

聚合物的表面光接枝改性

白功健 胡兴洲

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室,北京,100080)

提要 本文总结了利用紫外光接枝改性聚合物表面的研究进展。对接枝方法、接枝证明、接枝结构、实验条件对接枝的影响以及其广泛的应用几个方面进行了介绍。

关键词 表面改性、接枝聚合、紫外光

许多聚合物材料都呈现出表面惰性和憎水性,譬如它们对水不浸润、对漆料的粘附性差、染色性不好等。为了改善上述性能,已发展了众多的化学或物理的表面改性方法,例如表面涂饰、用火焰、电晕放电^[1]、辉光放电^[2]或酸蚀^[3]等方法进行的氧化处理、等离子体处理^[4]、利用表面活性剂^[5]、表面化学反应^[6]以及用高能辐射^[7]、紫外光(UV)^[8]等引发的接枝聚合。

在上述方法中,光接枝聚合具有极突出的特点,既能获得不同于本体性能的表面特性又可保持其本体性能。在50年代末60年代初,应用较多的是 γ 射线或电子束高能辐射,使在纤维素、羊毛、橡胶等材料的表面接上一层烯类单体的均聚物。由于高能辐射可以穿透被接枝物,故而接枝层的厚度可以从很薄的表面层到进入本体的较厚的深度,这样就会影响到本体性能。由于较低的工业成本以及选择性使得利用紫外光进行接枝聚合改性的方法逐步发展起来。选择性是指众多聚烯烃材料不吸收长波紫外光(300~400nm),因此在引发剂吸收引发反应时便不会影响本体性能。将紫外光应用于聚合物最早可追溯到1883年,当纤维素暴露于紫外和可见光区域时,能观察到发生了化学变化。有关用紫外光进行接枝聚合改性聚合物表面的工作始于1957年Oster^[9,10]的报道。但直到近些年来,才涌现出大量的有关表面光接枝改性的文献。在接枝方法以及材料改性方面有了很大的进展,显示了这种方法在材料改性方面的重要性和广阔应用前景。本文试图对这方面的研究

进展作一简要的评述。

1 接枝方法

利用紫外光把单体接枝到聚合物表面的方法多种多样,可分为液相接枝和气相接枝两大类。所谓液相接枝就是把敏化剂、单体或其他助剂配在一起制成溶液,直接将聚合物置于溶液中进行光接枝聚合^[11,12],而气相接枝^[13~17]则是将聚合物和反应溶液放在充有惰性气氛的密闭容器中,加热使溶液蒸发,从而在弥漫着溶剂、单体和引发剂的气氛中进行光反应。

也可由是否添加敏化剂分为两类:(1)不加敏化剂 先将聚合物表面氧化使生成一层过氧化物,随后在不加敏化剂的情况下再用紫外光照射,利用过氧化物分解出的自由基和单体加成聚合,将希望的单体接枝到聚合物表面。中国科学院化学研究所的胡兴洲等利用此方法把光稳定剂甲基丙烯酸(2,2,6,6-四甲基哌啶)酯(MTMP)接枝到经表面热氧化后的聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)膜上,改善了膜的稳定性^[18]。(2)添加敏化剂 敏化剂既可以预先经



白功健 1971年生,四川人。1992年毕业于北京航空航天大学材料科学与工程系,同年考入中国科学院化学研究所攻读硕士学位。主要从事聚烯烃表面光接枝改性的学习和研究。

处理引入到聚合物表面,也可以在光照的同时发挥作用。制备含敏化剂的聚合物的方法一种是把聚合物放入充满敏化剂蒸气的容器中,可通过温度来调节吸收的含量,用抽提后称重的方法来测量被吸附的敏化剂的含量^[19]。另一种方法是把敏化剂溶在某种易挥发的溶剂中,将聚合物放入该溶液中浸泡,而后取出干燥^[9,10]。

为使敏化剂能很好地附着在聚合物表面,可在敏化剂的溶液中加入某些聚合物,如醋酸乙烯酯等^[6,20]。然后再将覆有敏化剂的聚合物放在单体溶液中进行光接枝反应。

还有一种是瑞典皇家工学院的 Ranby 等针对条状薄膜和纤维发展的一种连续化方法^[21],装置如图 1 所示。

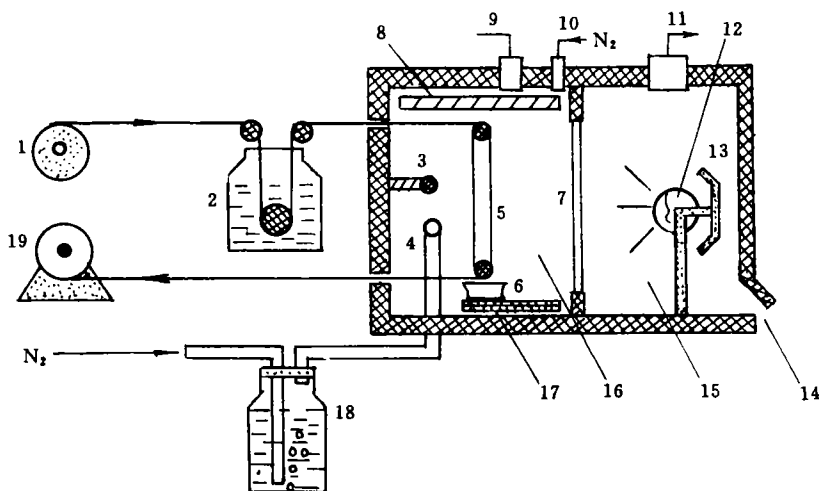


图 1 表面光接枝装置

- 1—纤维进料辊;2—预浸液;3—热电偶;4—反应液蒸气入口;5—运输辊;6—盛单体的容器;7—石英窗;
- 8—冷却水管道;9—出气口;10—氮气进气口;11—空气出气口;12—紫外光灯;13—抛物面反射镜;
- 14—空气进气口;15—灯匣;16—反应室;17—电子加热器;18—反应溶液;19—带驱动机的输出辊

此方法一方面先将膜或纤维预浸过含有单体和敏化剂的溶液,让敏化剂附着在聚合物表面;另一方面又通过氮气鼓入单体和敏化剂,这样既加快了反应速度,又提高了反应效率,可望有工业应用前景。

在众多敏化剂中,应用最多的是二苯甲酮,它光敏化引发接枝反应的机理如图 2 所示。

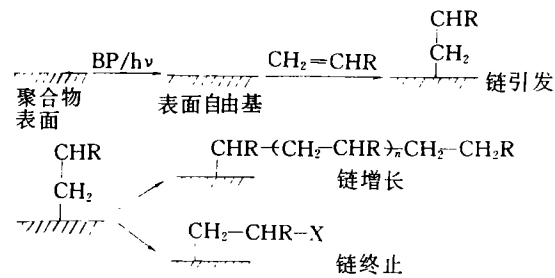


图 2 光接枝反应机理

2 接枝证明

当单体被接枝到聚合物表面后,是通过化学键与聚合物表面连结,而不仅仅是附着在其上,所以在反应完毕后,还需证实单体是以何种方式与聚合物表面连结。先可采用能溶解单体及均聚物的溶剂抽提接枝后的聚合物,如果是通过化学键结合,接枝物则不会被溶剂抽提掉。Y. Ogiwara^[8]将接枝百分率为 293% 的低密度聚乙烯(LDPE)膜用甲醇抽提 24 小时后所得接枝百分率为 290%,这就证明接枝物是通过化学键与聚合结合的,而非物理附着。

此外,还可采用红外光谱(衰减全反射红外光谱 ATR)或光电子能谱(ESCA)检测接枝后的聚合物表面是否含有单体的结构。ESCA 和



3 接枝单体

适用于不同目的,各国学者们采用了多种单体。对聚合物表面改性的目的通常是改善其亲水性和粘接性,最常用的单体是丙烯酸和丙烯酰胺。H. Kubota^[8]等人采用气相和液相不同方式,在 LDPE 和 PP 膜表面接上了甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈等各种单体,表 1 为其实验结果。

Ranby^[14~17]等人为了得到某些特殊性能,先将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝到聚合物表面,利用环氧基这个活性基团,使之与苯胺类、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶酯类以及聚乙烯醇、肝素等反应,从而得到具有光稳定性和生物活性的膜。V. S. Pashova^[22]等人则是把甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸 2-羟乙基酯接枝到聚丙烯腈纤维表面,再利用环氧基将盘尼西林-酰胺酶固定在纤维表面,从而赋予纤维更广泛的工业用途。

4 接枝表面形态

利用扫描电镜、光学显微镜可对接枝后的膜表面进行观察。有人指出采用液相接枝和气相接枝能得到不同的表面结构,而且接枝层的深度也有较大差异^[23]。图 4 为接枝甲基丙烯酸的 PE 膜的电镜照片和截面的光学显微电镜照片。由图 4 可见,采用液相接枝的聚合物表面呈现颗粒状,而且接枝发生在表面,只有表层被染色,而用气相接枝的聚合物表面则很平整,没有反差,虽然染色并不很均匀,但也可看出接枝链进入了膜的内部,不只局限于表面层。

5 实验条件对接枝的影响

对实验条件的影响的研究,可以找到同时实现高接枝反应速率和高接枝效率的最佳反应条件,为实现光接枝改性聚合物表面工业化应用摸索规律。反应时间、反应温度、单体以及溶剂等实验条件都对接枝有极为重要的影响。

K. Yamada^[24]等人研究了在 PE 片上利用

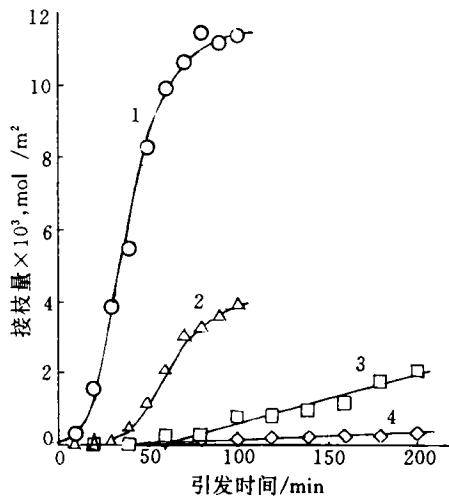


图 5 PE 膜的接枝量和照射时间的关系
单体为:1-甲基丙烯酸;2-丙烯酸;3-丙烯酰胺;
4-甲基丙烯酸甲酯,单体浓度为 0.9mol/L

液相接枝亲水性单体,包括甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺。采用不同单体时反应时间对接枝的影响示于图 5。从图可看到,反应时间增加,接枝量也随之增加,接枝到一定时间后,接枝量趋于平衡。其中,丙烯酰胺较为特别,尽管延长反应时间,接枝量也只能达到 0.03 mol/m²,比其他单体难于接枝。Ranby^[25]等在发展了一套实验室的连续化装置以后,对一系列实验条件进行了摸索,单体浓度会影响接枝程度,对于不同的单体有不同的最佳值。对丙烯酰胺而言浓度为 1.5mol/L 最合适,对于丙烯酸则为 2.5mol/L。

图 6 为不同引发剂浓度对接枝的影响。由

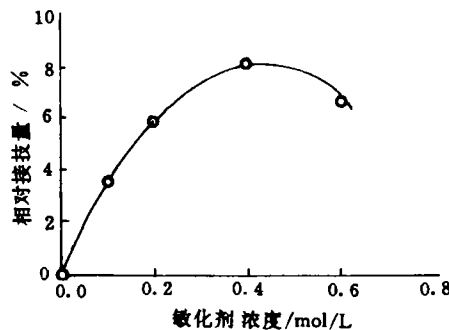


图 6 PP 膜的接枝量和敏化剂浓度的关系
(敏化剂为 4-氯苯酮)

图可知,随着引发剂浓度的增加,接枝量开始增加,而当浓度达到一定值时,接枝量开始下降,这可能是由于引发剂浓度过高以后,链端自由基的终止速率也增高造成的。对于 PP 纤维,合适的浓度为 0.4mol/L。

反应温度对接枝也有很大作用,由实验确定出这个体系的最佳反应温度为 50℃。Ranby 等认为,当温度超过溶剂丙酮的沸点后,纤维表面会留下一层单体和引发剂的固态层,限制了分子的运动性,致使反应速度降低。

H. Kubota^[26] 等还考察了在气相接枝中,溶剂对接枝的效果。发现在单体中加入一定量的苯酚、邻位甲苯酚等可促进尼龙 6、聚酯膜的接枝。Kubota 认为这些溶剂的加速度效应源于膜在溶剂中的溶胀。后来,他们又考察了水对气相接枝的影响^[27],发现无论是哪种单体(丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈)还是不同的膜(PE、PP、尼龙 6、聚酯),一定量的水都能显著提高光接枝百分数,他们认为这是由于凝胶效应,从而限制了链终止造成的。

6 表面光接枝改性的应用

迄今为止,利用表面光接枝对聚合物进行改性已经用于各个方面,不仅包括改进浸润性、吸水性,还有染色性、粘接性、光稳定性以及生物活性等。

6.1 浸润性

聚合物表面的疏水性是科学家们首先要改进的性能之一。随着表面光接枝技术的发展,已经可以大大地改善聚合物的亲水性。图 7 是 K. Yamada^[24] 等人用甲基丙烯酸甲酯为单体对 PE 片进行光接枝得到的结果。原始材料对水的接触余弦 $\cos\theta$ 为 -0.05,改性后则变为 0.9 左右,显著地改进了 PE 对水的浸润性。而且,当接枝量仅为 $2 \times 10^{-2}(\text{mol}/\text{m}^2)$ 时,接触角余弦就已处于平衡值,可见控制适量的接枝就可达到理想的性能。

6.2 吸水性

由于吸水性与塑料的变形、湿含量、电、机

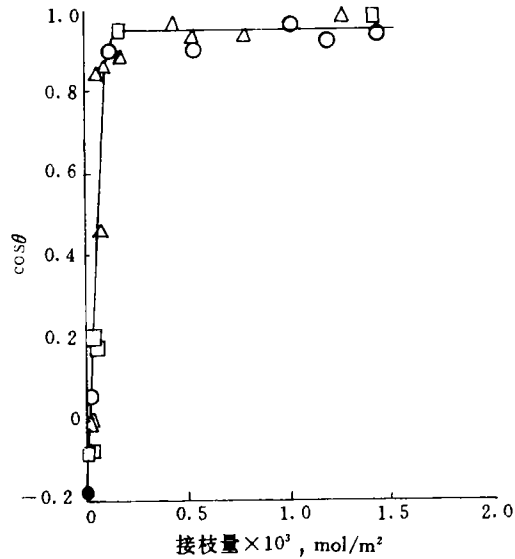


图 7 接枝甲基丙烯酸甲酯的 PE 片对水的接触角

械物理性能有关,因而在工业生产和使用中都需要对它进行测试。用丙烯酸为单体对 PE 改性得到图 8 所示结果^[24],吸水量随接枝量的增加

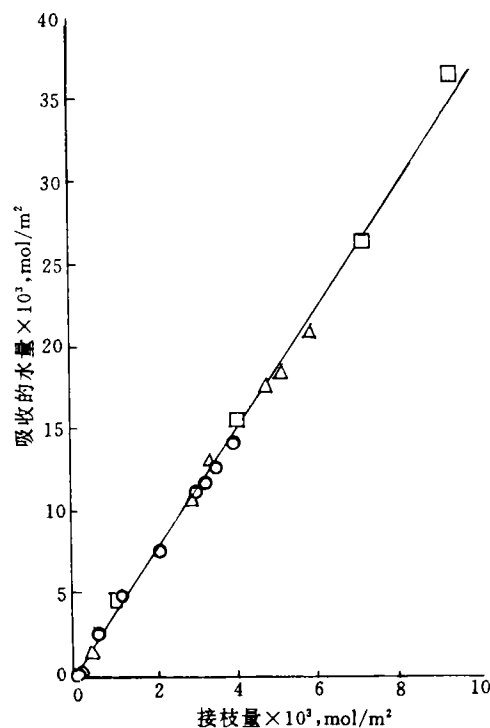


图 8 接枝丙烯酸的 PE 片的接枝量和吸收水量的关系。

几乎成比例增加。因此可以通过调节接枝量达到需要的性能指标。

6.3 染色性

聚烯烃材料的染色性差,较大地限制了其在纺织、印染工业方面的用途。在利用光接枝改善其染色性方面,人们已做了大量的工作。高志民等人^[28]用气-固相紫外光接枝法把甲基丙烯酸和丙烯酰胺接到 PP 表面,接枝后的样品极易为水溶性染料染色,如用结晶紫水溶液可使样品染上蓝色和紫色。Feng^[29]等研究了高强度聚乙烯(HSPE)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维的染色性,发现对接有甲基丙烯酸缩水甘油酯的 HSPE 纤维用酸性染料酸橙染色,染色吸收增加了 3.4 倍,对于接枝上丙烯酰胺的 PET 纤维,用直接染料染色,染色吸收增加了 5.1 倍。

6.4 粘接性能

因为 PE 的 C—C 长链使其表面呈非极性,极不利于和其他物质的粘接,所以对 PE 的粘接一直是比较棘手的问题。K. Yamada^[24]等人考察了对 PE 片接枝改性后的粘接性能。在 LDPE 片上接枝丙烯酸后,用 2 块 30mm 长、10mm 宽和片搭接,搭接面积为 10×10mm,采用 Araldite 胶粘剂,在 0.05MPa 压力、30℃ 下固化 24 小时,而后用 1mm/s 的速度测拉伸剪切强度,得到图 9 所示结果。

图 10 数据说明,未接枝的 LDPE 片材的粘接性能很差,剪切强度仅为 0.4~0.5MPa;在接枝丙烯酸后,可以得到不是粘接界面破坏,而是 LDPE 本体破坏的结果,剪切强度为 1.6~1.9MPa,表明 LDPE 片的粘接性能得到了大幅度的提高。由此可见,对于改进 PE 材料的粘接性,光接枝改性是一种行之有效的方法。

6.5 光稳定性

聚烯烃材料一般容易发生老化,失去其优良性能。采用表面光接枝方法,在聚合物表面接上一层紫外光稳定剂,一则可以有效地保护本体不受侵害,二则由于稳定剂以化学键的形式和高聚物表面相连,没有一般方法中稳定剂的

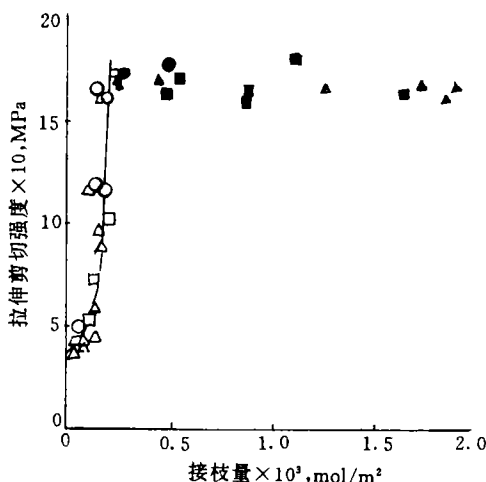


图 9 接枝丙烯酸的 PE 片的接枝量和拉伸剪切粘接强度的关系

迁移和流失问题。中国科学院化学所的胡兴洲^[30]等人研究了在 PP 膜表面接上受阻胺类稳定剂(MTMP),得到了明显优于普通共混方法的结果,见图 10。瑞典皇家工学院的 Ranby 等也作了类似的研究工作,所得结果与前者完全一致。

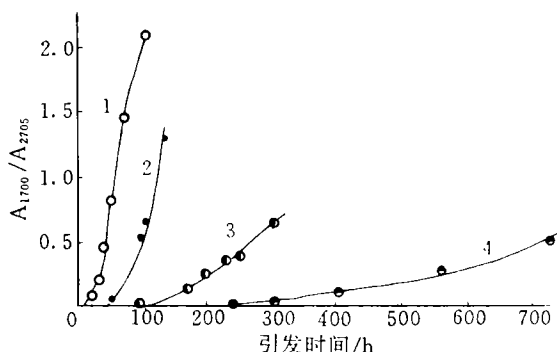


图 10 PP 膜在光氧化中羰基吸收变化

1—空白;2—和 MTMP 共混;3—和聚(MTMP)共混;4—和 MTMP 光接枝

6.6 生物活性

通过表面光接枝方法还可赋予高聚物材料表面一些特殊性能,例如生物活性。Ranby 等人^[17]在 PE 膜表面采用光接枝方法接上一层甲基丙烯酸缩水甘油酯,在膜的表面带上环氧基团,利用环氧基团的活性,使之与肝素上的官能

团反应,就可以制得表层覆有肝素的PE膜。经过凝血试验发现,这种膜可以延长血栓形成的时间,减少形成的血栓克数。

总之,利用表面光接枝改进聚合物的某些性能,以其装置简单、便宜,反应易于控制,适用范围宽,以及工业安全性等特点,正受到各国学者更多的重视,其研究前景以及对工业生产的作用都是令人鼓舞的。

7 参考文献

- 1 Iwata H, et al. J Polym Sci, Chem Ed, 1988, 26: 2309
- 2 Suzuki M, et al. Macromolecules, 1986, 19: 1804
- 3 Brewis D M, Surface and Pretreatment of Plastics and Metals. London: Applied Science Publishers, 1982: 199
- 4 Yasuda H. Plasma Polymerization. New York: Acad Press, 1985
- 5 Torstensson M, et al. Macromolecules, 1990, 23: 126
- 6 Bellobono, et al. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 619
- 7 Yamamoto F, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1978, 16: 1883
- 8 Ogiwara Y, et al. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1981, 19: 457
- 9 Oster G, et al. J Polym Sci, 1957, 26: 233
- 10 Oster G, et al. J Polym Sci, 1959, 34: 671
- 11 Tazuke S, et al. Makromol Chem, 1978, 179: 2613
- 12 Tazuke S, et al. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1978, 16: 497
- 13 Allmer K, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1988, 26: 2099
- 14 Allmer K, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1989, 27: 1641
- 15 Allmer K, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1989, 27: 3405
- 16 Allmer K, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1989, 27: 3419
- 17 Allmer K, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1990, 28: 173
- 18 何明波, 胡兴洲. 高分子学报, 1989, 3: 275
- 19 Howard G J, et al. J Soc Dyers & Colourists, 1969, 85
- 20 Ogiwara Y, et al. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 3743
- 21 Zhang P Y, et al. J Appl Polym Sci, 1990, 40: 1647
- 22 Pashova, V S, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 807
- 23 Kubota H, et al. J Polym Sci, Part C: Polym Lett, 1987, 25: 273
- 24 Yamada K, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1065
- 25 Ranby B, Makromol Chem, Makromol Symp, 1992, 63: 55
- 26 Kubota H, et al. J Appl Polym Sci, 1989, 38: 717
- 27 Kubota H, et al. J Appl Polym Sci, 1991, 43: 1001
- 28 高志民, 杨水源, 冯树京, 吴世康. 感光科学与光化学, 1984, 4: 54
- 29 Feng Z G, et al. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1992, 199: 33
- 30 He Mingbo, Hu Xingzhou. Polymer Degradation and Stability, 1987, 18: 321

Surface Photografting Modification of Polymers

Bai Gongjian, Hu Xingzhou

(Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Summary In this paper a general review on the progress of modifying polymeric surface through UV - induced graft polymerization is presented. The methods of grafting, proof of grafting, structure of grafted film surface, experimental factors affecting photografting and wild applications of photoinitiated surface grafting are described.

Key words Surface modification, Graft polymerization, Ultra - violet radiation