

HDPE膜电子束引发预辐照接枝甲基丙烯酸 缩水甘油酯的研究

童龙 俎建华 刘新文 孙贵生 郁春辉

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 用电子束引发预辐照接枝的方法, 在高密度聚乙烯 (High density polyethylene, HDPE) 薄膜上接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Glycidyl methacrylate, GMA), 制备了含有高活性环氧基团的聚合物膜。详细研究了单体浓度、反应温度和时间以及吸收剂量等因素对接枝率的影响规律。应用傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、差示扫描量热仪 (DSC)、原子力显微镜 (AFM) 研究了接枝物的组成、热性能和表面形貌。FT-IR 测试表明接枝物为 HDPE-g-GMA 共聚物; 接枝膜的熔融温度 T_m 以及修正后 HDPE 组分 ΔH_f (HDPE) 均随着接枝率的增大而降低, 原因归结于 HDPE 接枝后结晶度降低。HDPE-g-GMA 膜的 AFM 图像显示其表面粗糙度增加, 进一步证明膜表面发生了接枝反应。

关键词 高密度聚乙烯薄膜, 预辐照接枝, 甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号 TQ316.343, O644.2

高密度聚乙烯 (High density polyethylene, HDPE) 薄膜是重要的通用塑料之一, 性能优良, 用途广泛。但其系非极性聚合物, 缺乏反应基团, 其润湿性、染色性、粘结性以及与其它极性聚合物相容性等都较差^[1,2], 应用范围受到一定的限制。为此, 对 HDPE 进行接枝改性研究越来越受到重视。

常用的接枝改性方法主要包括化学法和辐射法^[3]。我国对聚乙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (Glycidyl methacrylate-GMA) 的研究尚局限于化学共引发剂接枝反应, 如高茜斐^[4]、潘泳康等^[5]采用此种方法制备的 HDPE-g-GMA 共聚物纯度低, 去除均聚物过程繁琐, 且接枝率低, 难以表征。辐射接枝改性具有可控、操作简单及制备的接枝物纯净等优越性。本文中采用电子束引发预辐照接枝技术, 在 HDPE 上接枝高沸点、低毒性的 GMA。GMA 带有易于开环反应的环氧基团, 能与某些极性高聚物官能团发生反应, 从而提高接枝物与极性高聚物的相容性^[6]。环氧基团还能发生氨化或磺化反应, 引进离子交换基团, 制备性能优良的离子交换膜^[7,8]。

本文系统研究了接枝反应的过程, 着重探讨了反应温度、单体浓度、反应时间、辐照剂量等因素对接枝率的影响规律。

1 实验材料和方法

1.1 实验原料和试剂

HDPE 薄膜的厚度为 15 μ m, 上海大羽塑料薄膜有限公司; 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 北京统一化学有限公司提供; 甲醇, 上海凌峰化学试剂有限公司提供; 其余试剂均为市售 AR 试剂。

1.2 主要仪器

电子加速器 (2MeV10mA), 上海先锋电机厂; 傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR200), 美国尼高力仪器公司; Nanofirst 3000 型原子力显微镜 (Tapping mode-AFM), 上海海兹思光电科技有限公司; 差示扫描量热仪 (DSC200), 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 实验方法

将 HDPE 膜剪成 5cm \times 8cm 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, 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, 电子束能量 1.8MeV, 流强 5mA。辐照后 HDPE 膜与

国家自然科学基金 (50303009) 资助

第一作者: 童龙, 男, 1983 年 7 月出生, 2004 年毕业于山东科技大学, 现为上海大学 2004 级硕士研究生, 应用化学专业, 主要从事高分子材料的辐射改性研究

收稿日期: 初稿 2006-01-12, 修回 2006-05-10

衬垫材料聚丙烯无纺布叠放, 卷于玻璃棒上, 置于接枝管中, 向管中加入一定浓度的单体溶液, 抽真空充氮气反复三次, 密封后置于恒温水浴装置中, 进行接枝反应。辐照后薄膜也可于 -19°C 储存备用。

1.4 接枝率的测定

将接枝膜用 N,N -二甲基甲酰胺洗涤, 再在甲醇和四氢呋喃的混合溶液浸泡 8h 以去除均聚物, 在 40°C 烘箱中干燥到恒重 (W_g)。以下式计算接枝率 G (W_0 为样品原重)。

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

2 结果与讨论

2.1 HDPE 接枝膜的红外光谱表征

图 1 为 HDPE 膜接枝 GMA 前后的红外光谱图, (a) 为未接枝膜, (b)、(c) 分别为接枝率为 144% 和 280% 的 HDPE-g-GMA 接枝膜。两接枝膜均在 1732.12cm^{-1} 出现了明显的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 在 1147.79cm^{-1} 和 1258.12cm^{-1} 处分别为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称和非对称伸缩振动吸收峰, 在 902.58cm^{-1} 处为环氧基团的吸收峰。未接枝膜仅在 2917.14cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{H}$ 对称伸缩振动吸收峰。由此证明 HDPE 膜表面已接枝了 GMA。比较 (b) 与 (c), 可发现特征吸收峰的强度随接枝率的升高而增强。

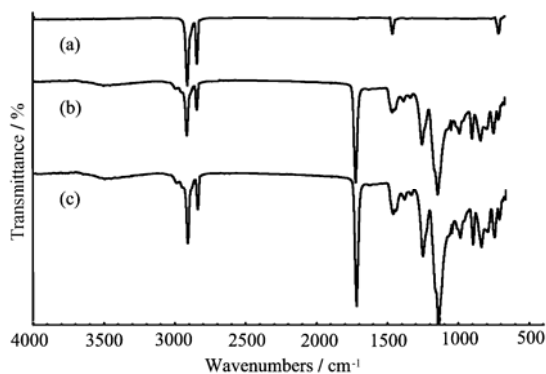


Fig.1 FT-IR spectra of HDPE films (a) ungrafted, (b) grafted with 144% GMA, (c) grafted with 280% GMA

2.2 GMA 浓度对接枝率的影响

图 2 为 150kGy 辐照膜在 50°C 不同浓度单体溶液中接枝的接枝率, GMA 的体积分数低于 50% 时, 接枝率随着单体浓度的增加而增大, GMA 的体积分数在 10%—50% 之间变化时, 接枝率从 35% 上升到 280%。这是因为此时接枝反应主要受单体扩散控制, 单体浓度小于 50%, 陷落自由基与单体接触的几率随单体浓度增大而增加, 因此接枝率升高。

GMA 浓度继续增大时, 接枝率反而降低, 当 GMA 浓度为 70% 时, 接枝率仅 18.5%。可见过高的单体浓度会加剧单体的均聚, 从而抑制单体向基体的扩散, 使接枝率降低。

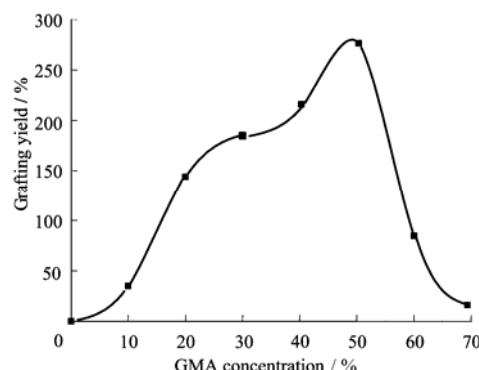


Fig.2 Effect of GMA concentration in methanol on the grafting yield of HDPE membranes preirradiated to 150kGy and grafting temperature: 50°C

2.3 不同温度下反应时间对接枝率的影响

图 3 为 150kGy 辐照膜在不同温度下体积分数为 20% 的 GMA 溶液中接枝的接枝率, 初始接枝速率随反应温度的升高而升高。可见温度高有利于增加反应单体扩散至聚合物基体的速率, 使单体与基体自由基的接触机会增加, 同时, 温度高时基体自由基的反应活性增加。较高的单体扩散速率加上基体自由基的高反应活性, 使链引发与链增长速率加快, 接枝速率提高。但反应进行到一定程度, 链终止反应占主导, 湮灭部分基体自由基, 使接枝率增加变缓, 最后基体上的自由基衰减殆尽, 单体均聚也影响其向基体的扩散, 所以接枝率基本不再变化。

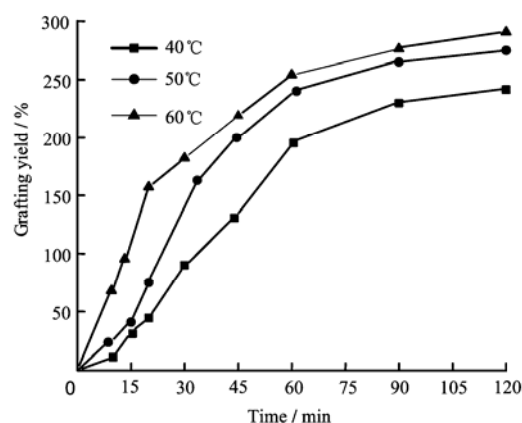


Fig.3 Effect of reaction temperature on the grafting yield of HDPE membranes preirradiated to 150kGy and grafted in 20% GMA methanol solution

2.4 不同剂量下反应时间对接枝率的影响

图 4 为不同剂量辐照膜的接枝率, 由图 4 可见,

接枝率随着反应时间的增加而增加。在反应初始阶段,辐照 50、100、150kGy 样品的接枝率相差不大,表明此时接枝反应受单体扩散控制。但此后,吸收剂量越高接枝率越高,此时接枝反应速率转向受控于基体上自由基数目。HDPE 预辐照 200kGy 生成的自由基数多,有利于加快接枝反应链引发速率。不同吸收剂量下,接枝反应的最后阶段接枝率基本保持恒定,这是由于基体自由基之间随反应时间的延长相互结合的几率增大,最终链反应终止。

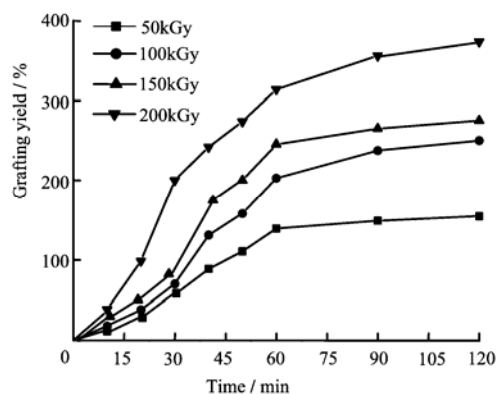


Fig.4 Absorbed dose effect on the grafting yield of HDPE membranes grafted in 20% GMA methanol solution at 50°C

2.5 HDPE-g-GMA 接枝膜的 DSC 分析

辐射接枝对 HDPE 结晶行为的影响可用 DSC 检测。图 5 为 HDPE 系列试样的 DSC 谱图,在 N_2

气氛下以 10K/min 的速率升温,扫描范围 50—200°C。

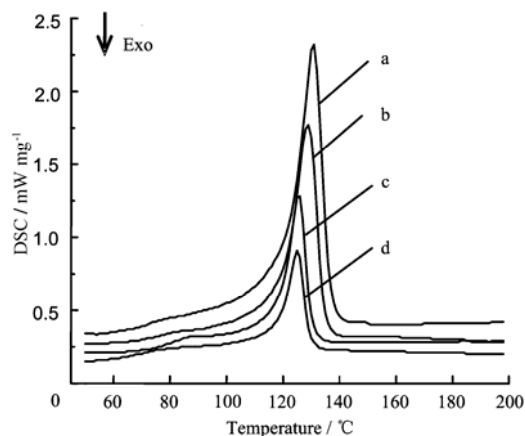


Fig.5 DSC curve of virgin HDPE and HDPE-g-GMA with different grafting yields
a.virgin HDPE, b.38.6%, c.149.5%, d.224%

接枝链的引入使接枝膜的熔融焓减少(见表 1),接枝链对晶区的“稀释作用”以及 HDPE 组分的固有结晶区的破坏,能影响接枝膜的熔融焓^[9]。为表征 HDPE 接枝后 HDPE 组分结晶度的变化,通过修正 $\Delta H_{f(mem)}$ 可求得 $\Delta H_{f(HDPE)}$, 计算公式为 $\Delta H_{f(HDPE)} = \Delta H_{f(mem)} / (1-\alpha)$, 接枝膜的结晶度可下式计算: 结晶度 (%) = $\Delta H_{f(mem)} / \Delta H_{f(cys)}$ 。其中 $\Delta H_{f(HDPE)}$ 为接枝膜中 HDPE 组分的熔融焓, α 为接枝物在所制备的接枝膜中的质量分数, $\Delta H_{f(cys)}$ 为 100% 结晶度 HDPE 的熔融焓, 约为 294.3J/g。

Table 1 DSC data of grafted HDPE membranes with different grafting yield

Samples	$G / \%$	$T_m / ^\circ C$	$\Delta H_{f(mem)} / J g^{-1}$	$\Delta H_{f(HDPE)} / J g^{-1}$
a	0	130.8	174.2	174.2
b	38.6	128.7	103.6	143.6
c	149.5	125.8	51.7	128.9
d	224	124.3	37.6	121.8

图 5 和表 1 均表明,随接枝率增加,接枝膜的熔点 T_m 降低,熔点的降低是由于接枝链破坏了被接枝的 HDPE 晶相完美程度导致结晶度下降。熔融焓 $\Delta H_{f(mem)}$ 下降的趋势很大,这是通过“结晶破坏”及“稀释作用”共同影响的。修正后 HDPE 组分的熔融焓 $\Delta H_{f(HDPE)}$ 起始阶段降低较明显,随着接枝率的增大,降低幅度不大。 $\Delta H_{f(HDPE)}$ 熔融焓减小是因为辐照接枝引入接枝链使得 HDPE 膜固有晶区破坏,结晶破坏引起的熔融焓变化趋势可这样解释:起始阶段接枝反应仅发生在 HDPE 的表面,随着接枝率

的增大,单体逐渐向其内部扩散,最终实现整体接枝。接枝率较低时,少量的 GMA 接枝链在 HDPE 膜中分布不均,在反应介质甲醇溶液中溶胀后必然导致接枝膜膨胀不均,从而使得部分接枝链受其影响而脱离晶区表面,所以接枝膜晶区出现较大形变。接枝率高时,接枝链分布均匀,接枝膜在介质中均匀膨胀,这样导致 HDPE 结晶破坏的几率降低。即随着接枝率的继续增大,熔融焓降低幅度反而很小。Zevin 等^[10]曾报道过 HDPE 氯磺化过程中出现固有晶区的破坏。

2.6 HDPE-g-GMA 接枝膜的 AFM 图像

原子力显微镜可以用来观察物体的表面形貌。图6分别表示用 Tapping 模式 AFM 扫描的未接枝(左)和已接枝(右)的 HDPE 膜,未接枝的 HDPE

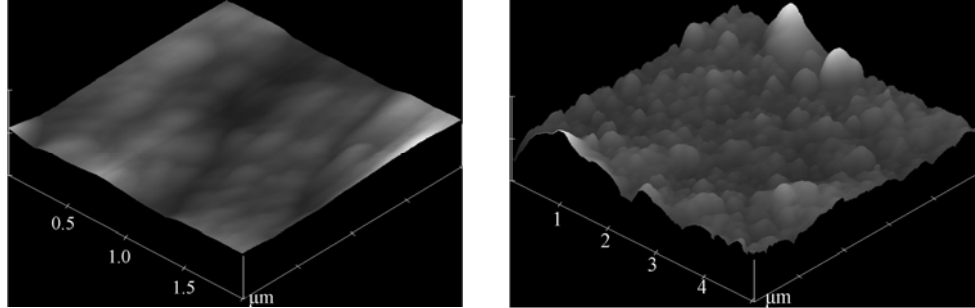


Fig.6 AFM images of virgin HDPE (left) and grafted HDPE (right)

3 结论

(1) 采用电子束引发预辐照接枝方式在 HDPE 膜上接枝 GMA 单体,制备了具有高活性环氧基团的聚合物膜,在 GMA 体积浓度小于 50%时,接枝率随浓度的增大而增大,浓度大于 50%时接枝率反而减小;接枝反应速率随温度升高而加快,接枝率随着反应时间的延长而增加并且辐照剂量越大,接枝率越大,接枝 2h 后基本趋于平稳。

(2) 接枝膜 HDPE 熔融温度 T_m 和 $\Delta H_{f(mem)}$ 以及修正后 HDPE 组分结晶熔融焓 $\Delta H_{f(HDPE)}$ 均随接枝率升高而降低,原因归结于 HDPE 接枝后结晶度降低。

(3) 红外光谱图和 AFM 图像从不同角度说明 HDPE 膜上确实接枝了 GMA 单体。

参考文献

- 1 Chung T C, Lu H L, Li C L. *Polym Int*, 1995, **37**(4): 197-205
- 2 Galimberti M, Giannini U, Albizzati E, *et al.* *J Mol Catal A: Chem*, 1995, **101**(1): 1-10
- 3 KAUR I, MISRA B N, GUPTA A, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1998, **69**(1-3): 599-610
- 4 高茜斐, 赵耀明, 阳范文. *合成材料老化与应用*, 2001, **5**(4): 17-19
GAO Xifei, ZHAO Yaoming, YANG Fanwen. *Synthetic Mater Aging Appl*, 2001, **5**(4): 17-19
- 5 潘泳康, 阮吉敏, 周达飞. *华东理工大学学报*, 1997, **23**(4): 204-209
PAN Yongkang, RUAN Jimin, ZHOU Dafei. *Journal of East China University of Science and Technology*, 1997, **23**(4): 204-209
- 6 Min Kim, Kyoichi Saito, Shintaro Furusaki. *J Chromatogr*, 1991, **585**(1): 45-51
- 7 Seong-Ho Choi, Young CHang Nho. *J Appl Polym Sci*, 1999, **71**(3): 643-650
- 8 Min Kim, Satoshi Kiyohara, Satoshi Konishi, *et al.* *J Membr Sci*, 1996, **117**(1-2): 33-38
- 9 俎建华, 吴明红, 邱士龙, 等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2004, **22**(3): 143-147
ZU Jianhua, WU Minghong, QIU Shilong, *et al.* *J Radiat Res Radiat Process*, 2004, **22**(3): 143-147
- 10 Zevin L, Messalem R. *Polymer*, 1982, **23**(3): 601-607
- 11 Loh F C, Tan K L, Kang E T, *et al.* *Polymer*, 1995, **36**(1): 21-27

膜表面无明显起伏,质地较为均匀,表面较光滑。已接枝的 HDPE 膜表面粗糙度增加,有明显的隆起物,且排列较为整齐,起伏较为均匀。其微观区域形貌的差别可能是接枝反应过程中,自由基聚合程度不同而导致接枝链长短不同所引起的^[11]。

Study on grafting glycidyl methacrylate onto HDPE membranes by pre-irradiation graft copolymerization

TONG Long ZU Jianhua LIU Xinwen SUN Guisheng YU Chunhui

(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT Glycidyl methacrylate (GMA) was grafted onto HDPE membranes by pre-irradiation method with 1.8 MeV E-beams, and a kind of membranes having reactive epoxy groups was successfully synthesized. Effects of monomer concentration, reaction temperature and time and irradiation dose on the grafting yield were studied. Composition, thermo-property and surface morphology of the grafted membranes were studied by FTIR, DSC and Tapping-mode AFM, respectively. The FTIR measurements proved the synthesized copolymer is HDPE-g-GMA. The DSC results indicated the grafted HDPE's melting temperature (T_m) and the heat of fusion ($\Delta H_f(\text{HDPE})$) which was reduced with increasing grafting yield. The AFM images indicated that surface of the HDPE-g-GMA membranes was rougher than the virgin HDPE.

KEYWORDS High density polyethylene membranes, Pre-irradiation graft copolymerization, Glycidyl methacrylate

CLC TQ316.343, O644.2