

辐射交联 F46 基体与苯乙烯-二乙烯基苯的气相接枝共聚

王含英 许志立

(中国科学院上海原子核研究)

摘要 为进一步发展辐射接枝新技术, 不断提高制备离子交换膜的工艺水平, 我们进行了辐射交联 F46 基体的苯乙烯-二乙烯基苯(St + DVB)混合单体的气相接枝共聚研究。F46 基体辐射交联的主要工艺参数为: 剂量: $3 \times 10^6 \sim 7.5 \times 10^6 \text{ rad}$, 温度: $200 \sim 230^\circ\text{C}$, 压力: 4 Pa 及 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 。所得膜的抗拉强度在同一交联温度下与剂量有关, 当剂量 $< 6 \times 10^6 \text{ rad}$ 时, 抗拉强度为 $197 \sim 241 \text{ kg/cm}^2$, 当剂量 $> 6 \times 10^6 \text{ rad}$ 时, 抗拉强度则为 181 kg/cm^2 , 略有下降。实验结果表明: 由于辐射交联使 F46 熔点提高, 在粘流温度后出现了网状结构高分子所特有的高弹区域。上述辐射交联 F46 膜, 经退火后进行第二次辐照, 其剂量低于交联剂量约一个数量级, 然后使苯乙烯-二乙烯基苯混合单体蒸气与该膜接枝共聚。采用气相接枝法不仅提高了接枝膜的质量, 减少了均聚物的生成, 而且大量降低了化学试剂的消耗。

关键词 辐射交联; 气相接枝; F46 膜。

前言

为进一步发展辐射接枝新技术, 不断提高制备 F-46 均相离子交换膜的工艺水平, 本工作进行了辐射交联 F-46 基体同苯乙烯-二乙烯基苯混合单体的气相接枝共聚研究^[1-3,6]。

实验部分

1. 材料及主要试剂

F₄₆ 薄膜厚度为 0.2 mm , 由济南化工厂提供粒料, 上海塑料研究所吹制成各种不同厚度的膜。

苯乙烯 st, 含量 $> 99\%$, 由高桥化工厂供应。

二乙烯基苯(DVB), 含量 $\sim 40\%$, 由高桥化工厂供应。

2. 实验方法

(1) 把一定真空度下封管样品放入加热电炉内, 用 ^{60}Co 源进行辐照, 其剂量为 $3 \times 10^6 \sim 7.5 \times 10^6 \text{ rad}$, 温度范围为 $200 \sim 230^\circ\text{C}$, 为使辐照剂量及加热均匀, 在支架上装有转动装置, 上述方法所得样品一部分按以下步骤进行实验。

(2) 气相辐射接枝 把上述辐射交联的 F46 薄膜进行退火, 然后进行第二次辐照剂量为 $5 \times 10^5 \text{ rad}$, 接着放入气相反应器内, 经真空脱气后在 80°C 下同苯乙烯-二乙烯基苯的混合蒸汽进行接枝共聚反应。

$$\text{接枝率 } g = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\%$$

W_0 为接枝前膜重, W 为接枝后膜重。

结 果 和 讨 论

1. F₄₆ 膜的辐射交联

(1) 压力为 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{Pa}$, 在不同剂量不同温度下所得交联 F₄₆ 薄膜的抗拉强度及相对伸长率列于表 1。

表 1 F₄₆ 膜辐射交联后的机械性能
Table 1 The mechanical properties of radiation crosslinked F₄₆ films

压 力 Pressure (Pa)	温 度 Irradiation temperature (°C)	剂 量 Dose (rad)	抗拉强度 Tensile strength (kg/cm ²)		相对伸长 Elongation (%)	
			横向 horizontal	纵向 vertical	横向 horizontal	纵向 vertical
$10^{-3} \sim 10^{-5}$	230	7.5×10^6	181.3	180.6	255	175
$10^{-3} \sim 10^{-5}$	230	6×10^6	202.4	188	75	223
$10^{-3} \sim 10^{-5}$	230	4.44×10^6	197.75	185.2	343	216
$10^{-3} \sim 10^{-5}$	230	3.55×10^6	229.2	247.2	425	426
$10^{-3} \sim 10^{-5}$	200	3.55×10^6	229.2	196.4	405	282
$10^{-3} \sim 10^{-5}$	200	2.92×10^6	241.2	243.8	435	365

从表 1 可见, 同一温度下, 剂量高者强度低, 剂量低者强度高, 其中横向抗拉强度与纵向抗拉强度数值相近。

(2) 在压力为 4 Pa 条件下不同剂量下的抗拉强度及相对伸长率列于表 2

表 2 F₄₆ 膜辐射交联后的机械性能
Table 2 The mechanical properties of radiation crosslinked F₄₆ films

压 力 Pressure (Pa)	温 度 Irradiation temperature (°C)	剂 量 Dose (rad)	抗拉强度 Tensile strength (kg/cm ²)		相对伸长 Elongation (%)	
			横向 horizontal	纵向 vertical	横向 horizontal	纵向 vertical
4	230	7.5×10^6	191.4	—	200	—
4	230	6.25×10^6	213.8	88	430	275
4	230	4.99×10^6	195.5	—	285	100
4	200	4.99×10^6	182.2	217.7	285	400
4	200	4.14×10^6	198.3	209.5	367.5	281

从表 1 表 2 可见, 在压力为 4 Pa 及 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 、剂量为 $(3 \sim 6) \times 10^6 \text{rad}$ 范围内, 抗拉强度变化不大, 大于 $6 \times 10^6 \text{rad}$ 时抗拉强度略有下降。

(3) 辐射交联 F₄₆ 膜的红外光谱

如图 1 所示, 比较辐射交联的 F₄₆ 膜可见, 交联 F₄₆ 膜在波数为 1890 cm^{-1} 及 1740 cm^{-1} 处发现有新的吸收峰, 1740 cm^{-1} 表征高分子链上有一 $\text{FC}=\text{CF}$ —内双键形成根据报道^[1]可能是交联反应的一种方式。

(4) 辐射交联 F₄₆ 的熔融指数(列于表 3)

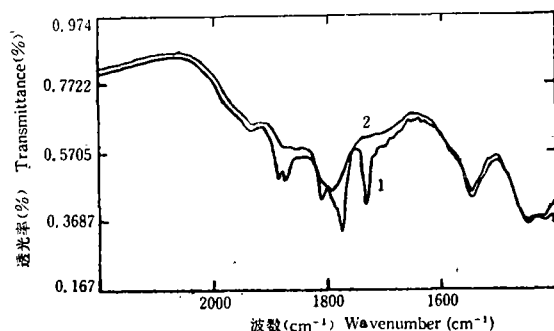


图 1 F46 膜的红外光谱图

1. 经交联的 F46 膜 交联条件: 剂量: 7.5×10^6 rad, 温度: 230°C , 压力: $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa
2. 未经交联的 F46 基膜

Fig. 1 The infraed spectra of F46 F-46 films

1. Crosslinked F-46 film dose 7.5×10^6 rad Temperature; 230°C
2. F-46 film

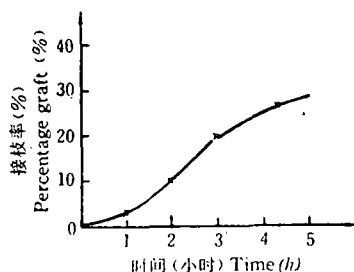


图 2 F46-st 气相接枝时间与接枝率关系

Fig. 2 Relationship between grafting times and F46 gaseous grafting rates

表 3 辐射交联 F-46 的熔融指数值

Table 3 The fuse index numbers of radiation crosslinked F-64 films

温度 Temperature ($^\circ\text{C}$)	剂 量 Dose (rad)	熔融指数 Juse chdex number $10^{-3} \sim 10^{-5}$ (Pa)
230	7.5×10^6	0.013
230	6×10^6	0.1
230	6.23×10^6	
230	4.99×10^6	
230	4.44×10^6	0.12
230	3.55×10^6	0.25
200	4.99×10^6	
200	4.14×10^6	
200	3.55×10^6	0.078
200	2.92×10^6	0.23

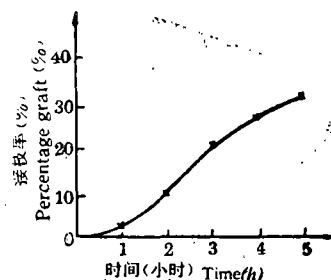


图 3 F46-st 气相接枝时间与接枝率关系

F46 交联剂量: 3.55×10^6 rad; 温度: 230°C , 压力 4 Pa

Fig.3 Relationship between grafting times and crosslinked F46-st gaseous grafting rates
F46 Crosslinking dose: 3.55×10^6 rad; Temperature 230°C ; Pressure: 4 Pa

从表 3 可见,在一定温度下随着剂量的增加,辐射交联程度增加,聚合物平均分子量逐渐增加,直接反映在聚合物分子量熔融粘度不断增加即熔融指数下降。

(5) 温度形变曲线 从 F46 辐射交联前后的温度形变曲线可以看到未经辐射交联的及吸收剂量较低的 F46 膜在高温部分(300°C)只有塑性流动,如图 6 曲线 2, 3, 4 而经辐射时 交联的 F46 其膜粘流温度升高转变区增宽,在粘流温度升高转变区增宽,在粘流温度后出现网状结构高分子所特有的高弹区域如曲线(1)(5)。

2. 辐射气相接枝

(1) 时间对接枝率的影响 由图 3、4、5、6 可见 F46-st, F46-st + 5%DVB, F46-st, F46-st + 5%DVB 的气相接枝整个过程是先缓慢再加速,最后逐渐平缓的过程,在初始接枝阶段,单体只能在 F46 膜的表层产生接枝,接枝速率极低,但当膜表层获得接枝后单体便能溶胀膜表层并使单体扩散深入较里层继续接枝,此时膜的接枝率也增加,随着接枝反应逐渐推进便导致 3 接枝反

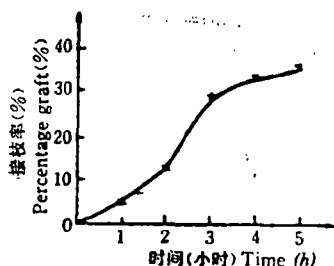


图4 F46-st+5%DVB 气相接枝时间与接枝率的关系

Fig.4 Relationship between grafting times and F46-st 5% DVB gaseous grafting rates

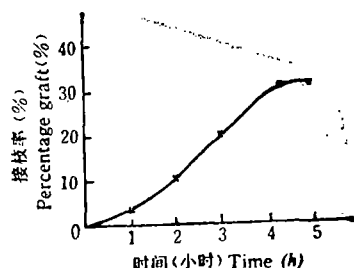


图5 F46-st+5% 气相接枝时间与接枝率的关系

F46 交联剂量: $3.55 \times 10^6 \text{ rad}$, F46 交联温度: 230°C ; 压力: 4 Pa

Fig.5 Relationship between grafting times and Crosslinked F46-st+5% DVB gaseous grafting rates Dose $3.55 \times 10^6 \text{ rad}$; Temperature 230°C ; pressure: 4 Pa

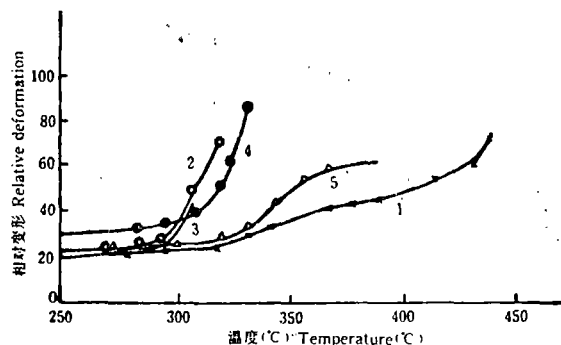


图6 F46 的温度形变曲线

1. F46 交联膜, 交联条件: 剂量 $7.5 \times 10^6 \text{ rad}$, 温度 230°C 压力 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 2. F46 基膜; 3. F46-st; 4. F46-st+5%DVB; 5. F46-st+5%DVB, 交联条件: 剂量 $3.55 \times 10^6 \text{ rad}$, 温度 230°C , 压力 4 Pa

Fig.6 The curves of change of F-46 film shapes at different temperatures.

1. F-46 crosslinked, Dose: $7.5 \times 10^6 \text{ rad}$, temperature: 230°C pressure: $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 2. F46; 3. F46-st 4. F46-st+5%DVB; 5. F46-st+5%DVB. Crosslinking dose $3.55 \times 10^6 \text{ rad}$; Temperature: 230°C ; Pressure: 4 Pa

-st+5%DVB 体系磺酸型离子交换膜性能(见表4)

表4 F46_x-st+5%DVB 体系磺酸型离子交换膜性能

Table 4 Properties of ion exchange membranes of sulfonic type in the system of crosslinked F46_x-st+5%DVB

名称 No.	接枝率 Grafting Percentage (%)	交换容量 Ion exchange capacity (meg/g)	电导率 Conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	选择透过率 Selective Permeability (%)
F46-st+5%DVB	40.5	1.86	7.8×10^{-3}	97
F46 _x -st+5%DVB	34.6	1.37	6.3×10^{-3}	97

应的加快, 直至接枝反应推进到膜的整体而趋平缓, 这和 F46-st, F46-st+5%DVB 的液相接枝转化曲线具有同样的规律性^[4]。为使 F46 薄膜自始至终在气相中接枝反应, 我们必须防止 F46 表面凝液的产生, 我们可以把 F46 膜与单体同时放在接枝反应器内, 让 F46 薄膜预先受热, 这样 F46 薄膜表面就没有凝液产生了。(2) F46-st+5%DVB, F46_x-st+5%DVB, 离子交换膜的温度形成曲线, 从图6曲线4可见, 未辐射交联 F46-st, F46-st+5%DVB 离子交换膜在高温部分只有塑性流动, 而经辐射交联的 F46_x-st+5%DVB 离子交换膜在粘流温度升高转变区增宽, 在粘流温度后出现网状结构高分子所特有的高弹区域如图6曲线5(3)F46_x

结 论

(1) 研究了辐射交联 F46 基体的辐射气相接枝过程它是一个由表及里, 逐层推进的接枝过程, 并由此获得了较佳气相接枝工艺条件。(2) 用气相接枝技术制得了电性能良好的磺酸型交联型阳离子交换膜。(3) 试验表明: 气相接枝法能提高膜的质量, 减少均聚物生成大量降低化学试剂消耗。

本所宋建详同志, 张琪同志分别为此项工作帮助测定了温度形变曲线, 红外光谱图。合成橡胶研究所孙秀英同志帮助测定了熔融指数, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 孙家珍等, 中国科学院长春应用化学研究所, 含氟聚合物辐射交联研究的鉴定会报告, 1979。
- [2] 许志立, 中国科学院上海原子核研究所, 科技动态简报 2, 1980。
- [3] 钱军, 许志立, 核技术, 4, 39~43 (1983)。
- [4] 许志立等, 上海核技术年会资料汇编, 1979。
- [5] Б. Л. цетлин И ДР Радиационная Химия Полимеров С. 131 (1966)。
- [6] А. В. Власов и ДР Радиационная Химия Полимеров С. 139 (1966)。

(1986年9月19日收到)

RADIATION INDUCED GRAFTING OF STYRENE DIVINYLBENZENE ONTO RADIATION CROSSLINKED F 46 FILMS

Wang Haning Xu Zhili

(Institute of Nuclear Research, Academia Sinica P. O. Box, 8204, Shanghai, China.)

ABSTRACT Radiation induced grafting of styrene/divinylbenzene onto radiation crosslinked F 46 films in the gaseous phase was carried out to develop the radiation induced grafting technique and improve the quality of obtained F 46 ion exchange membranes. The radiation crosslinking process was conducted under following conditions: Dose 3×10^6 rad to 7.5×10^6 rad; temperature, $200 \sim 230^\circ\text{C}$; and the pressure 4 pa. and $10^{-3} \sim 10^{-5}$ pa. Thus obtained crosslinked F 46 films have a tensile strength of $180 \sim 240 \text{ kg/cm}^2$. After annealing the radiation crosslinked F 46 films were irradiated again with dose about an order of magnitude less than, that for crosslinking Results indicated that the crosslinked F 46 films brought about the increase of melting point, and after which a high elastic region was observed. Furthermore, grafting in gaseous phase caused less homopolymer in the system, and the quality of obtained F 46 ion exchange membranes might be improved. At the same time, the consumption of monomer was much decreased.

KEY WORDS. Radiation crosslinking; Grafting in the gaseous phase; F 46 ion exchange membranes.