pre-produced oxidized section in HDPE surface continue their reactions to yield some oxidation products with the structures of —O—C—O— , O=C—O— and so on. FTIR shows there are reactions or weak interaction like hydrogen bond between the irradiated HDPE and PA6 in the binary blends, this is helpful to increase the compatibility of the phase of HDPE and polyamide-6 (PA6) in the blend. Scanning Electron Microscope (SEM) result shows that the interface between HDPE matrix and PA6 domains is much clear and smoother in 0 γ HDPE/PA6 blends than in 4 γ HDPE/PA6 and 7 γ HDPE/PA6 blends. These suggested the miscibility of PA6 and HDPE was improved after HDPE irradiating in oxygen by γ ray radiation.

KEYWORDS Photoacoustics spectroscopy, Oxidation by γ ray irradiation, High density polyethylene, Compatibility

CLC O63, TL99, TQ32