

紫外光辐射法表面接枝改性 PET 膜

白绘宇 艾玲 孙伊君 艾文 刘晓亚

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 用二苯甲酮(BP)做光引发剂, 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜用丙烯酸进行紫外光照表面接枝改性。丙烯酸接枝率随光照时间、单体浓度增加而增加, 并随引发剂浓度的变化而变化。光照时间为 1h, 引发剂的浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 丙烯酸浓度为 6% (wt%) 时, 接枝效果最好。通过接枝反应, 羧基($-\text{COOH}$)被引入到 PET 膜表面, 提高了 PET 膜的亲水性和碱性染料的可染性。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 丙烯酸; 紫外光; 辐照接枝改性; 亲水性

中图分类号: O 657. 32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)01-0032-05

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种常用的高分子材料。由于分子结构的高度对称性及对亚苯键的刚性, 它具有很好的机械性能、物理性能、耐化学腐蚀性、抗霉菌、抗微生物侵蚀性等。但同时 PET 膜也有一些缺点, 例如疏水性、难染性、易生静电等, 限制了其使用范围。因此人们开展了大量有关 PET 表面改性的研究, 如共聚、共混和氧化反应等, 但这些方法均影响了 PET 的本体性能或只是暂时的改性。

聚合物的表面光接枝, 是利用紫外光引发单体在聚合物表面进行的接枝聚合, 反应遵循自由基聚合机理^[1]。紫外光引发的表面接枝聚合(表面光接枝)具有 2 个突出的特点: (1) 紫外光比高能辐射对材料的穿透力差, 故接枝聚合可严格地限定在材料的表面或亚表面进行, 不会损坏材料的本体性能; (2) 紫外辐射的光源及设备成本低, 易于连续化操作, 故近年来发展较快, 极具工业应用前景^[2]。杨彪等^[3]以 BP 为引发剂, 采用液相非均相光接枝实现了丙烯酸在商品化聚氯乙烯(PVC)片材上的快速有效接枝, 仅经过几十秒的处理, 接枝样片的接触角就显著下降, 改善了亲水性能。李斌等^[4]采用紫外光引发表面接枝聚合反应的方法, 把含氟丙烯酸酯单体 R25610 引到低密度聚乙烯(LDPE)薄膜上, 接枝膜的接触角随着接枝率的提高逐步增大直至 120° 恒定, 大大提高了聚合物膜的疏水性。Wirsén 等^[5]则首先在 PET 表面光接枝马来酸酐, 然后利用功能性的羧基, 在有机溶剂或水中继续通过偶联反应链接氟化探针和缩氨酸等, 得到表面固定生物大分子的改性聚合物, 可用于生物学领域。

本实验用二苯甲酮(BP)做光引发剂, 对 PET 薄膜用丙烯酸进行紫外光照接枝改性。研究了紫外光照时间、单体浓度和引发剂浓度对接枝率的影响, 得到接枝效果最好的实验条件。研究了改性后 PET 薄膜的力学性能、亲水性和染色性等。

国家自然科学基金资助项目(N SFC50673038 和 N SFC20374025); 国家重点实验室课题(SKL FMB-200805)

联系人, 电话: (0510) 89880723; 手机: (0) 13382888060; E-mail: ky@jiangnan.edu.cn

作者简介: 白绘宇(1972—), 女, 太原市人, 博士, 主要从事高分子材料的改性研究。

收稿日期: 2009-07-07; 接受日期: 2009-07-30

2 实验部分

2 1 试剂与仪器

主要试剂与原料, 见表 1。

表 1 主要原料及试剂的规格和厂家

原料名称	规格	厂家
PET 膜	0.034mm (厚度)	市场购买
丙烯酸	化学纯 CP	国药集团化学试剂有限公司
二苯甲酮	化学纯 CP	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
亚甲基兰	生物染色素	上海试剂三厂

主要仪器, 见表 2。

表 2 主要仪器的型号及厂家

仪器名称	型号	厂家
紫外光固化装置	1000W	保定市兰天光源设备有限公司
微机控制电子万能试验机	KD111-5 型 KQL	深圳市凯强利机械有限公司
电子天平	EL 104	瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司
接触角测量仪	DSA 100 型	德国 Kruss 公司
真空干燥箱	DZF-6020 型	上海新苗医疗器械有限公司

2 2 实验方法

(1) PET 膜接枝前的处理

将 PET 膜裁剪成 2cm × 2cm 的正方形试样, 经甲醇振荡清洗后, 真空干燥 24h 备用。

(2) 光敏剂二苯甲酮(BP)溶液的配制

称取一定质量的 BP, 将其溶解在丙酮中, 分别配制成摩尔浓度为 1×10^{-3} — 7×10^{-3} mol/L 的 7 种 BP 溶液。

(3) 光敏剂(BP)的涂覆

将称量好的 PET 膜浸泡在含有光敏剂的丙酮溶液中 2- 2.5h。取出后, 自然干燥至丙酮挥发完全。

(4) 接枝液的配制

将丙烯酸配制成 1%—10% (w t%) 的水溶液, 并在丙烯酸单体溶液中加入 0.0005g 的阻聚剂硫酸亚铁。

(5) 紫外光照接枝

将涂有光敏剂的 PET 膜, 放入盛有一定浓度的单体溶液的称量瓶中, 向其中通入 N₂ 10min 以除去氧气, 再紧密封口, 把其放置在 1000W 的紫外灯的照射下进行接枝反应。

2 3 性能测试与表征

2 3 1 接枝率的测定

在聚合介质中接枝用的单体也形成均聚体, 为从接枝膜上去除均聚物的一般操作是用适当溶剂萃取膜, 虽然时间和溶剂耗损很高, 但此法不损伤膜, 接枝膜试样随后进行干燥和称重, 试样增重作为接枝率的判定, 并在增重的基础上计算接枝率。

采用称重法(称量 PET 膜接枝前后的质量)测定接枝率(G%), 其计算方法为:

$$G\% = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中: W_0, W_1 ——分别为空白膜与接枝膜的质量(g)。

2.3.2 接触角的测量

采用 DSA 100 型接触角测量仪。把接枝的 PET 膜放在载物台上, 采用自动进样系统, 将一滴超纯水滴在膜的表面上, 通过拍照的方法将水接触角的图片输入电脑中, 采用软件分析系统计算出接触角。

2.3.3 染色的测定

未接枝膜与不同光照时间的 PET 膜在 80 用亚甲基兰染 2h, 染料浓度为 2g/L, 然后将接枝膜放置在 100mL 的染色溶液中, 染色试样用水洗涤, 然后晾干, 称重。

2.3.4 力学性能测试

利用微机控制电子万能试验机, 固定长度 10mm, 宽度为 10mm, 温度为室温; 拉伸速率为 10mm/min, 测定接枝前与接枝后的 PET 膜的力学性能。

3 结果与讨论

3.1 引发剂浓度对接枝率的影响

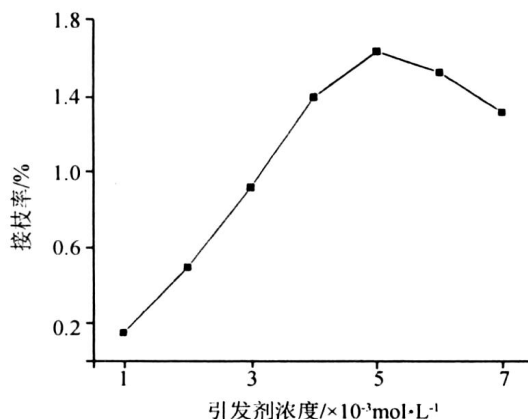


图 1 接枝率随引发剂浓度的变化

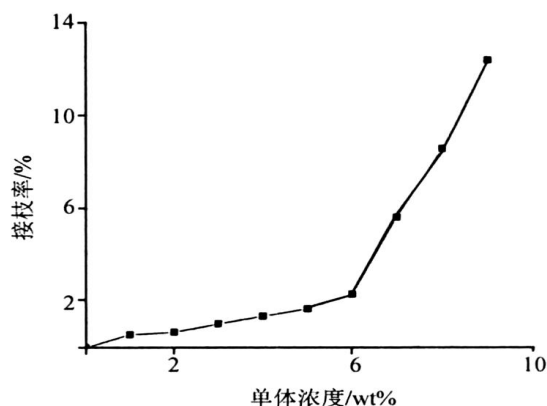


图 2 接枝率随单体浓度的变化

由图 1 可知, 随着引发剂浓度逐渐增加, 接枝率呈现先增大后减小的趋势, 当引发剂浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的时候, 接枝率达到最大值, 当浓度继续增大时, 接枝率开始减小。这是由于当引发剂浓度低时, 主要消耗在引发 PET 膜进行接枝丙烯酸上; 随引发剂浓度增加, PET 膜表面生成的自由基活性点增多, 接枝率上升。但是光敏剂浓度过大时, 会造成屏蔽效应, 降低了紫外光在溶液与基体界面上的强度, 同时由于引发剂浓度增大时, 主要引发单体自聚, 使接枝率降低。

3.2 单体浓度对接枝率的影响

本实验配制了 1%—10% (wt%) 10 种丙烯酸溶液, 分别在这 10 种溶液中进行接枝反应。图 2 为 PET 膜在这 10 种溶液中的接枝率。如图 2 所示, 接枝率随单体浓度的增加而增加, 单体浓度增加, 增加了扩散到 PET 大分子中的丙烯酸分子数, 促进了接枝反应, 该接枝反应属自由基反应, 由自由基聚合反应公式 $R_p = k_p (f k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} [M]^{3/2}$ 可知, 反应速率 R_p 与单体浓度 $[M]$ 的 3/2 次方成正比, 因此速率增加也加速了接枝率的增加。但是当浓度超过 6% 时, 由于体系的粘度会显著增大, 丙烯酸在较高温度下由紫外光直接引发的自聚反应也加剧, 生成的均聚物沉积附着于 PET 膜表面, 所以丙烯酸单体浓度选取 6% (wt%) 为宜。

3.3 光照时间对接枝率的影响

如图 3 为 PET 膜的光照时间与接枝率的关系图。由图 3 可知在保持其他反应条件不变的情况下, 接枝率随光照时间的延长而增大。因为光照时间越长, 可发生夺氢反应的光敏剂量越多, 有利于生成表面自由基, 使膜表面接枝反应的活性中心增多, 接枝率上升。但光照时间过长, 丙烯酸大量自聚, 体系粘度增大, 聚合热不易散发, 使反应体系温度急速上升, 膜强度降低, 脆性增加。因此综合考虑, 照射时间在 60 min 左右效果较好。

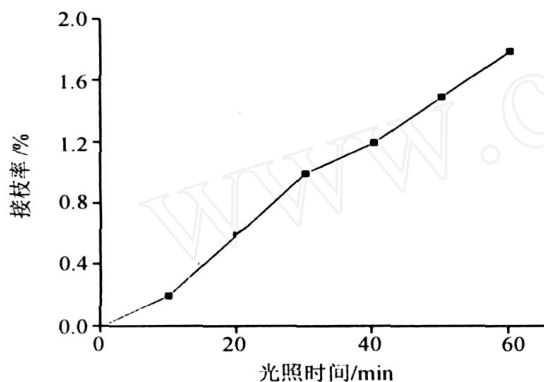


图 3 接枝率随光照时间的变化

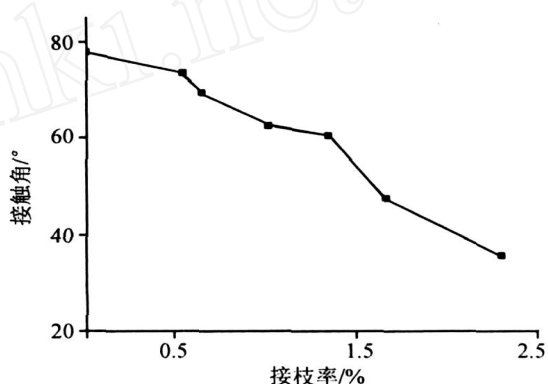


图 4 接触角随接枝率的变化

3.4 接枝率对接触角的影响

PET 膜是憎水的, 表面引入丙烯酸后极性发生变化, 亲水性增加, 测定改性膜表面的接触角可以了解 PET 膜表面亲水性的程度。用接触角 θ 的大小来表示液体与固体表面的关系。 θ 越小, 表明亲水性越好。

图 4 为不同接枝率的 PET 膜的接触角变化情况。由图 3 和 4 中可以看出, 随着光照时间的增加, 接枝到 PET 膜上接枝的 $-\text{COOH}$ 基团增多, 亲水性基团 $-\text{COOH}$ 引入 PET 膜结构, 有利于水分子的结合, 从而提高了膜的吸湿性能, 膜表面的接触角随着接枝率的增加而减小。



图 5 未接枝改性 PET 膜和接枝改性 PET 膜

a——未接枝; b——接枝率 1.0%; c——接枝率 2.3%。

由图 5 可以清楚地看到 PET 膜表面的接触角随着接枝率的增加逐渐减小, 说明其亲水性逐渐增加。

3.5 接枝率对染色效果的影响

由于 PET 膜上缺乏可与染料分子相互作用的适当官能团, 因而它们不能用碱性染料染色, 当丙烯酸接枝后, 亲水性 $-\text{COOH}$ 基的引入提高了与碱性染料的可染性, 本实验采用亚甲基蓝染色, 表 3 示出染料染量与接枝率的关系。

表 3 丙烯酸接枝 PET 膜上的染量

接枝率(%)	未接枝	1.0	1.67
染料染量(g)	0.0031	0.0121	0.0145

由表 3 可知, 染量随着膜表面接枝率的增加而增加。未接枝的 PET 膜的染量为 0.0031g, 而接枝率为 1.67% 时, 染量为 0.0145g。可见随着接枝率的增加, 膜表面上的—COOH 越来越多, 使膜可以与更多的碱性染料结合, 从而提高染色率。

3.6 接枝率对力学性能的影响

表 4 接枝率对膜力学性能的影响

接枝率(%)	0	0.54	0.65	1.02	1.35	1.67	2.30
拉伸强度(MPa)	117.8	117.6	117.7	117.3	117.5	117.4	117.0
断裂伸长率(%)	75.2	75.5	74.8	74.6	74.3	74.8	74.6

表 4 示出接枝率对膜力学性能的影响。由表 4 可知, 未接枝的 PET 膜的拉伸强度为 117.8MPa, 断裂伸长率为 75.2%, 但是随着接枝率的提高, 接枝率达到 2.30% 时, 膜的拉伸强度和断裂伸长率几乎没有改变。这些说明紫外光照接枝反应对 PET 薄膜本体的力学性能无明显影响。

4 结论

(1) 在紫外光辐照作用下, 丙烯酸接枝 PET 膜表面, 适宜的实验条件是: 引发剂浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 单体浓度为 6% (w t%), 光照时间为 1h。

(2) 紫外光辐照接枝的膜比接枝前具有较好的亲水性能和染色性能, 且力学性能未发生变化。

参考文献

- [1] Yang W T, Ranby B. Bulk Surface Photografting Process and Its Applications II Principal Factors Affecting Surface Photografting [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 62(3): 545—555
- [2] 杨万泰, 尹梅贞, 邓建元. 表面光接枝原理、方法及应用前景[J]. 高分子通报, 1999, 3(1): 60—66
- [3] 杨彪, 李莹, 王习群. PVC 片材表面的光接枝亲水化处理[J]. 中国塑料, 2004, 18(8): 65—68
- [4] 李斌, 陈文广, 王晓江. 紫外光引发 LDPE 膜接枝含氟丙烯酸酯的研究[J]. 高分子学报, 2002, 7(6): 786—790
- [5] Wirsén A, Sun H, Albertsson A C. Solvent Free Vapor Phase Photografting of Maleic Anhydride onto Poly (Ethylene Terephthalate) and Surface Coupling of Fluorinated Probes, PEG, and an RGD-Peptide [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(4): 2281—2289

Surface Graft Modification of PET Membrane by UV Radiation

BAI Hui-Yu AILing SUN Yi-Jun A I Wen LU Xiao-Ya

(School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract PET membrane was grafted on the surface by ultraviolet radiation with diphenyl ketone (BP) as photoinitiator and acrylic acid as monomer. The grafting rate increased as the radiation time and the monomer concentration increased, and changed with the initiator concentration. When the radiation time of ultraviolet radiation is 1h, the initiator concentration is $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, the concentration of the acrylic acid is 6% (w t%), the grafting rate was the best. The introduction of —COOH into PET improved the hydrophilicity of the PET membrane and the dye ability of the alkaline dye.

Key words PET; Acrylic Acid; UV Light; Graft Modification; Hydrophilicity