

HDPE 预辐照接枝 SSS 与 AA 体系的反应动力学研究

郁春辉 俎建华 吴明红 张剑秋 刘兆民 刘新文

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 采用电子束引发预辐照接枝方法在高密度聚乙烯 (HDPE) 上接枝丙烯酸 (AA) 与对苯乙烯磺酸钠 (SSS) 两种单体, 以制备含磺酸和羧酸基团的双功能基阳离子交换膜。研究发现, 接枝速率与辐照剂量、单体总浓度及反应温度密切相关。接枝反应的活化能为 22.2 kJ/mol。傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 测试表明, 接枝膜上引入了磺酸基团和羧酸基团。

关键词 预辐照接枝, 丙烯酸, 对苯乙烯磺酸钠, 动力学方程

中图分类号 O643.1, O644.22

辐射接枝技术在改善高分子材料性能, 甚至创造新型材料方面起着重要作用, 受到美、日、俄等工业发达国家的普遍重视^[1]。其中, 利用辐射接枝法对聚合物薄膜改性, 制备成的离子交换膜用途广泛, 主要涉及电渗析、分离及电化学能量转换等方面^[2-5]。

聚乙烯薄膜辐射接枝丙烯酸类极性单体后, 不但可弥补其亲水性差的缺陷, 而且可赋予其他新性能。目前, 聚乙烯辐射接枝丙烯酸单体制备羧酸型阳离子交换膜, 已广泛用作电池隔膜。为进一步增强聚乙烯离子交换膜的亲水性能, 降低膜面电阻, 人们试图通过辐射接枝的方法引入磺酸基团, 但高度离子化的-SO₃⁻易形成球状水合离子, 它与憎水的聚乙烯薄膜不能相容, 所以含磺酸基的乙烯单体直接引入聚乙烯薄膜是不可能的。以前曾设计了丙烯酸和对苯乙烯磺酸钠共存的二元接枝体系, 一步法在聚乙烯上引入磺酸基团, 并通过向单体溶液中引入一定量的金属盐来提高总接枝率^[6]。但关于此二元接枝反应动力学方面的研究国内外未见报道。

本工作采用电子束预辐照接枝法在 HDPE 上引入 AA 与 SSS 两种单体, 制备含磺酸和羧酸基团的双功能基阳离子交换膜, 分别研究了不同辐照剂量及单体总浓度下的总接枝率与反应时间的对应关系, 求得接枝反应的动力学方程。

1 实验材料和方法

1.1 主要原料与试剂

高密度聚乙烯薄膜: 15 μm, 上海大羽塑料薄膜

有限公司; 丙烯酸: 中国医药集团上海化学试剂公司, 化学纯; 对苯乙烯磺酸钠: 山东淄博隆达化工有限公司产品, 工业级。

1.2 主要仪器

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; 2 MeV 10 mA 地那米加速器, 上海先锋电机厂; IR200 傅立叶变换红外光谱仪, 美国尼高力公司。

1.3 实验方法

1.3.1 接枝工艺 将 HDPE 膜剪成同样大小的矩形块后, 用丙酮擦净, 烘干称重。称重后的 HDPE 膜放入聚乙烯膜袋中, 向袋中反复充入高纯氮气, 多次挤压, 赶走剩余空气。封口后置于平板小车上进行间歇式辐照, 每次照射设定剂量 (束流强度 3 mA), 间歇 5 min, 直至达到所要求的剂量。然后将辐照 HDPE 膜与衬垫材料聚丙烯无纺布叠放在一起, 卷于玻璃棒上, 扎好后置于接枝管中, 向管中加入一定浓度的单体混合溶液, 抽真空充氮气反复三次, 密封后置于恒温水浴装置中, 在一定条件下进行接枝反应。

1.3.2 总接枝率的测定 将接枝膜从接枝管中取出, 用去离子水反复冲洗, 再在 60 °C 去离子水中浸泡 24 h, 以去除表面均聚物, 取出后用滤纸吸干其表面水分, 放入烘箱中 40 °C 干燥到恒重 (W_g), 总接枝率 G_t 的计算公式如下 (式中 W_0 为样品原重):

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

国家自然科学基金 (50303009) 资助

第一作者: 郁春辉, 男, 1979 年 3 月出生, 现为上海大学 2003 级硕士研究生, 应用化学专业

收稿日期: 初稿 2004-09-27, 修回 2004-11-01

1.3.3 SSS 单体接枝率的测定 接枝膜浸入 1 mol/L 的 HCl 溶液中, 不断搅拌, 使 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 转化为 $-\text{SO}_3\text{H}$, 取出后用去离子水洗至中性。然后再把膜浸入 5% NaCl 溶液中浸泡 24 h, 不断搅拌, 用标准浓度的 NaOH 溶液滴定置换出的 H^+ (此时膜已取出), 依据 NaOH 的消耗量计算出 SSS 单体的接枝率 G_s (见下式)。式中, C_{NaOH} 为 NaOH 的浓度 (mol/L), V_{NaOH} 为 NaOH 的体积 (mL)。

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

2 结果与讨论

2.1 不同辐照剂量下接枝时间对总接枝率的影响

图 1 为不同辐照剂量的 HDPE 膜样品的总接枝率随反应时间的变化情况, 在反应开始后的半个小时内, 辐照 100、150、200 kGy 样品的总接枝率相差不大, 这表明此时接枝反应受单体扩散控制。随着反应时间的延长, 则辐照剂量越高, 样品的接枝率越高, 即此时的样品接枝反应速率转为受控于基体上自由基数目。预辐照剂量越高, 则样品中生成的自由基数量越多, 接枝反应链引发速率越快。

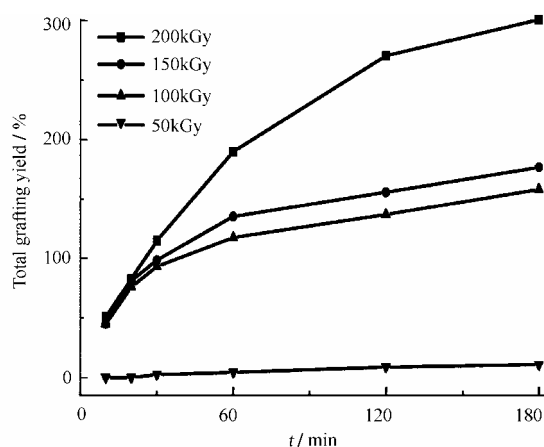


Fig.1 Total grafting rate at different reaction times with HDPE samples irradiated to different doses
Total monomer concentration, 2.5 mol/L
Molar ratio of AA to SSS, 2:1
Reaction temperature, 60 °C

2.2 不同单体浓度下接枝时间对总接枝率的影响

图 2 为 HDPE 膜辐照 200 kGy 后在不同单体浓度中的总接枝率随反应时间的变化情况, 单体浓度越大, 总接枝率越高。对于各种单体浓度的接枝反应, 初始阶段的接枝率与反应时间呈线性关系, 随着反应的继续进行, 曲线上升趋势趋于平缓, 这是

因为此时单体间的共聚或均聚严重, 体系粘度增加, 从而使单体扩散至基体自由基附近并与之反应的速率降低。

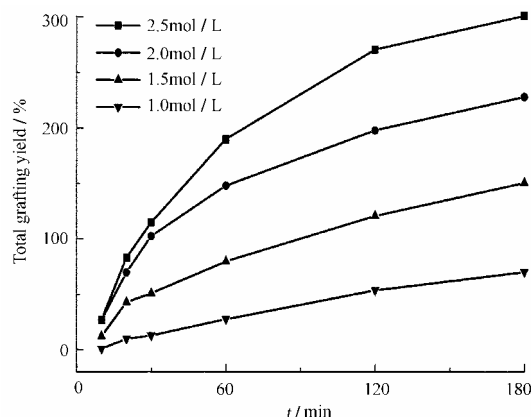


Fig.2 Total grafting rate at different reaction times with HDPE samples irradiated to 200 kGy and reacted with AA/SSS monomers of different concentrations.
Molar ratio of AA to SSS, 2:1
Grafting temperature, 60 °C

2.3 接枝反应温度对总接枝率的影响

图 3 为 200 kGy 辐照样品的总接枝率随反应温度的变化情况, 接枝速率随反应温度的升高而增加。接枝反应开始阶段, 基体自由基浓度高, 此时接枝反应受单体扩散速率控制, 温度越高单体扩散至基体附近与基体自由基反应的速率越快。反应进行 2 h 后, 40、50、60 °C 下的总接枝率非常相近, 但 70 °C 下的接枝率明显高于其他反应温度。总体而言, 预辐照接枝反应受两方面因素制约, 即基体自由基衰减速率和单体扩散速率。提高反应温度有利于单体扩散速率的增加, 但同时也加快了基体自由基的衰减速度。

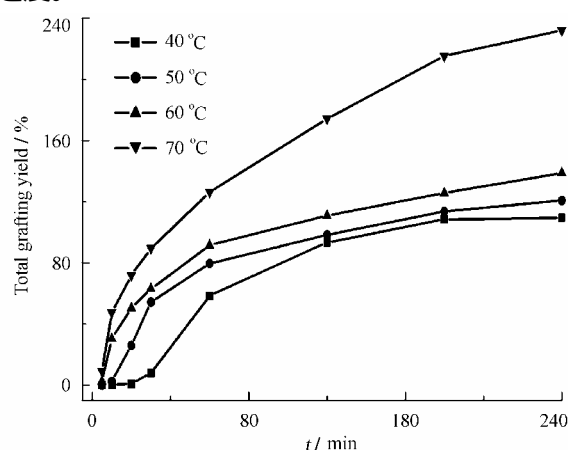


Fig.3 Total grafting rate at different reaction temperatures with HDPE samples irradiated to 200 kGy,
Total concentration, 2.5 mol/L
Molar ratio of AA to SSS, 2:1

2.4 接枝反应动力学的研究

图 4 为不同辐照剂量时的接枝引发速率与预辐照剂量分别取对数后的对应关系, 其各点的纵坐标值分别为图 1 中各剂量在反应初始一小时内相应曲线斜率 (即接枝引发速率) 的对数。之所以取初始段计算, 是因为这一阶段的接枝率随反应时间增长很快, 此后, 反应速率随着时间的增长几乎趋于零。由该直线的斜率可知, 接枝速率与剂量的 0.54 次方成正比, 此数值与经典的自由基共聚合表示式 $R_g \propto [D]^{0.5}$ 相一致。

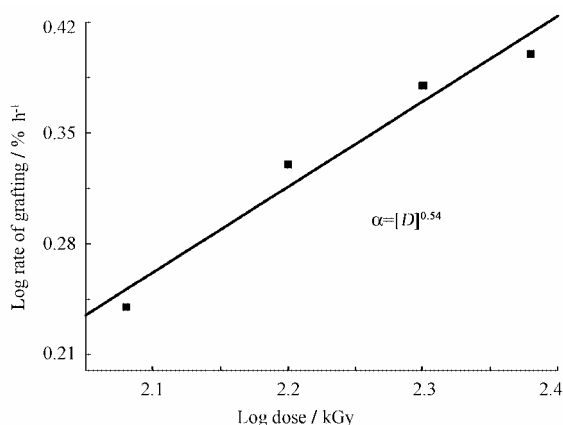


Fig.4 Log-log plot of the total grafting rate (in the first hour) vs the irradiation dose for the HDPE samples in Fig.1

图 5 为不同单体总浓度时的接枝引发速率与单体总浓度分别取对数后的对应关系, 其各点的纵坐标值分别为图 2 中各单体总浓度在反应初始 1h 内相

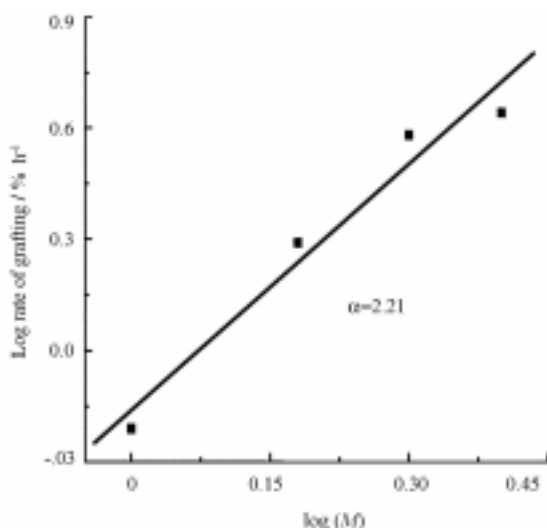


Fig.5 Log-log plot of the total grafting rate (in the first hour) vs the total monomer concentration for the HDPE samples in Fig.2

应曲线斜率 (即接枝引发速率) 的对数。由该直线的斜率可知, 接枝速率与单体浓度的 2.21 次方成正比, 此数值比经典的自由基共聚合表示式 $R_g \propto [M]$ 高。此种现象在其它的接枝共聚合体系中也出现过^[7,8]。综上所述, 当 HDPE 预辐照接枝 AA 与 SSS 时, 接枝动力学方程可以表示为:

$$R_g \propto [M]^{2.21} [D]^{0.54}.$$

由此可以看出, 接枝速率不但依赖于陷落自由基与单体的反应效率, 而且与单体向基体的扩散速率有关。

图 6 为接枝不同温度时的引发速率取对数后与反应温度取倒数后的对应关系, 其各点纵坐标值为图 3 中反应初始 1h 各温度的曲线斜率的对数。

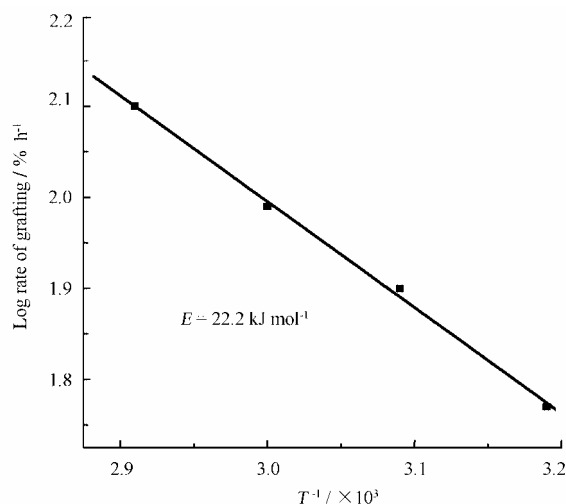


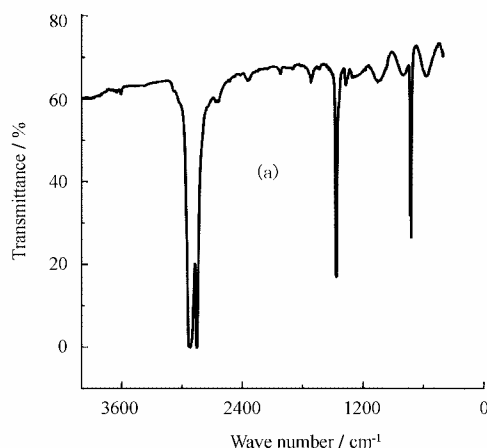
Fig.6 Arrhenius plot of the total grafting rate vs. $1/T$

由图 6 可见, 接枝温度在 40—70°C 范围内, 两者呈线性关系。根据 Arrhenius 公式 $\log k = -E/(2.303 RT)$, 由直线的斜率算得反应的活化能为 22.2 kJ/mol。整个接枝过程包括自由基反应及单体 SSS 和 AA 向 HDPE 的扩散两个过程, 考虑到体系的复杂性, 我们称此活化能为表观活化能。聚合反应的表观活化能可表示为:

$$E = (1/n) E_i + E_p - (1/n) E_t$$

式中, n 为双基终止或单基终止系数 (双基终止, $n=2$, 单基终止, $n=1$), E_i 、 E_p 和 E_t 分别为链引发、链增长和链终止活化能。引发剂引发聚合时, $E_i \approx 120-200$ kJ/mol, 较高的链引发活化能, 使此种聚合反应难以在较低温度下进行。但对样品进行辐照时, 由于射线的能量比热能大万倍以上, 辐

射产生的活性粒子(如自由基)本身就处于激发态,具有很高的能量,无需其它热能就可以引发单体聚合,即 $E_i \approx 0$, 而 E_t 很小,故辐射聚合的总活化能可近似地认为是链增长活化能 E_p , 约为 8—32 kJ/mol。正是由于辐射聚合的表观活化能大大低于化学聚合,所以,辐射聚合可以在低温下进行,而化学法聚合则往往需要较高的温度。这一点正是辐射引发聚合的优势所在,接枝体系无需加入引发剂,在较低的反应温度下可以制备出纯净的接枝共聚物。



2.5 接枝膜的表征

图 7 (b) 为 HDPE 膜接枝 AA 与 SSS 后的红外 IR 谱,对比图 7 (a) 未接枝 HDPE 的 IR 谱图,因引入羧酸和磺酸基团,接枝薄膜的 IR 谱上又增添了几个新的吸收峰,3450—2650 cm⁻¹ 区域较宽的吸收峰对应羧酸 O—H 的伸缩振动吸收, C=O 的伸缩振动吸收出现在 1715 cm⁻¹, 1128 cm⁻¹ 及 1037 cm⁻¹ 出现磺酸基团 S=O 的不对称伸缩振动及对称伸缩振动吸收谱带。

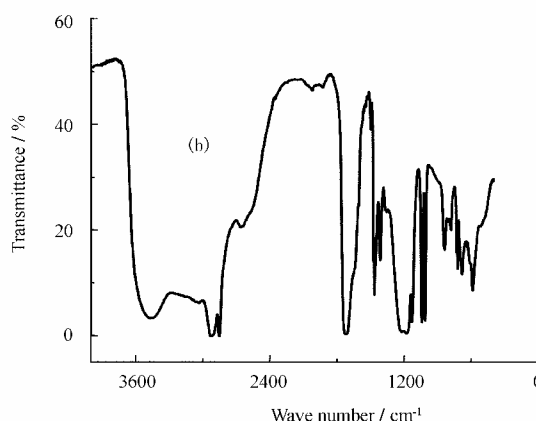


Fig.7 FTIR spectra of HDPE films, (a) the virgin, (b) the grafted

3 结论

(1) 采用电子束引发预辐照接枝方式在 HDPE 上接枝 AA 与 SSS 两种单体,制备了同时含磺酸和羧酸基团的双功能基阳离子交换膜。通过详细研究不同辐照剂量和单体总浓度变化与接枝速率的对应关系,对于我们所采用的接枝体系,求得反应温度 60°C 的接枝动力学方程为:

$$R_g \propto [M]^{2.21} [D]^{0.54}$$

(2) 当接枝温度在 40—70 °C 范围变化时,反应的表观活化能为 22.2 kJ/mol。

(3) 接枝膜的红外测试谱图上出现羧酸基团 C=O 及磺酸基团 S=O 特征吸收峰,由此表明,我们所制备的离子交换膜确实为 HDPE 与 AA、SSS 的接枝共聚物。

参考文献

- 1 张志成, 葛学武, 张曼维. 高分子辐射化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000. 3-5

ZHANG Zhicheng, GE Xuewu, ZHANG Manwei. Radiation Chemistry of Polymer. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2000. 3-5

- 2 Buchi F N, Gupta B, Rouilly M V, *et al.* Proceeding of 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, USA: IEEE, 1992, 3419-3424
- 3 Gupta B, Buchi F N, Scherer G G, *et al.* Solid State Ionics, 1993, **61**(1-3): 213-221
- 4 Dargaville T R, George G A, Hill D J T, *et al.* Progress in Polymer Science, 2003, **28**(9): 1355-1376
- 5 Gupta B, Buchi F N, Scherer G G. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1994, **32**(10): 1931-1938
- 6 俎建华, 吴明红, 叶寅, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, **19**(5): 61-64
- 7 ZU Jianhua, WU Minghong, YE Yin, *et al.* Polym Mater Sci Eng, 2003, **19**(5): 61-64
- 7 Rabie A, Odian G. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1977, **15**(2): 469-488
- 8 Dessouki A M, Taher N H. Rad Phys Chem, 1990, **36**(3): 371-375

Study on kinetics of pre-irradiation grafting of acrylic acid and sodium styrene sulfonate onto HDPE system

YU Chunhui ZU Jianhua WU Minghong ZHANG Jianqiu LIU Zhaomin LIU Xinwen
(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT High-density polyethylene (HDPE) films were irradiated by electron beams and then acrylic acid (AA) and sodium styrene sulfonate (SSS) were grafted onto the films, in an attempt to prepare bifunctional cation exchange membranes with the grafted film. The grafting yield were studied with different experimental conditions of the monomer concentration, irradiation dose and reaction temperature. The activation energy for the grafting was calculated to be 22.2 kJ/mol. Infrared spectroscopy analysis of the grafted membrane confirmed the existence of sulfonate and carboxylic acid groups.

KEYWORDS Pre-irradiation grafting, Acrylic acid, Sodium styrene sulfonate, Kinetic equation

CLC O643.1, O644.22