

·研究简报·

LLDPE/SMA 共混膜表面接枝 PEG 的研究*

陈谷峰¹ 张 艺¹ 祝亚非² 许家瑞^{1**}

(¹ 中山大学化学与工程学院材料科学研究所 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 广州 510275)

(² 中山大学测试分析中心 广州 510275)

关键词 聚乙烯表面改性, 苯乙烯-马来酸酐共聚物, 聚乙二醇, 表面接枝

聚乙烯综合性能优良且价格低廉,但由于较低的表面能和惰性化学结构,其着色性、生物相容性及制品表面涂饰性能差,与各种涂饰剂的粘结强度很低,限制了其用途的拓展,须进行表面改性.聚乙烯制品的表面改性方法已有不少研究报告^[1-4],相对而言,采用添加表面改性剂的方法在工艺上仍最为经济、简便,且容易实现工业化^[5,6].但目前主要使用的小分子表面改性剂与基体结合较差,改性剂组分迁移到制品表面后易因挥发、溶解、洗涤或摩擦而脱离,致改性效果不稳定,改性寿命短,应用效果仍很不理想.与之相比,大分子表面改性剂具有改性效果稳定、寿命长等优点,但往往改性效率较低,要达到理想改性效果需要较大的添加量,且可导致材料强度和模量的下降.同时,大分子改性剂的制备往往需要经过一定的合成反应步骤,增加了改性剂的成本,其工业化应用仍有许多问题需要克服.

苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)是一种性能优良而价格较低廉的非离子型大分子表面活性剂,被广泛用于作颜料的分散与增稠、涂料改性、水处理、造纸及高分子合金相容剂等^[7],SMA分子链中含有高反应活性的酸酐单元,具有很强的衍生能力,将其用于聚乙烯的表面改性尚未见有报道.聚乙二醇400是一种价格低廉的水溶性表面活性剂.我们在前期研究工作的基础上^[8-10],结合小分子与大分子改性剂各自的优点,将SMA与线型低密度聚乙烯(LLDPE)熔融共混后制成薄膜,再与低分子量的聚乙二醇400在室温下进行表面接枝反应,并用变角全反射红外光谱(ATR-FTIR)

及水接触角测定表征了薄膜的表面特性.

1 实验

LLDPE, SK 株式会社, Yuclair® FT400, 密度 0.919 g/cm³, 熔融指数 2.8 g/10 min; 苯乙烯-马来酸酐共聚物, SMA1000P, Sartomer 公司提供, GPC 测得数均分子量 2000; 聚乙二醇 400, 化学纯, 广州医药公司进口分装.

将 SMA 与聚乙烯在密炼机上共混, 温度 160℃, 时间 10 min, 转子转速 50 r/min; 用钢制模具将共混物先在平板硫化机上预热压, 再冷压, 得薄膜试样, 厚度约为 70~100 μm. 薄膜放在装有聚乙二醇 400 的锥形瓶中, 室温下浸泡 1 周, 取出后用蒸馏水超声洗涤多次后再用蒸馏水浸泡磁力搅拌 4 h, 放入真空烘箱干燥.

全反射红外光谱测定用 Nicolet/Nexus 670 红外光谱仪, 反射晶体为 Zn-Se, 扫描次数 64 次, 分辨率 2 cm⁻¹. 水接触角测定用德国 DataPhysics Inc. OCA-20 型接触角测定仪, 在 25℃、60% 湿度下测量, 溶剂为二次去离子水, 滴液速度 1 μL/s, 测量误差为 ±3°.

2 SMA 及 LLDPE/SMA 薄膜的红外表征和分析

ATR-FTIR 测定可提供被测物表面层若干微米深度的化学结构、分子取向、氢键等信息. 由于聚乙烯的结晶与异相排斥作用等因素, 共混物中的改性剂组分可通过扩散迁移富集于薄膜的表面, 因而可用 ATR-FTIR 测定薄膜表层改性剂浓度随条件变化的规律. 由于该体系难以进行实时 ATR-FTIR 表征, 我们建立了以 Band-ratioing 技术为基础的改进测试方法, 较好地解决了 ATR-FTIR

* 2006-03-09 收稿, 2006-04-26 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50273048)和教育部博士点专项科研基金(基金号 20010558002)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xjr@mail.sysu.edu.cn

定量测定时重复性差的问题^[8,9].

在纯 SMA 的红外谱图中, 1778 cm^{-1} 和 1857 cm^{-1} 处的吸收峰为 SMA 酸酐单元中 C=O 键的对称与反对称伸缩振动的特征峰, 763 cm^{-1} 和 702 cm^{-1} 处为单取代苯环 C—H 键面外弯曲振动峰.

选取 680 ~ 755 cm^{-1} 波段为基准并进行劳伦兹分峰, 分成 702、719、730 cm^{-1} 3 个峰, 前者为 SMA 中苯乙烯单元苯环上的 C—H 摇摆振动, 后两者为基体聚乙烯无定形及结晶的 CH_2 面内摇摆振动. 定义 R_1 为 SMA 的特征峰与基体的特征吸收峰的面积比 $R_1 = A_{702} / (A_{719} + A_{730})$, 分别测定了同一薄膜的透射(本体)谱和 ATR(表面)谱.

以改性剂的添加量为横坐标, 测得的本体谱及 ATR 谱的 R_1 值为纵坐标作图 1. 可见在 SMA/LLDPE 共混物中, 本体谱的 R_1 值随改性剂浓度(平均浓度)变化成较好的线性关系, 线性相关系数 > 0.99 , 故可用该 R_1 值来反映体系中改性剂的浓度. 此法也可用来表征苯乙烯类与烯烃的共聚物或共混物中苯乙烯单元的含量. 由 ATR 测得的 R_1 值均比相应的本体 R_1 值小, 说明 SMA 组分在该共混薄膜表面的浓度比其在本体中要小, 即 SMA 并不能择优在薄膜表面富集.

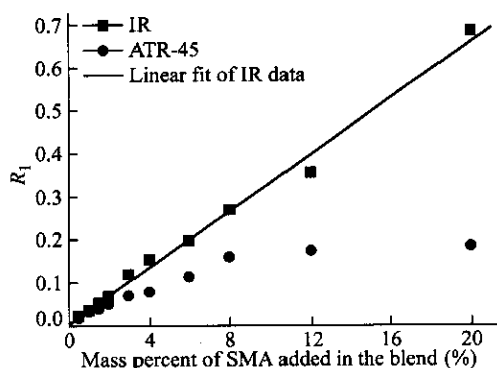


Fig. 1 Plots of R_1 value versus mass percent of SMA added in the LLDPE blends

3 浸泡 PEG 后 LLDPE/SMA 薄膜的表征和分析

选取 SMA 质量百分含量分别为 4、8、20 的 LLDPE/SMA 薄膜(分别记作 LL4、LL8 和 LL20), 在室温下用 PEG 浸泡 1 周后, 洗净附在薄膜表面的 PEG. 由处理前后的 ATR 谱(图 2)可见, 共混薄膜经浸泡后, SMA 在 1778 cm^{-1} 处的酸酐强特征吸收峰消失了, 而在 1726 cm^{-1} 处出现了酯基的特征峰. 图 3(a)中 1100、1350 cm^{-1} 处分别为 PEG 的 C—O 伸缩振动和 CH_2 的摇摆振动特征峰, 1643、

3433 cm^{-1} 分别为 PEG 末端羟基的弯曲振动和伸缩振动特征吸收峰. 这充分说明 PEG 与 SMA 上的酸酐发生了酯化反应, 已被接枝于薄膜表面.

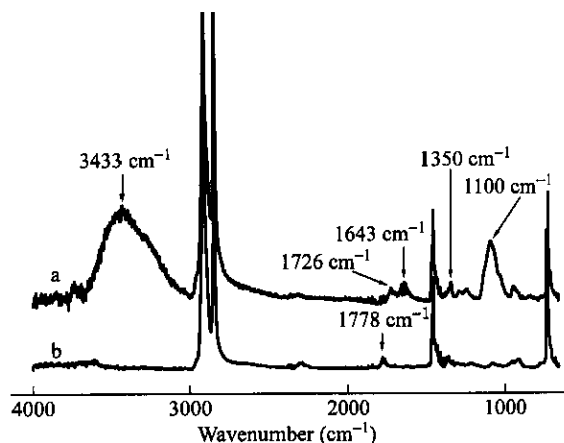


Fig. 2 ATR-FTIR spectra of LL20 sample after (a) and before (b) PEG immersion

变角 ATR-FTIR 可通过改变内反射晶体材料或光入射角来改变探测光束的透射深度, 以研究表面层不同深度的结构变化情况. 透射深度 d_p 与入射角有关, 并受许多因素影响, 可用下式表示:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

其中 λ 为入射光波长, θ 为入射角, n_1 为反射晶体的折射率, n_2 为光线在样品中的折射率, $n_{21} = n_2/n_1$. 薄膜表面酸酐官能团参与反应的多少, 取决于 SMA 组分在表面的富集程度、酸酐官能团反应活性、表征手段的检测灵敏度等, 理论上可用 ATR-FTIR 来进行定量表征, 如采用酯基特征峰与酸酐特征峰的面积比来表征. 然而, 由于酸酐、酯基和羧基特征峰重叠较为严重, 且还受到 1643 cm^{-1} 等多个肩峰影响, 很难选取合适的基线来进行分峰处理, 分峰拟合效果不理想, 故直接进行酸酐反应转化率的定量表征目前尚不可行. 另一方面, PEG 在 1100 cm^{-1} 处的特征峰所受干扰少, 基线容易选取, 可作为定量标准进行 PEG 接枝量的表征. 同时, 表面的 PEG 接枝量的数据对聚乙烯的表面改性更具实际意义.

图 3 为浸泡 PEG 后 LL20 样品的变角 ATR 谱图, 用其作定量分析时, 将 1100 cm^{-1} 处 PEG 的特征峰作面积积分, 并定义 R_2 为 PEG 的特征峰与聚乙烯特征吸收峰的面积比 $R_2 = A_{1100} / (A_{719} + A_{730})$. 各样品的 R_2 值与 d_p 的关系如图 4. 可见,

d_p 越小 R_2 越大,表明越靠近薄膜表面处 PEG 的浓度越大,即接枝到 SMA 上的 PEG 主要在薄膜的外表层富集,同时表层 PEG 的浓度与共混薄膜中 SMA 的添加量有关,即 $LL20 > LL8 > LL4$ 。

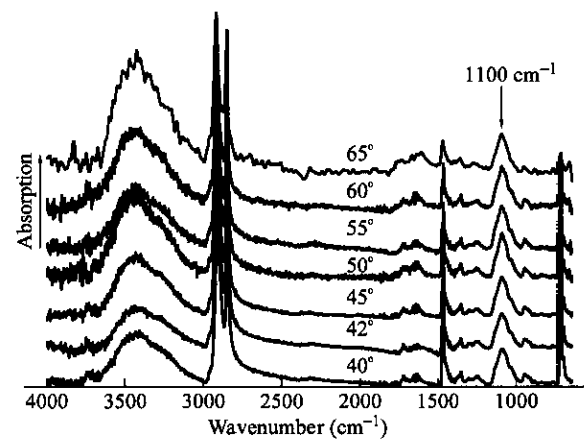


Fig.3 ATR-FTIR spectra of LL20 sample after PEG immersion at various incidence angles

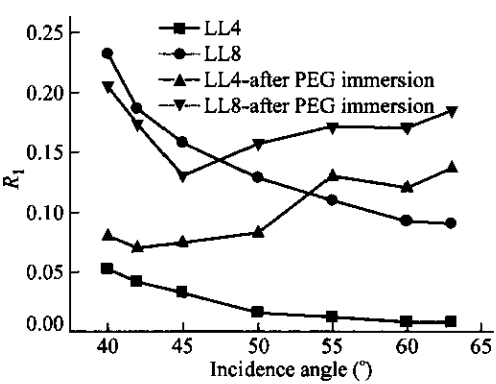


Fig.5 Plots of R_1 value versus various ATR-FTIR incidence angles for LL4 and LL8 films before and after PEG immersion

纯聚乙烯稍低,但不显著,此时只有少量的 SMA 迁移到薄膜表面,与 ATR-FTIR 结果(图 1)相吻合.浸泡后薄膜表面水接触角的降低主要来自 PEG 的贡献,接触角的大小直接反映了薄膜表层中 PEG 浓度的高低,接触角越小,表明表面层中 PEG 组分的含量越高.共混薄膜接枝 PEG 后,其水接触角可降到 80° 以下,明显地改善了薄膜表面的亲水性.同时,接枝的 PEG 经反复洗涤仍不易脱离,可有效提高表面改性的持久性。

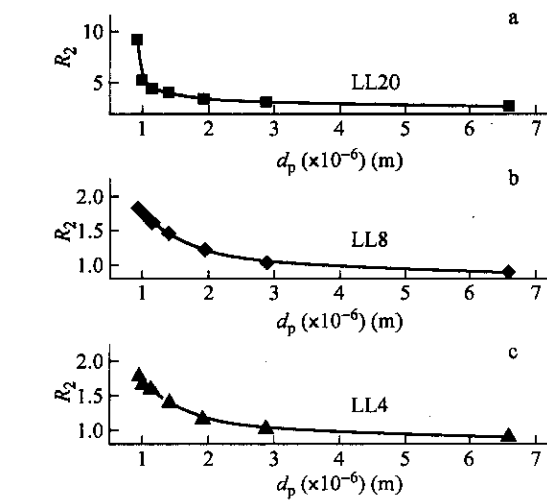


Fig.4 Plots of R_2 value versus depth of the (a) LL20, (b) LL8 and (c) LL4 films

由浸泡前后试样的 R_1 值与 ATR-FTIR 入射角的关系(图 5)可见,浸泡前 LL4 及 LL8 薄膜的 R_1 值随入射角的增大而减小,说明薄膜中 SMA 组分的本体浓度均高于其表层浓度,且形成从中心到表面递减的浓度梯度.经 PEG 浸泡后, SMA 组分在表面层的浓度明显提高,可见 PEG 浸泡过程有利于 SMA 向薄膜表面的迁移扩散,这与我们此前发现表面接触介质的特性对改性剂的表面富集作用有重要影响也是相符合的^[9,10]。

经 PEG 浸泡前后共混薄膜表面的水接触角测定结果见图 6. 浸泡前,共混薄膜的水接触角比

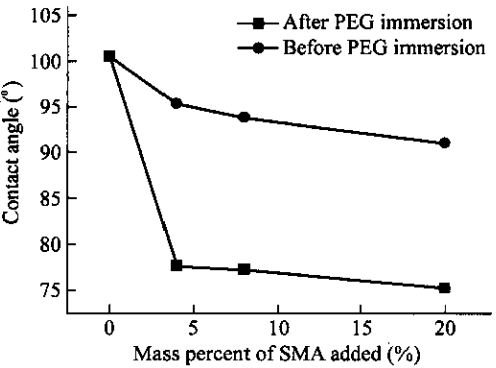


Fig.6 Water contact angles versus mass percent of SMA in the films before and after PEG immersion

初步的研究结果表明,添加了 SMA 的 LLDPE 共混物薄膜可在室温下通过表面接枝 PEG,显著降低聚乙烯表面的水接触角,改善制品表面的亲水性;浸泡时 PEG 的存在有利于 SMA 向薄膜表面的富集迁移.同时,通过提高反应温度,添加合适催化剂将有可能提高反应速度和产率,进一步增强改性效果.本工作为聚合物表面改性提供了简便易行的新途径,更深入的研究及适用的工艺技术条件的优化还有待进一步的工作。

REFERENCES

- 1 Ch an C M. Polymer Surface Modification and Characterization. New York: Hanser Publishers, 1994. 18 ~ 29
- 2 Desai S M, Singh R P. Adv Polym Sci, 2004, 169: 231 ~ 293
- 3 Bergbreiter D E. Prog Polym Sci, 1994, 19: 529 ~ 560
- 4 Uyama Y, Kato K, Ikada Y. Adv Polym Sci, 1998, 137: 1 ~ 39
- 5 Liao Qizhong(廖启忠), Jiang Wanlan(江晚兰), Liu Jun(刘军). Polymer Material Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 1994, (6): 36 ~ 41
- 6 Chen Xudong(陈旭东), Xu Jiarui(许家瑞). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1998, 11(4): 550 ~ 554
- 7 Lee KI. Styrene-maleic anhydride copolymer. In: Salamone J C, ed. Polymeric Materials Encyclopedia. New York: CRC Press, 1996. 8010 ~ 8014
- 8 Qian Hao(钱浩), Zhou Xie(周颢), Zhu Yafei(祝亚非), Xu Jiarui(许家瑞). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2003, 16(2): 184 ~ 190
- 9 Qian Hao(钱浩). Design and Synthesis of Macromolecular Surface Modifiers and Their Application in the Modification of Surface Polarity of Polyethylene(添加型大分子表面改性剂的设计合成及其对聚乙烯表面极性的改性研究). Doctoral Dissertation of Zhongshan University (中山大学博士学位论文), 2002
- 10 Chen Xudong(陈旭东), Xu Jiarui(许家瑞). Acta Scientiarum Natralium Universitatis Sunyatseni (中山大学学报), 2004, 43(5): 41 ~ 43

GRAFTING OF PEG400 ONTO THE SURFACE OF LLDPE/SMA FILM

CHEN Gufeng¹, ZHANG Yi¹, ZHU Yafei², XU Jiarui¹

(¹ Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou 510275)

(² Center of Instrumental Analysis & Testing, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Linear low-density polyethylene (LLDPE) was melt blended with styrene-maleic anhydride copolymer (SMA). The blending films were then immersed in poly(ethylene glycol)400 (PEG400) at room temperature. The surface composition of the blend films was determined by Fourier transform infra-red spectroscopy coupled with an variable incidence angle attenuated total reflection accessory (ATR-FTIR). It has been found that PEG400 was grafted onto the surface of the films via esterification with SMA. PEG immersion promoted enrichment of SMA onto the surface of the films. The water contact angle data show that grafting of PEG400 can greatly improve the hydrophilicity of the PE surface. These experiments show that surface functionalization of polyethylene films by blending SMA and then surface grafting of PEG is a feasible process, which suggest a viable and simple route for PE surface modification *via* blending and grafting.

Key words Polyethylene surface modification, Styrene-maleic anhydride copolymer, Poly(ethylene glycol), Surface grafting