

PE-AA 辐射接枝共聚合的反应历程研究

蒋歧康

孙宏斌

(中国纺织大学, 上海 200051)

(上海高分子功能材料研究所, 上海 200090)

张志平

(华东理工大学, 上海 200237)

摘要 研究了聚乙烯(PE)与丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)的接枝共聚反应, 探讨了接枝反应过程及特征; 单体首先在 PE 表面接枝, 然后进入内部进行本体接枝。研究表明, 表面接枝为动力学控制, 本体接枝系扩散控制, 单体在膜内的扩散与单体极性、聚合物的结晶度等有关。

关键词 聚乙烯, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 辐照, 表面接枝, 本体接枝, 扩散

共辐照法辐射接枝制备的 PE-AA 膜, 具有优异的电性能和耐热、耐氧化、耐腐蚀性能。用 PE-AA 接枝膜作为碱性电池隔膜材料^[1], 更显示出它的优越性; 因此在电子、医学工业中应用很广泛。对 PE-AA 接枝反应体系的研究早已开始, 尤其对于反应条件的探索较多^[2-4], 而对于它的反应历程研究文献报道很少。本文对 PE-AA 接枝反应过程的特征, 包括膜表面接枝和本体接枝反应以及影响接枝反应的因素等进行了探讨。

1 实验方法

1.1 原料

化学纯的丙烯酸和甲基丙烯酸, 使用前经过减压蒸馏纯化精制处理; 分析纯的硫酸亚铁铵阻聚剂直接使用; 高密度和低密度聚乙烯膜经丙酮处理; 去离子水。

1.2 处理

经过丙酮处理的 PE 膜称重(w_0)后放入容器中, 加入丙烯酸或甲基丙烯酸的水溶液中, 于 ^{60}Co 辐射源中辐照一定剂量后取出接枝膜, 在沸水中浸泡并反复冲洗, 除去膜表面的均聚物, 真空干燥至恒重(w)后计算接枝率。

$$G = \frac{w - w_0}{w_0} \times 100\%$$

式中 G 为百分接枝率, w_0 为接枝前膜重, w 为接枝后膜重。

1.3 扫描电镜(SEM)样品制备及测试

PE-AA 接枝膜放在试样架上, 经高真空蒸发镀金后测试, 仪器为日本 JEM-200 CX 型电子显微镜, 在扫描系统中观察样品形态并拍照, 工作电压 10 kV。

1.4 红外光谱(IR)仪测试 PE-AA 膜样品在 Nicolet 205 X 型富里哀红外光谱仪上测试, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

2 结果

为了研究 PE-AA 共聚反应体系的反应历程和机理, 设计了下列实验研究影响 PE-AA 共聚

收稿日期: 初稿 1994-11-15, 修改稿 1995-03-02

反应的因素：(1) 各种不同剂量率条件下，时间和接枝率的关系；(2) 不同剂量率下，剂量对接枝率的影响；(3) 同一剂量条件下，不同单体对接枝率的影响；(4) 同一剂量下，不同单体组成对接枝率的影响；(5) 同一剂量下，PE 膜的结晶度对接枝率的影响。所有共聚接枝过程中，阻聚剂 $[\text{Fe}^{2+}] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ，单体含量 $[\text{M}] = 30\% (\text{wt})$ 。

结果分别见图 1~5；同时，还应用 SEM 和 IR 技术对接枝膜表面和内部进行了观察和分析，结果分别见图 6~7。

3 讨 论

3.1 表面接枝

辐射接枝共聚反应，首先在 PE 膜表面开始。由图 1 可见，在反应初期，无论在何种剂量率条件下，PE 膜的接枝率随时间变化都十分迅速，并随时间增加而渐趋平缓。表明反应初期，共聚接枝反应速率较大。且接枝率仅与辐照剂量有关，与剂量率无关。从图 2 中还可以看出，在共聚接枝初期，尽管不同剂量率下，达到相同剂量所需时间不同，但 PE 膜的接枝率却基本相同（接枝率小于 40% 时）。可见反应初期，接枝率与共聚反应时间无关。由图 3 和图 4 不同单体及不同单体组成对共聚接枝率关系中，虽然在接枝率较高情况下，不同单体或不同单体组成影响明显，但在反应初期的接枝率均只与剂量有关，与单体种类（丙烯酸或甲基丙烯酸）及组成无关。表明 PE-AA 体系的接枝反应速率仅仅取决于体系的活性中心有效数目，而与活性中心产生的快慢和单体本身的活性无关，只要被单体溶液包围着的活性中心均能发生有效碰撞而进行接枝反应。反应特征为动力学控制，此时的反应为表面接枝共聚反应，即表面接枝。但膜的结晶度不同时反应速率却有着很大的影响。图 5 为不同结晶度的两种 PE 膜的共聚接枝反应结果。反应初期，无论是低结晶度膜或高结晶度膜，两曲线斜率都比较大，但低结晶度膜（结晶度为 45%）的接枝速率大大高于高结晶度膜（结晶度为 78%）；反应随着辐照剂量增加（即时间增加），两曲线的斜

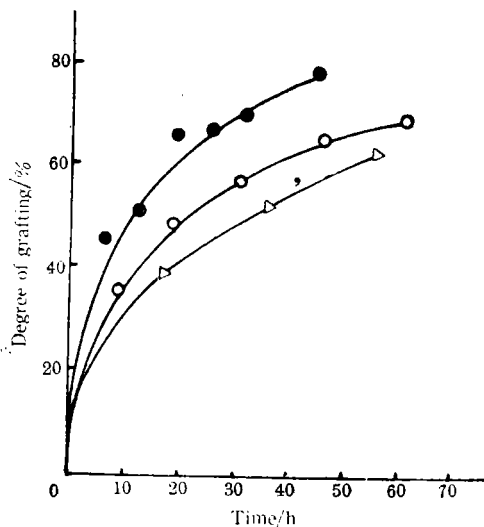


Fig 1. Percentage graft as a function of time at various dose rate
($\triangle$) $5 \times 10^{-2} \text{ Gy/s}$
($\circ$) $9 \times 10^{-2} \text{ Gy/s}$
($\bullet$) $22 \times 10^{-2} \text{ Gy/s}$

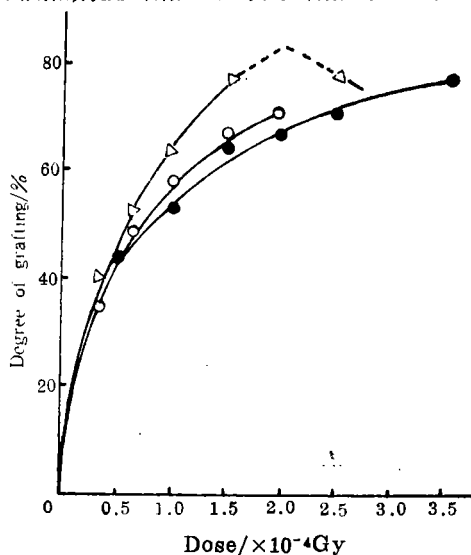


Fig 2. Percentage graft as a function of dose at various dose rate
($\triangle$) $5 \times 10^{-2} \text{ Gy/s}$
($\circ$) $9 \times 10^{-2} \text{ Gy/s}$
($\bullet$) $22 \times 10^{-2} \text{ Gy/s}$

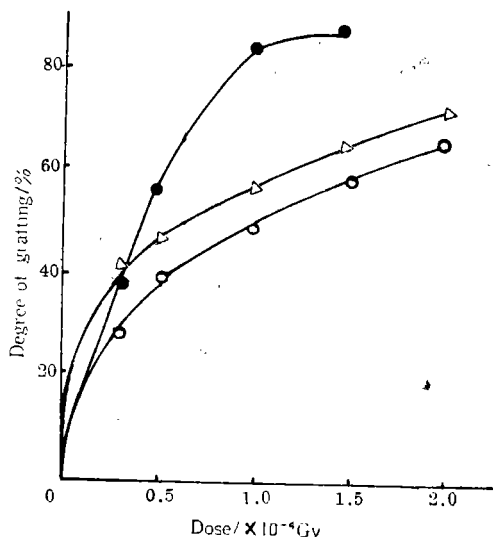


Fig 3. Penetration of graft into films for various monomer

- (○) HDPE, [AA] = 30%
- (△) LDPE, [AA] = 30%
- (●) HDPE, [M] = 30%

MAA: AA = 3:7

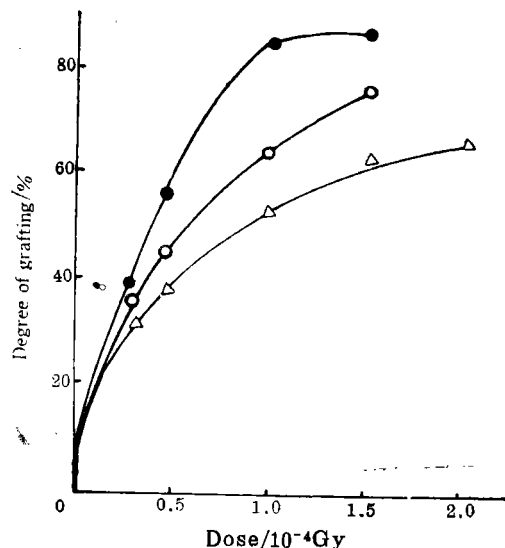


Fig 4. Penetration of graft into films as function of monomer composition

- (●) MAA:AA = 3:7
- (○) MAA:AA = 2:8
- (△) MAA:AA = 1:10

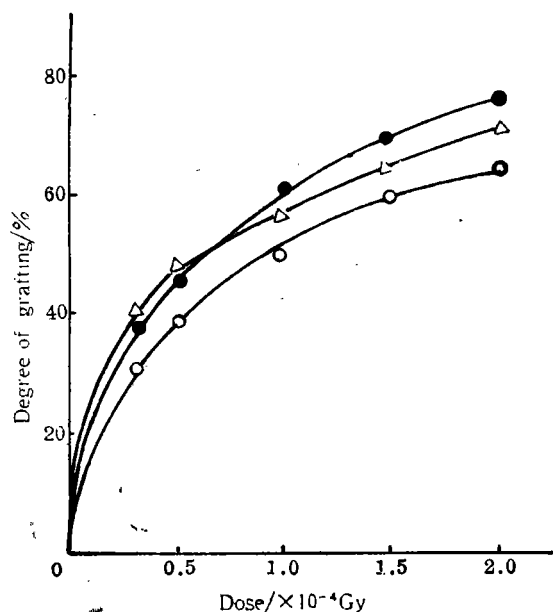


Fig 5. Degree of grafting-dose curves for low and high crystallinity of PE films

[AA] = 30% (wt)

[Fe²⁺] = 7.5×10^{-3} mol/L

Dr = $0.19 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$

(●) Thick film (50 μm, 45%)

(△) Thin film (15 μm, 45%)

(○) high crystallinity (78%)

率变小而接近相等,表明两膜接枝速度渐趋相同(见图3)。结晶度低,无定形区含量高,接枝速率快,说明共聚反应主要发生在无定形区。晶区中分子链排列紧密有序,孔隙率低,分子间相互作用强,进入的单体及产生的活性点均很少,难以接枝共聚;但产生于晶区缺陷的自由基比较稳定,经过迁移作用,运动到晶区与无定形区的界面,在结晶层表面引发单体共聚。在无定形区产生的自由基,由于链段运动,复合速率高,因而随着反应的进行,低结晶度和高结晶度膜的接枝速率趋于一致,见图5。表面接枝时,PE膜表面与单体溶液完全接触,单体浓度较高,共聚速度大;同时,也使单体均聚倾向增大,膜表面的PAA接枝链比较长,PAA的分子量大。Lawlee^[5]等认为PAA的分子量接近 2.4×10^3 ,不溶于水,而且膜表面被PAA所覆盖。图6为PE膜接枝前后的SEM照片。由图6可见,膜表面完全被PAA覆盖后,表面变得极为粗糙(b);膜接枝率增加,膜表面的粗糙程度增大(c、d),说明膜表接枝上的PAA链段较长,而且随着反

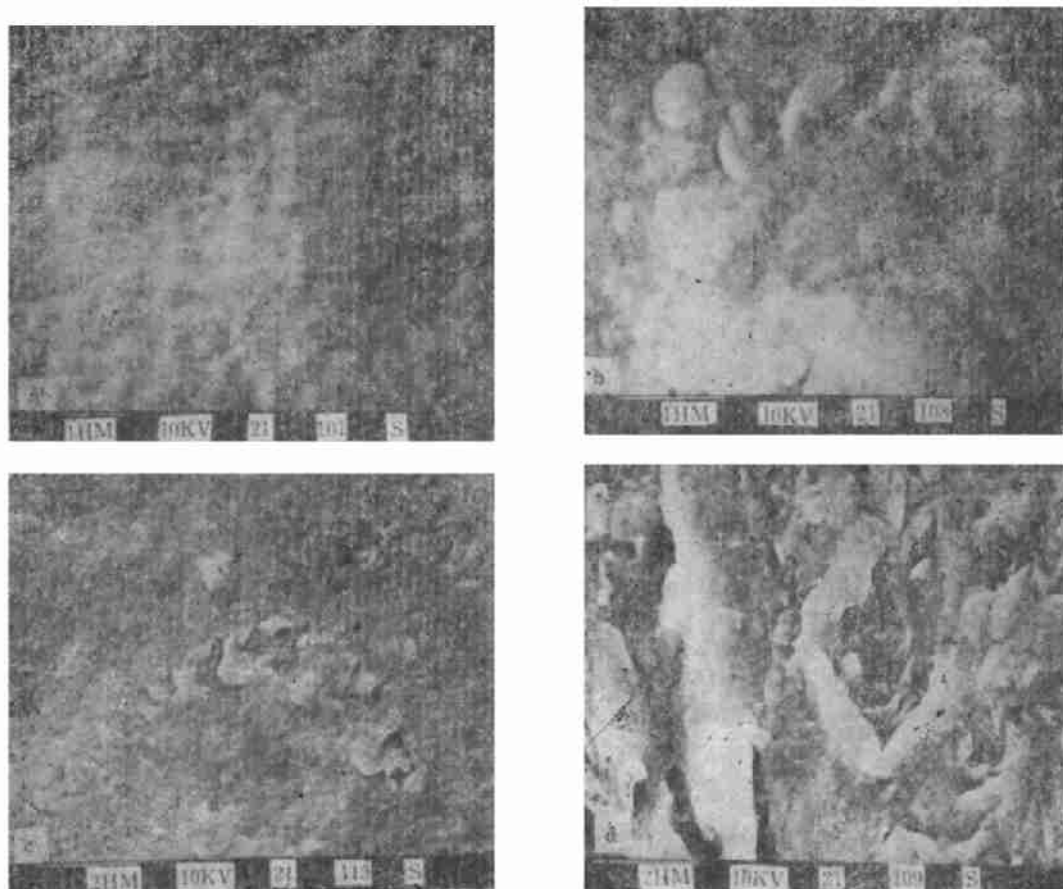


Fig 6. SEM films of both PE and grafted PE films
The degree of grafting, (a)0 (b)92% (c)47% (d)92%

应的进行,进入膜的单体,部分消耗在已接枝的表面层,表面接枝链在不断地增长。

8.2 本体接枝

PE膜表面接枝后,单体通过已接枝层进入膜内,进行本体接枝。有关本体接枝的机理,目前存在着争议。有些文献提出,反应为扩散控制,单体AA进入到PE内部的量仅与时间有关^[5],而另一些研究者^[6]指出,AA通过接枝层的扩散不是控制步骤,单体先在膜中扩散,才能发生聚合,PE膜中接枝层增加的速度,比接枝链浓度增加的速度要小1.5倍。

从图1和图2可以看出,在本体接枝阶段,辐照时间和剂量对共聚反应均有影响,同一剂量下剂量率高,扩散时间短,进入膜的单体少,接枝率低。而在一定时间内,剂量率高,剂量大,产生的活性中心多,反应速率高,单体消耗快,促使单体尽快扩散到膜内。可见反应活性点的数量和单体扩散速率对共聚反应同时起作用,而且在一定时间内,活性点的增加,能够促进单体扩散速率的增加。因此,反应速率取决于膜内单体消耗速度和扩散速率这一动态过程,当两者相等时,即达到平衡时,共聚速率只与时间有关。

由此可见,在本体接枝阶段,单体在PE膜内的扩散对反应起着重要作用。单体的扩散速率主要与单体的结构有关。对于PE-AA体系,AA溶于水,羧酸单体间易形成氢键,通常以二聚体形式存在,并且以二聚体形式进入PE膜,因为二聚体的AA极性降低,有利于向非极性

的 PE 膜中扩散; 而且非极性的 PE 膜结构, 也使 AA 主要以较稳定的二聚体形式存在于膜中, 这可从 PE 膜接枝后的 IR 光谱图(见图 7)中得到证实; 在 $-OH$ 伸缩振动区, 出现了两个峰位, 在 $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 处, 为游离态的羟基伸缩振动谱带; 在 $\sim 3090\text{ cm}^{-1}$ 和 920 cm^{-1} 处则为羧酸二聚体的谱带。因此 PAA 在 PE 膜中, 同时存在着游离态和二聚体, 表明 AA 以极性较小的二聚体进入 PE 膜内。

单体浓度相同但组成不同, 对本体接枝反应有很大的影响(见图 3~4)。接枝率大于 10%

时, 即反应由表面接枝转为本体接枝后, α -甲基丙烯酸(MAA)的存在, 加快了反应进程, 可见 MAA 在膜中的扩散速率比 AA 大。这是因为 MAA 在结构上较 AA 多一甲基支链, 极性大为降低, 更容易向 PE 膜内扩散, 膜内 MAA 浓度高, 反应速度快; 而且随着 MAA 含量增加, 接枝反应速率加快, 说明单体的极性大小, 决定了单体在膜中的扩散速度。

由图 3 和图 5 可见, 单体在膜中扩散还与 PE 膜的结晶度大小有关, 尤其在本体接枝反应初期, 结晶度影响明显, 随着反应进行, 结晶迅速破坏, 结晶度差异缩小, 反应速率趋于相等。

4 结 论

辐射引发 PE 接枝 AA 或 MAA, 首先在 PE 膜表面发生共聚, 即表面接枝; 然后进入 PE 膜内进行本体接枝。表面接枝为动力学控制, 反应速率与 PE 膜的无定形区含量有关; 本体接枝系扩散控制, 单体扩散速度与单体极性 & 聚合物结晶度有关。

参 考 文 献

- 1 Garnett J L. Radiat. Phys. Chem., 1979, 14: 79
- 2 Abmed, Dessouki M. Setc. Phys. Chem., 1987, 29: 111
- 3 Ishigaki I, Sugo T, Takayama T, Machi S, Okamoto J, Okada T. Radiat. Phys. Chem., 1981, 18: 899
- 4 Kaji K, Okada T, Sakurada I. Radiat. Phys. Chem., 1981, 18: 503
- 5 Lawlee J P. Radiat. Phys. Chem., 1980, 15: 595
- 6 Dorova L P S, Aliev A D, Zlobin V B, Aliev R E, Chalykh A E, Kabanov V Y. Radiat. Phys. Chem., 1986, 28: 407
- 7 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, 1962, 616

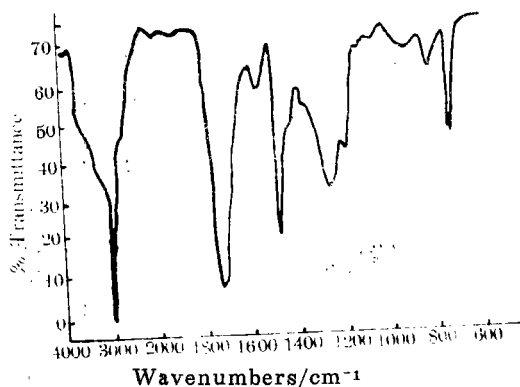


Fig 7. IR spectra of grafted PE films

SOME INVESTIGATIONS ON THE NATURE OF REACTION PROCEEDING OF RADIATION INDUCED GRAFTING IN THE POLYETHYLENE—ACRYLIC ACID SYSTEM

Jiang Qikang

(China Textile University, Shanghai 200051)

Sun Hongbin

(Shanghai Functional Polymeric Material Research Institute, Shanghai 200090)

Zhang Zhiping

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

ABSTRACT Direct radiation grafting of acrylic acid (AA) and methacrylic acid (MAA) onto polyethylene (PE) films were studied. The investigation of the nature and characters of grafting proceeding were performed. The penetration of grafting onto the thin PE film was studied and the mechanism discussed. This involves an initial stage whereby the grafted surface layer deforms the PE allowing further monomer to penetrate. It was shown that the surface grafting was dynamic controlled and the penetration of monomer depended on the polarity of monomer.

KEYWORDS Polyethylene, Acrylic acid, Methacrylic acid, Radiation, Surface grafting, Penetration grafting, Diffusion

(上接第 169 页 Continued from p 169)

PRELIMINARY STUDIES ON THE BIOLOGICAL EFFECTS OF WHEAT SEEDS IMPLANTED AND PENETRATED BY NITROGEN ION BEAMS

Li Wenjian Wei Zengquan Xie Hongmei Li Qiang Han Guangwu

Dang Bingrong Zhou Guangming

(The Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Yang Hanmin Wang Lihong Gao Qingxiang

(Department of Biology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

ABSTRACT The biological effects of wheat seeds irradiated by 47.9 MeV/u and 20.4 MeV/u $^{14}\text{N}^{+7}$ ion beams were studied respectively. The results showed: (1) The heavy ions of both penetration and implantation can all significantly inhibit growing power of wheat seeds. The greater dose is, the greater growing power is inhibited, and implantation influence on growing power is stronger than penetration. (2) In root tip cells of irradiated seeds, a great variety of chromosomal aberrations were observed, the aberration frequencies were several hundred times higher than that of the corresponding controls and the implantation surpasses the penetration. (3) The seeds treated by implantation and penetration have same evident effect of mutation and can induce DNA damage and repair.

KEYWORDS Nitrogen ion beam, Penetration, Implantation, Growing power, Damage and repair, DNA, Chromosomal aberration