

# 聚乙烯—对苯乙烯磺酸钠接枝膜制备

俎建华 王衡东 叶寅 姚思德 邱士龙

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

**摘要** 采用  $\gamma$  射线引发共辐照接枝方法, 研究了丙烯酸 (AA) 及对苯乙烯磺酸钠 (SSS) 二元混合体系对聚乙烯 (PE) 薄膜的接枝规律性, 用一步法直接制备了聚乙烯强酸型阳离子交换膜。研究表明, 在辐照接枝过程中, AA 首先与聚乙烯反应, 改善了薄膜表面的亲水性, 然后 SSS 与 PE 接枝共聚。通过 SSS 单一体系及二元混合体系的研究, 发现 AA 的存在是实现 PE 磺化的必要条件。本文系统研究了影响共接枝反应的辐照剂量、阻聚剂用量、单体摩尔比及总摩尔浓度变化等因素。并做了接枝物的 IR 分析及物理电化学性能测试。

**关键词** 聚乙烯, 丙烯酸, 对苯乙烯磺酸钠, 共辐照接枝, 强酸型阳离子交换膜

**中图分类号** O631.3<sup>+4</sup>, TQ316.31<sup>+3</sup>, TQ316.343

常用的接枝方法包括化学法和辐射法。近年来, 辐射法以其可控、操作简单及制得的接枝物纯净等优越性引起科研工作者的兴趣。将亲水性单体 AA、MAA 等接枝 PE, 可以制备吸水保水材料、生物医学材料、电池隔膜等新材料<sup>[1~5]</sup>, 扩大了聚乙烯材料的应用范围, 但绝大多数研究是用一种单体对基体进行接枝, 采用混合单体进行接枝反应, 不仅可以改善反应条件, 而且为制备综合性能优良的新材料提供了可能。 $-\text{SO}_3\text{H}$  作为强酸型阳离子交换基团正在日益受到人们的重视<sup>[6,7]</sup>, 但其接枝 PE 的报道较少, 早期 PE 的磺化可由浓硫酸实现<sup>[8]</sup>, 但膜的机械性能受到严重破坏。1957 年, Chen 等<sup>[9]</sup> 用辐照接枝、氯磺化及水解等多步法得到苯乙烯磺酸为支链的聚乙烯接枝膜, 此方法较复杂。我们改进了实验方案, 通过引入亲水性较弱的 AA, 提高膜的亲水性, 然后 SSS 与 AA 两种单体共同竞争基体的活性点, 从而一步法成功制备了含  $-\text{SO}_3^-$  的 PE 接枝膜, 且方法简单易行。

## 1 材料和 方法

### 1.1 原材料和试剂

辐照交联高密度聚乙烯 (HDPE, 交联剂量 100kGy) 15 $\mu\text{m}$ , 由中国科学院上海原子核研究所新工艺材料公司生产; 丙烯酸 (AA, 减压蒸馏去除阻聚剂) 和对苯乙烯磺酸钠 (SSS, 工业品) 分别由吴县高桥化工厂和山东淄博隆达化工公司提供。

以新工艺公司的  $^{60}\text{Co}$  ( $3.7 \times 10^{15}$  Bq) 为放射源。将辐照交联过的 HDPE 与衬垫材料聚丙烯无纺布叠放在一起, 然后以玻璃棒为轴心卷成圆柱状, 用棉线捆扎后放入盛有 AA 和 SSS 混

收稿日期: 初稿 1999-12-07, 修回 2000-02-02

合溶液的辐照管中, 再加入适量阻聚剂, 抽真空, 充氮气, 重复3次, 密封, 在一定剂量和温度下辐照。

## 1.2 接枝率的测定

1.2.1 总接枝率的测定 接枝膜从反应容器中取出, 用去离子水反复冲洗, 去除均聚物, 再置于去离子水中浸泡24h, 取出用滤纸吸干其表面水份后, 称重( $W_a$ ), 然后真空干燥, 再称重( $W_g$ ), 总接枝率( $G_t$ )和吸水率( $A$ )分别按下式计算

$$G_t = (W_g - W_0)/W_0 \times 100\% (W_0 \text{ 为样品原重})$$

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

1.2.2 磺酸盐类单体接枝率的测定 把接枝膜浸入1mol/L的HCl中, 使 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 转化为 $-\text{SO}_3\text{H}$ , 膜取出后用去离子水洗至溶液呈中性, 再浸入盛有5% NaCl溶液的锥形瓶中, 浸泡一段时间后取出接枝膜, 用标准浓度的NaOH滴定置换出的HCl。根据消耗的NaOH体积, 求得总的 $\text{H}^+$ 的物质的量( $N_{\text{H}^+}$ ), 可计算出接枝膜中苯乙烯磺酸钠的百分含量( $G_s$ )。计算公式为

$$G_s = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 206/1000 \cdot W_0 \times 100\%$$

在NaCl溶液浸泡过程中, 接枝体系中的 $-\text{COOH}$ 也会置换出 $\text{H}^+$ , 但数量极少, 可忽略。原因是 $-\text{SO}_3\text{H}$ 是强酸性基团, 它置换出的 $\text{H}^+$ 能抑制 $-\text{COOH}$ 的电离。为证实推测的可靠性, 用AA离解平衡常数表达式 $K_a = [\text{H}^+] N_{\text{Ac}^-}/N_{\text{AA}}$  ( $N_{\text{AA}}$ : 接枝膜中AA的物质的量, 它由 $G_t - G_s$ 求得AA的接枝率而算出)进行了推算, 结果表明, 即使在 $G_s$ 较低时,  $N_{\text{H}^+}:N_{\text{Ac}^-} > 10$ 。  $G_s$ 升高时此比值更大。

## 1.3 拉伸强度及伸长率测定

用ZLL-10型纸张拉力机在室温(25°C)条件下测定接枝膜在干态下的拉伸强度及伸长率, 被测样品宽度为6mm。

## 1.4 电阻测定

接枝膜在比重为1.30的KOH溶液中浸泡24h, 然后用交流低阻抗仪测定, 被测样品面积为 $10\text{cm}^2$ , 膜电阻 $R(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 按下式计算

$$R = (R' - R_0) \times 10$$

式中,  $R'$ 、 $R_0$ 分别为加膜后电阻及空白电阻, 因电阻与面积成反比, 故求实际膜电阻时公式中乘以10。

## 1.5 接枝膜在碱中膨胀度的测定

将一定面积的接枝膜放在比重为1.30的KOH水溶液中浸泡24h, 测量浸泡后的面积( $S$ ), 按下式计算在碱中膨胀度 $\Delta S$

$$\Delta S = (S - S_0)/S_0 \times 100\%$$

其中,  $S_0$ 代表接枝浸泡前膜面积

## 1.6 接枝膜吸碱量测定

样品在比重为 1.30 的 KOH 水溶液中浸泡 24h, 称得样品浸泡前后的重量 ( $W_g, W$ ), 按下式计算吸碱量  $C$

$$C = (W - W_g) / W_g \times 100\%$$

## 1.7 接枝膜的红外光谱测试

利用红外光谱仪, 采用直接测试法分析接枝膜及 HDPE 的表面组成。

# 2 结果和讨论

## 2.1 剂量对 $G_t$ 及 $G_s$ 的影响

从图 1 中可以看出, 在相同的辐照时间下, 开始时  $G_t$  及  $G_s$  均随总剂量 (即剂量率) 的增加而升高, 几乎呈线性关系, 这说明此时接枝反应受动力学控制, 反应速率取决于基体上活性点的数目。后来当基体自由基产生速率大于单体向基体的扩散速率时, 接枝反应转向扩散控制, 此时随剂量的增大, 单体均聚及彼此间共聚严重影响扩散速率, 反应达一定程度时接枝率不再变化。AA 的接枝率  $G_a$  ( $G_a = G_t - G_s$ ) 远大于  $G_s$ , 且  $G_a$  的变化受剂量的影响大,  $G_s$  变化幅度较小。其原因可能是由于 SSS 具有强亲水性, 使得它竞争憎水性基体 PE 上活性点的能力弱于 AA。

## 2.2 总摩尔浓度的变化对 $G_t$ 及 $G_s$ 的影响

从图 2 中可以看出, 在两单体摩尔浓度低于  $3.5\text{mol/L}$  时, 接枝率与浓度呈线性关系, 这进一步说明接枝受扩散控制。浓度过高时接枝率不再上升, 是因为单体间聚合较严重。

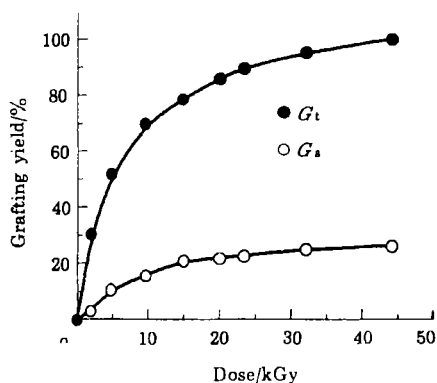


Fig.1 Effect of radiation dose on the grafting yield

Total concentration:  $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Grafting time:18h, Molar ratio of SSS:AA 1:2, Grafting temperature: $30^\circ\text{C}$

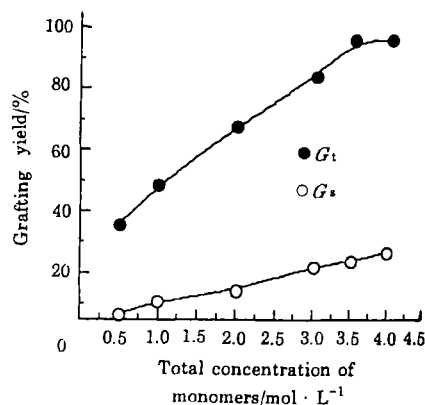


Fig.2 Relationship between grafting yield and monomers concentration

Molar ratio of SSS:AA: 1:3, Grafting time:22.5h, Grafting temperature: $30^\circ\text{C}$ , Dose:40kGy

### 2.3 总摩尔浓度固定, 一种单体摩尔份数的变化对接枝率的影响

从图 3 可见, 当  $N_{AA}:N_{SSS} \geq 1:1$  时, 两种单体摩尔比的变化对  $G_t$  的影响不大, 只是 SSS 含量太少时,  $G_s$  偏低; 当  $N_{AA}:N_{SSS} < 1:1$  时,  $G_t$  及  $G_s$  随摩尔比的减小均下降。可见 AA 的摩尔份数必须达到一定的值, 是提高  $G_t$  及膜亲水性的关键。

### 2.4 阻聚剂用量的影响

为抑制溶液中单体聚合, 提高单体的有效利用率, 需在反应体系中加入阻聚剂。实验中采用  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 阻聚剂用量对接枝率的影响见图 4。从图 4 可见, 当  $\text{Cu}^{2+}$  的用量较少时, 接枝率高, 当用量再增多接枝率反而降低, 最后接枝率几乎不受阻聚剂用量的影响。一方面, 单体自由基及  $\text{HO}^\bullet$  等能被  $\text{Cu}^{2+}$  去活化, 从而减少均聚物的生成; 另一方面,  $\text{Cu}^{2+}$  通过下列反应阻止接枝链的增长  $\text{Cu}^{2+} + \text{-R}^\bullet \rightarrow \text{-R}^+ + \text{Cu}^+$  ( $\text{-R}$  为接枝链自由基)。由反应知, 部分增长的接枝链自由基失活, 因此接枝率降低。但基体聚合物  $\text{Cu}^{2+}$  的含量远低于溶液中, 即使它的加入量增多, 但扩散至基体上的量总是有限的, 所以随加入量的增多, 接枝率不再发生变化。

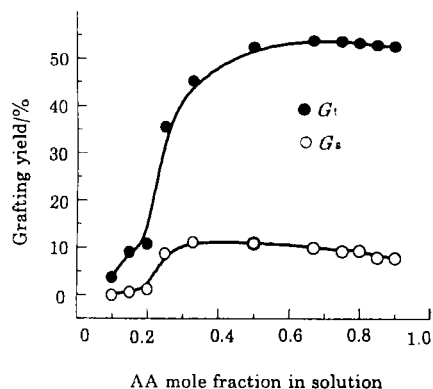


Fig.3 Effect of the AA content on the grafting yield

Total concentration:  $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Grafting time: 17h, Grafting temperature:  $50^\circ\text{C}$ , Dose: 40kGy

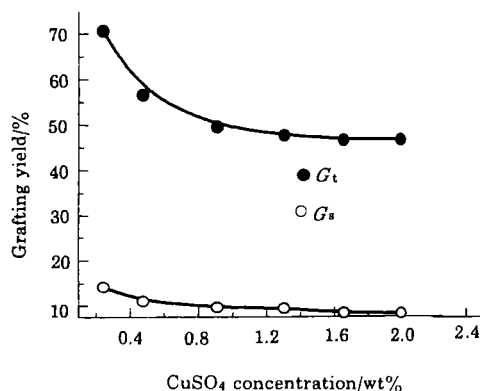


Fig.4 Relationship between grafting yield and inhibitor concentration

Total concentration:  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Molar ratio of SSS:AA: 1:3, Grafting time: 17h, Grafting temperature:  $30^\circ\text{C}$ , Dose: 30kGy

### 2.5 辐照时间对接枝率的影响

由图 5 可知, 接枝反应进行 1h 后,  $G_t$  为 22.74%, 但  $G_s$  为 0%, 说明 AA 对 PE 的接枝率  $G_a$  达一定数值, 膜的亲水性得以提高后, SSS 才能接枝 PE。以后随着辐照时间的延长 (2~24h),  $G_t$  逐渐升高至保持水平, 但  $G_s$  基本无变化。与图 1 的实验条件相比, 此时单体总摩尔浓度及 SSS 在两种单体中的摩尔百分含量较低, 再加之 AA 接枝链易形成交联的网状结构, 会影响 SSS 向基体扩散, 所以  $G_s$  偏低。

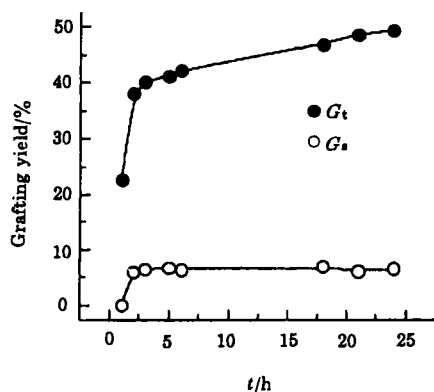


Fig.5 Effect of the radiation time on the grafting yield

Total concentration:  $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Molar ratio of SSS:AA: 1:3, Dose rate:  $1.43\text{kGy/h}$ , Grafting temperature:  $40^\circ\text{C}$

为进一步阐明  $G_a$  对  $G_t$  的制约关系及接枝条件对  $G_s$  的影响, 我们先用 SSS 单独去接枝 PE, 无论是改变剂量大小还是溶剂类型 (水或丙酮), 接枝率均为 0, 而先用 AA 接枝 PE, 制得不同  $G_a$  的样品, 然后分别共辐照接枝 SSS, 结果发现, 在  $G_a$  为 30% 时,  $G_s$  仅为 1% 左右; 当  $G_a$  升高到 50% 时,  $G_s$  可达 10% 左右; 当  $G_a$  进一步升高时,  $G_s$  可进一步升高。然后又在  $G_a$  固定条件下考察阻聚剂用量、剂量等的影响, 在  $G_a$  较低的情况下, 无论条件如何改变,  $G_s$  仍提不上去。

由此可见, 膜的亲水性越好, 越有利于 SSS 对 PE 的接枝。这进一步证明了 AA 的存在是制备聚乙烯-对苯乙烯磺酸钠接枝膜的必要条件, 这也是我们简化实验步骤, 直接实现 PE 膜磺化的关键所在。

### 3 结构及性能测试

#### 3.1 接枝膜的红外光谱

图 6 为接枝膜、未接枝膜的红外光谱图, 比较图 6a、b 和 c 可知, 接枝膜 a 与 b 在  $3450\sim 2650\text{cm}^{-1}$  之间出现宽的 O-H 伸缩吸收峰,  $1717\text{cm}^{-1}$  和  $1009\text{cm}^{-1}$  分别为 C=O 及 S=O 的特征吸收峰; 苯环的 C=C 伸缩吸收出现在  $1544$ 、 $1461$  及  $1411\text{cm}^{-1}$ 。

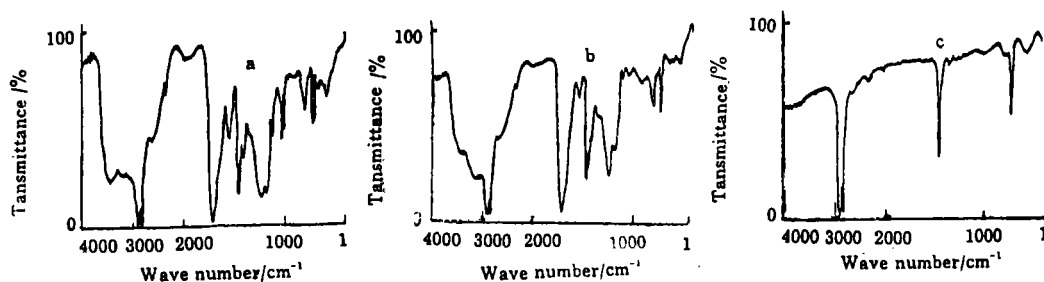


Fig.6 Infrared spectra of HDPE grafted with AA and SSS(a), HDPE grafted with AA(b) and HDPE(c)

#### 3.2 接枝材料的性能

由表 1 可以看出, 总接枝率较低时膜的抗拉强度比不接枝的 PE 膜好, 总接枝率高于某一值, 膜的抗拉强度会降低, 接枝后膜的伸长率均降低。

Tab.1 Effect of grafting yield of monomers on mechanical properties of grafted membranes

Grafting yield/%		Strength/kg·cm <sup>-2</sup>	Yield of length/%
G <sub>a</sub>	G <sub>s</sub>	(Dry)	(Dry)
56.58	14.2	377	164
47.96	10.91	491	117
42.71	9.1	475	97
40.05	8.51	536	103
38.65	10.34	434	126
34.95	8.42	667	184
31.67	8.2	519	60
0	0	465	310

由表 2 可见, 随着 AA 及 SSS 接枝率的提高, 接枝膜的吸碱效果增强, 在碱中的膨胀度增大, 膜电阻降低, 说明接枝后材料的性能得到明显的改善, 此膜结构中带有可解离的离子, 它们具有负载电流并有离子选择透过性。由于磺酸是强酸, 所以膜电阻低, 这使得接枝物有望用作电池隔膜。

Tab.2 Effect of grafting yield of monomers on chemical and physical properties of grafted membranes

Grafting yield/%		Degree of water	Degree of base	Degree of swell	Membrane resistance
G <sub>a</sub>	G <sub>s</sub>	absorption/%	absorption/%	in NaOH/%	/Ω·cm <sup>-2</sup>
46.98	8.62	38.40	69.55	48.89	0.09
47.76	8.83	38.80	62.32	47.37	0.08
54.49	10.89	36.29	83.54	56.00	0.08
58.75	10.20	48.26	91.38	63.81	0.08
63.01	10.63	43.95	92.53	64.32	0.07
77.28	11.33	49.41	105.25	70.37	0.08
92.46	12.66	45.77	106.79	77.00	0.06
96.36	12.89	45.89	109.25	79.94	0.06

## 4 结 论

(1) 研究了剂量、总摩尔浓度等影响接枝率的各种条件, 为充分提高 PE 膜的亲水性以利其直接磺化, AA 在混合单体中所占的比例不能太低, 摩尔份数控制在 1/2~1/4 为宜; 为获得低膜电阻的样品, 接枝剂量最好控制在 30kGy, 且辐照时间应较长, 为 18~22h 之间, 单体总浓度适中为 3mol/L。(2) 初步探索了阻聚剂对接枝反应的影响规律, 在既要减少单体均聚及它们之间共聚的同时, 又要使总接枝率不受大的影响, 所以阻聚剂的用量要尽量低, 重量百分含量为 0.25% 较好。(3) 给出了接枝率与材料的机械、化学等性能的对对应关系。

## 参 考 文 献

- 1 Hailm H F, Adams L M. J Polym Sci, 1971, 9:363-376
- 2 Hoffman A S, Daniel C, Stephen R H et al. Radiat Phys Chem, 1983, 22:267-283

- 3 Dessouki A M, Hegazy E A, Shaker M M. Radiat Phys Chem, 1987, **29**:111-116
- 4 Ishigaki I, Sugo T, Senoo K *et al.* Radiat Phys Chem, 1981, **18**:899-905
- 5 Sidorove L P, Aliev A D, Zlobin V B *et al.* Radiat Phys Chem, 1986, **28**:407-413
- 6 Beldie C, Poinescu Ig C, Cotan V. J Appl Polym Sci, 1984, **29**:13-22
- 7 Mizota T, Tsuneda S, Saito K. J Catalysis, 1994, **149**:243-245
- 8 Konishi K, Yamaguchi K, Tekehishi M. J Appl Polym Sci, 1971, **15**:257-266
- 9 Chen W K W, Mesrobian R B, Ballantine D J. J Polym Sci, 1957, **23**:903-909

## THE PREPARATION OF SODIUM STYRENE SULFONATE- POLYETHYLENE GRAFTED MEMBRANES

ZU Jianhua WANG Hengdong YE Yin YAO Side QIU Shilong

(*Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

**ABSTRACT** Grafting copolymerization of mixture of acrylic acid (AA) and sodium styrene sulfonate (SSS) onto high density polyethylene (HDPE) membrane was studied by the mutual  $\gamma$ -irradiation technique. At last we prepared a strong acid cation exchange membrane by one-step method. Sufficient amounts of AA groups could be grafted onto the surface of PE firstly and the hydrophilicity of the surface was improved. By studying the grafting of SSS and the mixture of AA and SSS onto PE, we found SSS could not graft onto PE without AA. In this article, grafting conditions as well as dose, the effects of monomers feed composition and total concentration of monomers were discussed. The mechanical and chemical properties of membranes were also tested.

**KEYWORDS** Polyethylene, Acrylic acid, Sodium styrene sulfonate, Mutual irradiation technique, Strong acid cation exchange membrane

**CLC** O631.3<sup>+4</sup>, TQ316.31<sup>+3</sup>, TQ316.343