

# 取向高聚物辐射接枝的X射线分析—— 取向聚丙烯接丙烯腈\*

何 毅 張志平 唐荣保

(北京化工研究院)

从我們曾經得到的結果知道：聚乙烯辐射接枝接丙烯腈后，能显著地提高它的流动温度<sup>[1]</sup>。样品的X射线衍射图上同时出现与聚乙烯和聚丙烯腈单聚物相同的两种衍射环(图1a)。亦即反映出接枝物内部结构存在着与聚乙烯和聚丙烯腈相同的两种有序区域。

当加温至110°C以上，样品并不流动，但变成透明。这时样品的X射线图上表现出聚乙烯结晶线消失，非晶衍射环显著加强，而聚丙烯腈衍射环并无改变(图1b)(降温以后聚乙烯结晶可以复原，见图1c)。这现象表明聚乙烯结晶相受热熔融后，聚丙烯腈仍保持着原来的有序结构。我們认为在聚乙烯结晶相熔融以后样品不流动是与聚丙烯腈保持着原来的这种有序结构有关，亦即这结构在其中起“束缚点”作用。

我們知道，拉伸取向的高聚物如纤维、薄膜等，常由于在较高温度下产生严重收缩现象而限制了产品的使用范围。如果能在取向高聚物上接上熔点较高的支链高聚物形成“束缚点”，则有希望减少样品的热收缩率，提高流动温度。并且能固定样品的取向状态，以保持它的断裂强度。文献上曾报导取向聚乙烯接聚苯乙烯后提高性能的结果<sup>[2]</sup>。本文对拉伸取向聚丙烯接丙烯腈后样品的X射线图及其热收缩率进行分析，以了解枝链聚丙烯腈结构对取向聚丙烯结构的束缚(固定)作用。

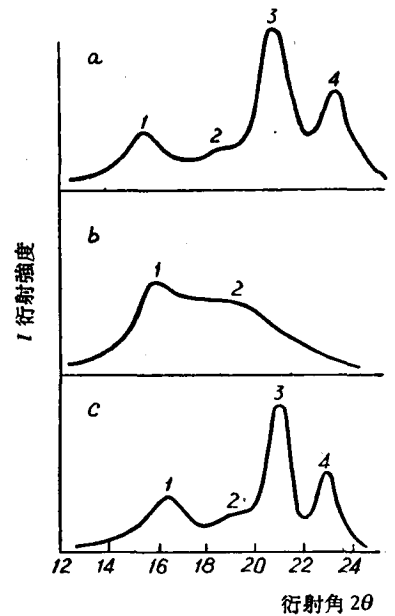


图1 聚乙烯接丙烯腈样品的X射线衍射图  
(a) 室温下测量；(b) 110°C下测量；  
(c) 熔融后自然冷却至室温测量。

其中1. 聚丙烯腈衍射线，  
2. 聚乙烯非晶态峰，  
3、4. 聚乙烯晶态峰。

## 实 验 部 分

**取向聚丙烯样品：** 结晶聚丙烯薄片在恒温50°C下进行高倍拉伸，速度1毫米/秒。取细颈部分进行试验。

**辐射接枝：** 用Co<sup>60</sup> γ射线(剂量率73伦/秒)室温下辐照取向后的聚丙烯片，剂量3—4×10<sup>6</sup>伦。照射后的取向聚丙烯片与单体丙烯腈一起封入玻璃安瓿中，在110°C进行接枝反应。

\* 1962年8月4日收到。

**热处理：** 样品在自由收缩状态或固定长度下热处理，在 180°C 空气中恒温处理两小时，室温下冷却。

**热收缩测定：** 用读数显微镜测定在不同温度下样品长度，得：

$$\text{收缩率}\% = \frac{\text{室温下样品长度} - \text{在温度 } t^{\circ}\text{C 时长度}}{\text{室温下样品长度}} \times 100\%。$$

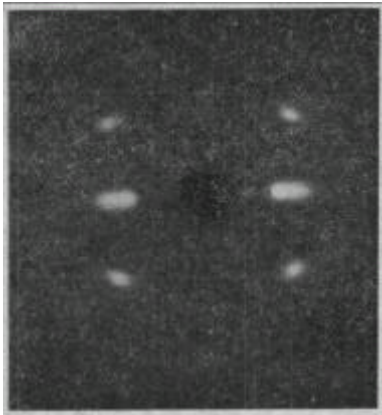
**X 射线衍射图：**

用 CuK $\alpha$  X 射线源，镍片滤波，管压 40 千伏，管流 10 毫安，平板照相机，样品至感光板距离 40 毫米，狭缝 0.8 毫米，曝光 8 小时。

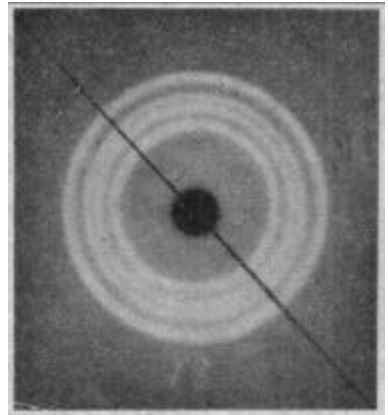
## 实验结果与讨论

### (一) 高取向聚丙烯接丙烯酸样品

我们知道，取向聚丙烯在熔点以上热处理一定时间以后，必然发生消向现象。如图 2a 为高取向的聚丙烯 X 射线衍射图，当在 180°C 固定长度下加热两小时后，室温下冷却，其 X 射线衍射图由弧形变成圆环，消除了取向状态（图 2b）。



(a)

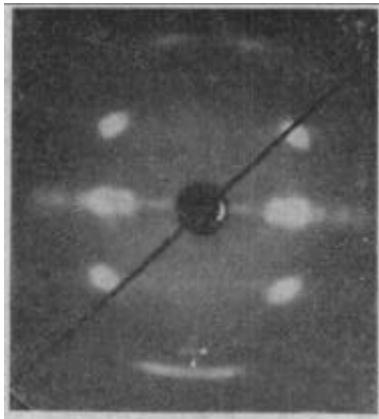


(b)

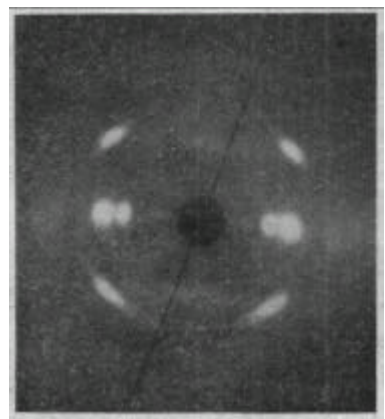
图 2 各向同性和高取向 X 射线衍射图

(a) 高取向聚丙烯。

(b) 各向同性聚丙烯。



(a)



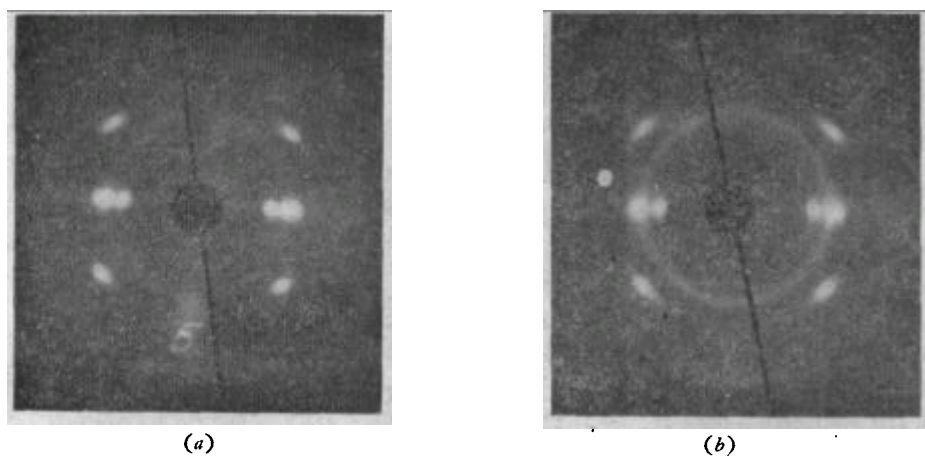
(b)

图 3 高取向聚丙烯接丙烯酸热处理前后的 X 射线衍射图

(a) 接丙烯酸 11.6%，未加热处理。

(b) 接丙烯酸 11.6%，180°C，自由收缩态下处理两小时。

当把取向聚丙烯接上11.6%的丙烯腈支链后,在自由收缩下180°C热处理两小时的样品,其取向X射线图与热处理前比较,看不出明显的变化(图3a, b)。接枝量达121.5%的样品具有相同的结果(图4a, b)。从图4中同时看到,由聚丙烯腈结构所产生的X射线衍射线呈环形出现在图上,与聚丙烯的取向弧线能明显地区分开。这表明由聚丙烯腈分子链形成的有序结构并不取向,但它可能是束缚聚丙烯结构、防止它消除取向的主要原因。



(a)

(b)

图4 高取向聚丙烯接丙烯腈热处理前后的X射线衍射图

(a) 接丙烯腈121.5%,未加热,圆环由聚丙烯腈晶态产生。

(b) 接丙烯腈121.5%,自由收缩态下180°C热处理两小时。

从样品的热收缩曲线中同样看到(图5),不接枝聚丙烯在170°C附近发生熔融现象(曲线a);接枝量11.6%的热收缩曲线表现出起始收缩温度提高和收缩率降低(曲线b);接枝量为121.5%时样品几乎不收缩(曲线c)。因此表明丙烯腈支链在其中起束缚作用,以防止取向聚丙烯的收缩。

## (二) 无取向聚丙烯接丙烯腈后再进行拉伸取向的样品

先取向后接枝与先接枝后取向是两个十分不同的过程。下面的实验表明,两者的热消向与热收缩性是完全不同的。

无取向聚丙烯接枝67%丙烯腈后,再进行拉伸取向,从它的X射线图(图6a)看到,聚丙烯与聚丙烯腈结构同时产生取向。而热处理后样品(自由收缩下)两者的X射线弧线都几乎呈圆环形(图6b),即消除了取向态。因此聚丙烯腈支链结构并未起到束缚点的作用。

同样,它的热收缩曲线表明(图7),接枝后取向与未接枝取向样品一样,并不能防止取向态的消除与样品的收缩。因此接枝后再取向过程不能起固定作用。

在上面我们认为聚丙烯腈支链结构能在聚丙烯结构中起束缚作用。但如果聚丙烯腈

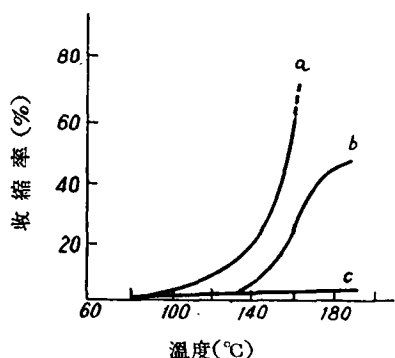
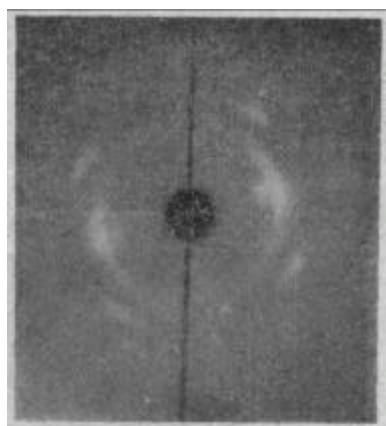
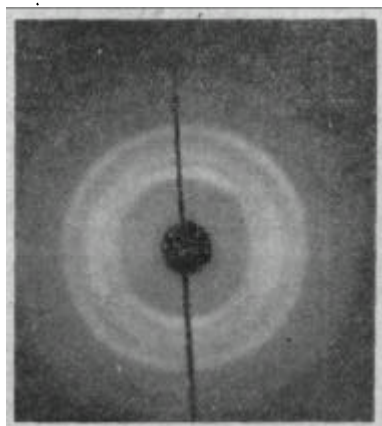


图5 高取向后聚丙烯接丙烯腈的热收缩曲线。

- (a) 聚丙烯辐射  $3 \times 10^6$  后的热收缩曲线。  
 (b) 同剂量辐射后接11.6%丙烯腈的热收缩曲线。  
 (c) 同剂量辐射后接121.5%丙烯腈的热收缩曲线。



(a)



(b)

图 6 各向同性聚丙烯接 67% 丙烯腈后拉伸 700%

(a) 热处理前两者同时取向(赤道线上最强的弧线是聚丙烯晶态产生)。

(b) 在自由收缩态下 180°C 热处理两小时的 X 射线图, 接近完全消除取向。

结构本身也处在强迫伸长状态, 例如聚丙烯纤维, 它在加热时也产生收缩, 因而就不能对取向的聚丙烯起束缚作用, 以至第二种样品在加热时同样产生热收缩现象。

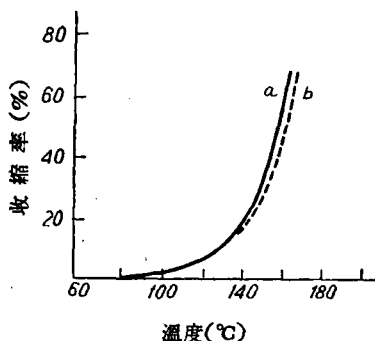


图 7 各向同性聚丙烯接丙烯腈的热收缩曲线。

(a) 与图 6 曲线(a)相同。

(b) 接枝 67% 然后高倍拉伸的热收缩曲线。

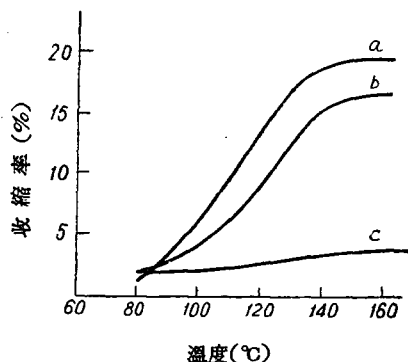


图 8 聚丙烯纤维接丙烯腈后热收缩曲线

(a) 辐照剂量  $3 \times 10^{16}$  的聚丙烯纤维。

(b) 不辐照, 在 110°C, 丙烯腈中处理的纤维。

(c) 同剂量辐照接丙烯腈 4% 的纤维。

另一个有趣的結果是: 在取向的聚丙烯纤维中接枝 4% 丙烯腈后, 它的热收缩率显著降低(图 8)。与不接枝样品比较, 在 166°C 下加热 1 小时, 它的收缩率由 18% 降至 5% 以下。亦即无取向聚丙烯枝链结构对取向后聚丙烯纤维同样能起束缚作用。这结果对控制纤维性能方面有意义。

### 摘 要

借  $\gamma$  射线预照射法将丙烯腈接枝到高取向的聚丙烯上。获得了该接枝共聚物的 X 射线衍射图, 比较了接枝后取向和取向后接枝的差别, 指出取向后接枝系统处于准稳定态, 有利固定高分子的取向。

致謝：本文承吳冰顏先生申閱，桂祖桐同志提出寶貴意見，謹致謝意。

### 參 考 文 獻

- [1] 张志平, 唐榮保, 陈联冰: 聚乙烯与苯乙烯、丙烯腈輻射接枝共聚(預照法)(此文曾在第四次全国高分子論文報告会上宣讀), 1962。  
[2] Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов, Н. Л. Тутаева, *Высокомол. Соед.* **3**, 184 (1961).

## X-RAY ANALYSIS OF GRAFT COPOLYMER MADE BY POLYMERIZING ACRYLONITRILE ONTO ORIENTED POLYPROPYLENE

HO YI, CHANG CHIH-PING AND TANG JUNG-PAO

(*Peking Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry, Peking*)

### ABSTRACT

The structure of graft copolymer has been investigated by X-ray diagrams. The grafting process was carried out through preliminary irradiation of oriented polypropylene with gamma-radiation and then treated with acrylonitrile.

With the aid of X-ray diagrams, a model for the state of molecular aggregation of the copolymer under investigation was suggested. It was found that shrinkage of the said copolymer is smaller than that of oriented polypropylene and that of the oriented graft copolymer made from acrylonitrile and polypropylene. The present graft system is in a quasi-stable state which fixes the molecular orientation in the polymer.