

聚乙烯辐射接枝甲基丙烯酸 β -羟乙酯 及其共聚物电容量的研究

周瑞敏 袁红玉*

(上海科学技术大学, 上海 201800)

摘要 用共辐射接枝方法研究了甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA)在低密度聚乙烯基材上的接枝聚合, 结果表明, 聚乙烯的接枝率随辐照剂量的增加而增加, 随辐照剂量率的增加而下降, 随阻聚剂 Cu^{2+} 浓度的增加而出现峰值。在本实验范围内, HEMA 单体浓度对聚乙烯辐照接枝的影响不明显。接枝共聚物的电容量随接枝率的增加而增加。

关键词 聚乙烯, 甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA), 辐射接枝, 电容

辐射接枝是聚合物材料表面改性行之有效的一种手段^[1-6]。辐射接枝产物的表面均匀性比较好, 通过辐照剂量控制可方便地控制接枝层厚度。用共辐照方法, 在低密度聚乙烯片材上接枝甲基丙烯酸 β -羟乙酯, 企望获得具有夹心面包式结构的接枝共聚物。接枝共聚物中间层聚乙烯基膜具有优良的绝缘性能, 接枝共聚物表面由极性材料组成, 接枝共聚物可望有较好的介电性能。

1 实验材料与方法

1.1 材料

HEMA 由上海珊瑚化工厂生产, 经减压蒸馏提纯。聚乙烯基片是上海塑料薄膜厂的产品。滤纸是新华造纸厂的产品。

1.2 实验方法

取一直径 5.5 cm 大小的聚乙烯基片, 分别经洗洁精、蒸馏水、95%乙醇和蒸馏水洗涤后备用。恒重的聚乙烯基片样品被夹在两张直径稍大于 5.5 cm 的滤纸中间, 一同浸入盛有接枝单体溶液的表面皿中。辐照前, 该表面皿放入一塑料袋中, 并用氮气驱赶塑料袋中的空气, 充氮 10 min, 立刻密封塑料袋。电子加速器作辐照源, 在室温下, 以一定的剂量、剂量率辐照。然后将样品移到辐照场外, 在辐照接枝液中存放 10 h。辐照样品用水、酒精混合液(1:1)清洗, 以除去表面均聚物。再用此混合液回流抽提 24 h, 进一步清洗均聚物。经蒸馏水清洗, 在 50℃真空下干燥箱中干燥至恒重, 获辐射接枝样品重 w , 接枝前试样重 w_0 , 根据下式得接枝重量百分率

$$\text{接枝率} = \frac{w - w_0}{w_0} \times 100\%$$

2 结果和讨论

2.1 辐照剂量对接枝的影响

辐照剂量对聚乙烯接枝率的影响示于图 1。接枝动力学曲线明显存在接枝诱导期和接枝加速

* 上海科学技术大学 89 届毕业生

收稿日期: 1991-10-03

期。产生接枝诱导期的原因是多方面的,其中,接枝液中残存的阻聚剂消耗了辐照初期产生的活性物质,导致了接枝诱导期的存在^[7]。另外,尽管在样品辐照前都用充氮赶氧的方法处理过,但不可能把接枝液和聚乙烯基片中的溶解氧全部除去。辐照时,体系中的溶解氧与辐照产生的活性粒子(如自由基等)结合,形成过氧化物等,导致某些活性粒子的湮灭。这也是诱导期存在的原因。诱导期一结束,接枝反应进入加速期。射线除了产生活性粒子直接引发接枝反应外,还使诱导期中产生的过氧化物分解而形成自由基^[8],引发接枝反应,加速接枝反应的进程。聚乙烯表面一旦接枝上 HEMA,接枝链溶于溶液,提高了生长链对单体的活性,接枝反应加速^[7]。辐照剂量大于 50 kGy 后,接枝率趋于平缓。

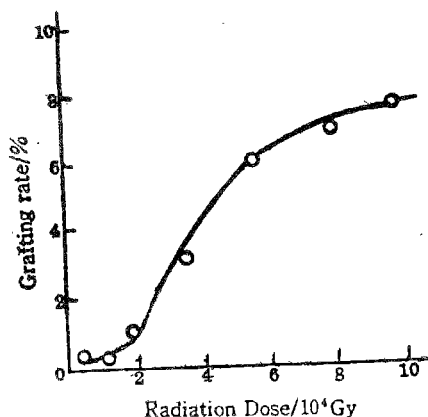


Fig 1. The effect of radiation dose on grafting rate dose rate 40 Gy/s Cu^{2+} 0.05 mol/L CCl_4 80% HEMA 20%

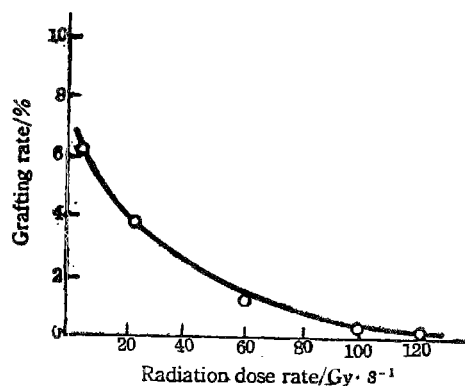


Fig 2. The effect of radiation dose rate on the grafting Dose 5×10^3 Gy Cu^{2+} 0.05 mol/L CCl_4 80% HEMA 20%

2.2 辐照剂量率对接枝的影响

辐照剂量率对共辐照接枝的影响示于图 2。接枝率随辐照剂量率的提高而下降。聚乙烯是固体, HEMA 单体是液体, 它们的共辐照接枝是异相反应, 接枝反应主要在固液相界面区进行, 接枝率取决于溶液相中的单体向界面区扩散速率。辐照剂量率低, 界面区单体消耗速率低, 溶液相中的单体向界面区扩散的速率大于界面区单体消耗速率, 界面区有足够数量的单体供辐射接枝反应。所以剂量率低, 接枝率高。反之, 辐射接枝率就低。

2.3 单体浓度对接枝率的影响

单体浓度对接枝的影响示于图 3。在本实验的单体浓度范围内, 单体浓度对聚乙烯辐射的影响较小。

2.4 阻聚剂(Cu^{2+})浓度对接枝的影响

Cu^{2+} 是高效的自由基清除剂^[9,10], 能氧化自由基而广泛地作为阻聚剂应用。实验选用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作阻聚剂, 防止接枝液中均聚物的产生。结果示于图 4。 Cu^{2+} 浓度低, 无法抑制反应体系中的均聚反应, 部分能量消耗在单体的均聚上, 聚乙烯的辐射接枝率低, 从表 1 中也可看到, 接枝液中有乳白色均聚物产生。 Cu^{2+} 浓度增加, 其量足以氧化小分子自由基, 抑制均聚反应, 接枝率随 Cu^{2+} 浓度增加而上升。反应体系中的乳白色均聚物明显随 Cu^{2+} 浓度增加而逐渐减少, 直至消失。0.05 mol/L Cu^{2+} 浓度时, 接枝率最大, 此时反应体系中只有少量均聚物。 Cu^{2+} 浓度不

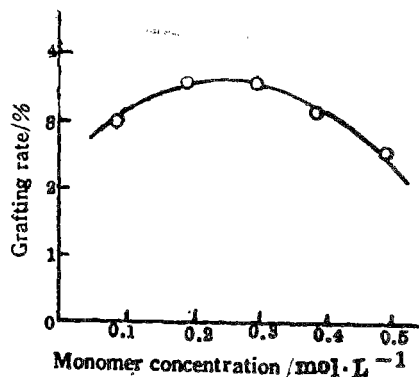


Fig 3. The effect of HEMA monomer concentration on the grafting
Dose rate 20 Gy/s
Dose 5×10^3 Gy Cu^{2+} 0.05 mol/L

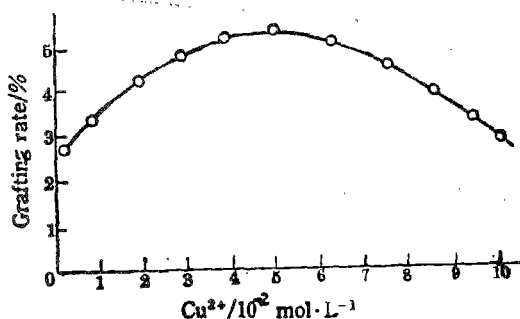


Fig 4. The effect of copper ion concentration on the grafting rate
Dose rate 40 Gy/s Dose 10^4 Gy
 CCl_4 80% HEMA 20%

断增加,使溶液的电极电位也升高。此时, Cu^{2+} 不仅能氧化小分子自由基,氧化大分子自由基的能力也逐渐增大,接枝反应被抑制^[1],接枝率则下降。

Tab 1. The effect of Cu^{2+} concentration on production of homopolymer

$\text{Cu}^{2+}/\text{mol}$	0	0.005	0.01	0.02	0.04	0.08	0.1
State of system	a great amount of white homopolymer	many white homopolymer	a few white homopolymer	a few white homopolymer	few white homopolymer	liquid	liquid

dose: 10^4 Gy, dose rate: 40 Gy, LDPE thickness: 0.22 mm, solvent (CCl_4) concentration: 80%, monomer concentration: 20%

2.5 低密度聚乙烯和其接枝共聚物的红外光谱

图5和图6分别是低密度聚乙烯和其接枝共聚物的红外光谱图。图5中,只有代表 γ_{CH} , δ_{CH_2} , γ_{CH_2} 和 δ_{CH_3} 的红外振动吸收峰,这是典型的聚乙烯红外光谱图。在图6中,除了原有的4个代表低密度聚乙烯的红外光谱吸收峰(δ_{CH} 、 δ_{CH_2} 、 δ_{CH_3} 和 γ_{CH_2})外,又出现了 $\nu_{\text{O-H}}$ 、 $\nu_{\text{C-O}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 三个新的红外吸收峰,这是接枝物甲基丙烯酸 β -羟乙酯中的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 三个基团的红外振动吸收峰。

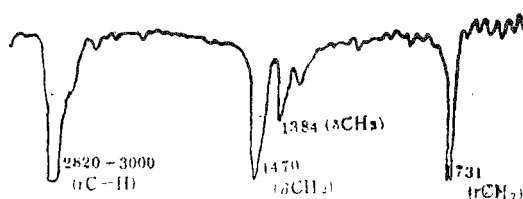


Fig 5. Infrared Spectrum of Polyethylene

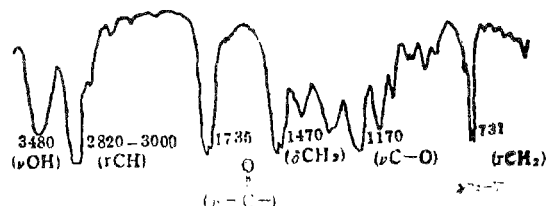


Fig 6. Infrared Spectrum of Polyethylene-HEMA

2.6 低密度聚乙烯接枝共聚物的介电性能

聚乙烯是一种良好的绝缘材料,但介电常数较小。聚乙烯表面接枝上具有较大偶极矩的甲基丙烯酸 β -羟乙酯后,其接枝共聚物的介电性能发生很大变化。用高频Q表分别测试了聚乙烯和

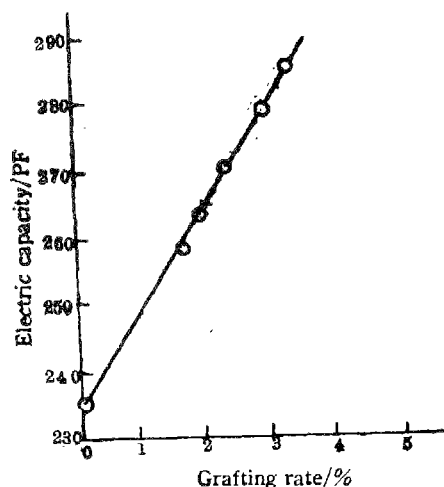


Fig 7. The effect of grafting rate on the electric capacity
 $f = 1000 \text{ Hz}$

其不同接枝率共聚物的电容, 结果示于图 7。接枝共聚物的电容随接枝量的增加而增加, 并成线性关系。接枝率为 3 % 时, 接枝共聚物的电容量增加了 20 % 左右。

参 考 文 献

- 1 刘兆民. 上海科学技术大学硕士论文, 1986
- 2 Gombotz W et al., Radiat. Phys. Chem., 1985, 25 (4—6): 549
- 3 Hoffman A S et al., ACS Polymer Preprints, 1979, 20(1)
- 4 Suzuki M. Physicochem. Aspects Polym. Surf., 1981, 2: 925
- 5 Otsuhata K et al., Radiat. Phys. Chem., 1985, 25(4—6)
- 6 Bruck S D. Polymer, 1975, 16: 409
- 7 Hoffman A S et al., Radiat. Phys. Chem., 1983, 22(1—2): 267
- 8 Chapiro A. Radiation. chemistry of polymeric systems. Interscience, Wiley, J. & Sons, New York, 1962
- 9 Bengough W et al., Trans. Faraday Soc., 1965, 61: 1206
- 10 Bamford C H et al., Proc. Roy. Soc., 1975, A 239: 214

RADIATION GRAFTING OF HYDROXYETHYL METHACRYLATE ON LOW DENSITY POLYETHYLENE AND ELECTRIC CAPACITY OF GRAFTING COPOLYMER

Zhou Ruimin Yuan Hongyu

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800)

ABSTRACT Grafting polymerization of hydroxyethyl methacrylate on low density polyethylene film has been studied using direct method. An effect of radiation dose, dose rate, concentration of cupric ion and polar monomer on grafting rate of polyethylene has been discussed. The grafted product was characterized by infrared spectrum. It was found that the electric capacity of grafting copolymer increase with increasing of grafting rate.

KEYWORDS Low density polyethylene, Hydroxyethyl methacrylate, Radiation grafting