

预氧化聚烯烃膜的表面光接枝聚合*

何 明 波 胡 兴 洲

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

将经表面热氧化的聚丙烯和聚乙烯膜在不加敏化剂的情况下, 通过紫外光照射与光稳定剂甲基丙烯酸(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯进行接枝聚合, 以改善膜的光稳定性。研究了各种因素, 包括热氧化时间、光照射时间、单体浓度及溶剂等对表面预氧化膜的光接枝含量的影响。实验结果表明, 常用的有机溶剂除酮类外均不能使膜接枝; 接枝以后膜的光稳定性有很大的提高。

关键词 聚烯烃, 表面光接枝聚合, 光稳定性

前文^[1,2]已经报道了在溶液中通过加敏化剂在聚丙烯膜表面光接枝聚合上一种光稳定剂, 甲基丙烯酸(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯(简称 MTMP) 及接枝以后膜的光稳定性改进情况。我们考虑如将膜表面氧化使生成一层过氧化物, 随后在不加光敏剂的情况下紫外光照, 利用过氧化物分解出的自由基和单体加成聚合, 应当同样可将 MTMP 接枝到聚烯烃膜表面上去。这种表面接枝的方法比起用光敏剂的方法来, 将更加简单易行, 便于今后实际应用。本文将报道基于这种设想所进行的工作的一些结果。

实 验

1. 原料

使用的两种聚丙烯(PP)膜, 一种是由北京市通县大稿村生产的商品膜, 膜厚约为 $30\mu\text{m}$, 使用前用甲醇抽提 1 小时; 另一种是由燕山石化总公司向阳化工厂提供的粉料, 用热压法压制成的膜, 压膜温度为 190°C , 膜厚为 $70-80\mu\text{m}$ 。聚乙烯(PE)膜由兰州化学总公司提供的粒料用热压法压成, 压膜温度为 150°C , 膜厚为 $70-80\mu\text{m}$ 。MTMP 系浙江瑞安化肥厂生产, 用正己烷重结晶两次, 熔点为 $57-58^\circ\text{C}$ 。实验中所用溶剂均为分析纯。

2. 膜的预氧化

将膜在热老化箱中热氧化一定时间, PP 膜氧化温度为 150°C , PE 膜为 95°C 。

3. 膜的光接枝

将一块经过预氧化的膜浸入 MTMP 的溶液中, 通 N_2 气以除掉 O_2 , 用 500 瓦高压汞灯照射, 用硬质玻璃滤去 300nm 以下的紫外光。照射完毕后将膜取出, 用甲醇抽提 4 小时。接枝上的 MTMP 含量由 MTMP 中 1710cm^{-1} 处的羰基红外吸收来表征, 对于 PP 膜, 以 2705cm^{-1} 的吸收为内标峰。红外测试在 Perkin-Elmer 180 红外光谱仪上完成。

* 1987 年 6 月 9 日收到; 本工作得到中国科学院科学基金的资助。

4. 光老化实验

光老化实验在光老化箱中进行。该仪器由重庆实验设备厂生产,经过改装,光源为两支 1000 瓦高压汞灯,用硬质玻璃滤去波长小于 300nm 的光,室温温度为 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 。光氧化程度由羰基红外吸收的增加来表征。

结 果 和 讨 论

1. 各种因素对光接枝的影响

(1) 预氧化时间的影响 将表面预氧化不同时间的 PP 膜与 MTMP 进行光接枝聚合,

所得到的接枝含量与过氧化物含量及预氧化时间的关系见图 1 (其中过氧化物含量用碘量法测定^[3])。当表面氧化到一定程度,接枝含量不再随过氧化物含量的增加而增加。这是因为膜氧化到一定时间,使膜表面生成一层过氧化物,再继续氧化时,氧化就向膜内部扩展,其结果只是增加了膜的氧化层厚度,而接枝聚合只是在表面进行,只有表面层过氧化物起作用,因此过氧化物再增多,接枝含量并不会增加。预氧化聚乙烯膜的接枝也得到类似的结果(见图 2)。

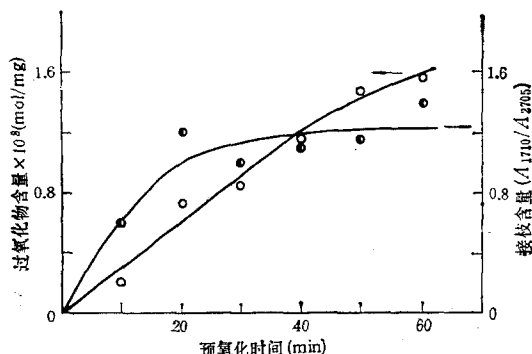
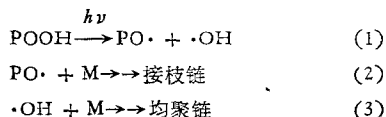


图 1 聚丙烯膜的过氧化物含量和接枝含量随预氧化时间的变化曲线
[MTMP] = $0.25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 照射时间为 1.0 小时

(2) 单体浓度的影响 单体浓度对 PE 和 PP 膜接枝含量的影响分别示于图 3 和图 4 中。由图可见,对于 PE 膜,接枝含量和单体浓度之间呈良好的线性关系,而对 PP 膜,接枝含量也是随单体浓度增加而增长的,但不呈线性关系。在预氧化膜接枝聚合反应体系中,同时存在着接枝链增长和均聚过程,这可用下式表述:



式中“P”表示聚合物分子,“M”表示单体。除上述反应外, $\cdot\text{OH}$ 自由基在离开膜表面进入溶液之前还可能发生夺取聚合物分子上的氢原子反应,形成大分子自由基 $\text{P}\cdot$:



大分子自由基 $\text{P}\cdot$ 也可作为接枝聚合的反应中心,产生新的接枝链:

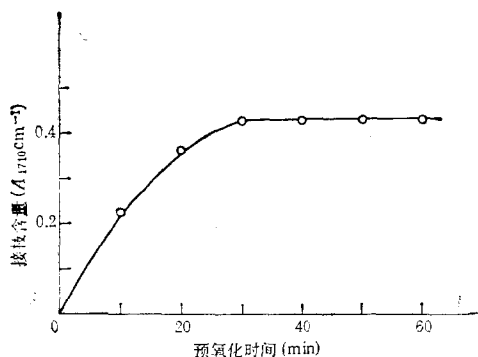


图 2 预氧化聚乙烯膜的接枝含量与预氧化时间的关系曲线
PE 膜在 95°C 预氧化 10 分钟;丙酮作溶剂; [MTMP]₀ = $0.15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 照射时间为 1.0 小时。

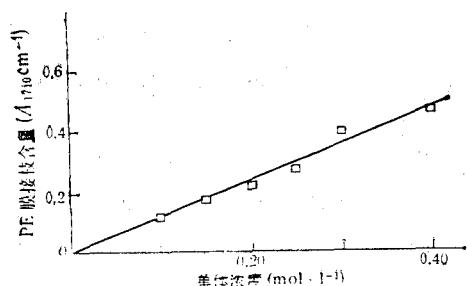


图3 单体浓度对预氧化聚乙烯膜接枝含量的影响
PE 膜在 95℃ 预氧化 10 分钟, 丁酮作溶剂, 照射时间为 1.0 小时。

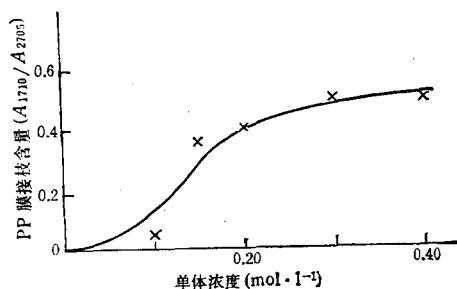


图4 单体浓度对预氧化聚丙烯膜接枝含量的影响
PP 膜系用向阳料自压制, 在 150℃ 预氧化 30 分钟, 丁酮为溶剂, 照射时间为 1.0 小时

由于这个反应的影响, 接枝含量和单体浓度的关系将变得复杂。在 PE 膜接枝的场合, 反应(5)可能发生较少, 对整个接枝过程影响不大, 因而能保持接枝含量和单体浓度的线性关系; 而在 PP 膜的场合, 由于 PP 分子上保留的叔氢原子易于被 $\cdot\text{OH}$ 所夺取, (5)式所示的接枝过程可能占有一定比例, 从而出现了实验观察到的接枝含量和单体浓度的关系对线性关系的明显的偏离(图4)。

(3) 光照射时间的影响 图5为接枝含量与光照时间的关系曲线。光接枝含量先随光照时间的增加而增加, 而后趋于不变, 表明光照到一定时候, 接枝聚合已进行完全。

(4) 溶剂的影响 实验中发现, 溶剂对接枝有较大的影响。用丙酮、丁酮作溶剂能使预氧化膜发生接枝反应, 其中用丙酮作溶剂时, 接枝效率较高。但用各种醇类溶剂不能使接枝发生, 这可能是由于醇分子有活泼氢存在, 聚烯烃膜表面的 $\text{PO}\cdot$ 自由基倾向于夺取醇中的活泼氢, 生成醇, 从而阻碍了单体在聚合物膜表面的接枝反应进行。

异丙醚、四氯化碳、二氯甲烷、四氢呋喃、苯、正己烷、正庚烷等作溶剂时, 预氧化聚丙烯也不能和 MTMP 接枝。这些溶剂有一个共同的特点, 即它们都对 PP 和 PE 的非晶部分有一定亲合力甚至有部分溶解作用。不能接枝的原因可能归结于下面两点: a. 反应时, 聚合物膜的表面被溶剂分子包围, 形成笼蔽效应, 因膜表面生成的过氧化物主要在非晶区, 易和溶剂发生作用, 以致在过氧化物周围形成一溶剂圈, 这样过氧化物光分解产生的 $\text{IO}\cdot$ 自由基难于和溶液中的单体结合, 而在溶剂分子的包围圈中销毁, 因此不能进行接枝反应。b. 即使溶液中单体冲破溶剂包围圈而和膜表面上的自由基加成聚合, 但因为过氧化物在非晶区, 这些链也主要接枝在非晶部分, 而上述溶剂对 PP, PE 的非晶部分有一定溶解作用, 因此有可能把膜表面很薄的接枝有单体的非晶部分给溶解下来。与上述溶剂相比, 丙酮、丁酮是 PP、PE 的不良溶剂, 上面提到的两点因素影响较小, 因而接枝能够进行。而丁酮的碳链较丙酮长, 与 PP、PE 的作用相对较强, 故接枝率较低。

2. 机制

预氧化膜表面光接枝是由表面上过氧化物 POOH 分解成 $\text{PO}\cdot$ 而进行的。为确定

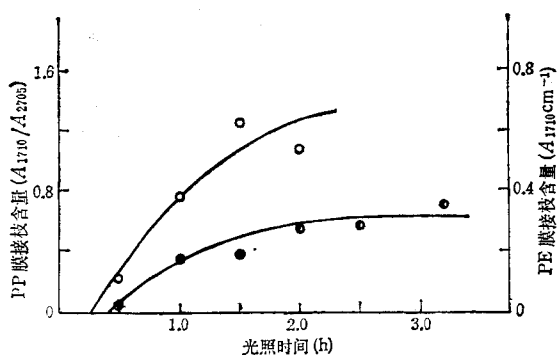


图5 光照时间对预氧化聚丙烯膜和聚乙烯膜接枝含量的影响
向阳自压 PP 膜在 150℃ 预氧化 30 分钟, PE 膜在 95℃ 预氧化
10 分钟, 丁酮作溶剂, $[MTMP] = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

此, 进行了如下的实验: 将三块预氧化 PP 膜分别 (a) 在通 N_2 保护下, 紫外光照 0.5 小时; (b) 在 FeCl_2 溶液中泡 2 小时; (c) 在四甲基哌啶醇溶液中在 N_2 保护下光照 0.5 小时, 然后再在溶液中分别与 MTMP 接枝, 结果, 接枝含量比没经过上述处理的膜的接枝含量要低得多, 见表 1。由于光照使 POOH 分解, FeCl_2 能使 POOH 还原, 而哌啶醇则是 POOH 分解剂, 因此事先经过上述处理后的膜表面的氢过氧化物都大大减少。这样,

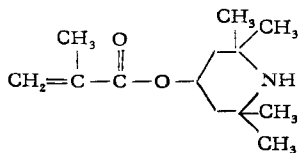
从上面的结果可以证明接枝确实是通过 POOH 分解而引发的。

表 1 经过处理后的 PP 膜的接枝含量

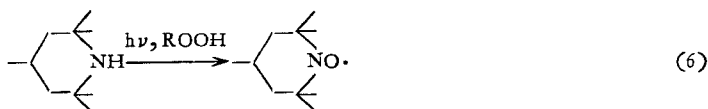
处 理 方 法	接枝含量(用 A_{1710}/A_{2705} 表示)*
未 处 理	0.69
a	0.45
b	0.26
c	0.14

* A_{2705} 为 PP 膜在 2705 cm^{-1} 处的吸光度值, 作为内标峰, 以扣除膜厚度的影响。

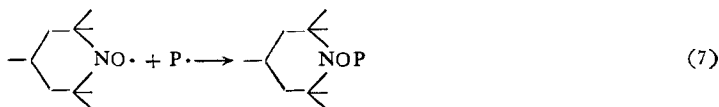
另一方面, 根据 MTMP 的结构



从理论上说, 除了通过双键加成对预氧化膜进行接枝反应(反应(2))外, 还存在另一种可能的接枝方式, 即通过氮氧自由基和大分子自由基 $\text{P} \cdot$ 结合而产生接枝。大量文献^[4,5,6]表明, 四甲基哌啶类化合物可被氢过氧化物氧化成稳定的氮氧自由基:

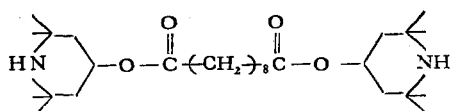


在接枝反应体系中, 大分子自由基 $\text{P} \cdot$ 可通过 $\cdot\text{OH}$ 夺取大分子上的氢而生成(见反应(4)), 然后它可和氮氧自由基结合, 生成 —NOP 型接枝结构:



本反应体系中, 由于 $\text{PO} \cdot$ 自由基的量显然要比 $\text{P} \cdot$ 自由基的量多, 而且不止一个

单体可在 $\text{PO}\cdot$ 上加成聚合, 而 $\text{P}\cdot$ 只能结合一个氮氧自由基(相当于一个单体), 并且氮氧自由基的量又很少, 因此可以预期, 后一种接枝方式在接枝过程中占的比重必然是很小的。为了实际看看这种接枝方式在整个接枝过程中的可能贡献, 我们选择了一种不含双键的四甲基哌啶化合物, Tinuvin 770



按和 MTMP 相同的实验条件进行接枝试验, 表明, 膜上没有羰基的红外吸收。这说明, 在我们的实验条件下, 按后一种机理的接枝可以忽略, 单体主要是通过双键加成的方式而进行接枝的。

3. 接枝后膜光稳定性的改进

聚乙烯和聚丙烯膜表面接枝后光稳定性有很大改善, 见图 6。实验结果表明表面光接枝确是一种有效的光稳定方法。

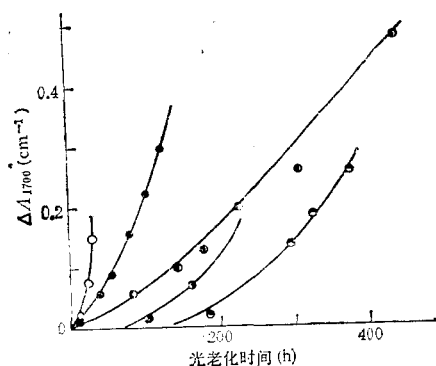


图 6 光老化过程中聚丙烯膜和聚乙烯膜的羰基吸光度值的变化曲线
纯 PP 膜(○); 预氧化 10 分钟的 PE 膜(●); 接枝有约 0.6% 的 MTMP 的 PE 膜(□); 加了 1.0% 的小分子 MTMP 的 PP 膜(■); 接枝有约 1.0% 的 MTMP 的 PP 膜(●)。

参 考 文 献

- [1] He Mingbo and Hu Xingzhou, *Polym. Degrad. Stab.*, **1987**, 18, 321.
- [2] 何明波, 胡兴洲, 感光科学与光化学, 待发表。
- [3] Carlsson, D. J. and Wiles, M. D., *Macromolecules*, **1969**, 2, 597.
- [4] Шляпникох, В. Я. и др., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **1973**, (8), 1915.
- [5] Chakraborty, K. B. and Scott, G., *Chem. Ind.*, **1978**, 237.
- [6] Carlsson, D. J., Chan, K. H., Durmis, J. and Wiles, D. M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1982**, 20, 575.

SURFACE GRAFTING OF PRE-PEROXIDIZED POLYOLEFINE FILMS BY UV-IRRADIATION

HE Mingbo and HU Xingzhou

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Thermal peroxidized PP films and PE films were graft copolymerized with a light stabilizer, 2, 2, 6, 6-tetra-methyl-piperidiny-methacrylate (MTMP), by UV-irradiation in the absence of sensitizers in order to improve the photostability of films. The influence of various factors, including the thermal peroxidizing time, irradiation time, monomer concentration and the type of solvents, on the grafting content of the peroxidized films was examined. It is shown that the graft copolymerization can not take place in common organic solvents except ketones, and the photostability of either grafted PP or grafted PE film increases greatly compared with that of the ungrafted film.

Key words Polyolefine, surface photo-grafting, photostability