

# 紫外线与高聚物

---

甘景鎬 譯

---

上海科学技术出版社

---

# 紫外綫与高聚物

甘景鎬 譯

上海科学技术出版社

## 內 容 提 要

本书选译近年来有关紫外綫与高聚物的文献共14篇,內容包括纖維素及纖維素衍生物、塑料及橡胶等采用紫外照射的試驗方法、反应机理及效果等。重点論述紫外光对于高聚物的降解或老化作用的影响以及由紫外光引致的接枝、共聚与嵌段作用。反映了此項尖端科学的主要研究成果及发展趋向。

本书可供有关輻射和高聚物方面的研究工作者、工程技术人员以及高等院校师生参考。

## 紫 外 綫 与 高 聚 物

甘景鎬 譯

---

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

---

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32·印张 5 6/32 版面字数 136,000

1963年3月第1版 1963年3月第1次印刷 印数 1—2,300

統一书号 15119·1713 定价(十二) 0.74 元

## 譯 者 序

紫外光对于高聚物的降解或老化作用的影响，已經广泛地受到高聚物研究者与生产者的注意。但由紫外光引致的接枝与嵌段的作用，只是最近几年来才开始有人进行探討。由于这种低能照射可以在較短時間內处理很大面积的高聚物，而且不需要后处理，因此从生产角度看，和从某些尖端科学发展的动向看(特别是最后两篇反映的情况)，都有广闊的发展前途。我們在进行本項研究中曾搜集一些文献，并陆續进行翻譯。为着推荐这一新的研究动向，公开发表，就教于同好。

由于譯者水平(包括語文与业务水平)有限；譯文內容可能有許多缺点或錯誤，請讀者指正。

譯 者 1962.8

## 目 录

1. 采用紫外照射法进行纤维素与纤维素衍生物的接枝 .....1
2. 甲基丙烯酸甲酯的光敏聚合 .....14
3. 紫外光诱导固体高聚物进行交联与接枝 .....18
4. 利用可见光、紫外光和  $\gamma$  射线引发从天然橡胶乳制备接枝共聚物 .....32
5. 在真空中紫外照射聚丙烯酸乙酯 .....54
  - I. 溶胀、溶解度和粘度 .....54
  - II. 反应的机理 .....65
6. 二异丙苯基过氧硫化天然橡胶在不同抗氧化剂存在下于紫外光中的氧化老化 .....75
7. 乙烯基吡咯烷酮接枝在糊精上的共聚物 .....90
8. 丙烯酸丁酯与苯乙烯和乙烯基吡啶的嵌段聚合物的形成 .....95
9. 固体中的光化学过程：在尼龙中游离基反应动力学 .....100
10. 紫外光和 X 射线照射使聚甲基丙烯酸降解 .....112
11. 聚丙烯腈在溶液中的光降解 .....129
12. 紫外照射使聚氯乙烯交联 .....139
13. 关于在高空环境下保护性紫外线吸收剂的研究 .....141
14. 高真空与紫外照射对于增强塑料的作用 .....154

# 1. 采用紫外照射法进行纤维素与 纤维素衍生物的接枝

N. Geacintov, V. Stannett,

E. W. Abrahamson and J. J. Hermans

[*Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 3, No. 7, 54~60 (1960)]

接枝共聚物是由一种单体与另一种已经形成的聚合物产生反应而制成。最终获得的接枝共聚物表现出不是原来组成材料所独有的许多特殊而有用的性质。在文献中曾有记载各种接枝的方法，且有很好的综合论述<sup>[1]~[3]</sup>。

接枝的方法大致可分成下列三个类型：

(1) 在另外一种聚合物存在时，一种单体的聚合作用，其成长是由链的转移作用引发的；(2) 在含有反应基团的聚合物骨架存在时，一种单体的聚合作用（这些基团可以被热、光或其他方式活化，因此会在这种情况下引发单体的聚合）；(3) 照射方法，这一方法可再分为：(甲) 高能辐射和 (乙) 低能照射（后一种方法一般还需要配用一种光敏剂）。

在文献中较少叙述到关于把单体接枝到纤维素或其他天然高聚物的方法。

Mino 和 Kaizerman<sup>[4]</sup> 已经发现当某些铯盐在和某些还原剂，如醇类或胺类偶联时，可以形成有效的氧化还原系统。这种反应通过转移一个电子的方式进行，生成亚铯离子和在游离基状态下的半氧化还原剂。例如该项还原剂是一种象聚乙烯醇或是纤维素那样的聚合物分子，而且氧化作用是在有乙烯类单体存在下进行，将产生一种接枝共聚物。不会产生不必要的均聚作用，因

为引发的游离基是在聚合骨架以外形成的。

Borunsky<sup>[5]</sup> 曾经报导了把各种乙烯类单体接枝在纤维素、纤维素衍生物、天然橡胶和其他聚合物的方法。首先是使聚合骨架在臭氧的水溶液中氧化,然后在50°C下使它和一种乙烯类单体作用。用这种方法已经制得一种按重量计含有30%丙烯腈的羧基甲基纤维素的接枝共聚物。

Restaino<sup>[6]</sup> 以及 Magat 与 Tanner<sup>[7]</sup>, 已经使用 $\gamma$ 辐射法把各种乙烯类单体接枝在纤维素、醋酸纤维素、螺螄、滤纸和羊毛上。例如 Restaino 曾经得到甲基丙烯酸甲酯与滤纸以及与玻璃纸的接枝共聚物(接枝量分别是86%和57%)。

Oster 和 Shibata<sup>[8]</sup>, Cooper 和 Fielder<sup>[9]</sup> 曾在适当的光敏剂帮助下用紫外光使乙烯类单体接枝在天然橡胶上。

本文将叙述使用(紫外)照射,并于一种葱醌染料光敏剂存在下,把几种乙烯单体接枝在玻璃纸和其他材料上。多种葱醌染料吸附在纤维素上时,在光的作用下都能够和纤维素作用。这一过程称做“光易感性”,是由一种光敏染料分子所引发的,它可以从纤维素分子上抽出一个氢原子<sup>[10]</sup>。因为这样在纤维素骨架上产生的游离基,已经发现可以引发乙烯型的聚合作用。

## 实 驗

把聚合物的薄膜放入一个20×200毫米的试管中,管中贮存约20毫升的一种单体、溶剂和染料溶液。把试管放在距离光源3吋的地方,居中放上一种吸热滤器。在照射以后,取出薄膜,用溶剂冲洗以除去均聚物到获得恒重为止。薄膜的重量由于可能发生接枝作用而增加到365%之多。在照射过程中也可能形成均聚物。

光源是包裹在一种水冷却室中的AH<sub>4</sub>100瓦的汞气灯。样品接受的总能量已经用校正过的温差电堆和放大器测出为 $3.2 \times 10^4$ 尔格/厘米<sup>2</sup>·秒。从另一种相似的灯的相关能量分布(在每一个波段发射的总能量部分)<sup>[11]</sup>,和被照射溶液的光密度,估计出已被吸

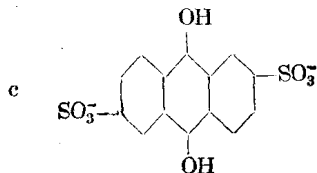
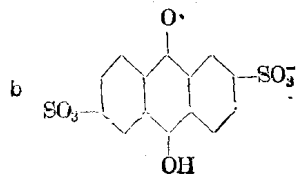
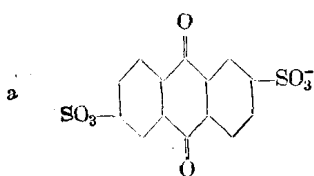
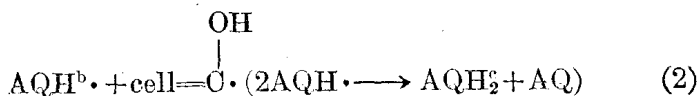
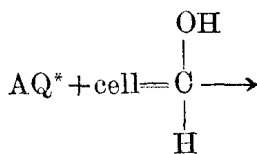
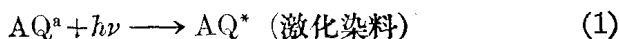
收的約等于  $10^{14}$  量子/厘米<sup>2</sup>·秒。但这个数字仅是一个粗的約計数, 因为能量分布是随着許多变数而变动的, 而且沒有两个灯的能量分布是会完全相等的。

## 結果和討論

### 机理的拟議

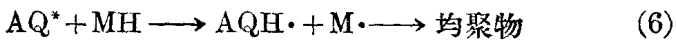
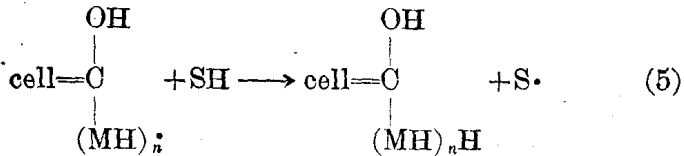
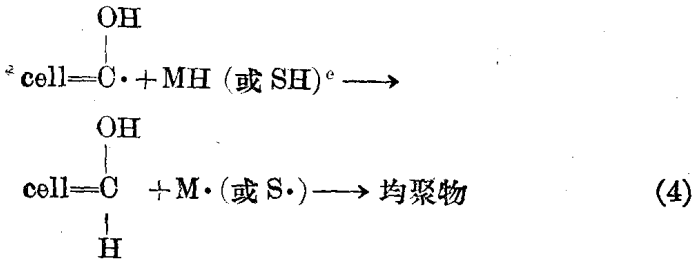
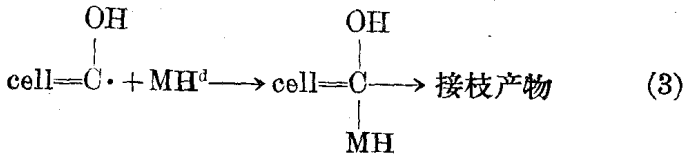
Bolland 和 Cooper 曾經提出有关光易感作用的一种机理<sup>[10]</sup>。很有可能来假設接枝作用也是通过一种类似的机理。已經找到, 有氧存在时(假設不是过剩的), 是可以增强, 而不是阻抑接枝的程度。下列拟議是分別假定在有空气存在与沒有空气存在时的机理。

(甲) 沒有空气存在时:



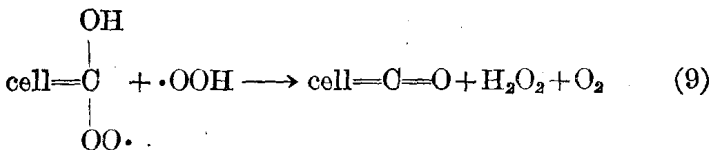
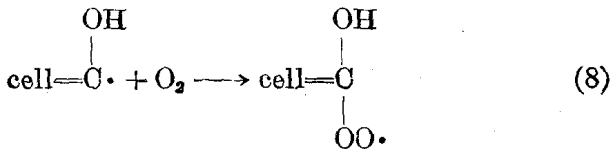
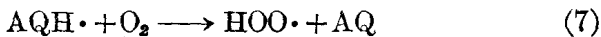


## 1. 采用紫外照射法进行纤维素与纤维素衍生物的接枝



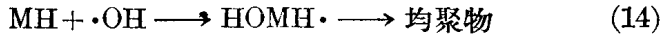
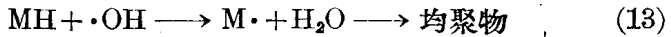
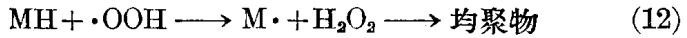
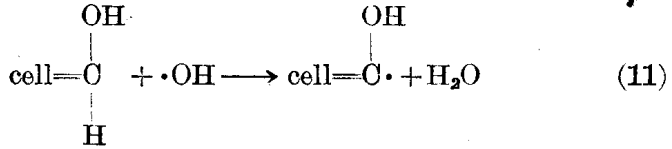
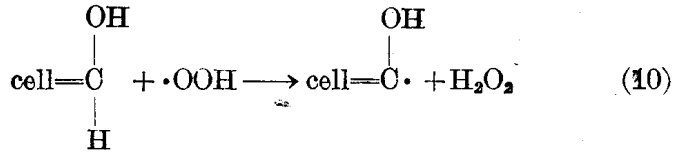
整个过程是由步骤(1)所引发的。接枝作用系由(2)和(3)引发。均聚作用可由(4)、(5)和(6)引发。在我们试验工作的情况下，反应(6)居于优势，因为产生的均聚物为量较多，而且对纤维素的存在无依赖关系。两个半醌染料的双分子结合可以再生染料分子：

(乙) 有空气中的氧存在时：



d 单体。

e 溶剂，可能的氢的给予者。



很明显地，在有氧存在时，机理是更为复杂，因为可能产生的反应数目是增多了。

在有氧存在时，下列差别似乎是主要的：

1. 能进一步抽去氢的 AQ 染料的分量，因产生步骤(7)而增加。

2. 引发接枝作用的可能性随着步骤(10)和(11)俱增，但随着步骤(8)递减。

3. 反应(12)、(13)和(14)增加了导致均聚合作的途径。

在有空气存在时，单体转变的程度比在真空中进行时高达三倍。也已经发现在有空气存在时，照射超过 12 小时以后，接枝的分量可增多 20% (图1)。

当使空气鼓泡通过反应混合物时，接枝作用和均聚

合作用均受到阻碍。按上述机理来说，表示着，在这些情况下，反

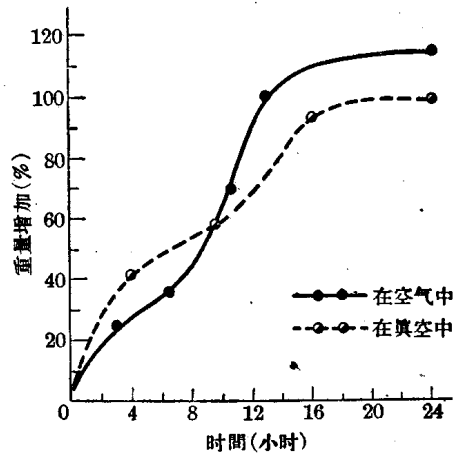


图1 照射时间对接枝分量的影响

应(8)与(9)占优势,致阻碍了接枝作用。按同一机理均聚合作用也受到阻抑。

### 单体与溶剂体系

某些单体与溶剂体系当它和玻璃纸作用时较其他材料产生更好的结果。

配有 0.01 M 浓度染料的一种 20% 丙烯酰胺水溶液,能使玻璃纸重量从原来的基础上加重 150% (在有空气时照射 24 小时)。在这样的一个体系中,凡是能够溶入有机溶剂的纤维素衍生物的薄膜都易于接枝。例如丙烯酰胺就会接上醋酸纤维素和乙基纤维素。

一种含有 45% 丙烯腈, 45% 二甲基甲酰胺和 10% 水的溶液,在和上述的同一情况下,就可增加重量 120%。使用其他单体代替丙烯腈时,保持其他情况不变,则产生更低的接枝量,如表 1 所示。表中接枝的分量是按每平方厘米薄膜的毫克数来表示的。所以要采用这种单位,是因为接枝作用所引起的分量变化,不是和薄膜的总重量成比例,而是几乎和它的面积成比例。但这仅是基本上符合实际,由迄今所得到的实验事实,还不能得到接枝作用是不是一种表面反应的结论。

表 1 在标准溶液中①,在真空中(24 小时照射),单体对赛璐玢的接枝作用

| 单 体   | 接 枝 量<br>毫克/厘米 <sup>2</sup> |
|-------|-----------------------------|
| 丙 烯 腈 | 2.6                         |
| 甲 基   | 0.8                         |
| 苯 乙 烯 | 0.8                         |
| 醋酸乙烯  | 0.1                         |

① 45% 单体, 45% 二甲基甲酰胺, 10% 水, 和 0.01 M 浓度的染料。

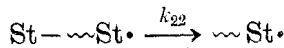
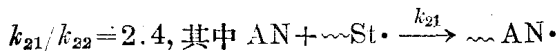
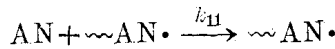
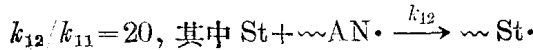
当用苯乙烯代替三分之二的丙烯腈时,于有空气存在下进行照射,如果其他情况相同,可以使重量增加 365%。接枝作用对丙

烯腈与苯乙烯克分子数比例的依賴关系,如图 2 所示。应当注意,当混合物中水的含量由 10% 减低到 3.8% 时(用二甲基甲酰胺代替),接枝的程度降低很多。当在含水 10% 时反应,玻璃紙較原来大小膨胀了 1.3 倍;但当水仅为 3.8% 时,就不是这种情况。

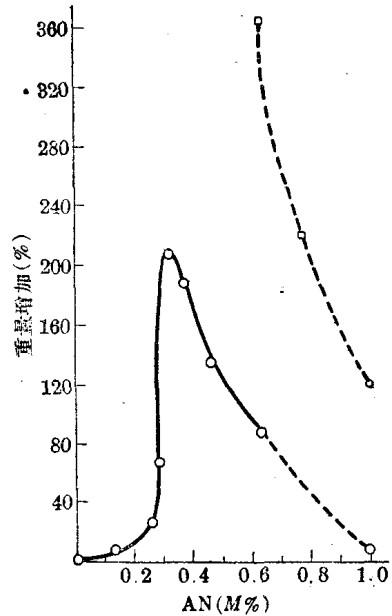
图 2 中用虛綫表示的区域,是由于反应結果,薄膜分裂成为許多小片。

从图 2,可以定性地了解到,是有一个最高值的。很明显地(从图 2 和表 1)看到接枝于玻璃紙上的純粹的苯乙烯是很少的。但是,一旦丙烯腈接上了纖維素,苯乙烯就和具有可以产生游离基的丙烯腈单位的

的鏈作用,而且这种加成速度是較丙烯腈在它自己的游离基上的接枝作用快 20 倍。由 Flory<sup>[12]</sup> 研究得到下列的值。



而且,以苯乙烯作为游离基所生成的单位的鏈,是比較穩定的,因此,比較不易被其他游离基或鏈轉移所終止。最后,必須記住,图 2 中曲綫代表重量增加值,而苯乙烯的单体重量几乎是等于丙烯腈的一倍。



(○) 3.8% 水, 57.5% 单体总量  
(□) 10% 水, 54% 单体总量

图 2 丙烯腈的影响:  
接枝时苯乙烯比

### 对玻璃纸以外的其他聚合物的接枝

使用其他各种聚合物薄膜代替玻璃纸，在标准的混合物中于丙烯腈存在下进行照射（表 1）。以每一单位面积的接枝量来说，聚乙烯醇最大，其次是玻璃纸、透明描图纸和滤纸（表 2）。看到下列三种纤维素类物质的接枝情况：玻璃纸是透明的，滤纸是不透明的，而透明描图纸是半透明的。这样结果表示着，接枝与被作用物的透明度似乎有依赖关系，试和因聚丙烯腈均聚物产生的浑浊效应比较（参看下文）。目前还无法解释，为什么象淀粉这样在结构上和纤维素相似的物质，竟然是这样坏的被作用物。

表 2 在标准溶液中把丙烯腈接枝在各种聚合物薄膜，  
在空气中（照射 24 小时）

| 薄 膜 材 料       | 接枝上的 PAN<br>毫克/厘米 <sup>2</sup> |
|---------------|--------------------------------|
| 聚乙烯醇          | 4.9                            |
| 赛璐玢, 0.02 毫米  | 3.6                            |
| 玻璃纸, 0.04 毫米  | 2.6                            |
| 二号 Whatman 滤纸 | 2.0                            |
| 淀粉            | 0.9                            |
| 淀粉, 无染料 (对照的) | 0.2                            |
| 尼隆            | 0.45                           |
| 盐酸橡胶          | 0.1                            |
| 聚乙烯           | 0                              |

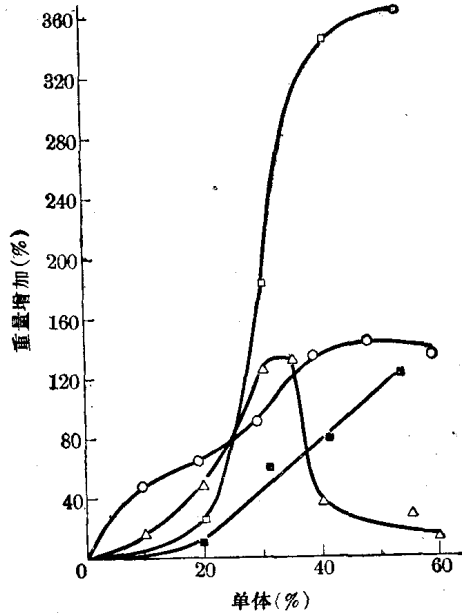
### 影响在玻璃纸上进行接枝的某些变数

#### 单体浓度

已经研究了单体浓度对下列三个体系接枝程度的影响：(1) 丙烯腈，二甲基甲酰胺，10% 水，浓度为 0.01 M 的染料，在有空气存在时照射 12 小时；(2) 丙烯酰胺，水，浓度为 0.01 M 的染料，在有空气存在下照射 12 小时；(3) 丙烯腈，苯乙烯，二甲基甲酰胺，在有空气存在下照射 12 或 24 小时（丙烯腈与苯乙烯的比例保

持在容量比为 1:1)。

由实验結果把单体濃度对重量增加百分数标繪成图 3。按体系(2)和(3)來說,重量增加百分数会达到一定的最高值。在丙烯腈体系中,当单体濃度在 35% 时,达到这一最高值,而后立即銳降下去。在体系(1)中,因聚丙烯腈并不怎么会溶解于反应混合物,其結果就会造成渾浊度,因而阻止光綫透过薄膜。当丙烯腈濃度較高时,常常在試管中向着光的一面形成一层固态均聚物,这一种丙烯腈层会遮断光綫使不能达到薄膜上,因而使接枝和均聚合作用都受到阻碍。



- (□) 丙烯腈:苯乙烯 = 1:1, 24 小时
- (■) 丙烯腈:苯乙烯 = 1:1, 12 小时
- (△) 丙烯腈, 12 小时
- (○) 丙烯酰胺, 12 小时

图 3 以单体含量为函数的接枝

### 照射時間的影响

一直到照射時間达 24 小时左右,似乎接枝作用已經到达平衡

而且保持稳定了, 在此以前接枝作用似和照射时间成比例。从丙烯腈体系来说, 确是这样的。从丙烯腈在二甲基甲酰胺中的溶液来说, 这一接枝作用的平衡似乎达到得更早一些(经照射 12 小时以后的), 这又是一种受浑浊度影响的结果。假设把事先已经接枝的丙烯腈与玻璃纸的接枝产物放入单体与溶剂的混合物中, 再行照射, 就不能再增加重量。如每次把这种样品放在新鲜的混合物中, 经过继续三段时间照射, 可引致重量增加 277% (和图 1 比较)。如再行照射, 接枝产物的重量就保持不变。

### 染料浓度的影响

使用  $10^{-4} M$  的染料溶液时, 仅能制得极少量的接枝产物。因此至少要求使用  $10^{-3} M$  浓度的染料, 用  $10^{-2} M$  的溶液就会得到更好的效果。不能使用很浓的染料溶液, 因为染料(磺酸钠型)在单体与溶剂体系中的溶解度是有限的。使用溶解在有机溶剂中易亲和的染料的试验工作, 有待于进一步进行。

### 接枝作用的证明

迄今还没有直接方法能够证明在被作用物与接枝聚合物间有碳·碳键。但由下列的溶解度数据, 很明显地可以说明已经制得了一种实际存在的接枝产物。

我们已定量地研究了多种被作用物或有均聚体的接枝聚合物在溶剂中的溶解度。用作测定溶解度的接枝聚合物, 一般都事先在液态空气中用研钵和杵研磨过, 在某些情况下用于冰代替液态空气。

### 接枝的纤维素衍生物的溶解度

把丙烯酰胺接枝在醋酸纤维素和乙基纤维素上, 用乙基纤维素时得到很少的接枝产物; 生成的接枝薄膜完全不溶于水。在热的丙酮和甲醇中的溶解度, 显示也低; 此外对能溶解和不能溶解的部分进行了含氮量测定, 以估计丙烯酰胺的含量。

|                             |              |           |               |
|-----------------------------|--------------|-----------|---------------|
| 醋酸纖維素的丙烯酰胺<br>接枝物 (22.3%AA) | 热丙酮<br>24 小时 | 21.7% 溶解  | 2.8%AA 在溶解部分中 |
|                             |              | 78.3% 不溶解 | 27%AA 在殘留物中   |
| 乙基纖維素的丙烯酰胺<br>接枝物           | 热甲醇<br>24 小时 | 88% 溶解    | 0%AA 在溶解部分中   |
|                             |              | 12% 不溶解   | 51%AA 在殘留物中   |

在同一情況下，未經變性的薄膜（未接枝和未研成粉末的），在幾分鐘內就會溶解。從被接枝的醋酸纖維素來看，有些接枝的鏈似可溶入熱丙酮中，這可以由能溶解部分的含氮量來證明。

### 接枝的玻璃紙的溶解度

把丙烯腈和丙烯酰胺接枝在玻璃紙上，把生成的接枝聚合物放在液態空氣中研成粉末，再用二甲基甲酰胺、水或銅銨溶液進行萃取。證明制成的接枝聚合物是具有均勻組成的物理混合物；接枝反應過程中得到的聚丙烯腈（PAN）或聚丙烯酰胺（PAA）是副產物，均可溶入少量的二甲基甲酰胺或水中。把玻璃紙（或纖維素粉末）加入到粘性溶液後進行混和。要得到 PAN 溶液，須把二甲基甲酰胺加熱。蒸發掉溶劑後，把固體放在液態空氣中研磨。必須按照這種步驟才能尽可能地獲得一種均勻純粹的物理混合物，因為研磨玻璃紙只有在用均聚物掩蓋的情況下進行，沒有均聚物時就不是這樣。

### 接枝聚合物和物理混合物的萃取

用各種溶劑萃取（在經常的攪勻下）研磨的接枝聚合物和物理混合物。

表中 4a 和 4b 等試驗迄今還是獲得接枝作用最好的證明。從可以回收 75% 的接枝產物和其中僅含有 40% 纖維素的這個事實，很好地說明在丙烯酰胺與纖維素間的化學鍵是存在的。由於接枝產物能夠完全溶解的一個事實，似乎這兒並不會有很好的交聯作用存在着。



表3 研磨的接枝聚合物和物理混合物的萃取

| 实验号 | 材 料   | 组 成             | 萃 取 |            | 已溶解的材料 (%) | 在溶液酸化以后回收的原来材料 (%) |
|-----|-------|-----------------|-----|------------|------------|--------------------|
|     |       |                 | 溶 剂 | 情 况        |            |                    |
| 1a  | 物理混合物 | 赛璐玢/PAN, 27/73  | DMF | 125°C, 4小时 | 73.7①      |                    |
| 1b  | 接枝的   | 赛璐玢/PAN, 27/73  | DMF | 125°C, 4小时 | 17②        |                    |
| 2a  | 物理混合物 | 纤维素粉/PAA, 55/45 | 水   | 25°C, 24小时 | 40         |                    |
| 2b  | 接枝的   | 赛璐玢/PAA, 55/45  | 水   | 25°C, 24小时 | 2          |                    |
| 3a  | 物理混合物 | 纤维素粉/PAN, 27/73 | 铜铵  | 72小时       | 80③        |                    |
| 3b  | 物理混合物 | 赛璐玢/PAN, 27/73  | 铜铵  | 48小时       | 25③        |                    |
| 3c  | 接枝的   | 赛璐玢/PAN, 27/73  | 铜铵  | 72小时       | 11③        |                    |
| 4a  | 物理混合物 | 赛璐玢/PAA, 40/60  | 铜铵  |            | 100        | 35④                |
| 4b  | 接枝的   | 赛璐玢/PAA, 40/60  | 铜铵  |            | 100        | 75④                |

① 残留物变成淡棕色。

② 残留物变成深棕色。

③ 在再沉淀的溶解部分中未找到氮。

④ 聚丙烯酰胺和赛璐玢会溶解在铜铵溶剂中,但在酸化以后纤维素变成不溶解。