

聚乙烯的表面光接枝改性研究进展

申屠宝卿, 赵 黎, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘要: 综述了紫外光引发接枝改性聚乙烯表面的研究进展, 包括光接枝聚合机理、改性方法、接枝链的结构和形态、影响因素等。

关键词: 聚乙烯; 表面改性; 紫外光; 接枝聚合

聚乙烯 (PE) 质优、价廉、用途广。但其表面能低、化学惰性、润湿性、粘接性、染色性、防雾性、生物相容性等功能性性能较差^[1,2], 致使应用范围受到一定的限制。因此, 对聚乙烯表面进行功能化改性越来越受到重视。

迄今为止, 已经发展了多种化学或物理的表面改性方法, 如用电晕放电、辉光放电或酸蚀等的表面氧化处理^[3]、等离子体处理^[4], 利用表面活性剂、表面化学反应^[5]以及用高能辐射^[6]、紫外光 (UV)^[7]等引发的表面接枝聚合。

上述方法中, 光接枝聚合具有突出的优点, 既能使表面改性, 又可保持其本体性能。另外紫外光辐射接枝的光源以及设备成本低, 易于连续化操作, 所以极具工业应用前景。

用光接枝法改性聚合物的研究始于 50 年代, 1957 年 Oster^[8]用紫外光辐照将单体接枝到含有光敏剂的聚合物上。60 和 79 年代, Howard^[9]和 Ogiwara^[10]发展了两步法的表面光接枝技术, 即先将光敏剂预覆在聚合物表面, 再将乙烯基单体用紫外光辐照接枝。Tazuke 等^[11]采用液相接枝法将单体紫外光辐照接枝到聚乙烯膜表面, 但该法效率低, 辐照时间长, 并生成许多均聚物。Allmer^[12]等人发明了连续光接枝法, 即先将膜或纤维经过含有单体和光敏剂的溶液, 再在含有光敏剂和单体蒸汽的惰性气氛 (N₂) 中进行紫外光辐照, 它具有反应速度快, 接枝效率高的特点, 可望实现工业化。近来 Ranby 等^[13,14]又研究了本体表面光接枝方法。

表面光接枝在 PE 改性方面有了很大的进展, 显示出广阔的应用前景。本文拟对表面光接枝改性聚乙烯的聚合机理、方法、影响因素等方面的研究作一简要评述。

1 聚乙烯的表面光接枝聚合机理

聚乙烯的表面光接枝就是利用紫外光引发单体在聚乙烯表面进行的接枝聚合, 遵循自由基聚合机理。由于聚乙烯叔碳原子较少, 不易脱氢产生自由基, 因此必须采用光敏剂或表面预氧化 PE 的紫外光辐照分解引发接枝聚合。

1.1 光敏剂引发

PE 接枝用光敏剂有两种类型。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39830230);

作者简介: 申屠宝卿, 女, 副教授, 1989 年毕业于四川大学高分子材料系, 获硕士学位, 同年进入浙江大学化工系高分子工程研究所工作, 从事高分子材料改性及成型加工的教学和研究工作, 目前在日本早稻田大学作访问学者。

(1)能夺取 PE 分子中氢的光敏剂。光敏剂吸收光能后产生激发态分子,夺取 PE 分子中的氢而产生自由基,如二苯甲酮及其衍生物。Allmer 等人^[12]研究了在气相体系中用二苯甲酮作光敏剂,将丙烯酸单体接枝到聚乙烯膜表面。其引发机理为,当二苯甲酮被紫外光辐照时,迅速由单线态通过系间窜越转变为三线态,在三线态下它能从 PE 大分子链上夺取氢,从而产生大分子自由基和二苯甲醇自由基。大分子自由基能攻击不饱和单体,引发接枝聚合。而二苯甲醇自由基的体积大、活性低,可相互偶合而终止,其反应式如下:

引发



增长

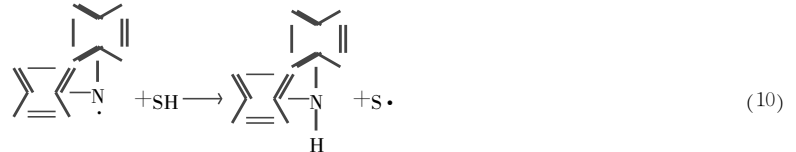


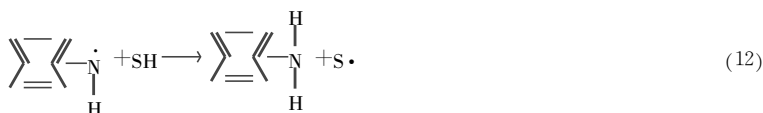
自由基终止(R·)



其中 R·是反应体系中的各种自由基。

(2)能分解产生自由基并向 PE 链转移的光敏剂。光敏剂在紫外光辐照下分解产生自由基,自由基向 PE 链转移产生大分子自由基。这类光敏剂包括过氧化物,偶氮化合物、亚硝基化合物及安息香醚类等。Kubota 等人^[15,16]分别将三苯胺[triphenylamine (TPA)]和二苯胺[diphenylamine (DPA)]预覆在聚乙烯膜表面,采用紫外光辐照将甲基丙烯酸接枝于膜表面。其光引发机理为 TPA 通过反应(9)和(11)光引发分解生成自由基,进而夺取 PE 中氢,从而产生大分子自由基,再引发接枝聚合,反应式中 SH 表示溶剂、单体或大分子,而 S·表示其自由基。此外,TPA 光引发分解生成的自由基也能直接攻击单体,生成均聚物。





1.2 表面预氧化 PE 的紫外光辐照分解

先将聚乙烯表面氧化,形成一层过氧化物,后者受紫外光辐照分解产生自由基。Loh 等人^[17]用臭氧对聚乙烯表面进行处理,然后在不含光敏剂的溶液中将亲水性单体用紫外光辐照接枝到聚合物表面。结果表明臭氧与饱和碳氢键反应形成氢过氧化物和碳的含氧化合物如羧基、羰基,在紫外光的照射下氢过氧化物、羧基、羰基等分解生成自由基,引发接枝聚合。Zhang^[18]研究了用电晕预处理 HDPE,使表面产生过氧化物,紫外光辐照分解引发甲基丙烯酸缩水甘油酯单体接枝到 PE 表面,提高了 HDPE 与环氧树脂的粘接性。

2 光接枝改性方法

聚乙烯光接枝表面改性方法按单体相态可分为液相接枝法、气相接枝法和本体接枝法。

2.1 液相接枝法

液相接枝法就是把光敏剂、单体或其它助剂一起配成溶液,直接将聚乙烯置于溶液中进行光接枝聚合^[19];也可先将光敏剂涂覆在聚乙烯膜表面,再放入溶液中反应^[20,21]。此法的缺点是容易形成均聚物。

2.2 气相接枝法

气相接枝是把聚乙烯置于弥漫着溶剂、单体、光敏剂的蒸汽的惰性气氛中进行光接枝聚合^[22],也可以预先将光敏剂涂覆在聚乙烯膜表面,再放入气相体系中反应。连续光接枝法也可归为预覆光敏剂和单体的气相光接枝法。该方法接枝率高,形成的均聚物较少,不必考虑单体在溶液中的溶解能力,从而适用于更多的单体。

2.3 本体接枝法

96 年 Yang 等人^[13,14]将单体和光敏剂夹于两层 PE 薄膜之间,形成三明治结构,然后在紫外光辐照下接枝。本体接枝法无需排除氧气或加入耗氧剂,聚合反应速度快,PE 在亲水性单体中接枝 2s 钟即生成亲水表面,30s 即可使接枝层厚度达到 5 μm 。Wang 等人^[23]将 LDPE 膜预先用臭氧处理,然后在不加光敏剂的条件下进行本体接枝,也能生成接枝共聚物。

3 PE 接枝链的结构和形态

PE 接枝链的结构和形态是影响改性聚乙烯性能的重要因素。PE 表面接枝链的宏观结构包括接枝层厚度、接枝链的密度分布;微观水平上的结构包括取向、序列结构、分子间相互作用等。

Martin 等^[24]认为 PE 表面接枝链的结构取决于接枝密度。松散接枝链处于无规行走结构,即所谓蘑菇形结构;而当接枝密度较高时,接枝链垂直向表面伸展,形成树枝状结构。

Oleg 等^[25]用红外光谱研究了 HDPE 光接枝有机磷酸酯的接枝密度和氢键的相互关系,关联了润湿性和接枝层的微观结构之间的关系。结果表明,随接枝密度增加,接枝 PE 显示明显的润湿转变点,并与氢键的变化有关。

接枝链在 PE 中的分布可以采用多种方法表征。Kubota 等^[26]用扫描电镜和光学显微镜研究了 PE 经液相接枝法和气相接枝法接枝甲基丙烯酸后得到的接枝膜的表面形态,以及接枝层的深度。

结果表明,采用液相接枝法的聚乙烯表面呈颗粒状,而且只有表面被染色,表明接枝发生在表面;而用气相接枝法的聚乙烯表面则很平整,没有反差,染色虽不很均匀,但也可看出接枝链进入了膜的内部,不仅仅局限在表面层。电子探针微量分析技术(EPMA)也能表征接枝链在聚乙烯中的分布。Kondo^[21]用此技术研究了 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)单体对丙烯酸光接枝到PE膜的接枝层深度的影响。NIPAAm与丙烯酸单体共聚接枝,接枝链趋向于分布在聚乙烯膜的表面。

单体的性质对接枝量和接枝链在PE膜上的分布影响很大。Loh等人^[17]研究了经臭氧预处理的PE膜分别接枝亲水性单体丙烯酸、丙烯酸、乙烯基苯磺酸钠后膜的形态。丙烯酰胺、丙烯酸接枝链完全渗入到基质内部;而含有大取代基的乙烯基苯磺酸钠,其接枝链部分渗入到基质中。相同接枝率下,接枝链部分渗入到本体的聚乙烯膜对水的润湿性优于接枝链完全渗入的聚乙烯膜。Kubota^[27]研究了LDPE光接枝MMA的接枝层厚度,液相光接枝得到的接枝层厚度随有效接枝率增加的比气相接枝法快,而未接枝层厚度随接枝率的变化幅度小。Allmer^[12]利用接触角的滞后现象来表征接枝表面的均匀性,滞后现象越小表示表面的接枝越均匀。

Kondo等^[28]用DSC研究了LDPE光接枝MMA后的结构。研究发现在228~230℃处有一LDPE-g-MAA的熔化吸热峰,且熔融焓随接枝量的增加而增加,但加入第二单体甲基丙烯酸乙二醇酯的衍生物(EGDMA)后,在同样的接枝量下,熔融焓较低,表明接枝链结构较无序。

4 光接枝的影响因素

聚乙烯的光接枝聚合反应首先取决于聚乙烯基质、接枝单体和光敏剂的性质;其次,反应条件(如反应时间、温度、溶剂等)也有很大影响。

4.1 PE的结晶和取向

Ranby等^[29]发现,在同样条件下,PE结晶度的增加显著降低了接枝量。Kubota等^[30]研究也表明,光引发接枝过程只发生在未取向的无定型区,各向同性PE膜的接枝范围由无定型部分的量决定;结晶度相同时,高度取向PE的接枝区域小于各向同性的PE。

4.2 单体的性质

Yang^[14]用二苯甲酮作光敏剂,研究了不同单体在LDPE膜表面光接枝聚合的反应活性。结果表明,丙烯酸酯类单体的活性高,而甲基丙烯酸酯类活性低。丙烯腈的有效接枝率远远高于其它乙烯基单体,但它的聚合反应活性很低。醋酸乙烯酯可以光接枝聚合,苯乙烯和4-乙烯基吡啶光引发均聚和接枝反应活性都很低。

PE接枝含有第二官能团的不饱和单体,则可引入含特殊性能的基团。Allmer等人^[31]将丙烯酸缩水甘油酯光接枝到LDPE膜表面,引入的环氧基能进一步和其它物质反应,从而在LDPE膜表面引入多种功能基团。

也可用两种或两种以上的单体进行共聚接枝,使不能接枝均聚合的单体反应成为可能。Kubota等人^[22]研究表明,在过氧化苯甲酰存在下,苯乙烯光引发接枝到LDPE膜上很困难,但它与乙烯基单体如丙烯腈、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸、甲基丙烯酸组合能促进接枝,且在一定的单体组成比下,接枝率有一最大值。Kubota^[20]还用氧杂蒽酮作光敏剂,将甲基丙烯酸在多官能团单体如 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺[*N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAAm)]或三羟甲基丙三丙烯酸酯[trimethylol propane triacrylate (TMPTA)]存在下,光接枝到LDPE膜上。结果表明,加入少量多官能团单体后,由于引入的多官能团组分的双键也能引发接枝反应,因此极大地促进接枝反应的进行。Imaiz-

umi^[19]研究了单体浓度对接枝率的影响。接枝率随丙烯酸浓度的增加而增加,而随 4-乙烯基吡啶浓度的增加而降低。Ranby^[32]也发现单体浓度影响接枝率,对于不同的单体有不同的最佳浓度值,如丙烯酸酰胺最佳浓度为 1.5mol/L,丙烯酸则为 2.5mol/L。

4.3 光敏剂

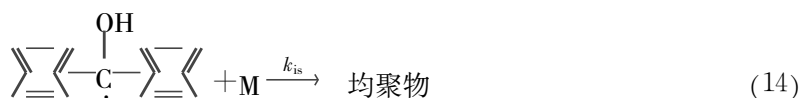
对特定的接枝反应来说,光敏剂的选择十分重要。对同一种单体,不同的光敏剂的接枝效率相差很大。Yang^[33]研究了各种光引发剂对 LDPE 光接枝 AA 的引发性能。结果表明,二苯甲酮、氧杂蒽酮、苯乙酮都是有效的光引发剂,可获得较厚的接枝层;而蒽醌、4,4'-二氯二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮引发只获得较薄的接枝层。Ogiwara 等^[10]研究了二苯甲酮(BP)、过氧化二苯甲酰(BPO)和蒽醌(AQ)对不同单体光接枝到 PE 膜的光敏化效果。结果表明 AQ 作光敏剂时,甲基丙烯酸酯单体的接枝率最高,而 BP 对丙烯酸单体的接枝特别有效。

4.4 接枝方法

Kubota 等^[26]研究发现,将甲基丙烯酸单体光接枝到聚乙烯膜表面时,在同样的光辐照条件下,气相接枝法的接枝率为 70%~80%,是液相接枝法的 2 倍,可见气相接枝法比液相接枝法更易形成接枝聚合物。液相接枝法得到的 PE 膜的接触角起初随接枝率增加而下降很快,在较高的接枝率下接触角不随接枝率而变化。而气相法接枝 PE 膜的接触角大于液相法接枝的样品,且随接枝率的增加而逐渐下降。这也说明了液相法接枝 PE 的接枝链分布于膜表面,而气相法接枝样品的接枝链主要分布在膜内部。

4.5 温度

Yang^[14]认为在 25~70℃ 范围内升高温度对光接枝过程有利。如反应机理所示,接枝过程包括两个引发反应(13)和(14),两个增长反应(15)和(16)。因为(I)和(II)是 PE 表面的大分子自由基,它们的运动性和振动频率远低于二苯甲醇自由基和均聚物链自由基。因此(13)和(15)的反应对温度很敏感,所以升高温度对光接枝聚合反应有利。



式中 K_{1p} 、 K_{is} 、 K_{2p} 、 K_{bp} 分别表示接枝引发速率常数、均聚引发速率常数、接枝链增长速率常数和均聚合增长速率常数

4.6 溶剂

溶剂必须不与光敏剂反应,能润湿聚合物,如果在溶液中接枝,则溶剂也应是接枝链的溶剂。溶剂与高聚物相互作用的强弱也影响接枝层的深度。Allmer 等^[12]认为对 PE 气相接枝丙烯酸体系而言,丙酮是一种很好的溶剂。丙酮不仅是光敏剂二苯甲酮和丙烯酸的溶剂和载体,而且能吸收波长小于 320nm 的紫外光,形成自由基引发接枝和均聚反应。因此,丙酮也能作光敏剂用,但不加二苯甲酮作光敏剂时,接枝反应速率很慢。Kubota 等^[34]考察了水对 PE 气相接枝过程的影响,发现丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等单体在水存在下能显著提高接枝率,而且水的最佳用量与膜厚无关,他们认为这是由于凝胶效应限制了链终止反应造成的。

4.7 氧

空气中的氧对光接枝反应影响很大。一方面,PE 在空气中光辐射生成的过氧化物能加速接枝反应的进行;另一方面,基态的氧分子以三线态的二价自由基存在,它能淬灭光敏剂的活化电子态,产生单态的氧分子($^3\text{B} + ^3\text{O}_2 \rightarrow \text{B} + ^1\text{O}_2$),从而抑制接枝反应。Kubota^[35]研究了氧对接枝反应的影响。在空气气氛中,用二苯甲酮作光敏剂将丙烯腈或甲基丙烯酸接枝到聚乙烯膜表面的过程中,若体系中加入联氨(hydrazine)或金属离子(如 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 等)有助于光接枝反应。

5 接枝链的迁移

Allmer 等^[12]研究聚乙烯接枝丙烯酸后样品表面润湿性随时间和温度的变化,发现了接枝链的迁移现象。接枝的聚乙烯在室温下稳定,储存 1 个月后,润湿性也无变化。但将接枝的聚乙烯样品加热到 80°C ,润湿性很快变差,1h 后 LDPE 接枝样品对水的接触角由 56° 增至 87° ,而 HDPE 接枝样品由 60° 增至 83° 。而表面由丙烯酸接枝的交联聚乙烯样品,则能在高温下保持润湿性几星期。将散失了润湿性的接枝聚乙烯样品浸入热水中后又恢复了亲水性,并且这种转变能重复进行。这是因为接枝了亲水性单体的聚乙烯表面有高的表面能,这使材料有向不亲水性转变的趋势,从而达到热力学上更加稳定的结构。温度较低时由于接枝链与聚乙烯不相容阻碍了接枝层向本体扩散而滞留在表面;但若温度较高,则接枝链就有足够的能量扩散到本体中,从而使表面能降低,同时也散失了润湿性。另一方面,如果周围介质与聚合物中的极性基团相互作用(如样品浸在水中),极性基团就会向表面富集,从而使润湿性增加。所以,选择合适的环境和一定的温度,随着接枝链的迁移,表面的性能就能在亲水和不亲水间转化。

综上所述,用表面光接枝改进 PE 的某些性能,因其装置简单、反应易于控制以及工业安全性等特点,具有极大的工业应用前景。这一领域必将成为国内外高分子研究者关注的热点之一。随着表面光接枝技术应用于聚乙烯功能化改性,必将极大地拓展聚乙烯的应用领域,对高分子材料领域也将产生深远的影响。

参考文献:

- [1] Chung T C, Lu H L, Li C L. *Polym Intern*, 1995, 37, 197.
- [2] Galimberti M, Giannini U, Albizzati E, et al. *J Mol Catal A: Chem.*, 1995, 101, 1.
- [3] Seto F, Fukuyama K, Muraoka Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68, 1773.
- [4] Gavrilov N, Yakusheva D. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69, 1071.
- [5] Lens J P, Terlingen J A. *Langmuir*, 1998, 14, 3214.
- [6] Kaur I, Misra B N. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69, 599.
- [7] Ranby B. *Inter. J. Adhesion & Adhesives*, 1999, 19, 337.
- [8] Oster G, Shibata O. *J Polym Sci*, 1957, 26, 233.
- [9] Howard G J, Kim S R, Peters R H. *J Soc Dyers Colour*, 1969, 85, 468.
- [10] Ogiwara Y, Kanda M, Takumi M, et al. *J Polym Sci, Part C: Polym Lett Ed*, 1981, 19, 457.
- [11] Tazuke S, Kimura H. *Makromol Chem*, 1978, 179, 2063.
- [12] Allmer K, Hult A, Ranby B. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 1988, 26, 2099.
- [13] Yang W T, Ranby B. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62, 533.
- [14] Yang W, Ranby B. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62, 545.
- [15] Kubota H, Kobayashi K, Ding J F, et al. *Eur Polym J*, 1988, 24, 441.
- [16] Ding F, Kubota H, Ogiwara Y. *Eur Polym J*, 1992, 28, 49.

- [17] Loh F C, Tan K L, Kang E T, et al. Eur Polym J, 1995, 31, 481.
- [18] Zhang J, Kato K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33, 2629.
- [19] Imaizumi M, Kubota H, Hata Y, et al. Eur Polym J, 1994, 30, 979.
- [20] Kubota H, Koyama M. J. Appl Polym Sci, 1997, 63, 1635.
- [21] Kondo T, Koyama M, Kubota H, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 67, 2057.
- [22] Kubota H, Yoshino N, Ogiwara Y, et al. J Appl Polym Sci, 1990, 39, 1231.
- [23] Wang T, Kang E T, Neoh K. G Langmuir, 1998, 14, 921.
- [24] Martin J I, Wang Z. J Phys Chem, 1995, 99, 2833.
- [25] Oleg N, Ikada Y. Macromolecules, 1997, 30, 1086.
- [26] Kubota H, Koike N, Ogiwara Y. J Polym Sci, Part C: Polym Lett Ed, 1987, 25, 273.
- [27] Kubota H. Appl Polym Sci, 1990, 41, 689.
- [28] Kondo T, Kubota H. Eur Polym J, 1998, 34, 1099.
- [29] Ranby B, Gao Z. ACS Symp Ser, 1988, 364, 168.
- [30] Amornsakchai T, Kubota H. J Appl Polym Sci, 1998, 70, 465.
- [31] Allmer K, Hult A, Ranby B. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 1989, 27, 1641.
- [32] Ranby B. Makromol Chem, Macromol Symp, 1992, 63, 55.
- [33] Yang W. Eur Polym J, 1999, 35, 1557.
- [34] Kubota H, Ogiwara Y. J Appl Polym Sci, 1991, 43, 1001.
- [35] Kubota H. J Appl Polym Sci, 1993, 48, 1717.

Advance in Surface Modification of Polyethylene by Photografting

SHENTU Bao-qing, ZHAO Li, WENG Zhi-xue, HUANG Zhi-ming, PAN Zu-ren

(Chemical Engineering Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Advance in surface modification of polyethylene through UV-induced graft polymerization was reviewed in this paper. The mechanism and processes of grafting, structure and morphology of graft copolymer, factors affecting photografting were described.

Key words: Polyethylene; Surface modification; Ultra-violet radiation; Graft polymerization