

电子束预辐照聚丙烯与丙烯酸의接枝共聚合*

陈代涛¹ 施鼎^{1**} 谢立青² 周维金¹ 徐端夫³

(¹ 北京大学技术物理系 北京 100871)

(² 北京师范大学低能物理研究所电子直线加速器实验室 北京 100875)

(³ 中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 应用电子束预辐照的方法对丙烯酸与等规聚丙烯粉末的接枝共聚合进行了研究. 讨论了辐照剂量、储藏时间、反应温度、Mohr's 盐浓度及单体浓度等因素对接枝率的影响(所有的实验, 辐照及接枝聚合等都是在有氧的条件下进行的). 同时对接枝材料对金属离子的吸附性能作了初步的探讨. 结果表明, 接枝聚合可以在有氧的条件下顺利进行. 接枝材料在离子吸附方面较大的应用前景.

关键词 接枝, 电子束预辐照, 等规聚丙烯粉末, 丙烯酸, 离子吸附

近年来, 国内外用辐射接枝方法改性聚丙烯的工作开展得较为活跃, 并已得到了一些很有价值的新材料如离子交换树脂^[1], 共混增容剂^[2]等. 由于氧对自由基聚合有较强的阻聚作用, 通常接枝聚合反应都是在无氧的条件下进行. 但是氧的去除不仅使反应的操作变得复杂, 同时还可能引入一些不定因素. 本文在有氧条件下对自由基接枝聚合进行了尝试, 研究了各种实验条件对反应的影响, 获得了一种有较大应用前景的接枝聚合物.

1 实验部分

1.1 实验材料

等规聚丙烯粉末 中国科学院化学研究所提供. 无任何添加剂, 粒径小于 0.5mm. 烘干后待用.

丙烯酸 分析纯, 北京求贤化工厂生产. 使用前未经任何纯化处理(对于此类反应, 由于须添加 Mohr's 盐等添加剂, 故无须去除单体中所含的少量阻聚剂).

其他试剂均为分析纯.

1.2 实验步骤

1.2.1 预辐照 一定量的聚丙烯粉末在样品袋(纸袋)中, 室温辐照预定的剂量后, 密封于磨口试剂瓶中, 低温(零下 15℃)储存待用. 辐照所用的加速器为 BF5 型电子直线加速器(北京师范大学低能核物理研究所), 束能 4Mev, 束流为 2×10^{-6} A, 辐照剂量率约为 100Gy/s.

1.2.2 接枝共聚合 50mL 的反应瓶中预先加入丙烯酸、水等液态试剂并混合均匀, 溶液体积固定为 15mL. 再加入准确称量后的聚丙烯粉末(W_0). 在恒温槽中反应预定的时间后, 过滤, 产物在稀盐酸溶液中浸泡过夜, 再以蒸馏水索氏提取 7h. 得到的纯净的接枝物在烘箱(60℃)保持至恒重, 称量(W_g). 并由下式计算接枝率:

$$G = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\%$$

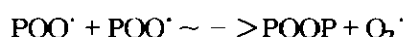
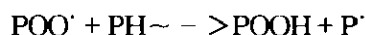
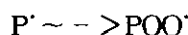
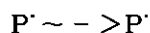
1.2.3 红外光谱表征 用 KBr 压片法在 Nicolet Magna FT-IR 750 光谱仪上进行表征. 波数范围为 4000~400cm⁻¹.

1.2.4 与金属离子的反应 称取定量的接枝物加入到含有已知浓度的金属离子溶液中, 恒温搅拌(DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器)预定的时间(达到吸附平衡)后, 取少量澄清液在 180~80 偏振型原子吸收分光光度计上进行浓度分析. 并由此计算接枝物对金属离子的最大吸附量.

2 结果与讨论

2.1 预辐照剂量

在电子束或 γ 射线的照射下, 聚烯烃分子链上将产生烷基自由基和过氧化物自由基(过氧化氢和过氧化物)



虽然详细的引发机制还并不太清楚,但它们却通常被认为将作为引发中心参加接枝反应.图1表明了辐照剂量对接枝率的影响.在我们所研究的剂量范围内(50~400KGy),接枝率首先随剂量的增加而增加,但在高剂量时却出现一平台.这与 LIOUS^[3]观察到的自由基的数量变化是一致的.出现平台可归因于高剂量下自由基的重组反应.当剂量大于 400KGy 时,聚丙烯粉末变黄并发出一种难闻的气味,不宜再进行研究.

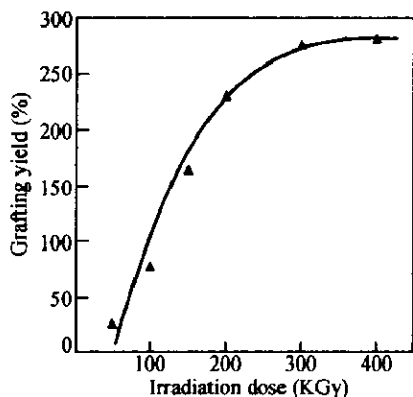


Fig. 1 Effect of dose on the grafting yield
Reaction temperature 60℃, time 2.0h, monomer conc. 33.3W%, morh's salt conc. 0.08W%

2.2 样品储藏时间

辐照和聚合分阶段进行是预辐照接枝技术的突出优点之一.辐照后的聚合物底物在适宜的环境中储藏一定的时间并不会对聚合反应带来不利

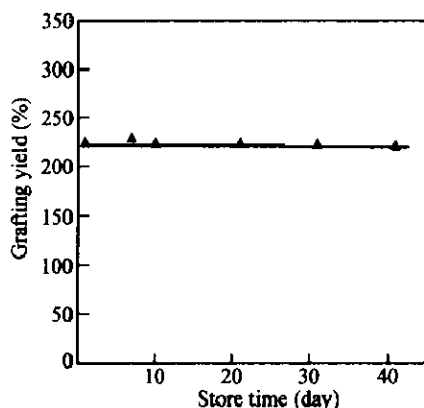


Fig. 2 Effect of storage time on grafting yield
Irradiation dose 200KGy other reaction condition is the same as Fig. 1

的影响.图2表明在经过40天的储藏后,接枝率也没有明显的变化.由此可见,该反应的引发基团是比较“稳定”的.由于烷基自由基在空气中衰减

得很快,因此,它不可能是本接枝反应主要的引发基团.事实上,在本文的研究体系中,粉末状的聚合物底物由于有较大的表面积,并且是在有氧的条件下进行反应,较易生成过氧化物和过氧化氢基团,同时辐照产生的烷基自由基也极易与氧反应而转化为过氧化物和过氧化氢基团.因此,接枝反应主要的引发基团应为过氧化物和过氧化氢基团. Gupta^[4]在研究聚乙烯薄膜的接枝反应时也得出同样的观点.

2.3 Mohr's 盐的影响

Mohr's 盐是控制接枝反应最重要,也是最复杂的因素之一.一般说来,作为阻聚剂,它能捕获自由基而有效的阻碍丙烯酸的聚合.因此,丙烯酸均聚物和接枝产物的生成量都将随 Mohr's 盐浓度的增加而减少.但作为一种较强的还原剂, Fe^{2+} 又能促进过氧化物和过氧化氢基团的降解而促进聚合反应的发生.对于本文的研究体系,由于烷基自由基并不存在且过氧化物和过氧化氢基团的热稳定性较高,如果没有 Mohr's 盐,即使在 60℃ 的高温下,也没有明显的聚合反应发生(更高的温度下,则由于生成了大量的均聚物而导致接枝反应无法顺利进行).在 Fe^{2+} 的作用下,接枝的引发主要是由下面的两个氧化还原反应实现的:

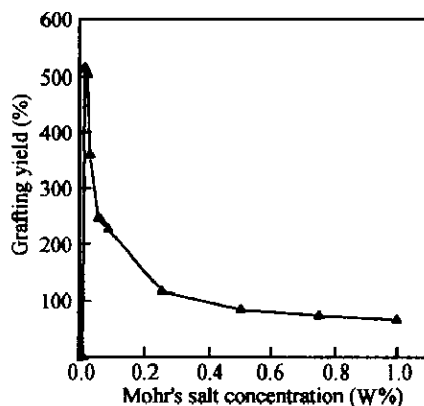
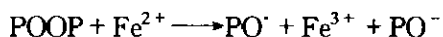
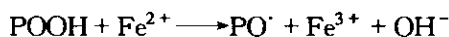


Fig. 3 The effect of morh's salt on grafting yield
Reaction temperature 60℃, time 2h, monomer concentration 33.3W%

图3清楚的表明了 Mohr's 盐浓度对接枝率的影响,低浓度促进接枝的进行,高浓度时则限制接枝率的进一步提高.虽然在 Mohr's 盐浓度为 0.008% 左右时接枝率最大,但此时生成的均聚物的量也极大,接枝物的提纯比较困难.为了使实验便于操作,

以下的实验 Mohr's 盐浓度均控制为 0.08%.

2.4 温度的影响

图 4 表明了温度对接枝反应的影响. 随着温度的增加, 接枝反应的速率明显增加. 60℃ 以上时, 接枝率在 2 h 后即达到一最大值. 与其他类似的研究^[5,6]所不同的是, 在本文所研究的温度范围内, 接枝率亦随着温度的增加而增加. 对这一“反常”的现象可作以下的解释: 在有较大浓度的 Mohr's 盐存在的情况下, 链终止反应将主要是

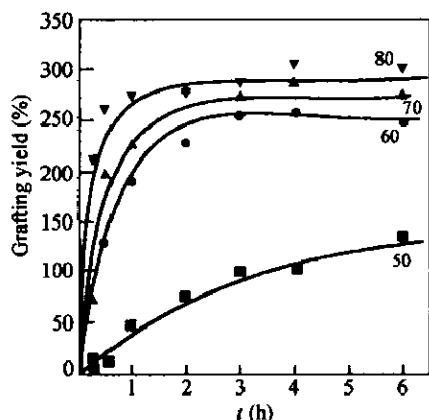
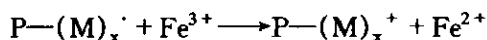
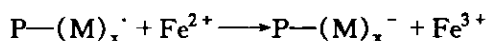
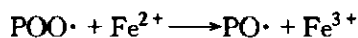


Fig. 4 Effect of reaction time on grafting yield
Temperature is indicated in the figure other reaction condition is the same as Fig. 2

而不是通常的自由基接枝聚合反应所发生的增长链的偶合反应. 如前文所述, 接枝反应的引发基团主要是过氧化物和过氧化氢基团, 高温将有利于它们降解产生自由基而促进反应的进行. 部分作者所持的高温导致烷基自由基的快速衰减而对接枝反应带来不利影响的观点并不适用于本文的情况. 高温有利于降低体系的粘度而促进未反应的丙烯酸单体向接枝位点的扩散, 接枝反应将因此而进行得更为快速和完全. 在较高的温度下, Fe^{2+} 能有效的分解链自由基与氧气生成的过氧化自由基



使反应在有氧的情况下能够顺利的进行, 即抑制了氧气的阻聚作用. 将反应的起始速率对温度的倒数作图得一直线, 据此可算出反应的总活化能为 137 kJ/mol.

2.5 单体浓度的影响

图 5 表明了单体浓度对接枝率的影响. 单体浓度较小时, 接枝率随单体浓度的增加而增加, 在 55% 左右达到最大, 之后随单体浓度的增加而迅速降低. 大量均聚物的生成可能是高浓度时接枝率反而降低的原因. 因为除了消耗了大量的单体外, 均聚物还增大了体系的粘度, 阻碍未反应的单体向接枝位点的扩散而导致接枝率的降低. 事实上, 当单体浓度大于 80% 后, 反应液在几分钟内即转变透明的凝胶, 并不能观察到接枝反应的发生.

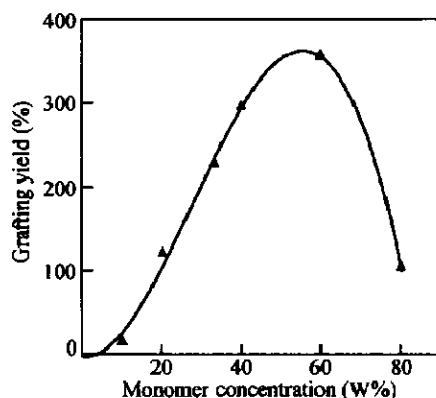


Fig. 5 Effect of monomer concentration on grafting yield
Reaction condition is the same as Fig. 2

2.6 红外光谱表征

图 6 比较了辐照聚丙烯和接枝聚丙烯的红外光谱. 1716 及 1255 cm^{-1} 出现的新吸收峰表明了

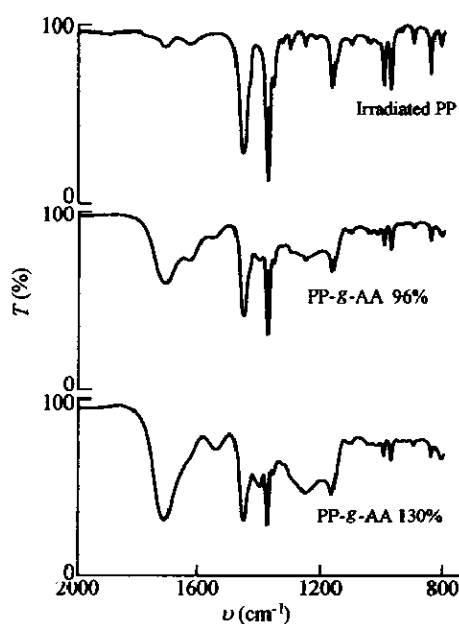


Fig. 6 FT-IR spectra of irradiated PP and grafted PP

Table 1 Adsorption property of PP-g-PAA toward transition metal ions
(metal ion concentration before adsorption: 4.0×10^{-4} mol/L)

Metal Ion	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Co ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Hg ²⁺	Ba ²⁺
Adsorption amount (mg/g)(pH=4.0)	2.89	4.92	45.37	4.15	7.74	12.81	16.33	18.77
Adsorption amount (mg/g)(pH=7.0)	12.31	6.62	47.74	5.59	11.04	13.17	19.87	25.07

接枝反应的成功(分别相应于羰基的 C=O 和 C—O 的伸缩振动). 峰的强度随接枝率的增加而增强,即随着羧基浓度的增加而增加.

2.7 接枝物与金属离子的反应

表 1 列举了接枝率为 200% 的接枝物在室温下对部分过渡金属离子的平衡吸附量. 由表可看

出,接枝物对过渡金属离子有较强的吸附性能,而且对某些离子(Pb²⁺)有较明显的选择性. 这表明该接枝物有可能成为一种有较强应用前景的弱酸性离子交换材料. 相关的详细研究将在今后的文章中讨论.

REFERENCES

1 Lu Yun, Zhang Zhu, Zeng Hanmin. J Appl Polym Sci, 1994, 53:405
2 Zhang Yudong(张宇东), Chen Daitao(陈代涛), Shi Nai(施 霏), Zhou Weijin(周维金), Xu Duanfu(徐端夫). Polymer Materials and Engineering(高分子材料与工程), 1999, 15(5):79~82
3 Louis Joseph Dogue I, Mermilliod N, Genoud F. J Polymer Sci, Part A, Polymer Chemistry, 1994, 32:2193~2198
4 Gupta B D, Chapiro A. Eur Polym J, 1989, 25(11):1137~1143
5 Isao Ishigaki, Takanbu Sugo, Keiji Senoo, Toshio Okada, Jiro Okamoto, Sueo Machi. J Appl Polym Sci, 1982, 27:1033~1041
6 Shinohara Y, Tomioka K. J Polym Sci, 1960, 44:195

STUDY OF ELECTRON BEAM PREIRRADIATION-INDUCED GRAFT
COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ONTO POWDERED
ISOTACTIC POLYPROPYLENE

CHEN Daitao¹, SHI Nai¹, XIE Liqing², ZHOU Weijin¹, XU Duanfu³

(¹ Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)
(² Beijing Normal University, Beijing 100875)
(³ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract In order to obtain required polymer materials, acrylic acid was grafted onto powdered isotactic polypropylene by electron beam pre-irradiation technique. All process (including irradiation dose, storage time, reaction temperature and graft co-polymerization) was carried out in air. The effects of several reaction conditions was investigated and discussed in detailed. The results show that grafting can well be achieved without purging oxygen and the grafted materials show a promising future in ion-adsorption. In this reaction system, suitable storage times play little effect on grafting yield. The Mohr's concentration and temperature are the most important reaction condition ingrafting. The favorable Mohr's concentration is about 0.08%, keep the reaction temperature at 60℃ can achieve the best result. Optional reaction condition was generalized for large-scale production of the desired materials.

Key words Graft co-polymerization, EB pre-irradiation, Powdered isotactic polypropylene, Acrylic acid