

聚氟乙烯-苯乙烯共辐照接枝反应的研究

梁寅春 王中央 虞杏英 陈祖良

(浙江省技术物理应用研究所)

用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线共辐照法作了聚氟乙烯薄膜-苯乙烯的辐射接枝共聚反应,研究了单体浓度、辐照剂量率、温度及薄膜厚度与接枝共聚反应速度的关系。在实验条件下,接枝共聚反应速度分别与单体浓度、辐照剂量率及薄膜厚度的2.5、0和-1次方相关联。接枝共聚反应的总活化能为141.8 kJ/mol。

关键词: 辐射接枝共聚 聚氟乙烯 苯乙烯 活化能

聚氟乙烯(PVF)具有优良的物理和化学性能^[1]。为进一步改善PVF的性能,扩大用途,对PVF作辐射接枝改性是一种有效的手段。这方面的工作国内报道很少。本文叙述了PVF-苯乙烯(St)辐射接枝共聚中一些基本的动力学关系。

一、实 验

1. 材料

PVF薄膜,厚度为11—110 μm ,密度为1.176g/cm³,由浙江省化工研究所实验厂提供。苯乙烯(St),化学纯。乙醇(Eth)、二甲基甲酰胺(DMF)为分析纯。

2. 试样准备

切取PVF薄膜若干片,尺寸为7.4cm $\times$ 1.5cm,用水和乙醇擦洗后于乙醇中浸泡过夜,再于40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重。配好接枝共聚单体溶液,各取20ml充于30ml具塞玻璃试管内。将PVF薄膜放入充液试管,薄片呈竖立状,两面不靠贴试管壁。

3. 辐照和接枝

用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐照。辐照剂量率 I 由亚铁剂量计测定。接枝共聚反应温度 T 由恒温水浴调节。

4. 接枝率及反应速度的确定

PVF接枝膜经苯洗涤后再于60 $^{\circ}\text{C}$ 苯中浸泡8h,取出用苯棉球擦净(由恒重法可知,此时附于接枝膜上的聚苯乙烯均聚物已被除净),于40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重。接枝率确定为

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

式中, W_0 、 W 分别为薄膜接枝前、后的重量。接枝共聚反应速度 R_g 定义为每小时的接枝率($\% \cdot \text{h}^{-1}$)。

二、结 果

1. 单体浓度与接枝共聚反应速度的相关性

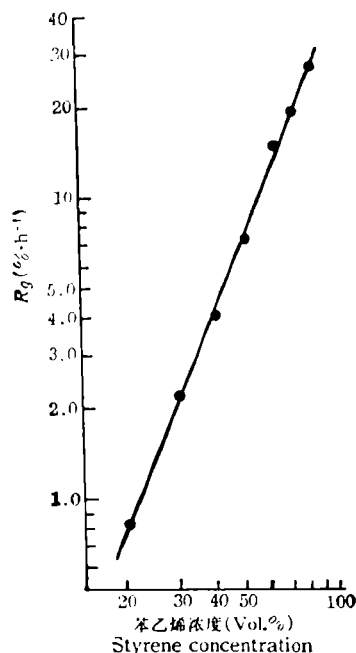


图1 在St/Eth溶液中接枝共聚反应速度与单体浓度的关系

$I=2.9 \times 10^3 \text{ Gy/h}$; $T=35^\circ\text{C}$; $t_i=3\text{h}$

Fig. 1 Dependence of the rate of grafting on the monomer concentration in St/Eth solution

图1 示出苯乙烯/乙醇(St/Eth)溶液中聚氟乙烯薄膜-苯乙烯辐射接枝共聚反应速度(R_g)与苯乙烯单体浓度($[M]$)的关系。当苯乙烯浓度在80%以下时,由直线斜率得到接枝共聚反应速度与单体浓度的2.5次方相关联,即

$$R_g \propto [M]^{2.5}$$

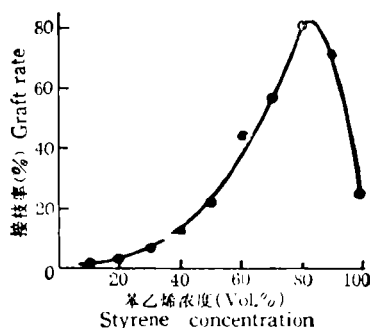


图2 St/Eth溶液中百分接枝率与单体浓度的关系

$I=2.9 \times 10^3 \text{ Gy/h}$; $T=35^\circ\text{C}$; $t_i=3\text{h}$

Fig. 2 Dependence of the percent grafting on the monomer concentration in St/Eth solution

当浓度超过80%,反应速度急剧下降。其原因可认为是单体浓度增加超过这一临界值后,单体大量均聚致使有效浓度下降。图2表示接枝率与单体浓度的关系。

2. 剂量率与接枝共聚反应速度的相关性

在苯乙烯/乙醇和苯乙烯/(乙醇+二甲基甲酰胺)溶液中作PVF-St辐射接枝共聚反应。观察了辐照剂量率与接枝共聚反应速度的相关性,结果见图3。在PVF-St/(Eth+DMF)体系的接枝共聚反应速度与剂量率的关联中,当剂量率小于 $9.02 \times 10^2 \text{ Gy/h}$ 时,剂量率指数为0(22°C)和0.53(30°C);剂量率大于 $9.02 \times 10^2 \text{ Gy/h}$ 时,剂量率指数为-0.28(22°C)和0.11(30°C)。在St/Eth溶液中,接枝共聚反应速度与剂量率的零次方成比例(直线斜率为零),即

$$R_g \propto I^0$$

结合 $R_g \sim [M]$ 的关系,可以得出结论:在乙醇溶液中,PVF薄膜-苯乙烯共辐照接枝共聚反应速度与单体浓度及剂量率有关系

$$R_g \propto [M]^{2.5} I^0$$

这与文献[2]所述聚乙烯薄膜-苯乙烯共辐照接枝共聚高剂量率时的结果相同。

3. 温度与接枝共聚反应速度的相关性

一般情况下,化学反应温度升高,反应速度增加。而象催化氢化反应及酶反应那样的情况,反应速度与温度的相关曲线出现拐点,越过拐点,反应速度随温度升高而减小。有这样的辐射接枝共聚反应,当温度升高超过一定值时,反应速度随温度升高而减少^[3]。此现象被解释为温度升高自由基复合加速所致。本实验分别在St/Eth和St/(Eth+DMF)溶液中作

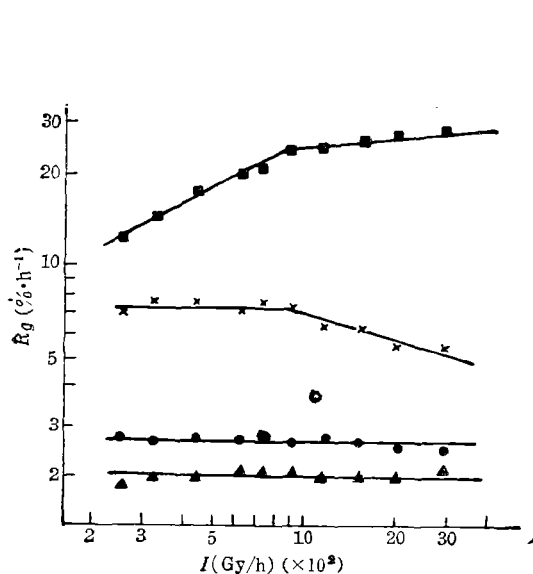


图3 接枝共聚反应速度与剂量率的关系
 $t_f=2h$: $\blacktriangle$ St/Eth=40/60, 22°C; $\bullet$ St/Eth=40/60 30°C; $\times$ St/(Eth+DMF)=40/(20+40), 22°C; $\blacksquare$ St/(Eth+DMF)=40/(20+40), 30°C

Fig. 3 Dependence of the rate of grafting on dose rate

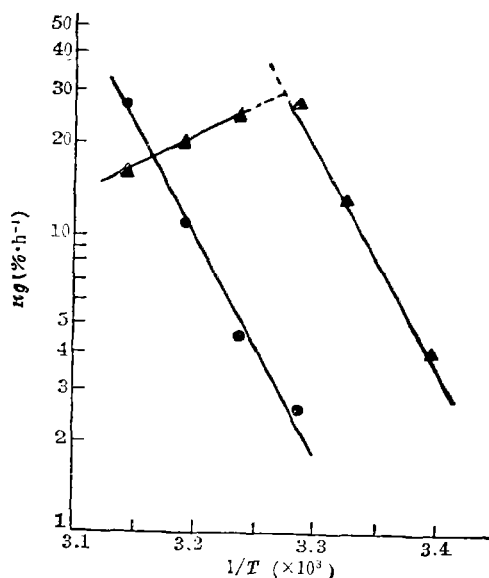


图4 接枝共聚反应速度与温度的关系
 $I=2.9 \times 10^5 \text{ Gy/h}$ $t_f=2h$

$\bullet$ St/Eth=40/60
 $\blacktriangle$ St/(Eth+DMF)=40/(20+40)

Fig. 4 Dependence of the rate of grafting on the reaction temperature

PVF-St 辐射接枝共聚反应。图4示出接枝共聚反应速度与温度的关系。由于变化温度而保持其他条件不变时反应速度与速度常数只差一恒值因子,故可由 $\lg R_g \sim 1/T$ 相关图的直线斜率,求得反应活化能 (E_a)。由图4可求得St/Eth溶液中PVF-St辐射接枝共聚反应活化能为141.8 kJ/mol。对于PVF-St/(Eth+DMF)体系,在实验温度范围内存在两个 E_a 值。温度小于32°C (两直线段延长线的交点对应的温度), E_a 为141.8 kJ/mol; 温度大于32°C, E_a 为-40.2 kJ/mol。这一看起来是异常的现象是在作了重复实验后确定的。它表明,当温度超过32°C时,接枝反应速度随温度升高而下降。从图5可以看出接枝率与温度的这种相关性。

PVF-St/(Eth+DMF)体系活化能的特异现象,似乎可以结合基质的玻璃化温度及自由基复合加速这两点来解释。有人对于某些辐射接枝共聚体系,温度超过基质的玻璃化温度后活化能骤然下降的事实解释为自由体积突然增大所致^[4]。PVF的玻璃化温度为40°C,在溶胀剂DMF存在下,提前并加剧这种效应是有可能的。在溶胀剂DMF的存在下,当温度升高超过32°C后,基质(PTF)自由基的复合可能占主导地位,致使接枝共聚反应速度下降。与此同时,单体自由基的复合及均聚加速降低了单体的有效浓度,也多少影响了接枝速度。

4. 薄膜厚度与接枝共聚反应速度的相关性

图6示出PVF-St/Eth辐射接枝共聚反应速度与PVF薄膜厚度的关系。由直线斜率可求

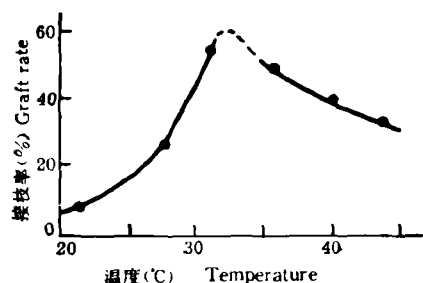


图5 百分接枝率与温度的关系

反应体系: PVF-St/(Eth+DMF), St/(Eth+DMF)=
40/(20+40); $I=2.9 \times 10^5$ Gy/h; $t_i=2$ h

Fig. 5 Variation of percent grafting with
reaction temperature

Reaction system: PVF-St/(Eth+DMF),
St/(Eth+DMF)=40/(20+40)

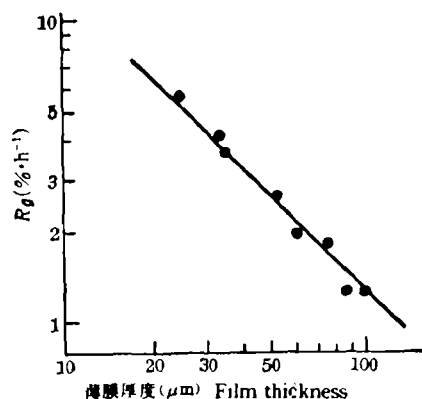


图6 接枝共聚反应速度与薄膜厚度的关系

反应体系: PVF-St/Eth, St/Eth=40/60;
 $I=2.9 \times 10^5$ Gy/h; $t_i=3$ h; $T=35^\circ\text{C}$

Fig. 6 Dependence of the rate of grafting
on film thickness

Reaction system: PVE-St/Eth, St/Eth=40/60

得接枝共聚反应速度与薄膜厚度 L 的 -1 次方成比例,即

$$R_g \propto L^{-1}$$

这一现象表明,接枝共聚反应是扩散控制的。结合以上结果,得到 PVF-St/Eth 共辐照接枝共聚反应速度与单体浓度、剂量率及薄膜厚度的关系为:

$$R_g \propto [M]^{2.5} I^0 L^{-1}$$

参 考 文 献

- [1] 王中央等,核技术,(1984),1:39.
- [2] Kayajmre et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, (1976), 12: 3045.
- [3] F. Sundardi and Jakarta, *J. Appl. polym. Sci.*, **22** (1978), 11: 3163.
- [4] G. Elling horst et al., *Radiat. phys. Chem.*, **18**(1981), 5—6: 889.

Kinetics study of radiation graft co-polymerization of styrene onto polyvinyl fluoride films

Liang Yinchun Wang Zhongyang Yu Xingying Chen Zuliang

(Institute of Applied Technical Physics, Zhejiang province)

Abstract

Radiation-induced graft copolymerization of styrene onto polyvinyl fluoride films

was carried out by the ^{60}Co - γ ray irradiation technique. The correlations of the rate of grafting with monomer concentration, dose rate of irradiation, film thickness and reaction temperature were studied and the rate of grafting was found to be proportional exponentially to the above former three parameters with index of 2.5, 0 and -1, respectively under the experimental conditions. The total activation energy of graft co-polymerization was determined to be 141.8 kJ/mol.

Keywords: Radiation graft co-polymerization Polyvinyl fluoride
Styrene Activation energy

(1990年1月15日收到)