

高聚物辐射接枝的发展及应用

邓 海 杨济活

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

摘要 综述高聚物辐射接枝的分类和基本原理, 讨论接枝体系主要的影响因素和一些提高接枝率的方法, 以及介绍近年的研究成果, 包括一些新型添加剂和目前辐射接枝高聚物的应用。进而讨论高分子材料辐射接枝方法研究发展方向和应用, 并认为这种方法在高聚物改性方面具有广阔的应用前景。

关键词 高分子改性, 辐射接枝, 辐射接枝研究进展

辐射引发高聚物接枝是高分子材料改性的重要方法之一。早在 40 多年前, 有人就发现了可以用辐射引发高聚物进行接枝共聚反应。时至今日, 辐射接枝技术已经得到了很大的发展, 所用基材包含广泛, 如: 薄膜、纤维、甚至聚合物粉末等, 所用单体主要是纯液态, 两种或两种以上混合单体进行辐射接枝也是研究的重点方向^[1]。辐射接枝的主要目的是对高分子材料进行改性, 重点应用在高分子薄膜、生物相容性高分子材料、天然或人造纤维改性和高分子涂料等方面。

目前, 有关辐射接枝改性方面的研究报道很多, 涉及面也很广。80 年代以来, 有关文献及专利不下千余篇, 说明该领域是研究人员关注的重点之一。虽然这个领域积累了大量的研究和实验结果, 但是尚没有较完整的理论和规律可遵循。近几年来, 辐射接枝方面的实验方法主要分为两种技术: 预辐射技术(包括过氧化辐射技术)和共辐射接枝技术。预辐射接枝反应的最大优点是均聚物少, 基材首先在真空或惰性气体中被辐照产生一种自由基, 然后与单体在还原剂作用下进行反应; 过氧化辐射技术是目前使用较少的一种接枝方法, 这种技术最大优点是基材中的过氧化物可以保存较长时间, 在这个过程中, 基材在空气或氧气中辐照, 产生相对稳定的过氧化物, 然后单体溶液在真空或通氮气、升温等条件下反应生成接枝共聚物; 目前最常用的方法为共辐射接枝法, 基材与单体一起辐射共聚接枝, 单体可以是气体、液体或溶液, 共辐射接枝过程的缺点是有均聚反应等副反应, 主要是自由基和阳离子反应。

1 动力学研究进展

由于尚没有较完整的理论和规律可遵循, 所以目前的动力学研究方面没有普适方程组, 只能根据研究课题进行具体分析。同时也由于辐射接枝体系中各种因素都能影响最后结果, 所以目前建立的数学模型也做了很大的简化处理, 很难适用于各种不同的辐射接枝体系, 但是世界上辐射接枝动力学研究还是取得了很大的进展。

Babkin 等人^[2]在前人 Odian 和 Kruse 的假设基础上, 研究了丙烯酸类-PE 体系的表面区域微观效应, 而这种效应会导致接枝气体和蒸气渗透性很大程度地降低, 为此他们建立了两个基本方程式, 一个为扩散动力学方程式:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C, M) \frac{\partial C}{\partial x} \right] - kF(M)C^n$$

湖北省自然科学基金资助课题

收稿日期: 初稿 1997-04-07, 修回 1997-09-12

另一个为计算接枝聚合物浓度:

$$M(x, t) = \int_0^t kF(M)c^n dt$$

其中 $D(C, M)$ 为接枝单体的扩散系数, $k = (k_p/\sqrt{k_t})(GJ)^{1/2}$ 为组合动力学常数, k_p 和 k_t 分别为链增长和终止常数, G 为引发阶段辐射化学产量, J 为剂量率, $C(x, t)$ 为单体浓度, n 为接枝反应级数, 这里假设为 $F(M)$ 依赖于混合物接枝速率; 同时还假设反应是在等温等压条件下进行, 微观因素变化由表面混合物的变化决定, 基材和接枝聚合物对表面吸附能力的影响由它们的重量比决定, $D(C, M)$ 近似于一个指数函数; 最后, 他们得出结论, 是在接枝过程中聚合物成分变化的扩散和动力学系数的非线性函数依赖决定接枝聚合物的微观分布的特性, 反应过程中的不同阶段导致了不同分子结构 (如分子质量, 支链等) 的接枝链长, 而这能在很大程度上影响接枝体系的性能和超分子结构的特性。张正国等人^[3]研究了丙烯酸-棉纤维接枝体系后认为, 其反应过程属于自由基反应, 而且自由基衰减过程在表观上服从一级衰减规律, 即 $Gr = PDk_2/k_1(1 - e^{-k_1 t})$, 在 294K~323K 范围内, 其衰减速率为 $0.313\exp(-6.87/RT)(\text{min}^{-1})$; 接枝率先迅速增加, 而后趋于恒定, 关系式为 $\ln[1 - (Gr/Gr_{av})] = -k_1 t$; 而接枝反应温度 (294K~323 K 范围内) 与接枝率的关系为 $Gr = 0.0059D \exp(20.27/R T)(1 - \exp(-0.313te - 6.87/RT))$ 。其中 D 为剂量, t 为反应时间, k_1 为自由基消失速率, k_2 为纤维素接枝速率, P 为常数, 与单体分子量、初始浓度及反应体系的体积等有关, Gr 为接枝率, Gr_{av} 为接枝率趋于恒定时的平均值, T 为反应温度。利用回归处理反应时间和反应温度与接枝率的关系后, 得到计算值与实验值的相关系数分别为 0.97 和 0.98。WuMinghong 等人^[4]研究了丙烯酸-聚乙烯模体系统中分子量对接枝反应的影响, 认为接枝饱和度随单体分子量的增加而呈线下降, 即 $G_m = \frac{(w_d - w_0)}{Mw_0}$, 其中 M 为单体分子量, $w_d - w_0$ 为接枝到聚乙烯的材料质量, 而 $(w_d - w_0)/M$ 为单体形成接枝物的摩尔数, G_m 为摩尔接枝度, 表示单位重量的接枝单体摩尔数。同时他们发现低分子单体对接枝饱和度的影响更大, 随着单体分子量的增加, 其对摩尔饱和接枝度的影响逐渐变小。

2 影 响 因 素

辐射影响接枝共聚反应的因素有很多, 这也是辐射接枝体系数据庞大、参数众多而难于形成得到普遍认可的理论体系的重要原因之一。一般来说, 主要可分为以下几种。

2.1 物理参数的影响

这方面主要包括辐射剂量、空气含量和温度。接枝率一般与辐射剂量不一定成正比^[1]。在以甲醇为溶剂的苯乙烯接枝聚乙烯体系中, 剂量率上升到一定程度后, 接枝产率呈下降趋势, 且凝胶效应在剂量率为 1120kGy/h 时完全消失。Raina 等^[5]发现皮毛接枝时, 拉伸强度和伸长率表现不一致, 但在剂量大于 60 kGy 时, 两个值都下降, 这说明在高剂量下皮毛降解, 这时吸水性大大上升。因而, 剂量率不仅影响接枝率而且影响接枝材料的链长。空气的存在一般来说对接枝反应起着阻聚剂的作用, 特别是在酸性接枝体系中, 接枝率明显下降^[1]。但 Grushchinskaya 等人^[6]曾报道在丙烯酸-聚乙烯-水直接辐射接枝体系中氧气的存在对接枝反应的影响不是很大。这说明在某些体系中空气对接枝率的影响可以忽略; 升温可以提高体系的渗透性, 特别是提高了单体渗透到基材发生接枝反应的部位的能力, 从而提高了接枝率, 这对于缩短接枝反应时间和获得高接枝率反应体系十分重要^[1]。但张正国等人^[7]研究了棉纤维-苯乙烯-甲醇体系后发现接枝率随温度的上升是先升后降, 他们认为这是链增长的接枝反应与链终止反应共同作用的结果。

2.2 盐和多功能团单体的影响

多功能团单体,如 DVBC(Divinylbenzene) 和 TMPTA(trimethylolpropane trimethacrylate),及盐(如铜离子)对辐射接枝有敏化作用。多功能团单体在 DVBC 苯乙烯接枝体系中的敏化作用可以解释为增强的支链反应,在接枝反应中,当多功能团单体的不活泼链末端连接上增长链时,这种支链反应就会发生,多功能团单体的另一端为不饱和键,这有利于引发新的增长链^[9]。最近, Datla 等^[10]研究了 EVA(ethylene vinyl acetate)-TMPTMA 和 EVA-TAC 体系,发现接枝率随着剂量的变化和 TAC 含量的升高而变化。而凝胶含量随剂量的上升而增大,但也随 TMPTMA 和 TAC 浓度的改变而发生较大的变化。Chaplin 等人^[11]发现溶解于单体溶剂的添加剂,如无机酸和某些无机盐等,能有效增加接枝率,光引发剂,如 Benzoin Et ether 及其甲基衍生物作为新的高效添加剂在以甲醇为溶剂的苯乙烯辐射接枝纤维素和聚丙烯体系中起着显著作用。在水溶液中盐的敏化作用似乎可以解释为离子与单体均聚物形成大分子混合物,由于其流动性降低,其很难扩散到接枝反应层,这样离子只能在接枝反应层表面而很难渗透到里面,即水溶液中离子浓度远大于接枝反应层里面的浓度,因此这种浓度差异导致了接枝反应速率远大于均聚反应速率^[6]。Haddadi-Asl 等人^[12]研究 NVP(N-Vinyl-2-Pyrrolidine) 辐射接枝到乙丙橡胶体系,发现莫尔氏盐、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 和 LiNO_3 不仅起了均聚反应的阻聚剂作用而且大大提高了接枝率。同时,他们研究了多功能团丙烯酸盐如 Trimethylolpropan Triacrylate 的衍生物,发现接枝率有所提高。Gamage 等人^[13]发现过硫酸铵和 2,2-Azobisisobutyronitrile 能大大增强辐射接枝率。笔者研究了亚硫酸钠在水相丙烯酰胺辐射接枝体系的影响,发现亚硫酸钠对于接枝率来说是一个重要的影响因素。这可能是 HSO_3^- 离子在丙烯酰胺水相均聚时起着转移剂的作用。

2.3 酸的影响

Garnett 等人^[8]认为酸的敏化作用是因为酸可以提高反应中的 H 原子浓度、接枝单体在溶液中的溶解程度、体系的粘度以及与多功能团单体形成协同效应。同时,酸能导致单体-溶剂反应中中间体($\text{MS}^\bullet$)的增加,这种中间体常导致更多的接枝反应活性点,如 $\text{MS}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{MSH}$ 。同时由于酸的存在,齐聚物的链长变短且数量增加,这种短链齐聚物更易分散到溶胀基材中,在反应活性区得到更有效的链终止而且导致接枝溶液和溶胀在基材中的溶液的粘度增加。这样会导致接枝体系中不同区域单体浓度有很大的区别^[9]。哈鸿飞等人^[14]对含杂原子的基材和含杂原子的单体的接枝体系进行了研究,发现酸并不总是有增强作用,相反在某些体系中提高碱性也有敏化作用。笔者研究了聚酯纤维与丙烯酸类接枝体系,发现随着 pH 值上升接枝率也有逐步增大的趋势。

2.4 溶剂的影响

辐射接枝反应能在纯单体或单体溶液中进行。对于某些特定场合,溶剂能赋予接枝共聚物以特殊性质。溶剂能润湿和溶胀基材而促进接枝反应,还能增加单体在接枝反应活性区域的吸附量,这样能提高接枝率,如在低剂量的情况下低级醇(如甲醇)对纤维素有很好的溶胀作用,随着溶剂分子量的增大,接枝率下降得很大^[9]。虽然甲醇-苯乙烯-聚烯烃聚合物体系中甲醇不能溶胀聚烯烃聚合物,但是苯乙烯可以溶胀聚烯烃聚合物,而甲醇可以经过辐射降解过程制造更多的反应活性点,以 PEH 代表聚烯烃,则其反应过程可表示为: $\text{PEH} \rightarrow \text{PE}^\bullet + \text{H}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{H}^\bullet$, $\text{PEH} + \text{CH}_3\text{O}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{PE}^\bullet$;与之相反,正辛醇与聚丙烯有好的相容性,且能提高辐射接枝率^[1]。

3 应 用

辐射接枝材料广泛的应用价值已经是众所周知了,但是,目前只有很少量的材料真正实现商业化,其中成功的应用之一是接枝薄膜作为新型的电池分离膜。这方面的研究目前很活跃,其中包括接枝阳离子和阴离子单体的离子交换膜及用于特殊用途的新型接枝共聚薄膜(如透析膜)。目前也有很大一部分研究集中在羊毛、棉纤维、合成纤维的辐射接枝共聚体系以增强其阻燃性、着色性、吸水性、抗静电性的研究中,如把丙烯酸和丙烯腈接枝到合成纤维就可以增强纤维的着色性、抗静电性和吸湿性,而日本有人用乙烯基磷酸盐接枝到未表面降解的、通过软化剂处理的纤维和无纺纤维制成的纤维,在经过一系列工序后,得到的产品有很好的阻燃性^[15]。Nohr 等^[16]用 $\text{CH}_2=\text{CAB}(\text{CR}^1\text{R}^2)_x\text{Z}$ [$\text{A}, \text{B}=\text{Ph}, \text{R}^1\text{R}^2=\text{H}$ or $\text{C}_{18}\text{alkyl}$, $\text{Z}=(\text{C}_{1-6}\text{-alkyl-capped})$ poly (oxyalkylene), $x=0-18$] 辐射接枝到聚烯烃无纺织纤维,得到可重复使用的吸水性产品。Einsele 等人^[17]用 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONHCH}(\text{OMe})\text{CO}_2-\text{Me}$ 辐射接枝到棉纤维以使纤维具有不需特殊照顾和高着色性等特性,而且棉纤维辐射接枝苯乙烯也可提高棉纤维的染色性能。

4 未 来 的 发 展

(1) 由于辐射剂量的升高会导致一些对热和射线敏感高聚物如纤维素的降解等一系列副反应,而一些单体接枝到某些惰性高聚物(如 PTFE)需要很高的辐射剂量,所以将来的研究就需要发现新的添加剂(如某些光敏化剂)以使接枝反应所需辐射剂量降低。辐射接枝制造一些生物医用高分子材料的研究是一个很重要的领域,在这个领域中,相对不活泼高分子材料(如 PTFE)表面接枝一些亲水性单体如丙烯酸乙酯、丙烯酰胺和丙烯酸是较重要的应用之一。另外,新型膜片和离子交换材料表面改性领域也是非常吸引人的。

(2) 更加深入的理论研究工作将会持续下来,特别是 UV 与电离辐射的化学效应具有明显的可比性,最大的差别只是在于 UV 体系中,由于使用了敏化剂和光引发剂,可使接枝反应在室温下迅速地得到产量可观的产品。对 UV 辐射体系的研究将能促进电离辐射接枝体系研究的发展。接枝体系中影响因素的研究目前还存在着一些不是很明确的地方,例如,为什么只有在某些酸和单体浓度体系中接枝率会增高,为什么硫酸、硝酸和高氯酸对接枝率的影响大于其它酸,以及为什么在预辐射和过氧化辐射等没有辐解产生氢原子的体系中,会出现接枝率提高的现象,再如空气的存在是否会对接枝反应起阻聚作用,机理如何等等。还有在动力学方面不论微观还宏观的研究还需进一步深入下去,建立一种普适的数学模型,这样有利于各种接枝体系的研究。

(3) 当前产品在辐射接枝以后的处理工序上比较复杂,一般采用抽提的方法分离共聚物和单体及均聚物,尤其是在使用憎水性单体的体系中几乎都是用此方法。这样做比较浪费溶剂且耗时很多,不仅不利于研究,而且不利于工业化生产。因此寻找一种省时、省溶剂、方便且切实可行的后处理方法是很有必要的。

(4) 目前虽然有许多体系得到了较彻底地研究,但由于数据庞大,还没有形成一个令人信服的理论体系,如果能应用目前蓬勃发展的计算机技术进行数据库管理,对各种数据进行分类汇总,这样可以使一些工作得到事半功倍的效果。同样还可以利用上面提到的数学模型和计算机模拟技术对接枝反应进行深入研究。

总之,目前高聚物辐射接枝体系的研究还存在着某些不完善的方面,但是这项技术比用化学接枝改性聚合物材料有无法比拟的优势,一旦解决了技术和实用上的某些问题,高聚物辐射接枝

技术的应用前景将会十分广阔的。

参 考 文 献

- 1 Dworjanyan P A, Garnett J L. Prog Polym Process, 1992, 39(3):120
- 2 Babkin Yu I, Burukhin S B, Maksimov A F. Radiat Phys Chem, 1990, 35(1~3):107
- 3 张正国, 哈鸿飞. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 12(4):220
- 4 Wu Minghong, Ding Zhongli, Ma Zueteh. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, 12(3):147
- 5 Raina R K, Wali B K, Wani A M. Radiat Phys Chem, 1990, 36(3):313
- 6 Grushevskaya L N, Aliev R E, Kabanov V Ya. Radiat Phys Chem, 1990, 36(3):475
- 7 张正国, 袁少权, 哈鸿飞. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 12(2):119
- 8 Garnett J L, Dworjanyan P A, Bettet S J, IAEA-TECEOE-834. Advanced Radiation Chemistry Research: Current Status, 1995, 10:129
- 9 Dworjanyan P A, Garnett J L. Radiat Phys Chem, 1989, 33(5):429
- 10 Datla Sujit K, Chaki Tapan K, Bhoamick Anil K. Rubber Chem Technol, 1996, 69(1):120
- 11 Chaplin R P, Dworjanyan P A *et al.* Radiat Phys Chem, 1996, 47(3):435
- 12 Haddadi-Asl Vahid, Burford Robert P, Garnett J L. Iran J Polym Sci Technol, 1995, 4(3):170
- 13 Chaplin R P, Ganage N J W, Garnett J L. Radiat Phys Chem, 1995, 46:949
- 14 Ha Hongfei, Lu Xiahong, Wu Jilan. Radiat Phys Chem, 1992, 39(6):513
- 15 Mukai Sadayoshi, Nakai Koji. Jpn Kokai Tokkyo Koho, J P 06, 257, 070 [94, 257, 070] (c1. D06M14/28), 13 Sep. 1994, Appl. 93/64 863, 02 Mar. 1993
- 16 Nohr Ronald S, MacDonald J G, Herring Laura E. Can Pat Appl CA 2,094,308(c1. C07C43/66), 07 May 1994, U S Appl. 972, 656, 06 Nov. 1992
- 17 Einsele Ulrich C. Mellianel Textilber, 1991, 72(6), E177~179:440

ADVANCES AND APPLICATIONS OF RADIATION GRAFTING OF MONOMERS ON POLYMERS

Deng Hai Yang Jihuo

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

ABSTRACT This paper reviews the classifications and basic mechanisms for radiation grafting monomers on a variety of backbone polymers, discusses several major influencing factors and methods for improving the grafting rate in the radiation-grafting system, and introduces recent research results including some novel additives and current applications of radiation grafting monomers on backbone polymers. The future research trends and applications of the methods of radiation grafting are delineated, and radiation grafting is thought as wide application perspective on radiation modification of polymers.

KEYWORDS Modification of polymers, Radiation grafting, Advances of radiation-grafting research