

·研究简报·

甲基丙烯酸全氟烷基代乙酯对天然橡胶乳液辐射改性研究*

李 俊 耿洪斌 陈庆民**

(南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 配位化学重点实验室 南京 210093)

关键词 天然橡胶乳液, 甲基丙烯酸全氟烷基乙酯, 辐射改性, 表征, 接触角

天然橡胶的性能与其组成中的 C=C 双键有密切关系, 由于 C=C 双键的存在, 为天然橡胶的改性提供了便利, 大多数天然橡胶的改性方法, 如氯化、氢氯化、环化、环氧化、接枝共聚等皆是建立在这一思路基础上的. White 等^[1]认为接枝天然橡胶的目的是提高天然橡胶的机械强度, 赋予特殊的功能. 作为生物功能材料的使用, 研究了将亲水单体接枝到天然橡胶上, 提高天然橡胶表面润滑性, 从而提高天然橡胶与血液的适应性^[2~6]. Uyama^[7]提到, 疏水和亲水同样都能提高表面润滑性, 但使天然橡胶具有疏水性的报道则比较少. Wang 等^[2]研究了用丙烯酸(2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基)酯改性天然橡胶使其具有疏水性, 但这种方法需要先将 NRL 预硫化 6 天后成膜, 然后将膜用甲醇和水超声清洗, 再用 Ar 等离子预处理, 最后用紫外光固化接枝, 这种方法比较繁琐. 本文直接利用天然橡胶乳液, 在⁶⁰Co γ 射线源条件下, 对天然橡胶乳液进行辐照改性, 使天然橡胶乳液制品的表面具有疏水性. 采用辐照接枝聚合的方法, 简单, 便于大工业化生产.

1 实验

甲基丙烯酸全氟烷基代乙酯 [Zonyl TM, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n=6\sim8$, 氟含量 60%], Aldrich; 天然橡胶乳液 (NRL, 固含量 60%), 海南; 丙烯酸丁酯 (BA), 化学纯, 中国五联化工厂; 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 南京化学试剂有限公司; 十二烷基磺酸钠 (K12) 和聚乙二醇辛基苯基醚 (乳化剂 OP10) 均为化学纯, 上海试剂一厂; 蒸馏水; 辐射源, ⁶⁰Co γ 射线源.

用圆底烧瓶, 按质量比 K12:OP10:H₂O=1:2:240 的比例, 50℃ 下搅拌 30 min 配制水乳液 I; 将分析纯的氨水稀释成 1% 的氨水, 然后将 60% 的 NR 乳液用 1% 氨水稀释成 40% 的 NR 乳液 II. 分别将 Zonyl TM、BA 按表 1 的配方比例加入到水乳液 I 中, 50℃ 下搅拌 1 h, 然后室温下超声 20 min, 配成 50% 的乳液 III. 以表 1 的比例, 将乳液 III 和 NR 乳液 II 加入到干净的玻璃瓶里面, 通 N₂ 10 min. 将样品置于⁶⁰Co 辐射源中, 在 1 kGy/h 的辐照率下, 辐照 18 h. 表 1 中的 BA 的比例及辐照剂量的选择见文献[8].

Table 1 Recipes of natural rubber grafted with Zonyl TM (wt%)

Sample	1	2	3	4	5	6	7
NR (wt%)	100	95.24	94.33	92.59	90.91	92.59	94.34
Zonyl TM (wt%)	0	0	0.94	2.78	4.55	4.63	4.72
BA (wt%)	0	4.76	4.72	4.63	4.55	2.78	0.94
Contact angle (°)	78.3	81.1	103.5	110.0	106.0	105.3	93.6

FT-IR 和 XPS 样品测试的膜为辐照后的天然橡胶乳液直接倒在涤纶膜片上, 流平, 室温下 48 h, 然后放在 50℃ 烘箱 48 h, 最后在脂肪抽提器中用丙酮抽提 8 h. 接触角样品测试的膜为辐照后的乳液用蒸馏水稀释成 5% 的天然胶乳后, 用干

净的载玻片浸泡所得.

FT-IR 采用美国 Nicolet 公司的 N 870 FT-IR 红外光谱仪在 4000 到 500 cm⁻¹ 下测试样品. XPS 采用 Escalab MK-II 型 X 射线光电子能谱仪, 90° 入射角下测试了样品表面的组成. 样品的接触角分

* 2006-03-20 收稿, 2006-04-12 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: chenqm@nju.edu.cn

析(CA)采用 KSV 仪器有限公司的 CAM 200 光学接触角仪在 23℃ 测试.测试液体为二次蒸馏水,测试液体体积为 5 μL ,接触角数据读取 60 s 时的数据,每个样品测试 5 个数据,然后取平均值.

2 FT-IR 分析

为了了解天然橡胶与 Zonyl TM 和 BA 接枝的情况,选取了样品 1,2,4 作为代表测试其在 4000 ~ 500 cm^{-1} 范围内的表面红外.图 1(a)在 1660 cm^{-1} 和 835 cm^{-1} 有 NR 的 C=C 强吸收峰,图 1(b)和图 1(c)中,该峰减弱,图 1(b)中该峰最弱,这是因为加入 BA 后,NR 发生了接枝,而图 1(c)中该峰强度比图 1(b)中稍强,这是因为同时加入 Zonyl TM 加到 NR 里面后,使 BA 的敏化作用减弱,导致 NR 的接枝度降低;同时对于图 1(b),在 1733 cm^{-1} 处出现了 C=O 的伸缩振动峰,属于 BA,也说明 BA 参与了接枝,而在图 1(c)中,该峰强度加强,说明 Zonyl TM 参与了接枝;相对图 1(a)和图 1(b),图 1(c)在 1205 cm^{-1} 和 1238 cm^{-1} 出现了明显的双峰,属于 CF_2 ,FT-IR 表明 Zonyl TM 参与了共聚.

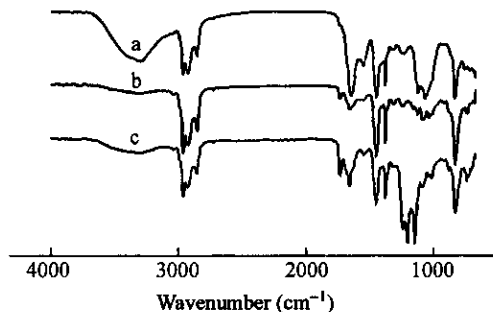


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) samples 1, (b) sample 2, and (c) sample 4

3 CA 分析

为了考察样品改性后的性能,我们采用接触角测试方法来研究用 Zonyl TM 改性前和改性后的天然橡胶对水的接触角,接触角发生了明显的变化,从 81.1°增大到 110°.

3.1 Zonyl TM 含量对 CA 的影响 由于固体表面的接触角与体系里面的含氟单体的含量有着紧密的联系,我们考察了在固定 NR 与 BA 的含量的条件下,改变 Zonyl TM 的含量(样品 2,3,4 和 5),接触角发生的变化(表 1).加入 0.94 wt% 的 Zonyl TM(样品 3)时,接触角即发生很大的变化,从原来的 81.1°增大为 103.5°;继续增加 Zonyl TM 的含量,接触角增大到 110°,但增大的趋势减缓,表明

只要加入 0.94 wt% 的 Zonyl TM,表面即具有了疏水性.

3.2 BA 含量对 CA 的影响 由于 NRL 辐照交联时,BA 在 NRL 辐照体系里起两个作用,敏化剂作用,能降低辐照剂量;作为丙烯酸酯单体参与体系共聚.因此,可以初步认为,改变 BA 的量,应该会对共聚产生影响.固定 NR 与 Zonyl TM 的含量,改变 BA 的含量(样品 5,6,7),接触角对 BA 关系(表 1).当 BA 含量为 0.94 wt%(样品 7)时,接触角为 93.6°,相对不含 Zonyl TM 的样品 2 的接触角 81.1°虽然有所增加,但不如样品 3 的接触角 103.5°.当 BA 含量为 2.78 wt%(样品 6)时,接触角增大为 105.3°,当 BA 含量为 4.55 wt%(样品 5)时,接触角已基本无变化.因此,BA 对 Zonyl TM 接枝到 NR 上起着很重要的原因,这是由于 NR 辐照接枝机理为自由基聚合,BA 量少的时候,其提供的自由基不足以同时满足 BA 自身的消耗以及把 Zonyl TM 接枝到 NR 上,因此必须需要一个合适的敏化剂的量才能顺利进行.

4 XPS 分析

为了研究样品表面的结构组成,选取样品 4(对水接触角为 110°)作为代表,用高斯分峰的方法分析了 C_{1s} 中各部分对 C 的贡献(图 2). C_{1s} 中主要分为 5 部分贡献,结合能在 285.4 eV 处属于 C—C, C—H 贡献;287.1 eV 处属于 C—O 的贡献;288.9 eV 处属于 —O—C—O 的贡献;292.4 eV 属于 CF_2 的贡献;294.2 eV 处属于 CF_3 的贡献.在 XPS 分析中,测得的 F 含量为 29.22%,远大于投料中的 F 含量 1.88%,这主要是体系中 Zonyl TM 中的一 $(\text{CF}_2)\text{CF}_3$ 具有低表面能,覆盖了样品的表面,F 原子在表面发生了富集,因此,说明只需要很少量的 F 就可以使样品表面性能发生很大的改变^[9].

综上所述,在 ^{60}Co γ 射线辐射源下,成功的用

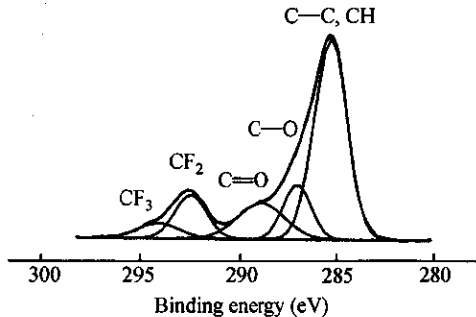


Fig. 2 C_{1s} spectra of sample 4

Zonyl TM 改性天然橡胶胶乳,使天然橡胶制品的表面具有了疏水功能.通过 CA 分析,详细研究了 Zonyl TM 和 BA 加入量对天然橡胶表面疏水性能的影响,当 Zonyl TM 含量为 0.94 wt% 时,天然橡

胶表面已产生疏水效果;当 BA 质量比为 2.77 wt% 或者 4.55 wt% 时,对 Zonyl TM 接枝改性效果较好.

REFERENCES

- 1 White J L, Sasaki A. *Polym-Plast Technol Eng*, 2003, 42(5): 711 ~ 735
- 2 Wang P, Tan K L, Ho C C, Khew M C, Kang E T. *Eur Polym J*, 2000, 36(7): 1323 ~ 1331
- 3 Cheo S H Y, Wang P, Tan K L, Ho C C, Kang E T. *J Mater Sci-Mater M*, 2001, 12(5): 377 ~ 384
- 4 Lamb D J, Anstey J F, Fellows C M, Monteiro M J, Gilbert R G. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 518 ~ 525
- 5 Oliveira P C, Guimaraes A, Cavaille' J-Y, Chazeau L, Gilbert R G, Santos A M. *Polymer*, 2005, 46: 1105 ~ 1111
- 6 Kangwansupamonkon W, Kiatkamjornwong S. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206(24): 2450 ~ 2460
- 7 Uyama Y, Tadokoro H, Ikada Y. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39(3): 489 ~ 498
- 8 Sabharwal S, Das T N, Chaudhari C V, Bhardwaj Y K, Majali A B. *Radiat Phys Chem*, 1998, 51(3): 309 ~ 315
- 9 Zhao Xinghun(赵兴顺), Ding Xiaobin(丁小斌), Zhang Junhua(张军华), Zheng Zhaohui(郑朝晖), Pan Yi(潘毅), Zhu Zhu(朱珠), Peng Yuxing(彭宇行). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (2): 196 ~ 200

MODIFICATION OF NATURAL RUBBER LATEX BY RADIATION GRAFTING WITH PERFLUOROALKYLETHYL METHACRYLATE

LI Jun, GENG Hongbin, CHEN Qingmin

(Department of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A modification of natural rubber latex (NRL) grafted with perfluoroalkylethyl methacrylate (Zonyl TM) under sensitizer butyl acrylate (BA) by ^{60}Co gamma ray emulsion copolymerization was presented in this paper. The components of the NRL films were studied by Fourier-transfer infrared (FT-IR) spectrometry. The contact angle (CA) analysis showed that the NRL films exhibited a high water contact angle after modification, which changed of 81.1 degree to 110 degree. The surface analysis of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that the fluorinated segments were preferentially self-organized at the film-air surface. Furthermore, the effect of the Zonyl TM and BA contents on the properties of NRL films was discussed by CA in detail. It showed that the NRL films with 0.94 wt% Zonyl TM and 2.77 wt% or 4.55 wt% BA had better modification effect than the others.

Key words Natural rubber latex, Perfluoroalkylethyl methacrylate, Radiation grafted, Characterization, Contact angle