

茆酮引发光接枝改性 LDPE 膜的研究^{*}

席改卿^{1,2} 尹梅贞² 杨万泰^{2**}

(¹邯郸学院化学系 邯郸 056005) (²北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用紫外光引发接枝表面改性的方法,以茆酮(FL)为引发剂,在低密度聚乙烯(LDPE)薄膜表面上接枝丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酰胺(AM)等单体,以赋予薄膜表面新的化学性质.考察了引发剂浓度、紫外光的辐照时间、辐照强度、单体种类对 LDPE 薄膜接枝程度的影响.结果表明,在一定范围内,增加茆酮浓度,可以提高单体的接枝率,但当茆酮浓度达到 5% 时,接枝率反而下降.延长辐照时间至 4 min 和提高紫外光的辐照强度达 100 W/m²,均有利于接枝反应的进行.不同单体在 LDPE 膜上的接枝能力与单体的活性、单体与基材的相容性等因素有关.接枝后,LDPE 与水的接触角下降程度不仅与单体在膜上的接枝量有关,还与接枝单体的亲水性能密切相关.

关键词 茆酮,紫外光表面接枝,低密度聚乙烯薄膜,接枝率,接触角

聚烯烃材料因其表面能低导致难印刷、难染色等使其应用受到限制,对聚烯烃表面进行改性和功能化则可大大扩展其应用范围^[1].紫外光接枝技术由于其不损坏材料本体性能、操作简便、易于连续化生产等特点受到广泛重视和研究^[2].Xu 等以联苄基三硫代碳酸酯为光引发剂,在聚丙烯基体上引入了丙烯酰胺,并提出了可能的反应机理^[3].Wang 等以过氧化苯甲酰为引发剂,通过光诱导聚合将马来酸酐接枝到聚乙烯/聚丙烯共混颗粒表面^[4].光引发剂的种类包括过氧化物类、叠氮类和芳香酮类等,其中,芳香酮类二苯甲酮是最为常用的光引发剂^[5-7],然而结构相似的茆酮用作光敏剂引发表面接枝聚合却鲜有报道^[8].

茆酮是重要的精细化学品原料,广泛应用于染料、医药、农药、高分子材料、感光材料等方面^[9].近年来由茆酮和茆结构 9 位取代衍生物制备的高分子或低聚物功能材料更是由于其其在荧光、光电方面的独特性能^[10-17]引起了科学工作者的兴趣.茆酮可以与胺类、酯类构成光氧化还原体系,引发如甲基丙烯酸甲酯或其他烯类单体发生溶液中的光聚合反应^[18,19].本文试图以茆酮为光敏引发剂,在低密度聚乙烯(LDPE)薄膜表面上接枝不同的功能性单体,以赋予 LDPE 薄膜表面新的化学性质.同时详细研究了反应条件对膜表

面接枝的影响规律,并使用多种手段对改性膜进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料

LDPE 膜,厚 60 μm ,保定创业塑料有限公司,使用前裁成直径 40 mm,经丙酮抽提 48 h 后干燥待用;茆酮(FL),99 + %,ACROS ORGANICS 产品;丙酮、丙烯酰胺(AM),丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)均为 AR 级,北京益利精细化学品有限公司产品,后 4 种试剂使用前均经减压蒸馏纯化以去除阻聚剂.

1.2 实验方法

将一定量的 FL 用适量丙酮溶解,加入到单体中,配制含有微量光敏剂的混合溶液.用微量进样器抽取 20 μL 的该溶液,均匀无气泡地注入两层 LDPE 膜之间,形成“三明治”结构,后将两层膜夹在两片石英玻璃之间,置于 1 kW 紫外灯下照射,用 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 的紫外光辐照计测定光强.将辐照光强调整到 100 W/m²,光照时间为 0.5 ~ 4 min. MA, MMA 体系依次用丙酮,水,其余体系直接用水抽提 48 h 以除去均聚物和残留单体,然后干燥至恒重.

^{*} 2012-02-14 收稿,2012-03-09 修稿;国家自然科学基金重点项目(基金号 51033001)、北京市共建项目专项资助、中央高校基本科研业务费(项目号 ZZ1208)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2009AA03Z325)资助.

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

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12032

1.3 接枝膜的表征

膜表面接枝率按下式计算:

$$D_g = \frac{m_g - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中 m_g, m_0 分别为接枝膜与空白膜的质量(g), 所用天平为 BP2HD 型电子分析天平, 精度为 0.01 mg.

采用带 ATR 附件(attenuated total reflection, 衰减全反射)的红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet Nexus 670 型, 美国, 分辨率为 4 cm^{-1}), 对接枝膜表面进行 FTIR 光谱分析.

采用接触角测试仪(CA)(OCA20 型, Dataphysics instrument 公司, 德国), 去离子水为液

相, 测定接枝膜表面水的接触角, 选取 8~10 个测量点, 取中值.

2 结果与讨论

2.1 紫外光接枝反应机理

茚酮为氢消除型光敏剂, 在紫外光照射下, 主要发生 Norrish II 型反应^[20]. 它在吸收紫外光后被激发到单线态 S, 然后迅速复原到三线态 T, 当有氢给予体存在时, 该羰基夺取氢而被还原成羟基, 生成半频哪醇自由基(I), 同时该氢给予体产生一个自由基(II). 当给予体为有机聚合物表面时, 生成表面自由基.

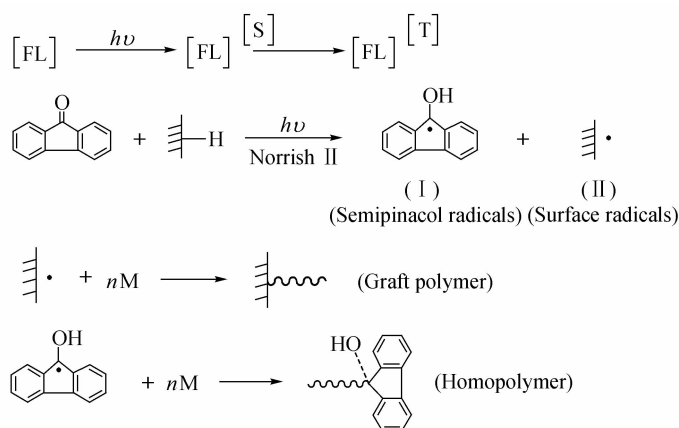


Fig. 1 Mechanism of photografting polymerization initiated by fluorenone

自由基(I)由于苯环的立体效应, 自身偶合终止比较困难, 又因苯环的共轭作用, 自由基(I)很稳定, 引发活性很低, 主要作为均聚物链自由基的终止剂和接枝聚合物的封端剂。(II)是表面自由基, 由于空间位阻难以发生自身终止反应, 但很活泼, 其活性远远高于半频哪醇自由基, 可以引发接枝聚合. 结果主要由表面自由基引发单体聚合, 生成表面接枝聚合物; 同时反应溶液中由于少量自由基(I)可引发 AA 单体聚合, 导致均聚物的产生(见图 1).

2.2 茚酮浓度对光接枝聚合的影响

如图 2 所示, 紫外光照时间相同时, 随着引发剂茚酮浓度增加, 单体 AA 接枝转化率增加, 但当茚酮浓度达到 5% 时, 单体接枝转化率反而下降. 光接枝时, 茚酮夺取 LDPE 基材表面的氢原子, 产生表面自由基进行接枝反应. 因此, 随着茚酮浓度的增加, 形成表面自由基的数量增多, 有利于单体接枝转化率的提高. 但是当茚酮浓度达到 5% 时,

由于自屏蔽效应显著增加, 使得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 AA 接枝率反而有所下降^[21].

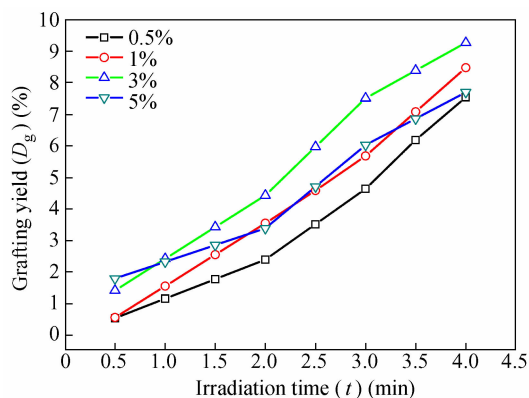


Fig. 2 Effect of irradiation time (t) and fluorenone amount on the grafting yield of AA ($I = 100 \text{ W/m}^2$, AA)

2.3 紫外光光强及光照时间对 LDPE 接枝的影响

通过调节紫外灯与样品的距离来调节紫外光光强,结果如图 3 所示.

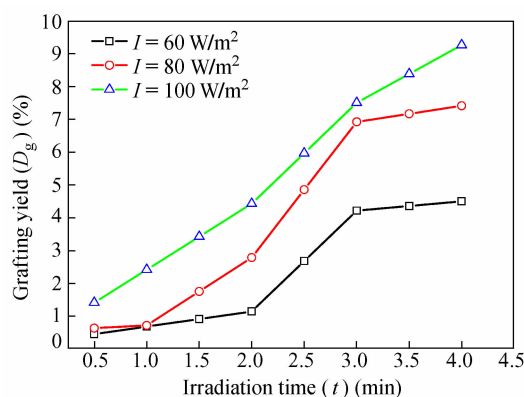


Fig. 3 Effect of irradiation time (t , min) and UV intensity (I) on the grafting yield of AA ($C_{FL} = 3\%$, AA)

在光敏剂引发的情况下,引发速率为 $R_i = 2\Phi\epsilon I_0[S]^{[22]}$. 式中, R_i 为引发反应速率; Φ 为光引发效率,表示每吸收一个光子产生自由基的对数; ϵ 为光敏剂的消光系数, ϵ 愈大,表示物质吸收光的本领愈强,愈易激发; I_0 为入射光强; $[S]$ 为光敏剂的浓度.

由此可知,随紫外光光强的增加,光引发反应速率增加. 总聚合速率与吸收光量的平方根成正比,因此最终总体接枝率随紫外光强的增加而增加.

当固定芴酮浓度时,AA 接枝率随光照时间的延长而增大. 因为光照时间越长,可发生夺氢反应光敏剂量越多,生成表面自由基数量增加,从而使得 LDPE 膜表面接枝反应的活性中心增多,导致最终的 AA 接枝率上升.

2.4 接枝产物的表征

由图 4 可知,空白 LDPE 膜的特征谱线由 $716.8, 1462.6, 2847.7, 2915.0 \text{ cm}^{-1}$ 构成^[23], 接枝改性后 LDPE 膜的 IR 特征谱线除原吸收峰外,出现了 2 个新峰:一是在 1706.5 cm^{-1} 处有尖锐吸收峰,这是羰基伸缩振动峰;二是在 1256.8 cm^{-1} 处有一羟基的面内弯曲振动峰. 由此可以说明 AA 已接枝到 LDPE 膜上.

2.5 单体种类对接枝聚合的影响

由于表面光接枝除了与单体的聚合活性有关外,还与单体和接枝基体的相容性等因素有关,因此我们设计研究了不同种类单体的光接枝聚合.

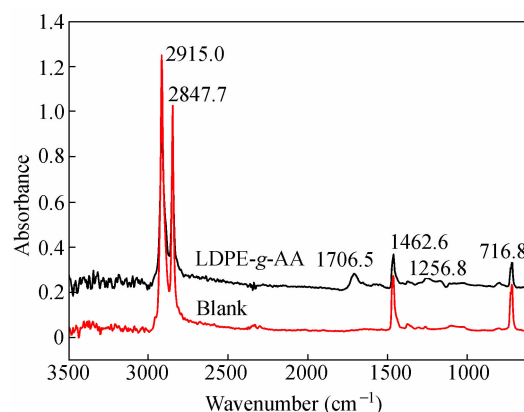


Fig. 4 IR spectra of blank and grafted LDPE films

结果由图 5 可以看出,由于 MAA 和 MMA 的聚合活性相对 AA 较低^[24],导致接枝率比 AA 低得多. 另外虽然 AM 的单体聚合活性很高,但是 AM 是水溶性极高的单体,它与 LDPE 基体的相容性差,最终 AM 的接枝率反而没有接枝 AA 的高. MA 因甲基的位阻效应使其聚合活性比 AA 低,但由于它与 LDPE 基材的相容性好,有利于接枝聚合反应的进行,导致最终接枝率反而较高.

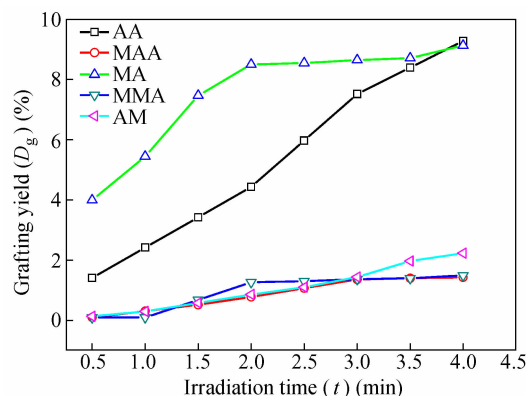


Fig. 5 Influence of irradiation time on the grafting yield of different functional monomers ($C_{FL} = 3\%$)

2.6 接枝率与 LDPE 表面接触角 θ 的关系

当表面光接枝 AA 时(图 6),随 AA 接枝率的增加,LDPE 膜与水的接触角 θ 下降. 接枝率为 7.5% 时,膜与水的接触角为 55.2° ;之后膜对水的接触角不随接枝率的增加而变化,基本趋于恒定. 这是由于 LDPE 与水的接触角,只与膜表面的性质有关. 当 AA 接枝率较低时,接枝链尚未将 LDPE 膜表面完全覆盖,此时接枝率的增加有助于降低膜对水的接触角;当 AA 接枝率达到一定程度时,接枝链将膜的表面完全覆盖,此时接枝率即使再增加,LDPE 膜对水的接触角也基本保持

不变.

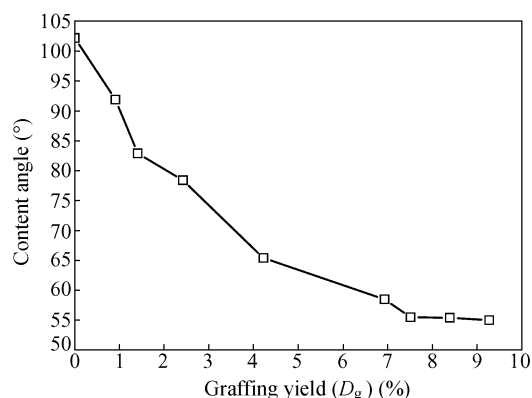


Fig. 6 Changes in water contact angle of LDPE film with the grafting yield of AA

MAA 由于多了 1 个甲基, 亲油性高于 AA 单体, 因此接触角的下降幅度小于以 AA 为接枝单

体的表面, 接触角最低降至 73.5° . 虽然 AM 的接枝率相对较低, 但 AM 属于极亲水的单体, 致使接枝 AM 的 LDPE 膜表面与水接触角为最低, 可降至 18° . 因此 LDPE 表面与水的接触角不仅与单体在膜上的接枝量有关, 还与接枝单体的种类密切相关.

3 结论

在紫外光照射下, 芴酮能有效引发 AA 在 LDPE 膜表面进行接枝聚合, 随辐照时间延长, 光敏剂浓度增大, 接枝率增加. 该光接枝方法同样可以应用到接枝其它的单体, 如 AM, MA, MMA 和 MAA 等. 另外, 随接枝量增大, LDPE 与水的接触角下降. LDPE 与水的接触角不仅与单体在膜上的接枝量有关, 还与接枝单体的种类密切相关.

REFERENCES

- Ma Z S, Huang X Y, Yang J S, Jiang P K. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(1): 1 ~ 11
- Liu Lianying(刘莲英), Deng Jianping(邓建平), Yang Wantai(杨万泰). Science in China Series B: Chemistry (中国科学 B 辑: 化学), 2009, 39(7): 569 ~ 579
- Yang Q, Tian J, Xu Z K. Chinese J Polym Sci, 2007, 25(2): 221 ~ 226
- Zhang Y Z, Fan Z Q, Wu B G, Xu J T, Wang Q. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(3): 231 ~ 238
- Xu Shaogang(徐绍刚), Sun Yufeng(孙玉凤), Du Jiuming(杜久明), Yang Wantai(杨万泰). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2000, 27(4): 29 ~ 31, 39
- Cheng Yue(程岳), Liu Lianying(刘莲英), He Chenfeng(何辰凤), Yang Wantai(杨万泰). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2005, 21(4): 98 ~ 101
- Gan Shenghua(甘胜华), Deng Jianyuan(邓建元), Yang Wantai(杨万泰). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2008, 35(4): 61 ~ 64
- Yang W T, Rånby B. Eur Polym J, 1999, 35: 1557 ~ 1568
- Liu Chuanyu(刘传玉), Liang Taishuo(梁泰硕), Su Dongmei(苏东妹), Yan Hong(闫虹), Hong Jialian(洪家琰). Chemistry and Adhesion (化学与粘合), 2003, (3): 134 ~ 136
- Demadrille R, Firon M, Leroy J, Rannou P, Pron A. Advanced Functional Materials, 2005, 15: 1547 ~ 1552
- Demadrille R, Divisia-Blohorn B, Zagorska M, Quillard S, Lefrant S, Pron A. Electrochimica Acta, 2005, 50: 1597 ~ 1603
- Chochos C L, Tzanetos N P, Economopoulos S P, Gregoriou V G, Kallitsis J K. European Polymer Journal, 2007, 43: 5065 ~ 5075
- Buket B, Atilla C, Önal Ahmet M. Thin Solid Films, 2008, 516: 7329 ~ 7334
- Shotaro H, Shinsuke I, Toshio F. Macromolecules, 2009, 42: 3755 ~ 3760
- Baier Moritz C, Huber J, Mecking S. J Am Chem Soc, 2009, 131: 14267 ~ 14273
- Pecher J, Huber J, Winterhalder M, Zumbusch A, Mecking S. Biomacromolecules, 2010, 11: 2776 ~ 2780
- Lincker F, Heinrich B, Bettignies R D, Rannou P, Pécaut J, Grévin B, Pron A, Donnio B, Demadrille R. J Mater Chem, 2011, 21: 5238 ~ 5247
- Zhang Juxian(张举贤), Xu Zhixian(许志献), Cao Weixiao(曹维孝), Li Fujin(李福锦). Acat Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (4): 493 ~ 498
- Li Zhuang(李幢), Dai Longjun(戴龙军). Journal of Fudan University(Natural Science)(复旦学报自然科学版), 1989, 28(4): 461 ~ 467
- Yang Wantai(杨万泰), Yin Meizhen(尹梅贞), Deng Jianyuan(邓建元), Du Jiuming(杜久明). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 1999, (1): 60 ~ 65, 84
- Yu Yibing(于毅冰), Liu Lianying(刘莲英), Sun Yufeng(孙玉凤), He Chenfeng(何辰凤), Yang Wantai(杨万泰). Acat Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (3): 455 ~ 460
- Zhang Xingying(张兴英), Cheng Jue(程珏), Zhao Jingbo(赵京波). Polymer Chemistry(高分子化学). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006. 74 ~ 82

- 23 Silverstein R M, Webster F X, Kiemle D J. Pectrometric Identification of Organic Compounds(有机化合物的波谱解析). Shanghai(上海): East China University of Science and Technology Press(华东理工大学出版社), 2007. 92 ~ 94
- 24 Li Y G, Liu J Y, Li Y S. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28(1): 101 ~ 106

SURFACE PHOTOGRAFTING OF FUNCTIONAL MONOMERS INITIATED BY FLUORENONE ON LDPE FILMS

Gai-qing Xi^{1,2}, Mei-zhen Yin², Wan-tai Yang²

(¹ Department of Chemistry, Handan College, Hebei 056005)

(² College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Via the process of photografting surface modification by UV light, fluorenone (FL) was employed as an initiator in the grafting reaction of acrylic acid (AA), acryamide (AM), methylacrylic acid (MAA), methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate (MMA) onto the surface of LDPE films for introducing new chemical properties to the film surface. In this study, influences of the initiator concentration, UV light irradiation time, UV light irradiation intensity as well as the types of functional monomers on the grafting yield of LDPE films were investigated respectively. Within a certain range, the results showed that raising the fluorenone concentration would lead to the increasing of the grafting yield, however, when the fluorenone concentration reached 5%, the grafting yield decreased. The grafting polymerization was fully promoted by increasing the light irradiation intensity up to 100 W/m² and prolonging the UV light irradiation time to 4 min. Grafting ability of different types of monomers on LDPE films was concerned with parameters such as activity of monomers, compatibility of monomers with the matrix and so on. After successful grafting of functional monomers, the changes of water contact angle of the grafted LDPE film were related to the grafting yield of monomer on the film as well as the hydrophilicity of the applied monomers.

Keywords Fluorenone, UV-photografting, LDPE film, Grafting yield, Contact angle