

聚乙烯膜上丙烯酸辐照接枝 聚合的 XPS 研究

许观藩 罗云霞 杨弘 方天如

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

用氮气氛下预辐照方法制备了丙烯酸接枝聚乙烯(PE)膜,用重量法测定了接枝率。结果表明,在相同剂量率下接枝率随总剂量的增加而增高。XPS 研究表明,表面聚丙烯酸(PAA)与 PE 的摩尔比与接枝率有一定的关系,从而成为其 XPS 表征的基础。XPS 和 SEM 研究表明,PAA 在 PE 膜表面分布呈不均匀状态,可能有一部分 PE 表面未被接枝,这个结果对于功能膜的制备具有指导意义。

关键词 聚乙烯膜 丙烯酸 接枝聚合 XPS

用辐照接枝方法,使亲水单体在聚烯烃类高分子材料表面接枝聚合,可以改善这些材料表面的亲水性;另一方面,通过辐照接枝方法,也可制备具有所需性能的膜材料,如离子交换膜和反渗透膜等^[1-5]。

本文涉及 PE 膜表面的丙烯酸接枝聚合,研究辐照接枝聚合的有关规律,探讨用 XPS 表征接枝率的可能性。

1 实验部分

1.1 材料 PE 膜用北京燕山石化公司的 112A 树脂,于 150℃在 Al 箔间热压成膜,厚度为 50μm。丙烯酸为天津试剂二厂的化学纯试剂,未经精制。其它试剂均为分析纯。

1.2 辐照接枝聚合 将 PE 膜用乙醇洗净后,真空干燥至恒重,于玻璃管内室温氮气氛下,用 4.8×10^{15} Bq ⁶⁰Co γ 射线进行预辐照,然后加入含有 CuSO₄ 的 50% (m/m) 丙烯酸水溶液,在 40℃水浴中进行接枝聚合。接枝膜用蒸馏水洗净,真空干燥至恒重,用下式计算接枝率 g :

$$g = \frac{m_g - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 m_0 和 m_g 分别为接枝前后试样的质量。

1.3 XPS 测量 在英国 VG 公司 ESCALAB Mk I 型电子能谱仪上进行,用 Al K_α X 射线作为激发源,通能为 20 eV。以 Apple I e-VGS 1000 数据系统录谱并作数据处理。用 PE 的烃类碳作为能量标准,取作 285.0 eV。

1.4 SEM 研究 用日本电子公司 JXA-840 型电子显微镜进行。

收稿日期:1992-01-27 收到修改稿日期:1992-09-27

2 结果与讨论

试样的接枝率以及有关的实验条件列入表 1。从表 1 数据可知,在相同剂量率下,接枝率 g 随总剂量的增加而增高;在总剂量相近时,剂量率对接枝率有影响,剂量率为 1.85kGy/h 时的 g 值大于剂量率为 1.205 和 3.60kGy/h 时的 g 值。这些情况可从图 1 清楚看到。

表 1 预辐照和接枝聚合条件及接枝率

试样编号	与源距离/cm	剂量率/kGy · h ⁻¹	辐照时间/h	剂量/kGy	后聚合时间	g / %
1	110	1.205	2	2.41	40min	17.6
2	110	1.205	4	4.82	40min	23.0
3	110	1.205	6	7.23	40min	26.6
4	80	1.85	2	3.70	40min	30.4
5	80	1.85	4	7.40	40min	47.5
6	80	1.85	6	11.10	40min	54.0
7	60	3.60	2	7.20	40min	41.9
8	60	3.60	4	14.40	40min	45.6
9	60	3.60	6	21.60	40min	59.1
10	80	1.85	4	7.40	24h	62.4
11	60	3.60	4	14.40	24h	67.4

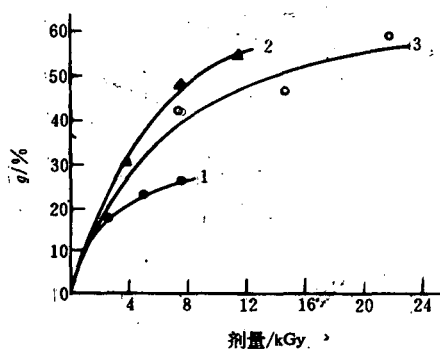


图 1 剂量对接枝率的影响
剂量率/kGy · h⁻¹: 1—1.205;
2—1.85; 3—3.60。

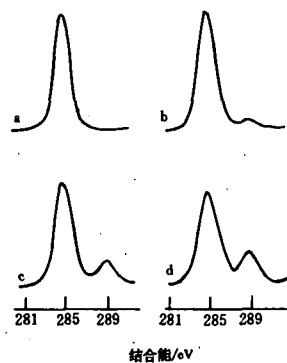


图 2 试样的 C_{1s} 谱
a—原始 PE; b—试样 1;
c—试样 6; d—试样 11。

从试样的 C_{1s} 谱(图 2)可以看到,原始 PE 膜的 C_{1s} 谱为一窄的单峰(图 2a),接枝膜的 C_{1s} 谱为双峰(图 2b—d),除了 285.0 eV 处峰外,还出现 289.1 eV 的新峰,它来自 PAA 的羧基碳,其位置与聚甲基丙烯酸的羧基碳相同^[6]。在表 2 中列出这两个峰的相对强度随接枝率变化的情况,表中 I_1 和 I_2 分别为 285.0 和 289.1 eV 处峰的相对强度, O/C 原子比 n_o/n_c 由 O_{1s} 和 C_{1s} 光电子强度计算得到, r_1 和 r_2 为 PAA/PE 摩尔比,是分别用下列两式计算得到的:

$$r_1 = \frac{n_o/n_c}{1 - 1.5n_o/n_c} \quad (2)$$

$$r_2 = \frac{2I_2}{I_1 - 2I_2} \quad (3)$$

表 2 接枝膜的 XPS 数据

试样编号	n_o/n_c	$I_1/\%$	$I_2/\%$	r_1	r_2	$g/\%$
1	0.161	93.9	6.1	0.212	0.148	17.6
2	0.205	92.7	7.3	0.296	0.186	23.0
3	0.220	89.7	10.3	0.326	0.300	26.6
4	0.238	88.6	11.4	0.370	0.346	30.4
5	0.365	80.7	19.3	0.807	0.915	47.5
6	0.398	79.8	20.2	0.988	1.03	54.0
7	0.302	85.3	14.7	0.552	0.528	41.9
8	0.336	82.5	17.5	0.677	0.739	45.6
9	0.448	76.3	23.7	1.37	1.64	59.1
10	0.399	79.0	21.0	0.991	1.14	62.4
11	0.454	75.9	24.1	1.42	1.75	67.4

表 2 数据表明, C_{1s} 谱中两个峰的相对强度, 原子比 n_o/n_c 以及由它们计算得到的 r_1 和 r_2 均随 g 值呈规律的变化, 这些实验结果即成为用 XPS 表征接枝率的基础。

图 3 为 r_1 和 r_2 与 $g/(1+g)$ 的关系曲线, 可以看到 $\lg r_1$ (及 $\lg r_2$) 与 $g/(1+g)$ 呈线性关系, 相关系数为 0.99。因此可以认为, 用预辐照方法制备的这一系列接枝 PE 膜, 其接枝率可以用 XPS 很好地表征。 r_1 与 r_2 值之间有一些差别, 在 $g \leq 45.6\%$ 时, $r_1 > r_2$, $g > 45.6\%$ 时, $r_1 < r_2$, 这个现象的确切原因尚待进一步探讨。我们初步的看法是, 表面吸附水^[6]和羧基的部分酯化^[7]等都可能产生影响。尚不知是否存在吸附氧的影响。

从 g 值可以粗略地估算 PAA 在膜表面均匀分布时所具有的厚度。取最小的 g 值 17.6%, 平均厚度约为 4 μm , 这么厚的一层 PAA 大大超过 XPS 测量所涉及的深度 ($\sim 10\text{nm}$), 因此在 PAA 呈均匀分布时, 将只能测量到 PAA 的光电子信号, 而检测不到 PE 的光电子信号, 即 C_{1s} 谱为 $I_2/I_1 = 1/2$ 的双峰, $n_o/n_c = 2/3$ 。但从表 2 可知, 对于所有的接枝试样, $I_2/I_1 < 1/3$, $n_o/n_c < 1/2$, 均低于纯 PAA 所具有的值。因此, 从 XPS 角度来看, 膜表面 10nm 深度内 PE 与 PAA 并存, 解释只能是 PAA 在膜上的分布是不均匀的, 在某些部位其厚度可能很厚, 例如 $> 4\mu\text{m}$, 有些部位则很薄, 例如 $< 10\text{nm}$, 也可能某些部位完全没有 PAA。

从试样的 SEM 照片(图 4)可以更清楚地观察到 PAA 在膜表面的分布情况。原始 PE 膜表

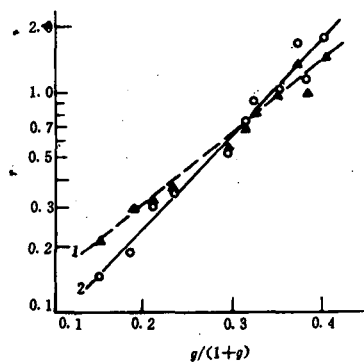


图 3 r_1 和 r_2 与 $g/(1+g)$ 的关系
1— r_1 ; 2— r_2 。

面存在条纹状结构(图 4a),系来自铝箔表面的压痕^[8],接枝膜表面(图 4b),除了 PAA 的微区结构外,仍可看到这些条纹状结构。这些情况表明,上述有关 PAA 在膜表面分布不均匀的结论是正确的。

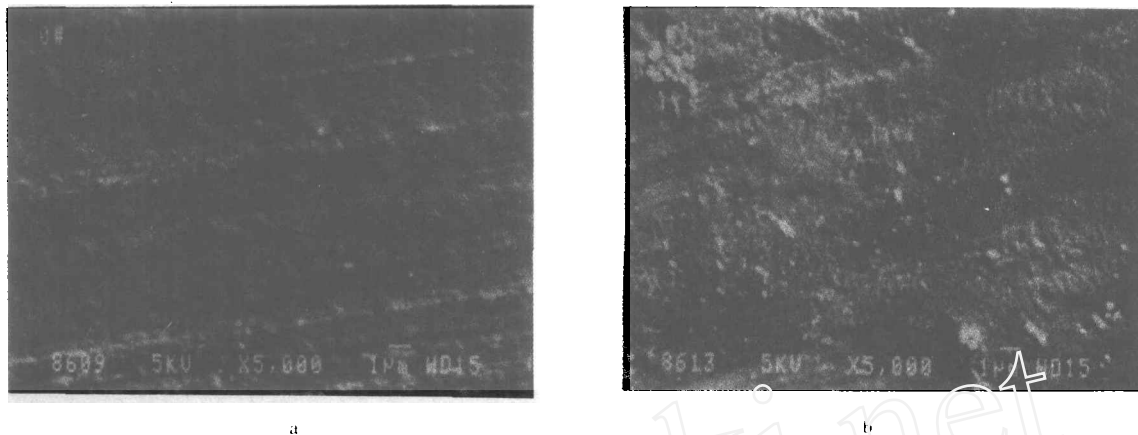


图4 试样的 SEM 照片

a——原始 PE, ×5000; b——试样 11, ×5000。

作为一种近似,我们可以用一种两相模型来论述这个结果。从前述的结果,可以合理地设膜表面 PAA 单独成相以厚度 > 10nm 的微区存在,同时存在 PE 相。设 PAA 相与 PE 相的面积比为 f , 则有:

$$\frac{I_{\text{PAA}}}{I_{\text{PE}}} = \frac{N_{\text{PAA}} \cdot f}{N_{\text{PE}}} \quad (4)$$

式中 I_{PAA} 和 I_{PE} 分别表示来自 PAA 和 PE 相的 C_{1s} 光电子强度, N_{PAA} 和 N_{PE} 分别为 PAA 和 PE 相中 C 原子密度,可由下式表示:

$$N_i = \frac{n_i \rho_i N}{M_i} \quad (5)$$

其中 n_i 为分子量 M_i 的链节中 C 原子数, ρ_i 为高分子 i 的密度, N 为 Avogadro 常数。从式(4)和(5),并取 $n_{\text{PE}} = 2, n_{\text{PAA}} = 3, M_{\text{PE}} = 28, M_{\text{PAA}} = 72$, 可得:

$$\frac{I_{\text{PAA}}}{I_{\text{PE}}} = 0.583 \frac{\rho_{\text{PAA}} \cdot f}{\rho_{\text{PE}}} \quad (6)$$

但是:

$$\frac{I_{\text{PAA}}}{I_{\text{PE}}} = \frac{3I_2}{I_1 - 2I_2} \quad (7)$$

因而从式(3),(6)和(7)可得:

$$f = (2.57 \frac{\rho_{\text{PE}}}{\rho_{\text{PAA}}}) \cdot \tau_2 = K\tau_2 \quad (8)$$

其中 $K = 2.57 \rho_{\text{PE}}/\rho_{\text{PAA}}$ 为常数。可以用相似的方法计算得到:

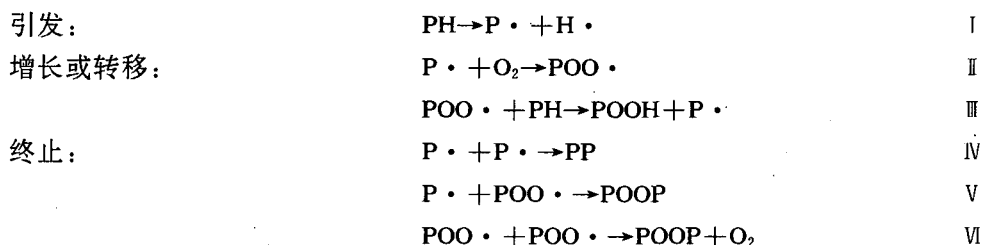
$$f = K\tau_1 \quad (9)$$

亦即 τ_1 或 τ_2 反映了接枝膜表面 PAA 相与 PE 相的面积比。

对于丙烯酸辐照接枝 PE 膜的 XPS 研究也曾见文献^[7,9]报道,其 C_{1s} 谱均为 $I_2/I_1 < 1/2$ 的双峰,但均未将这个结果同接枝物的不均匀分布联系起来。就我们所知,不论是在预辐照接

枝聚合(本文和文献[9])中,还是在共辐照接枝聚合(文献[7])中均出现这种现象,我们认为这不是偶然的。特别是用过硫酸铵作为引发剂进行丙烯酸(水溶液)在 PE 膜表面接枝聚合时,也得到这种形状的 C_{1s} 谱(本实验室结果)。因此,这种不均匀分布可能是一种普遍存在的现象。指出这一点是很有意义的,特别是对于离子交换膜等功能膜材料的研制及性能研究,这种现象是必须考虑的因素。

在本实验的条件下,预辐照阶段可能产生下列反应:



PE 为半晶高聚物,在预辐照阶段晶区与非晶区中所产生的反应可能有所不同。反应 I 对这两个区域可能无大的差别,而反应 II 和 III 在这两个区域会有所不同,即反应 I 较易于在非晶区发生(通过 O_2 的扩散),反应 III 则易在晶区发生(由于链间距小),但总的结果并不影响自由基的总数。反应 IV - VI 应较易在晶区发生,从而通过交联反应和产生较难热分解的产物,使在后聚合阶段晶区的自由基总数要少于非晶区。

按照 Chapiro 等^[3],接枝聚合首先在膜表面开始。结合上述的分析,我们认为,接枝聚合最可能在表面非晶区开始,或者说非晶区所占的比例要大,这可能是形成接枝物不均匀分布的主要原因。

参 考 文 献

- 1 Chapiro A. Radiation Induced Grafting. *Radiat Phys Chem*, 1977, 9:55.
- 2 Kabanov V Ya. Radiation Induced Graft Polymerization in the USSR. *Radiat Phys Chem*, 1989, 33:51.
- 3 Guta B D, Chapiro A. Preparation of Ion-exchange Membranes by Grafting Acrylic Acid Into Pre-irradiated Polymer Films I. Grafting Into Polyethylene. *Eur Polym J*, 1989, 25:1137.
- 4 Taher N H, Hegazy E A, Dessouki A M, et al. Graft Copolymers Obtained by Radiation Grafting of Methacrylic Acid Onto Polypropylene Films. *Radiat Phys Chem*, 1989, 33:129.
- 5 Dessouki A M, Hegazy E A, Shaker M M. Cationic Membrane Obtained by Radiation Grafting Method. *Radiat Phys Chem*, 1987, 29:111.
- 6 许观藩,方天如,徐素贤. 甲基丙烯酸-苯乙烯嵌段共聚物的 XPS 研究. *高分子学报*, 1990:406.
- 7 Munro H S. The Influence of the Partial Pressure of Air on the Extent of Surface and Bulk Grafting During the Mutual Irradiation of Acrylic Acid Vapour and Low Density Polyethylene. *Polym Commun*, 1987, 28:221.
- 8 许观藩,郑国栋,张金兰. 辐射交联聚甲基乙烯基硅氧烷-聚乙烯合金膜的 XPS 研究. *材料科学进展*, 1990, 4:84.
- 9 林 安,孙家珍,车吉泰,等. 用 XPS 表征聚苯乙烯-丙烯酸辐射接枝共聚物. *科学通报*, 1986, 30:1638.

XPS STUDY ON GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ONTO POLYETHYLENE FILMS BY γ -RADIATION

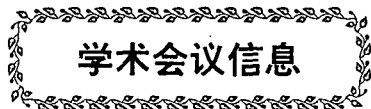
XU GUANFAN LUO YUNXIA YANG HONG FANG TIANRU

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, 130022)

ABSTRACT

Acrylic acid-grafted polyethylene (PE) films have been prepared by γ -radiation and the grafting degrees were determined gravimetrically. It was indicated that the grafting degrees increased with the increasing doses under the same dose rates. XPS results showed that the mole ratios of polyacrylic acid (PAA) to PE were dependent on the grafting degrees. This is the basis of XPS characterization of the grafting. XPS and SEM studies found that the distributions of PAA on the surfaces of PE films were not uniform and a part of the surface for every sample was not covered with PAA. This is very important for the preparation of membranes and the studies on their functions.

Key words Polyethylene films Acrylic acid Graft polymerization XPS



学术会议信息

全国第 4 届核化学与放射化学学术讨论会

全国第 4 届核化学与放射化学学术讨论会将于今年 11 月初在西安举行,届时将有来自全国各地的核化学与放射化学工作者出席会议,宣读论文,交流研究成果和经验。这次会议的召开必将对我国核化学与放射化学的进一步发展起积极的推动作用。

论文的征集工作进展顺利,已陆续收到许多作者的论文摘要。论文投寄截止日期是 5 月 31 日,凡属核化学与放射化学各个领域的论文均欢迎。

北京大学技术物理系
王祥云供稿