

低密度聚乙烯-丙烯酸气相光接枝体系反应机理的研究*

徐绍刚 杨万泰**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 研究了以二苯甲酮(BP)为光敏剂,丙烯酸在低密度聚乙烯(LDPE)膜上两步法气相光接枝聚合;从反应的基本要素出发,利用紫外光分光光度计跟踪测定了二苯甲酮在 LDPE 膜中的扩散情况,发现其扩散系数随 BP 浓度的升高而降低,约在 $0.8 \sim 2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间. 同样方法跟踪测定了 BP 在不同条件下的光还原反应,结果表明:当远紫外光被滤掉后,其半衰期大大加长,氧气的存在更是加剧了这一效应;并且通过测定不同条件下气相光接枝聚合的一些基本规律,提出单体扩散为该气相光接枝聚合的控制步骤.

关键词 LDPE, 丙烯酸, 光接枝, 扩散, 光还原

光接枝聚合最初是着眼于有机材料的表面改性而产生和发展起来的,它兼有光化学反应迅速、高效、选择性强以及接枝聚合对材料改性有效、持久等特点;并且反应所需设备简单、生产成本低、对环境的污染也较小,因此相对其它方法而言,有着无可比拟的优势,也逐渐为人们所重视. 自 1978 年 Tazuke 首次系统提出这一改性方法以来^[1],该领域的研究取得了长足进步,其应用范围也正不断拓宽.

Kubota 首次提出并成功实施了两步法气相光接枝聚合^[2],该方法相对于一步法而言,能有效减轻光敏剂的光屏蔽效应,接枝率和接枝效率均较高,因而近年来被广泛采用.但是对这一反应类型的机理报道不多.在两步法气相光接枝聚合中,产生大分子自由基的光还原反应是固相反应,而接枝则属于气-固非均相体系,并且光敏剂、单体在基材中的扩散也是影响反应的重要因素,因此它是一个复杂的过程.本文即从这一系列基本要素出发,系统研究了光敏剂的扩散、光还原及光接枝聚合的基本特点,以加深对该体系反应过程及机理的认识.

1 实验部分

1.1 原料

LDPE 膜($60 \mu\text{m}$ 、 $110 \mu\text{m}$):保定创业塑料有限公司,使用前用丙酮抽取 5h;二苯甲酮:上海试剂一厂,CP;丙酮:北京益利精细化学品有限公司,AR;丙烯酸:北京化工厂,AR,使用前经减压蒸馏

提纯.

1.2 实验方法

本实验参考 Allmer 等报道过的聚合装置^[3],紫外光源为 1000W 高压汞灯,带有控温装置的反应器底部可以通氮气,上口可盖石英玻璃或其他滤光材料(PET 膜),反应过程中,浸有光敏剂的 LDPE 膜用玻璃圈支撑悬于反应器中,在整个实验过程中紫外灯距试样距离恒定(25 cm).

1.2.1 引发剂在 LDPE 膜中的扩散实验 在 25°C 恒温条件下,将 LDPE 膜($110 \mu\text{m}$) 在 BP 的丙酮溶液中浸泡,用紫外光分光光度计(756C)测定其在空白及不同浸泡时间(每次都先用丙酮擦干表面的 BP)后在 254 nm 的吸光度(由于所用的膜不很均匀,故每次测 10 个点取平均值)以跟踪膜中 BP 量的变化,到其衡定时止;根据 Lambert-Beer 定理及吸光度加和原理,将 BP 在膜中的吸光度变化转化为其浓度的变化, $c\% = c_t/c_\infty \times 100\% = (A_t - A_0)/(A_\infty - A_0) \times 100\%$,其中 A_0 、 A_t 、 A_∞ 分别为膜在空白、 t 时刻及达扩散平衡时在 254 nm 的吸光度.

1.2.2 不同条件下引发剂的光还原实验 由于 BP 中羰基吸收峰会随其还原而逐渐减弱,最后只剩微弱的苯环吸收峰,在紫外光谱中,其吸光度理论值约为前者的 $200 \times 2/17000 = 2.35\%$ (200 、 17000 分别为苯环和羰基在 254 nm 的消光系数),故可将其忽略不计,即用 BP 吸光度的变化近似测定其浓度的变化:将 LDPE 膜在一定浓度的 BP 丙酮溶液中浸泡后烘干,分别在不同气氛,不同温

度下进行照射,用紫外分光光度计跟踪测定其吸光度的变化情况;膜中 BP 的浓度变化为: $c\% = c_0/c_\infty \times 100\% = (A_t - A_0)/(A_b - A_0) \times 100\%$, A_0 、 A_b 、 A_t 分别为膜空白,浸入 BP 后以及 t 时刻在 254nm 的吸光度。

将 LDPE 膜吸收不同量的 BP(以膜在 254nm 的吸光度 A 表征),在紫外灯下直接照 5min,或者用(PET)膜滤光照 40min 使其在不同条件下彻底光还原,再以二甲苯为溶剂用索氏提取器抽提 24h,将不溶物烘干,称重。

1.2.3 不同条件下的气相光接枝聚合 LDPE 膜(60 μ m, W_0)在一定的 BP 丙酮溶液中浸泡后烘干,分别在不同的光照条件、气氛、温度下聚合一定时间,产物先用丙酮清洗,烘干称重(W_p),然后用沸水浸泡 2h 以去除均聚物,烘干称重(W_g),求出接枝率 $G: G\% = (W_g - W_0)/W_0 \times 100\%$;接枝效率: $GE: GE\% = ((W_p - W_g)/W_p) \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 BP 在 LDPE 膜中扩散动力学

由图 1 可以看出,BP 在 LDPE 膜中的扩散速率随浓度上升而略有下降,该扩散符合 Fick II 定理^[4]

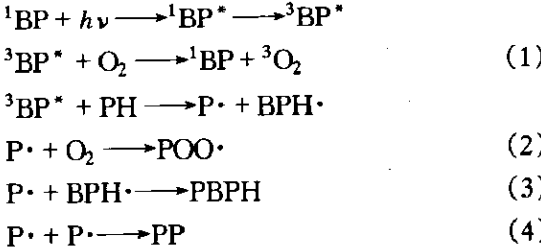
$$D = 0.049x^2/t_{0.5}$$

式中 x 为膜厚(110 μ m), $t_{0.5}$ 为扩散至平衡浓度一半时所用的时间(本实验中为 300~720s),由此可得其扩散系数约为 $0.8 \sim 2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,该值较一般溶质在高弹态高聚物中的扩散系数略偏小(通常为 10^{-12} 数量级),可能由于 LDPE 膜有 60% 左右的结晶度,BP 分子本身也有较大的空间阻碍;然而它仍能在 LDPE 膜中的无定形部位有效扩散,即在实验中(先浸泡再真空烘干)

膜对 BP 的吸收是充分的,光还原反应是在膜本体中进行的;至于在各浓度下膜中 BP 的平衡吸收量则很难用其质量含量严格表征。

2.2 BP 光还原反应

BP 在 LDPE 膜中发生固相的光还原反应,其基本过程可表示如下:



PET 膜的作用相当于 Pyrex 玻璃,只允许 300nm 以上的光透过,从图 2 中可以看出,不同波长的光对 BP 的还原速率还是有较大影响的.在该实验的辐照条件下,当 300nm 以下的远紫外光被 PET 膜滤掉后,BP 的半衰期约为 5min,否则该值约为 1min 左右^[5],其原因主要是 BP 在近紫外光照射下(主要是 366nm)外层电子主要发生($n\pi^*$)跃迁,该激发态虽较 254nm 下进行的($\pi\pi^*$)跃迁激发态有较高的氧化性,但其消光系数约为后者 1/200,故使 BP 还原速率大大降低^[6];另一方面氧气对 BP 激气态的淬灭作用((1)式)虽较为明显,但这一过程仍能有效进行.图 3 是 BP 在不同温度下的光还原反应情况,与一般的光反应相似,这一反应对温度的依赖性不大.当然,这只是将光还原反应作为一个独立的反应进行考虑;在实际的聚合过程中,膜中不断引入丙烯酸链,它能提供 BP 还原所需的活泼氢,这一过程也会有所改变,因而这只能作为实际聚合中引发过程的佐证。

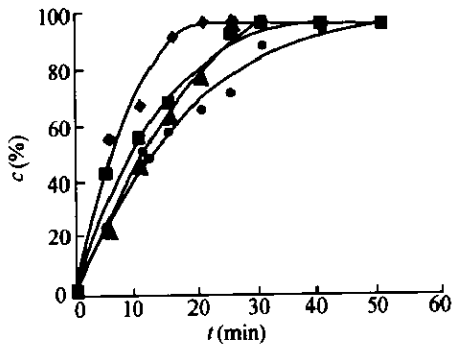


Fig. 1 Diffusion of BP (from acetonic solution) into LDPE film (25 $^{\circ}$ C) con. of BP
◆ 0.10%; ■ 0.50%; ▲ 1.00%; ● 5.00%

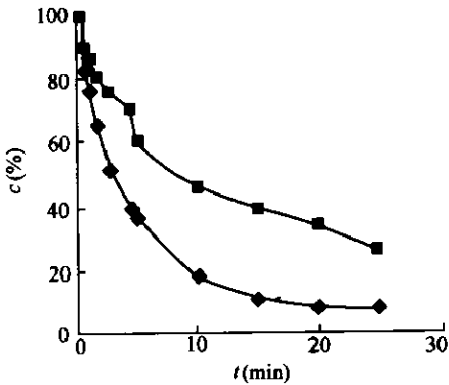


Fig. 2 The effect of radiating condition on the photoreduction of BP
■ radiating with PET film filtered UV; ◆ radiating with PET film filtered UV and protecting by N₂

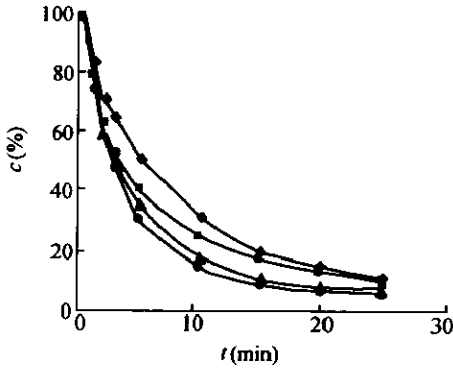


Fig. 3 The effect of reaction temperature on the photoreduction of BP in LDPE film
◆ 40℃; ■ 50℃; ▲ 60℃; ● 70℃

结合表 1 和图 2 可以看出:伴随 BP 的光还原过程,LDPE 膜中有交联产生,并且其凝胶含量随 BP 量增加而升高,很显然,这种交联产生于长链自由基之间的偶合终止反应,即如(4)式所示;前人的工作已经证明温度的升高会促进交联反应的进行^[7],同时,较低温度下相对较低的交联度也意味着另一种可能性的增加,即,BP 光还原产生的半频哪醇自由基与长链自由基直接偶合生成具有再引发能力的休眠种((3)式),这亦为前人所证实^[6].表 2 的结果与表 1 相似,只是辐照后凝胶含量低于前者,可能与 BP 光还原过程变慢有关.

Table 1 Percent of gel resulted from photoreduction of BP in LDPE film

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
A(pure film)	0.4550	0.4326	0.4205	0.4365	0.4553
A(film + BP)	0.7127	1.4569	1.8594	2.4900	2.8736
Per. of gel (%)	1.20	30.90	40.2	44.73	40.78

Radiating with UV directly and protecting by N₂, 60℃

Table 2 Percent of gel resulted from photoreduction of BP in LDPE film

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
A(pure film)	0.4604	0.4650	0.4385	0.4954	0.4827
A(film + BP)	0.7550	1.1216	1.9680	2.7000	2.9600
Per. of gel (%)	0.0	0.50	3.12	20.79	22.98

Radiating with PET film filtered UV and protecting by N₂, 60℃

氧时,接枝聚合几乎不能进行,结合图 2 中 BP 在有氧条件下的还原情况可以推测:氧气的阻聚作用主要表现为其对自由基活性种的淬灭,即在上式中(2)占主导地位.(2)在短时间中,不加 PET 膜滤光照射接枝聚合时接枝量明显高于滤光后的接枝量,而一定时间(5min 左右)后二者则区别不大;结合引发状况可以推测:接枝反应前期反应速率主要由活性种的数量决定,而后来则主要由单体扩散控制,由此并结合前人的研究成果,可以断言:以 BP 为引发剂、AA 为单体进行光接枝聚合反应,远紫外照射,则接枝反应迅速、副反应较多,适合瞬间反应,例如表面改性;反之,由近紫外照射时,反应相对较慢、对材料的破坏小,则更适合于长时间反应,有利于改善材料的本体性能;(3)另外,从光敏剂还原和接枝率增长状况来看,该实验条件下的接枝聚合表现出一定的活性特征:在未加 PET 膜滤光时,BP 在 2min 左右还原反应即停止,但接枝量仍持续增长;如前所述,该活性源自 BP 在还原后与 LDPE 长链自由基偶合形成的

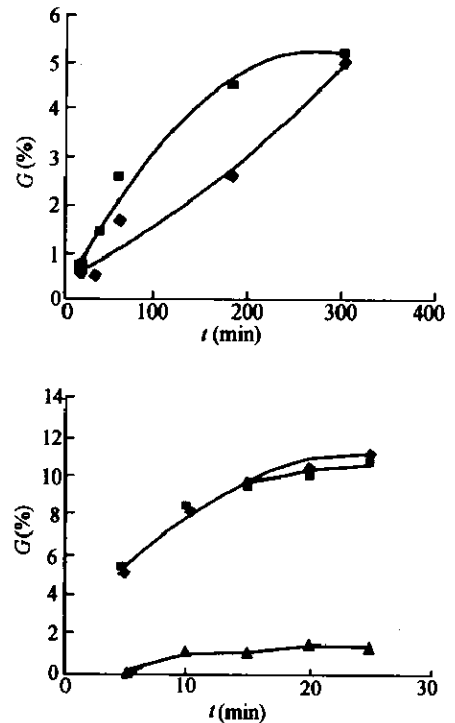


Fig. 4 The effect of radiating condition on percent of graft 0.4%

■ radiating with PET film filtered UV and protecting by N₂; ◆ radiating with UV directly and protecting by N₂; ▲ radiating with PET film filtered UV 60℃, 0.41% BP

2.3 气相接枝规律

由图4可以看出:(1)在反应体系中不通氮排

休眠种在光照下会继续与单体反应,使接枝聚合继续进行。

光敏剂含量对接枝反应速度的影响较为复杂,活性种的量、单体的扩散速度及基材本身的性能(如交联程度)都会受其影响,前人所得到的结果也不尽相同^[2,8]。本实验结果如图 5 所示。

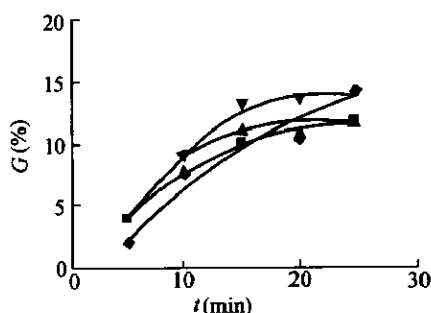


Fig. 5 The effect of concentration of BP on percent of graft

◆ 0.14%; ● 0.41%; ▲ 0.68%; ■ 1.36%
60°C

LDPE 膜中含光敏剂较多时,聚合反应前期接枝率随时间变化较大,而达到一定值后则变化趋于迟缓。从图 2 中可以看出,显然此时活性种还是存在的,结合以上的推测可以将其归因于单体扩散受阻^[9]。在反应初期,呈单分子状态的单体较易向膜内的反应中心扩散,当达到一定接枝量后,其与接枝链之间的相互作用(氢键)则会抑制其扩散过程,使其由表及里缓慢沉积。含少量光敏剂时,在本实验反应的时间段内,接枝速度随时间

的变化则不甚明显,结合以上分析可以推测主要是其对单体的扩散抑制作用较弱的缘故。

由图 6 可以看出,随着温度上升,尽管引发速率变化不大,但是由于单体挥发性增强使气相中单体浓度提高,扩散能力增强,接枝率有明显提高;然而达到一定值后变化依然缓慢。

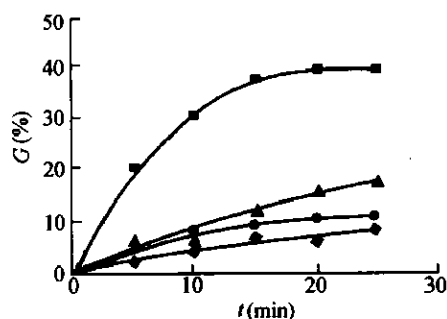


Fig. 6 The effect of reaction temperature on percent of graft

■ 80°C; ▲ 70°C; ● 60°C; ◆ 50°C
0.41% BP

最后,关于接枝效率的问题,在 80°C 以下时基本是检测不到均聚物的,80°C 接枝效率约为 95%,均聚物可能来自于半频哪醇自由基在高温下引发丙烯酸的均聚反应。

综上所述,BP 在 LDPE 膜中的有效扩散、其不同光照条件下的光还原规律以及以单体扩散为特征的反应控制步骤,共同构成了该气相光接枝聚合的反应机理。

REFERENCES

- 1 Tazuke S, Kimura H. Makromol Chem, 1978, 179: 2603~2613
- 2 Kubota H, Ogiwara Y. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1981, 19: 457~462
- 3 Allmer K, Hult A, Ranby B. J Polym Sci: Polym Chem, 1988, 26: 2099~2111
- 4 Crank J. In Mathematics of Diffusion, 2nd edn. Oxford: Clarendon Press, 1975, 238~245
- 5 Yin Meizhen (尹梅贞), Yang Wantai (杨万泰). Journal of Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学学报). 1999, 26(1): 31~33
- 6 Yang W T. Doctor thesis. Lamination by Photografting, Department of Polymer Technology Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 1996, Part IV 1~9
- 7 Qu B J, Ranby B. J Appl Polym Sci, 1993, 48: 701~709
- 8 Li Zhutian (李洙天). Journal Shenyang Institute of Chemical Technology (沈阳化工学院学报). 1990, 4(1): 1~5
- 9 Ruckert D, Geaskens G, Foudu P. Eur Polym J, 1995, 31: 431~435

STUDY ON THE MECHANISM OF LDPE-AA VAPOR-PHASE PHOTOGRAFTING SYSTEM

XU Shaogang, YANG Wantai

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

Abstract With benzophenone as photoinitiator, a two-step vapor-phase photografting of AA in LDPE film has been studied mechanically. The diffusion of BP into LDPE film has been carried out by dipping LDPE film into BP acetone solution for various periods of time and monitoring the concentrations in the film by measuring its absorption at 254nm on a 756-MC spectrophotometer. The diffusion coefficient, which decreased with the increasing of the concentration of BP, was between $0.8 \sim 2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. This monitoring method was also used in the study of the photoreduction of BP. The results showed that, when far UV ($\lambda < 300\text{nm}$) was filtered, the photoreduction became slow down apparently ($\tau_{0.5} \sim 5 \text{ min}$), while $\tau_{0.5}$ was about 1 min when it was irradiated by UV directly, and this tendency became more obvious when the oxygen was present. Like other photo reaction, the photoreduction has little dependence on the temperature, and it resulted in the crosslinking of LDPE film also, the percent of gel depended on radiating condition and amount of BP in LDPE film. The results of photografting under different conditions showed that the percent of graft (G) increased quickly at first, and then leveled up. While the far UV was filtered, G became lower at the beginning of the reaction than that while it was radiated by UV directly, but about 5 min later, there was little difference. Raising temperature could increase the percent of graft remarkably. Furthermore, the grafting system showed some living polymerization character: The graft yield increased continually even BP has been used up, which can be interpreted by the re-cleavage of the weak bond formed by LDPE chain and semipinacol radicals. Based on these facts, a monomer diffusion controlling principle, which was thought the main factor affecting the graft yield was discussed.

Key words Vapor-phase photografting, Diffusion, AA, LDPE