

HDPE 辐照接枝 AA 与 SSS 体系阻聚剂 用量对接枝率的影响

俎建华¹ 郁春辉¹ 姚思德² 邱士龙²

¹(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 考察了预、共辐照两种接枝方法中阻聚剂硫酸铜和摩尔盐对接枝率的影响规律。发现不同接枝方法的阻聚剂硫酸铜和摩尔盐对接枝率有着不同的影响规律。共辐照接枝体系中加入相同量的阻聚剂时, 摩尔盐的阻聚效果明显弱于硫酸铜。空气气氛预辐照接枝时, 较高反应温度下接枝率随摩尔盐用量的增加呈下降趋势, 而反应温度较低时, 随着摩尔盐用量的增加接枝率先升高, 出现峰值后又降低。这是因为在摩尔盐的催化下, 过氧化物可以在较低的温度下分解产生烷基自由基, 从而引发接枝反应。

关键词 辐照接枝, 阻聚剂

中图分类号 Q316.343

阻聚剂在辐射接枝共聚反应中扮演着一个很重要的角色, 引入接枝体系后能阻止单体之间的均聚与共聚, 提高他们的有效利用率。目前, 有关聚合物膜辐射接枝亲水性单体丙烯酸或丙烯酸衍生物制备阳离子交换膜的报道较多, 就阻聚剂对接枝率的影响规律, 相当一部分文献都作了报道^[1-4]。但是, 考察集中在一种接枝方法中的某一阻聚剂加入后接枝率的变化趋势。设计了一个二元接枝体系, 在使高密度聚乙烯膜表面获得亲水性的同时, 一步法实现其磺化, 从而制备了一种羧酸基团和磺酸基团共存的阳离子交换膜。本工作详细考察了不同辐照接枝方法中, 阻聚剂硫酸铜和摩尔盐对接枝率的影响规律。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料与试剂

丙烯酸(简称 AA), 上海丙烯酸厂产品, 使用前减压蒸馏去除阻聚剂。对接枝苯乙烯磺酸钠(SSS), 山东淄博隆达化工责任有限公司产品, 工业级未经纯化直接使用。高密度聚乙烯(HDPE)及聚丙烯无纺布, 上海世龙科技公司提供。其余试剂均为分析纯。

1.2 接枝共聚反应

1.2.1 共辐照接枝法 将 HDPE 膜裁成 7×13 cm 的

长方形, 用丙酮擦洗干净, 置于烘箱中 50℃ 加温至恒重。将已称重的 HDPE 与衬垫材料聚丙烯无纺布叠放在一起, 以玻璃棒为轴心卷成圆柱状, 用棉线捆扎, 放入盛有一定摩尔比的 AA 与 SSS 混合溶液的辐照管中, 并向其中加入一定量的阻聚剂, 反复 3 次抽真空充氮气、密封、置于钴源辐照室中, 在一定剂量率和温度下辐照一定时间。

1.2.2 氮气气氛预辐照接枝法 称重且擦洗完干净的 HDPE 膜放入聚乙烯薄膜袋中, 反复几次抽真空充氮气, 封口后置于钴源辐照室中, 辐照至一定的剂量。辐照后的薄膜与衬垫材料聚丙烯无纺布叠放在一起, 以玻璃棒为轴心卷成圆柱状, 用棉线捆扎后放入盛有一定摩尔比的 AA 与 SSS 混合溶液的辐照管中, 加入适量阻聚剂后反复 3 次抽真空充氮气, 密封, 置于恒温水浴装置中固定温度下反应一定时间。

1.2.3 空气气氛预辐照接枝法 实验步骤基本与氮气气氛预辐照接枝法相同, 只是 HDPE 膜钴源室辐照时, 为保证其与空气充分接触, 必须张张分散粘于固定高度与半径的圆桶上。

1.3 接枝率的测定

两单体 AA 与 SSS 对 HDPE 的总接枝率在文中以 G_t 表示, SSS 对 HDPE 的接枝率以 G_s 表示。这两种接枝率的测定方法, 我们已有详细报道^[5-6]。

国家自然科学基金(50303009)资助

第一作者: 俎建华, 女, 1972 年 8 月出生, 2002 年在中国科学院上海应用物理研究所获博士学位, 无机化学专业, 助理研究员

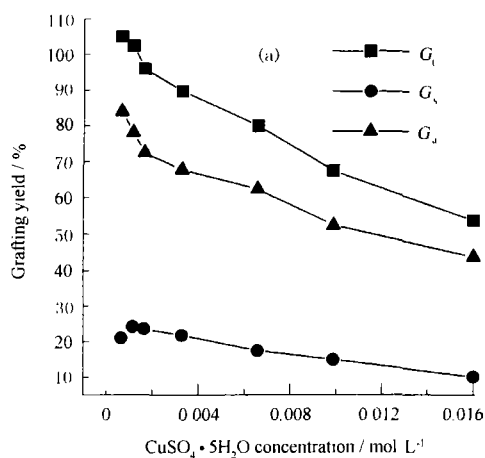
收稿日期: 初稿 2003-09-27, 修回 2003-11-10

AA 对 HDPE 接枝率以 G_a 表示: $G_a = G_t - G_s$

2 结果和讨论

2.1 共辐照接枝时,阻聚剂硫酸铜用量对接枝率的影响

当硫酸铜的浓度在 6.58×10^{-4} — 1.60×10^{-2} mol/L 的范围变化时, G_t 从 105.03% 下降至 53.66% (见图 1a)。加入阻聚剂的目的是为了抑制溶液中单体聚合,提高它们的有效利用率。根据硫酸铜加入后接枝率的变化规律,可以认为该阻聚剂主要通过两个途径发挥作用。一方面,单体自由基及 $\cdot\text{OH}$ 等能被 Cu^{2+} 去活化,从而减少均聚物的生成;另一方面,由 $\text{Cu}^{2+} + -\text{R}\cdot \rightarrow -\text{R}^+ + \text{Cu}^+$ 反应 ($-\text{R}\cdot$ 为接枝链自由基),使得部分增长的接枝链自由基失活,从而阻止接枝



链的进一步增长,因此接枝率降低。从图 1a 可知,阻聚剂的浓度控制在 3.29×10^{-4} mol/L 较好,聚合不严重,且接枝率降低不显著。

2.2 共辐照接枝时,阻聚剂摩尔盐对接枝率的影响

实验中发现,当摩尔盐在溶液中的浓度高达 1.60×10^{-2} mol/L 时,反应结束后,由于单体间的共聚与均聚十分严重,接枝膜难以从粘度非常大的接枝体系中取出,而对于阻聚剂硫酸铜,上文已经提及,浓度为 3.29×10^{-4} mol/L 时阻聚效果已非常好。这表明摩尔浓度相同的情况下,摩尔盐的阻聚效果明显弱于硫酸铜。由于阻聚效果较弱,体系粘度增加的同时,明显降低了单体向基体的扩散速率,故摩尔盐做阻聚剂时,接枝率偏低(见图 1b)。

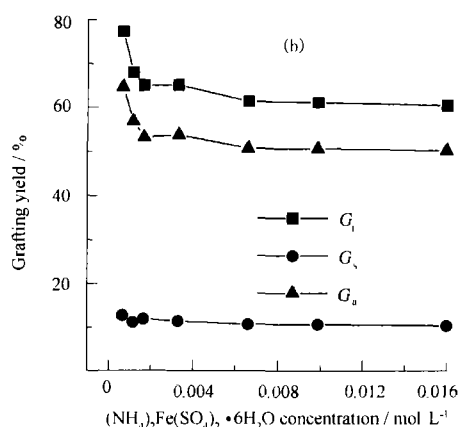
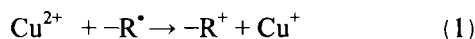


Fig.1 The effect of polymerization inhibitor on the grafting yield. Dose delivered, 30kGy, Total concentration, 3mol L⁻¹, Molar ratio of SSS:AA, 1:2, Grafting temperature, 30°C, Grafting time, 17h

2.3 预辐照接枝时,阻聚剂硫酸铜对接枝率的影响

实验结果见图 2,由该图曲线的变化趋势可以看出,加入阻聚剂硫酸铜后,相比共辐照接枝体系(见图 1a),预辐照接枝体系表现更加敏感,浓度仅为 3.29×10^{-4} mol/L 时,总接枝率 G_t 便大幅度下降,为不加阻聚剂时的五分之一。原因是预辐照接枝不同于共辐照接枝,共辐照接枝反应进行过程中,基体自由基边消耗边产生,而预辐照接枝反应,一开始就决定了基体自由基是定量的,加入阻聚剂硫酸铜后,一方面接枝链自由基与铜离子通过反应式(1)而失活:



另一方面, Cu^{2+} 通过抑制单体均聚或共聚,降低了体系粘度的同时,使得接枝链自由基的运动灵

活性增加,这样,一部分较短的接枝链自由基在单体扩散至其附近之前便与周围的大分子自由基反应

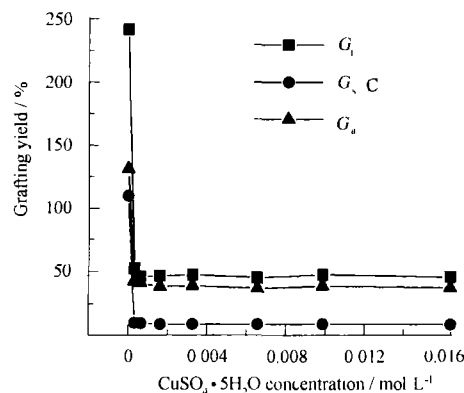


Fig.2 The effect of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ on the grafting yield when HDPE was pre-irradiated in N_2 . Dose delivered, 100kGy, Total concentration, 3mol L⁻¹, Molar ratio of SSS:AA, 1:2, Grafting temperature, 35°C, Grafting time, 24h

而失活。而对于共辐照接枝, 基体自由基时刻在产生, 尽管部分接枝链自由基会通过上述两种方式而失活, 但仍有一部分会继续增长, 所以接枝率随硫酸铜用量的增加, 降低幅度不太大。

2.4 空气气氛预辐照接枝时, 不同反应温度下摩尔盐用量对接枝率的影响

当摩尔盐用量为零时, 总接枝率 (G_t) 及单体 SSS 对 HDPE 的接枝率 (G_s) 随温度升高而增加 (见图 3—6)。这是因为高温除了有利于提高单体向基体的扩散速率, 还可以促进基体烷基过氧化物或氢过氧化物的分解, 产生烷氧自由基, 从而引发接枝反应。加入阻聚剂摩尔盐后, 对于不同的反应温度, 接枝率呈现不同的变化趋势。35℃ 进行反应时, 随摩尔盐用量的增加, 接枝率先升高, 出现峰值后又降 (见图 3)。而较高接枝温度 50℃ 与 70℃ 时, 接枝

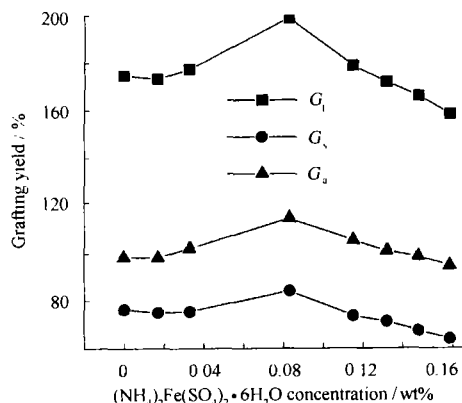


Fig.3 The effect of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the grafting yield when HDPE was pre-irradiated in air. Grafting temperature, 35°C, Grafting time, 24h, Dose delivered, 100kGy

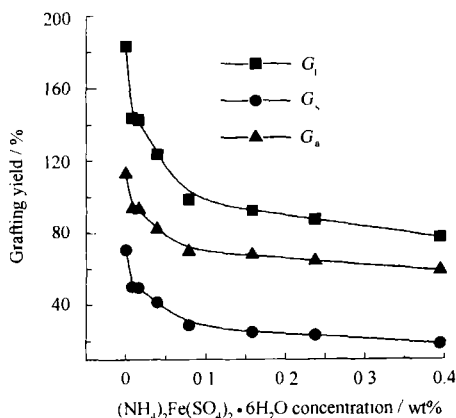


Fig.4 The effect of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the grafting yield when HDPE was pre-irradiated in air. Grafting temperature, 50°C, Grafting time, 24h, Dose delivered, 100kGy

率随着摩尔盐用量的增加一直降低(见图 4—5)。原因可从下述两个反应得到解释:

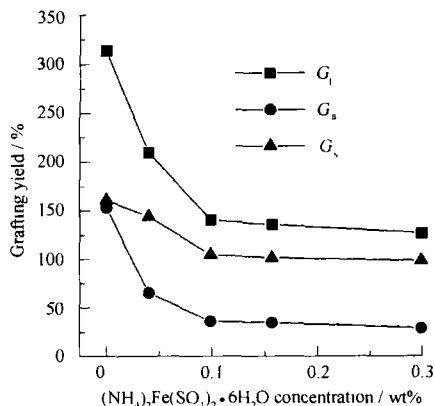
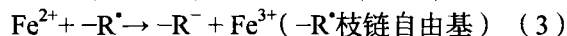
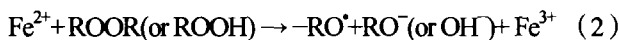


Fig.5 The effect of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the grafting yield when HDPE was pre-irradiated in air. Grafting temperature, 70°C, Grafting time, 24h, Dose delivered, 100kGy

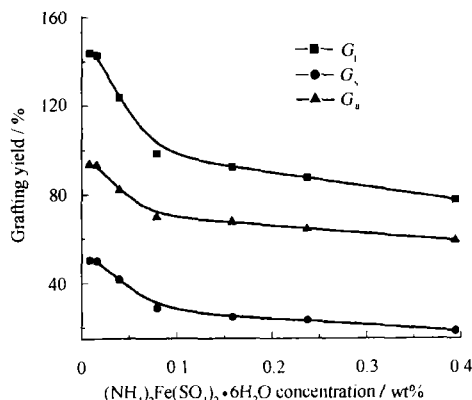


Fig.6 The effect of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the grafting yield when HDPE was pre-irradiated in N_2 . Grafting temperature, 35°C, Grafting time, 24h, Dose delivered, 100kGy

反应式 (2) 表明, 在 Fe^{2+} 的催化下, 烷基过氧化物或氢过氧化物可在较低的温度下分解^[7], 这样, 在增加基体自由基数目的同时加快了接枝反应链引发速率。而对于反应式 (3), 实质上是通过使接枝链自由基失活而加速了链终止速率。当接枝温度为 35℃ 且摩尔盐用量较少时, 反应式 (2) 占优势, 所以随摩尔盐用量的增加, 接枝率先呈升高趋势, 当其重量百分含量为 0.083% 时达峰值, 后来随着摩尔盐用量的增加, 反应式 (3) 占优势, 所以接枝率又有所降低。而较高接枝温度 50℃ 与 70℃ 时, 随摩尔盐用量的增加, 接枝率一直降低。原因是温度越高越有利于 Fe^{2+} 向基体的扩散, 使上述反应式 (3) 发生的几率增大, 也就是说链终止的速率明显加快, 所以接枝率随摩尔盐用量的增加一直降低。为证实上述推

测的可靠性,我们还做了一个对照实验(见图6), HDPE 膜氮气气氛下预辐照,然后同样的条件下 35℃进行接枝反应,结果发现,随着摩尔盐用量的增加接枝率一直降低。因为此辐照条件下 HDPE 膜上没有过氧化物生成,摩尔盐的加入后,在减少均聚物及共聚物生成的同时,还通过反应式(3)降低了接枝率。

3 结论

当 HDPE 辐照接枝 AA 与 SSS 时,不同的接枝方法中,阻聚剂硫酸铜和摩尔盐对接枝率有着不同的影响规律。对于共辐照接枝,阻聚剂硫酸铜的加入,一方面减少均聚物的生成,对提高接枝率有利;另一方面还会阻止接枝链的增长,对提高接枝率不利。对于共辐照接枝,当阻聚剂用量相同时,阻聚剂摩尔盐的阻聚效果明显弱于硫酸铜。空气气氛预辐照接枝时,体系中加入摩尔盐主要在促进过氧化物分解和抑制接枝链增长两方面起作用,对于不同的反应温度,接枝率呈现不同的变化趋势。

参考文献

- 1 Taher N H, Dessouki A M, Khalil F H. *Polymer International*, 1996, **41**(4): 383-389
- 2 Kabe Y, Murai M, Nishioka N *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1993, **47**(2): 1427-1438
- 3 Ishigaki I, Sugo T, Senoo K *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1982, **27**(3): 1033-1041
- 4 Ishigaki I, Sugo T, Senoo K *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1982, **27**(3): 1043-1051
- 5 俎建华, 王衡东, 叶寅等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, **18**(3): 168-174
ZU Jianhua, WANG Hengdong, YE Yin *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 2000, **18**(3): 168-174
- 6 ZU J H, WANG H D, YE Y *et al.* *Nuclear Science and Techniques (in China)*, 2001, **12**(3): 202-208
- 7 Chapiro A, *High Polymers*, Vol. XV, Radiation chemistry of polymer system, Interscience, New York, 1962

The effect of inhibitors on grafting yield in the system of AA and SSS radiation-induced grafting onto HDPE

ZU Jianhua¹ YU Chunhui¹ YAO Side² QIU Shilong²

¹ (Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

² (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT The influence of inhibitor concentration on the grafting yield was studied in different grafting system. It was found that different inhibitors had distinct effect on grafting yield in preirradiation or mutual irradiation method. In mutual irradiation method, Mohr's salt is much weaker than bluestone in inhibiting homopolymerization with the same wt%. At high temperature, the grafting yield decreases with increasing concentration of Mohr's salt, but increases at low temperature in some range of Mohr's salt concentration. It can be interpreted that in the presence of Fe²⁺ diperoxides and hydroperoxides may decompose at low temperature to form radicals which can initiate the grafting.

KEYWORDS Radiation-induced grafting, Inhibitor

CLC Q316.343