

低密度聚乙烯辐射接枝丙烯酸乙酯

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 采用预辐照接枝工艺研究了丙烯酸乙酯单体在低密度聚乙烯粉末上的辐射接枝聚合。发现接枝率随着剂量、剂量率及单体浓度的增加而增加。反应温度 25~40℃时接枝率最高。甲醇是接枝反应最有效的溶剂。接枝共聚物的结构和物理性能与接枝率有关。

关键词 辐射接枝共聚; 预辐照; 低密度聚乙烯; 丙烯酸乙酯; 俘获自由基。

前言

辐射接枝共聚是改善聚合物性能的有效手段之一。因此,国内外在这方面进行了很多研究工作。特别是对于聚乙烯辐射接枝烯类单体的研究工作发表较多。然而,聚乙烯辐射接枝丙烯酸乙酯方面的研究工作尚未见有报导。

本工作采用 ^{60}Co γ 射线预辐照,场外接枝共聚的方法,研究了丙烯酸乙酯在低密度聚乙烯粉末上的辐射接枝共聚,对影响接枝共聚反应的某些因素进行了较系统的探讨。用多种方法表征了接枝共聚物,说明接枝共聚物的某些性能比聚乙烯有所改进。

实验部分

1. 原料及试剂

低密度聚乙烯(LDPE)是北京前进化工厂生产(分子量为 33000),粒状。在 60~80℃甲苯中溶解后用甲醇沉淀,过滤,烘干,选用 40 目以下的粉末。接枝单体为丙烯酸乙酯(EA),是上海化学试剂一厂生产,化学纯、使用前经蒸馏。乙酸乙酯是天津化学试剂二厂生产,分析纯,直接使用。四氢呋喃、苯、1,2-二氯乙烷是市售试剂,使用前经过 4 Å 分子筛干燥。

2. 接枝共聚反应

采用预辐照法在六万居里的 ^{60}Co 源中进行预辐照。准确称量聚乙烯粉末于玻璃封管内,用移液管量入一定量的溶剂,在液氮中冷冻抽空重复三次,真空度为 1.8×10^{-2} mmHg,然后在真空下熔封,在辐照场内室温照射,场外加预先脱气好的单体,在一定温度下进行接枝共聚反应。反应结束后将玻璃管割断取出接枝共聚物,过滤,用乙酸乙酯浸泡洗涤三次(每次浸泡时间为 5~6 小时),以除去未反应的单体和均聚物。在 60~70℃下真空干燥至恒重,由反应前后的重量差计算接枝率。

结果与讨论

1. 接枝共聚反应的影响因素

(1) 剂量 剂量和剂量率是影响辐射接枝共聚反应的重要因素。从图 1 看出,接枝率随着剂量的增大而增加。因为,剂量越大在聚乙烯基体上产生的俘获自由基越多,在接枝共聚反应过程

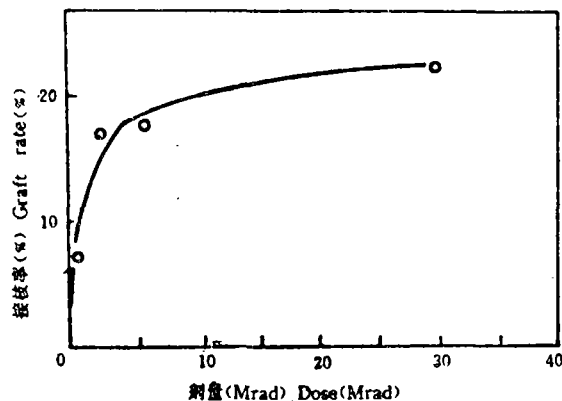


图1 剂量与接枝率的关系

Fig. 1 Relation between dose and graft rate

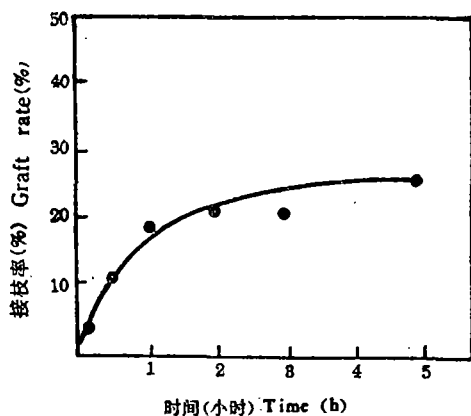


图2 反应时间与接枝率的关系

Fig. 2 Relation between reaction time and graft rate

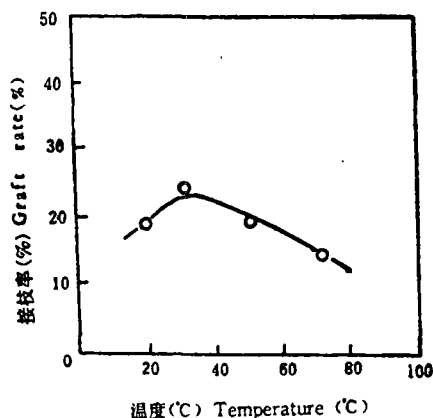


图3 接枝反应温度与接枝率的关系

接枝时间: 1小时; 其他条件同图2

Fig. 3 Relation between graft temperature and graft rate

Graft time 1 h; The other condition is the same as in Fig 2

中生成接枝活性中心越多,因而,丙烯酸乙酯接枝亦就越多。当剂量大于 5 Mrad 后接枝率的增加渐趋于平稳。

(2) 反应时间和温度 反应时间和温度与接枝率的关系如图 2、图 3 所示。图 2 结果表明,在剂量和反应温度以及单体浓度一定的情况下,反应初期由于聚乙烯基体上的俘获自由基和单体浓度高,单体与俘获自由基之间容易碰撞,有利于产生接枝活性中心,所以,接枝率随反应时间增加较迅速。但是,反应 1 小时后,由于俘获自由基和单体浓度逐渐减少,均聚物逐渐增多而体系的粘度增加阻碍了单体的扩散,影响了接枝率的提高。所以,反应时间再延长对接枝率影响就不那么明显了。

由图 3 看出,在 20~70℃ 温度范围(在此温度范围内聚乙烯的结晶度不变)内接枝温度对接枝率有一定的影响,在 25~40℃ 温度范围内,有利于提高接枝率,低于或高于此温度范围,接枝率就下降。因为,如果温度较低,单体对自由基的碰撞机率较小,因而,影响了接枝反应速率,在温度较高的情况下,则可能由于加快了聚乙烯单体上的俘获自由基的衰减速度,影响了活性中心的寿命导致接枝率的下降。

(3) 单体浓度 图 4 显示了单体浓度与接枝率的关系。由图可见,丙烯酸乙酯的接枝率与单体浓度几乎成直线关系增加。这是由于其它条件一定而且有溶剂存在的接枝反应体系中,随着单体浓度的增加聚乙烯基体上的俘获自由基与单体碰撞的机率增多,有利于提高接枝活性中心浓度,因而,使接枝率增加。

(4) 溶剂 我们选用甲醇、乙酸乙酯、1,2-二氯乙烷、苯、四氢呋喃作为溶剂,用聚乙烯基体预辐照,研究了溶剂对接枝共聚反应的影响,结果列于表 1。

表 1 结果表明,以甲醇为溶剂的反应体系接枝率最高,苯和四氢呋喃最差。

预辐照接枝共聚反应时,为要提提高俘获自由基的产额,当预辐照聚合物基体时,同时加入会生成“活泼”自由基(如 $\text{OH}^\cdot$ 和 $\text{Cl}^\cdot$)的溶

剂, 这些自由基从聚合物表面夺取氢或其它原子, 这就可以通过“间接效应”来生成聚合物自由基^[1]。所以, 以甲醇为溶剂时, 可能生成“活泼的”自由基 $\text{OH}^\cdot$ 而产生“间接效应”, 导致接枝率的提高。另外, 以苯为溶剂时, 由于在辐照过程中有能量转移作用, 降低俘获自由基的产额, 所以接枝率低。

2. 接枝共聚物的结构与性能

(1) 红外光谱 聚乙烯、聚丙烯酯乙酯、聚乙烯-丙烯酸乙酯接枝共聚物的红外光谱图分别示于图 5—1、图 5—2、图 5—3。由图 5—3 可见, 在 2700 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} 、 725 cm^{-1} 显示聚乙烯— CH_2 —基团的强吸收峰(见图 5—1)、在 1725 cm^{-1} 处出现丙烯酸乙酯 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰, 1380 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_3-$ 的吸收峰, 1260 cm^{-1} 、 1165 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 等处出现 $\text{C}-\text{O}$ 的吸收峰(见图 5—2)。实质上图 5—3 是图 5—1 和图 5—2 的叠加, 说明聚乙烯基体的确接上了丙烯酸乙酯。

(2) 结晶度和熔点 用 X 射线衍射仪和 DSC 分别

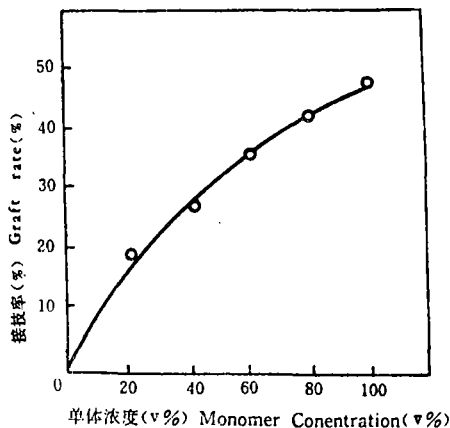


图 4 单体浓度与接枝率的关系
溶剂: 甲醇; 预辐照剂量: 6 Mrad;
接枝温度: 50°C ; 接枝时间: 1 小时
Fig. 4 Relation between monomer concentration and graft rate
Solvent: methanol; Pre-irradiation dose: 6 Mrad; Graft temperature: 50°C ; Graft time: 1 h

表 1 不同溶剂对 LDPE 接枝 EA 的影响

Table 1 The effect of different solvents on graft copolymerization of LDPE with EA

试样号 No	溶 剂 Solvent	接 枝 率(%) Graft rate(%)
P-62	甲 醇 Methanol	29.2
P-44	乙酸乙酯 Ethylacetate	18.1
P-64	二氯乙烷 Dichloroethane	5.2
P-63	苯 Benzene	2.2
P-61	四氢呋喃 Tetrahydrofuran	2.0

预辐照剂量: 6 Mrad; 单体浓度: 40%; 接枝温度: 50°C ; 接枝时间: 1 小时。

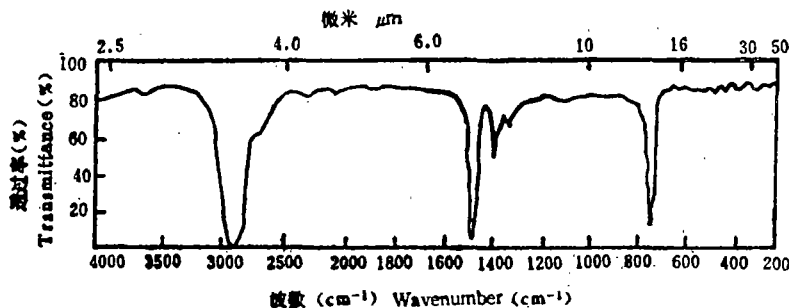


图 5—1 聚乙烯的红外光谱图
Fig.5—1 Infrared spectrum of polyethylene

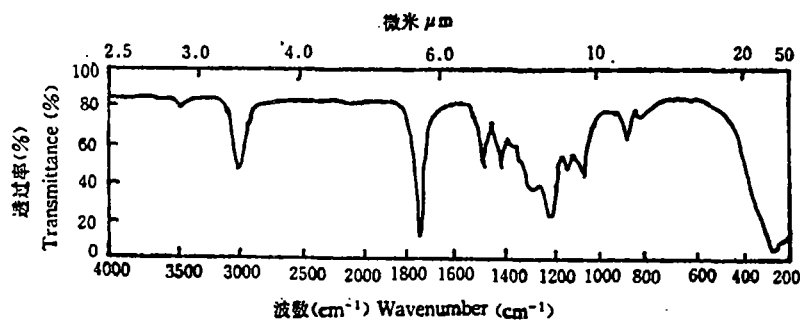


图 5-2 聚丙烯酸乙酯的红外光谱图

Fig.5-2 Infrared spectrum of polyethylacrylate

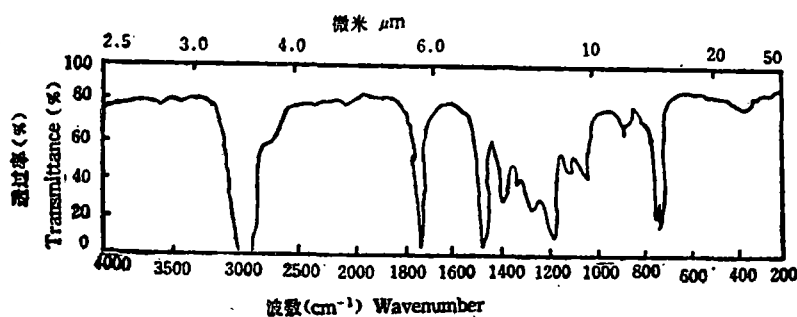


图 5-3 聚乙烯-丙烯酸乙酯接枝共聚物的红外光谱图

Fig.5-3 Infrared spectrum of polyethyleneethylacrylate

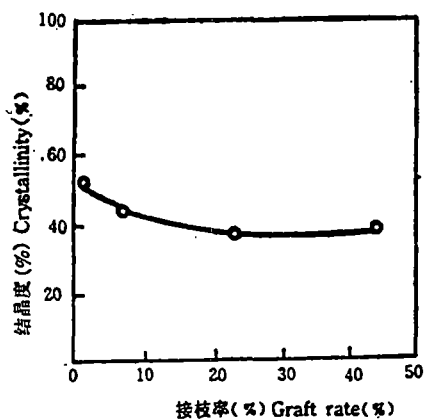


图 6 接枝共聚物的结晶度与接枝率的关系

Fig. 6 Relation between crystallinity of graft copolymer and graft rate

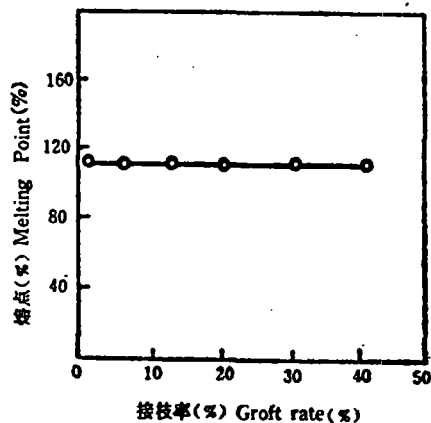


图 7 接枝共聚物的熔点与接枝率的关系

Fig. 7 Relation between melting point of graft copolymer and graft rate.

测定了接枝共聚物的结晶度和熔点, 结果示于图 6、图 7。由图 6、图 7 可见, 接枝聚合物的结晶度随接枝率的增加而有所下降。但是对接枝物的熔点影响不大。这是因为, 预辐照剂量在 6 Mrad 下聚乙烯接枝丙烯酸乙酯时, 聚乙烯本身的结晶度根本不发生变化。但是, 由于在聚乙烯侧链上接枝非晶态的聚丙烯酸乙酯以后, 相对地降低了接枝聚合物的总结晶度。

(3) 热机械性能 聚乙烯、聚丙烯酸乙酯以及聚乙烯-丙烯酸乙酯接枝共聚物的热机械曲线示于图 8。由图 8 可见, 聚乙烯基体和辐照过的聚乙烯(接枝所需剂量但不是凝胶化剂量)没有出现高弹态, 而且转入粘流态的温度(T_f)也比较低; 聚丙烯酸乙酯虽然有高弹转变, 但是不十分明显, 转入粘流态的温度(T_f)比聚乙烯稍高, 可是接枝共聚物却出现了相当宽的高弹形变区, 而且转入

粘流态的温度(T_f)也有明显的差别。第一个转变相当于聚乙烯的转变,与聚乙烯比较接近,第二个转变比聚丙烯酸乙酯还稍高一些。接枝物流失温度为 360°C ,比聚乙烯的 130°C 和聚丙烯酸乙酯的 270°C 要高得多。

(4) 电学性能 聚合物的电学性质非常灵敏地反映接枝共聚物内部结构的变化。因此,我们研究了聚乙烯-丙烯酸乙酯接枝共聚物的电学性能,结果列于表2。从表2结果可以看到,接枝共聚物的介电性能随接枝率而改变,接枝率高介电常数(ϵ')和介电损耗角正切($\tan\delta$)变大。这是因为随着接枝率的增大,在非极性聚乙烯基体上接枝带极性基团的丙烯酸乙酯的数量增多,(ϵ')和($\tan\delta$)也变大。

(5) 接枝共聚物的拉伸行为 接枝共聚物的拉伸行为如图9所示,聚乙烯是半结晶聚合物,在拉

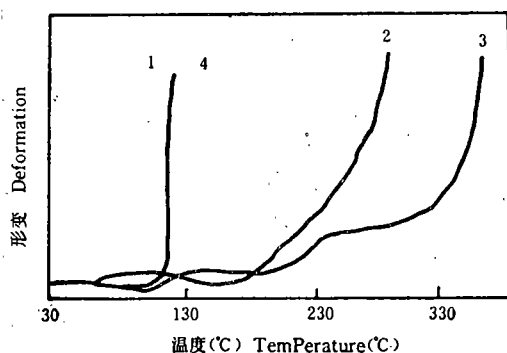


图8 热机械曲线图(升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

1. 聚乙烯; 2. 聚丙烯酸乙酯;
3. 接枝共聚物; 4. 辐照聚乙烯。

Fig. 8 TMA curve (Rate of temperature rising $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

1. Polyethylene; 2. Polyethylacrylate;
3. Graft copolymer; 4. Radiation polyethylene.

表2 接枝共聚物的介电性能

Table 2 The dielectric Properties of graft copolymer.

试样号 No	接枝率 (%) Graft rate (%)	介电常数(ϵ') Dielectric constant(ϵ')	介电损耗角正切($\tan\delta$) Dissipation factor ($\tan\delta$)
P-0	0	2.30	4.0×10^{-4}
P-50	4.3	2.29	5.1×10^{-4}
P-49	6.1	2.36	7.0×10^{-4}
P-48	12.0	2.46	9.0×10^{-4}
P-43	17.0	2.55	7.0×10^{-4}
P-45	22.6	2.61	12.0×10^{-4}

($f = 50 \text{ Hz}$; $t = 25^\circ\text{C}$)

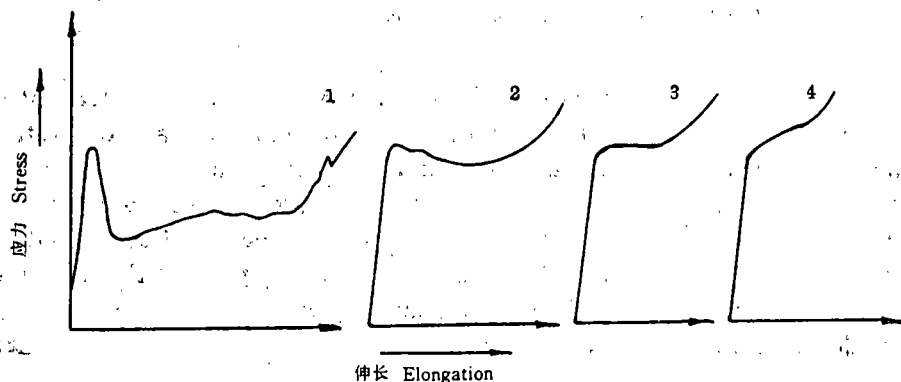


图9 接枝共聚物的应力~应变曲线

Fig. 9 Relation between stress and strain of graft copolymer

伸过程中出现很高的屈服点(曲线1)。接枝率低的接枝共聚物也出现屈服点(曲线2)。但是,随着接枝率增加逐渐变低,接枝率达到17%的屈服点基本消失(曲线3)。当接枝率达到23.3%时屈服

表 3 接枝共聚物的抗张强度
Table 3 The tensile strength of graft copolymer

试 样 号 No	接 枝 率 (%) Graft rate(%)	抗张强度 kg/cm ² Tensile strength(kg/cm ²)
P-0	0	158
P-50	4.3	154
P-76	8.8	184
P-48	12.0	189
P-43	17.0	160
P-70	23.3	159

点就完全消失(曲线4)。说明接枝率影响接枝物的拉伸取向,当接枝率达到17%时,基本上显示出聚丙烯酸乙酯的拉伸行为。

表3列着接枝共聚物的抗张强度。从表3结果表明,接枝共聚物的抗张强度受到接枝率的影响,当接枝率为8.8~12%时抗张强度最大。

致谢:红外光谱、结晶度、熔点、热形变、电性能分别由红外组、X光组、蔡玉臣、李树忠等同志协助分析,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 许志立, 辐射工艺讲座中级班讲义之八, 辐射接枝共聚, 1983年9日(杭州)
(1984年12月11日收到)

RADIATION GRAFT OF ETHYLATE ON LOW DENSITY POLYETHYLENE

Che Jitai Yan Meilan Sun Jiazhen

(ChangChun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT Solution graft polymerization of ethyl acrylate on preirradiated low density polyethylene powder has been studied. It is found that the rate of graft polymerization increased with the increase of radiation dose, dose rate and monomer concentration. The highest rate of graft polymerization is obtained at the temperature range of 25~40°C. Methanol is the most effective solvent for graft polymerization. The structure and physical mechanical properties of graft copolymer depend on the rate of graft.

KEY WORDS Radiation graft copolymerization; Preirradiation; Low density polyethylene; Ethylacrylate; Trapped free radical.