

硅橡胶辐射接枝中酸效应的研究

Ⅱ. N-VP 或 4-VP 单体与硅橡胶共辐射接枝反应

哈鸿飞 卢晓红 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本文以硅橡胶膜为基材研究了与 N-2-乙烯基吡咯烷酮(N-VP)或 4-乙烯基吡啶(4-VP)共辐射接枝中的酸效应。结果表明, 甲醇-N-VP 与硅橡胶共辐射接枝体系中, 在较大的剂量范围内酸对接枝反应有抑制作用。但酸对甲醇-4-VP 体系的接枝反应却依然起敏化作用。虽然体系中酸度有上述影响, 但剂量率、单体浓度的变化并不影响酸抑制或敏化接枝反应的总趋势。文中也讨论了上述接枝反应中酸效应的机理。

关键词 硅橡胶, N-2-乙烯基吡咯烷酮, 4-乙烯基吡啶, 辐射接枝, 酸效应

引言

无机酸对聚合物辐射接枝的影响已有不少报道^[1,2], 以聚烯烃为基材, 苯乙烯为单体的研究主要是 Garnett 的工作。本实验室曾以聚醚氨酯为基材研究过辐射接枝某些亲水性单体中的酸效应^[3,4], 文献中也讨论过 N-VP 在硅橡胶管上的辐射接枝^[5], 以及接枝过程中两价铜离子的效应^[6]。

前文曾报道了硅橡胶膜上辐射接枝丙烯酸中酸效应^[7], 并且指出共辐射接枝中酸效应与基材组成、单体及溶剂类型、吸收剂量范围以及接枝方法等多种因素有关。

本文仍以硅橡胶膜为基材, 研究共辐射接枝 N-VP 或 4-VP 单体反应中的酸效应, 并讨论该酸效应的机理。

实验

1. 基材与试剂

- (1) 硅橡胶膜 美国 DOW CORING 公司产品。厚 0.55 mm, 清洗方法见前文^[7]。
 - (2) N-VP 英国 Koch-Light 公司出品, 国内分装。用前经减压蒸馏, 取 40℃(133 Pa) 馏分。
 - (3) 4-VP 进口样品, 用前经减压蒸馏, 取 46—47℃馏分(133 Pa)。
 - (4) 甲醇 分析纯(北京化工厂), 常压蒸馏纯化, 取 64—65℃馏分。
- 其他试剂未经纯化处理。

2. 辐照、接枝与测定

- (1) 样品在本校 ^{60}Co γ 源装置($7.4 \times 10^{13}\text{Bq}$)中室温辐照。
- (2) 采用共辐射接枝法, 除氧后封管, 重量法测接枝率, 扫描电镜观察接枝膜表面形态。具体步骤见前文^[7]。
- (3) 样品的紫外谱和红外谱图分别用日本产 Shimadzu PR-1 型紫外分光光度计和美国 Perkin

Elmer-686 型红外谱仪。

结果与讨论

1. 吸收剂量对接枝率的影响

单体 N-VP 与 4-VP 辐射稳定性明显优于丙烯酸。它们在硅橡胶膜上的接枝剂量从 10 kGy 开始, 在辐射接枝过程中两种单体的均聚现象皆不严重。在有 Cu^{2+} 离子时, N-VP 体系到 70 kGy, 4-VP 体系到 50 kGy, 接枝液都是澄清的, 粘度无明显变化。对甲醇-N-VP 接枝液体系随吸收剂量增加, 初始接枝率明显上升, 40 kGy 以后趋于平缓(见图 1, 曲线 b)。在有酸体系中接枝率随剂量变化的趋势与无酸体系大体相同, 但整条曲线下移(见图 1, 曲线 a)。这表明, 在一个相当大的剂量范围内, 酸对 N-VP 在硅橡胶膜上的接枝反应有抑制作用。这与作者在嵌段聚醚氨酯膜上辐射接枝 N-VP 的结果是一致的。

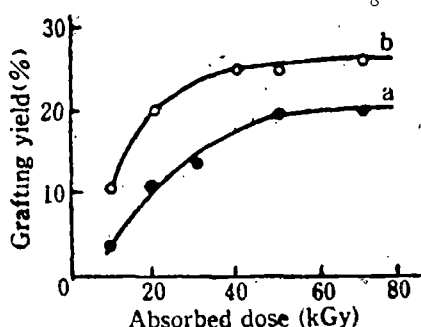


Fig 1. Grafting yield of N-VP as a function of dose
(a) with acid (H_2SO_4 , $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)
(b) without acid
[N-VP] 20% (V/V), dose rate 2.4 kGy/h
 $\text{Cu}^{2+} 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

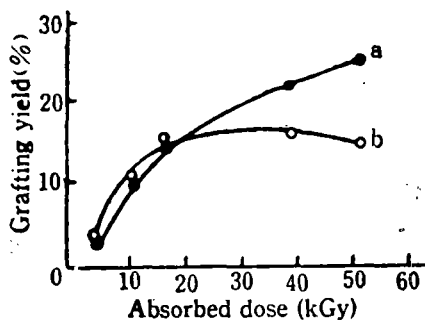


Fig 2. Grafting yield of 4-VP as a function of dose
a, with acid
b, without acid
[4-VP] 30% (V/V), dose rate 2.4 kGy/h
 $\text{Cu}^{2+} 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

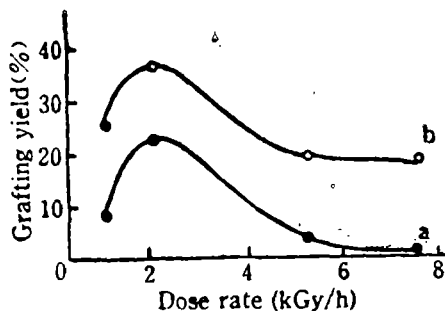


Fig 3. Grafting yield of N-VP as a function of dose rate
(a) with acid (b) without acid [N-VP] = 30% (V/V), Total dose 48 kGy
 $\text{Cu}^{2+} 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

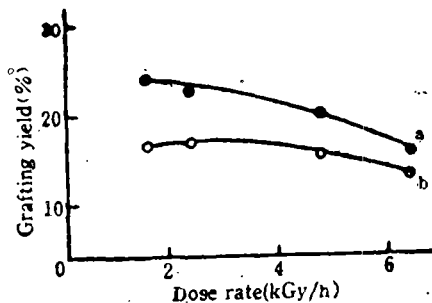


Fig 4. Grafting yield of 4-VP as a function of dose rate
(a) with acid (b) without acid [N-VP] 30% (V/V), Total dose 48 kGy
 $\text{Cu}^{2+} 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

对甲醇-4-VP 接枝液体系, 在剂量小于 15 kGy 前, 酸对接枝率影响不大, 随剂量增加, 酸接枝反应表现出逐渐明显的敏化作用(见图 2)。

2. 剂量率对接枝率的影响

图3、4给出了N-VP和4-VP在硅橡胶膜上共辐射接枝时接枝率与剂量率的关系。从图3曲线b和图4曲线b可以看出, 在无酸体系中两者接枝率随剂量率增加皆有所下降趋势。这与前文丙烯酸接枝的结果是一致的。

对在N-VP体系中剂量率为2.5 kGy/h处出现接枝率峰值尚难解释。

从图3曲线a和图4曲线a可以看出酸对接枝率随剂量率变化的趋势没有影响, 只是在N-VP体系表现出抑制作用, 曲线下移; 而对4-VP体系表现出敏化作用, 曲线上移。这与第一部分的实验结果是一致的。

3. 单体浓度对接枝率的影响

图5给出了在甲醇-N-VP接枝液体系中硫酸浓度不同时接枝率与单体浓度的关系。结果表明, 酸抑制了接枝反应, 而且随体系中酸浓度的增加接枝率曲线下移。到体系中 H_2SO_4 浓度为0.1 mol/L时, 虽然单体浓度高达60%, 可是接枝反应仍无法进行。

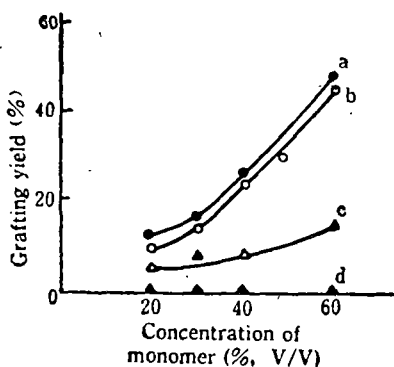


Fig 5. Grafting yield of N-VP as a function of monomer concentration

Concentration of H_2SO_4 in systems (mol/L);

(a) 0 (b) 1×10^{-3} (c) 1×10^{-2} (d) 1×10^{-1} Total dose 38.5 kGy, dose rate 2.4 kGy/h

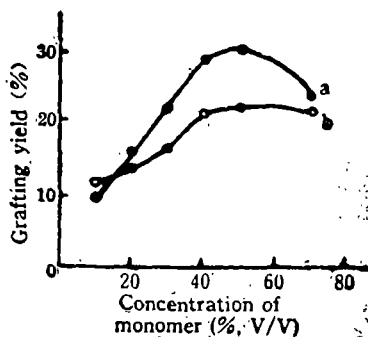


Fig 6. Grafting yield of 4-VP as a function of monomer concentration

(a) with acid (b) without acid

Total dose 38.5 kGy, dose rate 2.4 kGy/h

对于甲醇-4-VP接枝液体系(见图6), 首先, 接枝剂量明显高于N-VP体系。说明4-VP辐射稳定性较强。在这样的剂量下接枝液仍然澄清, 均聚现象不明显。其次, 在单体浓度接近50%时, 接枝率出现一个峰值, 这与Garnett研究苯乙烯共辐射接枝的结果相似, 说明在类似苯环的4-乙烯基吡啶的共轭体系辐射接枝时也有类似的粘度效应。

图6还表明, 与上述体系明显不同的是以4-VP为单体时, 酸敏化了接枝反应, 使接枝率曲线明显上移。

4. 接枝膜表面结构的扫描电镜观察

在讨论酸对硅橡胶膜辐射接枝丙烯酸时, 没有观察到有酸和无酸条件下制备的两种接枝膜的扫描电镜图片中有明显区别, 且认为酸有可能使接枝链分子量分布加宽。N-VP和4-VP接枝膜扫描电镜图片观察结果与上述讨论是一致的(见图7)。

5. 酸存在时接枝机理的讨论

在甲醇-单体-硅橡胶共辐射接枝体系中, N-VP单体与4-VP不同, 酸的加入反而抑制了接枝反应。在N-VP在聚醚氨酯膜上共辐射接枝研究中有类似的结果, 作者曾认为酸的存在使含电负性原子的基材和单体都质子化了。同性相斥使单体分子与基材难以接近, 于是接枝反应机率下

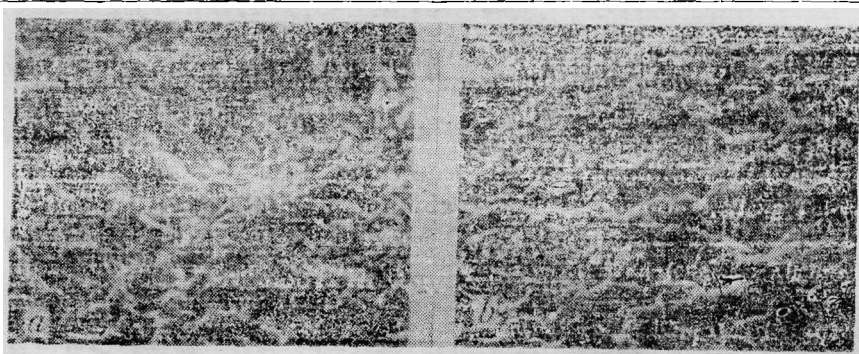


Fig 7. Scanning electron micrographs of 4-VP grafted films

(a) without acid, grafting yield of 4-VP 14.5%

(b) with acid, grafting yield of 4-VP 16.1%

降。在本文中我们做了单体 N-VP 在甲醇中的紫外谱图(见图 8), 发现在 300 nm 处 N-VP 分子有一个紫外吸收峰。加入酸后这个峰明显降低了。

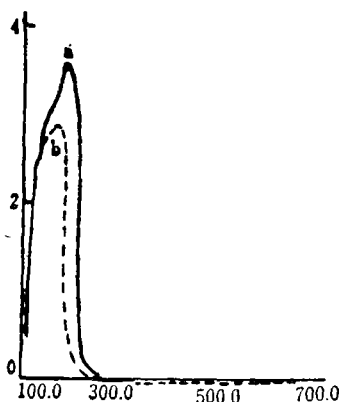


Fig 8. UV spectrum of N-VP in methanol
(a) without acid (b) with acid

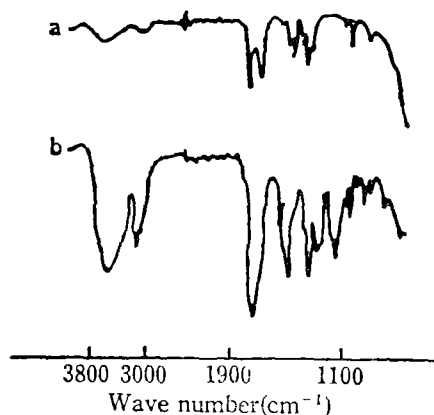
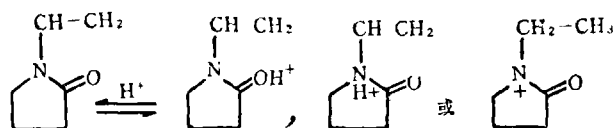


Fig 9. IR spectrum of N-VP in methanol
(a) without acid (b) with acid

上述体系在红外谱图中(见图 9)发现加酸后原来羰基、碳碳双键两个峰(1701 cm^{-1} 和 1626 cm^{-1})变为一个强峰(1664 cm^{-1}), 而 990 cm^{-1} 处的 $>\text{C}=\text{CH}_2$ 双键峰并未完全消失。

从以上实验结果可以设想, 在接枝体系中有酸时可能发生如下反应,



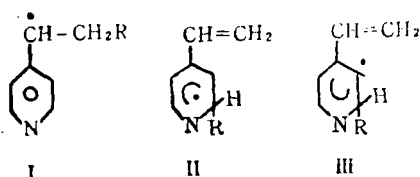
即 H_2SO_4 加入后, 在接枝体系辐照以前 N-VP 单体就优先参加反应(1)而部分地消耗了。这样, 体系中可以打开双键接枝到基材膜上的有效单体浓度下降, 接枝率自然也相应地降低。实际上这一过程是发生在辐射接枝反应以前, 与上文中讨论的酸效应截然不同。当然, N-VP 与硅橡胶都含有电负性杂原子, 在有酸体系中可同时被质子化, 同性相斥, 难以接近可能也是造成接枝率下降的一个原因。

H_2SO_4 在甲醇溶剂中存在如下离解平衡



体系中加入 CuSO_4 会使反应(2)向左移动, 减少了体系中 H^+ 的浓度, 抑制了反应(1)的进行和离子化程度。可以设想加入 CuSO_4 除可控制单体均聚反应外, 还可以控制 H_2SO_4 对 N-VP 有效浓度的减弱作用, 使完全抑制接枝反应所需酸的浓度从 0.1 mol/L (见图 5 曲线 d) 降到 0.01 mol/L。

(2) 4-VP 带一个共轭环, 结构与苯乙烯相似, 是一种自由基清除剂。4-VP 与自由基可形成三种 MR· 自由基^[8]。它们可以进一步淬灭而稳定化。



吡啶-甲醇体系辐解表明, 在甲醇中加入少量吡啶可使 G_{H_2} 降低, 但加入 H_2SO_4 后 G_{H_2} 就不变了^[8]。这里酸的作用机理与前文讨论的是一致的, 即酸的加入增加了 H 原子的产额



因此可以认为, 在 H_2SO_4 存在下多余的氢原子的抽氢反应同样可以增加基材接枝活性点, 提高接枝率。

4-VP 与硅橡胶都含有杂原子, 有酸存在时也可能发生质子化。但从酸敏化接枝反应的结果来看, 这一过程在甲醇-4-VP-硅橡胶接枝体系中显然不起主要作用。

参 考 文 献

- 1 Garnett J L, Chye H Ang et al., Radiat. Phys. Chem., 1983, 22(3—5):831
- 2 Garnett J L et al., Radiat. Phys. Chem., 1981, 18(3—5):469
- 3 Ha Hongfei, Wu Jilan et al., Radiat. Phys. Chem., 1985, 25(4—6):501
- 4 哈鸿飞等. 高分子学报, 1988, 3:219
- 5 Chapiro A et al, Radiat. Phys. Chem., 1981, 18(5—6):1203
- 6 Patner B D, Hoffman A S. J. Appl. Polym. Sci., 1974, 18:3183
- 7 卢晓红, 哈鸿飞, 吴季兰. 辐射研究与辐射工艺学报, 1991, 9(4):233
- 8 Garnett J L et al., ACS Symp. Ser., 1980, 121(Modif Polym):243

(稿件收到日期: 1990 年 8 月 27 日)

ACID EFFECT IN RADIATION GRAFTING OF SILICONE RUBBER

II. SIMULTANEOUS IRRADIATION GRAFTING OF N-VP OR 4-VP ONTO SILICONE RUBBER

Ha Hongfei Lu Xiaohong Wu Jilan

(Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing)

ABSTRACT In present work, the acid effect in radiation-induced grafting of N-vinyl-pyrrolidone N-VP or 4-vinyl pyridine (4-VP) onto silicone rubber was investigated. It was found that in methanol-N-VP systems the radiation grafting yields were inhibited by adding of acid (H_2SO_4 , 1×10^{-2} mol/L) during a large regions of dose. On the opposite, acid enhanced the radiation grafting yields of 4-VP. Dose rate and concentration of monomers did not change the tendency of results obtained. Mechanisms of acid effects in both systems were discussed.

KEYWORDS Silicone rubber, N-vinyl-2-pyrrolidone, 4-vinylpyridine, Acid effect, Radiation grafting