

文章编号:0253-9950(2006)02-0086-04

γ -辐照对高密度聚乙烯-尼龙-6 共混物 结构和性能的影响

丁运生¹, 张志成²

1. 合肥工业大学 化工学院, 安徽 合肥 230009;
2. 中国科技大学 化学与材料学院, 安徽 合肥 230026

摘要:用熔融共混的方法制备出高密度聚乙烯(HDPE)和尼龙-6(PA-6)的共混物,研究了共混物经 γ 射线辐照后结构与性能的改变。扫描电镜(SEM)观察结果表明, γ 射线辐照会影响共混物的相态结构;辐照 4 h 后,共混物样品的吸收剂量为 15.84 kGy;PA-6 和 HDPE 的界面粘结力增强,两相之间有明显的界面过渡层的存在,材料的相容性增加;随着辐照时间延长,材料结构破坏。经 γ 射线辐照后,共混材料的冲击强度下降,拉伸强度与断裂伸长率增加,其中断裂伸长率增加明显。共混材料经辐照后对二甲苯的吸收减小。

关键词: HDPE; PA-6; γ 射线辐照; 相态结构; 力学性能; 吸油率

中图分类号: O631.34 **文献标识码:** A

Structure and Property of High-Density Polyethylene-Polyamide-6 Blend Irradiated by γ -ray

DING Yun-sheng¹, ZHANG Zhi-cheng²

1. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. School of Chemistry and Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: High-density polyethylene (HDPE) and polyamide-6 (PA-6) blends were prepared by melting 80 : 20 blends and samples of the blends were irradiated in air with γ -ray. Effects of γ -ray irradiation on the structure and properties of the blends were investigated. On the basis of morphologies obtained by the scanning electron microscope (SEM), mechanical properties and absorption ratio test results, it has been shown that the phase structure of the blend that has undergone γ -ray irradiation is different from the un-irradiated blend, and there are positive changes in the barrier properties, tensile strength and elongation at break, but the impact strength is decreased while the blend has been irradiated for 4 h (absorbed dose is 15.84 kGy). In all samples, the one that has been irradiated in air with γ -ray for 4 h has the lowest absorption ratio of xylene, while the one undergone 7 h irradiating process (absorbed dose is 27.72 kGy) has the best mechanical properties. As the structure of the blend gradually destroyed with increasing the irradiation dose to the blend, the mechanical properties de-

收稿日期:2005-08-30; 修订日期:2006-01-17

基金项目:教育部博士点基金资助项目(2000035805)

作者简介:丁运生(1966—),男,安徽肥东人,博士,副教授,高分子化学与物理专业。

creased apparently.

Key words: HDPE; PA-6; γ -ray irradiation; phase structure; mechanical properties; absorption for xylene

在农产品加工与贮藏、食品灭菌保鲜与营养保护方面,辐照灭菌与保鲜技术具有无污染、无残留、低能耗和对加工温度无要求的特点,是保障食品安全、减少农产品和食品在加工、贮藏过程中损失的重要手段。但无论是农产品加工,还是食品的灭菌与贮藏保鲜都离不开包装材料。包装材料在辐照过程中所产生的物理与化学变化,使辐照后材料的力学与阻隔性能发生改变,影响包装在其中的内容物的质量、安全与卫生。高密度聚乙烯(HDPE)/尼龙-6(PA-6)是一种广泛应用的包装材料,研究该材料经 γ 射线辐照后结构与性能的变化是一项有意义的工作^[1-6]。

本工作考察了 HDPE/PA-6 在空气中经过 γ 射线辐照后组分间相容性的变化,相结构的改变,力学与阻隔性能的变化,并与未经 γ 射线辐照的 HDPE/PA-6 进行比较。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

HDPE,兰州化学工业公司,5000S,MI = 0.90 g/10 min, $\rho = 0.95 \text{ g/cm}^3$; PA-6,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

^{60}Co 辐照源,中国科技大学辐射化学研究室;Fricke 剂量计,自制,经国家计量科学院标定;XSS-300 型转矩流变仪,上海轻机模具厂;QLB-D 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂;X-650 型扫描电镜,日本 Hitachi 公司。

1.3 样品制备和辐照

HDPE 与 PA-6 按质量比为 80 : 20 在转矩流变仪中熔融共混 10 min,然后模压成 4 mm 厚的片材,备用。将片材制备成样条,在空气中辐照,吸收剂量率为 66 Gy/min(由 Fricke 剂量计标定),分别辐照 0,4,7,10,15,23 h,依次记为样品 0—5;吸收剂量 D 分别为 0,15.84,27.72,39.6,59.4,91.08 kGy。

1.4 测试与表征

1.4.1 扫描电镜(SEM) 将样品 0—5 的冲击断面截下,放在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的苯酚中蚀刻 12 h,取出洗

净并真空干燥,喷金后进行扫描电镜观察。

1.4.2 力学性能测定 将在空气中辐照过的标准样条,按照 GB/T1040-92 测试拉伸强度 p 和断裂伸长率 Y ;按照 GB/T1843-1996 测试冲击强度 E 。

1.4.3 吸油率(r)测定 样条在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h 后,称重(m_1),然后浸在约 60 $^{\circ}\text{C}$ 的二甲苯中,24 h 后取出,用滤纸吸干表面的二甲苯,快速称重(m_2),再在 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h 后称重(m_3),按式(1)计算样条吸油率:

$$r = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

每种共混物制 5 根样条,计算后取平均值。

2 结果和讨论

2.1 共混物的相结构和形态

辐照对高分子共混物结构的影响主要表现在 3 个方面,即组分的交联、降解和提高组分间的界面结合力^[3,7]。 γ 射线辐照共混物 HDPE/PA-6 也会产生相同的作用。

样品 1 $^{\#}$ —5 $^{\#}$ 的扫描电镜观察结果示于图 1。由图 1 可知,样品 1 $^{\#}$ 与样品 0 $^{\#}$ 的断口形貌相比,共混物中的 PA-6 受到苯酚蚀刻留下的孔洞较浅,受蚀刻的程度较小。而且,可以明显看到界面过渡层的存在,辐照增加了 HDPE 和 PA-6 两相间的界面作用力,材料的整体性变好。同时还可以观察到共混物中有凝胶存在,是 HDPE 经辐照后交联所致(图 1 中的 1 $^{\#}$)。过度的辐照会引起高聚物断链降解和材料结构的破坏,反映在样品的断口形貌上就是 HDPE 凝胶量的减少和 PA-6 受苯酚蚀刻严重,留下的孔洞较深,且随着辐照时间的延长,孔洞的数目和均匀性增加。因为过度辐照导致 HDPE 和 PA-6 结构破坏,对苯酚的阻隔性能下降,使苯酚容易扩散进入共混物内部而使 PA-6 得到蚀刻,因此辐照对 PA-6 树脂结构的破坏也是其容易受到蚀刻的原因(图 1 中的 2 $^{\#}$ —5 $^{\#}$)。HDPE 和 PA-6 共混物经适度辐照,组分间的界面粘结力虽有改善,但由于是固相反应,相容性的增加有限,PA-6 的分散状况几乎没有改变。

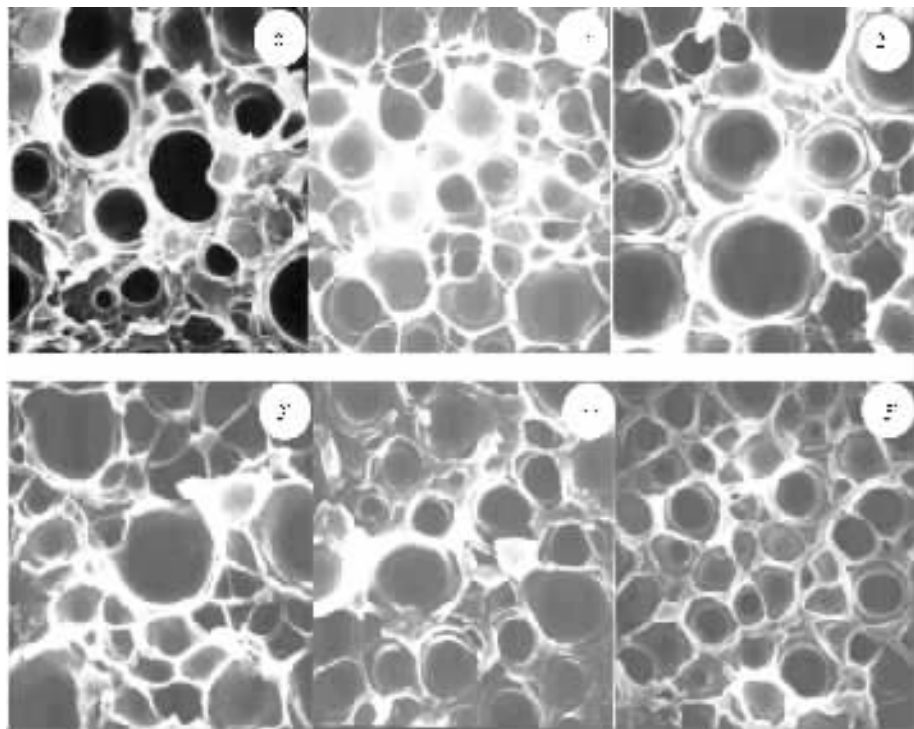


图 1 γ 射线辐照前后共混物(HDPE/PA-6)断口扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrographs of the HDPE/PA-6 blend before and after γ -ray irradiation

2.2 共混物的力学性能

力学性能测试结果列入表 1。表 1 数据显示,共混物 HDPE/PA-6 经 γ 射线辐照后,拉伸强度和断裂伸长率均有不同程度的增加,其中断裂伸长率增加明显,辐照是导致共混物中两相界面粘结力提高的主要原因。经 γ 射线辐照后的共混

物的冲击强度均有明显下降。因为辐照引起的交联及相界面作用力的增强会使大分子链的松弛困难,所以材料耐冲击强度下降。其中,样品 2# 的综合力学性能最好。SEM 研究结果表明,HDPE/PA-6 经 7 h 辐照后,组分间界面粘结力的增加和材料结构的变化是其具有良好力学性能的原因。

表 1 γ -辐照前后共混物 HDPE/PA-6 的力学性能

Table 1 Mechanical properties of HDPE/PA-6 blend before and after γ -ray irradiation

样品(Sample)	D/kGy	p/MPa	$E/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	$Y/\%$
0#	0.00	17.36	4.23	4.80
1#	15.84	17.91	2.56	20.00
2#	27.72	19.85	2.93	26.32
3#	39.60	17.41	2.79	11.84
4#	59.40	17.34	2.30	18.20
5#	91.08	18.22	2.32	21.18

2.3 共混物的阻隔性能

根据小分子在聚合物共混物中的传输机理,小分子若要透过聚合物,必须使聚合物溶胀,大分子链松弛,聚合物自由体积增加。结晶与交联,相容性增加与分子链间作用力的增强会使聚合物共

混材料的阻隔性能提高。

经不同时间辐照的 HDPE/PA-6 共混物的吸油率列入表 2。由于凝聚态结构和相界面状况的改变,其阻隔性能不同,会导致样条吸油率不同。SEM 和表 2 结果表明,HDPE 为非极性高聚物,

对非极性溶剂二甲苯的阻隔性较差,24 h 的吸油率为 7.94%。极性高聚物 PA-6 与未经辐照的 HDPE 共混可提高其对非极性溶剂二甲苯的阻隔性。由于 HDPE/PA-6 中 PA-6 与 HDPE 相容

性差,界面粘接力弱,因此阻隔性能增加不明显,吸油率有微弱下降,为 7.89%。辐照能降低 HDPE/PA-6 对二甲苯的吸油率,而且吸油率随吸收剂量增加呈下降趋势。

表 2 γ-辐照前后共混物 HDPE/PA-6 的吸油率
Table 2 Oil absorption ratio of the HDPE/PA-6 blend before and after γ-ray irradiation

样品 (Sample)	D/kGy	r/%	样品 (Sample)	D/kGy	r/%
0 #	0	7.89	3 #	39.60	6.43
1 #	15.84	6.66	4 #	59.40	6.82
2 #	27.72	7.20	5 #	91.08	5.88

3 结 论

与未经辐照的 HDPE/PA-6 相比,共混物 HDPE/PA-6 在空气中经 γ 射线辐照 4 h 后(吸收剂量为 15.84 kGy),材料的吸油率下降了 15%左右,阻隔性能有提高,共混材料的拉伸强度略有增加,断裂伸长率增加约 300%,但冲击强度下降了约 40%。与辐照 4 h 的共混材料相比,共混物辐照 7 h(吸收剂量为 27.72 kGy)后,其冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率均有明显提高,吸油率增加,阻隔性能下降。继续增加辐照吸收剂量时,共混材料的吸油率下降不明显,阻隔性能没有明显提高,但力学性能下降明显,材料的结构受到了破坏。

参考文献:

[1] Ozen B F, Floros J D. Effects of Emerging Food

Processing Techniques on the Packaging Materials [J]. Trends Food Sci Technol, 2001, 12:60-67.

[2] 赵文彦,潘秀苗. 辐射加工技术应用与产业化[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,1996, 14 (3):182-186.

[3] Singh A. Irradiation of Polymer Blends Containing a Polyolefin [J]. Radiat Phys Chem, 2001, 60:453-459.

[4] 徐 刚,梁红波,施文芳. 辐射技术在食品加工中的应用[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(1):1-6.

[5] 管 蓉,刘鹏波,李惠林. 电子束辐照技术在聚乙烯材料加工改性中的应用[J]. 塑料工业,1997, 4:65-68.

[6] 赵文彦,潘秀苗. 辐射加工技术及其应用[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003:268-309.

[7] Van Gisbergen J, Overbergh N. Radiation Effects on Polymer Blends[M]//Singh A, Silverman J. Radiation Processing of Polymers. Munich: Hanser Publishers, 1992:51-69.