

聚丙烯与乙烯基单体辐射接枝共聚*

張志平 唐榮保 段明春 彭沛礼 王 笠

(北京化工研究院)

聚丙烯具有机械强度大、结晶度高和熔点高等优点,是塑料和纤维工业中一个重要的品种。但染色困难是其用作纤维时最大的缺点。若能不降低其机械强度而对其染色性质有所改善则可扩大其应用范围。Natta 等^[1] 和 Л. Одор^[2] 分别用化学方法和辐射方法以不同单体与聚丙烯接枝,得到一定效果。从最近二年发表的文献来看,辐射接枝工作主要集中于接聚反应的研究,而对接枝共聚物的性能注意不够。本工作用苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯等与聚丙烯接枝,提高了聚丙烯对染料的亲和力。用偏光显微镜观察了不同接枝量的接枝共聚物的球晶变化,并以球晶结构解释了接枝共聚物断裂强度的变化。同时研究了各种条件对接枝反应的影响。

接枝共聚采用预照法,在限量空气存在下反应,此法操作简便,所需剂量小,有用于工业生产的可能。

实 驗 方 法

辐照是在 K-1400 型钴⁶⁰ 辐射源中进行,剂量率用铁法测定;部分试样是在 K-20000 型钴源中辐照的,剂量率用铈法测定。

聚丙烯(牌号 DPH, Ziegler-Natta 催化剂合成)经热压制成 30 × 10 毫米、厚 0.3—0.6 毫米的薄片,用体积比为 1:1 的苯和乙醇混合溶剂抽取 48 小时。

甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯分别用 5% 的亚硫酸氢钠溶液洗涤 3—5 次,用蒸馏水洗至中性,用氯化钙干燥,减压蒸馏后置棕色瓶中,在零下保存。

接枝方法、热机械曲线及溶胀度的测定方法详见文献[3]。

强度测定采用测力仪,在恒温下进行高倍拉伸。测力仪装有自动控制的温度计,强度和伸长由仪器自动记录,拉伸速度为 1 毫米/秒。

球晶培养及观察方法:将试样加热到 180°C,然后在四小时内,逐渐冷却到 80°C。用 Row 型偏光显微镜观察球晶。

染色:先将染料溶于略低于 80°C 的温水中,冷后加入助剂,然后将试样放入,逐渐升温至沸,维持沸染四小时,取出后,依次以热皂液、碳酸钠溶液及水洗滌。

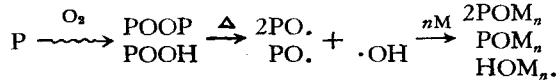
实驗結果及討論

一、影响接枝反应的主要因素

1. 温度:聚丙烯在空气中辐照生成过氧化物,在单体存在下,过氧化物由于热分解生

* 1964年3月16日收到。

成自由基而引发聚合^[4,5],生成接枝共聚物。其反应图式如下:



生成的 HOM_n 为均聚物。

过氧化物的分解需要活化能,当温度增高时,过氧化物分解速度增加,同时单体往聚合物中扩散的速度也随温度增高而加快,因此随温度的升高接枝量也提高。从图 1 可以看出,在 70—80°C 时接枝反应比较正常,低于此温度,接枝进行较慢,且不均匀。超过 80°C 时,丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯三种单体的接枝量都随温度的继续升高而立即迅速增加。

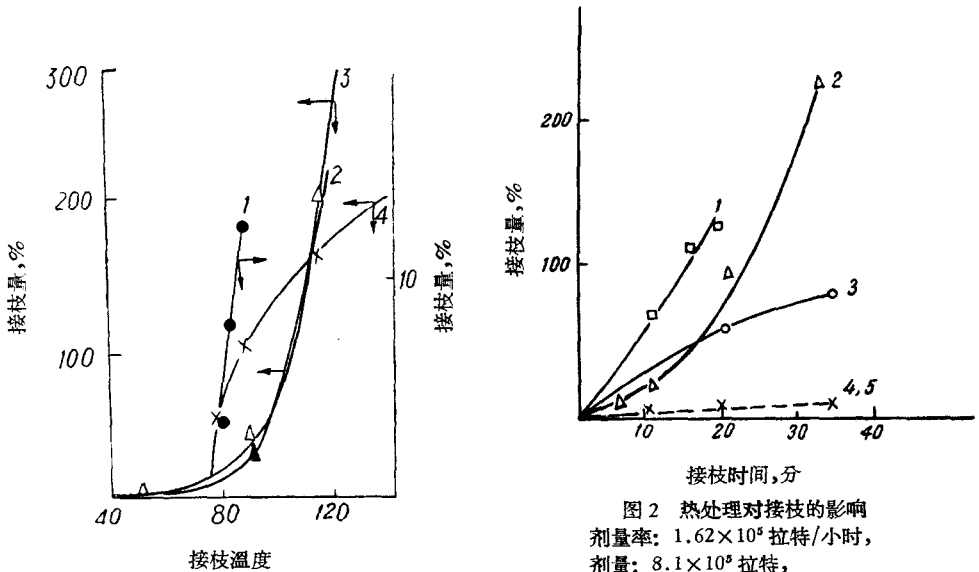


图 1 反应温度与接枝量的关系

1. 接乙酸乙烯酯(实验条件同图 3d.)
2. 接丙烯腈(实验条件同图 3a.)
3. 接丙烯腈(在氮气中接枝)(实验条件同图 3a.)
4. 接甲基丙烯酸甲酯(实验条件同图 3c.)

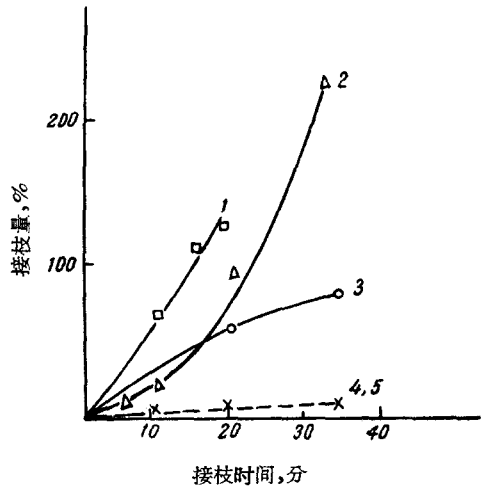


图 2 热处理对接枝的影响

剂量率: 1.62×10^5 拉特/小时,
剂量: 8.1×10^5 拉特,
样品厚度: 0.35~0.4 毫米
接枝温度: 100°C

单体: 甲基丙烯酸甲酯

1. 未经处理
2. 在 65°C 热处理 15 小时
3. 在 100°C 下热处理 15 小时
- 4, 5. 未照射分别 100°C, 65°C 下热处理 15 小时

将辐照过的聚丙烯试样,分别在 65°C 及 100°C 处理 15 小时,然后在 100°C 接枝。由图 2 可看出,在 100°C 下处理的试样,反应 30 分钟后,接枝量不再提高,在 65°C 下处理的试样,接枝量随反应时间而迅速增加。由此可知过氧化物或大分子自由基在 65°C 以下分解较少。在本实验温度范围内(70°—145°C),由图 4 之斜率计算出聚丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸及乙酸乙烯酯接枝反应之活化能分别为 11.5、11.8、10.9 及 18.3 千卡/克分子。

接枝效率是判断接枝过程是否经济适用的标准之一。预照法可减少均聚物的生成,然而在接枝反应过程中仍不免或多或少地伴随有均聚反应。由图 5 可看出,反应初期接枝速度大于均聚速度,接枝效率提高。随反应的进行,均聚速度逐渐增加而使接枝效率降低。温度增高也会加速均聚反应而使接枝效率降低。另一个有趣的結果是純甲基丙烯酸

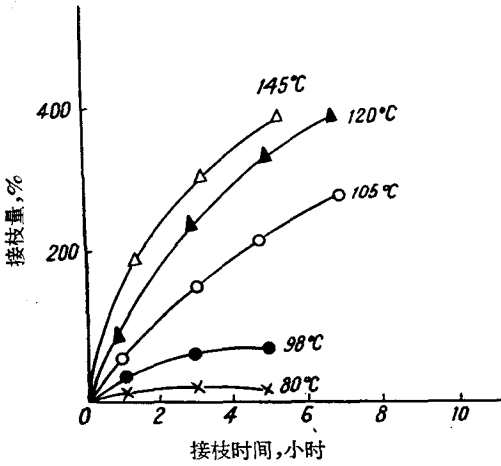


图 3a. 接丙烯腈接枝温度和接枝量的关系
 剂量: 3×10^6 拉特
 剂量率: 1.87×10^5 拉特/小时
 厚度: 0.4—0.6 毫米
 (曲线末端数字指接枝温度)

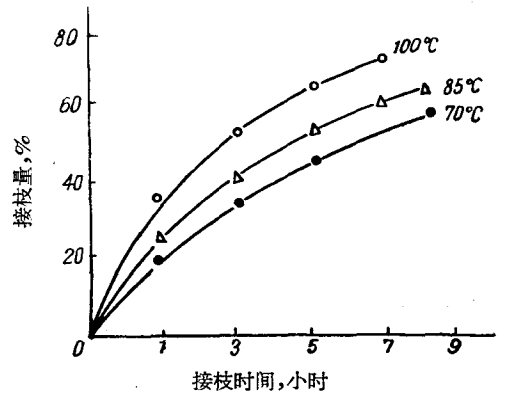


图 3b 接苯乙烯接枝温度和接枝量的关系
 剂量: 3×10^6 拉特
 剂量率: 1.87×10^5 拉特/小时
 厚度: 0.5—0.6 毫米
 (曲线末端数字指接枝温度)

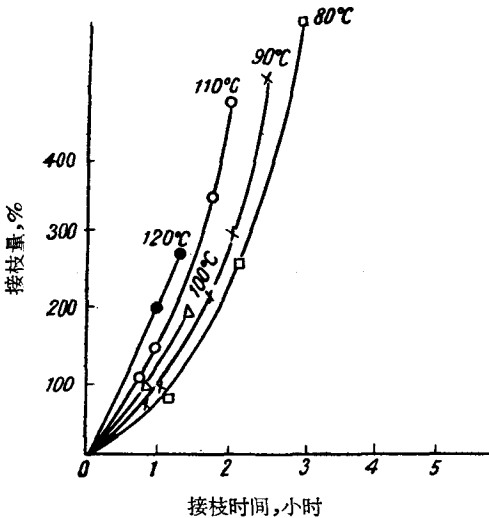


图 3c 接甲基丙烯酸甲酯接枝温度和接枝量的关系
 剂量: 8.1×10^6 拉特
 剂量率: 1.62×10^6 拉特/小时
 厚度: 0.35—0.4 毫米
 (曲线末端数字指接枝温度)

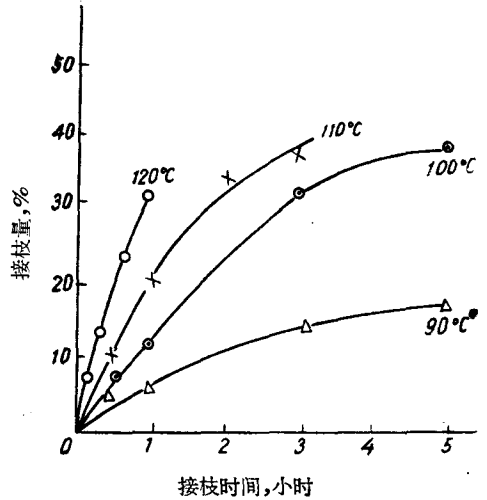


图 3d 接乙酸乙酯接枝温度和接枝量的关系
 剂量: 2.5×10^6 拉特
 剂量率: 1.58×10^6 拉特/小时
 厚度: 0.25—0.3 毫米
 (曲线末端数字指接枝温度)

甲酯热聚合速度和在接枝体系中单体的均聚合速度相近。这似乎可以说明后者并不受聚丙烯中所含的过氧化物的影响。

2. 单体浓度: 由图 3 可以看出, 丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等三种单体与聚丙烯接枝量都较高, 并且随时间的增加而增高。唯乙酸乙烯酯在反应过程中产生均聚物较多, 试样内部有多量的均聚物所占据的空穴。降低单体浓度以后, 接枝量略有提高, 且可避免上述现象。从表 1 可以看出聚丙烯与乙酸乙烯酯接枝反应中, 以加入甲醇为最好。

甲醇在此反应系统中起稀释作用,因而降低了单体的均聚反应。单体的热引发速度与单体浓度成正比,见图6。在单体浓度为50—60%时,可以消除产生空穴的现象。

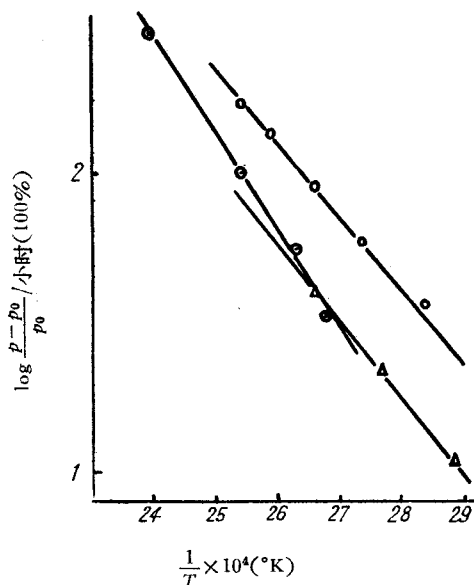


图4 聚丙烯和丙烯腈、苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的 $\log \frac{p-p_0}{p_0}$ / 小时对 $\frac{1}{T}$ (°K) 的曲线

- 聚丙烯接丙烯腈
- △ 聚丙烯接苯乙烯
- 聚丙烯接甲基丙烯酸甲酯

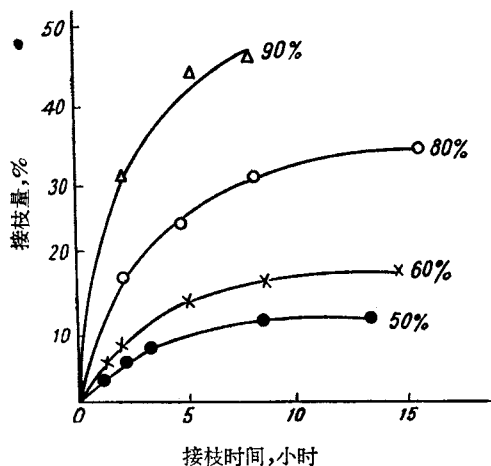


图6 聚丙烯接乙酸乙烯酯单体浓度对接枝量的影响
(剂量: 2×10^8 拉特
剂量率: 1.87×10^5 拉特/小时
厚度: 0.2~0.3毫米
接枝温度: 100°C)
(曲线末端数字指甲醇中单体的浓度)

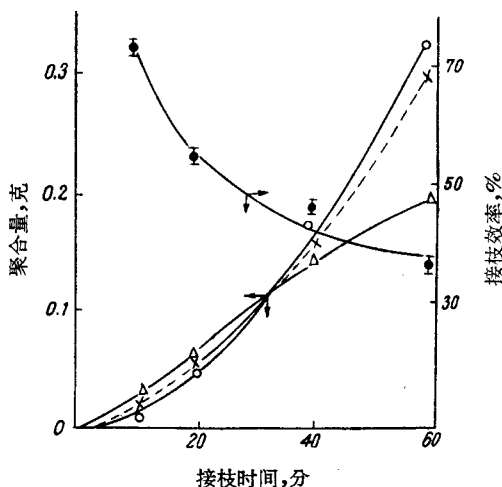


图5 接枝时间对接枝效率的影响

- 接枝效率.
 - 接枝体系中单体均聚合的量.
 - × 纯单体热聚合的量.
 - △ 接枝量.
- (剂量率: 1.62×10^5 拉特/小时
剂量: 8.1×10^8 拉特
接枝温度 100°C,
单体: 甲基丙烯酸甲酯
厚度: 0.4—0.45 毫米.)

表1 乙酸乙烯酯在不同溶剂中的接枝量

试验编号	溶剂种类	单体浓度 (体积%)	接枝量 %	备注
46	乙酸乙酯	50	15.4	剂量 2×10^8 拉特 剂量率 1.85×10^5 拉特/秒
48	乙醇	50	12.8	接枝温度 100°C 接枝时间 12 小时
51	甲醇	50	18.0	试样厚度 0.2—0.3 毫米

3. 剂量和剂量率: 从图7可以看出, 接枝量和剂量成线性关系。而在本试验中, 由于剂量率范围较窄, 观察不到对接枝速度的显著影响。见图8。

聚丙烯在辐照过程中, 有裂解现象, 因此应选择使聚丙烯免遭破坏的剂量进行接枝共聚。根据本实验结果看来, 以 10^5 拉特为宜。

二、接枝共聚物的性能

1. 染色性: 聚丙烯接枝后, 其染色性能有了改善(见表2)。与丙烯腈、甲基丙烯酸

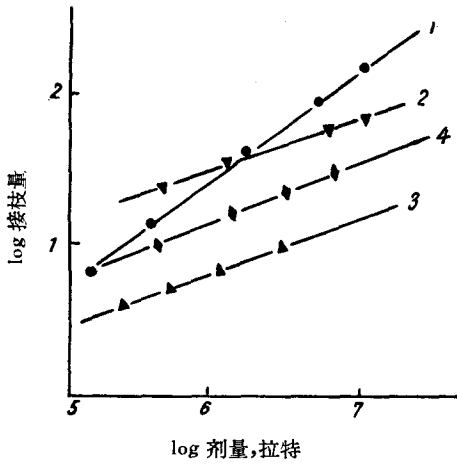


图7 1.接丙烯腈(剂量率 1.87×10^5 拉特/小时, 反应温度: 100°C , 反应时间: 5小时, 样品厚度: 0.4~0.6毫米)
 2.接苯乙烯(反应时间3小时, 样品厚度0.5~0.6毫米, 其他条件同上)
 3.接乙酸乙烯酯(反应时间12小时 样品厚度0.2~0.3毫米,其他条件同上)
 4.接甲基丙烯酸甲酯 (剂量率: 1.62×10^5 拉特/小时, 反应温度: 100°C , 反应时间: 1小时, 样品厚度: 0.35~0.4毫米)

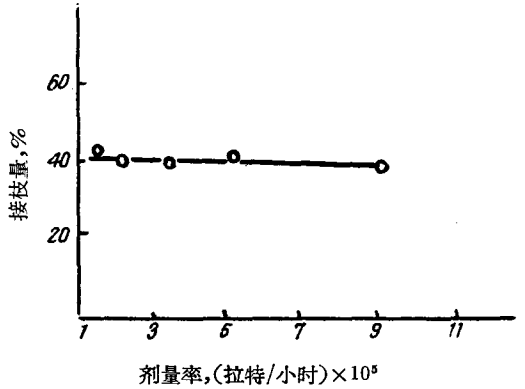


图8 剂量率对接枝量的影响(接丙烯腈)
 剂量: 3×10^6 拉特
 温度: 100°C
 接枝时间: 1小时
 样品厚度: 0.6~0.7毫米

甲酯、乙酸乙烯酯接枝后,十二种对聚丙烯不能染色的染料,有十种在乙酸乙烯酯接枝物上显色,七种在甲基丙烯酸甲酯接枝物上、三种在丙烯腈接枝物上显色。苯乙烯接枝物不能染色。可见聚丙烯上含有极性基团的丙烯腈,或酯类单体甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯时,与染料分子上的官能团能很

表2 聚丙烯接枝后的染色性能

染料名称	染色情况		
	乙酸乙烯酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯腈
Fast Blue Green Salt B	深 黄	黄 色	
Fast Red B Base	色 较 深	淡 色	淡 色
Fast Black Salt	深 色	浅 色	浅 色
Fast Brown Saltv	棕 色	棕 色	棕 色
Supranol Blue BL	深 蓝		
Naphtol AS-TR	深 红	浅 红	
Indigosol Red Violet IRH	浅 红		
Indigo Carmine	浅 红		
Graftol Red T	微 红	浅 红	
Graftol Rubine BP	微 红	浅 红	
Graftol Orange			
Graftol Bordeaux HB			

好地结合。值得注意的是,乙酸乙烯酯接枝后,对染料的适应性较广;具有相同的接枝量时,染色较深。染色强度随乙酸乙烯酯接枝量的增加而提高。可知接枝量是控制染色深度的因素。

2. 溶胀性: 在甲苯和二甲基甲酰胺中, 接枝共聚物仅有溶胀而无溶解现象。最大溶胀度随接枝量增加而增加, 如图 9。值得注意的是与丙烯腈接枝时, 接枝温度对溶胀度影响很大, 如图 9d。分别在 100°C 及 145°C 接枝, 同一接枝量下相对比, 后者共聚物溶胀度总高于前者。

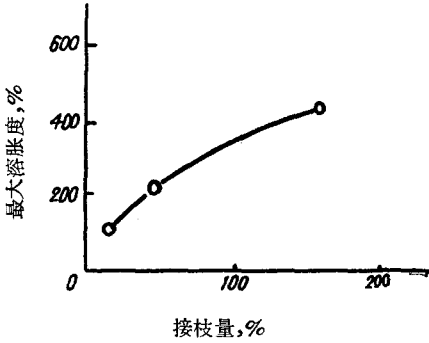


图 9a 接枝共聚物的溶胀曲线
(接乙酸乙烯酯)
(溶剂: 甲苯; 溶胀温度: 100°C)

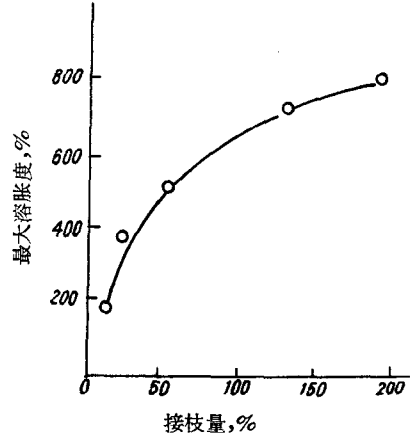


图 9b 接枝共聚物的溶胀曲线
(接甲基丙烯酸甲酯)
(溶剂: 甲苯; 溶胀温度: 100°C)

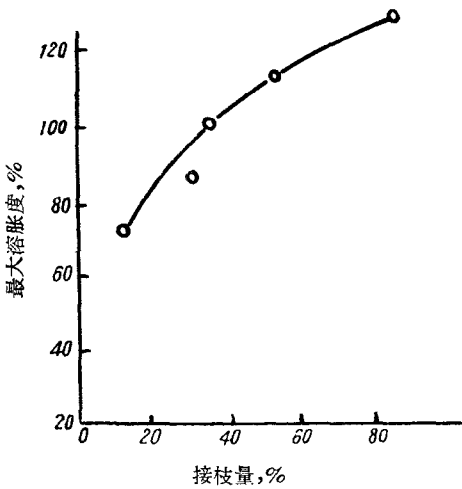


图 9c 接枝共聚物的溶胀曲线(接苯乙烯)
(溶剂: 甲苯; 溶胀温度: 100°C)

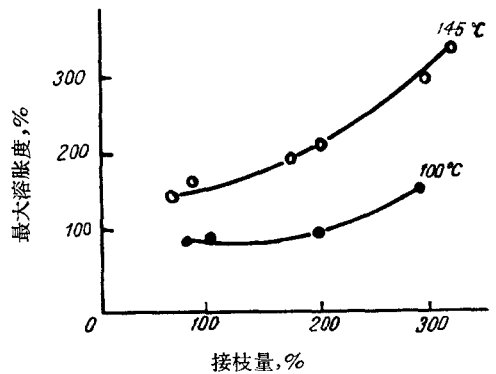


图 9d 接枝共聚物的溶胀曲线
(接丙烯腈)
(溶剂: 二甲基甲酰胺; 溶胀温度: 100°C)
(曲线末端数字指接枝温度)

3. 机械性能: 除丙烯腈以外, 与其他三种单体接枝后, 其热机械曲线和聚丙烯相同如图 10。这是由于聚丙烯结晶溶化温度高, 而接枝共聚物支链的软化温度低于主链聚丙烯的溶化温度, 因而热机械曲线上的转变点受主链聚合物所支配。聚丙烯腈熔点高, 是由于极性基团之间的作用而增加了接枝共聚物的刚性, 因而聚丙烯与丙烯腈接枝后, 热机械曲线上的转变点提高。

由表 3 可以看出, 聚丙烯与苯乙烯或乙酸乙烯酯的断裂强度和伸长率随接枝量增加

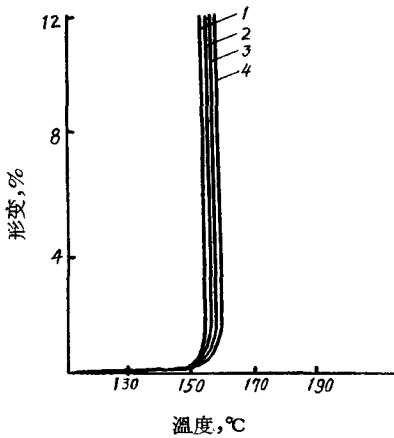


图 10a 接枝共聚物的热机械曲线

1. 聚丙烯
2. 接 29.4% 的苯乙烯
3. 接 23.8% 的甲基丙烯酸甲酯
4. 接 35% 的乙酸乙烯酯

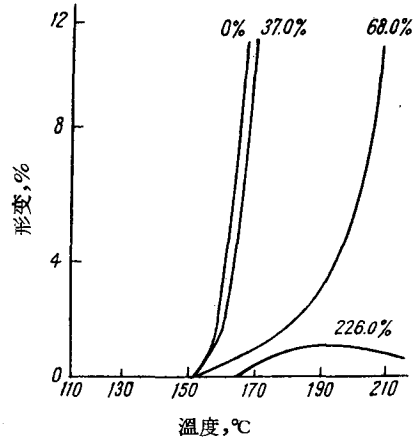


图 10b 接枝共聚物的热机械曲线

(接丙烯腈)
(曲线末端数字指接枝量)

表 3 聚丙烯接枝共聚物的机械性能

接 苯 乙 烯			接 乙 酸 乙 烯 酯		
接枝量, %	断裂强度 公斤/厘米 ²	伸长率, %	接枝量, %	断裂强度 公斤/厘米 ²	伸长率, %
0	80	2000			
6.8	60	2000			
33.8	45	800	35.0	75	1500
80.0	36	200	41.0	70	1480

而下降。

聚合物球晶结构的变化直接影响它的机械性能。聚丙烯接枝后,球晶变化很显著,如图 11 及 12。聚合物的球晶结构或规整性取决于线形分子束。立构聚丙烯与苯乙烯、乙酸乙烯酯等接枝后,线形分子束的有序排列会受到影响^[6],或阻止有序区的继续成长。用偏光显微镜观察,聚丙烯的球晶最大可达 300—500 微米。接 6.3% 乙酸乙烯酯后,球晶基本保持同样大小,但在晶面上出现细小雪花状斑点,如图 11b。随接枝量增加,大球晶分裂成许多小晶体,当接枝量达 41.5% 时,在同样温度下,不能培养成大球晶,晶面间有裂纹出现。

聚丙烯接苯乙烯后,晶体体积减小,数量增加更明显,接 6.8% 苯乙烯,在球晶间的界面上和球晶中心面有较多裂纹,见图 12b。接枝量在 16% 以上时,可看到大小不规整的球晶结构。由于接枝后,两种高分子熔融时,高聚物分子之间不能混溶,在冷却过程中,分子束有序排列速度不同,产生内应力,致使球晶间的界面上生成裂纹和球晶纤维间的径向破裂,导致机械性能下降。由此可知,接枝可以改善染色性,但接枝量不宜过大。

接枝的聚丙烯能生成数量较多的结晶中心,而形成小的晶体,说明接枝反应在很大程度上未破坏聚丙烯的结晶,可从热机械曲线来证实。聚丙烯接枝物的晶体熔化温度没有改变。见图 10。

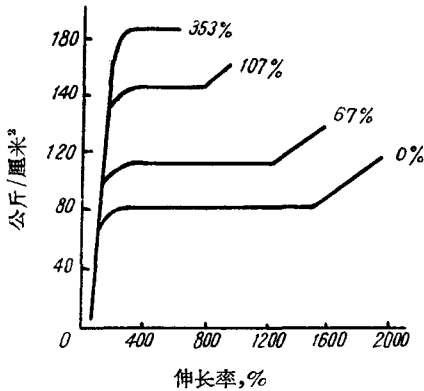


图 13 聚丙烯接丙烯酸腈的应力与形变曲线
(曲线末端数字指接枝量)

聚丙烯与丙烯酸腈接枝后,除伸长率随接枝量下降外,断裂强度和弹性模数都有所提高。这是因为聚丙烯腈在接枝共聚物中起了物理的交联作用,把聚丙烯分子紧束在一起^[7]。当进行高倍拉伸时,接枝共聚物的伸长受到阻碍,迫使断裂强度提高。由于聚丙烯腈熔点高,不易培养球晶,但从图 13 可以看出,丙烯酸腈的接枝量达 107% 时,曲线还表现出结晶高聚物的特征。

摘 要

1. 聚丙烯与乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸腈接枝后,提高了染色能力,其中以接乙酸乙烯

酯为最好。

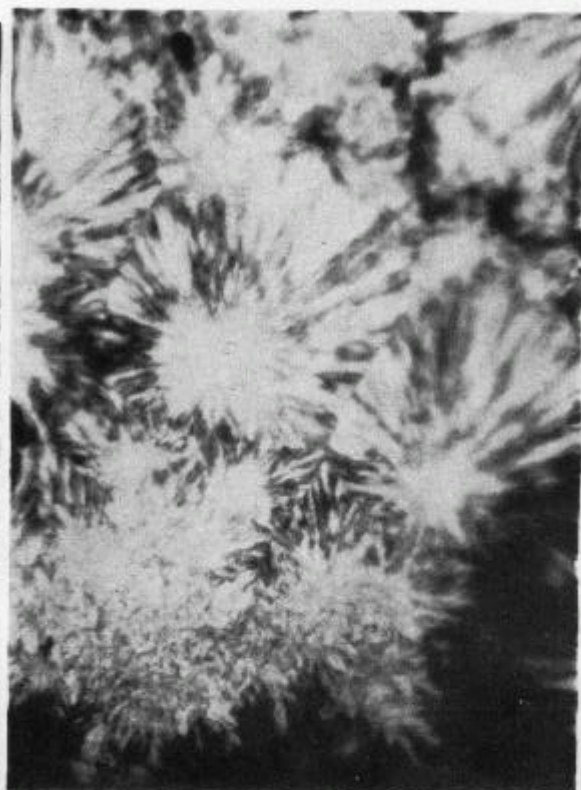
2. 研究了不同接枝量接枝共聚物的结晶过程,以球晶结构变化解释了接枝共聚物断裂强度的下降。

3. 研究了接枝反应与预照射条件,计算了四种单体的接枝反应活化能。指出选择乙酸乙烯酯的浓度在 50~60% 不仅可以避免大量的均聚物,且接枝量能达到聚丙烯改性要求。

致謝: 本文承吳冰顏先生提出宝贵意见,謹致謝意。

参 考 文 献

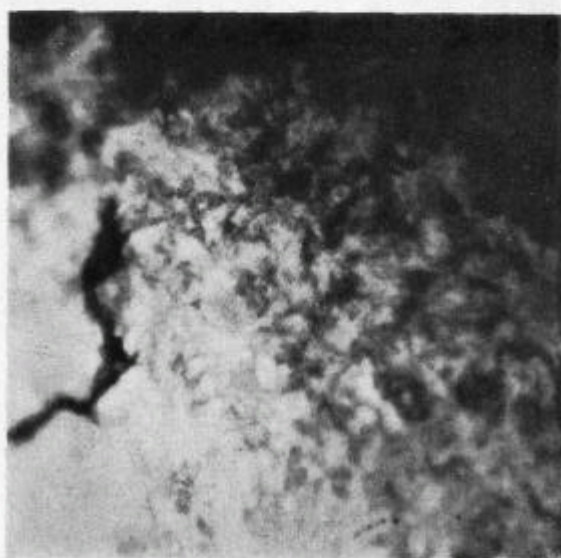
- [1] G. Natta, E. Beati, F. Severini, J. Polymer Sci. **34**, 685 (1959).
- [2] Л. Одор, Хим. Волокна. **2**, 18 (1961).
- [3] 张志平、唐荣保、陈联咏,高分子通讯 **6**, 269 (1964).
- [4] 祖父江宽、下川洋市、但马義夫,工业化学杂志(日本) **64**, 1505(1961).
- [5] A. Chapiro, J. Polymer Sci. **48**, 109 (1960).
- [6] В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. Ж. **19**, 131 (1957).
- [7] 何毅、张志平、唐荣保,高分子通讯 **6**, 31 (1964).

a. 聚丙烯经 4×10^6 拉特辐照

b. 接乙酸乙烯酯 6.3%

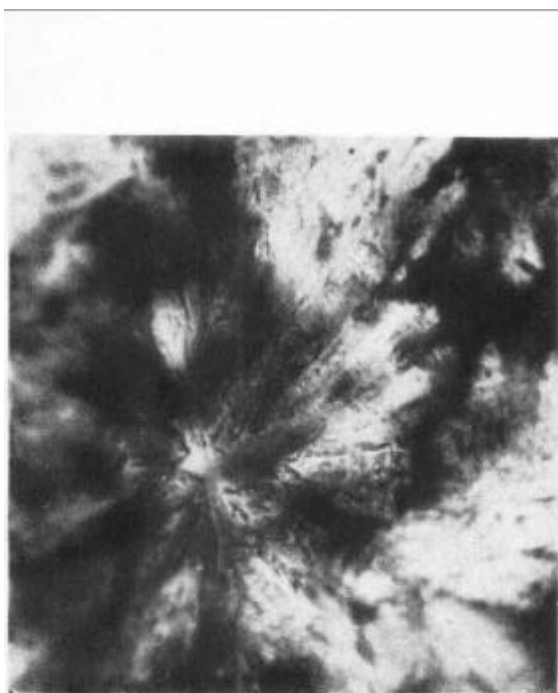


c. 接乙酸乙烯酯 18.1%

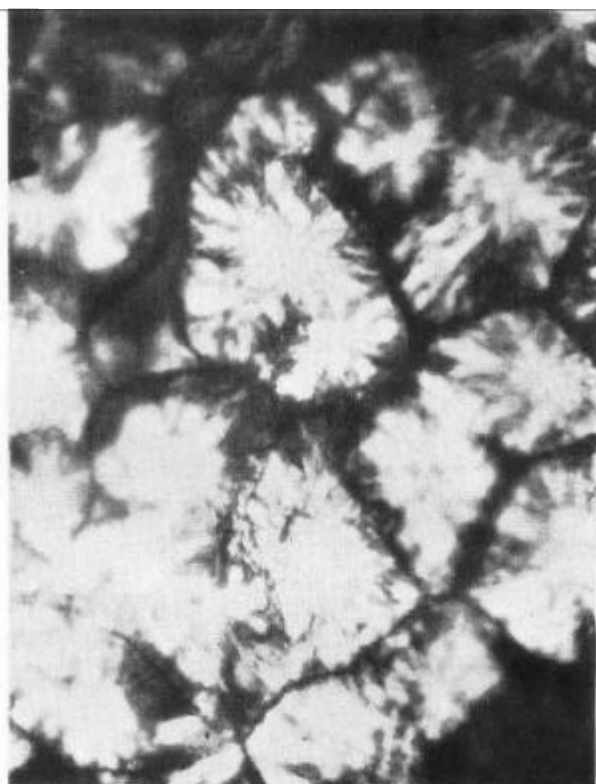


d. 接乙酸乙烯酯 41.5%

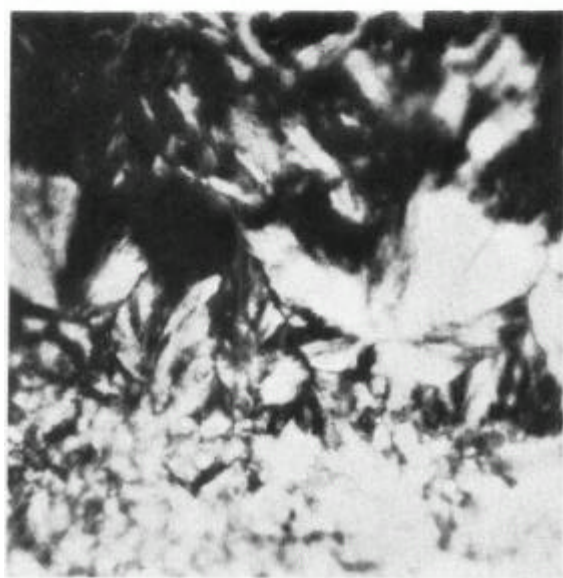
图 11 聚丙烯接乙酸乙烯酯的球晶



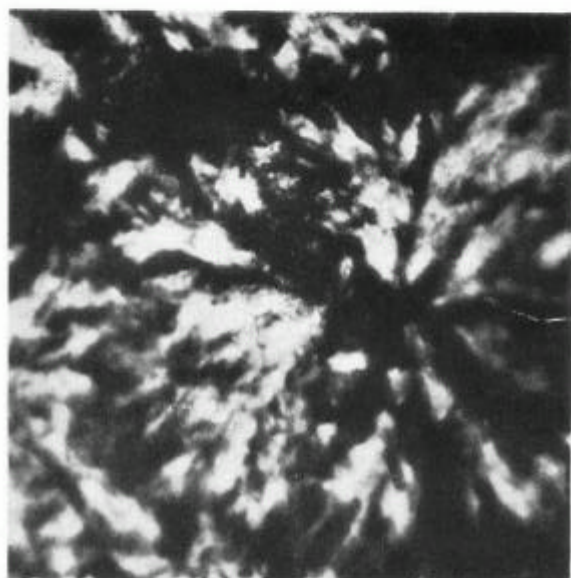
a. 聚丙烯



b. 接苯乙烯 6.8%



c. 接苯乙烯 16%



d. 接苯乙烯 33.8%

图 12 聚丙烯接苯乙烯的球晶

GRAFT COPOLYMERIZATION OF MONOMER-OLEFINS ONTO POLYPROPYLENE BY A PRE-IRRADIATION TECHNIQUE

CHANG CHIH-PING, TANG JUNG-PAO, DUAN MING-CHUN,
PONG PEY-LIE AND WANG LEE

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

ABSTRACT

The graft copolymerization of monomer-olefins on polypropylene film by a pre-irradiation of gamma-ray under atmosphere has been studied. Both radicals and peroxides, which were produced during the irradiation in air, can initiate graft copolymerization.

When the irradiated polymer is stored for a long period under atmosphere at 100°C before grafting, the trapped radicals will decay gradually; although the grafting may be still induced by the peroxides, the degree of grafting is apparently decreased.

The activation energy of the grafting initiated by the peroxide was calculated as 10.9—18.3 kcal/mol.

Such grafted film may be dyed with direct or acid dyes in aqueous bath when the degree of graft is about 20% by weight.

It has been shown that the mechanical properties of the copolymer depend on its supramolecular structures.