

# 聚乙烯醇与苯乙烯的辐射接枝共聚\*

郑国棟 刘鑫業\*\*

(中国科学院应用化学研究所)

## 前 言

近年来,研究聚乙烯醇辐射改性工作日益增多。櫻田<sup>[1-3]</sup>、Chapiro<sup>[4]</sup>、Санто<sup>[5]</sup>等曾分別研究聚乙烯醇与各种乙烯基单体的辐射接枝共聚,发现無論采取共辐照或預辐照的方法,在体系里水或有机添加剂的存在对反应影响很大,可以用較低的剂量制备接枝产品。关于接枝产品的结构和性能,辻和等人<sup>[6-7]</sup>曾报导:在聚乙烯醇接上200—300%的甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯时,产品的热塑性、疏水性及热固性均有改善,而不降低其抗张強力。从文献上所得的初步結果看来,辐射接枝改性是提高聚乙烯醇使用价值的可能途径之一。

本文研究了聚乙烯醇与苯乙烯共辐照时各种因素如水分、辐照剂量、剂率、温度和氧等等对接枝与均聚反应的影响,并对接枝产品的性能作了初步測定。

## 实 驗 部 分

**能源** 400, 3200 和 20000 克镭当量 Co<sup>60</sup>。

### 試料、单体与其他试剂

聚乙烯醇的  $\overline{DP}$  为 1100, 殘余乙酰基含量少于 0.2%。試片厚度为  $80 \pm 10$  微米, 大小为  $5 \times 15$  毫米。

苯乙烯經一般精制方法除去阻聚剂, 使用前再減压蒸餾一次。

其他试剂皆为二級重精制品。

### 辐照試驗操作

每次称量試片  $70 \pm 5$  毫克放在直径为 10 毫米、长度为 130 毫米的硬質玻璃管中, 加入液比为 50 的单体溶液 [苯乙烯: 丙酮: 水 = 30:65:5 (体积比)], 于 20°C 浸漬 24 小时, 平衡溶胀度达  $25 \pm 2\%$ , 然后在空气或真空(液氮温度抽空, 冻化循环反复二次, 真空度  $4 \sim 1 \times 10^{-4}$  托) 下共辐照。

辐照完毕, 將試片在 50°C 用其重量 100 倍的氫醌饱和苯溶液浸出 48 小时, 中間換溶剂二次, 再以苯冲洗二次, 50°C 晾干, 用紅外綫在  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  干燥恆重。

辐照单体用 5 毫升 0.1% 氫醌的甲醇溶液沉淀, 再与以上的浸出液合并, 加入混合液体积五倍的甲醇, 室温靜置二昼夜, 傾出上层澄清液体, 紅外綫干燥至恆重。

## 計 算

\* 1964年5月4日收到。本報告曾在1963年底全国第一次化学专业会议上宣讀。

\*\* 部分参加本工作的尚有: 王蕴尧、唐子章、董立萍等。

$$\text{接枝率} \% = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

$$\text{均聚率} \% = \frac{w_1}{w_0} \times 100$$

$$\text{总转化率} \% = \frac{W_1 - W_0 + w_1}{w_0} \times 100.$$

式中  $W_1$ : 接枝产品重(克)

$W_0$ : 原试片重(克)

$w_1$ : 均聚苯乙烯重(克)

$w_0$ : 加入的总苯乙烯重(克).

### 结果与讨论

#### (一) 水的作用

聚乙烯醇是一种典型的亲水性高聚物,由于其大分子间存在着大量的氢键,结构比较紧密,一般有机单体不易向其内部渗透。因此,在无水体系里櫻田<sup>[2-3]</sup>、Chapiro<sup>[4]</sup>等均不易得到聚乙烯醇与苯乙烯等烯类单体的辐照接枝产品。证明只有在体系中加入水或其他溶剂使聚乙烯醇的结构溶胀松弛后,接枝反应才易产生。关于接枝反应与水分的关系我们亦得到了类似的结果\*(如图1)。从图1可以看出:当试片水分低于10%时,接枝几乎不发生,但随着水分的继续增加,接枝率即急剧上升,当水分超过60%之后,接枝率的增加又逐渐变慢。均聚反应随试片水分的改变亦有类似的情况,不过被加速的程度较低,且随水分增加较早出现饱和值。曾进行聚乙烯醇接枝产品的再接枝试验,所得结果如表1。

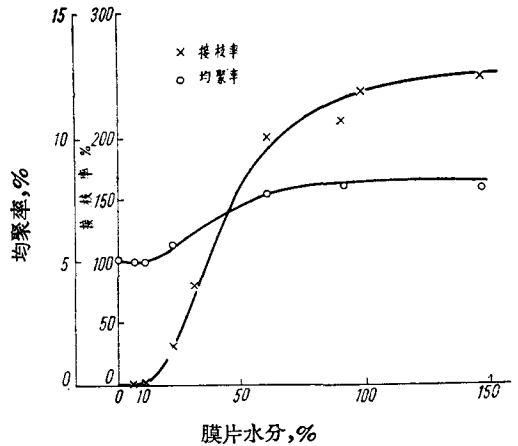


图1 膜片水分含量与反应的关系\*  
 室温,剂率35.8伦/秒,剂量1.55兆伦。  
 \* 膜片浸在纯苯乙烯中共辐照

表1 聚乙烯醇接枝膜片再接枝试验结果\*

单体情况		纯苯乙烯 (或苯乙烯:丙酮=35:65) 溶液		苯乙烯含水溶液 (苯乙烯:丙酮:水=) (30:65:5 体积比)	
接枝率%	再接枝试验前	51	101	51	101
	再接枝试验后	51 (0)**	101 (0)	77 (17)	118 (9)

\* 剂率16.2伦/秒,剂量0.87兆伦,空气,室温。

\*\* 括号内的数据系:  $\frac{\text{再接枝产品重} - \text{第一次接枝产品重}}{\text{第一次接枝产品重}} \times 100.$

\* 图1中水分含量低于60%的试验,系通过在不同盐溶液中恒湿以控制膜片的水分,水分含量高于60%时,系将膜片于25℃水中浸渍不同时间,然后离心脱水来调节。

虽然接枝产品在苯乙烯中溶胀较易,且其溶胀度随接枝量增加而增大,可是从表1看出:在无水的条件下,经再接枝试验后,产品的接枝率并不增大,但在相同的条件下,将同样的产品于含水的苯乙烯溶液中辐照时,接枝反应就能发生,但二次的速率较第一次的为低,并随原接枝率的增高而减少。可见水的媒介作用对于接枝反应仍是相当重要的。还曾发现其他条件相同时,在含水的单体丙酮溶液里加入少量  $\text{Cu}^{++}$  ( $5.5 \times 10^{-6}$  克分子/升) 会使接枝率明显下降,导致这样结果的主要原因之一,可能是由于  $\text{Cu}^{++}$  抑制水的辐解产率<sup>[8]</sup>,从而减少水的辐解产物对聚乙烯醇大分子的转移引发的缘故。

综上所述,水在所研究的反应体系里的效用是复杂的,其中除了破坏聚乙烯醇大分子间的氢键、疏松结构,起着单体与聚乙烯醇接触的媒介作用之外,水的辐解产物的间接效应不容忽视。类此情况亦曾在纤维素<sup>[9-10]</sup>、聚酰胺<sup>[11]</sup>等亲水性高聚物的辐射接枝反应里发现过。

## (二) 辐照剂量及辐照剂率对反应的影响\*

辐照剂量的试验结果示于图 2a, 2b 和 3a, 3b。图 2a 与 2b 系空气下辐照的结果。图 2a 表明: 接枝率随辐照剂量成 S 型变化; 在所用的条件下, 聚乙烯醇与苯乙烯的接枝速率较快, 辐照剂量为 1 兆伦时, 接枝率即可达 200% 左右。从图 2b 可以看出, 均聚率与辐照剂量间的关系则稍有不同。在较低的剂量范围内, 均聚率随剂量而逐渐增大, 可是当剂量超过 1.6 兆伦后, 由于凝胶效应的作用, 均聚率的增加开始加速, 这时在试验中可明显地看到单体溶液已变得较为粘稠。在剂量高于 0.4 兆伦时, 总转化率与剂量成线性关系。从总转化率与均聚率变化曲线可以看到, 在 0.4~1.6 兆伦范围内, 消耗于接枝与均聚的苯乙烯量的比值都大于 1, 以 1.6 兆伦为例, 其值高达 1.4。如剂量继续增加, 则由于均聚反应的加速, 使单体浓度降低, 溶液粘度增大, 不利单体往聚乙烯醇膜片中扩散, 于是减慢了接枝速度, 所以接枝率曲线即渐趋平坦。

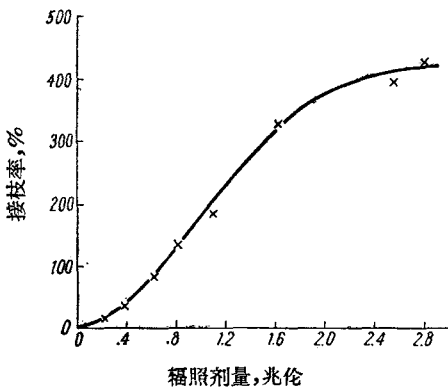


图 2a 空气下辐照剂量对接枝率的影响  
剂率 4.7 伦/秒, 空气, 室温 (17°C);  
单体溶液 (苯乙烯: 丙酮: 水 = 30:65:5)。

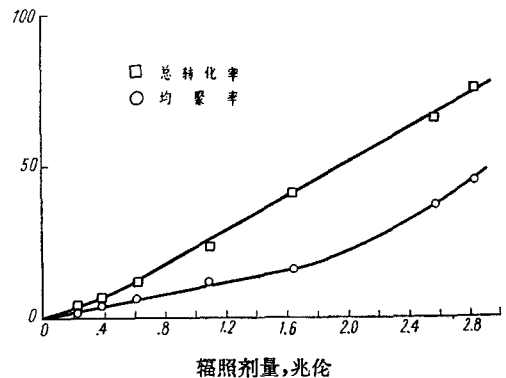


图 2b 空气下辐照剂量对均聚率与总转化率的影响  
条件同图 2a。

图 3a、3b 系真空辐照试验结果, 由图 3a 可知, 当剂率为 50.2 伦/秒时, 即使辐照剂量高达 12 兆伦, 接枝率仍未超过 150%。左上小图系剂率为 4.5 伦/秒和 50.2 伦/秒的接枝

\* 本文所有的辐照能量和强度单位: 采用辐照剂量(伦琴或兆伦)及辐照剂率(伦/秒或伦/分)表示。

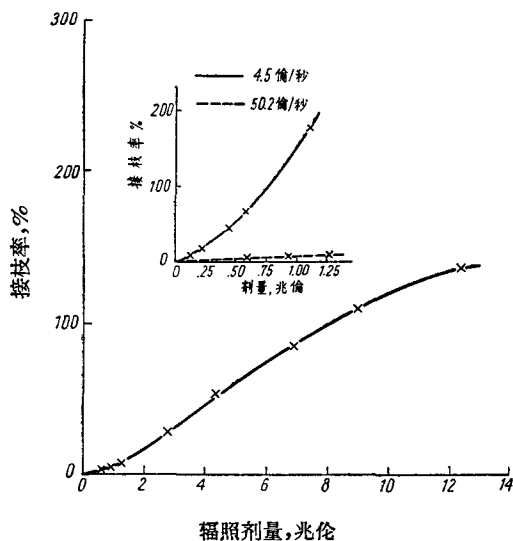


图 3a 真空中辐照剂量对接枝率的影响  
剂率 50.2 伦/秒；真空度( $2 \times 10^{-4}$  托)

室温( $17^\circ\text{C}$ )，单体溶液(苯乙烯:丙酮:水=30:65:5)。

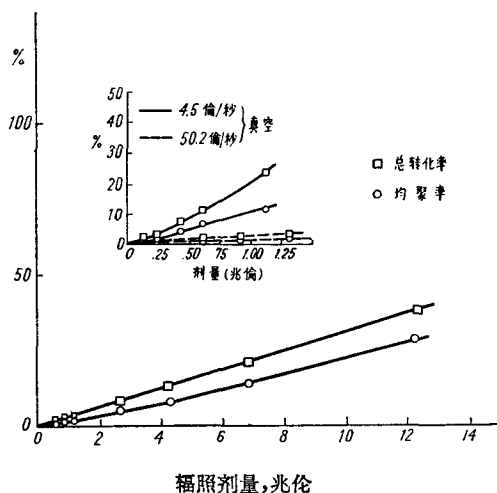


图 3b 真空中辐照剂量对均聚率与总转化率的影  
条件同图 3a。

率变化的比较，在 1.2 兆伦之前，低剂率的接枝率几乎比高剂率的高 20 倍以上，而和空气下相应的结果却十分接近。

均聚率及总转化率与辐照剂量的关系如图 3b 所示，由图看出，高剂量对均聚反应较有利。从图 3b 中的小图可知，在 1.2 兆伦以下，对应于低剂率的均聚率和总转化率分别比高剂率的大 5 和 10 倍以上。这样看来，辐照剂率对整个反应的影响还是很大的。

辐照剂率的试验结果如图 4 所示。在常温下，于  $18 \sim 10900$  伦/分范围内，接枝速率对剂率的依赖关系在 100 伦/分附近发生转折。速率与剂率的关系式  $V = KI^n$  中的  $n$  值，在剂率低于 100 伦/分时为 0.95；高于 100 伦/分时接近于零。表明这时的接枝反应受单体扩散控制。但均聚率一直随剂率的增加而增大。

从以上剂量、剂率的试验结果可以看到：苯乙烯在聚乙烯醇上的接枝速度较快，相形之下，单体的扩散速率则显得较慢。这可能是由于在体系中苯乙烯分子必须扩散通过吸附在聚乙烯醇大分子表面的水分子层，才能参与接聚反应，但限于单体在水中的溶解度很小，故在不太高的剂率下，接枝反应就受单体扩散控制。

### (三) 辐照温度的影响

上述的结果表明：在室温，当剂率高于一定临界值时，聚乙烯醇与苯乙烯的辐射接枝

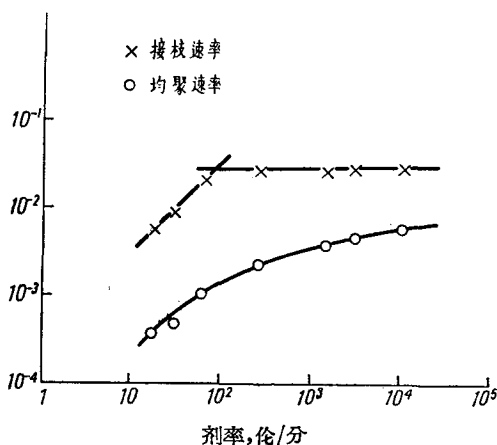


图 4 辐照剂率对接聚反应的影响  
真空( $2 \times 10^{-4}$  托)，室温( $20^\circ\text{C}$ )，时间 38 小时，  
单体溶液同图 3a。

反应是受单体扩散控制的,所以改变反应温度势将引起反应的显著变化。如图 5 所示,在 10~80°C 之間,随辐照温度的上升,接枝率开始增加很快,于 60°C 出現峯值,其值比 25°C

的大一倍以上,然后反而下降。均聚率在 60°C 以下与温度成綫性关系,反应温度每升高 10°C,速率約增大 30%;但在更高温度时,由于出現凝胶效应而剧增。

接枝率随温度产生的这种变化是由温度改变引起的两种相反效应之間竞争的结果。提高辐照温度,一方面能增加单体对膜片的扩散,亦有利于水的辐解产物向聚乙烯醇大分子上转移,这些作用都能加速枝鏈的引发与增长速度。另一方面,能加快接枝活性中心的消失,促进单体的热聚合,减少单体的浓度,而不利于单体向高聚物膜片中扩散。因此,不难設想在温度变化中峯值的出現是后者的效应逐渐超过前者的过程。

#### (四) 氧的影响

櫻田等<sup>[1,3]</sup>曾研究过空气的存在对聚乙烯醇与乙烯基单体的辐射接聚反应的影响,从其所得

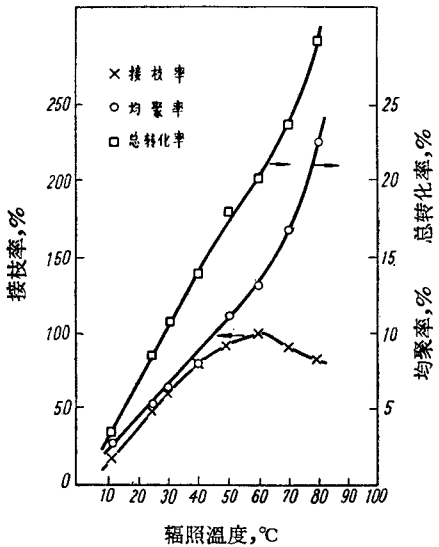


图 5 辐照温度对接聚反应的影响  
空气,剂率 8.3 伦/秒,剂量 0.45 兆伦  
单体溶液同图 3a。

的初步结果看来,似乎氧的存在并不影响聚乙烯醇与苯乙烯的共辐照接聚反应。但如所共知空气中的氧甚易与游离基作用以抑制游离基型聚合。为明确氧在所研究的体系中的影响,我們作了气氛的影响試驗,所得结果如表 2 所示。

表 2 氧量与反应的关系\*

辐照气氛	接枝率 %	均聚率 %	接枝苯乙烯/均聚苯乙烯 × 100	总转化率 %
真空( $2 \times 10^{-4}$ 托)	47.0	5.6	61.9	9.1
空气(3~4 毫升)	49.8	5.6	66.9	9.3
空气(1.5 升)	50.0	3.2	117.0	7.2
通大气	35.2	1.9	147.8	4.6
纯氧(1.5 升)	27.5	1.1	186.2	3.2

\* 剂率 8.3 伦/秒,辐照温度  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ , 剂量 0.45 兆伦。

从表 2 可以看出:少量空气的作用虽不甚明显,但较多空气的存在却使均聚反应受到强烈抑制的同时,亦使接枝率略有降低;纯氧下的反应呈现类似的特征,并且接枝及均聚反应被抑制得更甚。所以氧对于接聚反应是一个抑制剂,可以通过适当控制反应体系中的氧分来降低均聚物的生成。

在所研究的体系里氧产生的效果可否作这样的理解:聚乙烯醇試片是浸在单体溶液里,气氛中氧首先要扩散通过单体溶液层,然后才能够触及試片,对接聚反应起终止作用。而当氧通过溶液的过程中,除了大量消耗于终止单体的均聚反应之外,还部分消耗在和水的辐解产物的作用上,而所余能对接聚反应起终止作用的氧量就有限了。因此,体系中的氧对均聚反应的抑制较接枝反应为显著。

### (五) 接枝产品的结构与性能

接枝产品的结构与性能随其接枝量不同而有差异,当接枝量高于 60% 时,产品是透明的。产品溶于 150℃ 的二甲基甲酰胺中,其 1% 溶液的临界共溶温度随接枝量增高而下降。在沸苯与沸水中的平衡溶胀度与失重情况如图 6 所示。由图看到,不管在水或苯中,接枝量为 25~280% 的产品,其平衡溶胀度与接枝量成线性关系。于沸苯里产品的失重甚微,且与接枝量无关,但在水中的失重却随接枝量增大而显著下降,即产品具有良好的抗水性。又从表 3 看出,接枝产品具备较好的耐酸碱性能。

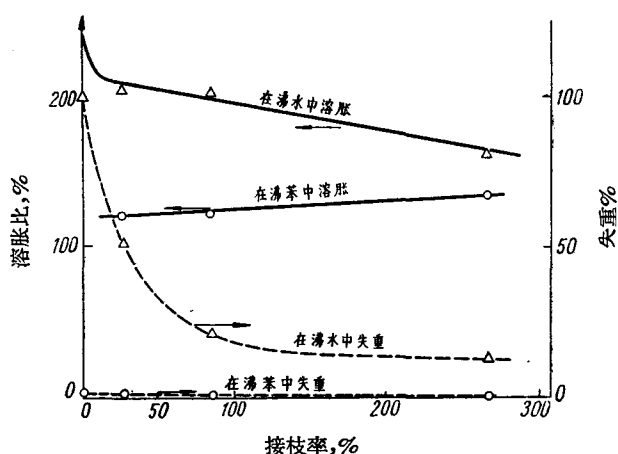


图 6 接枝产品在苯和水中的溶胀及失重与接枝量的关系  
液比 400, 时间 1 小时。

表 3 接枝产品耐酸碱试验结果\*

产品接枝量 %	在 15% HCl 中失重 %	在 15% NaOH 中失重 %
0	100	只剩少量胶质残渣
低(2~8)	70	9
中(20~40)	6	5
高(60~80)	4	1

\* 液比 500, 温度 50℃, 时间一星期。

## 摘 要

本文研究了若干因素对聚乙烯醇与苯乙烯辐射接枝共聚反应的影响,并对接枝产品的性能作了初步鉴定。

在体系里加入适量的水,接枝即甚易发生,此后接枝率先随着聚合物膜片的水含量而急剧增加,然后趋于平坦,而均聚反应速度增加较慢,且在较低的水含量时就不再上升。研究了剂率对接枝过程的影响,发现在常温当所用剂率大于 100 伦/分时,接枝反应完全受单体扩散控制,此时,接枝速率与剂率的依赖关系式  $V = KI^n$  中的  $n$  值趋近于零。

在 10~80℃ 范围内,接枝与温度关系的曲线在 60℃ 通过一极大值,然后下降。但均聚反应在整个温度范围内一直随温度而不断地增加,并在温度高于 60℃ 时出现自动加速现象,这大概是凝胶效应的缘故。氧的存在对接枝反应起抑制作用。发现适量氧或空气

的存在可以使均聚反应受到显著抑制,而接枝反应仅略为减慢。接枝产品在沸水或沸苯中的溶胀比与接枝量成线性关系,膜片的抗酸碱性能因接枝而有明显改善。

**致謝:** 輻照試驗承本所能源組協作進行,作者敬致謝意。

### 参 考 文 献

- [1] I. Sakurada, T. Okada, E. Kugo, *Isotopes and Radiation* **2**, 296 (1959).
- [2] I. Sakurada, T. Okada, E. Kugo, *Isotopes and Radiation* **2**, 306; 316 (1959); **3**, 316 (1960).
- [3] I. Sakurada, T. Okada, E. Kugo, *Isotopes and Radiation* **3**, 327; 379; 406 (1960); **4**, 248 (1961).
- [4] A. Chapiro, V. Stannett, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* **8**, 164 (1960).
- [5] И. Санто, К. Гал, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Секция III*, стр. 207, 1960.
- [6] 辻和一郎, 北丸龟三, 市場昭道, 高榮俊, *工业化学杂志(日本)* **63**, 1527 (1960).
- [7] 辻和一郎, 北丸龟三, 市場昭道, *高分子化学(日本)* **19**, 389 (1962).
- [8] A. O. Allen, "*The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*", van Nostrand, New York, 1961, pp. 33, 62.
- [9] I. Sakurada, T. Okada, Y. Hajashibe, *Isotopes and Radiation* **4**, 240 (1961).
- [10] I. Sakurada, T. Okada, Akiyama, *Isotopes and Radiation* **3**, 35 (1960).
- [11] G. Odian, M. Sobel, A. Rossi, R. Klein, T. Acher, *J. Polymer Sci. A-1*, 639 (1963).

## THE RADIATION-INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE TO POLYVINYL ALCOHOL

CHENG KUO-DUNG AND LIU HSIN-YEH

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The effect of some factors on the graft copolymerization of styrene to polyvinyl alcohol induced by  $\gamma$ -irradiation has been studied, and a preliminary estimation was made on the properties of the graft products. The grafting occurred very readily if a proper amount of water was added to the system. It was shown that the rate of grafting increased sharply with the increase of water content in the polymer film and then levelled off, while the rate of homopolymerization increased more slowly and levelled off rapidly at a lower water content. The effect of dose rate on the grafting process at room temperature was studied, and it was found that the grafting was entirely diffusion-controlled with the dose rate larger than 100 r/min, at which the dose rate exponent of the relation  $V=KI^n$  approached zero. The plot of the amount of grafting with temperature in the range of 10–80°C passed through a maximum at 60°C and then fell off, while the homopolymerization increased steadily all over the temperature range and showed an auto-acceleration at temperatures above 60°C presumably owing to the gel effect. The presence of oxygen has an inhibiting effect on the grafting. It was found that the homopolymerization could be remarkably inhibited, with only slight reduction in the grafting, by the presence of a proper amount of oxygen or air.

The graft product is soluble in dimethylformamide at 150°C. The swelling ratio of the product in boiling water or in boiling benzene was found to change linearly with the grafting. It was also found that the resistance of the film to acid or alkali was significantly improved by the grafting.