

聚乙烯预辐射接枝水溶性混合单体的研究

龙复 唐黎明

(天津大学, 天津300072)

赵津 高振镛

(天津市辐射中心, 天津300072)

摘要 采用预辐射接枝法将水溶性混合单体丙烯酸/丙烯酰胺和 丙烯酸/甲基丙烯酸 接枝于聚乙烯膜。结果表明在溶液中加入阻聚剂摩尔盐可使接枝反应顺利进行。对于丙烯酸/丙烯酰胺体系,接枝反应出现了协同效应;在丙烯酸/甲基丙烯酸体系中,随甲基丙烯酸含量的提高,接枝率相应提高。此外,还研究了单体浓度、剂量率和温度对接枝反应的影响。

关键词 聚乙烯, 预辐射接枝, 丙烯酸, 丙烯酰胺; 甲基丙烯酸

近年来,通过辐射接枝的方法改性高分子材料的研究得到了广泛重视。常用的辐射接枝技术有直接法和预辐射法,预辐射法具有产生均聚物少、辐照物便于贮存等优点。本文采用预辐射法研究了水溶性混合单体对聚乙烯的接枝,研究了阻聚剂、单体比例、单体浓度、反应温度和剂量率等对接枝反应的影响。

1 实验部分

1.1 原料

低密度聚乙烯(LDPE)膜,新加坡产品,牌号 F 210-6,熔融指数为 2。

丙烯酸(AA),工业纯,北京东方化工厂产品,使用前经减压蒸馏提纯。丙烯酰胺(Am),工业纯,天津大学高分子材料厂产品,使用前经在丙酮中重结晶提纯。甲基丙烯酸(MA),化学纯,北京化学试剂厂产品。其它试剂均为分析纯。

1.2 膜的辐照

膜的辐照是在天津市辐射中心进行的,聚乙烯(PE)膜用 ^{60}Co γ 射线辐照,剂量率 150 Gy/h,空气中辐照 20—50 h 后取出,放入冰箱中保存,贮存 40 d 后进行接枝反应。

1.3 接枝反应

将辐照后的 PE 膜、一定浓度的混合单体水溶液、阻聚剂和 0.2 mol/L 硫酸加入试管中,抽真空后密封,然后将试管浸入 70℃ 的恒温水浴中反应一定时间后取出,用热水清洗接枝膜数遍,然后在蒸馏水中浸泡 12 h,取出接枝膜,干燥至恒重后称重。接枝率 = $\frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\%$,式中 W_0 、 W_g 分别为接枝前后的膜重。

2 结果与讨论

2.1 阻聚剂的影响

PE 在空气中辐照时产生过氧化物,它们在室温下相当稳定,但当与单体一起加热时,过氧化物将分解而引发接枝反应。

收稿日期: 1991-12-01

实验中发现,当体系中不加阻聚剂时,体系发粘,接枝率很低,这是由于过氧化物分解引发了均聚反应所致。若采用铁盐、铜盐作阻聚剂,结果发现加入 CuCl_2 的体系中,在其浓度为 0.1%—1.0 wt% 范围内,接枝和均聚反应都不进行;加入摩尔盐的体系中,当其浓度为 0.1 wt% 时,均聚反应受到抑制,而接枝反应可顺利进行,以下研究均用摩尔盐作阻聚剂。铜盐与铁盐的阻聚效果不同是由于铜盐与自由基反应的速度较快所致^[1]。

2.2 单体比例的影响

图1反应了不同 AA/Am 比例对接枝反应的影响。可以看出,两种单体单独接枝时,接枝率都较低;而采用混合单体接枝的接枝率都较高。在两种单体比例 1:1 时,接枝率达到最大值。这可能是由于 AA 和 Am 共聚时,竞聚率分别为 0.45 和 0.3^[2],都小于 1,即两者共聚的倾向大于均聚,因而出现了正的协同效应。

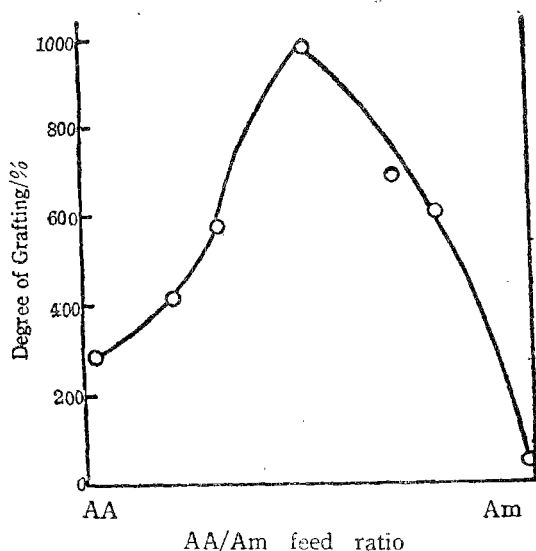


Fig 1. Degree of grafting at various AA/Am feed ratio (volume fraction) monomer concentration 20 wt%, temperature 70°C; dose 75 kGy, Mohr's salt concentration 0.1 wt%, reaction time 3.5 h

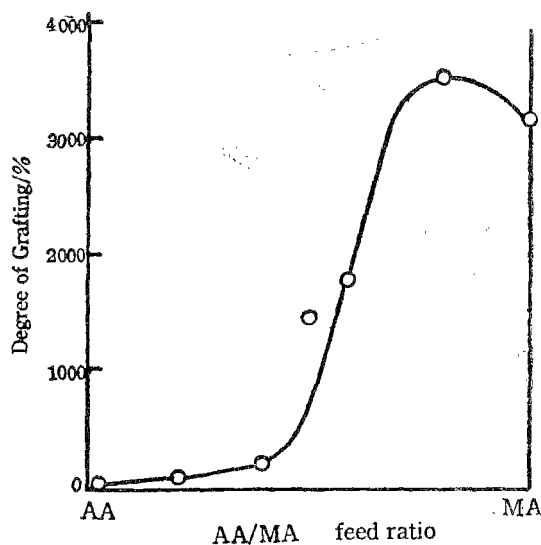


Fig 2. Degree of grafting at various AA/MA feed ratio (volume fraction) reaction time 1 h, other conditions are the same as fig 1.

图2反映了不同 AA/MA 比例对接枝反应的影响。可以看出,随 MA 含量的增加,接枝率先缓慢增加,当两者比例为 1:1 时,接枝率迅速提高,在比例为 2:8 时,达到最大接枝率。这一结果与直接接枝法的结果是一致的。Rao^[1]认为 MA 的接枝率较高是由于 MA 向基材发生链转移的速率较高所致。

2.3 单体浓度的影响

图3为 AA/Am(1:1)体系接枝反应的动力学曲线。可以看出,低浓度时接枝反应缓慢进行,当单体浓度大于 10 wt% 时,反应出现了自动加速现象,且随浓度的提高自动加速现象越早出现。

图4为 AA/MA(1:1)体系接枝反应的动力学曲线,其变化趋势与图3基本一致。

2.4 反应温度的影响

图5为不同反应温度下 AA/Am 体系接枝反应的曲线。随温度升高,反应速率增大,自动加

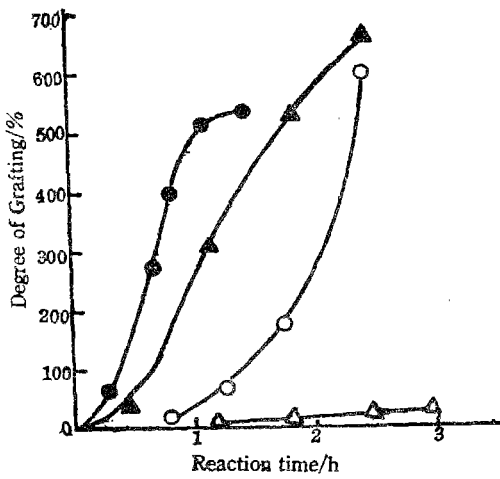


Fig 3. Degree of grafting vs reaction time at various AA/Am (1 : 1) concentration (wt%): (△)5 (○)10 (▲)15 (●)20 other conditions are the same as fig 1.

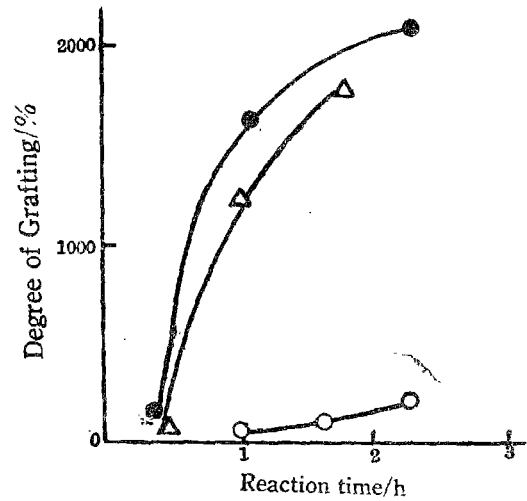


Fig 4. Degree of grafting vs reaction time at various AA/MA(1 : 1) concentration (wt%): (○)5 (△)10 (●)15 other conditions are the same as fig 1.

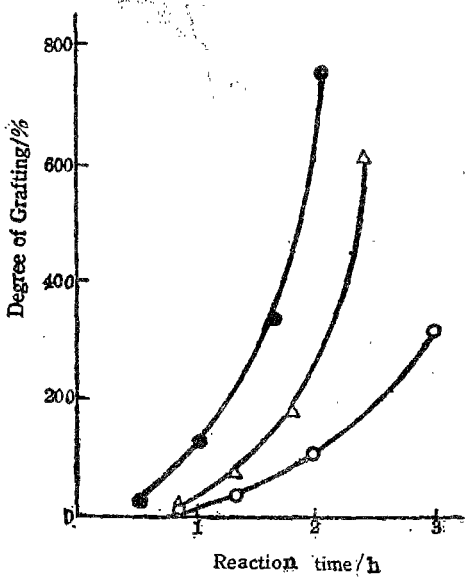


Fig 5. Degree of grafting vs reaction time at various temperature (°C) (○)61 (△)70 (●)78 AA:Am = 1:1 other conditions are the same as fig 1.

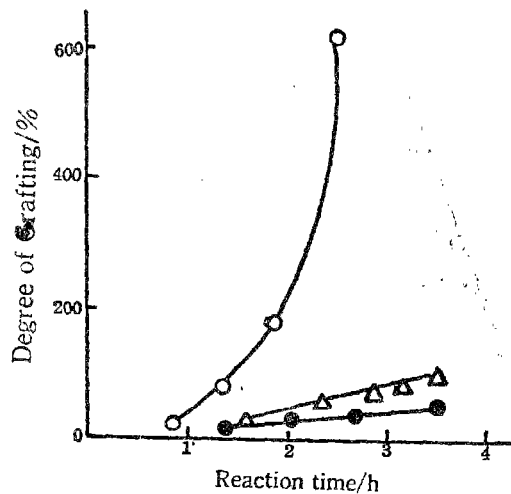


Fig 6. Degree of grafting vs reaction time at various irradiation dose (kGy) (●)30 (△)50 (○)75 AA:Am = 1:1 other conditions are the same as fig 1.

速现象也更明显。

2.5 辐照剂量的影响

图6为辐照不同剂量时基材的接枝反应动力学曲线。随剂量的提高,接枝率提高,低剂量下反应平稳进行,没有出现自动加速现象。

参 考 文 献

- 1 Rao M H. J. Appl. Polym. Sci., 1987, 23: 2707
- 2 Lokhande H T. J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29: 1843

GRAFT COPOLYMERIZATION OF WATER SOLUBLE MIXED MONOMERS ONTO POLYETHYLENE BY THE PRE-IRRADIATION METHOD

Long Fu Tang Liming
(Tianjin University, Tianjin 300072)
Zhao Jin Gao Zhenyong
(The Radiation Institute, Tianjin 300192)

ABSTRACT Grafting of water soluble mixed monomers of acrylic acid (AA)/acryamide (Am) and acrylic acid/methacrylic acid(MA) onto polyethylene film by the pre-irradiation grafting method was investigated. The results showed that the grafting proceeded successfully with the adding of ferric salt in the solution. In the case of AA/Am system, a synergistic effect was noticed. In the case of AA/MA system, the graft percent increased with the increase in the concentration of MA in the feed ratio. Furthermore, the effects of monomer concentration, radiation dose and temperature on the grafting were also studied.

KEYWORDS Polyethylene, Pre-irradiation, Radiation grafting, Acrylic acid, Acryamide, Methacrylic acid