

新型结构的多官能团单体 敏化交联聚丙烯的研究⁽²⁰⁾

杨慧丽 刘长海 徐 俊

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 合成了一种新型结构的多官能团单体 N,N'-双(4,6-二烯丙氧基-均三嗪-2-)-1,10-癸二胺, 利用红外光谱和元素分析对其结构进行了表征。将其与聚丙烯共混后长时间放置不出现发烟和“冒汗”现象, 它对聚丙烯的辐射交联的敏化效应十分明显。

关键词 多官能团单体, 合成, 辐射交联, 聚丙烯

聚合物在辐射场中发生的交联反应大多为无规非链式反应, 有些交联反应 G 值很低, 难以生成交联网状结构。若借助于含有多个碳碳不饱和键的多官能团单体, 则可能显著提高交联反应的 G 值, 并能使某些在高能辐射作用下裂解的聚合物发生交联^[1-4]。目前用于聚合物辐射交联的多官能团化合物, 如三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)、三烯丙基氰尿酸酯(TAC)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)等大都是一些低分子有机物, 它们与聚合物体系的相容性较差, 易迁移渗出, 在聚合物基体中分布不匀。而且在高温下它们有较高的挥发性, 这样不仅影响添加效果, 使制品性能下降, 而且恶化加工环境。而一些具有较高分子量的含 C=C 或 C≡C 的齐聚物或聚合物用来改善上述迁移性和喷霜性时, 发现其敏化交联效果不显著或价格比较昂贵等缺点而未被实际采用。为了能使那些难以辐射交联和加工温度高的, 但其综合性能优异的聚合物如聚丙烯(PP)、尼龙、氟聚合物可通过敏化辐射交联的方法进行辐射加工, 本实验合成了挥发性和迁移性小的新型多官能团单体, 用以作敏化交联剂, 辐射交联 PP。

1 实 验 部 分

1.1 原料

三聚氯氰:工业品, 四平实验化工厂产品; 癸二胺:工业品, 吉林市石井沟联合化工厂生产; 丙烯醇, 试剂。

1.2 合成方法

1.2.1 方法 1 在 500ml 配有搅拌器的三颈瓶中加入 30.9g 三聚氯氰和适量甲苯。在搅拌下溶解后, 加入 50ml 丙烯醇, 控制反应温度不超过 30℃, 反应 4h 后, 加入 17.2g 癸二胺, 升温至 70℃, 反应 3h 后, 冷却至室温。用 10% Na₂CO₃ 溶液洗涤, 再用水洗至中性, 将溶液干燥

⁽²⁰⁾ 收稿日期: 初稿 1996-05-27, 修回 1996-08-01

含有两个碳氮环, 两个环间有一较长的碳链, 使其在 PP 中活动困难, 所以长时间放置后, 保留在 PP 中的 PFM 的量要较 TAIC 的量多。

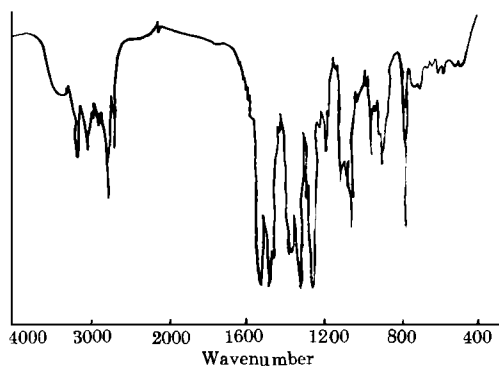


Fig.1 IR spectroscopy of synthesized monomer PFM

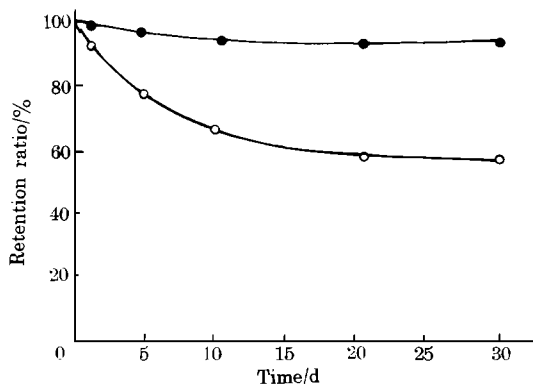


Fig.2 Retention ratio of PFM vs storage time
(●) 8 phr PFM (○) 2 phr TAIC

2.3 PFM 对 PP 的敏化辐射交联

将含有 4phr 和 8phr PFM 的 PP 样条在室温限量空气下经钴源辐照, 用文献[7]的方法进行凝胶含量测试, 得到如图 3 的凝胶剂量曲线。从图中可以看到, 单体的加入, 不但使 PP 的凝胶化剂量由原来的 150kGy 降至 50kGy 以下, 而且使 PP 的凝胶含量大幅度提高。加入 4phr PFM 的 PP 在 100kGy 下的凝胶含量已达到 50% 左右。随着剂量增加, 含有 PFM 的 PP 的凝胶含量提高得很快。可见, 它对 PP 的辐射交联的敏化效果十分显著。其原因是它含有多

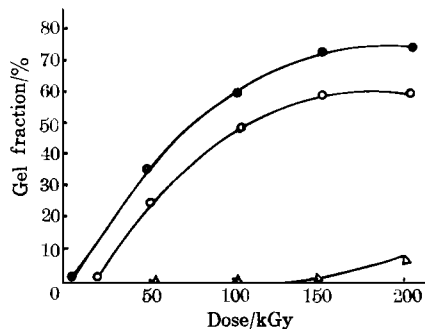


Fig.3 The effect of PFM on radiation crosslinking of PP
(●) 8 phr PFM (○) 4 phr PFM
(△) without PFM

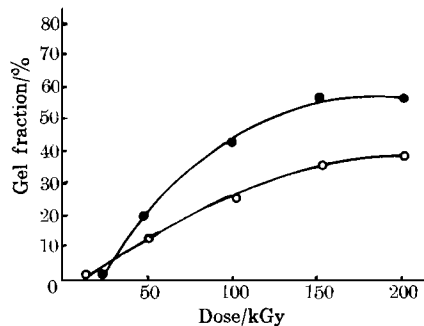


Fig.4 The effect of different monomer on radiation crosslinked PP
(●) 3 phr PFM (○) 3 phr TAIC

分离出来的小分子自由基一起引发 PFM 反应,生成许多含有不饱和侧基的接枝物或均聚物。在辐照下这些接枝物或均聚物进一步反应,迅速参与形成交联网状结构,与此对应的凝胶含量迅速增加。

同 TAIC 相比,PFM 对 PP 辐射交联的敏化效率较高,如图 4 所示。从单体的结构式中可以看到,它含有 4 个 C=C 不饱和键。比 TAIC(其结构式见文献^[7]) 多一个 C=C 官能团。在高能辐射下,产生的自由基数额比 TAIC 高,所以辐射交联生成的凝胶含量比 TAIC 的高。可见含 3 个或更多个的不饱和基团的化合物更适合 PP 的敏化辐射交联。

3 结 论

PFM 与聚丙烯的相容性较 TAIC 好,熔沸点较高,加工过程不会在材料内部形成气泡。可望在辐射交联聚丙烯中获得应用。

参 考 文 献

- 1 Odian G, Berstain B S. J Polym Sci Part A, 1964, (2):2835
- 2 Odian G, Berstain B S. J Polym Sci Part A, 1964, (2):814
- 3 Salmon W A, Loan L D. J Appl Sci, 1972, 16:671
- 4 Sawasaki T A. Radiat Phys Chem, 1988, 31:817
- 5 吴瑾光主编. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用, 北京:科学技术文献出版社, 1994:573
- 6 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿编. 实用红外光谱学, 石油化学工业出版社, 1977
- 7 刘长海. 硕士学位论文, 长春:中国科学院长春应用化学研究所, 1994

THE EFFECT OF A NEW POLYFUNCTIONAL MONOMER ON THE RADIATION CROSSLINKING OF POLYPROPYLENE

Yang Huili Liu Changhai Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

ABSTRACT A new polyfunctional monomer (PFM), N,N-bis(4,6-diallyloxy-triazinyl-2-yl)-1,10-decanediamine was synthesized. Its structure was confirmed by IR spectroscopy and element analysis. Little smoke was observed when this PFM was kneaded with polypropylene (PP) on a two-roll mill, it didn't ooze out to the sheet sample surface after a long storage time, and the crosslinking of PP by γ -irradiation was notably sensitized.

KEYWORDS Polyfunctional monomer, Synthesis, Radiation crosslinking, Polypropylene