

聚乙烯辐照接枝体系改变 pH 对接枝率的影响

俎建华 邱士龙 叶寅 姚思德

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 采用 γ 射线辐照引发接枝的方法,在高密度聚乙烯(HDPE)上接枝丙烯酸(AA)和对接枝苯乙烯磺酸钠(SSS),制备了一种含羧酸基团和磺酸基团的阳离子交换膜,详细研究了反应体系在不同 pH 值下的接枝率变化规律。实验表明,在共辐照接枝方法中,当 AA 与 SSS 一步法接枝 HDPE 或接枝上 AA 的 HDPE 膜再共辐照接枝 SSS 时,总接枝率(G_t)及对苯乙烯磺酸钠的接枝率(G_s)随体系的 pH 的降低而升高。在预辐照一步法接枝中, G_t 与 G_s 随体系 pH 的降低先升高后又有所降低。综合分析认为,改变 pH 值使体系粘度发生变化,从而影响了单体向基体的扩散速率。

关键词 辐射接枝, pH 效应, 扩散速率

中图分类号 O632.13, O631.3⁺4

Hoffman^[1]认为,接枝反应的速率主要依赖于聚合物内部单体的浓度。为了使聚合物自由基引发的接枝反应更快更有效,一方面要增大自由基的利用率,另一方面要通过添加剂增加单体在聚合物内的扩散速率。这些添加物可以溶胀聚合物,可以阻止接枝链的终止,也可与接枝单体共聚。在高分子材料辐射接枝改性研究中,许多科研者都想在减少单体用量或降低辐照费用的同时仍保持一定的接枝率,这样可较大幅度减少制备成本。研究表明,在辐照接枝体系中加入无机酸和金属盐等能显著提高接枝率^[2-7]。如丙烯腈接枝纤维素,加入 $ZnCl_2$ 能提高接枝物产率;丙烯酸接枝尼龙,以水作介质,若加入 1% 的硫酸亚铁胺可使接枝率比不加无机盐提高 6 倍。苯乙烯接枝聚乙烯时,用小分子醇作溶剂,加入硫酸后,接枝率明显提高,且接枝率的变化与溶剂类型及硫酸浓度均有关。

作者在以前发表的文章中曾详细介绍了聚乙烯辐射接枝丙烯酸和对苯乙烯磺酸钠,制备含羧酸基团和磺酸基团阳离子交换膜的方法^[8,9],并考察了各种实验条件对接枝率的影响规律。本工作从以下的图表中接枝率的变化规律可看出:虽然增大单体总浓度及辐照剂量能使对苯乙烯磺酸钠的接枝率有所提高,但幅度太小,考虑到实际离子交换膜生产时要尽量降低制备成本,此手段在经济上不可取。后来从如何促进单体向基体的扩散出发,找到了提高总接枝率(G_t)及对苯乙烯磺酸钠的接枝率(G_s)的有效方法—调节体系 pH 值降低其粘度。该方法对常规辐射接枝具有重要的意义。

1 材料和方法

1.1 原料和试剂

高密度聚乙烯(HDPE)膜:15 μ m,市售产品。丙烯酸(简称 AA):高桥化工厂产品,经减压蒸馏去除阻聚剂。对苯乙烯磺酸钠(简称 SSS):山东淄博隆达化工有限公司产品,工业级未经纯化直接使用。

第一作者:俎建华,女,1972 年 8 月出生,1996 年 7 月毕业于山东师范大学,现为中国科学院上海原子核研究所所在读博士研究生,主要从事高分子材料辐射接枝改性工作
收稿日期:初稿 2001-12-05, 修回 2002-01-07

1.2 仪器

PHB-4 型便携式酸度计;上海雷磁仪器厂。HWC-51 恒温水浴装置;上海天平仪器厂。751-GW 紫外分光光度计;上海分析仪器厂。

1.3 接枝共聚反应

将 HDPE 与衬垫材料聚丙烯无纺布叠放在一起,然后以玻璃棒为轴心卷成圆柱状,用棉线捆扎后放入盛有调节好 pH 值的单体混合溶液的辐照管中,反复 3 次抽真空充氮气,密封,置于中国科学院上海原子核研究所 ^{60}Co ($3.7 \times 10^{15} \text{ Bq}$) 源室中,在一定剂量率和温度下进行共辐照接枝。进行预辐照接枝时,先将 HDPE 样品抽真空充氮气密封,再置于钴源室中 100 kGy 辐照,然后将辐照好的 HDPE 卷成圆筒状,放进盛有单体混合溶液的辐照管中,置于恒温水浴装置中,于固定温度下经一定时间接枝。

1.4 接枝率的测定

1.4.1 总接枝率的测定 接枝膜从反应容器中取出后,先用去离子水反复冲洗,后于 80°C 去离子水中浸泡 24h 去除均聚物,膜取出后用滤纸吸干其表面水份,再置于烘箱中 40°C 干燥至恒重 (W_g), G_t 按下式计算

$$G_t = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (W_0 \text{ 为样品原重})$$

1.4.2 磺酸盐类单体接枝率的测定 先把接枝膜浸入 1 mol/L 的 HCl 中,使 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 转化为一 $-\text{SO}_3\text{H}$,膜取出后用去离子水洗至水溶液呈中性,再将膜浸入盛有 5% NaCl 溶液的锥形瓶中,充分搅拌的状态下浸泡一段时间后取出接枝膜,用标准浓度的 NaOH 滴定置换出的 HCl 。根据消耗的 NaOH 体积,可计算出接枝膜中苯乙烯磺酸钠的百分含量 (G_s)。计算公式为

$$G_s = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 206 / 1000 \cdot W_0 \times 100\%$$

C_{NaOH} : NaOH 的浓度 (mol/L), V_{NaOH} : NaOH 的体积 (mL)

在 NaCl 溶液浸泡过程中,接枝膜上的一 COOH 也会置换出 H^+ ,但数量极少可忽略。原因是一 SO_3H 是强酸性基团,它置换出的 H^+ 能抑制一 COOH 的电离。

2 结果和讨论

2.1 共辐照接枝方法中,AA 与 SSS 共同对 HDPE 接枝,调节体系 pH 对接枝率的影响规律(见图 1)

当 SSS 与 AA 混合单体的总浓度为 2 mol/L ,而且两者的摩尔比为 $1:1$ 时,经测量体系的 pH 值为 3.38 ,此时总接枝率为 70.03% ,对苯乙烯磺酸钠的接枝率为 15.71% ,加入少许盐酸调节体系的 pH 值到较低的范围 ($1.80-2.26$),相同的实验条件下 G_t 较之原 pH (3.38) 可提高二十个百分点, G_s 可提高近 1 倍。

2.2 接枝好 AA 的 HDPE 膜再共辐照接枝 SSS,体系 pH 值变化对接枝率的影响

为了较直观的观测体系 pH 改变对 G_s 的影响,我们采用分步接枝的办法,即 HDPE 先共辐照接枝 AA,然后再用此接枝膜共辐照接枝 SSS,从图 2 中可以看出,在低 pH 下 (pH 为 1.43),对苯乙烯磺酸钠的接枝率 G_s 甚至可以达到不调节 pH 时的 3 倍,考虑到 AA 的存在对

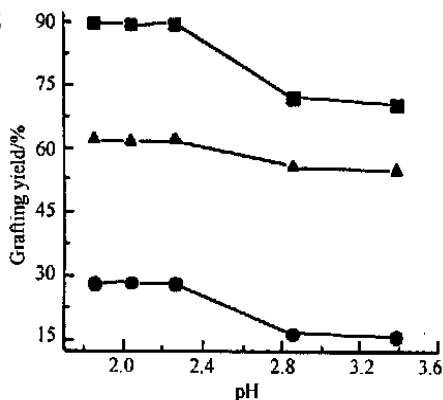


Fig. 1 The effect of pH on grafting yield using simultaneous method

Total concentration: $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

Molar ratio of SSS:AA: $1:2$, Grafting

temperature: 28°C , Grafting time: 17 h

提高对苯乙烯磺酸钠接枝率 G_s 有促进作用^[8], 所以采用分步接枝法, G_s 值始终不能达到二元一步法共辐照接枝时的水平。对比图 1 和图 2, 从直观上看可以归结为: 对于共辐照接枝, 低 pH 情况下体系粘度较小时, 即单体间的均聚或共聚较少时, 接枝率较高。而接枝体系中不加盐酸, pH 较高体系粘度大时, 接枝率偏低。原因是: 低 pH 值情况下体系粘度小, 十分有利于单体向基体的扩散, 导致接枝率有很大的提高。因为在共辐照接枝的过程中基体自由基仍在不断产生, 使得接枝链周围自由基的浓度相当高, 倘若体系粘度大, 大部分接枝链在单体扩散其附近时便通过与基体上的其他自由基反应而失活, 影响到接枝链的进一步增长, 故接枝率降低。由此可以预计, 降低溶液体系 pH 进行共辐照接枝可以节约单体用量, 更量化研究正在进一步展开。

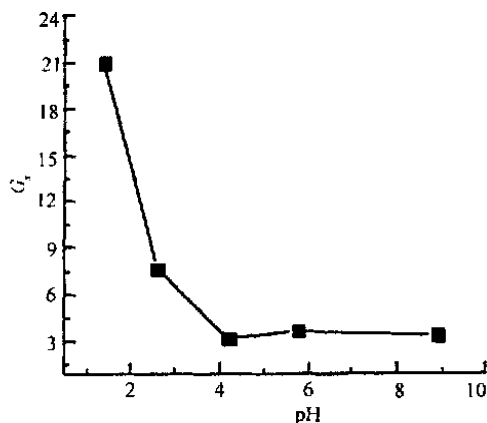


Fig. 2 The effect of pH on G_s using simultaneous method

SSS concentration: $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Grafting temperature: 28°C , Grafting time: 17h, G_a : 45%

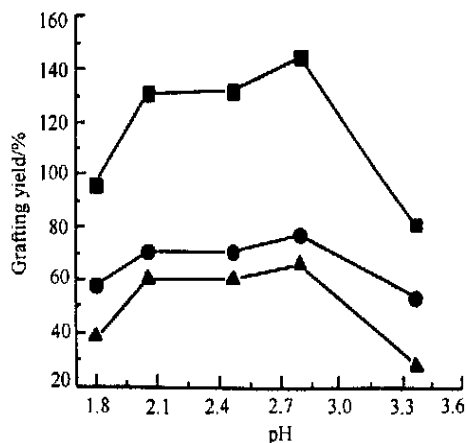


Fig. 3 The effect of pH grafting yield using preirradiation method

Total concentration: $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Molar ratio of SSS:AA:1:1, Grafting temperature: 35°C , Grafting time: 20.5h

2.3 预辐照接枝方法中, AA 与 SSS 共同对 HDPE 接枝, 调节体系 pH 对接枝率影响的规律

图 3 为 HDPE 预辐照接枝 AA 与 SSS 时, 体系 pH 改变对接枝率的影响规律。从图 3 中可以看出: 随着体系 pH 的降低, 接枝率先升高后又有所降低, pH 为 2.80 时, G_t 与 G_s 达最大值, 此时体系粘度介于不调节 pH 的较高值和低 pH 的较低值之间, 大分子接枝链的运动受阻, 使链终止速率减小, 而小分子量的单体或其均、共聚物可扩散至接枝链自由基周围使其进一步增长, 也就是出现了所谓的凝胶效应(单体共聚或均聚时出现的现象), 此时链增长的速率明显大于链终止, 所以接枝率有较大幅度上升; 较低 pH 接枝率又有所降低是因为: 预辐照接枝时, 一开始就决定了基体上的自由基是有限的, 体系粘度太低时, 一部分接枝链在较短的情况下便通过与基体上其他自由基反应而失活, 链终止反应加快, 不利于接枝链的进一步增长; 诚然, 如体系不加盐酸粘度过大, 全面地影响了单体向基体的扩散, 使得接枝率偏低。

2.4 在降低溶液体系 pH 值的情况下, 增大 SSS 在溶液中的溶解度, 重新考察两单体摩尔比变化对接枝率的影响

在共辐照一步法接枝中, 如增加对 SSS 与 AA 的比例, 则发现 G_t 、 G_s 以及 G_s : G_a 均随 SSS 所占百分含量的增加而增大。如图 4 和图 5 所示, 当 SSS 与 AA 的摩尔比为 7:8 时, G_s 可达 41.94%, 此时 G_t 为 119.22%。由此可以看出, 通过调节接枝溶液体系的 pH 值, 解决了共

辐照二元接枝 G_s 不能进一步提高的老大难问题^[8,10]。以预辐照一步接枝法进行相同研究,发现 G_t 与 G_s 亦均随 SSS 所占百分含量的增加而增大。当 SSS 与 AA 的摩尔比为 1:2 时, $G_s:G_a$ 近似 1:1,并且随着 SSS 含量的增加,甚至会出现 G_s 大于 G_a (见图 6 和图 7)。研究还发现,保持单体总浓度不变,单用 AA 接枝 HDPE 的 G_a 小于加入 SSS 后 SSS:AA 为任一值时的 G_t ,这说明 SSS 的存在对总接枝率的提高有促进作用。其原因可从两单体共聚合时的竞聚率得到解释, $r_1=k_A:k_{AS}=0.1$, $r_2=k_S:k_{AS}=1$ (k_A , k_{AS} , k_S 分别为 AA 均聚、AA 与 SSS 共聚及 SSS 均聚的速率常数)^[11],这说明 SSS 不但易均聚,而且与 AA 易共聚,相比之下,AA 却不易均聚,表现在接枝率上,随着 SSS 所占百分含量的增加, G_s 会进一步提高。

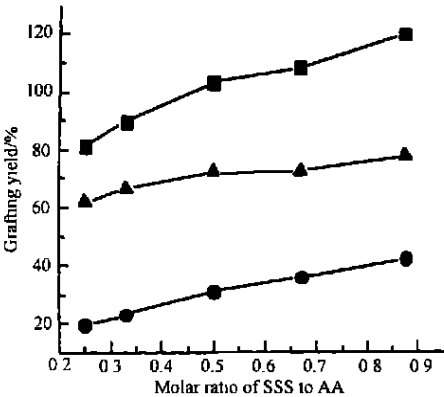


Fig.4 The effect of SSS content on grafting yield using simultaneous method
Total concentration. $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
Grafting time. 17h, pH. 2.08,
Grafting temperature. 28°C , Dose. 30kGy

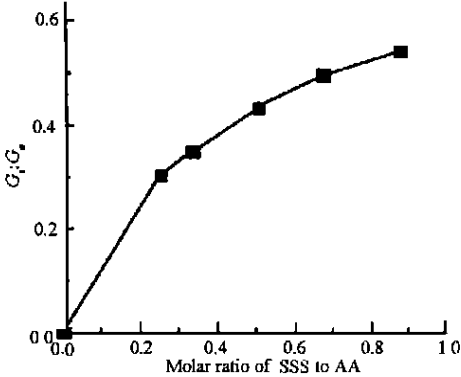


Fig.5 The effect of SSS content on $G_s:G_a$ using simultaneous method
Total concentration. $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
Grafting time. 17h, pH. 2.08,
Grafting temperature. 28°C , Dose. 30kGy

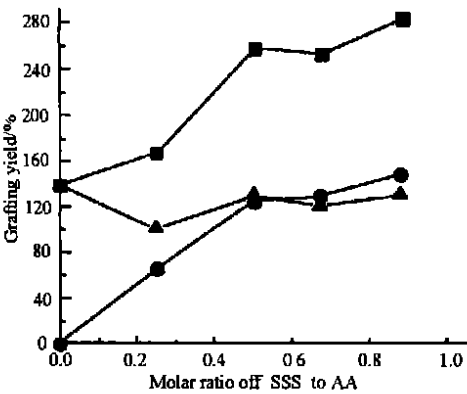


Fig.6 The effect of SSS content on grafting yield using preirradiation method
Total concentration. $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
Grafting time. 17h, pH. 2.08,
Grafting temperature. 35°C

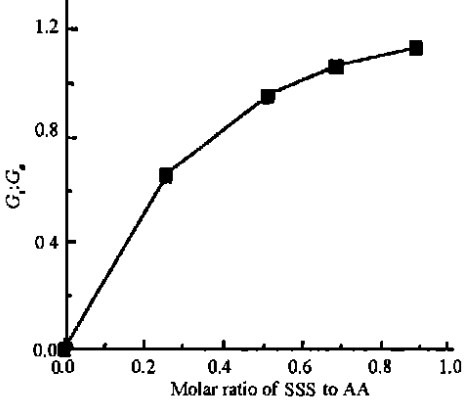


Fig.7 The effect of SSS content on $G_s:G_a$ using preirradiation method
Total concentration. $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
Grafting time. 17h, pH. 2.08,
Grafting temperature. 35°C

3 结论

本文从降低辐照剂量及减少单体用量出发,通过降低接枝溶液体系的 pH,找到了提高

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

G_t 、 G_s 行之有效的办法。经研究发现,此方案主要从两个方面发挥作用:一是促进单体向基体的扩散,降低体系的 pH 值,抑制了单体混合溶液中 AA 的电离,使得聚丙烯酸链之间的排斥作用减弱,其中部分聚合物链由伸张状态变为卷曲状态,使得体系粘度降低,从而有利于接枝单体向基体的扩散。同时发现,在低 pH 值下可以增加 SSS 在单体混合溶液中的溶解度,从而有利于 G_t 的增高。结果表明:在共辐照接枝中,如 pH 控制在 1.80—2.26 范围之内, G_t 较之不调节 pH 可提高二十个百分点, G_s 提高近 1 倍。增加 SSS 与 AA 的比例, G_t 与 G_s 可进一步提高。在预辐照接枝中,控制 pH 为 2.8 时, G_t 从不调节 pH 的 81.22% 提高到 143.69%, G_s 从 34.54% 提高到 68.19%。与常规增大辐照剂量和单体总浓度提高接枝率的做法相比,调节体系 pH 的方法操作简便,费用低廉,可有效地降低离子交换膜的制备成本。

参 考 文 献

- 1 Hoffman A S, Gilliland E R, Merrill E W *et al.* J Polym Sci, 1959, **32**(2):461—467
- 2 Garnett J L. Radiat Phys Chem, 1979, **14**(1):79—83
- 3 Garnett J L, Yen N T. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1974, **12**(11):2253—2257
- 4 Garnett J L, Levot R, Symp A C S. Ser, 1983, **212**(1):209—212
- 5 Garnett J L, Jankiewicz S V, Long M A *et al.* J Polym Sci Polym Lett Ed, 1985, **23**(3):563—569
- 6 Dworjany P A, Garnett J L. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1988, **26**(1):135—139
- 7 Nho Y C, Garnett J L, Dworjany P A. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1992, **30**(6):1219—1224
- 8 俎建华, 王衡东, 叶寅等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2000, **18**(3):166—171
ZU J H, WANG H D, YE Y *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2000, **18**(3):166—171
- 9 ZU J H, WANG H D, YE Y *et al.* Nuclear science and techniques, 2001, **11**(3):202—208
- 10 Shkolnik S, Behar D. J Appl Polym Sci, 1982, **27**(6):2189—2194
- 11 Young L J. J Polymer Sci, 1996, **54**(2):411—416

THE EFFECT OF pH ON GRAFTING YIELD IN POLYETHYLENE RADIATION GRAFTING SYSTEM

ZU Jianhua QIU Shilong YE Yin YAO Side

(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Acrylic acid (AA) and sodium styrene sulfonate (SSS) were grafted onto high-density polyethylene film by preirradiation, and we prepared an ion exchange membrane including strong acid and weak acid groups. The effect of pH on grafting yield was studied. In simultaneous radiation method G_t and G_s decrease with pH either HDPE grafted AA and SSS or AA-g-HDPE membrane grafted SSS. In preirradiation method G_t and G_s respectively increase with pH, and the highest grafting yield was observed at pH=2.80 then G_t and G_s decrease with pH. Viscosity of grafting system was changed due to adjusting of pH, so that diffuse rate of monomers into matrix was affected.

KEYWORDS Radiation grafting, pH effect, Diffusion rate

CLC O632.13, O631.3⁺4