

聚乙烯与苯乙烯、聚乙烯与丙烯腈 辐射接枝共聚——预照法*

張志平 唐榮保 陈联詠**

(北京化工研究院)

接枝共聚物常具有两种高聚物的綜合性能^[1,2],近年来受到极大注意。其中尤以辐射法发展更快,因所需剂量小、操作簡便、可以采用不同的方法对任何高分子进行接枝^[3-6,9,10,13-18]。

辐射接枝的方法研究得不少,有若干綜合报导,但对性能的报导至目前为止似尚不多,合成方法中适用于工业生产者更少,因此我們在上述两方面进行了工作。

认为预照法是較理想的,但文献記載一般采用真空条件^[8,19-21],在实用上却甚不便。本工作分別用苯乙烯和丙烯腈在 γ 射线照射过的聚乙烯上进行接枝,試用了氮气和空气条件,研究了接枝温度、时间、预照剂量对接枝量的影响,并与真空条件所得結果进行了比較。同时也观察了聚乙烯片的厚度和結晶度对接枝量的影响,所得接枝共聚物进行了热机械曲线和溶胀曲线的測定,并进行了X射线照象。

实 驗 方 法

射线源 照射采用 Co^{60} 的 γ 射线,剂量率73伦/秒,以鉄法測定,按 $G_{\text{Fe}^{++}} = 15.5$ 計算。

样片及单体 聚乙烯的粉和粒状物經热压制成 30×10 毫米、厚度0.05—0.8毫米的片,用体积比为1:1的苯和乙醇抽提48小时。

单体苯乙烯、丙烯腈分別用10%的氢氧化鈉洗滌至碱液无色为止,再用蒸餾水洗至中性,用氯化鈣干燥,最后精餾。

接枝过程 聚乙烯样片在室温照射,大多数实验采用 $3-4 \times 10^6$ 伦,接枝是用照射过的聚乙烯片和单体一起放入玻璃管中封口(真空或氮气)或开口(空气)在浴中加热反应。接枝反应完成后分別用苯(聚乙烯接苯乙烯)和二甲基甲酰胺(聚乙烯接丙烯腈)浸洗12小时;除去均聚物。接枝量以

$$\frac{P - P_0}{P_0} \times 100\%$$

計算。 P_0 是接枝前聚乙烯片的重量, P 是接枝后的重量。

热机械曲线 在自制 Каргин 天平上,以恆負荷連續升温下測定拉伸变形^[7]。

溶胀曲线 分別用甲苯(接苯乙烯样品)和二甲基甲酰胺(接丙烯腈样品)在 100°C 及

* 本文曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

** 北京化工学院进修教师。

130℃ 下測定溶胀度,以扭力天平称重。溶胀度以

$$\frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

計算。 m_0 是溶胀前接枝物的重量, m 是溶胀后接枝物的重量。

实 驗 結 果

接枝共聚物的外貌 聚乙烯样片經接枝后体积随接枝量的增加而均匀膨胀,在一定的接枝范围内基本上保持原形(见图 1, 2)。接枝后样片的顏色略有改变,苯乙烯接枝后呈不透明乳色固体;而丙烯腈接枝后随接枝量增加逐渐变成微黄色。当在結晶熔化温度以上接枝时,接枝共聚物呈完全透明状。

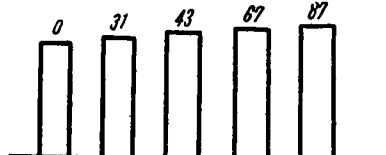


图 1 低密度聚乙烯接丙烯腈接枝量和体积变化的关系
(图頂数字指接枝百分量)

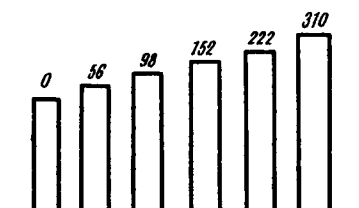


图 2 高密度聚乙烯接苯乙烯接枝量和体积变化的关系
(图頂数字指接枝百分量)

預照剂量、聚乙烯片的厚度和接枝量 在一定的剂量范围内,接枝量随剂量的增加而增加,当分别达到 1×10^6 伦(高密度聚乙烯接苯乙烯)和 4×10^6 伦(低密度聚乙烯接丙烯腈)后,接枝量突然增加(如图 3)。因此选择預照射剂量在 $3-4 \times 10^6$ 伦,不仅可以避免凝胶产生(聚乙烯輻射凝胶点在 5×10^6 伦),而且接枝速度較大。

在預照射接枝中扩散問題是十分重要的,它包括照射时氧的扩散和接枝时单体的扩散两个过程。由于此种扩散的存在,造成样品表面接枝多,内部接枝少。因此厚度在 0.4 毫米以下时,随厚度的增加接枝量降低(如图 4)。当厚度繼續增加时,表面接枝量的总

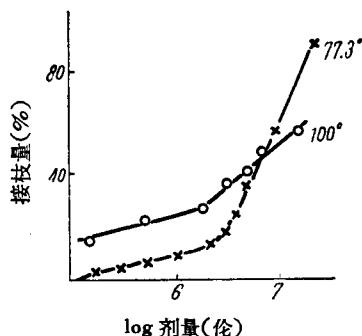


图 3 預照射剂量和接枝量的关系

○ 高密度聚乙烯接苯乙烯;

× 低密度聚乙烯接丙烯腈。

(聚乙烯片厚度: 0.6—0.7 毫米;接枝时间: 4 小时;接枝介质: 空气;曲线末端数字指接枝温度。)

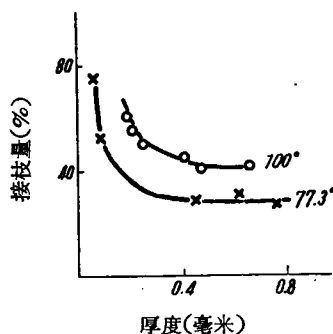


图 4 聚乙烯片厚度和接枝量的关系

○ 高密度聚乙烯接苯乙烯;接枝时间: 2.5 小时。

× 低密度聚乙烯接丙烯腈;接枝时间: 4 小时。

(剂量: 3×10^6 伦;接枝介质: 空气;曲线末端数字指接枝温度。)

和与内部接枝量总和之比越来越小(尽管此时内部单位重量上的接枝量仍比表面上的为小),以致样片厚度在 0.4—0.8 毫米的范围内接枝量近于常数。

接枝介质、温度和接枝量 聚乙烯和丙烯腈在真空和氮气中,聚乙烯和苯乙烯在真空中都能够很好的接枝(如图 5—7)。二者在空气中也能很好的接枝(如图 8, 9)。可以看到接枝量只和温度有关而和介质无关。同时可以看到,由于聚乙烯的结晶度不同对接枝反应的影响:高密度聚乙烯在反应初期的接枝量与低密度聚乙烯的接枝量相差不大,而随时间的延长,很快地趋于极限,逐渐低于低密度聚乙烯的接枝量。

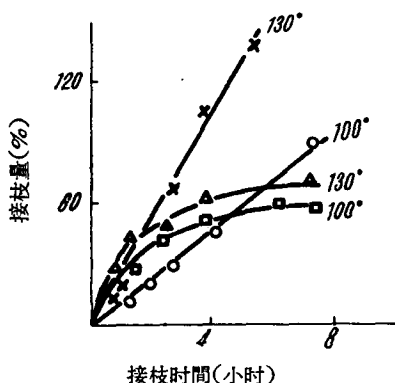


图 5 聚乙烯和丙烯腈在真空中接枝
接枝时间和接枝量的关系

×、○ 低密度聚乙烯; △、□ 高密度聚乙烯。
(剂量: 4×10^6 伦; 样片厚度: 0.36—0.44 毫米;
曲线末端数字指接枝温度, °C。)

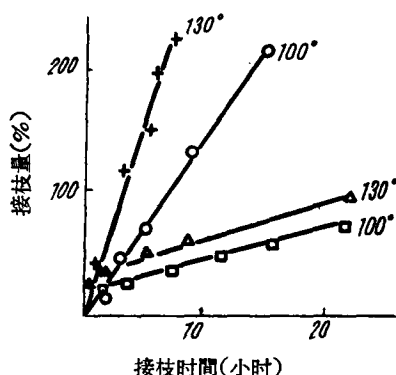


图 6 聚乙烯和丙烯腈在氮气中接枝
接枝时间和接枝量的关系

×、○ 低密度聚乙烯; △、□ 高密度聚乙烯。
(剂量: 4×10^6 伦; 样片厚度: 0.6—0.7 毫米;
曲线末端数字指接枝温度, °C。)

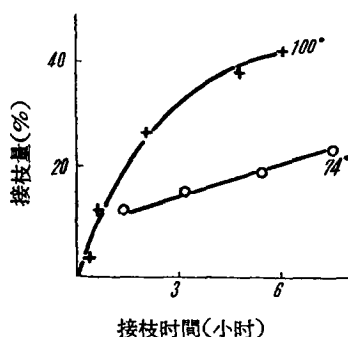


图 7 聚乙烯和苯乙烯在真空中接枝
接枝时间和接枝量的关系

× 高密度聚乙烯; ○ 低密度聚乙烯。
(剂量: 4×10^6 伦; 样片厚度: 0.36—0.44 毫米;
曲线末端数字指接枝温度, °C。)

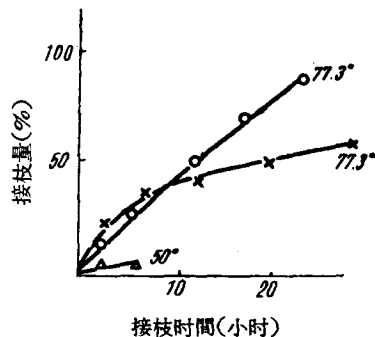


图 8 聚乙烯和丙烯腈在空气中接枝
接枝时间和接枝量的关系

×、△ 高密度聚乙烯; ○ 低密度聚乙烯。
(剂量: 4×10^6 伦; 样片厚度: 0.6—0.7 毫米;
曲线末端数字指接枝温度, °C。)

当接枝温度升高,由于过氧化物分解速度的增加和结晶度的降低,使单体扩散速度增加,并均使接枝量增加。

接枝共聚物的鉴定 未经照射的聚乙烯片在丙烯腈中加热三小时,其体积和重量不变,而经照射后的样品经同样处理,则体积和重量皆发生很大变化(如图 1—9)。

在甲苯和二甲基甲酰胺中，接枝共聚物經過迅速溶胀之后再緩慢的溶胀而达至极限溶胀度，此后并不发生溶解現象(如图 10)。說明接枝共聚物的生成，而非两种高分子的混合物。

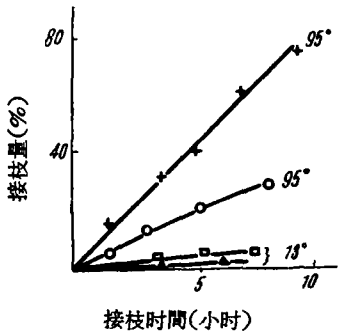


图 9 聚乙烯和苯乙烯在空气中接枝
接枝時間和接枝量的关系

×、□ 高密度聚乙烯；○*、△ 低密度聚乙烯（* 在单体中含有 30% 的乙醇）。

（剂量： 4×10^4 伦；样片厚度：0.6—0.7 毫米；
曲线末端数字指接枝温度，℃。）

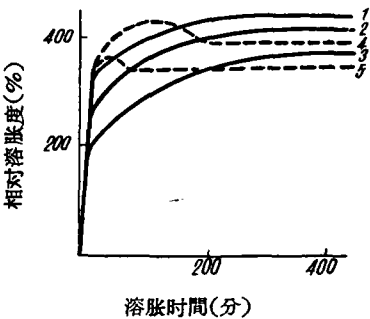


图 10 低密度聚乙烯和丙烯腈接枝
后的溶胀曲线

1、2、3. 接枝量：88%；溶胀温度分别为：
155℃，130℃，100℃；溶剂：二甲基甲酰胺。
4. 接枝量：55%；溶胀温度：130℃；
溶剂：甲苯。
5. 接枝量：82.9%；其他条件同 4。

把接枝共聚物剪碎，以溶剂抽提，証明聚乙烯和丙烯腈生成的接枝共聚物中所包含均聚物极少（約 1%），如表 1。聚乙烯和苯乙烯生成的接枝共聚物中可能包含較多的均聚物，如表 2。按照 Charlesby^[22] 的意見，此种接枝共聚物中有四个组分：聚乙烯、聚苯乙烯、可溶接枝共聚物和不溶接枝共聚物。因此表 2 中的可溶部分包含前三个组分（聚乙烯量极微）。此可溶部分的紅外吸收光谱，在波数 721 厘米⁻¹ 和 731 厘米⁻¹ 处发现聚乙烯的吸

表 1 聚乙烯(高密度)和丙烯腈接枝共聚物中均聚丙烯腈含量*

接 枝 量 %	样 品 重, 克		失 重 %
	抽 提 前	抽 提 后	
46.9	0.1327	0.1314	~1.0
28.6	0.0559	0.0554	~1.0

* 样品切成 0.5×0.5 毫米的小块，用二甲基甲酰胺在浴温 80℃ 下抽提 32 小时，并浸洗 80 小时。

表 2 聚乙烯和苯乙烯接枝共聚物中可溶解分含量*

品 种	接枝量,%	样品重,克	溶解部分,%
高密度聚乙烯接苯乙烯	36.4	0.1282	12.8
高密度聚乙烯接苯乙烯	68.1	0.1315	22.9
高密度聚乙烯**	—	0.3592	0.2
低密度聚乙烯接苯乙烯	30.0	0.2677	19.0
低密度聚乙烯接苯乙烯	16.5	0.0949	8.3
低密度聚乙烯**	—	0.1904	0.8

* 把样品切成 5×1 毫米小块，加入 10—15 毫升甲苯，在 100℃ 加热 8—10 小时，待冷却后过滤，干燥后称重得溶解量。

** 已照射，照射剂量和接枝使用的剂量相同。

收峰(如图 11); 在 X 射线衍射图上除聚苯乙烯的漫射环外, 尚有聚乙烯的衍射环(如图 12)。由此可知此系一较复杂的系统, 此系统的浊度滴定曲线(如图 13), 和聚乙烯及聚苯乙烯(1:1)混合物的浊度滴定曲线相比, 多出一个介于两均聚物之间的一个峰, 显示接枝共聚物的存在。

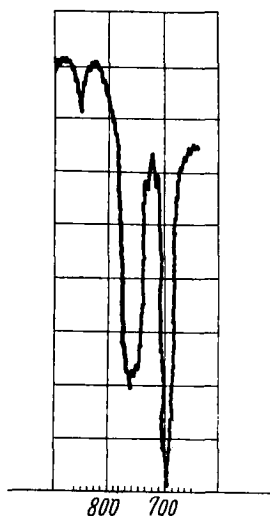
频率(厘米⁻¹)

图 11 低密度聚乙烯接苯乙烯, 接枝量为 30%, 在甲苯中的可溶部分的红外吸收光谱

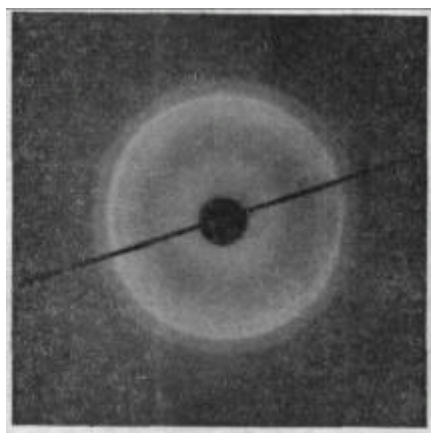


图 12 高密度聚乙烯接苯乙烯, 接枝量为 68.1%, 在甲苯中的可溶部分的 X 射线衍射图

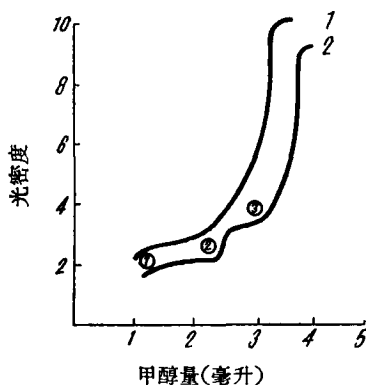


图 13 低密度聚乙烯接苯乙烯 接枝量为 130%

1. 聚乙烯和聚苯乙烯(1:1)混合物的浊度滴定曲线;
2. 在甲苯中的可溶部分的浊度滴定曲线。

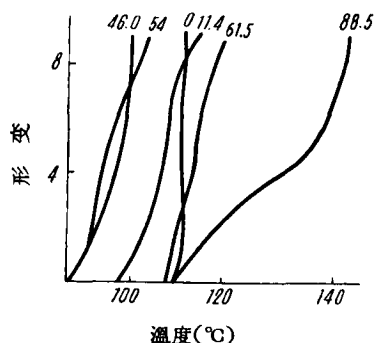


图 14 低密度聚乙烯接苯乙烯的热机械曲线 (曲线末端数字指接枝百分量)

接枝共聚物的热机械曲线和溶胀曲线

聚乙烯接枝后的热机械曲线和聚乙烯辐射交联的热机械曲线的差别在于前者能提高流动温度(图 14)和软化温度(图 15, 16 及 17); 后者则软化温度得不到提高, 只随照射剂量的增加, 缓慢地进入高弹态而不再流动^[11,12]。同时, 若照射剂量在 1×10^8 伦以上, 则有明显的后期效应, 一年后即变脆。接枝剂量小时无此现象。从热机械曲线可知, 高密度和低密度聚乙烯分别接上 25% 和 80% 左右的

丙烯酸腈可提高軟化溫度約 40°C; 分別接上 35% 和 88% 左右的苯乙烯可提高流動溫度約 30°C。

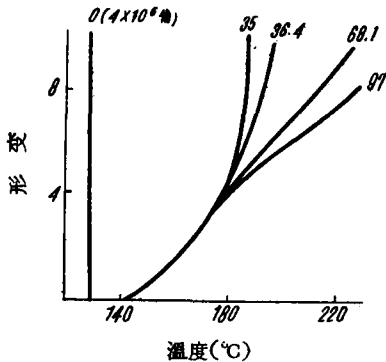


图 15 高密度聚乙烯接苯乙烯的热机械曲线
(曲线末端数字指接枝百分量)

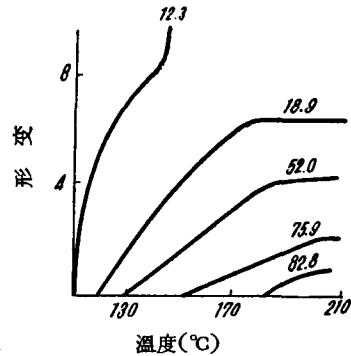


图 16 低密度聚乙烯接丙烯腈的热机械曲线
(曲线末端数字指接枝百分量)

接枝对溶解性能的影响也是十分显著的, 当聚乙烯接上 20% 的丙烯腈后即不溶于热甲苯中(如图 20, 21)。和苯乙烯接枝时, 当接枝量足够大时亦出现不溶解部分(如图 18, 19)。

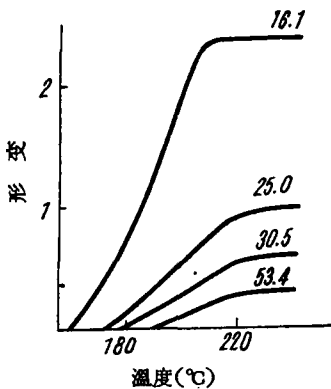


图 17 高密度聚乙烯接丙烯腈的热机械曲线
(曲线末端数字指接枝百分量)

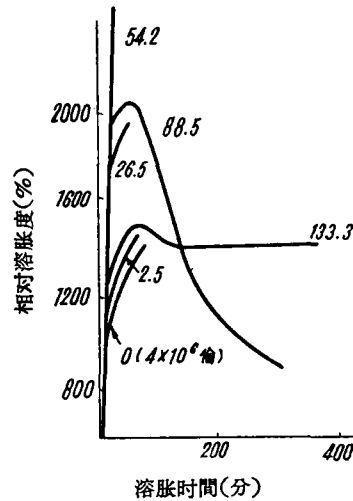


图 18 低密度聚乙烯接苯乙烯的溶胀曲线
(溶剂: 甲苯; 实验温度: 100°C;
曲线末端数字指接枝百分量)

据热机械曲线上的高弹态和溶胀曲线上的溶胀平衡出现, 得知接枝共聚物中已有部分交联。

討 論

1. 在图 4 中当厚度在 0.4—0.8 毫米时, 接枝量与厚度无关, 即 $\frac{P - P_0}{P_0}$ 是一常数, 但大小相同的样片, P_0 随厚度的增加而增加, 则 $P - P_0$ 亦必随厚度而增加, 且两者增加速

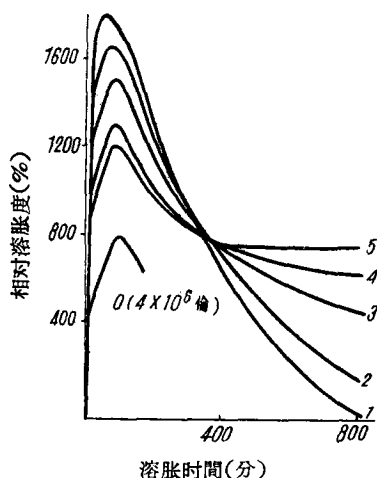


图 19 高密度聚乙烯接苯乙烯的溶胀曲线
(溶剂: 甲苯; 实验温度: 130°C)
1—14.7; 2—36.6; 3—68.1;
4—82.7; 5—102.6。

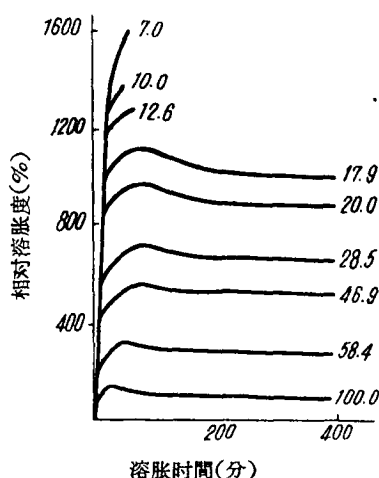


图 20 低密度聚乙烯接丙烯腈的溶胀曲线
(溶剂: 甲苯; 实验温度: 100°C;
曲线末端数字指接枝百分量)

度相等。然而照射时氧的扩散和接枝时单体的扩散结果使厚度不同的样片的表面层接枝情况一样, $P - P_0$ 的增加乃由内层部分过氧化物的分解和单体继续深入扩散, 致使单体在样品内部深处发生接枝, 由此推论: 聚乙烯接枝是整体接枝。

2. 结晶阻碍氧的扩散, 也使照射时生成的自由基活性降低, 因此高密度聚乙烯的自由基浓度比低密度者要大, 这点已为 Ballantine^[4] 的自由基顺磁共振谱实验证明, Shinohara^[10] 在空气存在下照射高密度聚乙烯时, 认为除生成过氧化物外, 亦保留有部分自由基, 图 8, 9 在 50°C 和 13°C 接枝就是这部分自由基的贡献, 同时也证实了高密度聚乙烯的自由基比低密度者为多, 由此可以推测低密度聚乙烯的过氧化物浓度大, 反映在接枝反应后期的接枝量高; 当两者接枝量相同时, 高密度聚乙烯接枝的支链长, 能更充分地反映

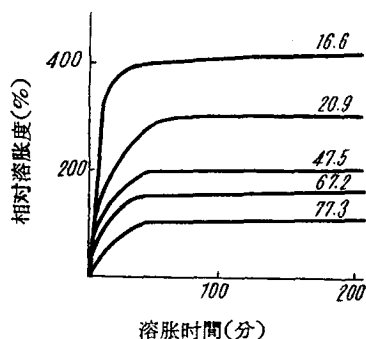


图 21 高密度聚乙烯接丙烯腈的溶胀曲线
(溶剂: 甲苯; 实验温度: 130°C;
曲线末端数字指接枝百分量)

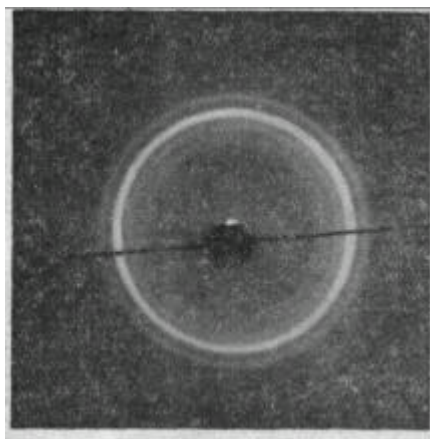


图 22 高密度聚乙烯接丙烯腈,
接枝量为 42.6% 的 X 射线衍射图
(在 100°C 的甲苯和二甲基甲酰胺中洗去未
接枝的聚乙烯和均聚丙烯腈)

支鏈高分子的特性,从而对接枝共聚物的性能作出貢獻,因此高密度聚乙烯接枝后,無論在溶剂中的稳定性和热机械曲綫上的行为,都显著区别于低密度聚乙烯。

3. 接枝共聚物的X射綫图上聚乙烯的結晶衍射环仍清楚,即使接枝量达到 86% 仍是如此(如图 22, 23),說明結晶度破坏并不大,接枝主要发生在非晶区,这与 Ballantine^[5]的实驗結果相符。值得注意的是图上出現了聚丙烯腈的衍射环,此和均聚丙烯腈的衍射环相同,說明接枝共聚物在微观上是不均匀的,成为两相結構。当温度超过聚乙烯的熔点,聚乙烯的結晶熔化,而聚丙烯腈的衍射环仍然存在(如图 24)。因而聚丙烯腈分子束在其中的作用类似于物理交联鍵,把聚乙烯分子束縛起来,这是除交联作用以外影响接枝共聚物性能的另一因素,当温度降低后,聚乙烯重新結晶,且結晶度并不下降,这意味着接枝共聚物在結構上处于稳定状态。

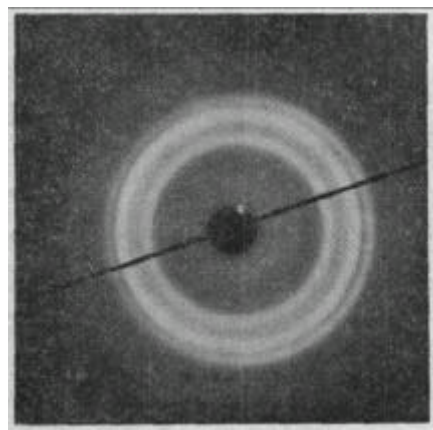


图 23 高密度聚乙烯接丙烯腈,接枝量为 86.0% 的X射綫衍射图
(在 100°C 的甲苯和二甲基甲酰胺中洗去未接枝的聚乙烯和均聚丙烯腈)

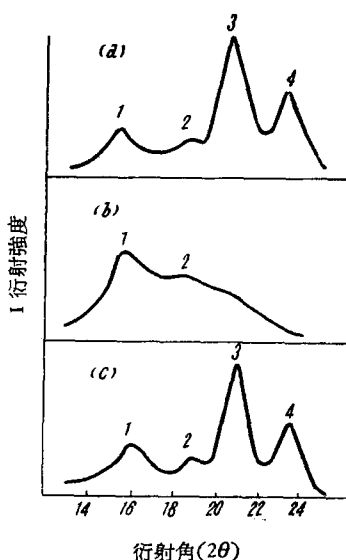


图 24 低密度聚乙烯接丙烯腈,接枝量为 82.9% 的X射綫衍射强度曲綫
(a) 室温測定; (b) 110°C 測定;
(c) 降至室温測定。

摘 要

本工作試用了氮气和空气存在下进行接枝。研究了接枝温度、時間和接枝量的关系。并与真空条件所得結果进行比較。认为影响接枝因素主要是温度,与上列介质(空气、氮气、真空)无关。

用溶胀和浊度滴定等法証明了聚乙烯与丙烯腈,苯乙烯接枝共聚物的生成,用抽提法鉴定接枝共聚物中均聚丙烯腈含量在 1% 以下。

接枝对聚乙烯的热机械性能和耐溶剂性能的影响十分显著,聚乙烯接上一定量的丙烯腈后可提高軟化温度,且不溶于热甲苯。接上一定量的苯乙烯可提高流动温度。根据热机械曲綫上的高弹态和溶胀曲綫上溶胀平衡的出現,得知接枝共聚物中已有交联。从X射綫衍射图得知,当温度增加,聚乙烯的結晶度降低,而聚丙烯腈的衍射环仍然存在。

以上是接枝后提高聚乙烯性能的两个原因。

由于高低密度聚乙烯的结晶度不同,当两者接枝量相同时,无论在溶剂中的稳定性和热机械曲线上的行为都与低密度聚乙烯有显著区别。

志謝: 本文承吳冰顏先生审阅并指正, X 射线图蒙何毅同志分析, 致以谢意。

参 考 文 献

- [1] Г. С. Колесников, 曾汉民, 化学学报 **25**, 124 (1959).
- [2] 三田达, 高分子(日本) **10**, 76 (1961).
- [3] M. Magat, J. Chim. Phys. **52**, 709 (1955).
- [4] D. Ballantine, A. Glines, G. Adler, D. J. Metz, J. Polymer Sci. **34**, 419 (1959).
- [5] D. Ballantine, D. J. Metz, J. Gard, G. Adler, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 371 (1959).
- [6] A. Chapiro, Ind. Plast. Mod. **9**, 341 (1957).
- [7] Н. А. Платэ, Диссертация Кондидата, Москва, 1959.
- [8] A. Chapiro, J. Polymer Sci. **34**, 439 (1959).
- [9] 櫻田一郎、岡田紀夫、秋山好弘, Isotopes and Radiation, **3**, 5 (1960).
- [10] Y. Shinohara, K. Tomioka, J. Polymer Sci. **44**, 195 (1960).
- [11] В. Л. Карпов, 苏联科学院和平利用原子能会议论文集(化学之部), 1958.
- [12] 王克強、桂祖桐、张世玉, “中国科学院高分子学术会议(1961)会刊”, 科学出版社, 北京, 1963, 314 頁。
- [13] A. Henglein, K. Heine, W. Hoffmeister, W. Schnabel, Ch. Schneider, H. Url, Proc. 2nd UN Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy **29**, 206 (1958).
- [14] V. L. Karpov, Y. M. Malinsky, V. I. Serenkov, R. S. Klimanova, A. S. Freidin, Nucleonics **18**, Mar., 88 (1960).
- [15] A. S. Hoffman, E. R. Gilliland, E. W. Merrill, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci. **34**, 461 (1959).
- [16] J. G. Carroll, R. O. Bolt, Nucleonics **18**, Sept., 78 (1960).
- [17] A. J. Restaino, W. N. Reed, J. Polymer Sci. **36**, 499 (1959).
- [18] D. Ballantine, Modern Plastics **35**, 171 (1957).
- [19] A. Chapiro, J. Chim. Phys. **52**, 246 (1955).
- [20] A. Chapiro, J. Polymer Sci. **29**, 321 (1958).
- [21] A. Chapiro, J. Chim. Phys. **53**, 895 (1956).
- [22] A. Charlesby, S. H. Pinner, Ind. Plast. Mod. **9**, 30 (1957).

报告会上的討論

刘克靜: 1. 作者称两种接枝物均系整体接枝而非表面接枝, 似乎缺乏直接实验证明; 同时也与结晶度不变化有矛盾, 可否进一步用电子显微镜切片观察一下?

2. 接枝物结晶度未改变的結論, 证据似嫌不足, 能否作更直接的证明?

唐荣保: 整体接枝概念乃相对于表面接枝而提出, 即单体已扩散到样片内部, 在内层发生了接枝, 未涉及微观情况, 与结晶度是否变化无关。至于切片研究一般可用晶相显微镜观察。当将接枝共聚物进行热处理, 其断面和表面一样, 具有聚丙烯腈热处理后所特有的颜色, 这种处理实际上相当于染色, 可知单体确系扩散到内部发生了接枝。

接枝量在 80% 以内从 X 射线衍射图观察, 结晶度尚未变化, 当接枝量很高时, 结晶度是有变化的。

孙 桐: 1. 在薄膜上接枝的部位是否可用染色切片或电子显微镜方法直接观察?

2. 对均聚物曾否研究? 特别是单位接枝量的均聚物生成量。

3. 在反应条件下有无交联?

4. 溶胀度是怎样测定的? 若采取称重法, 其重现性如何?

5. 在有氧条件下接枝, 数据重现性如何?

6. 接枝量除用增量法以外有无化学分析(包括元素分析)?

唐榮保: 1. 同答刘克靜先生的第一問題。

2. 在液相生成的均聚物未定量測定, 在接枝共聚物中的均聚物經分离結果: 接丙烯腈時均聚物很少, 而接苯乙烯時均聚物可能較多, 此点報告中已談到。

3. 接枝用聚乙烯樣品的輻照是在凝膠点以下進行的, 因此不發生交聯。在接枝過程中由于增長着的支鏈可能雙基終止而產生交聯。

4. 采用吸收的溶劑重量對實驗時用的接枝物重量之比求出相對溶脹度, 其重演性很好。

5 及 6. 烯烴類聚合物預輻照接枝一般都采用增重法計算接枝量, 本實驗亦用此法計算, 一般重演性尚好。當然对接丙烯腈而言尚可采用定氮法測定接枝量, 不過此法也并不能區別是接枝共聚物的支鏈還是混入其中的均聚丙烯腈。

ПРИВИВАНИЕ АКРИЛОНИТРИЛА И СТИРОЛА НА ПЛЕНКУ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБЛУЧЕННЫХ ГАММАЛУЧАМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОЗДУХА

ЧЖАН Чи-Пень, ТАНЬ Яюан-Бау и ЧЖЕНЬ Ли-Яюан

(Институт химической промышленности Пекина, МХП)

Резюме

При облучения из полиэтилена образуются макрорадикалы, инициирующие привитую полимеризацию акрилонитрила и стирола. Основные закономерности этой реакции и свойств получаемых привитых сополимеров изучаются.

Прививка акрилонитрила на пленку полиэтилена улучшает его механические свойства и повышает устойчивость к действию растворителей.

Повышение количества акрилонитрила и стирола в полимере приводит к более интенсивному образованию поперечных связей.