

多官能单体 TMPTA 在 LDPE 表面光接枝聚合研究*

于毅冰 刘莲英 孙玉凤 何辰凤 杨万泰**

(教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以二苯甲酮(BP)为光引发剂、丙酮和水的混合物为溶剂,研究了室温下多官能单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)在低密度聚乙烯(LDPE)表面的光接枝聚合($\lambda > 300$ nm).研究表明,多官能单体的接枝速率较快,接枝聚合易产生交联结构,聚合后仍残留双键;延长聚合反应时间、增加单体用量有利于单体接枝转化率的提高;随引发剂用量增加,单体接枝转化率出现一峰值;在研究范围内,混合溶剂中水含量增加可使单体接枝转化率明显提高.扫描电镜观察到接枝膜表面形成了许多小球,表面粗糙度增加,疏水性提高.

关键词 光接枝,多官能单体,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)

通过接枝聚合在聚合物表面引入各种功能性基团是改善聚合物表面性能的重要方法^[1-4],表面接枝改性一般采用单官能单体,接枝链为线型或具有少量支化结构,基材表面形成“蘑菇”状或聚合物刷的形态^[4].Ang、Ginest 和 Kubota 等^[5-9]在苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸的表面接枝聚合中加入了少量多官能单体,研究表明接枝反应可大大加快,接枝链上的双键可作为新的引发增长点,促进接枝反应并使接枝链支化.尽管如此,完全为多官能单体的表面光接枝聚合研究目前还鲜见报道.

使用多官能单体如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、乙二醇双丙烯酸酯(DEGDM)、二乙烯基苯(DVB)以及 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBAAm)等进行表面接枝,交联接枝链可形成体型结构接枝层,为制备具有某些特殊表面性能如耐溶剂性、耐刮擦性等的产品提供了一种简单易行的新方法.此外,结合多官能单体的特点进行表面接枝聚合,赋予表面特殊形貌也为表面进一步的功能化、图案化提供了基础.与单官能单体的接枝相比,多官能单体的接枝聚合过程及接枝表面的形貌都有很大不同.因此,进行多官能单体的表面接枝、接枝形貌以及表面性能的研究,探讨其规律,在理论和应用上都具有重要意义.

本文选用 TMPTA 为多官能单体、低密度聚乙烯(LDPE)为接枝基材,采用光引发方法进行表面接枝聚合,研究接枝聚合的过程、机理及其影响因素,观察接枝表面的形貌并考察接枝膜表面的疏

水性能.

1 实验部分

1.1 原料

LDPE,厚度约 70 μm ,河北保定创业塑料有限公司,使用前裁成直径为 70 mm 大小的样膜,用丙酮在索氏抽提器中抽提 48 h 以除去添加剂;TMPTA,化学纯,天津市化学试剂研究所,直接使用;二苯甲酮(BP),AR 级,上海试剂一厂,直接使用;丙酮(Ac),北京益利精细化工有限公司;三级水,自制.

1.2 聚合方法

1.2.1 表面光接枝聚合 所用实验装置如图 1 所示,用微量注射器将 30 μL 、含一定单体和引发剂的溶液(单体含量以单体在溶液中的质量百分比表示;溶剂为丙酮、水的混和物,水含量以水在混合溶剂中的体积百分比表示;引发剂含量以引发剂与单体的质量百分比表示)注射到两片处理过的 LDPE 膜中间;上膜覆盖一聚酯(PET)膜滤去 $\lambda < 300$ nm 紫外光^[10]以避免溶剂丙酮的吸收^[4],再在其上加盖一石英玻璃片使反应液均匀铺展开;然后置于 1 kW 高压汞灯(广谱光源)下照射一定时间(光强为 6000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,室温);室温,将所得 LDPE 膜用丙酮在索氏抽提器中抽提 48 h 去除未反应单体并使交联均聚物溶胀,然后超声处理 30 min 去除溶胀、粘附的交联均聚物;反复抽提和超声处理 2~3 次后于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下常压干燥至恒重.

* 2004-12-31 收稿,2005-03-09 修稿;国家杰出青年科学基金(基金号 20025415)、国家自然科学基金重点(基金号 50433040)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: Yangwt@mail.buct.edu.cn

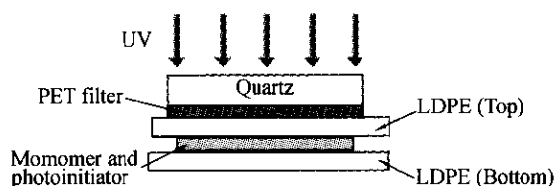


Fig. 1 Setup for the photografting polymerization

1.2.2 表面涂覆 在一直管硬质玻璃反应瓶^[10]中加入上述表面光接枝聚合所用反应液 20 mL,然后置于紫外灯下光照 2 min,产物用水沉淀后得到白色聚合物 (PTMPTA);将 PTMPTA 用丙酮溶胀 20 h,然后滴在 LDPE 膜表面,置于通风橱中待溶剂挥发,得到涂覆 PTMPTA 的 LDPE 膜;同上述光接枝 LDPE 膜一样,用丙酮抽提和超声处理涂覆 LDPE 膜。

1.3 测试和表征

1.3.1 单体接枝转化率 所得接枝膜的接枝程度以参与接枝的单体占单体总量的百分率-单体接枝转化率 (C_g) 表示:

$$C_g = \frac{W_2 - W_1}{W_0} \times 100$$

其中, W_2 和 W_1 分别为处理后接枝膜的质量和空白膜的质量(上、下膜), W_0 为光照时所加单体的质量.所用天平为 BP211D 型电子分析天平,精度 0.01 mg.

1.3.2 FTIR-ATR 采用红外光谱仪 (Nicolet Nexus 670 型,美国);可变角衰减全反射 (ATR) 附件, PIKE ATRMax II 型,内反射晶片为 ZnSe, $n = 2.43$) 对处理过的接枝膜和涂覆膜表面进行 FTIR 光谱分析,分辨率为 4 cm^{-1} .

1.3.3 SEM 采用电子扫描电镜 (S250HK3 型, Cambridge, 英国) 观察处理过接枝膜表面的形貌。

1.3.4 静态接触角 采用接触角分析仪 (OCA20 型,德国) 于环境湿度和温度下测定处理过接枝膜表面不同位置处水的静态接触角,液滴体积为 $3 \mu\text{L}$,至少 5 个读数点取平均值,一般标准偏差不超过 $2 \sim 3^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 光接枝聚合过程和机理

分析处理过接枝膜和涂覆膜表面的 FTIR 光谱(见图 2),可以看到,与接枝膜相比,涂敷 PTMPTA 的 LDPE 膜上已看不到 1730 cm^{-1} 处的酯基吸收峰,说明溶剂抽提和超声处理方法可有效

除去非化学键连的表面均聚物而保留接枝物。

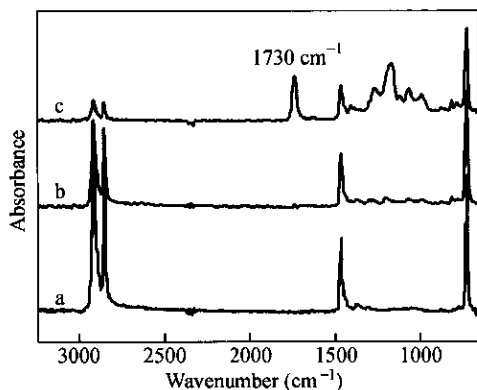
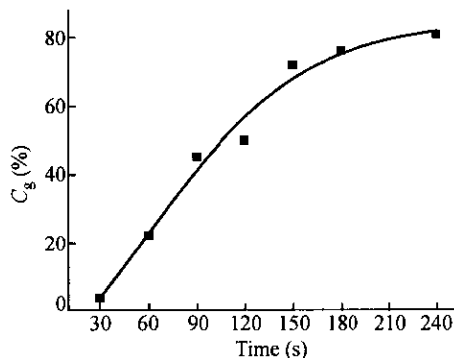


Fig. 2 FTIR spectra of the treated films

a) Blank film; b) Coated film; c) Grafted film

考察不同光照时间内 TMPTA 的接枝转化率,见图 3. 延长光照时间,单体接枝转化率逐渐增加,且前期增加的程度较大,90 s 内即接近 50%,表明 TMPTA 很容易在 LDPE 表面进行接枝聚合.长时间光照时,单体接枝转化率的增加则较为缓慢。

Fig. 3 Effect of irradiation time on C_g

TMPTA: 20%; BP/TMPTA: 5%; $\text{H}_2\text{O}/(\text{Ac} + \text{H}_2\text{O}): 20\%$

所用光引发剂 BP 是一种典型的夺氢型光引发剂,受到 UV 辐照后,可从基材表面夺氢产生表面大分子自由基^[11],有单体存在时即进行接枝聚合,如图 4(步骤 1~3)所示;同时, BP 也可夺取单体上的氢形成自由基引发单体均聚,如图 4 步骤 9. 接枝开始阶段, TMPTA 的 3 个可聚合双键与表面大分子自由基相遇、发生接枝反应的几率都比较大,因此接枝聚合反应很容易进行,单体接枝转化率很快上升;随着接枝反应的进行,形成交联网状结构接枝链,增长自由基易被包覆其中,单体的活动性也受到限制,不易靠近自由基,从而限制了接枝反应的进行,使单体接枝转化率的增加变得缓慢.此时,接枝聚合反应受单体扩散影响。

图 4 步骤 3 中,当单体 TMPTA 被接枝到基材表面上时,出现两种反应增长点.一种是可以继续与单体反应(步骤 4)的自由基增长点,另一种是接枝单体引入的双键.该双键可与增长聚合物链反应产生交联(步骤 5),也可以与均聚物反应,形

成新的接枝链(步骤 6,该接枝链也为交联结构如步骤 9),也可同单体一样,被光引发剂引发成为新的增长点(步骤 7).此外,光引发剂 BP 还可从接枝聚合物链上夺氢产生自由基(步骤 8)引发二次接枝进一步产生交联.

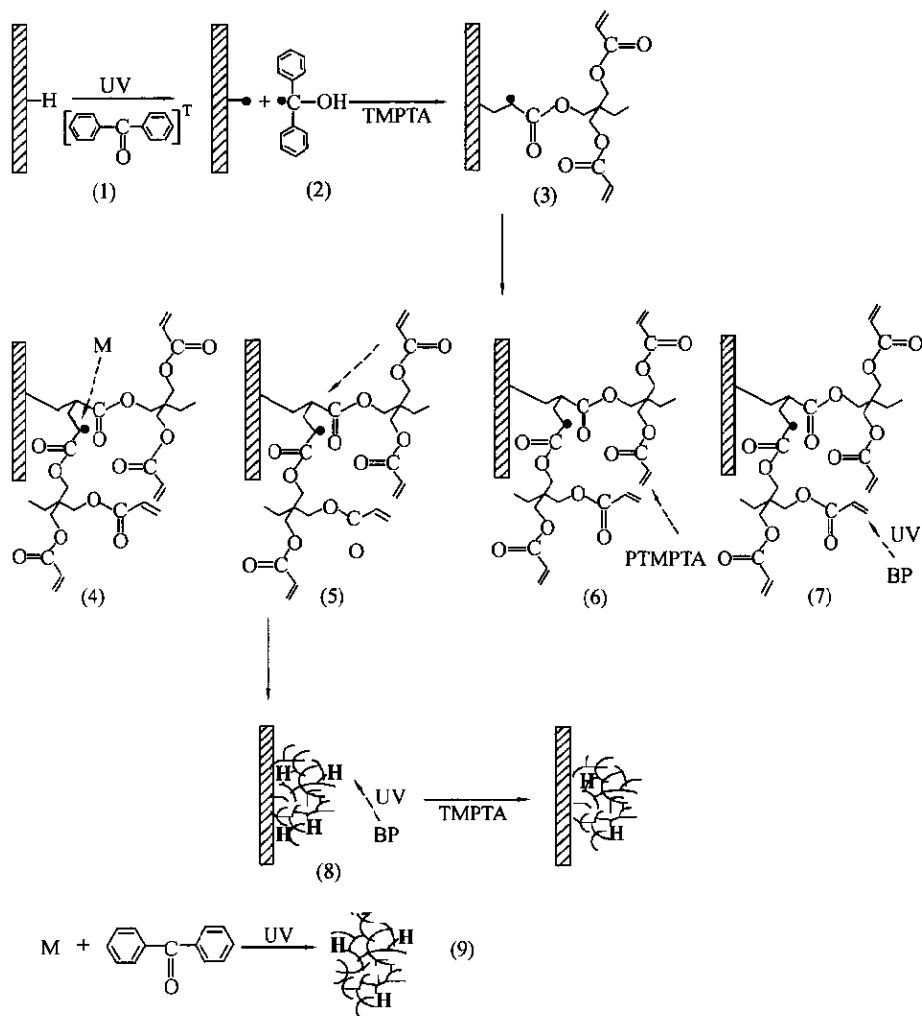


Fig. 4 Mechanism of photografting polymerization of TMPTA

形成交联结构后,接枝聚合物网链、增长自由基、单体的活动性都会受到限制,双键的反应程度也会受到限制,这一点可从接枝膜的 IR 光谱分析中看出(见图 5).与空白膜相比,不同光照时间所得接枝膜在 1730 cm^{-1} 处均出现明显的酯基特征吸收峰,证明了接枝聚合物的存在.光照时间长,酯基吸收峰增加,表明接枝聚合物量增多,这与延长光照时间使单体接枝转化率增加的结果相一致.另一方面,在接枝膜的 IR 光谱上, 1640 cm^{-1} 处双键的特征吸收峰没有完全消失,且光照时间延长,双键吸收峰增大,说明接枝聚合物链上仍含有未反应完全的双键且光照时间延长、接枝量增多

时接枝聚合物网链活动性受限的程度增加,双键反应受限的程度加大,造成残留双键增多.适当条件下,TMPTA 接枝膜表面残留的双键还能够进行反应,如二次接枝等,相关研究见后续报道.

2.2 单体浓度对接枝聚合的影响

改变单体浓度,所得单体接枝转化率如图 6 所示.可以看到,单体浓度增加,单体接枝转化率随之增加.单体浓度为 40% 时,仅需 60 s,单体接枝转化率即可达到 33%.较高单体浓度时,单体接枝转化率的提高变缓,单体浓度超过 40% 后,对单体接枝转化率的影响不大.单体浓度增加有利于反应速度的提高,从而使一定时间内的单体

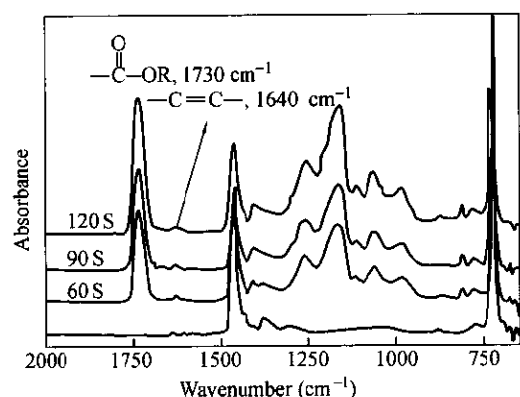
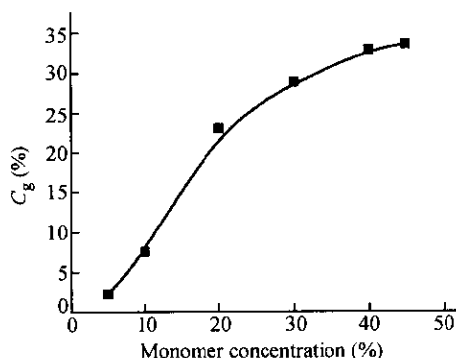


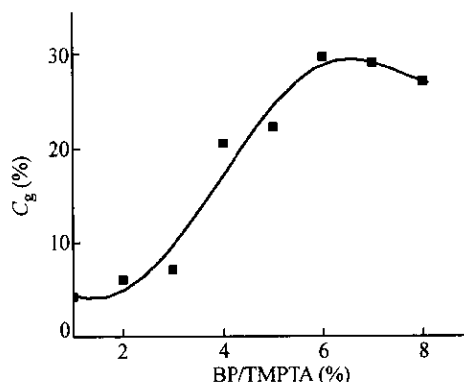
Fig. 5 FTIR spectra of the blank and grafted films

接枝转化率提高,但是,较高单体浓度下形成的交联结构增多,自由基的包埋程度加重,单体、接枝网链的活动性降低,都限制了接枝反应的进行,使单体接枝转化率增加变缓。

Fig. 6 Effect of monomer concentration on C_g
BP/TMPTA:5%; $H_2O/(Ac + H_2O)$:20%; Time:60 s

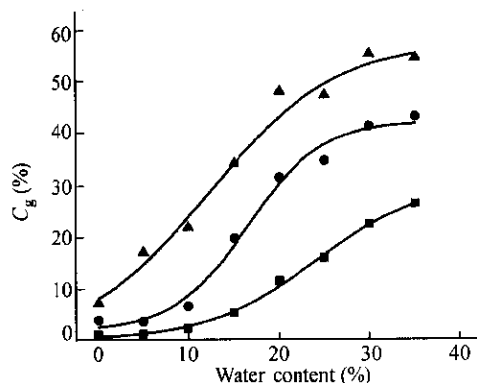
2.3 引发剂浓度对接枝聚合的影响

引发剂浓度对接枝聚合的影响见图 7, 可以看到 BP 浓度增加时, 单体接枝转化率出现一峰值。如前所述, 引发剂 BP 既可夺取基材表面氢原子, 也可以夺取接枝链上氢原子, 产生自由基进行接枝反应。即使 BP 夺取单体上的氢原子, 进而产生均聚物, 也有部分均聚物通过和接枝链上双键的反应而成为接枝物(图 3 步骤 6)。因此, 引发剂浓度增加, 形成自由基的数量增多, 有利于单体接枝转化率的提高。而当引发剂浓度超过 6% 时, 单体接枝转化率下降, 这种现象在光聚合研究中经常出现^[12], 其根本原因在于光引发剂的吸光度效应, 浓度较高时, 由于引发剂对光的吸收, 使靠近膜表面处的光强降低, 产生自由基的数量减小, 实际上是降低了引发效率, 不利于接枝反应的进行, 故单体接枝转化率反而下降。

Fig. 7 Effect of photoinitiator concentration on C_g
TMPTA:20%; $H_2O/(Ac + H_2O)$:20%; Time:60 s

2.4 溶剂对接枝聚合的影响

采用丙酮和水的混合物作为溶剂, 改变丙酮和水的比例, 考察水在混合溶剂中的含量对接枝反应的影响, 结果见图 8。可以看到, 不同光照时间下都出现单体接枝转化率随水含量增加而明显提高的趋势, 且水含量较高时这种提高的趋势变缓。

Fig. 8 Effect of water content on C_g
TMPTA:20 wt%; BP/TMPTA:5 wt%;
Time: (■)60 s; (●)90 s; (▲)120 s

Kubota^[13-16]等研究了混合溶剂对不同单体光接枝聚合的影响, 一定有机溶剂含量下接枝率出现最大值, 主要受两方面因素的影响, 一是增加有机溶剂提高了单体的溶解性, 有利于接枝率的提高; 另一方面是有机溶剂参与链转移和终止, 导致接枝率降低。

考虑室温条件下 TMPTA 在混合溶剂中的溶解性, 本文中水含量不超过 35% (否则体系为不稳定的悬浊液), 即溶剂中丙酮为大量。采用 PET 膜滤光虽然可消除丙酮的引发作用, 但大量丙酮对增长接枝聚合物链的转移和终止不可避免^[13-16], 且大量存在。增加水的含量, 相应于减小了丙酮的含量, 无疑减小了丙酮的链转移和终止

作用,有利于接枝聚合.相比 TMPTA 的溶解性减小对单体接枝转化率的不利影响,可能前者的影响更为显著,因此单体接枝转化率提高.而水含量较高时, TMPTA 的溶解性减小对接枝聚合的不利影响增大,使单体接枝转化率提高的趋势变缓.

2.5 接枝膜的表面形貌

与空白膜相比,接枝膜表面出现许多小球(见图 9),变得粗糙不平.空白膜表面在空气中的静态水接触角为 $(105 \pm 1)^\circ$,而接枝膜表面的静态水接触角提高到了 $(130 \pm 2)^\circ$,表明其疏水性有了较大改善.

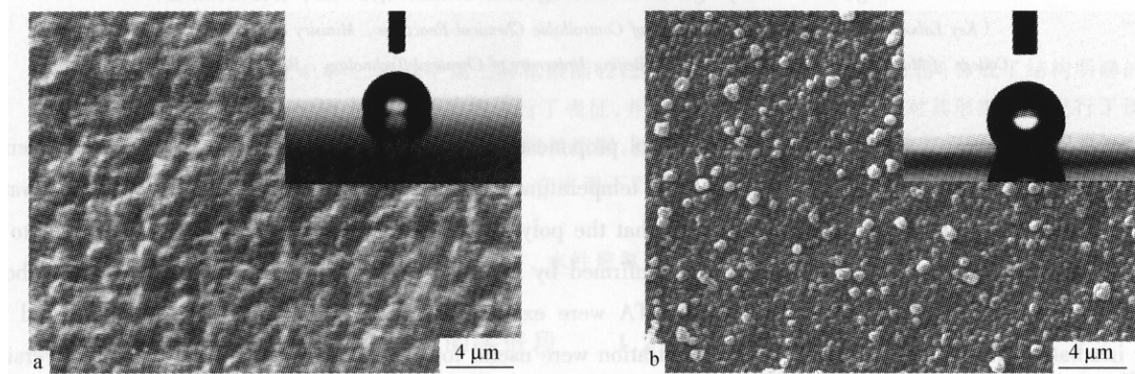


Fig. 9 SEM images of the blank and grafted film

a) Blank film; b) Grafted film; $C_g = 33\%$

由图 4 所示的反应机理分析,单体 TMPTA 接枝聚合时形成交联网状结构,不易形成长链,网链链长较短,这样的结构使交联接枝链趋向于形成球状形态.聚合物表面的润湿性能与表面组成和

表面相貌有关^[4], TMPTA 本身为油溶性单体,接枝了 TMPTA 的表面具有疏水性,同时,表面粗糙度增加也有利于改善表面的疏水性^[17].

REFERENCES

- 1 Kubota H, Nagaoka N, Katakai R, Yoshida M, Omochi H, Hata Y. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 925 ~ 929
- 2 Yang W T, Rånby B. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63: 1723 ~ 1732
- 3 Rånby B, Yang W T, Tretinnikov O. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, 151: 301 ~ 305
- 4 Kato K, Uchida E, Kang E T, Uyama Y, Ikada Y. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 209 ~ 259
- 5 Ang C H, Garnett J L, Levot R, Long M A. *J Polym Sci: Part C: Polym Lett Ed*, 1983, 21: 257 ~ 261
- 6 Gineste J L, Lagueze C, Pourcelly G. *Eur Polym J*, 1996, 32 (1): 27 ~ 33
- 7 Gineste J L, Garaud J L, Pourcelly G. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1993, 31: 2969 ~ 2975
- 8 Shukla S R, Athalye A R. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1499 ~ 1503
- 9 Kubota H, Koyama M. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63: 1635 ~ 1641
- 10 Liu Lianying (刘莲英), Yang Wantai (杨万泰). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (4): 545 ~ 550
- 11 Allmer K, Hult A, Rånby B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1989, 27: 1641 ~ 1652
- 12 Liu L Y, Yang W T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42 (4): 846 ~ 852
- 13 Irwan G S, Kuroda S I, Kubota H, Kondo T. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 2454 ~ 2461
- 14 Irwan G S, Kuroda S I, Kubota H, Kondo T. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87: 458 ~ 463
- 15 Irwan G S, Aoyama Y, Kuroda S I, Kubota H, Kondo T. *Eur Polym J*, 2004, 40: 171 ~ 179
- 16 Irwan G S, Kuroda S I, Kubota H, Kondo T. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93: 994 ~ 1000
- 17 Shiu J Y, Kuo C W, Chen P L, Mou C Y. *Chem Mater*, 2004, 16 (4): 561 ~ 564

STUDIES ON PHOTOGRAFTING OF TRIMETHYLOL PROPANE TRIACRYLATE ONTO THE SURFACE OF LDPE FILMS

YU Yibing, LIU Lianying, SUN Yufeng, HE Chenfeng, YANG Wantai

(*Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education,
College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Photografting ($\lambda > 300$ nm) of trimethylol propane triacrylate (TMPTA) onto the surface of low-density polyethylene (LDPE) films was investigated at room temperature in a mixed solvent composed of acetone and water, using benzophenone (BP) as an initiator. It seems that the polyfunctional monomer could be grafted easily onto the surface, forming a cross-linked structure, and as confirmed by IR spectroscopy there were still some double bonds un-reacted. Influences on the photografting of TMPTA were examined and the experimental results indicated that longer irradiation time and higher monomer concentration were useful for the increase of grafted polymer conversion. At a certain concentration of BP, a maximum grafted polymer conversion was obtained, and the decrease of grafted conversion at higher BP concentrations was probably due to the absorption effect of initiator. The increase of grafted polymer conversion was observed with increasing the water contents. SEM images showed that a lot of small particles appeared on the surface of grafted films, and water contact angle measurements noted that the surface hydrophobicity was improved.

Key words Photografting, Polyfunctional monomer, TMPTA