

聚四氟乙烯膜辐射接枝反应条件的研究

卢婷利 梁国正 杨洁颖 寇开昌
(西北工业大学化学工程系 西安 710072)

摘要 采用了共辐射接枝技术,在室温下将苯乙烯接枝到聚四氟乙烯薄膜上,合成了辐射接枝膜。研究了溶剂种类、单体浓度、辐射剂量以及剂量率等因素对接枝反应的影响。结果表明,单体浓度和辐射剂量率是反应的主要影响因素,两者对接枝反应速率的影响指数分别为1.2和0.4。

关键词 辐射接枝,苯乙烯,聚四氟乙烯膜

中图分类号 O631.3⁴

在聚合物的物理化学改性研究中,辐射接枝是一种行之有效的方法^[1]。通过电离辐射如 γ 射线照射聚合物,在聚合物主链上产生活性点,引发其与单体的接枝共聚反应。这一技术可以将两种高度不相容的聚合物通过化学键结合在一起,从而形成一种具有两种聚合物优点的新型聚合物。

在膜材料合成方面,辐射接枝更显示出其独特之处,不但可以通过选择合适的接枝率来控制膜材料的组成,且利用已成型的薄膜作为膜材料的基体,避免了膜成型的困难^[2,3]。氟塑料具有优异的化学稳定性,因而常被用作膜基体材料。瑞士保罗雪伦研究所采用辐射接枝法^[4,5],将苯乙烯接枝到全氟乙烯丙烯共聚物上,制备了一系列的高交联度的离子交换膜。聚四氟乙烯是一种性能极其优异的膜材料,作为燃料电池质子交换膜具有很大的潜力,但需对其进行改性处理。目前的改性方法主要是填充和共聚改性^[6],这两种方法共同特点是对聚四氟乙烯粉末进行改性处理,再形成薄膜材料。采用⁶⁰Co γ 射线共辐射技术,直接对已成型的聚四氟乙烯薄膜进行接枝改性处理,研究了反应条件对接枝率的影响,为后续磺酸型质子交换膜的制备做准备。

1 实验材料和方法

1.1 主要原材料

本实验所用的原材料主要有:聚四氟乙烯薄膜,50、70 μm ,陕西塑料厂;苯乙烯、化学纯,上海化学试剂厂;二氯甲烷、分析纯,中国天津化学试剂二厂;氯磺酸、化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 样品制备

将聚四氟乙烯制成所需要大小的膜块,用丙酮清洗表面,在真空干燥箱中干燥至恒重。干膜浸埋在已知浓度的苯乙烯溶液中, N_2 保护,用⁶⁰Co γ 射线照射,剂量为20kGy左右。将接枝膜取出,用甲苯清洗膜的表面,并在其中浸泡一夜,以彻底除去膜表面的均聚物及剩余的单体,干燥至恒重,用接枝率表示苯乙烯的接枝程度^[7]:

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100$$

式中, W_g —接枝反应前聚四氟乙烯膜的重量(g); W_0 —接枝反应后,采用适当的溶剂除尽单体和均聚物后膜的重量(g)。 $W_g - W_0$ —聚四氟乙烯膜上接枝链的重量。

1.3 性能测试

接枝膜与氯磺酸反应,形成接枝磺化膜,用JY-82接触角测量仪表征磺化膜的表面润湿性能,从而证实接枝反应的存在。

2 结果与讨论

2.1 接枝磺化膜的表面性能分析

聚四氟乙烯是一种非极性、憎水性聚合物,缺乏膜-水相互作用,它对水的接触角为104 $^\circ$ ^[8]。与氯磺酸不发生化学反应,但当接枝上苯乙烯后,就可以发生磺化反应而带上亲水性的磺酸基团(SO_3H),结构如图1所示。

第一作者:卢婷利,女,1970年9月出生,2002年西北工业大学材料加工工程专业硕士研究生毕业,现攻读材料学博士,主要进行有机、无机杂化高分子材料的研究
收稿日期:初稿 2002-10-29,修回 2002-12-16

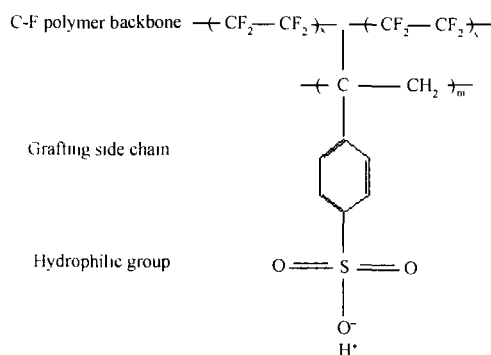


Fig.1 The structure of the grafted and sulfonated polytetra fluoroethylene film.

所以,可利用磺化后膜的亲水性的变化来证明苯乙烯在聚四氟乙烯膜上的接枝反应,结果如表 1 所示。

表 1 中,接枝磺化膜的接触角均小于原始膜的接触角,说明接枝磺化膜的润湿性与原始膜不同,其亲水性比原始膜大,且随接枝率的增加,接触角减小,亲水性变大。聚四氟乙烯接枝磺化膜表面润湿性的变化证实了苯乙烯在聚四氟乙烯膜上的接枝反应。

Table 1 The angle of contact to water of grafted and sulfonated PTFE films

| Ample of membrane | Original membrane | Grafted and sulfonated membranes | | | | |
|-----------------------------|-------------------|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Degree of grafting / % | 0 | 8.89 | 16.00 | 20.69 | 30.55 | 53.05 |
| Angle of contact / θ | 102.4 $^\circ$ | 100.4 $^\circ$ | 92.1 $^\circ$ | 86.2 $^\circ$ | 79.7 $^\circ$ | 75.6 $^\circ$ |

2.2 影响接枝反应的各个因素

2.2.1 溶剂的选取 实验中,需考查单体浓度对接枝反应的影响,所以要配制一定浓度的单体溶液。根据相似相容的原理,二氯甲烷、甲醇和苯均可作为苯乙烯的溶剂,但这 3 种溶剂链转移常数不同,而在辐射接枝反应中,链转移反应是一个很重要的过程,如果单体(或其它添加物如溶剂)有很高的链转移常数,则会发生向单体或其它添加物的链转移作用,增加额外的均聚物,降低接枝率^[8]。二氯甲烷具有低的链转移常数(0.15)^[9],是电子的接受体,能减缓聚苯乙烯链的终止,可完全溶胀接枝层。甲醇的链转移常数为 0.296^[9],是电子的给予体,能快速终止聚苯乙烯链的增长,降低单体的扩散速度。苯具有共轭 π 键结构,在液相中,苯对辐射相当稳定,且存在辐射保护^[10],它可将被辐照聚合物所吸收的能量转移到它的分子上,然后以热或光的形式释放这些能量,消耗了辐射能量,降低膜所吸收的能量,从而减少了膜上所形成活性点的数目,其结果必然接枝反应的效率,造成接枝率的下降。所以,二氯甲烷是该体系中最合适的溶剂。

2.2.2 单体浓度的影响 图 2 是 20kGy 辐照剂量下,接枝率与单体浓度的关系曲线。在单体浓度低于 70mol·L⁻¹时,接枝率随着单体浓度的增加而增

加,当单体浓度大于 70mol·L⁻¹时,接枝率随单体浓度的增加反而降低。这可以用单体在溶液中以及在接枝表面层的扩散来解释。低浓度时单体扩散容易,易于与薄膜表面的活性点反应,形成接枝产物。随浓度的增加,单体的扩散速率加快,形成更多接枝产物和表面接枝层。由于二氯甲烷的溶胀作用,单体在扩散到接枝表面层后,会继续向膜内部扩散,与聚合物中更多的活性点反应,形成接枝产物,这样反应就表现为随着单体浓度的增加,接枝率增大。当单体浓度大于 70mol·L⁻¹时,均聚反应几率大大增加而生成大量的均聚物。一方面使反应体系的粘度增大,降低了单体的扩散速率;另一方面减少

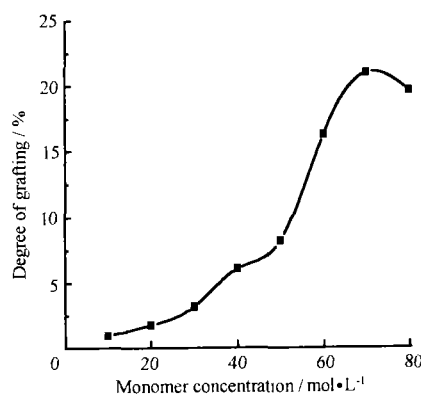


Fig.2 Grafting rate of styrene monomer solutions of different concentrations irradiated to 20kGy.

了能进行扩散的单体数量,能扩散到聚四氟乙烯薄膜表面的单体个数减少。这两种情况共同导致单体与活性点接触的几率下降,这样就使反应表现为接枝率随单体浓度的进一步增加而降低。

2.2.3 辐照剂量的影响 图3是一定辐照剂量率(110Gy/min)下,接枝率与辐照剂量的关系曲线。曲线表明在同一浓度下,接枝率随辐照剂量的增加而增大。这是因为辐照剂量增大,在聚合物上产生活性点的个数增加,因而可以使更多的单体参与接枝反应;随着剂量的进一步增加,自聚产物增多,接枝率的增加变缓,表明增大辐照剂量对接枝反应的作用是有限的。

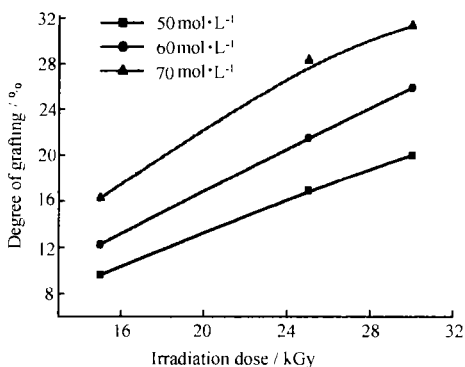


Fig.3 Grafting rate with different irradiation doses at 110Gy / min dose rate.

2.2.4 辐照剂量率的影响 图4是20mol·L⁻¹浓度的单体在接受剂量率大于50Gy/min辐照时,接枝率与辐照剂量率的关系曲线。曲线表明,在同一辐照剂量下,接枝率随剂量率的增加而降低。这是由于辐照剂量率的增加对接枝反应产生两方面的影响:一是造成体系中活性点的个数增多,从而增加了活性点之间结合的几率,使得可用于发生接枝反应的活性点个数相对减少;二是造成聚苯乙烯链的断裂或者终止链的增长,这两个因素的共同结果使接枝率降低。也就是说,辐照剂量率决定着聚合引发速率,影响接枝反应的动力学链长,随之影响接枝链的长度。

在影响接枝率的四个因素中,由于剂量、剂量率与辐照时间三者之间不完全线性独立,存在关系式:剂量(Gy)=剂量率(Gy/min)×辐照时间(min)。由以上的讨论可知,剂量率决定聚合反应的速率,并影响接枝反应的动力学链长,而剂量虽然决定着

体系中活性点的个数,但当剂量率一定时,增大剂量会造成均聚反应产物的增加,不利于接枝率的提高。故认为剂量率与单体浓度是反应的主要影响因素,下面讨论两者对接枝反应速率的影响。

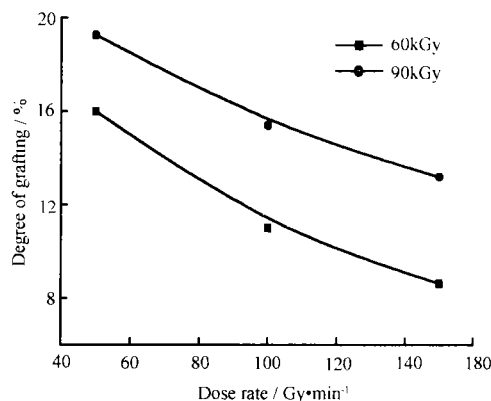


Fig.4 Grafting rate at different dose rates (20mol·L⁻¹).

2.3 辐射接枝反应速率的影响因素

2.3.1 单体浓度的影响指数 保持辐照剂量率(50Gy/min)不变,考查不同单体浓度时,接枝反应速率与单体浓度的关系。图5是不同单体浓度下,接枝率与辐照时间的关系曲线,由各条曲线上接枝率及对应的反应时间可得到一定单体浓度下的接枝反应速率。图6是接枝反应速率与单体浓度的对数曲线,AB线性部分的拟合方程为:

$$\text{Log}R_g=1.1662 \text{Log}[\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]-1.583$$

(R_g 表示接枝反应速率, $[\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 表示单体摩尔浓度),接枝反应速率与单体浓度关系式为:

$$R_g=[\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]^{1.1662}-10^{1.583}$$

则单体浓度对接枝反应速率的影响指数为1.2。

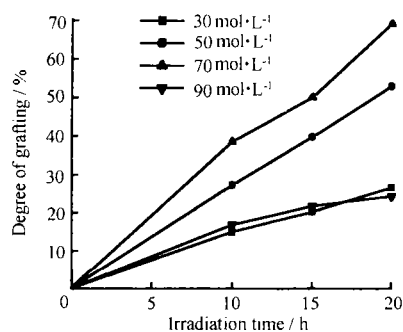


Fig.5 Grafting rate at 50Gy / min with different irradiation time and monomer concentrations (30-90mol·L⁻¹).

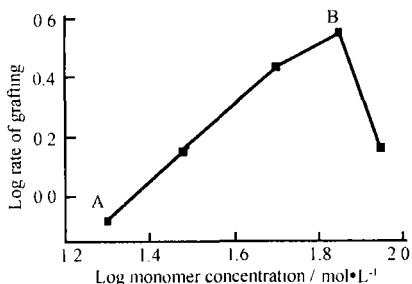


Fig.6 Log-log curve of the grafting rate with the monomer concentration.

2.3.2 辐射剂量率的影响指数 同样,保持单体浓度(20mol·L⁻¹)不变,考查不同剂量率时,接枝反应速率与辐射剂量率的关系。图7是不同剂量率下,接枝率与辐照时间的关系曲线,同样可得到不同剂量率下的接枝反应速率。曲线表明:低剂量率长时间与高剂量率短时间具有等价性。图8是剂量率与接枝反应速率的对数曲线,曲线的拟合方程为:

$$\text{Log}R_g=0.4269[D]-0.8133$$

([D]表示剂量率),接枝反应速率与剂量率的关系为:

$$R_g=[D]^{0.4269}-10^{0.8133}$$

则剂量率对接枝反应速率的影响指数为0.4。

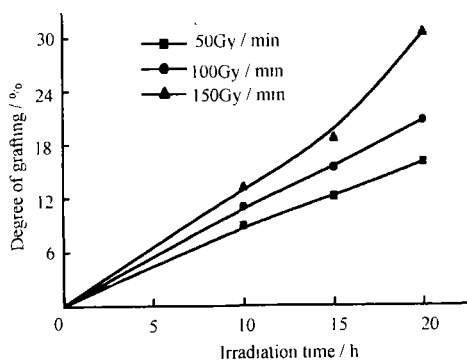


Fig.7 Grafting rate at different irradiation time and dose rates (50—150Gy/min), the monomer concentration is 20mol·L⁻¹.

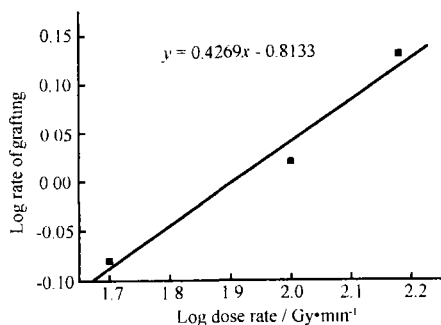


Fig.8 Log-log curve of the grafting rate and the dose rate.

由以上分析可知,单体浓度对接枝反应速率的影响大于辐照剂量率对反应速率的影响,接枝反应速率与两者的关系可用如下的关系式来表示:

$$R_g \propto [D]^{0.4} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]^{1.2}$$

3 结论

本文采用⁶⁰Co γ射线共辐照技术,成功地对聚四氟乙烯这种表面惰性极高的材料进行了表面改性处理,并详细地讨论了接枝反应各个因素对反应的影响,得出了接枝反应速率方程,为后续实验提供了技术指导。以二氯甲烷为溶剂,当苯乙烯的浓度为70mol·L⁻¹时,苯乙烯在聚四氟乙烯膜上的辐射接枝反应具有最高的接枝率,接枝反应速率具有关系式:

$$R_g \propto [D]^{0.4} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]^{1.2}$$

参考文献

- 1 邓海, 杨济活. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, 16(2): 6569
DENG H, YANG J H. J Radiat Res Process. 1998, 16(2): 65-69
- 2 (美)凯斯廷(Kesting Robert E.)著. 合成聚合物膜. 北京: 化学工业出版社, 1992, 156-161
Kesting Robert E. Synthetic Polymeric Membranes. Beijing: Chemistry Industry Press, 1992, 156-161
- 3 Chuy C, Basura V I, Simon E *et al.* J Electrochem Soc, 2000, 147 (12): 4453
- 4 李瑛, 王林山编著. 燃料电池. 北京: 冶金工业出版社, 2000, 145-149
LI Y, WANG L S. Fuel Cell. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000, 145-149
- 5 Gupta B, Buchi F N, Scherer G G. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32 (9): 1931-1938
- 6 黄锐. 塑料工程手册, 上册. 北京: 机械工业出版社, 2000, 209-211
HUANG R. Plastic Engineering Handbook, Previous Volume. Beijing: Engine Industry Press, 2000, 209-211
- 7 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, 68-69
ZHANG Z C, GE X W, ZHANG M W. Polymer Radiation Chemistry. Hefei: China Science and Technology University Press, 2000, 68-69
- 8 缪京媛, 叶牧. 氟塑料:加工与应用. 北京: 化学工业出版社, 1987, 12-15
MIU J Y, YE M. Fluoroplastic: Process and Application.

- Beijing: Chemistry Industry Press, 1987, 12-15
- 9 David J H, James H O'D, Peter J P *et al.* Brankrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*, 3th Ed. New York: Wiley, 1989, II 387-397, Radiation Chemical Yields: G Values
- 10 哈鸿飞, 吴季兰编著. 高分子辐射化学—原理及应用. 北京: 北京大学出版社. 2002, 77-78
- HA H F, WU J L. *Polymer Radiation Chemistry-Theory and Application*. Beijing: Beijing University Press. 2002, 77-78

Reaction conditions in radiation-grafting of polytetrafluoroethylene films

LU Tingli LIANG Guozheng YANG Jieying KOU Kaichang

(*Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

ABSTRACT Polytetrafluoroethylene films were grafted with styrene monomer by simultaneous radiation grafting. Effects of the grafting conditions, such as type of diluents, irradiation dose, dose rate and monomer concentration, were investigated. Results show that dose rate and monomer concentration were major factors of the radiation grafting. Dependence of the graft rate on dose rate and monomer concentration was 0.4 and 1.2, respectively.

KEYWORDS Radiation-grafting, Styrene, Polytetrafluoroethylene film

CLC O631.3⁺4