

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210819.002

预辐射接枝制备聚乙烯接枝丙烯酸复合膜

高俊娜, 赵康, 崔国士*, 束兴娟

(河南科高辐射化工科技有限公司, 洛阳 471023)



分享本文

摘要: 通过电子束预辐射接枝技术制备不同接枝率的聚乙烯接枝丙烯酸 (PE-g-AAc) 复合膜, 研究探讨了接枝率对复合膜性能影响。结果表明: PE-g-AAc 复合膜随丙烯酸浓度增加, 接枝率增加, 吸水率也随之增加, 当丙烯酸体积分数 15vol% 时, 接枝率最大为 263%, 吸液率最大为 635%。PE-g-AAc 复合膜随丙烯酸接枝率增加, 面电阻降低, 当接枝率为 30.4% 时, PE-g-AAc 复合膜面电阻由接枝前 45 000 mΩ·cm² 降低至 870.9 mΩ·cm², 接枝率最高 263% 时, 面电阻最低为 70.1 mΩ·cm²。拉伸强度随接枝率增加先降低后升高, 接枝率最高 263% 时, 拉伸强度最大 45.6 MPa; 断裂伸长率随接枝率的增加而降低。接枝率分析表明, 一定的吸收剂量和反应条件下, 丙烯酸浓度越高, 链增长速率与链终止速率比值就越大, 丙烯酸聚合度越大。吸水率与面电阻分析表明, 丙烯酸有效提高聚乙烯膜表面能, 增强亲水性, 提高离子传导速率, 降低聚乙烯膜面电阻。该研究将对聚乙烯接枝丙烯酸膜用于电池隔膜及离子交换膜的制备提供直接的借鉴价值。

关键词: 预辐射; 聚乙烯; 丙烯酸; 接枝; 面电阻; 复合膜

中图分类号: TB383.2; TQ325.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2690-08

Preparation of polyethylene grafted acrylic acid composite
membrane by pre-irradiation grafting

GAO Junna, ZHAO Kang, CUI Guoshi*, SHU Xingjuan

(Henan Kegao Radiation Chemical Technology CO. LTD., Luoyang 471023, China)

Abstract: The polyethylene grafted acrylic acid (PE-g-AAc) composite films with different grafting ratios were prepared by electron beam pre-irradiation. The study explored the effect of grafting ratio on the performance of composite membranes. The results show that the grafting ratio and water absorption ration of PE-g-AAc composite membrane increase with the increase of acrylic acid concentration. When the volume fraction of acrylic acid is 15vol%, the maximum grafting ratio is 263%, and the maximum water absorption ratio is 635%. The area resistance of PE-g-AAc composite membrane decreases with the increase of acrylic acid grafting ratio. When the grafting ratio is 30.4%, the area resistance of PE-g-AAc composite membrane decreases from 45 000 mΩ·cm² (without grafting) to 870.9 mΩ·cm². When the grafting ratio is 263%, the area resistance is 70.1 mΩ·cm². The tensile strength first decreases and then increases with the increase of grafting ratio. The maximum tensile strength reaches 45.6 MPa when the grafting ratio is 262%. The elongation at break decreases with the increase of grafting ratio. The grafting ratio result shows that under certain absorbed dose and reaction conditions, the higher the concentration of acrylic acid, the greater the ratio of chain growth rate to chain termination rate, and the greater the degree of acrylic acid polymerization. The results on water absorption and area resistance study show that, acrylic acid can effectively increase the surface energy of the polyethylene film, enhance the hydrophilicity, increase the ion conductivity, and reduce the area resistance of the polyethylene film. This study will provide direct reference value for the preparation of polyethylene grafted acrylic membrane for battery separator and ion exchange membrane.

Keywords: pre-irradiation; polyethylene; acrylic acid; grafting; area resistance; composite membrane

收稿日期: 2021-05-19; 修回日期: 2021-07-02; 录用日期: 2021-07-27; 网络首发时间: 2021-08-20 17:28:35

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210819.002>

基金项目: 河南省科学院杰青人才培养 (200415005)

通信作者: 崔国士, 博士, 研究员, 研究方向为高分子材料辐射改性与应用 E-mail: cuiquoshi2008@126.com

引用格式: 高俊娜, 赵康, 崔国士, 等. 预辐射接枝制备聚乙烯接枝丙烯酸复合膜 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2690-2697.

GAO Junna, ZHAO Kang, CUI Guoshi, et al. Preparation of polyethylene grafted acrylic acid composite membrane by pre-irradiation grafting[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2690-2697(in Chinese).

聚乙烯属于通用型塑料薄膜材料,具有诸多优异性能^[1-3]以及产量大、价格低、耐腐蚀、易加工等优点,被广泛用于包装、建筑及电气等领域,尤其是近年来将聚乙烯膜用作电池隔膜方面的需求越来越强烈。但聚乙烯属于非极性聚合物,表面能低(30~32 dyn/cm),与极性高分子相容性差,因此印刷性、染色性、亲水性、抗静电性、粘结性差,与无机填料或金属相容性差,限制了聚乙烯用途的拓展。

聚乙烯膜改性的方法有很多^[4-9],化学改性法、表面涂覆法、电晕放电处理法、等离子体处理法、激光处理法、氧化法、水解法、接枝法和共混改性法等。磺酸-重铬酸溶液化学法处理时,由于磺酸-重铬酸溶液毒性高,对环境污染较大且对人体健康不利,限制其方法应用推广。电晕处理操作简单,效率高,无废液污染,但在高电压操作时产生臭氧,且改性效果不持久,不易久置。

通过接枝改性在聚乙烯非极性链上引入极性基团,可以有效提高其表面能,从而改善其与极性材料的相容性^[10-11],提高其应用价值^[12-13]。聚乙烯膜接枝改性方法有固相法^[14-15]、悬浮法^[16-17]、熔融法^[18-19]和辐射法^[20-21]等。李万新等^[22]将聚乙烯膜表面辐射接枝甲基丙烯酸-4,5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯实现光敏化,聚乙烯膜由疏水变成亲水。张凤英等^[23]研究聚乙烯薄膜辐射接枝丙烯酸羟丙酯诱导CaCO₃晶体生长,实现在过饱和碳酸氢钙溶液中诱导碳酸钙晶体的异相成核和生长,且生成碳酸钙晶体晶型为方解石型。

采用预辐射接枝法对聚乙烯进行接枝改性。利用高能电子束对聚乙烯薄膜进行辐射,使产生自由基。然后将其浸入丙烯酸溶液中,引发丙烯酸接枝聚合反应,制备出了以聚乙烯为主链,聚丙烯酸为支链的PE-g-AAc复合膜。研究了丙烯酸浓度对接枝率的影响,得到不同接枝率PE-g-AAc复合膜,并对膜的结构与性能进行了分析表征。该研究将对聚乙烯接枝丙烯酸膜用于电池隔膜及离子交换膜的制备提供直接的借鉴价值。

1 实验材料及方法

1.1 原材料与仪器

聚乙烯膜,12 μm,苏州裕信宏塑料包装有限公司;丙烯酸,工业级,市售;AB0.5-60 高频高压型自屏蔽电子加速器,无锡爱邦辐射技术有限公司。TSL-1002 电子拉力试验机,济南思克测试技术有限公司。

1.2 PE-g-AAc 复合膜的制备

首先,将聚乙烯膜展平装于真空塑料袋中,抽真空、N₂置换3次密封。将袋子黏附于电子加速器束下引布的上表面,电子束辐照的吸收剂量为125 kGy。然后将不同体积分数丙烯酸溶液加入辐照后的聚乙烯膜袋中,排气、封口后,置于60℃烘箱中保温反应12 h。吸收剂量是指在电子束辐照作用下,受辐照物吸收的能量。工业生产一般按 $D = \frac{kI}{V}$ 计算剂量,其中D为辐照吸收剂量(kGy);I为引出束流(mA);V为传送带行进速度(m·min⁻¹);k为常数,经薄膜剂量计标定,k取值为25。

1.3 测试与表征

接枝率G测试。接枝前将聚乙烯膜用丙酮清洗2次后烘干称重,记为m₁,接枝后PE-g-AAc复合膜用水、丙酮依次清洗,然后放于80℃烘箱中干燥5 h,之后迅速取出并放于干燥器中冷却至室温称重,记为m₂。接枝率按 $G = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$ 计算,每组平行实验3次,取平均值。

吸水率测试。将PE-g-AAc复合膜在80℃烘箱中干燥5 h后放于干燥器中冷却至室温,称重记M₁,然后放于蒸馏水中浸泡至恒重,称量记M₂。吸水率按 $W = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%$ 计算。每组实验平行3次,取平均值。

红外光谱表征。用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(美国珀金埃尔默仪器有限公司)测试样品的红外光谱,扫描范围4 000~400 cm⁻¹,扫描32次。

面电阻测试。在质量浓度30%的KOH溶液中(25℃)测试膜面电阻。使用AT526B电化学工作站,通过电流阻抗法测量,含膜时电阻R₁,无膜时电阻R₂,膜面积为10 cm²,面电阻按 $R = (R_1 - R_2) \times 10$ 计算。

机械强度的测定。聚乙烯接枝前后膜制样尺寸15 mm×50 mm,使用TSL-1002电子拉力试验机(济南思克测试技术有限公司)依照标准GB/T 13022—91^[24]进行拉伸性能测试,拉伸速度为100 mm/min。

差式扫描量热法(DSC)测试。用DSC仪(德国耐驰热分析)测试样品热稳定性,N₂氛围下,升温速率10℃/min,扫描范围30~650℃。

扫描电镜(SEM)测试。用热场发射扫描电子显微镜JSM-7800F(日本电子株式会社(JEOL))观察聚乙烯微孔膜表面形貌,观察之前需要对样品做

喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸浓度对 PE-g-AAc 复合膜接枝率的影响

工业用电子束能量一般在 0.5~2 MeV, 而 C—H、C—C 和 C—O 的键能在 3~8 eV, 电子束能量远大于键能, 聚乙烯分子链中化学键在电子束辐射下发生断裂, 产生自由基, 乙烯自由基引发交联/降解反应^[25]。在电子束辐射下, 聚乙烯发生 2 个阶段的反应, 反应历程见图 1。第 1 阶段, 电子束辐射下产生自由基; 第 2 阶段, 交联、降解及接枝反应。

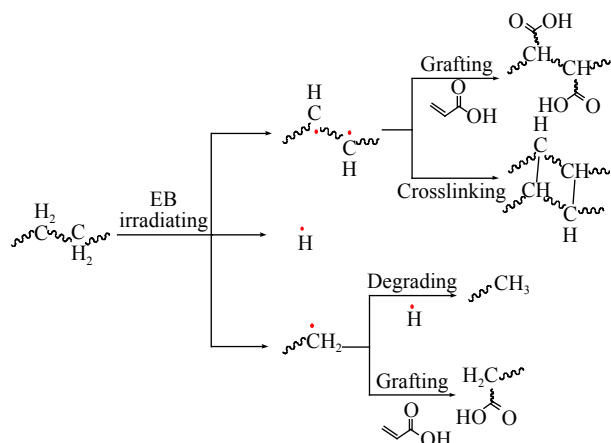


图 1 电子束辐射下聚乙烯自由基的产生及交联、降解和接枝反应

Fig. 1 Generation of free radicals of polyethylene under electron beam and the reaction of crosslinking, degrading and grafting

图 2 为不同吸收剂量对 PE-g-AAc 复合膜接枝率的影响。可以看出, 聚乙烯膜随吸收剂量的增加, 接枝率逐渐增加, 与龙复等^[26]聚乙烯辐射接枝丙烯酸一致。基于本台电子加速器能量范围及聚乙烯薄膜吸收剂量率增加机械强度承受力有限, 以下研究吸收剂量采用 125 kGy。

图 3 为不同丙烯酸浓度条件下获得的 PE-g-AAc 复合膜试样的接枝率。随丙烯酸体积分数的增加, 接枝率逐渐升高, 且接枝率的增值亦逐渐上升, 表明接枝反应的效率和速率均随丙烯酸体积分数的增加而增加。当丙烯酸体积分数为 15vol% 时, 接枝率上升至 263%。这是由于在一定的吸收剂量和反应条件下, 聚乙烯膜的初始自由基浓度是一定, 丙烯酸浓度越高, 自由基作为接枝聚合反应引发点, 被利用的几率就越大, 因此产生的接枝聚合物链就会更多, 链增长速率与链终止速率比值就越大, 丙烯酸聚合度会更大。这些因素

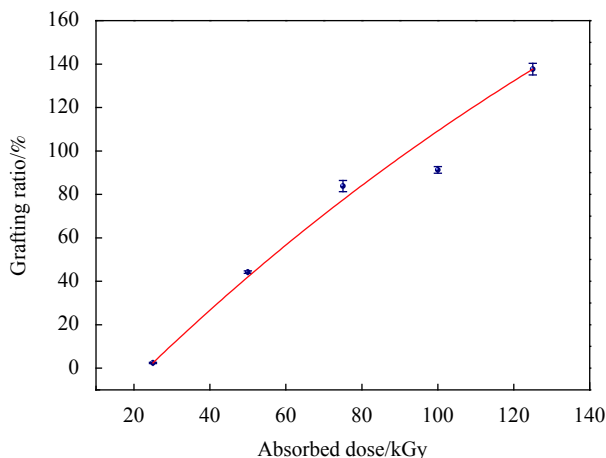


图 2 不同吸收剂量对 PE-g-AAc 复合膜接枝率的影响

Fig. 2 Effect of different absorbed doses on grafting ratio of PE-g-AAc composite membrane

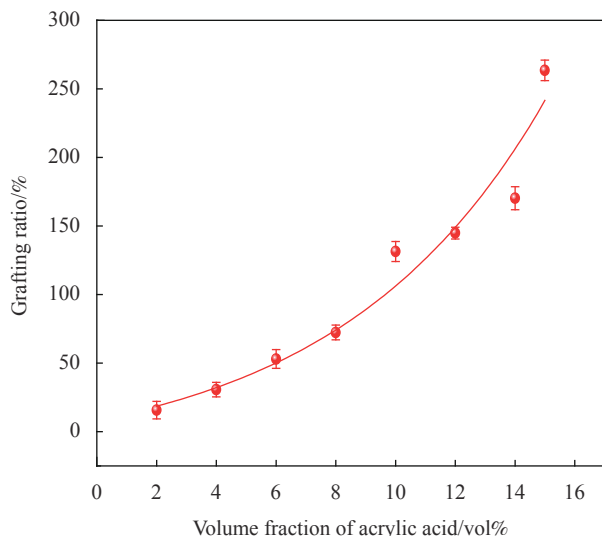


图 3 丙烯酸体积分数对 PE-g-AAc 复合膜接枝率的影响

Fig. 3 Effect of volume fraction of acrylic acid on grafting ratio of PE-g-AAc composite membrane

促使接枝聚合反应的诱导期缩短、反应速率增加、反应效率增加及接枝率增加。

2.2 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜吸水性能的影响

图 4 为接枝率对 PE-g-AAc 复合膜吸水率的影响。可以看出, 随着接枝率的增加, PE-g-AAc 复合膜的吸水率逐渐升高。在接枝率较低时, 吸水率随接枝率的增加近似呈直线关系, 当接枝率较高时, 偏离直线关系, 吸水率的增加幅度更大, 接枝率达到 263% 时, 吸水率增加至 635%。PE-g-AAc 复合膜的吸水行为类似于水凝胶。水凝胶中的水包括 3 种状态的水: 结合水、束缚水和自由水。在确定吸收剂量和接枝反应条件下, 辐照引发自

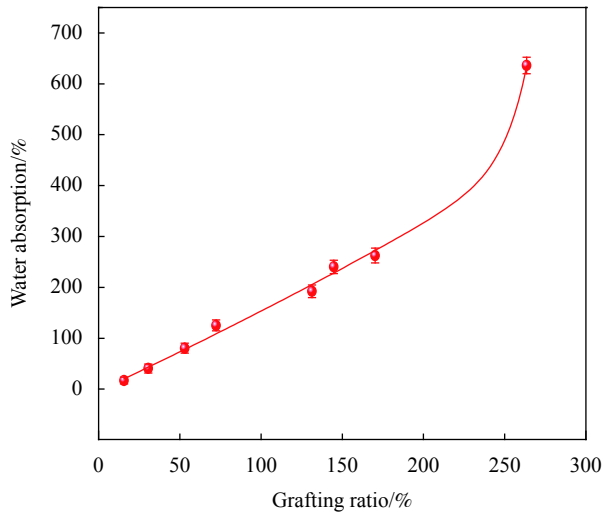


图 4 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜吸水率的影响

Fig. 4 Effect of grafting ratio on water absorption of PE-g-AAc composite membrane

由基数量有限,接枝反应产生的聚丙烯酸接枝链的数量也是有限的。丙烯酸浓度增加利于接枝链聚合度增大,益于 PE-g-AAc 复合膜接枝率增加。在接枝率较低情况下,聚丙烯酸受聚乙烯主链大分子束缚较强而接枝链间相互作用较小。此时聚丙烯酸吸水主要是结合水和吸附水,吸水性相对较低,总吸水率是各个接枝链吸水率简单加和。因此其吸水率与接枝率之间呈正比关系。当接枝率较大时,聚丙烯酸受聚乙烯主链大分子束缚相对较弱而接枝链间相互作用较强。聚丙烯酸接枝链吸水类似凝胶中除结合水与吸附水外,还增加了更多的自由水,因此其吸水率随接枝率增加到一定量时偏离原直线关系,吸水增长率更大。

2.3 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜面电阻的影响

图 5 为接枝率对 PE-g-AAc 复合膜面电阻的影响。可以看出, PE-g-AAc 复合膜随丙烯酸接枝率的增加,面电阻逐渐降低。未接枝聚乙烯膜面电阻为 45 000 mΩ·cm²,当丙烯酸接枝率增加至 30.4% 时,出现拐点, PE-g-AAc 复合膜的面电阻显著降低至 870.9 mΩ·cm²。接枝率继续增加时,面电阻继续降低,当接枝率 170% 时,面电阻降至 86.1 mΩ·cm²,接枝率达到 263% 时,面电阻低至 70.1 mΩ·cm²。分析原因:(1)当接枝率增加至一定程度后, PE-g-AAc 复合膜吸收电解液所产生的溶胀力,使 PE 主链大分子间的距离显著增加,满足离子通过的空间。(2)随着接枝率增加,羧基阴离子的密度显著增加,有效提高聚乙烯膜表面能,增强亲水性,提高离子传导速率,降低聚乙烯膜面内阻。

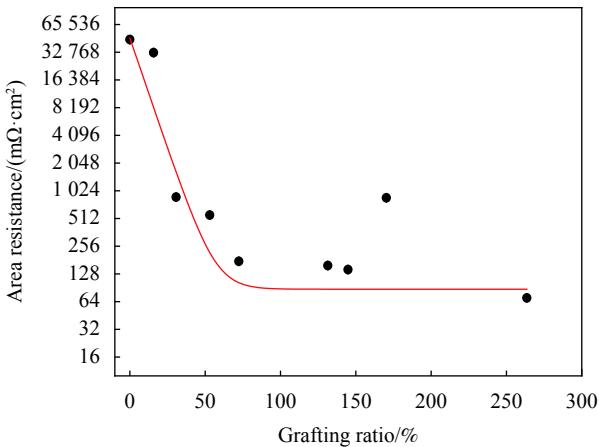


图 5 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜面电阻的影响

Fig. 5 Effect of grafting ratio on area resistance of PE-g-AAc composite membrane

2.4 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜力学性能的影响

图 6 为接枝率对 PE-g-AAc 复合膜力学性能的影响。可以看出, PE-g-AAc 复合膜随丙烯酸接枝率的增加,拉伸强度先降低后增加。当接枝率为 15.37% 时,拉伸强度由未接枝时 43.99 MPa 降低至 32.38 MPa。之后随丙烯酸接枝率的增加,拉伸强度逐渐升高。当接枝率达到 144% 时,拉伸强度恢复至未辐照接枝时拉伸强度,接枝率最高 362% 时,拉伸强度最大 45.6 MPa。断裂伸长率随接枝率增加而逐渐降低,最大接枝率 362% 时,断裂伸长率降至 4.14%。当辐射剂量小于 200 kGy 时由于断链所产生的活性自由基一部分被光、热稳定剂所消耗,造成参与交联的活性自由基数量相对减少,导致交联程度不高,表现为力学性能有所降低^[27]。这是由于聚乙烯在空气中经高能电子束辐射后分子链断裂产生自由基,一部分自由

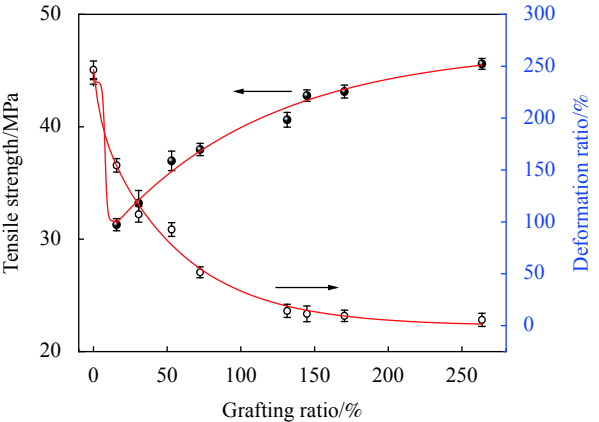


图 6 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜力学性能的影响

Fig. 6 Effect of grafting ratio on mechanical properties of PE-g-AAc composite membrane

基被氧终止，聚乙烯分子链降低；一部分自由基引发丙烯酸聚合，分子链增长。接枝率较低时，接枝物不能形成连续聚集，因此其对拉伸强度贡献很小，同时聚乙烯主链相对分子质量有些降低，因此拉伸强度降低；随着接枝率进一步增加，接枝物会逐渐形成连续聚集，甚至与聚乙烯膜形成互传网络，进而导致 PE-g-AAc 复合膜拉伸强度逐渐提高。经辐射后聚乙烯大分子或因交联变硬，或因降解变脆，PE-g-AAc 复合膜在绝干时，呈现脆性。因此随着接枝率的增加，断裂伸长率始终随之降低。

2.5 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜结构的影响

图 7 为不同接枝率的 PE-g-AAc 复合膜接枝丙烯酸的 FTIR 图谱。可以看出，PE-g-AAc 复合膜的 FTIR 图谱上除了保留 PE 的特征吸收峰外，在 1700 cm^{-1} 处出现 C=O 伸缩振动峰；在 1170 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 处出现 C—O 伸缩振动峰，这说明聚乙烯膜上接枝有丙烯酸^[28]，且随着接枝率的增加，特征吸收峰显著增强。

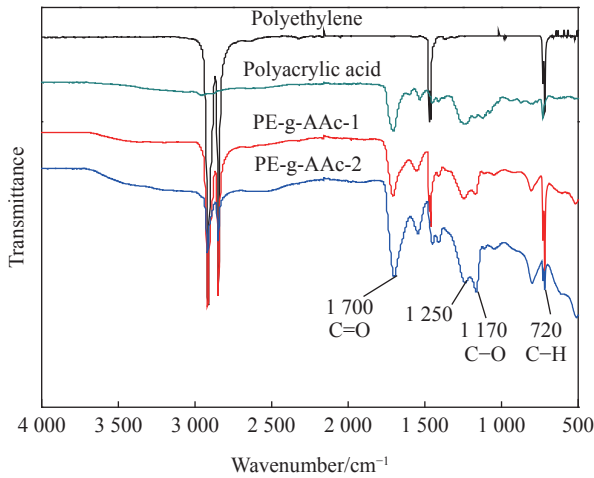


图 7 不同接枝率的 PE-g-AAc 复合膜结构的 FTIR 图谱 (PE-g-AAc-1、PE-g-AAc-2 分别为接枝率 30% 和 170%)

Fig. 7 FTIR spectra of PE-g-AAc composite membranes with different grafting ratios (Grafting ratios of PE-g-AAc-1 and PE-g-AAc-2 are 30% and 170%)

2.6 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜晶体结构的影响

图 8 为不同接枝率的 PE-g-AAc 复合膜的 XRD 图谱。可以发现，PE 在 21.6° 、 24.0° 处有明显的衍射特征峰，分别对应于正交晶相的 (110) 和 (200) 晶面。聚乙烯随着丙烯酸接枝量的提高，其特征衍射峰强度逐渐降低。这是由于聚乙烯接枝丙烯酸后溶胀，丙烯酸进入晶区，衍射峰虽然很弱但仍然存在，说明聚乙烯晶区没有完全被破坏。翟

红波等^[29]研究 PE-g-MAH 与蒙脱土复合时，蒙脱土以插层型结构存在于 PE-g-MAH 大分子链中，其衍射峰强度减弱。

2.7 接枝率对 PE-g-AAc 复合膜热力学性能的影响

图 9 为不同接枝率对 PE-g-AAc 复合膜的 DSC 曲线。可以看出，聚乙烯熔点为 118°C ，聚丙烯酸熔点为 178°C ，PE-g-AAc 复合膜有两个熔点峰，一个是 120°C 附近的聚乙烯熔点峰，另一个是 172°C

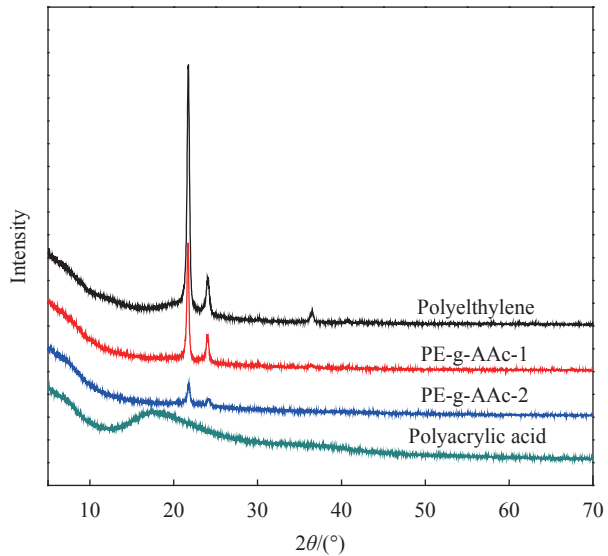


图 8 不同接枝率的 PE-g-AAc 复合膜的 XRD 图谱 (PE-g-AAc-1、PE-g-AAc-2 的接枝率分别为 30% 和 170%)

Fig. 8 XRD patterns of PE-g-AAc composite membranes with different grafting ratios (Grafting ratios of PE-g-AAc-1 and PE-g-AAc-2 are 30% and 170%)

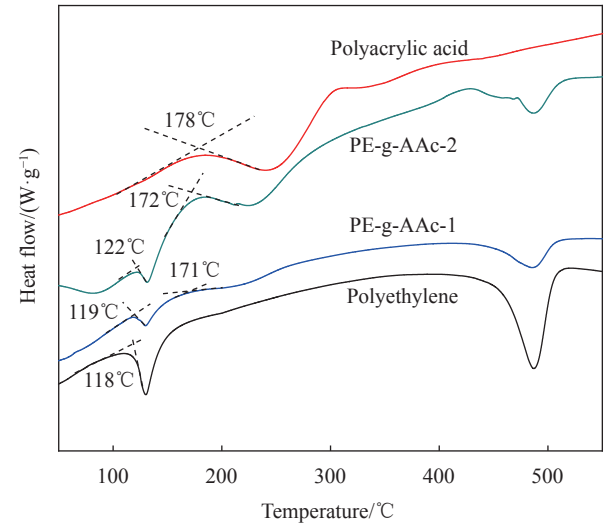


图 9 不同接枝率的 PE-g-AAc 复合膜的 DSC 曲线 (PE-g-AAc-1、PE-g-AAc-2 的接枝率分别为 30% 和 170%)

Fig. 9 DSC curves of PE-g-AAc composite membranes with different grafting ratios (Grafting ratios of PE-g-AAc-1 and PE-g-AAc-2 are 30% and 170%)

附近的接枝聚丙烯酸熔点峰。丙烯酸接枝率为30%时, PE-g-AAc复合膜第一熔点峰为119℃, 较聚乙烯接枝前熔点峰118℃高, 低于丙烯酸接枝率170%时PE-g-AAc复合膜第一熔点峰122℃。丙烯酸接枝率170%时, PE-g-AAc复合膜第二熔点峰172℃较聚丙烯酸熔点峰178℃低, 较丙烯酸接枝率30%时PE-g-AAc复合膜第二熔点峰171℃高。PE-g-AAc复合膜接枝聚丙烯酸较聚丙烯酸相对分子质量低, 因此, 其熔点低于聚丙烯酸熔点。聚乙烯膜经反应液溶胀接枝后, 接枝丙烯酸包覆聚乙烯, 降低聚乙烯结晶度, 但聚丙烯酸间氢键作用, 热稳定性提高。翟红波等^[29]考察PE-g-

MAH热稳定时发现, PE-g-MAH较PE热稳定性有所提高, 这与聚乙烯分子间相互作用增强有关。

2.8 接枝率对PE-g-AAc复合膜表面形貌的影响

图10为接枝率对PE-g-AAc复合膜表面形貌的影响。可以看出, 基体聚乙烯膜未接枝时表面呈纤维状, 凹凸不平, 粗糙度较大。接枝改性后, PE-g-AAc复合膜表面粗糙度逐渐降低, 趋于平滑。这是由于随着接枝率的增加, 改性体聚丙烯酸对基体聚乙烯膜表面覆盖率逐渐增加, 逐渐形成连续聚集, 进一步形成连续平滑薄膜。这进一步支持了前文关于接枝率对PE-g-AAc复合膜力学性能影响的原因分析。

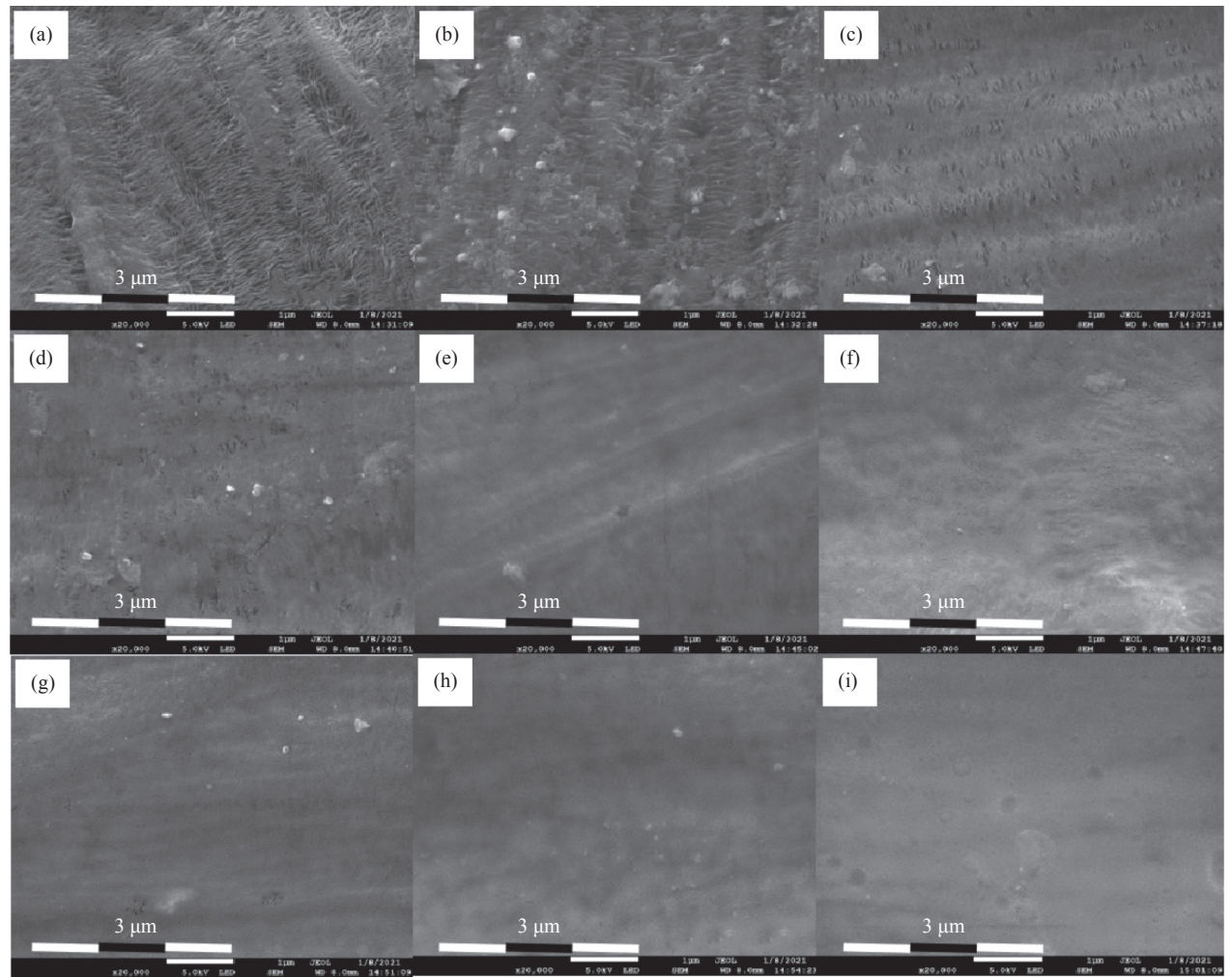


图10 不同接枝率的PE-g-AAc复合膜表面形貌的SEM图像
((a)-(i)接枝率依次为0、15.7%、30.7%、53.0%、72.4%、131.4%、144.8%、170.3%、263.6%)
Fig. 10 SEM images of surface morphologies of PE-g-AAc composite membrane with different grafting ratios
(Grafting ratios of (a)-(i) are 0, 15.7%, 30.7%, 53.0%, 72.4%, 131.4%, 144.8%, 170.3%, 263.6%)

3 结论

(1) 聚乙烯接枝丙烯酸膜 (PE-g-AAc) 复合膜接

枝率随丙烯酸浓度的增大而增加。在一定的吸收剂量和反应条件下, 丙烯酸浓度越高, 自由基引

发丙烯酸接枝链越多, 链增长速率与链终止速率比值就越大, 丙烯酸聚合度越大。

(2) PE-g-AAc 复合膜随丙烯酸接枝率的增加, 面电阻逐渐降低。当丙烯酸接枝率增加至 30.4% 时, 出现拐点。这是由于当接枝率增加至一定程度后, PE-g-AAc 复合膜吸收电解液所产生的溶胀力使 PE 主链大分子间的距离显著增加, 满足离子通过的空间。同时, 随着接枝率增加, 羧基阴离子的密度显著增加, PE-g-AAc 复合膜离子传递能力显著增加。说明丙烯酸接枝率增加有利于降低 PE-g-AAc 复合膜面电阻。

(3) 将对聚乙烯接枝丙烯酸膜用于电池隔膜及离子交换膜的制备提供直接的借鉴价值。

参考文献:

- [1] FAVAKEH M, BAZGIR S, KARBASI M. Dynamically vulcanized thermoplastic elastomer nanocomposites based on linear low-density polyethylene/styrene-butadiene rubber/nanoclay/bitumen: morphology and rheological behavior[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, 29(3): 209-217.
- [2] DALHAT M A, AL-ADHAM K, ADESINA A Y. High-temperature performance of recycled low-density polyethylene-modified asphalt binder reinforced with thermally treated polyacrylonitrile fiber[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020, 45(5): 4257-4272.
- [3] DANA M, ZOHURI G H, ASADI S. Improvement in volume resistivity and morphology of a blend of polyolefin elastomer with linear low-density polyethylene[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2019, 28(7): 587-595.
- [4] 袁娜娜, 马雪飞, 李妍, 等. 常压共面介质阻挡放电对聚乙烯隔膜表面改性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2021, 41(1): 89-94.
YUAN Nana, MA Xuefei, LI Yan, et al. Surface modification of polyethylene membrane by coplanar dielectric barrier discharge plasma in atmospheric pressure[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2021, 41(1): 89-94(in Chinese).
- [5] 解林坤, 黄元波, 代沁伶, 等. RF-Ar 等离子体对聚乙烯薄膜的表面改性[J]. *真空科学与技术学报*, 2012, 32(7): 545-549.
XIE Linkun, HUANG Yuanbo, DAI Qinling, et al. Surface modification of polyethylene film by RF-Ar plasma treatment[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2012, 32(7): 545-549(in Chinese).
- [6] 牛家嵘, 顾振亚. 利用低温空气等离子体改善聚酯和聚乙烯薄膜表面亲水性的研究[J]. *天津工业大学学报*, 2004, 23(4): 40-43, 47.
NIU Jiarong, GU Zhenya. Research on surface hydrophilic modification of PET and PE films by low temperature air plasma[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2004, 23(4): 40-43, 47(in Chinese).
- [7] 杨静. 超高分子量聚乙烯膜的改性方法及其在医用材料中的应用[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(6): 80, 147.
YANG Jing. Modification methods of UHMWPE film and its application in medical materials[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2020, 46(6): 80, 147(in Chinese).
- [8] 程序, 汪志伟, 张素梅, 等. 聚乙烯醇交联改性聚乙烯锂离子电池隔膜的制备[J]. *合成树脂及塑料*, 2021, 38(1): 22-26.
CHENG Xu, WANG Zhiwei, ZHANG Sumei, et al. Preparation of polyvinyl alcohol crosslinking modified PE separator for lithium-ion battery[J]. *Synthetic Resin and Plastics*, 2021, 38(1): 22-26(in Chinese).
- [9] 欧军飞, 周金芳, 简令奇, 等. 聚合物表面改性方法概述[J]. *塑料工业*, 2007, 35(11): 5-10.
OU Junfei, ZHOU Jinfang, JIAN Lingqi, et al. Outline of surface modification technology for polymer[J]. *Plastics Industry*, 2007, 35(11): 5-10(in Chinese).
- [10] WU W Q, TU J Y, LI H R, et al. Suppressed dielectric loss and enhanced thermal conductivity in poly(vinylidene fluoride) nanocomposites using polyethylene glycol-grafted grapheneoxide[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 31(1): 807-813.
- [11] HAN Y S, XIA Y Y, SUO C Y, et al. Dielectric properties and surface potential decay characteristics of low density polyethylene/ZnO microvaristor composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 30(11): 10644-10650.
- [12] WANG L Q, PENG X, MUSTAIN W E, et al. Radiation-grafted anion-exchange membranes: The switch from low-to high-density polyethylene leads to remarkably enhanced fuel cell performance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1575-1579.
- [13] YAMADA K, ISHIGURO Y, KIMURA Y, et al. Two-step grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) onto a polyethylene plate for enhancement of Cr(VI) ion adsorption[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(5-8): 855-869.
- [14] CHEN Daitao, SHI Nai, XIE Liqing, et al. Study of electron beam preirradiation-induced Graft copolymerization of acrylic acid onto powdered isotactic polypropylene[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000(1): 32-35.
- [15] WANG H L, XU L, LI R, et al. Highly hydrophilic ultra-high molecular weight polyethylene powder and film prepared by radiation grafting of acrylic acid[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 382: 162-169.

- [16] PENG C Z. The preparation and characteristic of maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MA) filled CNT/PMMA composite film[J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2017, 12(1): 338-345.
- [17] ZAKI A. Grafting of polyethylene films with N-vinyl imidazole and acrylic acid for potential use in wastewater treatment[J]. *Revue Roumaine de Chimie*, 2015, 60(9): 867-873.
- [18] ZHU B D, MA D Z, LI H L, et al. Modification of low density polyethylene with 2-hydroxyethyl acrylate by a swollen-phase grafting method[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2016, 55: 188-200.
- [19] HE P X, ZHANG Y H, FENG D D, et al. Effects of synthesis conditions on chemically initiated oil-swallowable suspension graft copolymerization of acrylic acid and acrylamide onto solid-state chlorinated polyethylene[J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2007, 39(3): 239-251.
- [20] DEMIS B, EMMANUEL B, PHILIPPE C, et al. Effect of nitroxyl-based radicals on the melt radical grafting of maleic anhydride onto polyethylene in presence of a peroxide[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 66: 342-351.
- [21] CHUAI C Z, MAHMOOD I, TIAN S X. A study on melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene and its blend with polyamide 6[J]. *Journal of Polymer Science*, 2010, 48(3): 267-275.
- [22] 李万新, 王自强, 俞初红, 等. 聚乙烯膜表面辐射接枝甲基丙烯酸-4, 5-二甲氧基-2-硝基苯甲酯实现光敏化[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2015, 33(2): 38-42.
- LI Wanxin, WANG Ziqiang, YU Chuhong, et al. Photosensitizing modification of polyethylene film by irradiation grafting with 4, 5-dimethyl-2-nitrobenzene methacrylate[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2015, 33(2): 38-42(in Chinese).
- [23] 张凤英, 侯铮迟, 虞鸣谢, 等. 聚乙烯薄膜辐射接枝丙烯酸羟丙酯诱导 CaCO_3 晶体生长的研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2004(3): 139-142.
- ZHANG Fengying, HOU Zhengchi, YU Mingxie, et al. Growth of CaCO_3 crystal on polyethylene film grafted with 2-hydroxypropyl acrylate by γ -rays[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2004(3): 139-142(in Chinese).
- [24] 国家质量技术监督局. 塑料-薄膜拉伸性能试验方法: GB/T 13022—91[S]. 北京: 北京标准出版社, 1991.
- The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Plastic-Determination tensile properties of films: GB/T 13022—91[S]. Beijing: Beijing Standards Press, 1991(in Chinese).
- [25] 赵康, 赵红英, 崔国士, 等. 电子束固化制备聚丙烯/铝箔复合膜[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(8): 29-35.
- ZHAO Kang, ZHAO Hongying, CUI Guoshi, et al. Preparation of polypropylene/Al foil laminate by electronic beam curing technology[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(8): 29-35(in Chinese).
- [26] 龙复, 唐黎明, 赵津, 等. 聚乙烯预辐射接枝丙烯酸研究[J]. *天津大学学报*, 1993(3): 73-77.
- LONG Fu, TANG Liming, ZHAO Jin, et al. Pre-irradiation grafting of acrylic acid onto polyethylene[J]. *Journal of Tianjin University*, 1993(3): 73-77(in Chinese).
- [27] 李星, 刘东辉, 杨明, 等. 辐射交联聚乙烯薄膜的研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2002, 14(2): 5-8.
- LI Xing, LIU Donghui, YANG Ming, et al. Study of radiation-crosslinking polyethylene films[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2002, 14(2): 5-8(in Chinese).
- [28] 唐黎明, 龙复. 聚乙烯-丙烯酸接枝物的制备及表征[J]. *天津大学学报*, 1996(2): 273-277.
- TANG Liming, LONG Fu. Preparation and characterization of polyethylene-acrylic acid grafted copolymer[J]. *Journal of Tianjin University*, 1996(2): 273-277(in Chinese).
- [29] 翟红波, 李咏梅, 郭汉洋, 等. PE-g-MAH及其纳米复合材料的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005(4): 252-255.
- ZHAI Hongbo, LI Yongmei, GUO Hanyang, et al. Preparation and characterization of functional polyethylene and its nanocomposites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005(4): 252-255(in Chinese).