

二步法聚丙烯/丙烯酸表面接枝聚合研究*

宋 婷 孙玉凤 杨万泰**

(北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室 北京 100029)

摘 要 研究了二步法聚丙烯膜表面的丙烯酸接枝反应. 实验发现, 以醋酐为溶剂的反应体系所得接枝率明显好于以水为溶剂的体系; 接枝率随光敏剂浓度、单体浓度增大而增加; 提高反应温度, 可使接枝率明显增大; 接枝后的聚丙烯膜表面亲水性可明显改善. 并用红外光谱证实了丙烯酸在聚丙烯膜表面的接枝.

关键词 聚丙烯, 丙烯酸, 接枝聚合

聚丙烯自 1957 年工业化以来, 发展迅速, 其增长速度近年来一直居于前列^[1]. 由于聚丙烯价格便宜, 并具有较好的耐化学稳定性、耐热、耐疲劳弯曲等优点, 应用领域非常广泛. 但聚丙烯表面能低, 导致其亲水性、染色性、粘接性等都很差, 限制了它的进一步推广应用. 为克服这些缺点, 人们开发了各种表面改性方法^[2], 例如直接涂覆法、火焰法、电晕放电法等, 其中较有效的是化学接枝改性^[3], 在接枝改性的诸方法中又以二步法^[4,5](光还原-热接枝, 光还原-光接枝)最为新颖.

由杨万泰等^[4]首先提出的二步法指先经光还原把引发基团引入塑料基材表面, 然后再将基材放入单体溶液中, 在光或热活化下进行接枝. 该方法的优点是: (1) 接枝效率高; (2) 单体范围扩大, 可适用于许多不适合光接枝的单体. 以后 Ma 等^[5]将该方法用于聚丙烯微孔膜的表面改性, 其接枝聚合主要是在光照下完成的.

本文则以商业流延聚丙烯膜(CPP)为基材, 用作者建立的首先通过光还原反应引入表面休眠基, 而后进行热引发接枝的方法对 CPP/AA 反应体系进行研究, 考察光敏剂浓度、单体浓度及聚合温度对接枝率的影响, 以及接枝率对改性后的聚丙烯膜表面亲水性的影响. 为聚丙烯改性探索提供一条新颖的途径.

1 实验部分

1.1 原料

流延聚丙烯膜(CPP), 厚度 0.03 mm, 广东佛

山塑料集团股份有限公司, 使用前经丙酮抽提 24 h; 丙烯酸(AA), 化学纯, 北京益利精细化学品有限公司, 使用前经减压蒸馏; 醋酐, 分析纯, 天津天泰化学试剂厂; 二苯甲酮(BP), 化学纯, 上海试剂一厂; 丙酮, 分析纯, 北京化工厂.

1.2 实验方法

1.2.1 光还原 配制一定浓度的 BP/丙酮溶液, 取 5 μ L 注于 CPP 膜和 BOPP 膜(双向拉伸聚丙烯膜)间(CPP 在上). 然后将膜(17 cm² 左右)夹在两片石英玻璃之间, 放置在加热台上加热 1 min, 经紫外光照射一定时间后取出, 用丙酮洗去残余光敏剂, 得到表面带有休眠基团的 CPP 膜.

1.2.2 热聚合 配制一定浓度的 AA/醋酐溶液, 加热至一定温度, 将带有休眠基团的 CPP 膜放入其中. 在氮气保护下, 反应一定时间后取出 CPP 膜, 经热水抽提 10 h 洗去残余单体和均聚物、烘干、称重并按下式计算接枝率(Grafting yield):

$$\text{Grafting yield} = (m_g - m_f) / m_f \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_f 为基材膜质量(g); m_g 为接枝后膜质量(g).

1.3 测定方法

用澳大利亚 GBC 公司的 Cintra 20 型紫外可见分光光度计表征光还原反应产物; 用美国 Nicolet 205 型红外光谱仪测定基材 CPP 膜和接枝 AA 后的 CPP 膜的红外光谱; 用长春市第五光学仪器厂的 JJC-I 型润湿角测量仪测定 CPP 膜表面的水接触角.

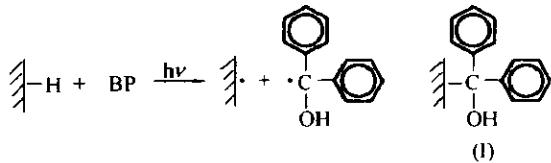
* 2001-10-29 收稿, 2001-12-24 修稿; 国家“973”(1999064800)和“杰出青年基金”(基金号 20025415)资助项目; ** 通讯联系人

2 结果与讨论

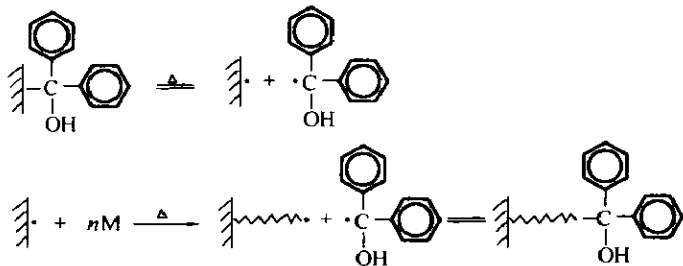
二步法是指先在 CPP 膜表面引上休眠基团, 再于 AA 溶液中进行表面接枝聚合, 其化学原理^[4]如方程(2)~(4):BP 受 UV 光照射后被激发, 夺取 PP 基材表面上的叔碳氢, 生成半频那醇自由基和表面自由基. 由于立构位阻效应, 半频那醇自

由基及表面自由基自身难以偶合终止, 所以当无单体存在时, 以上两者偶合, 将带有休眠基团的 CPP 膜放入单体溶液中进行加热时, 因半频那醇自由基和表面自由基的偶合键较弱, 易受热断裂, 生成的表面自由基与单体引发、加成形成接枝链. 而半频那醇自由基活性低, 很难引发单体进行均聚.

(1)引入休眠基



(2)热聚合



2.1 CPP-g-AA 的红外表征

图 1 是基材 CPP 和接枝 AA 后的 CPP 膜的红外光谱图. 比较两红外光谱图可以发现, CPP-g-AA 的谱图在 1720 cm⁻¹处有较强的羰基吸收峰存在, 表明 CPP 膜上已接枝了 PAA 链.

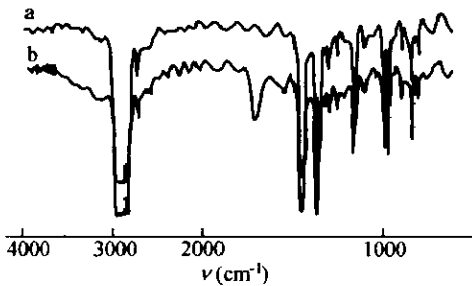


Fig.1 FTIR spectra of substrate CPP film and grafted CPP film
a) CPP; b) CPP-g-AA

2.2 溶剂对接枝率的影响

对此非均相聚合反应, 选择溶剂非常关键, 它会影响单体向基材膜表面的扩散速度, 最终影响接枝率. 在此实验中, 选用水和醋酐进行比较, 结果如表 1 所示. 用水作溶剂的 CPP/AA 体系的接枝率明显小于以醋酐为溶剂的体系. 由于醋酐对膜的浸润性比水好, 有利于单体向膜表面的扩散,

从而使接枝率提高; 且 AA 均聚物不溶于醋酐, 不利于均聚物的生成, 同时也简化了分离. 所以以后实验中均采用醋酐为溶剂.

Table 1 Effect of solvent on grafting yield

Reacting time(h)	0.5	1.0	1.5	2.0
Grafting yield 1	0.25%	0.36%	0.52%	0.39%
Grafting yield 2	0.75%	1.08%	2.53%	3.65%

Grafting yield 1: water; Grafting yield 2: acetic anhydride
W(AA) = 10%; T = 90℃

2.3 光敏剂浓度对接枝率的影响

图 2 是光还原后的 CPP 膜的紫外光谱图(以空白 CPP 膜为参比). 图中曲线在 254 nm 处有苯

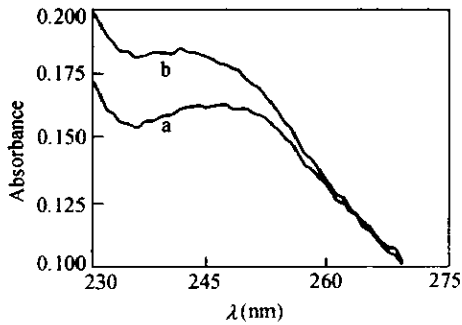


Fig.2 UV spectra of the photoreduced CPP film
a) BP = 10%; b) BP = 15%

环吸收特征峰存在,说明确实发生了光还原反应,使 CPP 膜上引入了带苯环的休眠基团(I),且 BP 浓度越大,峰值越高,说明增大光敏剂浓度,膜上生成的休眠基团就越多。

图 3 表明光敏剂浓度增大,AA 接枝率增加。即 BP 浓度越大,发生夺氢反应的 BP 量就越多,使 CPP 膜表面生成的引发基团增多,有利于接枝聚合反应,导致接枝聚合物链增多,接枝率增加。

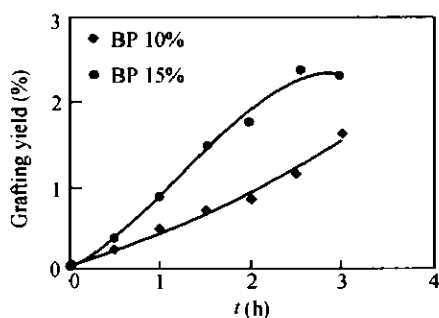


Fig. 3 Effect of photosensitizer concentration on grafting yield
W(AA) = 7%; T = 90°C

2.4 单体浓度对接枝率的影响

图 4 表明单体浓度改变时接枝率的变化。接枝率随聚合时间呈先上升后平缓的趋势,且单体浓度增大,接枝率有所提高。这符合自由基反应的一般规律。由于此反应是非均相体系,存在着 AA 与 CPP 的接枝共聚反应及 AA 自身的均聚反应。在聚合反应中,大部分单体存在于反应液中,另一部分单体扩散到 CPP 膜表面,与 CPP 膜相接触。增大单体浓度,就有更多的单体和 CPP 膜表面相接触,使得接枝聚合反应速度加快,接枝量增加,接枝率就相应上升。但在反应后期,随着接枝链增多,膜表面的活性点越来越少,同时形成的表面接枝层阻碍了 AA 向基材表面的扩散吸附,使膜表面单体浓度降低,从而使接枝率变化平缓。

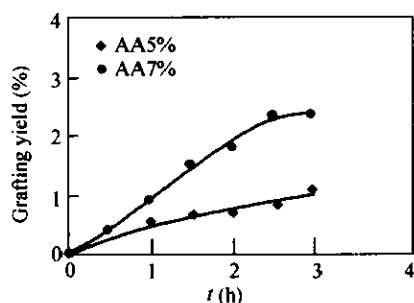


Fig. 4 Effect of monomer concentration on grafting yield
W(BP) = 15%; T = 90°C

2.5 聚合温度对接枝率的影响

如图 5 所示,反应温度对接枝率影响非常明显。例如,3 h 内反应温度从 90°C 升到 110°C,接枝率从 2% 提高到 9%。可见温度升高接枝率明显增大,这是非均相反应的特征之一。在此反应中,自由基与固体表面相连,不如溶液中增长链自由基活泼,对温度的依赖性大的多(活化能大),故提高温度可大大促进接枝聚合,使接枝率提高。同时聚合反应温度升高,AA 单体与表面自由基的聚合速度加快,单体活性增大,加快了其在溶液中向 CPP 膜表面的扩散速度,也促进了接枝聚合反应。

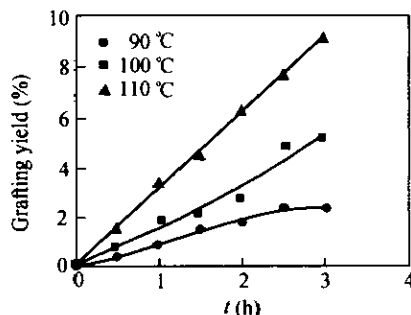


Fig. 5 Effect of polymerization temperature on grafting yield
W(AA) = 7%; W(BP) = 15%

2.6 CPP 的表面性能

图 6 表示了 CPP 表面水接触角与接枝率的关系。测得空白 CPP 膜表面水接触角为 81°,随着 CPP 膜表面的接枝率增大,水接触角不断下降,当 CPP 膜表面接枝率达 3.5% 时,其膜表面水接触角降低到 40°。若能控制 CPP 膜表面的接枝率大小,则可得到不同水接触角的 CPP 膜,就可人为调节 CPP 膜的表面亲水性。

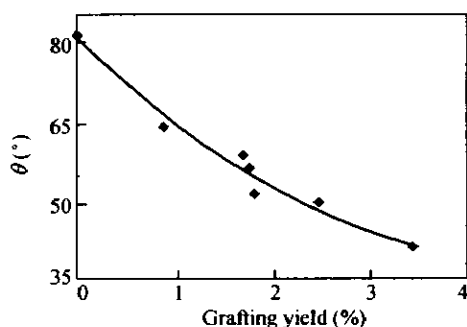


Fig. 6 Effect of grafting yield on contact angle with water
W(AA) = 7%; W(BP) = 20%; T = 100°C

通过以上研究得出,以醋酐为溶剂的反应体系所得接枝率明显好于以水为溶剂的体系;CPP

膜表面接枝率随光敏剂浓度、单体浓度增大而增加;提高聚合温度,使接枝率明显增大。随着接枝率增大, CPP 膜表面的亲水性明显改善。

REFERENCES

- 1 Jin Maozhu(金茂筑). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 1995, 12(4): 1 ~ 6
- 2 Deng Jianyuan(邓建元), Yang Wantai(杨万泰). New Chemical Materials(化工新型材料), 1997, 25(5): 17 ~ 20
- 3 Ding Yanfen(丁艳芬), Zheng Meimei(郑梅梅), Su Yifan(苏一凡), Wang Xiulan(王秀兰), Deng Yudong(邓煜东). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 1992, 9(4): 27 ~ 33
- 4 Yang Wantai, Rånby Bengt. Macromolecules, 1996, 29(9): 3308 ~ 3310
- 5 Ma Huimin, Davis R H, Bowman C N. Macromolecules, 2000, 33(2): 331 ~ 335

STUDY ON SURFACE GRAFTING POLYMERIZATION OF CPP/AA SYSTEM WITH TWO-STEP METHOD

SONG Ting, SUN Yufeng, YANG Wantai

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Surface grafting polymerization of cast polypropylene (CPP)/acrylic acid(AA) system was studied with two-step method, which is a novel technique advantageous over traditional surface grafting polymerization initiated by UV. It consists of two steps. Firstly, dormant groups (semi-benzopinacol) were introduced on the CPP film under UV irradiation in the presence of benzophenone (BP) solution; and then, AA was grafted on the substrate surface by thermoactivating polymerization. The principle is as following, after BP is excited with UV irradiation, it extracts the H atoms from CPP surface and is reduced into semipinacol free radicals, meanwhile macromolecular free radicals are produced on CPP film surface. Because of spatial hindrance originated from its aromatic group, it is difficult for semipinacol free radicals to perform coupling termination and so does the surface radical. If no monomer was available, these two kinds radicals will combine. When CPP film with dormant groups is heated in a monomer solution, the C—C bonds of surface semipinacol groups break into the surface free radicals and semipinacol free radicals. The surface radicals induced monomer to propagate, result in grafting chains; whileas the reactivity of semipinacol free radical is too low to initiate grafting polymerization. Consequently, this method has two advantages: high grafting efficiency and suited to more monomers which can not be used directly in traditional photografting polymerization. The results show that acetic anhydride is an ideal solvent for CPP/AA surface grafting system; grafting yield increases with the growth of photosensitizer and monomer concentration; and polymerization temperature has positive effect on grafting yield. The contact angle of grafted CPP film against water decreases with the increase of grafting yield. In addition, the grafted CPP-g-AA film was identified by FTIR spectra.

Key words Polypropylene (PP), Acrylic acid (AA), Grafting polymerization, Surface modification