

紫外辐照官能化 HDPE 及复合材料力学性能

吴石山^{1,*}, 徐 僖²

(1. 南京大学 化学化工学院, 南京210093; 2. 四川大学 高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室, 成都610065)

摘 要: 研究了不同紫外光强下辐照的 HDPE 结构和性能变化。在相同的辐照环境温度和辐照时间下, 引入 HDPE 分子链的 C—O、C=O 和 C(=O)O 等含氧基团数量随紫外光强提高而增加, 提高紫外光强加快了 HDPE 的官能化, 但辐照 HDPE 中的凝胶含量也有所增加。紫外辐照不影响 HDPE 的晶型和晶胞参数, 但会引起它的熔融温度下降、结晶度提高以及亲水性的改善, 其变化幅度随紫外光强提高而加大。辐照 HDPE 作为增容剂加到 HDPE/PVA 中, 提高了复合材料的力学性能。较高紫外光强下辐照的 HDPE 表现出更好的增容作用。

关键词: 紫外光强; 含氧基团; HDPE/PVA 复合材料

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

HDPE FUNCTIONALIZED BY ULTRAVIOLET IRRADIATION AND PROPERTIES OF THE COMPOSITES

WU Shishan^{1,*}, XU Xi²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,

Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The effects of ultraviolet light intensity on the structure and properties of HDPE were studied. Some oxygen containing groups such as C—O, C=O and C(=O)O were introduced onto the HDPE chains by ultraviolet irradiation in air without adding any additives. These groups content and gel contents in the irradiated HDPE increase with the irradiation light intensity under the same irradiation time and environmental temperature. Under the ultraviolet light intensity, the crystal style and cell parameter of irradiated HDPE remain unchanged; the melting temperature and water contact angle of HDPE decrease, while the degree of crystallinity increases, and their variation amplitude increases with the ultraviolet light intensity. Compared with those of HDPE/PVA composites, the mechanical properties of HDPE/PVA composites compatibilized with irradiated HDPE increased. The compatibilization of HDPE irradiated at high ultraviolet light intensity in HDPE/PVA composites is better than that at low ultraviolet light intensity.

Keywords: ultraviolet light intensity; oxygen containing groups; HDPE/PVA composites

目前世界合成树脂年产量已经达到1.8亿吨左右, 其中, 以聚乙烯和聚丙烯为主的聚烯烃占合成树脂产量的35%左右。如何将现有聚烯烃进行填充、共混改性, 使这一量大、价廉、加工方便的通用高分子材料实现高性能化, 是一项有意义的研究工作。但由于聚烯烃的非极性, 它与填料或极性聚合物直接共混难以制得高性能复合材料, 必须解决共混体系的相容性问题。近年来, 徐僖教授等人^[1~8]采用紫外辐照方法, 在不使用任何化学试剂

的前提下, 成功将 C=O、C—O 和 C(=O)O 官能团引入到聚烯烃分子链上, 从而改善了聚烯烃与绢英粉、CaCO₃、PA6 等的相容性。本文作者在前文^[9]报道了不同环境温度对紫外辐照 HDPE 的影响。紫外光强是紫外辐照官能化聚烯烃过程中需要控制的一个重要参数, 但有关它的影响作用的研究报道还不多见。本文中采用 FT-IR、XPS、WAXD、DSC、凝胶分析、亲水性、力学性能等研究了它的大小对 HDPE 结构和性能的影响以及在

不同紫外光强下辐照官能化 HDPE 的增容作用。

1 实验部分

1.1 原材料

HDPE: DGDA1158(粉料), 齐鲁石化公司产品; PVA 纤维: 4 mm, 四川维尼龙厂产品; 二甲苯: 分析纯, 杭州化学试剂厂产品。

1.2 HDPE 的紫外辐照

采用 Ga-I 紫外灯(波长 365 ~407 nm 和 365 ~450 nm) 在空气中、70 环境温度下对 HDPE 辐照 24 h, 所得辐照样品记为 uv HDPE。

1.3 HDPE/uvHDPE/PVA 复合材料的制备

采用 35 双螺杆(L/D=40) 熔融挤出, 然后用平板硫化机模压成 1 mm 和 4 mm 厚的板, 供力学性能测试用。

1.4 表征与测试

元素分析采用 EA1110 型元素分析仪, 分析样品的 O、C、H、N 等元素的含量。

XPS 分析采用英国 KRATON XSAM 800 型光电子能谱仪, 辐射源为 Al K, 测得的 C_{1s} 谱图在计算机上分别在 285.0、286.0、287.3 和 289.0 处按 Gauss 分布拟合分峰。

凝胶含量用 120 目不锈钢网包裹测试样品, 以二甲苯为溶剂, 在索氏抽提器中抽提 72 h, 烘干, 称重, 计算凝胶含量。

WAXD 分析采用 D/MaX 型宽角 X 射线衍射仪, Cu K 辐射源, 扫描范围 10°~50°, 扫描速度 4°/min。

DSC 分析采用 Perkin-Elmer 7 型热分析仪, 测得试样的熔融温度和热焓。结晶度(C)按下式计算:

C = (H_f / H_f^{*}) × 100 %

这里: H_f 指试样的熔融热焓; H_f^{*} 指完全结晶的 PE 标准熔融热焓。

水接触角采用粉末状的样品模压成 50 ~100 μm 厚的薄膜; 然后用日本 Erma G-1 型接触角测定仪测该薄膜表面与蒸馏水的接触角。

力学性能采用美国 Instron 4302 型万能材料试验机, 按照 GB 1040-92 标准测 HDPE/uvHDPE/PVA 复合材料的拉伸强度; 采用国产 XJ-40A 冲击试验机, 按照 GB/T 1843-96 标准测复合材料的悬臂梁缺口冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 元素、XPS 和凝胶分析

从表1 可知, 经过紫外辐照, 在 HDPE 分子链中引入了氧元素, 而且在相同的辐照时间内, 其含量随紫外光强提高而增加, 这表明 HDPE 分子链中已产生了含氧基团, 提高紫外光强可以加快 HDPE 官能化速度。为了搞清楚含氧基团的种类, 对 HDPE 进行了 XPS 分析, 其分析结果列在表2 中。通过紫外辐照引入的单键氧、双键氧为 C—O—C、C—OH、C=O、O—C—O、C(O)O、C(O)OH 等^[10,11]。其中含量最高的是 C—O—C 和 C—OH, 其次是 C(O)O 和 C(O)OH, 最少的是 C=O 和 O—C—O。在 45 W/m² 光强下辐照 24 h, HDPE 中 2.03 % 的碳被氧化生成含氧基团, 而在 78 W/m² 光强下却有 3.45 % 碳被氧化, 亦表明提高紫外光强能加快 HDPE 的官能化速度。在紫外辐照过程中, 除氧元素外没有引入 N 等元素, 与电子束辐照官能化聚丙烯(PP) 的情况一样^[12]。

考虑到在紫外辐照过程中, 除了生成含氧基团的反应外, 还可能产生 HDPE 分子链之间的交联反应, 为此进行了凝胶分析。结果表明: 紫外光强对凝胶的生成有较大影响。在相同的辐照时间下, 随紫外光强提高, HDPE 中的凝胶含量明显提高, 这与电子束辐照官能化 HDPE 的情况相类似^[13] (表3)。虽然提高紫外光强可以加快 HDPE 官能化速度, 但是还要考虑材料应保持良好的可加工性, 因此紫外光强不宜过高。

表1 不同紫外光强下辐照 HDPE 的元素分析

Table 1 Elemental analysis data of HDPE irradiated at different ultraviolet light intensity				
Ultraviolet light intensity/(W·m ⁻²)	O/ %	C/ %	H/ %	(O/C)/ %
Unirradiated	1.26	84.38	14.36	1.49
45	1.30	84.36	14.33	1.54
78	1.35	84.34	14.31	1.60

表2 不同紫外光强下辐照 HDPE 的 XPS 分析

Table 2 XPS analysis data of HDPE irradiated at different ultraviolet light intensity				
Ultraviolet light intensity/(W·m ⁻²)	CH/ %	C—O/ %	C=O/ %	C(O)O/ %
Unirradiated	94.71	3.91	1.06	0.32
45	92.68	5.56	1.22	0.54
78	91.26	6.75	1.29	0.70

表3 不同紫外光强下辐照 HDPE 的凝胶含量和水接触角

Table 3 Gel content and water contact angle of HDPE irradiated at different ultraviolet light intensity		
Ultraviolet light intensity/(W · m ⁻²)	Gel content (mass fraction)/ %	Water contact angle/(°)
Unirradiated	0	91
45	0.26	86
78	0.67	79

2.2 WAXD 和 DSC 分析

紫外辐照对 HDPE 的晶型没有影响, 辐照 HDPE 仍为正交晶系, 它的晶胞参数亦未发生变化(表4)。但紫外辐照 HDPE 的熔融温度下降, 结晶度提高(表5), 其变化幅度随紫外光强提高而加大。熔融温度下降是由于紫外辐照引起 HDPE 产生晶格缺陷、交联和降解以及生成低分子产物, 而结晶度提高则是在紫外光作用下分子链重排而导致的^[14]。紫外光强提高, 使 HDPE 的晶格缺陷、交联和低分子产物增多, 从而使它的熔融温度有较大下降。紫外光强提高, 加剧了 HDPE 的降解。而 HDPE 的降解是有利于重排结晶的^[11], 因此辐照 HDPE 的结晶度随着紫外光强提高而增加。

表4 不同紫外光强下辐照 HDPE 的 WAXD 分析
Table 4 WAXD analysis data of HDPE irradiated at different ultraviolet light intensity

Ultraviolet light intensity/(W · m ⁻²)	Cell parameter/		
	a	b	c
Unirradiated	7.44	4.95	2.54
45	7.45	4.94	2.55
78	7.42	4.97	2.54

表5 紫外辐照光强对 HDPE 的熔融温度、热焓和结晶度的影响
Table 5 Melting temperature (T_{Peak}), heats of fusion (H_f) and crystallinity (C) of HDPE irradiated at different ultraviolet light intensity

Ultraviolet light intensity/(W · m ⁻²)	T _{Peak} /	H _f /(J · g ⁻¹)	C/ %
Unirradiated	138.3	165.4	57.8
45	137.8	177.1	61.9
78	136.8	194.4	68.0

2.3 亲水性和增容作用

与未紫外辐照 HDPE 相比, 辐照 HDPE 的水接触角变小(表3), 亲水性得到了改善。这是由于紫外辐照 HDPE 的分子链上引入了 C—O、C=O 和 C(=O)O 等极性基团的缘故。辐照 HDPE 亲水

性的改善预示着它与填料或极性聚合物之间的亲合性将会得到改善。

HDPE 是非极性聚合物, 而 PVA 是极性的, 把它们直接熔融共混所制备的 HDPE/ PVA 体系是不相容的, 两相之间的界面粘着差, 因此它的拉伸屈服强度和缺口冲击强度较低; 以紫外辐照 HDPE 为增容剂加入到 HDPE/ PVA 体系中, 由于辐照 HDPE 分子链上的含氧基团与 PVA 分子链上的—OH 基团形成了化学键和氢键^[15], 从而改善了该体系相容性和界面的相互作用, HDPE/ uv HDPE/ PVA 复合材料呈现出较高的拉伸屈服强度和缺口冲击强度(表6)。由于较高紫外光强下辐照的 HDPE 含有较多的含氧基团, 对 HDPE/ PVA 体系表现出更好的增容作用, 所以用它制备的复合材料的力学性能进一步得到提高。HDPE/ PVA 复合材料的力学性能的标准偏差比 HDPE/ uv HDPE/ PVA 复合材料的大, 这是由于 HDPE/ PVA 体系的相容性差, PVA 在基体中的分散不均匀所导致的。随着辐照 HDPE 增容作用的提高, 共混体系的分散性得到进一步改善, 因此 HDPE/ uv HDPE/ PVA 复合材料的力学性能的标准偏差变小。

表6 HDPE/uvHDPE/PVA 复合材料的力学性能
Table 6 Mechanical properties of HDPE/uvHDPE/PVA composites

HDPE/ uv HDPE/ PVA	Ultraviolet light intensity / (W · m ⁻²)	Yield strength / MPa		Impact strength / (J · m ⁻¹)	
85/ 0/ 15		32.6 ± 0.31		480 ± 6	
75/ 10/ 15	45	35.7 ± 0.27		508 ± 5	
75/ 10/ 15	78	37.2 ± 0.25		516 ± 3	
83/ 0/ 17		35.7 ± 0.35		460 ± 7	
74.7/ 8.3/ 17	45	37.1 ± 0.30		476 ± 6	
74.7/ 8.3/ 17	78	38.7 ± 0.27		485 ± 5	

3 结 论

通过紫外辐照引入 HDPE 分子链的 C—O、C=O 和 C(=O)O 等含氧基团数量随紫外光强提高而增加, 但同时辐照 HDPE 中的凝胶含量也有所增加。紫外辐照不影响 HDPE 的晶型和晶胞参数, 但会导致它的熔融温度下降、结晶度提高以及亲水性的改善, 其变化幅度随紫外光强提高而加大。少量辐照 HDPE 加到 HDPE/ PVA 中, 改善了体系的相容性, 使复合材料的拉伸屈服强度和缺口冲击强度提高。较高紫外光强下辐照的 HDPE 对 HDPE/ PVA 体系表现出更好的增容作用。

参考文献:

[1] 徐 僖, 雷景新. 紫外线辐照对 HDPE/PA6 共混物界面相互作用的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1): 38-42.
Xu Xi, Lei Jingxin. The interfacial interaction of ultraviolet irradiated HDPE/PA6 blend [J]. Polym Mater Sci Eng, 1997, 13(1): 38-42.

[2] 余剑英, 周祖福. 紫外线辐照对聚丙烯化学组成及复合材料界面的影响 [J]. 材料研究学报, 1999, 13(5): 555-557.
Yu Jianying, Zhou Zufu. Effect of ultraviolet irradiation on chemical construction of PP and interfacial properties of GF/PP composites [J]. Chin J Mater Res, 1999, 13(5): 555-557.

[3] Lei J X, Zhou R. Mechanical properties and interfacial interaction of CaCO₃ filled HDPE compatibilized with HDPE functionalized by ultraviolet irradiation [J]. Polym Eng Sci, 2000, 40(7): 1529-1533.

[4] Guan R. Study on compatibility of PP/STC blends functionalized by ultraviolet irradiation [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 77(1): 96-103.

[5] Guan R, Xu X. Structure and properties of isotactic polypropylene functionalized by ultraviolet irradiation [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 79(8): 1456-1466.

[6] 吴石山. 氧气氛中紫外光辐照官能化 HDPE 的结构与性能研究 [J]. 化学学报, 2002, 60(11): 2083-2086.
Wu Shishan. Studies on structure and properties of HDPE functionalized by ultraviolet irradiation in atmosphere [J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(11): 2083-2086.

[7] 吴石山, 徐 僖. 高密度聚乙烯官能化和增容作用的研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(4): 14-17.
Wu Shishan, Xu Xi. Studies on functionalization of high density polyethylene and its compatibilization effect [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(4): 14-17.

[8] Wu S S, Chen Z N, Xu X. Study on structure and properties of HDPE functionalized by ultraviolet irradiation in air and O₂ atmosphere [J]. Mater Lett, 2003, 57(22-23): 3495-3499.

[9] Wu S S, Xu X. Effect of the reaction atmosphere on high density polyethylene functionalized by ultraviolet irradiation [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 91(4): 2326-2329.

[10] Lei J X, Zhou R. Mechanical properties and interfacial interaction of CaCO₃ filled HDPE compatibilized with HDPE functionalized by ultraviolet irradiation [J]. Polym Eng Sci, 2000, 40(7): 1529-1533.

[11] 管 蓉. 聚丙烯及其绢英粉填充体系紫外和电子束辐照增强增韧的研究 [D]. 成都: 四川大学, 1999. 21-22.
Guan Rong. Stiffening and toughening of polypropylene and its STC filled system through ultraviolet and electron beam irradiation [D]. Chengdu: Sichuan University, 1999. 21-22.

[12] Guan R. Structure and morphology of isotactic polypropylene functionalized by electron beam irradiation [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 76(1): 75-82.

[13] 刘鹏波. HDPE/绢英粉共混体系电子束辐照增强增韧的研究 [D]. 成都: 四川大学, 1999. 23.
Liu Pengbo. A study on stiffening and toughening of HDPE/STC blend by electron beam irradiation [D]. Chengdu: Sichuan University, 1999. 23.

[14] Bhateja S K. Changes in the crystalline content of irradiated linear polyethylenes upon ageing [J]. Polymer, 1982, 23(5): 654-655.

[15] 雷景新, 徐 僖. 成型加工工艺对紫外线辐照 HDPE/PA6 共混材料形态结构和对有机溶剂阻隔性能影响的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 97-99.
Lei Jingxin, Xu Xi. Effect of processing temperature on morphology and solvent permeability of ultraviolet irradiated HDPE/PA6 blend [J]. Polym Mater Sci Eng, 1998, 14(4): 97-99.