

研究简报

MMA-天然橡胶接枝聚合物表面的酸碱作用*

潘慧铭 黄素娟 肖发荣 黄绍钧

(华南理工大学材料科学研究所, 广州)

关键词 酸碱作用、粘合作用、MMA-天然橡胶接枝聚合物、玻璃表面处理

聚合物-基体界面的酸碱配位作用是界面粘合力形成的重要因素之一, Fowkes^[1], Drago^[2,3], Matsunaga^[4] 等曾对参照液体-聚合物体系粘附功的酸碱作用成份的测算方法进行了研究, 并测定了乙烯、丙烯酸、纤维素等聚合物表面的酸碱属性. 本文应用 Fowkes 的基本方法, 对 MMA (甲基丙烯酸甲酯)-天然橡胶接枝聚合物表面的酸碱属性及其对基体的粘合力的影响进行了研究.

1. 实验用材料及试剂

天然橡胶: 海南岛浓缩天然乳胶的凝聚物, 干燥后溶于甲苯, 在聚四氟乙烯表面制膜.
MG-10, MG-20, MG-30, MG-49 接枝橡胶: 均为 MMA 与浓缩天然乳胶的接枝共聚产物^[5], 接枝聚合物组成中 MMA 含量 (接枝聚合反应中 MMA 的转化率接近 100%) 分别为 10, 20, 30 及 49%, 但是上述样品中 MMA 的接枝率 (萃取法) 分别为 80.25, 72.50, 67.50 及 57.55%.

正己烷, 含量 > 95%; 二碘甲烷, 苯酚, 磷酸三甲苯酯 (TCP), 甲酰胺, 丙酮, 盐酸, 氢氧化钠等均为市售 AR 级试剂.

2. 接触角测定

采用协和 CA-A 型接触角仪, 测量温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 湿度为 $65 \pm 5\% \text{RH}$. 液滴经微注射器排出, 滴量为 $1.6 \sim 3.3 \mu\text{l}/\text{滴}$.

3. 表面及界面张力测定

采用承德试验机厂 JZHY-180 型界面张力仪, 测定的温、湿度同上.

4. 玻璃基体的表面处理

玻璃为普通碱性载玻璃片, 厚度 3 毫米, 处理液为丙酮, 5% 盐酸及 5% 氢氧化钠水溶液. 处理条件为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 浸入 4 小时, 处理后经蒸馏水或去离子水冲洗至洗水呈中性并干燥之, 干燥后在 30 分钟内进行涂胶, 粘接.

5. 粘合试样及粘合力测定

粘合剂为上述各接枝橡胶的 10% 甲苯溶液, 基体粘接尺寸为 20×15 毫米, 粘合试样在接触压力下经 100°C 干燥 2 小时, 粘合剪切强度测定的拉伸速度为 30 毫米/分.

6. 参照液体表面张力及其色散成份的测定

两液体的表面张力 γ_1, γ_2 , 其色散成份 γ_1^d, γ_2^d 和两液体间界面张力 γ_{12} 的关系如下^[6]:

* 1987 年 11 月 17 日收到.

$$\gamma_{LV} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

对于烷烃非极性液体,其表面张力完全由色散成份组成即 $\gamma_{LV} = \gamma_L^d$.

本文选取正己烷,二碘甲烷,苯酚-TCP 溶液及甲酰胺四种液体为参照体系,其表面张力,界面张力及由 (1) 式计算得到的 γ_L^d 值见表 1.

表 1 参照液体的表面张力及 γ_L^d 值 (mN/m)

液 体	表 面 张 力 γ_{LV}	界 面 张 力 (对正己烷)	表面张力色散成份 γ_L^d
正己烷	18.8	—	18.8
苯酚/TCP(30/70) 溶液	43.5	8.0	39.2
二碘甲烷	51.0	8.0	50.8
甲酰胺	58.2	19.2	44.5

7. 参照液体-接枝聚合物体系粘附功的测算

液体/固体接触体系的粘附功 w_a 与接触角 θ 的关系如下:

$$w_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (2)$$

粘附功的色散成份 w_a^d 与液体、固体两者表面张力(表面能)的色散分量 γ_L^d 、 γ_s^d 间的关系为:

$$w_a^d = 2(\gamma_L^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

粘附功的非色散成份主要由酸碱作用成份 w_a^{ab} (上标 ab 代表酸碱作用) 组成^[1].

$$w_a^{ab} = w_a - w_a^d = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) - 2(\gamma_L^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

各参照液体在天然橡胶及 MMA-天然橡胶接枝聚合物表面的测定值见表 2.

表 2 参照液体/聚合物的接触角

聚 合 物	接 触 角 $\theta(^{\circ})$		
	二碘甲烷	甲 酰 胺	苯酚-TCP(30/70) 溶液
天然橡胶	58	75	54
MG-10	56	74	50
MG-20	54	72	46
MG-30	52	71	40
MG-49	50	70	35

参照液体中,二碘甲烷的 $\gamma_{LV} = \gamma_L^d$ (见表 1) 属非极性(中性)液体,其对聚合物表面的粘附功由色散成份组成,即 $w_a = w_a^d$, $w_a^{ab} = 0$.

由 (2) 式及表 1、2 实验数据可计算二碘甲烷对各聚合物接触体系的 w_a (w_a^d) 值并由 (3) 式可计算各聚合物的 γ_s^d 值;由 (2)、(3)、(4) 式并结合上述有关实验,计算结果可计算甲酰胺对聚合物及苯酚 TCP/溶液对聚合物接触体系的 w_a , w_a^d 及 w_a^{ab} 值.上述计算结果见表 3.

以表 3 中的 w_a^{ab} 值对 MMA-天然橡胶接枝聚合物中的 MMA 含量(包括接枝聚合及均相聚合两部分)作图得图 1.

由图 1 可知,甲酰胺/接枝聚合物接触体系中,其粘附功酸碱作用(非色散)成份均接近于零(负值由实验误差造成),表明此接触体系不存在酸碱配位作用,这是由于甲酰胺与

表 3 参照液体/聚合物体系的 w_a , w_a^d , w_a^{db} 值及聚合物的 γ_s^d 值

参 照 液 体	聚 合 物	聚合物的 $\gamma_s^d(\text{mJ/m}^2)$	w_a	w_a^d	w_a^{db}
二碘甲烷	天然橡胶	30.0	78.0	$w_a^d \doteq w_a$	0
	MG-10	31.1	79.5		
	MG-20	32.3	81.0		
	MG-30	33.4	82.4		
	MG-49	34.5	83.7		
甲 酰 胺	天然橡胶	—	73.3	73.1	0.2
	MG-10	—	74.2	74.4	-0.2
	MG-20	—	76.2	75.8	0.4
	MG-30	—	77.1	77.1	0.0
	MG-49	—	78.1	78.4	-0.3
苯酚-TCP (30/70) 溶液	天然橡胶	—	69.1	68.6	0.5
	MG-10	—	71.5	69.8	1.7
	MG-20	—	74.2	71.2	3.0
	MG-30	—	76.8	72.4	4.4
	MG-49	—	79.1	73.5	5.6

MMA 链段同属碱性的情况所决定的。苯酚-TCP 溶液/接枝聚合物接触体系中,粘附功酸碱作用成份随 MMA 含量增大而增大,这是由于苯酚是酸性液体,对含碱性的 MMA 链段的接枝聚合物表面存在酸碱配位作用所致。

甲酰胺与 MMA-天然橡胶接枝聚合物均为含极性基团的物质,其接触体系的粘附功非色散成份为零的事实也说明了接触界面的偶极作用对粘附功无贡献。

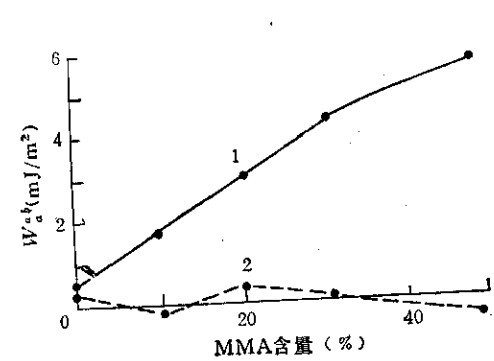


图1 w_a^{db} 值与 MMA 含量的关系

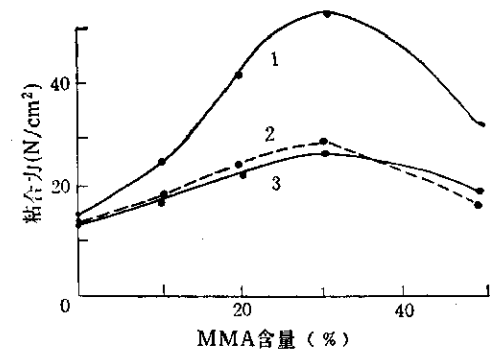


图2 粘合力与聚合物 MMA 含量的关系

8. 酸碱作用对粘附力的贡献

以各种接枝聚合物及天然橡胶的甲苯溶液为粘合剂,以经酸液、碱液及丙酮处理的载玻璃片为基体,各粘合体系的粘合剪切强度见表 4。以粘合力值对接枝聚合物的 MMA 含量作图得图 2。

由表 7 及图 2 可见,不含碱性 MMA 链段的天然橡胶对酸处理基体的粘合力稍高于丙酮或碱处理基体的粘合力,此情况与碱性基体经酸处理后表面脱除部份碱离子形成有利于粘接的结构有关^[7]。含 MMA 链段的接枝聚合物对所有三种表面处理的基体的粘合

表 4 接枝聚合物对基体的粘合力

聚 合 物	玻 璃 基 体 粘 合 力 (N/cm^2)		
	丙酮处理	盐酸处理	碱液处理
天然橡胶	14.5	14.8	14.4
MG-10	19.1	25.3	18.3
MG-20	24.7	43.2	24.5
MG-30	28.4	52.5	27.1
MG-49	18.3	30.4	18.7

力均随 MMA 含量(在 10 至 30% 范围内)增大而增大,其中对酸处理基体的粘合力最大。MMA 含量增大使接枝聚合物的表面能(见表 3)及胶层的刚度增大,这是导致剪切粘合力增大的原因。而对酸处理基体的粘合力特别高的情况,显然与处理后变成酸性的基体表面^[1]和碱性的接枝聚合物之间的酸碱配位作用有关。

当 MMA 含量达 49% 时,在室温中接枝聚合物由橡胶态转变为半塑料态,这可能是 MG-49 聚合物的粘合力明显低于 MG-30 聚合物的原因。

参 考 文 献

- [1] Fowkes, F. M., "Physicochemical Aspects of Poly Surfaces" (Ed. by Mittal, K. L.), 1983, 2, 583.
- [2] Drago, R. S., Vogel, G. C. and Needham, T. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6014.
- [3] Drago, R. S., Parr, L. B. and Chamoerlain, C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3023.
- [4] Matsunaga, T. and Ikada, Y., *J. Colloid. Interface. Sci.*, 1981, 84, 8.
- [5] 黄素娟、肖发荣、罗汉仁、潘慧铭,胶乳工业,1986,(1),21.
- [6] Fowkes, F. M., *Ing Eng. Chem.*, 1964, 56, 40.
- [7] 李健民,“胶粘剂应用手册”,(王孟钟,黄应昌主编),化学工业出版社,北京,1987,553.

ACID-BASE INTERACTION OF THE SURFACE OF MMA-NATURAL RUBBER GRAFT POLYMERS

PAN Huiming, HUANG Sujuan, XIAO Farong, HUANG Shaojun

(South China Institute of Technology Material Science Research Institute).

ABSTRACT

Acid-base interactions of the surface of MMA-natural rubber graft polymers in some liquids were studied by detecting the adhesion work and it's dispersion components. To the systems of the acidic liquid (phenol/tricresyl phosphate solution)-basic surface of graft polymers, acid-base interaction is present in interface. The contribution of adhesion work of this interaction, which did not take place in basic liquid (formamide)/graft polymer's systems, is increased with the increasing of the MMA content in this polymer. In addition, the adhesive strength of the joints of the graft polymer-glass substrate is also changed apparantly resulting from the difference of the acidic/basic property of the substrate obtained through surface treatment.

Key words Acid-base interaction, Adhesion, Adhesion Work, MMA-Natural rubber graft polymer, Surface Treatment of Glass