

氧化镁辐射接枝苯乙烯共聚物的表征

车吉泰 闫美兰 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文用傅里叶变换红外光谱、X线衍射、XPS和GPC等手段表征了氧化镁与苯乙烯的辐射接枝共聚物。结果表明,在接枝共聚物的红外谱图和X线衍射图上出现有氧化镁和聚苯乙烯的谱带。氧化镁与聚苯乙烯共混物XPS谱图中的 C_{1s} 、 O_{1s} 以及 Mg_{2s} 能级的峰位分别为285.0、530.0和87.6 eV,而氧化镁与苯乙烯接枝聚合物的 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Mg_{2s} 峰位分别为284.0、531.7和88.4 eV。说明氧化镁与苯乙烯辐射接枝聚合时,氧化镁被辐射后镁原子引起照射缺陷而成为接枝活性中心,与苯乙烯碰撞时镁原子与电负性大的碳原子相配位产生自由基,然后按自由基机理进行接枝聚合反应。接枝物中的O/C比随接枝率的增加而下降。接枝共聚物的分子量要比均聚物分子量大,但分子量分布较宽。

关键词 辐射接枝, 氧化镁, 苯乙烯

近年来采用辐射接枝工艺研究既具有无机化合物稳定的骨架,又具有某些功能基团的无机-有机高分子材料,如离子交换材料、高分子催化剂等方面的研究较多^[1-8]。本文用傅里叶变换红外光谱、X线衍射、XPS和GPC等手段表征了氧化镁与苯乙烯的辐射接枝共聚物。

实 验 部 分

1. 试剂

氧化镁:化学纯,粒度为200~300目,在500℃下烘烤24小时,以除去水份和有机杂质。苯乙烯:化学纯,经减压蒸馏精制。甲醇和四氯化碳:分析纯,用 $4 \times 10^{-10}m$ 分子筛干燥后使用。

2. 接枝聚合

将准确称量的氧化镁置于玻璃制的辐照管内,加入一定量的甲醇、四氯化碳以及硫酸,在液氮中冷却抽空,融化,再抽空,重复三次,真空度为 $133.322 \times 8 \times 10^{-3}Pa$,然后在真空下熔封,在 $9 \times 3.7 \times 10^{14}Bq^{60}Co$ 源辐照场内于室温下预辐照,场外加入预先脱气过的苯乙烯,在50℃下进行接枝反应,完毕后取出接枝聚合物,用苯抽提28—30小时,以除去未反应的单体和均聚物,于60—70℃真空干燥至恒重。

结 果 与 讨 论

1. 接枝共聚物接枝率的表征

氧化镁与苯乙烯进行预辐照接枝共聚后用苯抽提,除去均聚物和未聚合单体得到接枝共聚物,用不同方法测定了接枝率,结果列于表1。从表1数据可以看到,按接枝前后的重量差、元

Tab 1. The graft yield obtained with different method

No	Weight method	Element analysis	Dissolving MgO with 6 mol/L HCl solution	Burning polystyrene
Mg-S-2	1.3	1.0	1.1	0.9
Mg-S-1	1.6	1.7	1.8	1.9
Mg-S-4	2.8	3.1	3.4	2.9
Mg-S-6	4.3	4.8	5.0	5.1
Mg-S-10	35.0	33.3	33.8	34.6

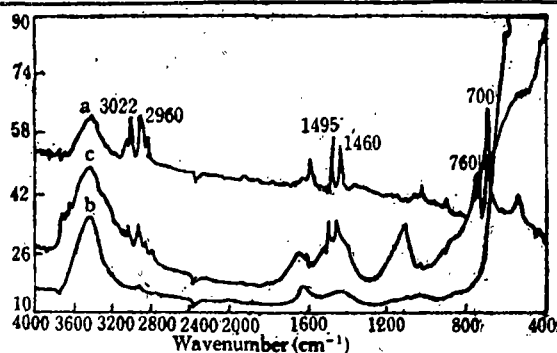
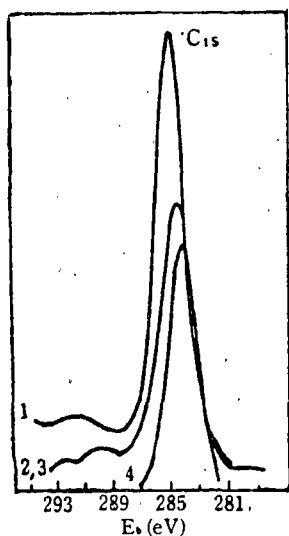


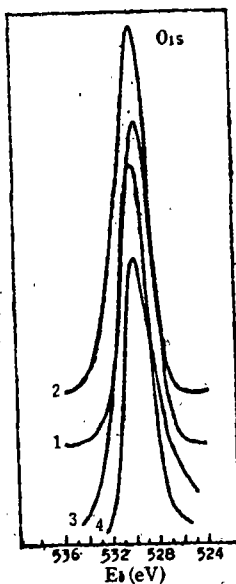
Fig 1. IR spectra

光谱图(c)上除氧化镁的光谱外在 700、1460、1495、2960 以及 3022 cm^{-1} 处出现聚苯乙烯的吸收带。说明在氧化镁上接上了聚苯乙烯。

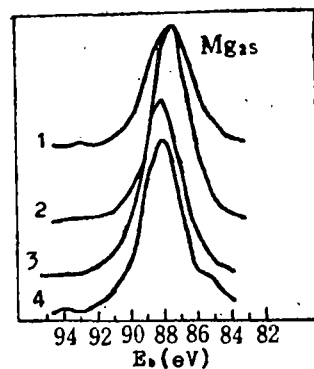
金沢等^[1,2]曾经用 ESR 法研究铝硅酸盐玻璃(或分子筛)辐射接枝甲基丙烯酸甲酯, 认为其接枝聚合按下列方式进行:

Fig 2-a. ESCA spectra of C_{1s}

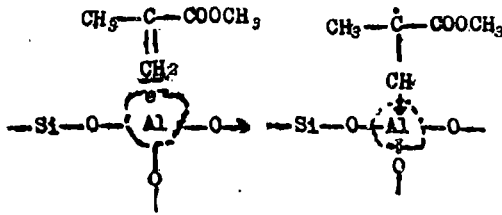
1. PS, 2.3. Mg-S-1, Mg-S-6; 4. Mg-S-10.

Fig 2-b. ESCA spectra of O_{1s}

1. MgO-PS, 2. Mg-S-1, 3. Mg-S-6; 4. Mg-S-10

Fig 2-c. ESCA spectra of Mg_{2s}

1. MgO-PS, 2. Mg-S-1, 3. Mg-S-6; 4. Mg-S-10



玻璃被 γ 线照射后失去一个与铝原子相连的氧原子引起辐照缺陷而形成接枝活性中心, 当与单体相碰撞时双键被打开形成活性自由基; 与铝原子配位以自由基机理进行接枝聚合。

本文用 XPS 法探索了氧化镁与苯乙烯的辐射接枝机理, 结果示于图 2。由图 2 可见,

MgO-Pst(氧化镁与聚苯乙烯共混物)的 C_{1s} 、 O_{1s} 以及 Mg_{2s} 能级的峰位分别为 285.0、530.0 和 87.6 eV, 而 Mg-S-1(MgO 接枝聚苯乙烯, 接枝率为 1.7%) Mg-S-6(接枝率为 4.8%) 以及 Mg-S-10(接枝率为 33.3%) 的结合能都有位移。 C_{1s} 的结合能随接枝率的增加而向低结合能方向位移, O_{1s} 和 Mg_{2s} 的结合能随接枝率的增加而向高结合能方向位移, 当接枝率达到 33.3%(第 4 号峰)时 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Mg_{2s} 的峰位结合能分别为 284.0、531.7 以及 88.4 eV, 也就是氧化镁与苯乙烯辐射接枝聚合时 Mg_{2s} 的结合能向高结合能处位移, 而 C_{1s} 的结合能向低结合能处位移。可能是氧化镁被 γ 射线辐照后镁原子引起辐射缺陷而形成接枝活性中心, 当与苯乙烯碰撞时乙烯基双键被打开, 镁原子与电负性较大的碳原子相配位而形成活性自由基, 然后按自由基机理进行接枝聚合反应。

我们还用 XPS 法测定氧化镁与苯乙烯辐射接枝共聚物中的氧与碳的比例(O/C), 结果列于表 2。从表 2 数据可以看到 O/C 随接枝率的增加而降低。

用 X 射线衍射研究了接枝共聚物的晶态结构, 所得结果示于图 3 及表 3。从这些结果可见氧化镁与苯乙烯接枝共聚物的衍射图中既有氧化镁的晶相峰($d_1 = 2.4371 \times 10^{-10}m$, $d_2 = 2.1080 \times$

Tab 2. Relation between graft yield and ratio of oxygen to carbon

No	O/C	Graft yield(%)
Mg-S-1	3.57	1.7
Mg-S-6	3.53	4.8
Mg-S-8	2.14	24.7
Mg-S-10	1.25	33.3

Tab 3. The spacing of lattice of X-ray diffraction pattern(m)

No	Spacing lattice(m)		
	d_1	d_2	d_3
MgO	2.4194	2.0969	1.4817
Mg-S-10	2.4371	2.1080	1.4903

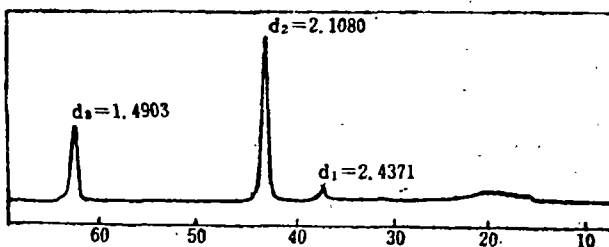


Fig 3. X-ray diffraction pattern of MgO-g-St

$10^{-10}m$, $d_3 = 1.4903 \times 10^{-10}m$)又在 $7^\circ - 24^\circ$ 之间出现聚苯乙烯的非晶相峰。

用 GPC 法分别测定了均聚物及接枝聚合物的分子量及分子量分布, 结果列于表 4。由表 4 可以看到氧化镁表面接枝的聚苯乙烯的分子量要比均聚物的分子量大, 但是分子量分布则是均聚物比接枝物窄。

Tab 4. The molecular weight and molecular weight distribution of polystyrene

№	Molecular weight	M_w/M_n
Homo-polymer	1.3×10^5	6.3
Graft copolymer	1.8×10^5	8.7

分子量有所提高, 这可能是均聚物分子量低于接枝物的原因。

正由于氧化镁与苯乙烯的接枝聚合反应是非均相反应, 聚合物链增长就不那么均匀, 有的受到碰撞而终止, 有的则没有碰撞而继续增长, 这样就产生了长短不一的接枝链, 因此当用 6 mol/L HCl 溶解接枝物中的氧化镁后, 所得到的聚苯乙烯的分子量分布就要比均聚物宽些。

产生这种现象的原因, 是在接枝聚合过程中活性中心发生在氧化镁上, 而链增长反应是固态和液态的非均相反应, 因此由于高分子链一端固定在镁原子上, 另一端可以自由活动, 这样限制了整个高分子链的活动, 比两端都能自由活动的均相反应相对来说要困难些, 这样聚合物反应的终止反应机率就要小些, 从而使

参 考 文 献

- [1] 金沢淑子, 东出福司, 高化, 26, 582(1969).
- [2] 金沢淑子, 东出福司, 高化, 28, 524(1971).
- [3] J. T. Guthrie, Polymer, 16(2), 134(1975).
- [4] K. Fukano and E. Kageyama, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 13, 1309(1975), 1325(1975).
- [5] 山北寻己, 早川净, 高分子学会预稿集, 28(1), 205(1979).
- [6] Коршак. В. В., Рдбцикоба. Г. Г., эубакоба Л. Б., каурцна Н. В., Мтйман В. Б., Тлаэуноб. Л. Я. Высокомолек. Соед. А 20. 1010(1978).
- [7] K. Fukano and E. Kageyama, *ibid.*, 14, 23(1976), 275(1976), 1031(1976), 2193(1976).
- [8] K. Fukano and E. Kageyama, *ibid.*, 15, 65(1977).

(稿件收到日期: 1987 年 9 月 28 日)

CHARACTERIZATION OF THE RADIATION GRAFT CO-POLYMER OF STYRENE ONTO MgO

Che Jitai, Yan Meilan and Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT The radiation graft copolymer of styrene onto MgO has been characterized by FT-IR, X-ray diffraction, XPS and GPC. It is shown that the graft copolymer has some peaks of MgO and polystyrene in IR and X-ray diffraction spectra respectively. It was found that there were some at 285.0, 530.0 and 87.6 eV in the spectra of the blend, which belongs to C_{1s} , O_{1s} and Mg_{2s} respectively, while the peak position of C_{1s} , O_{1s} and Mg_{2s} of the MgO-g-styrene copolymer were 284.0, 531.7 and 88.4 eV respectively. This shows that the active centers caused by the defect of Mg atom after irradiation react with styrene to form monomer free radical, then grafting reaction occurs by the free radical mechanism. The ratio of oxygen to carbon (O/C) of graft products decreases with the increasing of the grafting yield. The molecular weight of graft copolymer is higher than that of homo-polymer, but the molecular weight distribution is broader in the graft copolymer.

KEY WORDS Radiation graft, MgO, St