

氧化镁辐射接枝甲基丙烯酸甲酯的 后效应和金属离子效应的研究

蒋 波

黄光琳

(四川联合大学原子核科学技术研究所, 成都 610064) (四川联合大学化学系, 成都 610064)

摘要 用共辐照电子束辐射接枝方法, 研究了轻质氧化镁接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)体系的辐照后效应和金属离子效应。通过对接枝率、平均分子量的研究结果表明, 后效应是接枝链上长寿命的自由基或离子在脱离辐照场后继续聚合的结果。 Cu^{2+} 在非水体系中对均聚物具有较好的阻聚效果。

关键词 轻质氧化镁, 甲基丙烯酸甲酯, 辐射接枝, 辐照后效应, 金属离子效应

无机材料辐射接枝有机单体是一种新颖的接枝方法。一般来说, 用化学引发方法在无机材料上接枝有机单体极困难。高能辐射可以使无机物活化, 辐射接枝制备无机-有机材料的研究显示了辐射方法的特点。在辐射接枝聚合工艺中, 接枝链的多少、分子量分布及均聚物是影响接枝率及产品质量的重要工艺参数。恰当地利用辐照后效应和金属离子效应, 可以获得较理想的接枝效果, 产生较少的均聚物。迄今为止, 国内外关于无机材料辐射接枝有机单体的研究主要集中在接枝动力学及接枝的表征上^[1~3]。本文对轻质氧化镁共辐照接枝甲基丙烯酸甲酯的辐照后效应和金属离子阻聚均聚效应进行了研究。

1 实 验 部 分

1.1 原料和试剂

轻质氧化镁, 视比容 $\geq 9.5 \text{ ml g}^{-1}$, 四川联合大学化学系无机教研室提供。甲基丙烯酸甲酯, 上海试剂一厂生产, 使用前经减压蒸馏精制后, 在低温下保存。其它试剂均为分析纯。

1.2 共辐照辐射接枝

在称量瓶中准确称取经真空干燥处理后的轻质氧化镁, 加入精制后的甲基丙烯酸甲酯溶液。薄膜覆盖后用电子束进行共辐照。电子束能量为 1.7 MeV 。

1.3 电子束辐照吸收剂量(kGy)计算^[4]

$$D = \frac{F(R)EI}{LVSp}$$

式中, E 电子束能量(MeV), I 电子束流(μA), L 材料厚度(cm), ρ 材料密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), V 小车速度($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), S 扫描宽度(cm)。

$F(R)$ 是特征吸收系数, 计算如下

$$R = \frac{\rho LN_0}{E} \sum_i f_i(Z/A)_i$$

收稿日期: 初稿 1995-07-20, 修改稿 1995-10-10

式中, N_0 阿伏伽德罗常数, Z 某元素原子序数, A 某元素原子量, f_i 某元素在该分子中所占重量分数。求出 R 值后, 查 $F(R)$ - R 曲线即可得到 $F(R)$ 值。

1.4 接枝样品处理

共辐照后样品用苯反复抽提以除去均聚物, 样品干燥至恒重。由下式计算接枝率

$$G = \frac{w - w_0}{w_0} \times 100\%$$

式中, w_0 接枝前样品重量, w 接枝后样品重量。

1.5 凝胶渗透色谱(GPC)分析

接枝产品浸入 2 mol/L 盐酸中以除去氧化镁。将干燥后的接枝物溶于四氢呋喃。GPC 分析采用日本 Waters 244 型 730 色谱数据处理机, u-Bondagel E-Linear 色谱柱。四氢呋喃为流动相, 流速为 1.0 ml min⁻¹。紫外检测器波长 254 nm, 灵敏度 0.5 cm min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 共辐照接枝后效应

将轻质氧化镁和甲基丙烯酸甲酯在规定剂量下辐照后置于场外, 研究了辐照后效应, 结果示于图 1。由图可以看到, 接枝率随放置时间的延长而增加, 放置 4.5 h 后趋于平稳, 后效应很明显。表 1 辐照不同剂量后场外放置同一时间接枝率变化。由表可见, 不同剂量下的辐照后效应也不相同, 低剂量辐照后效应使接枝率增加倍数更大。

Tab 1. The effect of radiation dose and storage period to grafting yield

Radiation dose/kGy	Grafting yield/%	
	0 h	5 h
30	8.27	24.15
60	17.09	40.82
90	18.87	36.85

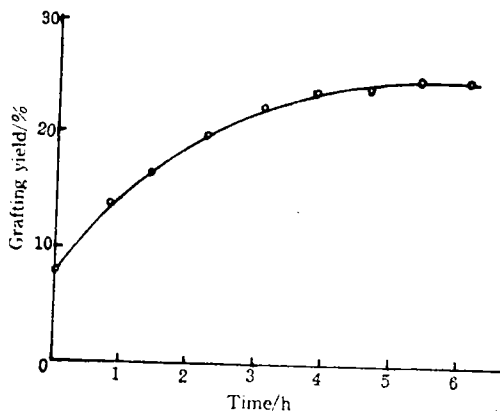


Fig 1. The relation of storage period and grafting yield

Radiation dose 30 kGy

Monomer concentration 20%

Grafting temperature 25°C

无机材料辐射接枝有机单体时, 吸收一定剂量后在无机材料上产生接枝活性中心。由于所配制的溶剂是聚甲基丙烯酸甲酯的良溶剂,

接枝链一端固定在无机材料上, 另一端伸展于溶剂中。因此该体系既不是溶液接枝聚合也不是沉淀接枝聚合, 而是介于两者之间的多相接枝聚合。脱离辐照场后, 无机材料上的活性中心不再增加, 溶剂和单体也不再产生辐解碎片。辐照后效应主要是接枝链上长寿命的自由基或离子继续聚合。由于增长链一端固定在无机物上, 链活动性受到限制, 所以链另一端的自由基或离子可以存在较长时间。由图 2 凝胶渗透色谱图证实, 辐照后效应主要增加接枝链平均分子量。因此, 与聚合物辐射接枝一样, 轻质氧化镁辐射接枝有机单体的辐照后效应是受动力学控制的。

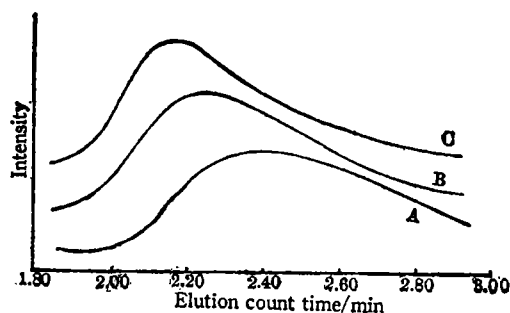


Fig 2. GPC spectra of grafting link
Storage period(h), (A)1 (B)3 (C)6
Radiation dose 30 kGy
Monomer concentration 20%
Grafting temperature 25°C

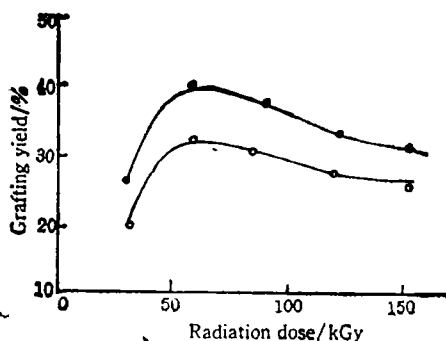


Fig 3. The relation of radiation dose and grafting yield Cu^{2+} concentration (mol/L), (●)0 (○)0.01
Monomer concentration 20%
Grafting temperature 25°C

2.2 金属离子效应

在有机高分子辐射接枝体系中, 常用 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ce^{4+} 等金属离子作自由基清除剂^[5,6]。Ratner 等^[7]在硅橡胶表面接枝 N-乙烯基吡咯烷酮时, 发现水溶液中 Cu^{2+} 是有效的均聚物阻聚剂。低浓度的 Cu^{2+} 可以阻聚硅橡胶表面的均聚物。高浓度的 Cu^{2+} 甚至能渗透入硅橡胶内部, 从而对溶胀在硅橡胶内单体的均聚进行阻聚。

图 3 结果表明, 加入 Cu^{2+} 的接枝率小于未加 Cu^{2+} 的接枝率。图 4 表明单体转化为均聚物的百分率变化。随剂量增加, 加入 Cu^{2+} 的单体转化为均聚物的百分率低于未加入 Cu^{2+} 的体系, 大剂量下更明显。图 5 是不同浓度 Cu^{2+} 在同一剂量辐照时接枝率变化。由图可见, 接枝率随 Cu^{2+} 浓度增加而增加。因此, Cu^{2+} 在无机轻质氧化镁辐射接枝甲基丙烯酸甲酯体系中, 像在有机高

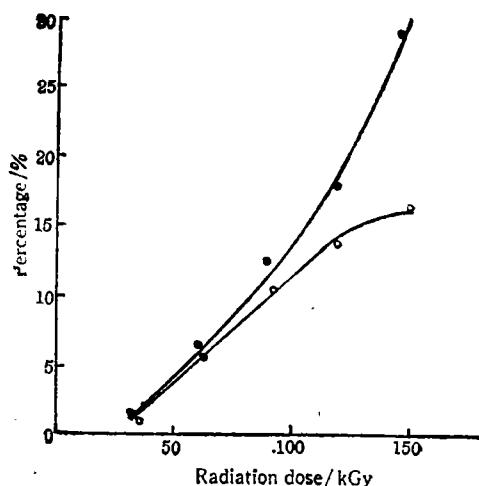


Fig 4. The relation of radiation dose and percentage of monomer changing-over homopolymer
 Cu^{2+} concentration(mol/L), (●)0 (○)0.01
Monomer concentration 20%
Grafting temperature 25°C

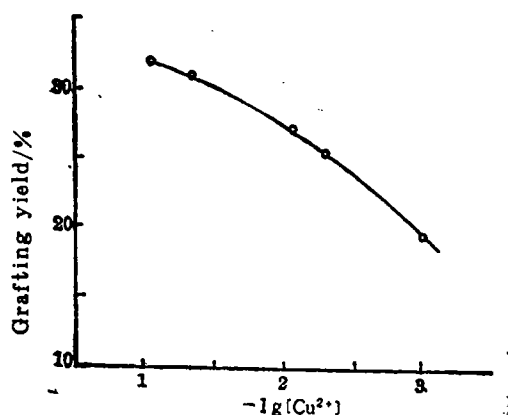


Fig 5. The effect of Cu^{2+} concentration to grafting yield
Radiation dose 50 kGy
Grafting temperature 25°C
Monomer concentration 20%

分子接枝体系一样, 具有降低均聚物产生和增加接枝率的能力。

Huglin 等^[8]发现丙烯酸在尼龙 6 上的接枝随着 Cu^{2+} 浓度增加, 都降低了接枝物及均聚物的产生。但 Cu^{2+} 对均聚物的阻聚比对接枝链的阻聚效果更好。轻质氧化镁接枝甲基丙烯酸甲酯的结果与这类似, Cu^{2+} 对均聚反应的阻聚更明显。同时, Cu^{2+} 不但在水溶液中, 而且在非水极性溶液中也具有阻聚效果。接枝完毕后, 有赤红色沉淀物存在。经分析为氧化亚铜, 故认为金属离子的阻聚是体系中发生了氧化-还原反应的缘故。

参 考 文 献

- 1 冯雨丁, 黄光琳. 高分子材料科学与工程, 1992, 4: 37
- 2 车吉泰, 阎美兰. 辐射研究与辐射工艺学报, 1989, 7(3): 26
- 3 Fukano K, Kageyama E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, 13: 1325
- 4 U. S. department of commerce office of technical service, Calculation of absorbed dose, PB 161259, 1959: 6
- 5 Bengough W. Faraday Soc. Symp., 1965, 61: 1206
- 6 Bamford C. Proc. Roy. Soc., 1957, A 239: 214
- 7 Ratner B, Hoffman A. J. Appl. Polym. Sci., 1974, 18: 3183
- 8 Huglin M, Johnson B. J. Appl. Polym. Sci., 1972, 16: 921

STUDY OF THE EFFECTS OF THE POST-RADIATION AND THE METAL ION ON RADIATION GRAFTING REACTION OF MMA ONTO MgO

Jiang Bo

(Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan Union University, Chengdu 610064)

Huang Guanglin

(Department of Chemistry, Sichuan Union University, Chengdu 610064)

ABSTRACT The effects of the post-radiation and the metal ion have been studied on the grafting reaction of methyl methacrylate onto light MgO with the mutual radiation method of electron beam. The results showed that the post-radiation effect is that long-lived radical or ion in the grafting link continued polymerization off radiation field and Cu^{2+} in non water system might inhibit homopolymer.

KEYWORDS Magnesium oxide, Methyl methacrylate, Radiation grafting, Post-radiation effect, Metal ion effect