

氧化镁辐射接枝烯类单体的研究*

车吉泰 阎美兰 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文研究了氧化镁辐射接枝苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯。用红外光谱、X线衍射、裂解色谱等方法表征接枝反应结果表明, MgO-g-MMA 接枝共聚物与 MgO-PMMA 共混物, 在 1380 cm^{-1} , $1430\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ 处有不同的红外吸收峰, 而且 MgO-g-MMA 接枝共聚物在裂解色谱图上出现明显的4号峰, 在X线衍射图上出现 MgO 的五个晶相峰外还出现另外五个晶相峰, 它们的晶面间距分别为 $4.7702\text{ \AA}$ 、 $2.3618\text{ \AA}$ 、 $1.7926\text{ \AA}$ 、 $1.5703\text{ \AA}$ 、 $1.3084\text{ \AA}$, 这说明由于 MgO 晶格影响 MMA 聚合生成某些规整的聚合物。证明辐射接枝聚合物是以化学键联结在无机物上的, 而不是无机物和均聚物的混合物。接枝共聚物的分子量要比均聚物的分子量大, 但分子量分布则较宽。辐射接枝后氧化镁和聚乙烯的亲合力有所增加。

关键词 氧化镁辐射接枝; 烯类单体; 化学键; 接枝共聚物; 苯乙烯; 甲基丙烯酸甲酯。

引言

无机物辐射接枝烯类单体的研究工作近年来发表文章较多, 受到普遍的重视^[1~11], 无机物有硅胶, 沸石, 金属氧化物等。烯类单体更是多种多样, 如苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯酸甲酯, 醋酸乙烯, 四氟乙烯等。它们主要着眼于利用接枝反应制备出既具有无机物稳定骨架, 又具有某些功能性的无机—高分子材料, 如离子交换材料, 高分子催化剂等。亦可以利用无机物接枝烯烃的办法改善无机物的表面性能, 接枝后的无机物由于提高了和高分子材料的亲和力从而解决了有机—无机界面性能问题, 还可以大大的提高复合材料的强度。如文献^[9]所说无机氧化物接枝四氟乙烯后, 对聚四氟乙烯复合材料的性能有较大的提高。

无机物接枝烯类单体的表征工作研究得还不多, 文献上对于这类反应是不是接枝反应尚没有统一的意见, 本文研究了氧化镁辐射接枝苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯, 目的在于用多种手段表征接枝反应, 证明无机物接枝烯类单体主要形成化学键合物, 而不是无机物和均聚物的混合物。

实验部分

1. 试剂

氧化镁: 市售试剂, 化学纯, 选用粒度为 $200\sim 250$ 目(表面积 $23.6\text{ m}^2/\text{g}$)使用前在 500°C 下烘烤 24 小时, 以除去水份和有机杂质。苯乙烯: 化学纯, 使用前经减压分馏精制。甲基丙烯酸甲酯: 化学纯, 使用前经减压蒸馏法精制。正庚烷: 化学纯, 经 $4\text{ \AA}$ 分子筛干燥后使用。

* 本文曾在 1982 年第二届全国辐射研究学术会议上宣读。

2. 接枝聚合反应

用共辐照法在 $6 \times 10^4 \text{Ci}$ 的 ^{60}Co 源室中进行辐照。准确称量氧化镁于玻璃封管内。然后称入一定量的单体和正庚烷,在液氮中冷冻抽空三次,真空度为 $1.5 \times 10^{-2} \text{mmHg}$,然后在真空下熔封,室温辐照后,用苯抽提 30 小时以除去聚苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的均聚物。抽提后接枝共聚物在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下真空干燥至恒重。用增重或减重法计算接枝率。

用 6 N HCl 溶液溶解接枝共聚物中的 MgO 可以得到接枝聚合物。用红外吸收光谱,裂解色谱, X-光衍射仪,热色分析,热差分析,粘度法测定分子量以及凝胶渗透色谱等方法表征接枝聚合物及均聚物。

结果和讨论

1. 共辐照法接枝反应

我们用氧化镁(MgO)和苯乙烯(St)及甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行共辐照得到接枝聚合物和均聚物。实验结果列于表 1。

表 1 MgO 辐射接枝 St 及 MMA 实验结果

	剂量 (Mrad)	聚合温度 ($^\circ\text{C}$)	接枝率(%)		均聚物(%)
			重量法	HCl 溶解 MgO 后测得	
MgO-g-St	30	室温	6.5	5.5	51.4
MgO-g-MMA	3	室温	40.0	39.0	48.7

从表 1 所得数据可以看到从抽提后用重量法测得的接枝率和用 6 N HCl 溶解后留下的聚合物测得接枝率是相近的。说明二种方法测定接枝率都是可靠的。

2. 接枝聚合物的表征

(1) 红外光谱。我们测定了氧化镁, MgO-g-MMA , MgO-PMMA 的红外光谱,结果列于图 1。其中(a)是纯 MgO 未接枝未辐照的红外光谱图,可以看到这是典型的无机物吸收光谱。(b)是 MgO 和 PMMA 的物理混合物(PMMA 的含量为 40%)。(c)是从 MgO-g-MMA 中溶去 MgO 后所得的 PMMA 的红外光谱图。可以看出图 1 中的(b)正是(a)和(c)的加和。图 1(d)是 MgO 接枝甲基丙烯酸甲酯共聚物的红外光谱图。可以看出图 1(c)与(b)是有区别的,在 $1380, 1430 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ 处有所不同,这种吸收峰可能是由于无机物 MgO 和 MMA 之间形成化学键而造成的结果。因此可以证明 PMMA 是接枝在 MgO 上的。

(2) 裂解色谱。用裂解色谱分别研究了 MgO-g-MMA 及 MgO 和 PMMA 的混合物,以及均聚物,结果示于图 2。

从产物的谱图上可以看出(a)与(b)之间有明显的差别。图 2(a)中 4 号峰特别大,而图 2(b、c)中 4 号峰很小或几乎没有,4 号峰的出现可能是由于接枝物和 MgO 形成化学键,因此裂解时碎片就和单独的 PMMA 不同,而均聚物与 MgO 的混合物以及由接枝后从产物溶解 MgO 后而得到的接枝 PMMA 链的裂解色谱图 2(b)和(c)完全一样。

(3) X-线衍射。用 X-线衍射研究了 MgO , 辐照 MgO , 接枝聚合物和混合物的晶态结构,所得结果列于表 2 和图 3。

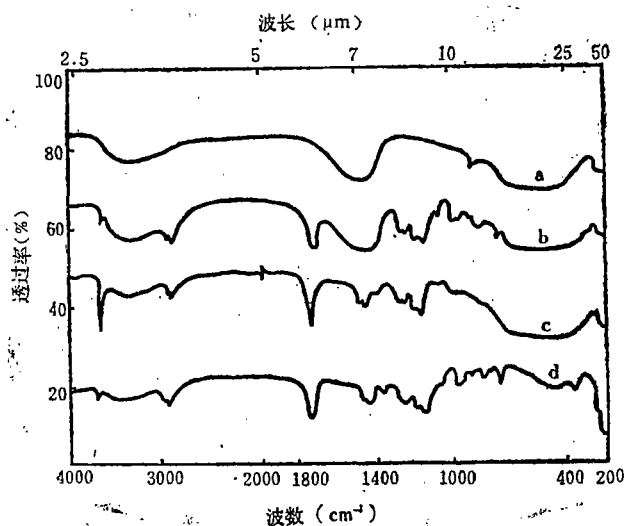


图1 红外吸收光谱图(KBr 压片)

a. MgO; b. MgO + PMMA 共聚物;
c. MgO-g-PMMA; d. PMMA。

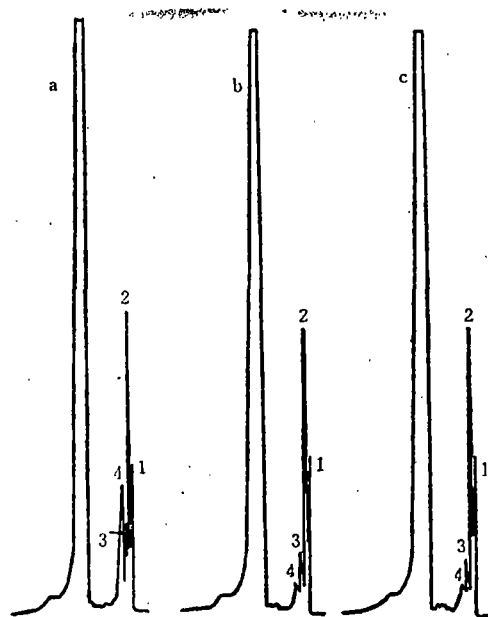


图2 裂解色谱图

a. MgO-g-MMA; b. MgO-PMMA 混合物; c. PMMA 均聚物。

表2 X-线衍射图的晶面间距($\text{\AA}$)

试 样	未辐照 MgO	辐照 MgO	MgO-g-MMA 接枝共聚物	MgO-PMMA 混合物
晶 面 间 距	2.4320	2.4397	4.7702	2.4358
			2.4295	
	2.1118	2.1146	2.3618	2.1099
			2.1034	
			1.7926	
	1.4907	1.4929	1.5703	1.4916
			1.4881	
	1.2707	1.2721	1.3084	1.2710
			1.2692	
	1.2171	1.2184	1.2155	1.2311

从这些结果可以看到辐照对 MgO 的晶态结构没有什么影响。表 2 中二者五个晶相峰基本没有明显位移或消失的现象。从表 2 中亦可看到 MgO 和 PMMA 的混合物(PMMA 含量为 40%)的晶态结构和原来的 MgO 结构亦基本相同,这说明物理混合由于 PMMA 是非晶态,因此对 MgO 晶态没有影响,五个晶相峰出现的位置基本和 MgO 晶态的相同。而在 $7\sim 20^\circ$ 之间出现非晶相峰,这反映了 PMMA 的存在。

可是 MgO-g-MMA 的 X-线衍射图却有明显的差别,在 $7\sim 80^\circ$ 之间除原来的 MgO 五个晶相峰外还出现另外五个晶相峰,他们的晶面间距分别为 $4.7702\text{ \AA}$, $2.3618\text{ \AA}$, $1.7926\text{ \AA}$, $1.5703\text{ \AA}$, $1.3084\text{ \AA}$,这说明由于 MgO 晶格影响 MMA 聚合很可能生成某些规整的聚合物,这些聚合物亦具有一定的晶态,所以得到另外五个晶相峰。亦可以看到表征 PMMA 无定形结构的 14° 的非晶相

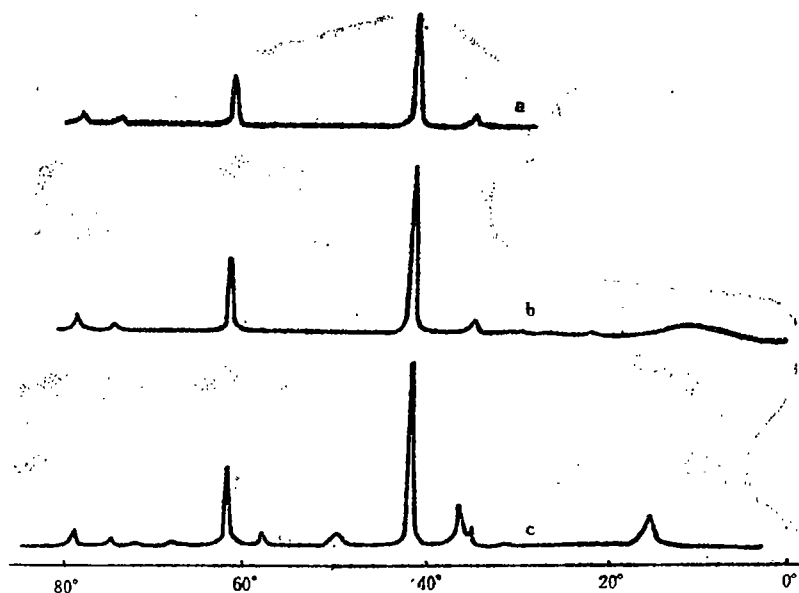


图3 X-线衍射图

a. MgO; b. MgO-PMMA 共混物; c. MgO-g-PMMA。

表3 接枝聚合物和均聚物的
分子量及分子量分布

聚合物	分子量 $[\bar{M}_n]$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
St 均聚物	3.1×10^4	3.0
St 接枝聚合物	1.0×10^5	11.0
MMA 均聚物	1.8×10^5	2.2
MMA接枝聚合物	3.4×10^5	4.3

表4 MgO 及 MgO -g-MMA
为填料的 PE 的性能

填料 (含量10%)	接枝率 (%)	抗张强度 (kg/cm ²)	伸长率 (%)
MgO	0	264	30
MgO-g-MMA	38.5	274	20
	54.1	264	20

峰消失。这些实验结果证实辐射接枝聚合反应和一般的聚合反应是不同的, 所得的接枝聚合物可能是以化学键联结在无机物上的。

(4) 分子量和分子量分布。我们分别测定了均聚物及接枝聚合物的分子量及分子量分布, 结果列于表3。从表3所列数据可以明显看到在 MgO 表面接枝的聚合物链的分子量都要比均聚物的分子量大, 这个结果和 Stannett 的结果相近。他在纤维素上接枝苯乙烯, 均聚物分子量为 9.8×10^3 , 而接枝侧链的分子量为 1.9×10^5 , 但是分子量分布则是均聚物比接枝物窄。

产生这种现象的原因, 是在接枝聚合过程中, 活性中心发生在 MgO 晶体的晶格上即所谓产生色心, 链增长反应是固态和液态的非均相反应, 因此由于高分子链一端固定在 MgO 上, 另一端可以自由活动, 这就限制了高分子链的活动, 比二端都能自由活动的均相反应相对来说要困难些, 这样聚合物反应的终止反应机率就要小些, 因而使平均分子量有所提高。这可能是均聚物分子量低于接枝物的原因。

正由于引发反应是在固体的表面上发生, 因此分子链增长就不那么均匀, 有的受到碰撞而终止, 有的则没有碰撞而继续增长, 这样就产生了长短不一的接枝链, 因此当我们溶解 MgO 后, 得到高分子链的分子量分布就要比均相(液相)聚合所得的均聚物的分子量分布要宽些。

3. 无机接枝物的性能

为了观察接枝烯类单体改性后无机物的表面性能,我们分别用 MgO 和 MgO-g-MMA 作为填料以比较其对聚乙烯复合材料强度的影响,结果列于表4。

从表4数据可以看出,经接枝改性后 MgO 和聚乙烯的亲合力有所增加,因而抗张强度有所增加,同时伸长率有所下降,可以认为强度提高亦是 MgO 已接枝上 MMA 的证据,这和我们以前的研究结果是相同的^[9]。

红外光谱、X-线衍射、裂解色谱分析,分别由红外组、X-线衍射组、徐正炎同志分析,GPC由张美琳同志测定,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Усков И. А., Тертых Л. И., Соломко В. П., Полищук Ю. Н., *Высокомолек. соед.*, 8, 26(1966).
- [2] 东出福司,第16回高分子学会年次大会讲演,(1967).
- [3] 东出福司,金沢淑子,高化,25, 803(1968).
- [4] И. Ю. Бабкин, В. Л. цетлин, *Ж ВХО им. Менд*, 18, 263(1973).
- [5] 金沢淑子,东出福司,高化,26, 582(1969).
- [6] 金沢淑子,东出福司,高化,28, 524(1971).
- [7] 山北寻己,早川净,高分子学会予稿集,28(1), 205(1979).
- [8] В. Н. Голубев, Л. И. Комарова, *Докл АН СССР*, 198, 1085(1971).
- [9] 朱相林,阎美兰,孙家珍,(待发表).
- [10] J. T. Guthrie, *Polymer*, 16(2), 134(1975).
- [11] Корщак В. В., Рябцикоба Г. Г., Зубакоба Л. Б., Кацурцна Н. В., Мтйльман В. Б., Глазуноб П. Я. *Высокомолек. соед.*; A 20, 1010(1978).

(1983年6月2日收到)

STUDY ON THE RADIATION GRAFTING OF VINYL MONOMERS ONTO MgO

Che Jitai Yan Meilan Sun Jiazhen

(Chang Chun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The radiation grafting of styrene or methyl methacrylate onto MgO has been investigated. The graft products were characterized by IR spectrum, X-ray diffraction and pyrolysis gas chromatography. It is shown that MgO-g-MMA graft copolymer and PMMA mixed with MgO have absorption peaks at 1380 cm^{-1} and $1430\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ in IR spectra respectively. For MgO-g-MMA graft copolymer, the fourth peak is obviously observed in pyrolysis gas chromatography. On the X-diffraction pattern there are another five crystal peaks except the original five crystal peaks of MgO , their spacing of lattice are $4.7702\text{ \AA}$, $2.3618\text{ \AA}$, $1.7926\text{ \AA}$, $1.5703\text{ \AA}$ and $1.3084\text{ \AA}$ respectively. It is evident that the crystal lattice of MgO affects the regularity of PMMA polymer. It is believed that the radiation product is the graft copolymer onto inorganic compound with chemical bonds rather than the mixture of polymer and inorganic compound. The molecular weight of graft copolymer is higher than that of homo-polymer, but the molecular weight distribution is broader in the graft copolymer. The adhesion between MgO and polyethylene is enhanced after radiation grafting of Vinyl monomer.

KEY WORDS Radiation grafting of MgO ; Vinyl monomer; Chemical bond; Graft copolymer; Styrene; Methyl methacrylate.