

甲基丙烯酸甲酯在聚偏氟乙烯膜上的辐照接枝

魏建功 李志明 王新灵*

(上海交通大学化学化工学院高分子系 上海 200240)

摘 要 采用电子加速器(EB)预辐照接枝的方法,在聚偏氟乙烯(PVDF)膜上接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA),制备了PVDF-g-PMMA膜。研究了辐照剂量、单体浓度、反应温度、反应时间以及溶剂等因素对接枝率的影响规律。结果表明,接枝率随辐照剂量的增大而增加;反应初期接枝率随着单体质量分数的增大迅速增加,当单体质量分数达40%时,增加缓慢;单体质量分数达70%时,接枝率最高;从40℃开始接枝率缓慢上升,至60℃时陡增,之后接枝率基本不变;醇类是接枝反应很好的溶剂。用FT-IR、DSC分析了接枝物的组成及热性能。接枝膜成分为PVDF-g-PMMA共聚物,接枝膜在117℃处出现 T_g 峰,随着接枝率的增加该峰越来越明显,说明发生了接枝反应。随着接枝率的增加,熔融峰左移并最终消失,说明PMMA的接枝破坏了原PVDF膜的结晶性。吸液率随着浸泡时间的增加而增大,PVDF接枝膜达到的最大吸液率为290%,所需要的时间比原PVDF膜长。接枝率为50%的PVDF膜的离子电导率为 6.0×10^{-3} S/cm,吸液率达290%,MMA的接枝改善了PVDF电解质膜的电化学性能。

关键词 聚偏氟乙烯,甲基丙烯酸甲酯,预辐照接枝

中图分类号:O644.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)10-1197-04

聚偏氟乙烯(PVDF)分子链上含有 $-\text{CF}_2-$,介电常数较高,有利于锂盐的解离,具有力学性能好、电化学性能稳定、对电极的稳定性好等优点,因此是制备聚合物电解质较理想的聚合物基质^[1]。但是PVDF也有结晶度高、吸液量低的缺点。甲基丙烯酸甲酯(MMA)中有一羰基侧基,和碳酸酯类增塑剂中的氧原子有很强的相互作用,因此以PMMA为基的固体电解质对电解液的亲和力远远大于以PVDF为基的固体电解质,从而吸液和保液能力远远胜于以PVDF为基的固体电解质^[2]。但PMMA的力学性能差,因此经常用二者的共混物作为电解质膜。杨书廷等^[3]在以PVDF为基的聚合物固体电解质中掺入少量的PMMA,有效地解决了PVDF为基的凝胶电解质柔韧性差、电解质易挥发等问题,但仍不能将二者的优点完美的结合起来。高聚物的电子束(EB)预辐照接枝技术是指先将聚合物在无氧或空气条件下辐照,获得陷落自由基或过氧化物,然后再引发高分子主干聚合物与单体在侧链上发生聚合反应生成接枝共聚物的过程^[4,5],不仅具有普通辐照化学的一般特点,即纯洁性、准确性、工艺简单、节省能源等,而且还具有吸收剂量率大、辐照过程易于控制等优点,是高分子材料改性的一种重要方法^[6-8]。Clochard等^[9]采用电子束预辐照方法将丙烯酸接枝到PVDF膜上。Gao等^[10]用同样方法将MMA接枝到聚乙烯(PE)膜上,大大改善了PE电解质膜的离子电导率、吸液量等电化学性能。有关MMA在PVDF膜上的辐照接枝反应目前尚未见报道。本文采用电子束预辐照接枝法,在溶液体系中将MMA接枝到PVDF膜上,将二者优点完美结合起来,获得了吸液量高的PVDF电解质膜,有着广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

无水乙醇、三氯甲烷(CHCl_3)均为分析纯试剂;甲基丙烯酸甲酯($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$),蒸馏提纯备用。

Paragon 1000型傅立叶变换红外光谱仪(美国,Perkin-Elmer公司),样品先溶解在DMF中,配成质量分数为5%的溶液,用毛细管在KBr片上点样,100℃真空干燥24h;Pyris 1型示差扫描量热仪(美国,Perkin-Elmer公司), N_2 气气氛,温度范围为-50~250℃,升温速率为20℃/min;ELV-8型电子加速

器(俄罗斯 Budker 核物理所); Hp 4192ALF Impedance Analyzer 型阻抗谱测定仪(美国, Hewlett-Packard 公司), 样品直径 1.3 cm, 组装成 Cu|聚合物固体电解质|Cu 电池, 测定频率范围 5 Hz ~ 13 MHz, 电压 1 V, 温度为 25 °C, 测定阻抗谱。

1.2 PVDF 膜的制备、预辐照接枝反应和 PVDF 接枝膜吸液率的测定

用倒相法制备 PVDF 膜, 以 DMF 为溶剂, 甘油为致孔剂, 二者的混合溶液作 PVDF 颗粒的溶剂, 在 45 °C 下恒温搅拌 4 h, 得到澄清粘稠的溶胶, 在光洁的玻璃板上刮涂, 涂布的薄膜在 50 °C 干燥 2 h 后取下, 80 °C 干燥 24 h 备用。

电子束能量 1.5 MeV, 流强 1.0 mA, 在空气条件下将 PVDF 膜辐照至实验设定剂量。取一定量的预辐照 PVDF 膜浸入以无水乙醇为溶剂的不同浓度的 MMA 溶液中, 在 N₂ 气保护下进行反应。接枝后的 PVDF 膜置于三氯甲烷中抽提 8 h 除去均聚物, 60 °C 真空干燥 4 h, 接枝率(DOG)/% 公式为^[11]: $(m_g - m_a)/m_a \times 100\%$ 。m_a、m_g 分别为接枝前后 PVDF 膜的质量(g)。

将 PVDF 接枝膜干燥后, 浸泡于电解液中, 由薄膜浸泡前后的质量计算得到吸液率(%)^[12]: $(m - m_0)/m_0 \times 100\%$ 。m₀、m 分别为薄膜浸泡前后的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 接枝条件对接枝率的影响

由图 1 可知, 不同辐照剂量的 PVDF 膜的接枝率均随时间的延长而增加, 60 min 前接枝率增加迅速, 之后减缓, 这是活性点减少的缘故。在相同时间下接枝率随辐照剂量的增大而增加, 这是由于高辐照剂量的 PVDF 膜上产生的活性点更多。

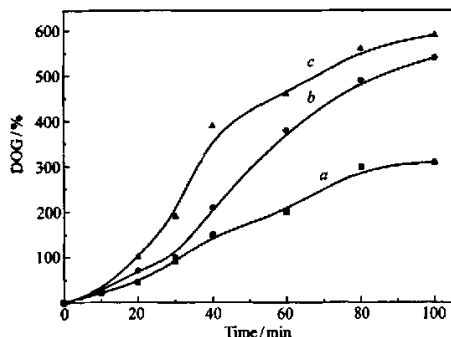


图 1 接枝率随时间的变化曲线

Fig. 1 Variation of the degree of graft with reaction time

$\omega(\text{monomer}) = 10\%$; $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$;

Pre-irradiation dose/kGy; a. 50; b. 100; c. 150

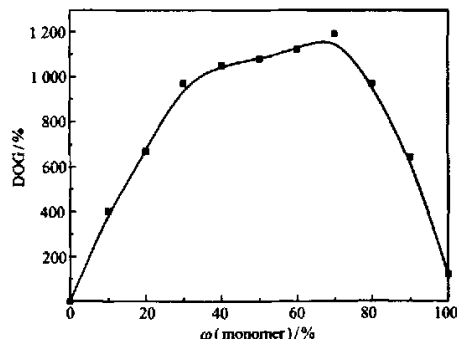


图 2 接枝率随单体质量分数的变化曲线

Fig. 2 Variation of the saturation degree of graft with mass fraction of monomer

Pre-irradiation dose; 100 kGy; $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time; 60 min

由图 2 可知, 反应初期接枝率随着单体质量分数的增大迅速增加, 当单体质量分数达 40% 时, 增加缓慢, 单体质量分数达 70% 时, 接枝率最高。这是因为随着单体质量分数的增加, 参与反应的有效单体数增加, 因此接枝率迅速增加; 当单体质量分数达 40% 时, 单体的自聚反应几率增加, 生成的均聚物不溶于乙醇, 所以还不影响单体的扩散, 但部分均聚物覆盖在 PVDF 膜表面, 从而使反应减缓; 当单体质量分数达 70% 时, 大量的均聚物使体系粘度增大, 降低了单体的扩散速率, 自聚反应又减少了能进行扩散的单体数量, 使得扩散到 PVDF 膜的单体数量减少; 同时大量均聚物将 PVDF 膜的活性点覆盖, 阻止了反应的进行, 从而使接枝率迅速下降。

由图 3 可知, 从 40 °C 开始接枝率缓慢上升, 至 60 °C 时陡增, 之后接枝率基本不变。PVDF 膜的辐照是在空气中进行的, 因此在辐照后的 PVDF 膜上有少量过氧化物和氢过氧化物^[9]。40 °C 以前氢过氧化物、过氧化物不会分解产生活性点; 40 °C 以后由于活性点数量尚较少, 因此接枝率增加缓慢; 而温度达至 60 °C 时, PVDF 膜上的过氧化物开始分解, 活性点数目陡增导致接枝率陡增。接枝率为 50%、150%

的样品有与图 2 和图 3 相同的规律。

在单体质量分数为 10%, 预辐照剂量 100 kGy, 反应时间 60 min 的条件下, 乙醇作溶剂的接枝率为 380%, 异丙醇作溶剂的接枝率为 152%, 而二甲苯和丙酮作溶剂的接枝率均为 0, 这说明醇类是接枝反应很好的溶剂。

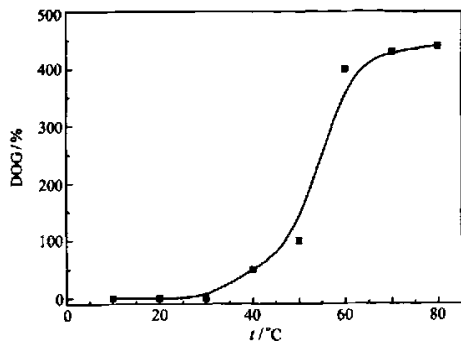


图 3 接枝率随温度变化曲线

Fig. 3 Variation of the degree of graft with temperature

$\omega(\text{monomer}) = 10\%$; Pre-irradiation dose; 100 kGy;
reaction time; 60 min

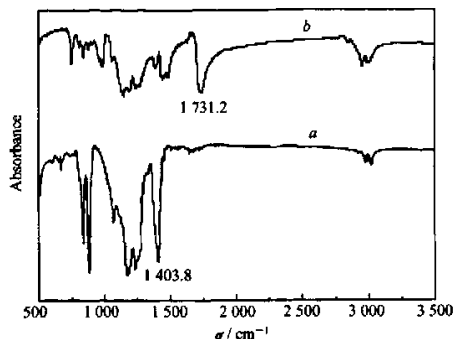


图 4 PVDF 原膜(a)与 PMMA 接枝后的 PVDF 膜(b)红外光谱(接枝率为 300%)

Fig. 4 FTIR spectra of (a) original PVDF and (b) PVDF-g-PMMA (DOG = 300%)

2.2 接枝产物的红外谱图分析

图 4 为接枝率为 300% 的接枝膜(b)与接枝前的膜(a)的 FT-IR 图。图中可见, 在图 4 谱线 b 中 1731.2 cm^{-1} 处出现较大的吸收峰, 这是 PMMA 中 C=O 的特征峰。在图 4 谱线 a 中 1403.8 cm^{-1} 处的吸收峰为 PVDF 中 C—F 的特征峰, 而在图 4 谱线 b 中该处的吸收峰较小。

2.3 DSC 分析

由图 5 可知, 接枝后的 PVDF 膜在 117°C 处出现了 T_g 峰, 与 PMMA 的 T_g 峰的位置重合, 说明 PMMA 已经接枝到 PVDF 膜上。并且随着接枝率的增加该峰越来越明显。随着接枝率的增加, 熔融峰左移并最终消失, 176°C 处的结晶峰随着接枝率的增加逐渐消失, 但位置没有发生改变, 这说明 PMMA 的接枝破坏了原 PVDF 膜的结晶性。

2.4 离子导电性能及吸液率分析

室温下接枝率为 0、50% 和 100% 的 PVDF 膜的离子电导率分别为: 4.3×10^{-3} 、 6.0×10^{-3} 和 $3.4 \times$

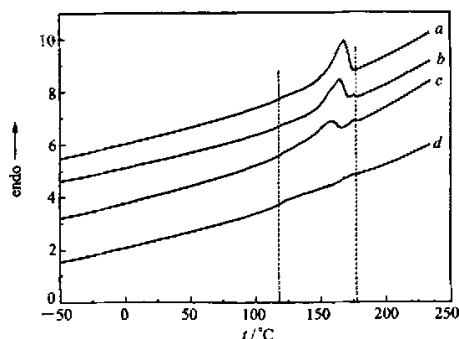


图 5 不同接枝率的 PVDF 接枝膜的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC thermograms of PVDF-g-PMMA

DOG/% : a. 0; b. 50; c. 100; d. 200

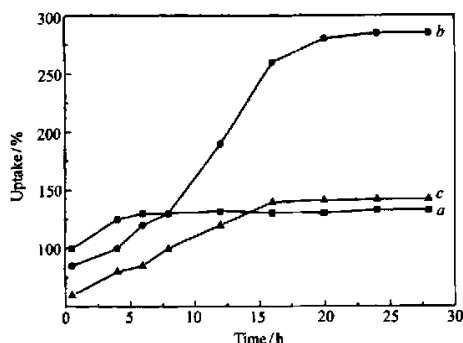


图 6 不同接枝率的 PVDF 接枝膜的吸液率随时间的变化曲线

Fig. 6 Uptake of liquid electrolyte for PVDF-g-PMMA with time

DOG/% : a. 0; b. 50; c. 100

10^{-3} S/cm。吸液率随时间的变化曲线如图6所示。要使吸液率达到最大,PVDF原膜只需要6 h,接枝膜则需要20 h。这是由于吸液机理不同,原膜只取决于微孔结构,而接枝反应在PVDF膜表面以及微孔表面均可进行。接枝率为50%的PVDF膜比接枝率为100%的PVDF膜的吸液率高很多,原因是接枝率太高覆盖了大部分的微孔结构,从而使吸液率降低。

参 考 文 献

- 1 CHEN Zhen-Guang(陈振光). *Macromolecule Battery Material*(高分子电池材料)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社),2006
- 2 Kim C S,OH S M. *Electrochim Acta*[J],2001,46:1 323
- 3 YANG Shu-Ting(杨书廷). *Chinese J Power Sources*(电源技术)[J],2002,26(supplement):206
- 4 LI Lin-Fan(李林繁),XIE Lei-Dong(谢雷东),YU Ming(虞鸣),FU Hai-Ying(付海英),SHENG Kang-Long(盛康龙). *J Radiat Res Radiat Process*(辐射研究与辐射工艺学报)[J],2005,23:159
- 5 CAO Ren-Ping(曹人平),YOU Ge-Xin(游革新),HANG Yi-Ping(杭义萍),XIAO Shi-Min(肖士民). *J Radiat Res Radiat Process*(辐射研究与辐射工艺学报)[J],2005,23:257
- 6 GE Xue-Wu(葛学武),ZHANG Zhi-Cheng(张志成). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J],1996,12(5):1
- 7 LUO Yan-Ling(罗延龄). *China Synth Rubberindustry*(合成橡胶工业)[J],1998,21(3):142
- 8 YAO Zhan-Hai(姚占海),RAO Lei(饶蕾),YANG Hui-Li(杨慧丽). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J],1998,14(4):43
- 9 Clocharda M Cl,Be'guea J,Lafona A,Caldemaison D,Bittencourt C,Pireaux J J,Betz N. *Polymer*[J],2004,45:8 683
- 10 Gao K,Hu X G,Yi T F,Dai C S. *Electrochim Acta*[J],2006,52:443
- 11 Nasef M M,Saidi H,Nor H M. *Polym International*[J],2000,49(12):1 572
- 12 LIU Bo-Wen(刘博文),YUAN Ding-Kai(袁定凯),LU Shi-Gang(卢世刚),CHEN Xiao-Hong(陈晓红). *Chinese J Power Source*(电源技术),2004,28:7

Irradiation Grafting Reaction of PMMA onto PVDF Film

WEI Jian-Gong, LI Zhi-Ming, WANG Xin-Ling*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Poly(methyl methacrylate)(PMMA) was grafted onto poly(vinylidene fluoride)(PVDF) films pre-irradiated electron beam(EB). The influence of the radiation dosage, monomer concentration, reaction temperature and time as well as solvent on the grafting reaction was studied. Results showed that grafting rate increased with the radiation dosage. With the increase of monomer concentration, the grafting rate increased quickly at the preliminary stage and increased slowly above 40% and then reached a maximum when the monomer concentration was 70%. Grafting rate increased slowly below 40 °C, and increased fast at 60 °C, and then remained unchanged. Alcohols were effective solvents for the graft polymerization. The composition of the grafted film was analyzed using FT-IR, and the thermal performance of the grafted film was characterized by DSC. The FT-IR showed that the grafted film was a PVDF-*g*-PMMA copolymer. A thermal transition appeared at 117 °C and became more marked with the grafting yield. The melting peak moved to the left and disappeared finally with the grafting rate, which proved the grafting of PMMA broke down the PVDF film's crystallinity. At the DOG of 50%, the liquid uptake volume was 290% and the conductivity was 6.0×10^{-3} S/cm.

Keywords poly(vinylidene fluoride), methyl methacrylate, pre-irradiation graft copolymerization