第41卷第3期 原子能科学技术 Vol. 41, No. 3
2007年5月 Atomic Energy Science and Technology May 2007

聚苯乙烯-二乙烯基苯胺肟螯合树脂的辐射接枝合成

熊 洁,许云书,黄 玮
(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:以聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB)树脂颗粒为基体,通过预辐照接枝聚合途径在空气气氛中接枝丙烯腈(AN),然后用盐酸羟胺作功能化处理而引入胺肟基团。采用傅里叶红外光谱仪和扫描电镜等对产物的化学结构及表面微观形貌进行分析。分析结果表明:只有在高吸收剂量(0.6~2.4 MGy)条件下才能发生接枝反应,且接枝率随吸收剂量增加而提高。在选定的吸收剂量(2.4 MGy)条件下,以丙烯腈单体与水体积比1∶7,于80 ℃下反应4 h所得的接枝产物(SDB-AN)再与盐酸羟胺溶液反应,在中性条件下获得了性能良好的偕胺肟基螯合树脂(SDBAO)产物。

关键词:聚苯乙烯-二乙烯基苯;丙烯腈;预辐照接枝聚合;胺肟化反应
中图分类号:O621.392 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-6931(2007)03-0292-05

Pre-irradiation Grafting Synthesis of Polystyrene-Divinylbenze Amidoxime Resin

XIONG Jie, XU Yun-shu, HUANG Wei
(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: Polystyrene-divinylbenze amidoxime (SDBAO) resin was synthesized by pre-irradiation grafting and amidoximation reaction. Acrylonitrile was grafted onto pre-irradiated polystyrene-divinylbenze resin in air, and the target functional group was introduced through amidoximation reaction. The chemical structure and microstructure of the products were analyzed by using FT-IR and SEM. The results show that grafting reaction only occurs at high dose (0.6-2.4 MGy), and the grafting ratio increases with absorbed dose. Based on selected irradiation conditions (2.4 MGy), SDB-AN resin is obtained by using 1∶7 acrylonitrile monomer/water ratio and reacted at 80 ℃ for 4 h, then in neutral condition SDBAO resin with satisfied properties is synthesized by SDB-AN resin and hydroxylamine hydrochloride solution at 80 ℃ for 4 h.

Key words: polystyrene-divinylbenze; acrylonitrile; pre-radiation grafting; amidoximation

收稿日期:2005-11-11;**修回日期**:2005-12-15
基金项目:中国工程物理研究院科学技术基金重大基金资助项目(2004Z0502)
作者简介:熊 洁(1981—),女,河北望都人,硕士研究生,核燃料循环与材料专业

螯合吸附分离材料是近年发展起来的一种新型功能材料,它能与 Ni、Au、Hg^{2+}、Cu^{2+}、UO_2^{2+} 等重金属或重金属离子生成螯合物。这类分离材料已成功应用于从水溶液中回收、浓缩、富集和分离金属离子。偕胺肟型螯合树脂以其特殊的官能团结构和吸附性能而成为从海水中提取铀的最佳材料。偕胺肟型螯合吸附分离材料有树脂、纤维、无纺布、织物等。目前,高分子分离材料的化学改性主要有表面活性剂改性、溶剂化改性、共混改性、等离子体改性、辐射接枝改性等方法。辐射接枝改性是用 γ 射线或电子束对聚合物进行辐照,使其产生活性种,活性种引发单体进行接枝反应,将某些具有特定功能的基团或聚合物支链接到材料的高分子链上,以使其具有某些特殊功能。

近几年,关于高聚物辐射接枝丙烯腈的研究报道[1-3]较多,但以聚乙烯、聚丙烯等耐辐照性能较差的高分子聚合物为主。聚苯乙烯系列的树脂颗粒有很强的耐辐照性能,其苯环上有共轭 π 键结构,它的 π 电子是非定域的,辐照时,苯基吸收的能量虽足以使键断裂,但由于能量很快在整个分子中重新分布,将能量集中于某一键使其断裂的几率很低。关于其预辐照接枝其他官能团相关的研究鲜见文献报道。本工作研究聚苯乙烯-二乙烯基苯预辐照接枝丙烯腈的条件及方法,并试图合成聚苯乙烯-二乙烯基苯的偕胺肟基螯合产物。

1　材料和方法

1.1　原材料与制样

聚苯乙烯-二乙烯基苯(SDB)由绵阳高新区聚能科技有限公司提供,树脂颗粒是以苯乙烯为主体、以二乙烯基苯交联的聚合物;丙烯腈(AN)为化学纯,实验取其 75～76 ℃间的馏分;盐酸羟胺、氢氧化钠、N,N-二甲基甲酰胺均为分析纯。

在室温空气条件下对 SDB 树脂颗粒进行辐照,所用辐射源为四川科学城钴源辐照技术有限责任公司及四川省原子核应用技术研究所的钴-60 源。吸收剂量控制在 0.025～0.1 MGy(低剂量)及 0.6～2.4 MGy(高剂量)间。接枝反应温度选定为 80 ℃。反应后的接枝产物用 N,N-二甲基甲酰胺多次洗涤,以除去均聚物及残余单体,并干燥至恒重。

将接枝好的 SDB-AN 树脂颗粒与盐酸羟胺水溶液(质量百分比为 3%)反应,用氢氧化钠溶液调节其 pH≈7.0,在 80 ℃下反应 3 h,反应后的螯合产物用丙酮洗涤,干燥至恒重。

1.2　产物结构分析与表征

产物的接枝率 $G_f=(m_1-m_0)/m_0\times100\%$,过氧化物增重质量百分比 $w=(m_2-m_0)/m_0\times100\%$。式中,$m_0$ 为原始树脂颗粒质量,m_1 为接枝后树脂颗粒的质量,m_2 为辐照后树脂颗粒的质量。

采用 BRUKER Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪分析产物的化学结构,通过溴化钾粉末压片法制备样品。微观形貌观察分析所用仪器为 JSM-5900LV 型扫描电镜。

2　结果与讨论

2.1　预辐照剂量对 SDB 接枝率的影响

预辐照接枝可看作是辐照后效应聚合的特例,即首先将在辐射过程中生成的短寿命活性自由基保护起来,然后在辐射场外给予合适的环境,使其恢复反应活力,引发聚合反应。理想的保护剂是空气中的氧,体系生成的短寿命自由基则以相对稳定的过氧化物形式被保护起来。

吸收剂量控制在 0～0.1 MGy 内,被辐照后的树脂颗粒与 AN 单体反应所得产物无明显变化,经称重未观测到其质量变化,外观也无明显变化。这说明,在低吸收剂量(0～0.1 MGy)下,辐照对 SDB 样品不能产生明显影响。因苯环对辐射有保护作用,SDB 又是交联聚苯乙烯树脂,增强了其耐辐射性能。在较低剂量下辐照后的 SDB 样品中的过氧化物自由基生成量较少,导致接枝产率太低而看不出宏观变化。

交联 SDB 的聚合物经辐照后生成的过氧化物的增重质量百分比随吸收剂量的变化呈递增趋势(图 1)。通过辐照实验观测到,随着吸收剂量增大,SDB 样品树脂颗粒颜色有一定的变化趋势,经 0.1 MGy 辐照后的样品,颗粒颜色未发生变化;吸收剂量为 0.6～2.4 MGy 时,树脂颗粒全部变为黄色,且吸收剂量增大,颜色随之变深。

聚合物受到高能 γ 射线的照射后,在分子链的弱点上首先引发自由基。

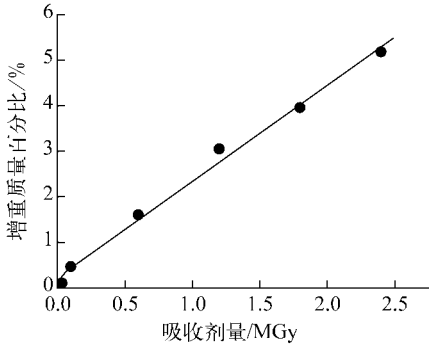
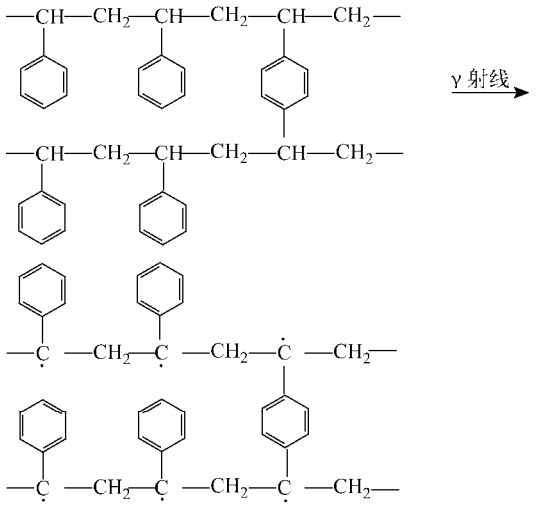


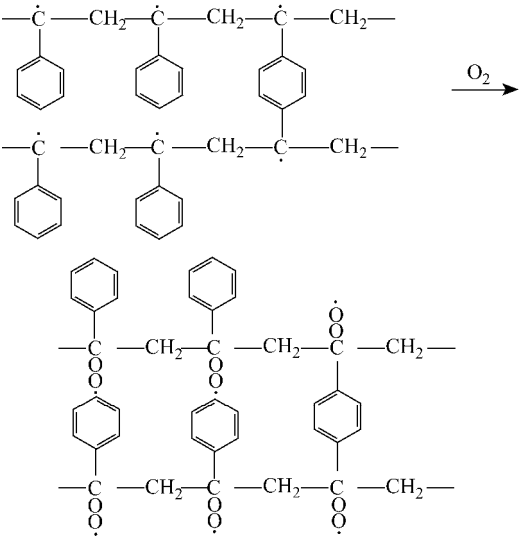
图 1 SDB 过氧化物增重质量百分比与吸收剂量的关系

Fig. 1 Weight-increment percentage of SDB peroxide vs. absorbed dose

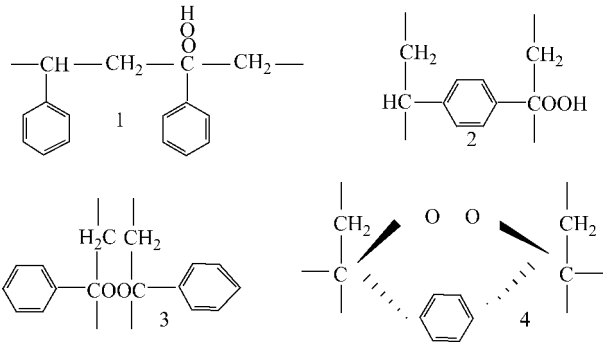


在室温下，直接由氧引发自由基的过程一般难以进行。对在分子链上有推电子基团的聚合物，则可能发生这种自由基的引发。因为在分子链有推电子基团时，如叔丁基，一般情况下，相邻的烷烃基使叔丁基上 C—H 键的电子云密度增大，在强吸电子基的影响下，易使 1 个电子转移至 O_2，完成上述自由基引发反应。由于 SDB 中叔丁基上的碳原子与苯环相连，使得 SDB 中的叔丁基比其他形式中的叔丁基有极强的稳定性。因此，在引发中，本实验采取了极高的吸收剂量，同时更合理地解释了经 0～0.1 MGy吸收剂量辐照后 SDB 树脂颗粒未能有效发生辐射接枝反应的原由。

空气中的氧与产生的自由基发生反应生成过氧自由基，即自由基以相对稳定的过氧化物形式被保护起来。具体反应如下：



在下一步的自由基反应中，反应较为复杂，若过氧化反应完全，则可能以含有以下几种过氧化物的链段形式存在：



其中：1 为聚苯乙烯过氧化物链段；2 为二乙烯基苯过氧化物链段；3 为交联 SDB 中相对苯乙烯之间的过氧化物链段；4 为二乙烯基苯内环化过氧化物链段。

通过加热样品的方法得到的自由基则可发生聚合反应。将 SDB 被辐照后生成的含过氧自由基聚合物简写为 RO·，经具有吸电子取代基的不饱和化合物丙烯腈引发，加成反应发生在带有部分正电荷的无取代基的碳原子上。

图 2 示出 SDB 样品接枝率与吸收剂量的关系。由图 2 可知，SDB 样品接枝率随着吸收剂量的增加而增大。反应机理可作如下描述：SDB 在 γ 射线作用下，其分子链上产生的过氧自由基在加热条件下生成活性自由基，活性自由基进一步与单体或单体自由基反应，生成接枝产物。丙烯腈是具有吸电子基的不饱和化合物，在活性自由基引发下可发生加成反应。随

着吸收剂量的增加,过氧化物的量随之增高,加热分解得到的自由基也相应增多且分布更为密集,在接枝反应中发生反应的自由基也会越多,所以,吸收剂量越大,样品的接枝率越高。

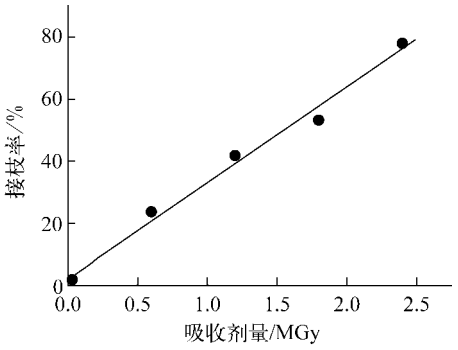


图 2　SDB 样品接枝率与吸收剂量间的关系

Fig. 2　Grafting rate of SDB vs. absorbed dose

有氧预辐照接枝的优点是过氧化物性能稳定,便于储存。高分子过氧化物的分解温度至少在 60 ℃以上,低于一定温度时,接枝反应将因无自由基的生成而无法进行。AN 单体水溶液体系的浓度对接枝有影响:当 $V(H_2O)/V(AN)<6.7$ 时,AN 在水中处于溶解度过饱和状态;$V(H_2O)/V(AN)>12$ 时,接枝液呈均相。因此,控制 AN 溶液浓度可有效提高接枝率及 AN 单体利用率。本实验采用的温度为 80 ℃,$V(H_2O)/V(AN)=1:7$。

就预辐照后的 SDB 与丙烯腈接枝反应而言,在反应开始时,共聚速率较快,之后降低(图 3)。从图 3 可看出,实验进行 1 h 时,反应尚未进行完全,到 3 h 时,反应已基本完全。原因可能归结为反应初期氢过氧化物分解生成的自由基多,单体浓度高,单体与自由基之间易碰撞,有利于产生接枝活性中心,所以,接枝率随反应时间增加较迅速。3 h 后,接枝率增加甚微,说明在 3 h 内预辐照过程产生的氢过氧化物经热分解生成的自由基已完全反应,接枝率不再增长。

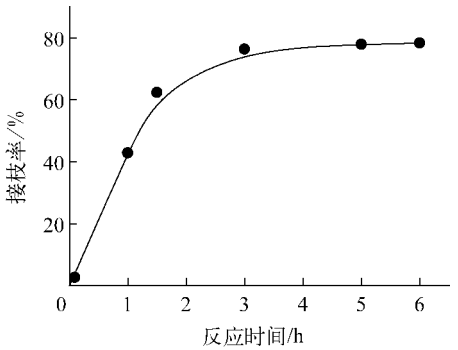
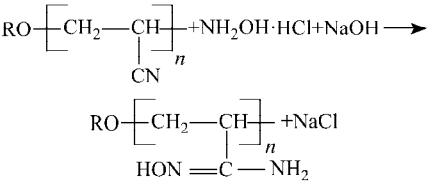


图 3　SDB 接枝率随反应时间的变化曲线

Fig. 3　Grafting rate of SDB vs. reaction time

羟胺肟化反应中生成实验所需的偕胺肟基螯合基团的反应如下:



实验结果表明,羟胺肟化反应得到浅棕色偕胺肟基螯合树脂(SDBAO)功能化产物,功能化转化率接近 100%。

2.2　接枝产物的化学结构及微观形貌

图 4 为 SDB 树脂颗粒的红外谱图。接枝后的 SDB 树脂颗粒在 2 230～2 260 cm^{-1} 间出现一新峰,此系—CN 振动峰,说明接枝反应已顺利进行。羟胺肟化后的 SDB 树脂颗粒的—CN振动峰消失,同时,在 3 100～3 600 cm^{-1} 处出现—NH_2 基及—OH 基的伸缩振动吸收峰,1 630～1 690 cm^{-1} 处出现—C═N—伸缩振动吸收峰,910～940 cm^{-1} 处出现—N—O 的吸收峰,且—CN 峰基本消失,说明功能化反应已完成,验证了反应的可行性。

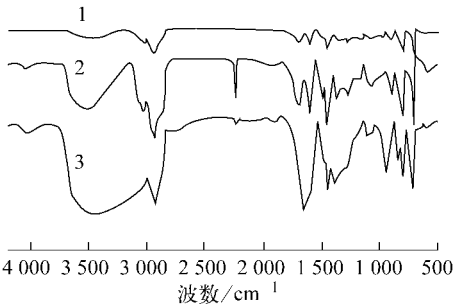


图 4　SDB 树脂颗粒红外光谱

Fig. 4　IR spectra of SDB resins

1——SDB 树脂颗粒;2——2.4 MGy,SDB-AN 树脂颗粒;3——2.4 MGy,SDBAO 树脂颗粒

图 5 为 SDB 树脂颗粒的 SEM 照片。该照片由亮(白)、暗(灰)、黑几种不同色素集合而成。对二次电子图像来说,亮代表样品高凸部

位，暗则反之。不同程度的亮暗，即为不同的差异，多处孔洞和缝隙的底下部位呈现黑色。未经辐照的 SDB 树脂颗粒微观结构中有明显的相分离，经辐照后，沟壑现象逐渐由深变浅，表明有氧化反应发生，且生成的过氧化物与原树脂颗粒连成一体。

由图 5 还可看出，SDB-AN 的相结构较为致密，明显不同于 SDB 结构，这应当是接枝到 SDB 树脂颗粒的接枝链形成的。从图中看不到明显的相界限，树脂颗粒经接枝反应处理后在微观形态上显示出明显的点状分布，接枝物几乎完全覆盖了树脂颗粒表面，颗粒外表呈现出不规则状，这进一步证明了 SDB 接枝中发现的自由基反应的自由性，这也是引起相态分布不均的根本原因。一般来说，影响接枝树脂颗粒表面形貌的因素主要有接枝链的密度和接枝链的长度。接枝链过长，将堵塞一些微孔，可能影响下一步的功能化产物结果。

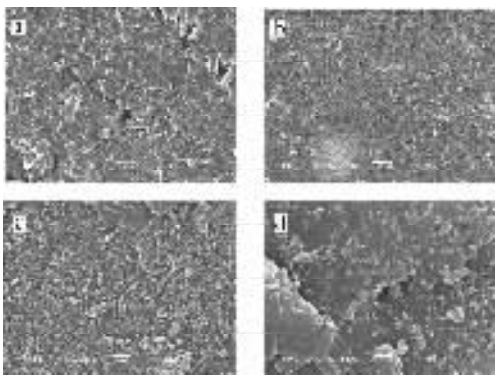


图 5 SDB 树脂颗粒扫描电镜

Fig. 5 SEM of SDB resins

a——SDB 树脂颗粒；

b——2.4 MGy 辐照后的 SDB 树脂颗粒；

c——2.4 MGy，SDB-AN 树脂颗粒；

d——2.4 MGy，SDBAO 树脂颗粒

功能化前，接枝物以点状形态存在于树脂颗粒表面，经功能化反应后，偕胺肟基基团的晶体颗粒以点状形式存在于树脂颗粒表面（图 5）。在图中可看到有局部大范围的功能化产物，这应该是由第 1 步接枝链过长所造成的。

3 结论

1）在本工作实验条件下，丙烯腈单体的接枝率随着聚苯乙烯-二乙烯基苯的吸收剂量的增加而增大。欲获得实用意义的接枝率，需在高剂量（0.6～2.4 MGy）下作预辐照处理。

2）在吸收剂量为 2.4 MGy、反应温度为 80 ℃、反应时间为 4 h、$V(AN)/V(H_2O)=1:7$ 实验条件下，可制得接枝产物 SDB-AN。

3）产物经红外光谱和扫描电镜分析表明，通过本工作的技术路线能够制备出 SDBAO。

参考文献：

[1] SHIRAISHI T, TAMADA M, KYOUICHI S, et al. Recovery of cadmium from waste of scallop processing with amidoxime adsorbent synthesized by graft-polymerization[J]. Radiat Phys Chem, 2003, 66:43-47.

[2] CHOI S H, NHO Y C. Adsorption of UO_2^{2+} by polyethylene adsorbents with amidoxime, carboxyl, and amidoxime/carboxyl group [J]. Radiat Phys Chem, 2000, 57:187-193.

[3] 姚占海，饶蕾，杨慧丽，等. 含羧基的聚乙烯醇胺肟螯合纤维的合成及对钯的吸附[J]. 辐射研究与辐射工艺学，1996，14(4)：196-200.
YAO Zhanhai, RAO Lei, YANG Huili, et al. Syhthesis and properties of polypropylene amidoxime chelate fiber containing carboxyl groups[J]. J Radiat Res Radiat Pro, 1996, 14(4):196-200(in Chinese).