

表面接枝含氟苯乙烯共聚物的聚酯薄膜制备与表征^{*}

张洪文^{**} 张琳 姜彦 张敏艳 俞强

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘要 利用表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜表面接枝苯乙烯和4-氟苯乙烯的共聚物.研究不同反应时间和不同配比下接枝共聚物对聚酯薄膜表面组成、结构和性能的影响.通过傅里叶变换红外光谱仪(ATR/FTIR),X-射线光电子能谱仪(XPS),凝胶渗透色谱(GPC)和扫描电子显微镜(SEM)对接枝改性前后PET薄膜的表面组成、结构和形貌进行分析;利用接触角测试和表面能计算对比研究接枝改性前后PET薄膜的表面性能.结果表明反应时间和单体百分含量对接枝百分率及接触角有一定的影响,随着反应时间的增长,聚酯薄膜表面接枝百分率增大,接触角增加,表面自由能下降.

关键词 聚酯薄膜,表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP),表面性能,接触角,含氟共聚物

氟原子电负性高,范德华半径是除氢以外最小的,因此氟原子结合电子能力很强,极化率低,使得含氟聚合物大多具有优良抗氧化性和耐腐蚀性^[1].此外,高的C—F键能(540 kJ/mol),使氟能对碳链形成屏蔽保护作用,因此氟聚合物具有许多特殊性能如双疏性、高化学稳定性和热稳定性、生物相容性和低表面能等^[2,3].由此将含氟聚合物引入到材料表面,可赋予材料高功能性而扩大其应用范围^[4].

聚合物膜是常用高分子材料之一,应用领域涉及光、分离、磁及电等.为赋予薄膜材料高功能性,薄膜表面改性研究一直是聚合物研究热点之一.改性技术包括表面引发接枝、光引发接枝^[5]、电晕表面接枝^[6]、等离子处理^[7]等.其中表面引发接枝尤其是表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)^[8]由于可获得较高接枝率及可进行设计和控制基体表面组成和性能而倍受关注^[9].

目前利用SI-ATRP修饰材料的研究主要集中在无机物基体上^[10~12],聚合物基体相关研究报道较少^[13],这是因为大多数聚合物由于表面惰性而难于固定ATRP引发剂.本文利用SI-ATRP在通用聚酯薄膜表面接枝含氟苯乙烯共聚物,研究不同反应时间和不同单体比对聚酯薄膜表面组成、结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

100 μm 厚聚酯薄膜由江苏裕兴薄膜科技股份有限公司提供;98%的 α -溴代异丁酸乙酯购于Sigma-Aldrich公司;氯化亚铜购自国药集团化学试剂有限公司,按文献[14]的方法提纯后使用;2,2'-联吡啶购自上海润捷试剂有限公司,直接使用;96%工业级4-氟苯乙烯购自宜兴利可达化工有限公司,直接使用;苯乙烯购自国药集团化学试剂有限公司,经无水硫酸镁和氢化钙干燥后减压蒸馏.

1.2 聚酯薄膜表面引发剂的合成

PET薄膜表面经水解,氧化产生羧基后用五氯化磷将其变成酰氯基.再接上具有分支结构的乙二醇胺以获得较高密度的引发剂,最后用2-溴代异丁酰溴在薄膜表面固定原子转移自由基聚合引发剂^[15].

1.3 聚酯薄膜表面接枝含氟共聚物

干燥的克氏瓶中加入催化剂CuCl,配体2,2'-联吡啶和聚酯薄膜引发剂,抽真空-充氩气3次,密封.用注射器依次加入溶剂*N,N*-二甲基甲酰胺,单体4-氟苯乙烯和苯乙烯,游离引发剂 α -溴代异丁酸乙酯后置于恒温油浴中搅拌反应一定时

^{*} 2012-08-02 收稿,2012-09-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 51203015)、国家自然科学基金专项基金(基金号 51243003)、教育部归国留学人员科研启动基金(基金号 KYZ0902093C)和江苏省青蓝工程资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:hwzhang@cczu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12237

间. 反应终止后聚酯薄膜依次用四氢呋喃, 丙酮超声洗涤, 于真空干燥箱中干燥. 游离聚合物用无水甲醇沉淀后真空干燥.

1.4 测试与表征

采用 Nicolet Avatar 370 型衰减全反射-傅利叶变换红外光谱仪 (ATR-FTIR) (美国 Thermo 公司, 分辨率为 4 cm^{-1}) 和 ESCALABMKLL 型 X 射线光电子能谱仪 (英国 VG Co.) 测试接枝改性前后 PET 薄膜表面的化学组成和结构; 凝胶渗透色谱分析测试游离聚合物的分子量及其分布; 采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜测试表面接枝改性前后 PET 薄膜的表面形貌; 采用重量法按公式 $\text{PG}\% = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$ 计算聚酯薄膜表面接枝百分率.

2 结果与讨论

2.1 接枝聚合物后聚酯薄膜表面组成与结构分析

通过衰减全反射-傅利叶变换红外光谱测试对比改性前后的聚酯薄膜 (图 1) 发现, 接枝聚合物后聚酯薄膜的红外除保留原有聚酯薄膜红外特征吸收峰外, 在波数为 2920 和 700 cm^{-1} 处出现了新的红外特征吸收峰, 这是由于接枝共聚物中存在大量亚甲基以及单取代苯环造成的; 但氟取代基产生的吸收峰 ($1000 \sim 1350\text{ cm}^{-1}$) 与聚酯薄膜表面苯环产生的红外特征吸收峰相重叠.

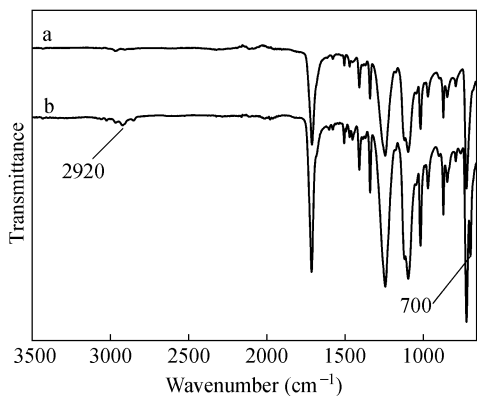


Fig. 1 The ATR spectra of (a) bromine-bounded PET film and (b) grafted PET film by fluoropolymer
Reaction temperature: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; Reaction time: 12 h;
Percent of 4-fluorine styrene: 15%

通过 X 射线光电子能谱测试 (XPS) 可以证明 PET 薄膜表面固定引发剂及接枝共聚物的形成. 图 2 分别为未经处理、表面固定引发剂和接枝

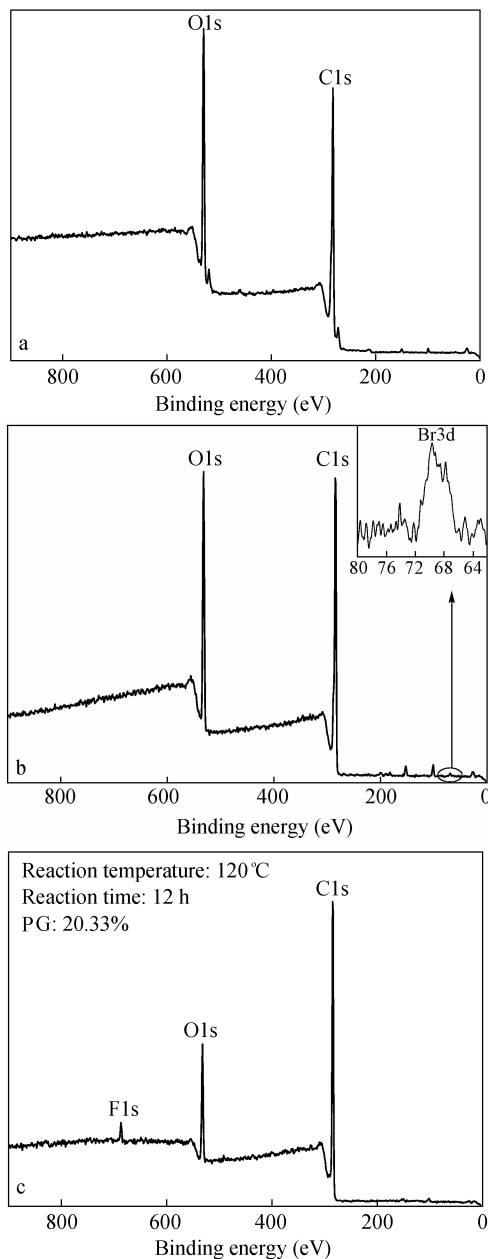


Fig. 2 Typical wide-scan XPS spectra of (a) pristine PET film, (b) bromine-bounded PET film and (c) grafted PET film by fluoropolymer

共聚物后 PET 薄膜的 XPS 全谱扫描图. 通过比较纯 PET 薄膜的 XPS 全谱图 (图 2(a)), 可以发现表面固定引发剂 PET 薄膜的 XPS 全谱图 (图 1(b)) 在 71 eV 出现 $\text{Br}3\text{d}$ 的特征结合能峰, 证明在 PET 薄膜表面成功地固定了引发剂. 接枝 4-氟苯乙烯和苯乙烯的共聚物后, 薄膜表面碳元素的相对含量明显增高. 并且在 687 eV 处出现了 $\text{F}1\text{s}$ 的结合能峰, 表明聚酯薄膜表面成功接枝了含氟聚合物. 进一步对改性前后 PET 薄膜表面的 $\text{C}1\text{s}$ 能谱图进行拟合. 聚酯薄膜引发剂的碳谱可以拟

合(图 3(a))出 3 个不同环境的 C 结合能峰分别为:(a) 284.5 eV 处的脂肪烃和芳香烃(C—C/C—H) C 结合能峰;(b) 286.2 eV 处碳氧单键(C—O)的 C 结合能峰;(c) 288.6 eV 处酯基(O=C—O)的 C 结合能峰. 对接枝共聚物后的 PET 薄膜的碳谱进行拟合得到图 3(b),除了上述 3 种 C 元素结合能峰外,在 291.0 eV 处出现了碳氟键(C—F)的 C 结合能峰. 其相对含量为 3.5%,这充分说明聚酯薄膜表面接枝上了含氟聚合物.

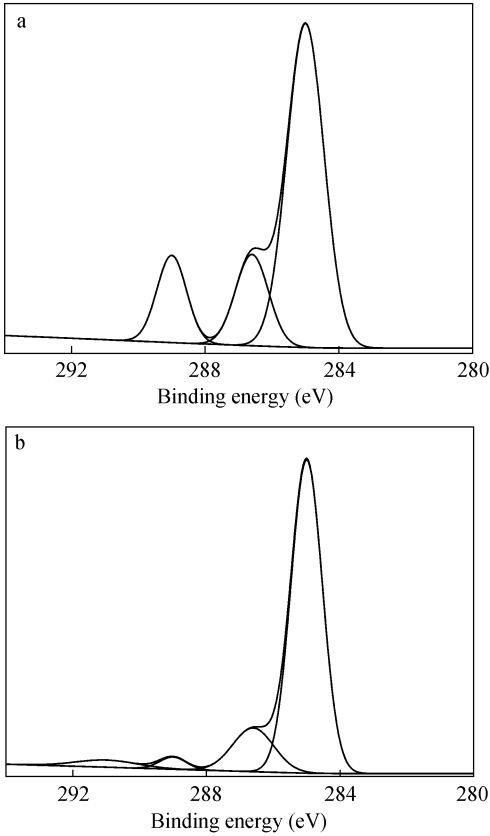


Fig. 3 XPS C1s core-level spectra of (a) bromine-bounded PET film and (b) grafted PET film by fluoropolymer

2.2 表面引发接枝聚合特征及影响因素

2.2.1 游离聚合物的表征

表 1 为不同反应时间下游离聚合物的分子量及其分布. 随着表面引发原子转移自由基聚合反应时间的增长,游离聚合物的数均分子量和重均分子量都不断增大,数均分子量从 4 h 的 24400 增加到 14 h 的 69900,且随着表面引发原子自由基聚合反应时间的增长,分子量分布变窄. 分子量分布系数较大的原因主要是由于所使用的 4-氟苯乙烯单体为工业级造成的.

Table 1 Molecular weight and molecular weight distribution of different time of polymerization

Time of polymerization (h)	Molecular weight		
	M_n	M_w	M_w/M_n
4	24400	44500	1.8
8	52700	100300	1.9
10	57500	104200	1.8
14	69900	113300	1.6

2.2.2 反应时间对接枝百分率的影响

使反应体系中温度为 120 ℃,单体配比中 4-氟苯乙烯含量为 15%,改变反应时间得到聚酯薄膜表面接枝百分率如图 4 所示. 聚酯薄膜表面接枝百分率与聚合反应时间基本呈现线性增长,当聚合时间为 14 h 接枝百分率达到 20.33%,说明聚酯薄膜表面接枝含氟聚合物接枝量较高. 聚酯薄膜表面基本完全被接枝共聚物所覆盖,这在扫描电子显微镜照片中也有所体现. 综合以上数据结合聚酯薄膜表面引发剂含量一定这一条件可知,表面引发原子转移自由基聚合反应具有“活性”/可控特征.

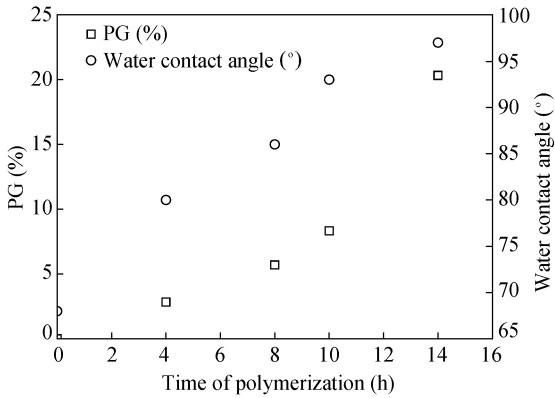


Fig. 4 Effect of the grafting polymerization time on PG% and the water contact angle of grafted PET film by fluoropolymer

2.3 表面性能

2.3.1 表面疏水性

图 4 也表明随着接枝聚合反应时间的增长,接枝百分率越大,聚酯薄膜表面疏水性也有所增强. 这主要是由于接枝聚合物由疏水性苯乙烯及强疏水性 4-氟苯乙烯聚合所得. 延长接枝聚合反应时间,聚酯薄膜表面的接枝百分率增加,接枝含氟聚合物量增大,表面疏水性增强,当接枝聚合时间为 14 h,接触角增大到近 98°.

图 5 给出不同单体配比对接枝改性聚酯薄膜表面疏水性的影响. 随着强疏水性单体 4-氟苯乙烯体积含量的增加,改性聚酯薄膜的水接触角增

大. 聚酯薄膜表面氟含量相对增加, 聚酯薄膜表面的接触角越大, 疏水性越强. 说明通过接枝含氟聚合物可明显增强基体聚合物材料的表面疏水性.

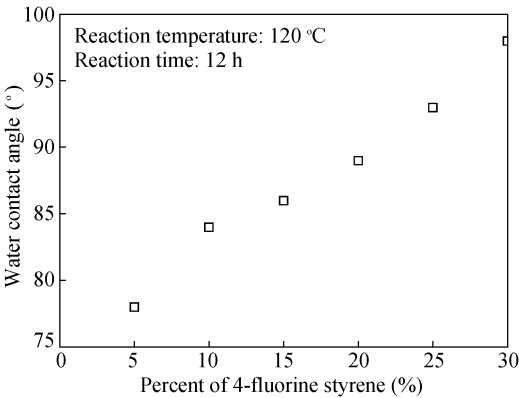


Fig. 5 Effect of the 4-fluorine styrene percentage on the water contact angle of grafted PET film by fluoropolymer

2. 3. 2 表面自由能

分别用蒸馏水和甲酰胺作为样品表面接触角的测试剂, 由测得的接触角数据通过公式(1)可求出样品表面自由能.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \times \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \times \gamma_L^p)^{1/2} \quad (1)$$

γ_L 和 γ_s 分别表示试剂及被测样品的表面能; γ^d 和 γ^p 分别表示表面能的色散分量和极性分量.

表 2 给出未处理过的聚酯薄膜及改性聚酯薄膜的表面自由能数据. 由于 PET 薄膜经水解、氧化等处理而固定引发剂, 所以与纯聚酯薄膜相比其表面自由能略有增大. 当聚酯薄膜表面接枝含氟聚合物后, 表面自由能明显下降. 并且随着 4-

Table 2 Surface tension of samples

Samples		$\gamma^d \times 10^3$ (mN/m)	$\gamma^p \times 10^3$ (mN/m)	$\gamma \times 10^3$ (mN/m)
Pristine PET film		27.7	9.5	37.2
Bromine-bounded PET film		29.2	9.6	38.8
Percent of 4-fluorine styrene (%)	5	32.3	4.4	36.7
	15	36.1	0.4	36.5
	20	35.3	0.1	35.4
	25	30.6	0.6	31.2
	30	29.8	0.1	29.9
Time of polymerization (h) (percent of 4-fluorine styrene: 15%)	4	34.3	2.8	37.1
	8	36.1	0.4	36.5
	10	33.6	1.2	34.8
	14	27.1	0.5	27.6

氟苯乙烯用量的增加, 表面自由能逐渐降低. 当 4-氟苯乙烯含量增至 30% 时, 改性聚酯薄膜表面能下降到 29.9 mN/m, 这主要是含氟聚合物中的氟元素使 PET 薄膜的表面张力下降, 接触角随之增大, 疏水性提高造成的.

使 4-氟苯乙烯含量为 15%, 反应温度为 120 °C, 延长接枝反应时间, 聚酯薄膜的表面自由能也逐渐下降. 这主要是因为延长聚合反应时间, 聚酯薄膜表面接枝的含氟聚合物量增大造成的. 这也从侧面体现出通过表面引发原子转移自由基聚合在聚酯薄膜表面接枝 4-氟苯乙烯和苯乙烯的共聚物具有一定的“活性”/可控特征.

2. 3. 3 表面形貌

扫描电子显微镜给出改性前后的聚酯薄膜表面形貌. 图 6(a) 为纯 PET 薄膜扫描电镜照片, 由于双向拉伸生产工艺特点使其表面比较平滑, 粗糙度较低; 接枝含氟共聚物后聚酯薄膜表面出现一个个排列密集的突起, 表面变得比较粗糙. 这些接枝的含氟共聚物聚集体, 是接枝的 4-氟苯乙烯和苯乙烯的共聚物在洗涤及干燥等处理过程中形成的, 并且聚酯薄膜表面接枝聚合物含量相对较高. 此外由于表面引发原子转移自由基聚合的特点也使得接枝共聚物均匀地分布于聚酯薄膜表面.

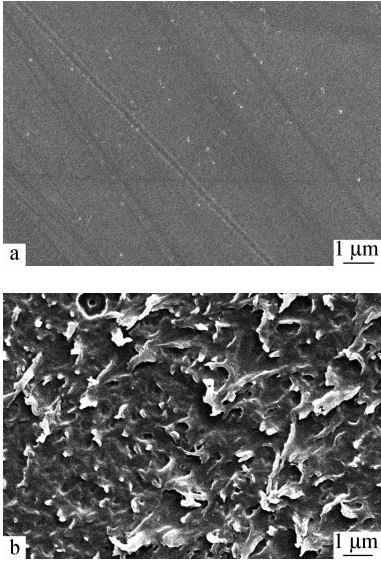


Fig. 6 SEM images of (a) pristine PET film and (b) grafted PET film by fluoropolymer
Reaction temperature: 120 °C; Reaction time: 12 h; Percent of 4-fluorine styrene: 15%

3 结论

通过表面引发原子转移自由基聚合在聚酯薄膜表面接枝了含氟共聚物,并且接枝共聚物可明显改善聚酯薄膜基体的表面自由能及疏水性等表

面性能. 接枝聚合反应具有一定的“活性”/可控特征. 利用此方法可以对聚酯材料基体表面组成、结构及性能进行设计和控制,可为合成高性能聚合物膜材料提供试验数据.

REFERENCES

1 Xu Shouping(徐守萍),Liu Weiqu(刘伟区). Polymer Bulletin(高分子通报),2007,(12):41~48
2 Cheng Shiyuan(程时远),Chen Yanjun(陈艳军),Wang Kangli(王康丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(5):560~565
3 Li Kun(李鲲),Guo Jianhua(郭建华),Han Zhewen(韩哲文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2):235~245
4 Yamaguchi H,Kikuchi M,Takahara A. Macromolecules,2012,45:1509~1516
5 Chen Wenguang(陈文广),He Yaning(和亚宁),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(2):225~228
6 Luo Chunlai(罗春来),Yang Shikun(杨始望). Polyester Industry(聚酯工业),1999,12(4):21~22
7 Niu Jiarong(牛家嵘),Gu Zhenya(顾振亚). Journal of Tianjin Polytechnic University(天津工业大学学报),2004,23(4):40~43
8 Pyun J,Kowalewski T,Matyjaszewski K. Macromolecules,2003,36:5094~5104
9 Yang W T,Li C Y. Membrane Science and Technology,2011,31:110~126
10 Granville A M,Boyes S G,Akgun B,Foster M D,Brittain W J. Macromolecules,2004,37:2790~2796
11 Chen R X,Feng W,Zhu S P,Botton G,Ong B,Wu Y L. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2006,44:1252~1262
12 Brantley E L,Jennings G K. Macromolecules,2004,37:1476~1483
13 Zhang H W,Du Z Y,Jiang Y,Yu Q. J Appl Polym Sci,2012,126:1941~1955
14 Whitesides G M,Sadowski J S,Lilburn J. J Am Chem Soc,1974,96:2829~2832
15 Stephane R,Sophie D C. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2003,41:1347~1359

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GRAFTED POLYESTER FILMS BY FLUOROPOLYMER

Hong-wen Zhang, Lin Zhang, Yan Jiang, Min-yan Zhang, Qiang Yu
(Changzhou University, School of Materials Science and Engineering, Changzhou 213164)

Abstract The fluoropolymer composed of styrene and 4-fluorine styrene was grafted from the surface of PET films via surface initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). The influences of different grafting times and composition of monomers on the surface composition, structures and morphology were studied. The surface composition and structures of the modified PET films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR/ATR) and gel permeation chromatography (GPC). And the results could confirm the successfully grafting of initiators and polymers from the surface of PET films. The surface properties were measured by contact angle measurements. The data of contact angle showed that the surface properties of PET films were related to the reaction time and monomer percentage. As the reaction time increased, the grafting rate and the contact angle of PET films increased, but the surface energy decreased. The contact angle increased from 68° to a maximum of 98° after modifications, and the maximum of the grafting rate reached 20.33%. The surface morphologies of PET film and modified PET film were studied by SEM. After modification the PET film surface had been changed from smooth surface into rough surface.

Keywords PET film, Surface initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP), Surface properties, Contact angle, Fluoropolymer