

# PET/丙烯腈接枝膜阻氧性能的研究

朱建武 白耀文 陈 铨 杨万泰\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/丙烯腈(AN)接枝膜的阻氧性能进行了研究。结果表明,随着接枝率的增加透氧率( $P$ )下降, $P$ 从4.25 mL·mm/(m<sup>2</sup>·d)下降到2.49 mL·mm/(m<sup>2</sup>·d)。接枝率相同时,低温下得到的接枝膜的阻氧性能更好。在PET膜表面接枝AN前后,其结晶度均为36%左右。聚合温度为90℃时,接枝链颗粒小、分布均匀;聚合温度为95℃时,接枝链颗粒大、分布不均匀。此外,高温和高湿度的环境中,接枝膜的阻氧性能均好于空白膜。

**关键词:** 丙烯腈; 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET); 表面接枝; 阻隔性

**中图分类号:** TQ325.14

## 引言

聚合物阻隔性能的研究开发可追溯到20世纪70年代,但直到近10多年来,随着食品工业的迅速发展,对保质、保鲜、保风味、延长贮藏时间和降低成本的高阻隔包装材料的要求日益提高,聚合物阻隔材料才在包装工业获得了迅速的发展和广泛应用。聚合物的阻隔性通常指其阻止气体、液体透过聚合物的性能。阻隔聚合物主要用于保护性包装,即用于保护食品或其他电子元件等,使之与环境隔绝。它可限制物质由环境传递到这些体系中,或限制物质从这些体系中损失,或者二者同时具有<sup>[1]</sup>。但常用的塑料如聚乙烯、聚丙烯、聚酯等阻氧性较差<sup>[2-3]</sup>,一般不能满足包装材料的要求,因此,要对其进行改性。聚合物材料的阻隔性能主要取决于其分子结构(如分子的极性和对称性)及聚集态结构(如分子链堆砌的紧密度、结晶度和取向度)。提高聚合物阻隔性常用的方法有共混改性<sup>[4-6]</sup>、共聚改性、多层复合改性<sup>[7]</sup>、表面涂层改性<sup>[8-10]</sup>和纳米复合改性<sup>[11-12]</sup>等。在以前的工作中我们已经系统的研究了丙烯腈(AN)的气相法表面接枝聚合<sup>[13-14]</sup>。本

文利用该反应将AN接枝到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)表面,并且对PET空白膜及接枝膜的阻氧性能进行了研究,以期对气体在该聚合物中的透过机理及接枝链对气体透过性能的影响有更深入的理解。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,北京金龙化学试剂有限公司,用前精制。丙烯腈(AN),化学纯,使用前经减压蒸馏纯化;甲苯,分析纯;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯;均产自北京化工厂。

### 1.2 气相法表面接枝聚合

表面接枝聚合反应瓶,实验室自制。首先,在室温下,将PET膜(长14 cm,宽8 cm)在BPO的甲苯溶液浸泡一定时间,使BPO吸附到膜上,然后,将膜在AN蒸汽中进行表面接枝聚合反应。具体的实验步骤参见文献[13-14]。用以下定义的对接枝聚合的反应特点进行表征。

$$G_p = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

其中, $G_p$ 是接枝率,%; $m_0$ 和 $m_1$ 分别是空白膜及接枝膜的质量,g。

### 1.2 仪器及表征

S250HK3型扫描电镜(SEM),英国剑桥。Q100差示扫描量热仪(DSC),美国TA公司,气氛为氮气,温度在20~300℃的范围内,升温速度为20℃/min。OX-TRAN2/21透氧仪,美国MOCON公司。

收稿日期: 2006-04-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50433040);北京市教委高分子化学与物理学科建设项目(XK100100433/XK100100540)

第一作者: 男,1970年生,博士生

\*通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 PET 空白膜及接枝膜氧气透过率随测试时间的变化

气体分子透过聚合物膜是一个多级过程,如图 1 所示。分子先吸附于薄膜表层,再在薄膜中溶解,然后沿浓度梯度向薄膜另一侧扩散,最后解吸逸出。气体透过的通道实际上就是聚合物分子间的间隙,分子间的间隙大,则气体在膜中的溶解度大、扩散速率快,气体的透过速率也就快。在驱动力恒定时,影响聚合物膜透过性的因素主要有聚合物的分子结构、聚集态结构、填充剂和环境因素等。

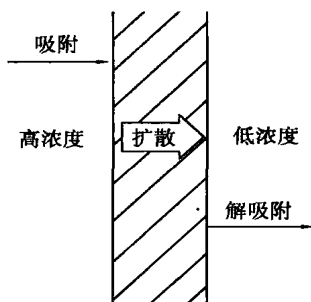


图 1 气体的透过机理图

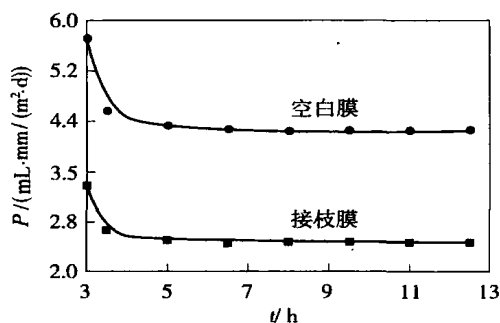
Fig. 1 Mechanism of permeation of gas through a polymer film

图 2 表示 PET 空白膜及接枝膜氧气透过率 ( $P$ ) 随测试时间的变化规律。可以看出,空白膜和接枝膜显示出相似的变化规律:随着时间的延长氧气的透过率不断减少,到 6.5 h 以后逐渐稳定下来,最终达到恒定;接枝膜的阻氧性明显好于空白膜。这是因为 PET 膜对氧气有一定的溶解性,在测试初期,PET 膜已经溶解有氧气,因此,  $P$  较大;随着测试时间的延长,膜中溶解的氧气逐渐被测试气体替换掉,  $P$  不断下降,最终达到恒定。PET 接枝 AN 后,分子链间的间隙变小,阻氧性提高;另一方面,接枝对 PET 膜的整体结构并没有很大的影响,因此,氧气从膜中透过的规律没有明显的改变,关于这一点以后还会进一步讨论。

### 2.2 PET 接枝膜氧气透过率随接枝率的变化

图 3 表示 PET 接枝膜氧气透过率随接枝率 ( $G_p$ ) 变化的规律。可以看出,随着  $G_p$  的增加  $P$  不断下降,从 4.25 mL · mm / (m<sup>2</sup> · d) 一直下降到 2.49 mL · mm / (m<sup>2</sup> · d)。对于结晶聚合物 PET 来说,由于其无定形区的密度小,自由体积大,分子链的活动性

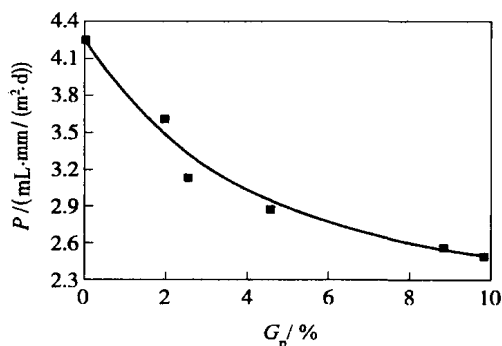
大,其分子间的间隙也比非晶区大得多,一般认为,气体从膜中透过主要发生在其无定形区域。有关的文献报道<sup>[15]</sup>,接枝聚合反应也主要发生在聚合物的无定形区。在 PET 的无定形区接枝 AN 后,引入了极性基团氰基,分子间作用力增大,其分子间的间隙变小,阻氧性能提高;另一方面,由于引发剂溶剂(甲苯)可使 PET 膜润湿和表层溶胀,使得 AN 不但接枝在 PET 表面,而且接枝在其亚表面<sup>[13-14]</sup>,这样接枝链可以进入 PET 分子链的间隙,使其分子间的间隙变小,阻氧性能提高。综上所述,  $G_p$  越高, PET 分子间的间隙就越小,膜的阻氧性能就越好。



接枝聚合温度为 90 °C,  $G_p = 9.84\%$

图 2 PET 接枝膜氧气透过率随测试时间的变化

Fig. 2 Variation of the oxygen permeation of grafted PET films with time



接枝聚合温度为 90 °C

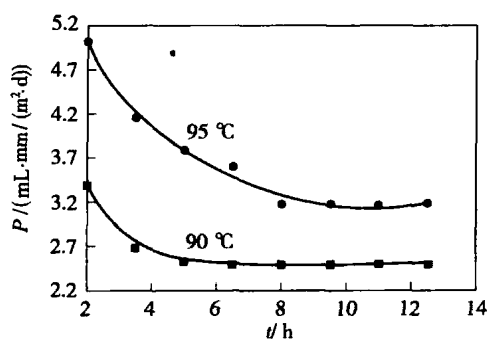
图 3 PET 接枝膜氧气透过率随接枝率的变化

Fig. 3 Effect of grafting percentage on oxygen permeation of the grafted film

### 2.3 接枝聚合反应温度对接枝膜阻氧性能的影响

图 4 表示接枝聚合反应温度对接枝膜阻氧性能的影响。如图所示,对于  $G_p$  相近的两片膜,反应温度为 90 °C 时,接枝膜的阻氧性能要明显好于 95 °C 下得到的接枝膜。前面我们已经指出,对于结晶性聚合物,气体在膜中的透过主要发生在无定形区;而

PET 接枝 AN 的反应中接枝也主要发生在无定形区,从而增加其分子间作用力,阻氧性提高。另一方面,本反应的决速步骤在于初级自由基从基材表面夺 H 这一步<sup>[13]</sup>,从 PET 分子链的结构式可以看到,PET 分子链上主要有乙二醇软段上的二级 H 和苯环上的 H,其离解能分别为 410 和 464 kJ/mol<sup>[16]</sup>。低温下(90 °C),反应的选择性好,接枝主要发生在乙二醇软段上,产物比较规整,有利于阻氧性的提高;高温下(95 °C),反应的选择性差,接枝不仅发生在乙二醇软段上,而且发生在苯环上,产物规整性差,不利于阻氧性的提高。



90 °C 时,  $G_p = 9.84\%$ ; 95 °C 时,  $G_p = 9.91\%$

图 4 不同反应温度下接枝膜氧气透过率随测试时间的变化

Fig. 4 Effect of polymerization temperature on oxygen permeation of grafted film

## 2.4 PET 空白膜及接枝膜的结晶性

聚合物膜的阻氧性能不但取决于其分子结构,而且取决于其聚集态结构。对于结晶性高分子而言,结晶度与其阻氧性能密切相关。如图 5 及表 1 所示,PET 膜接枝 AN 后结晶度并没有明显变化,因此说接枝聚合反应主要发生在 PET 的无定形区,并没有改变 PET 膜的整体结构。

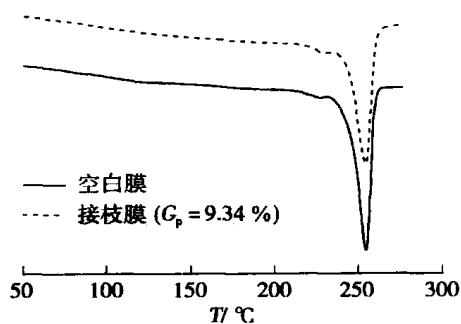


图 5 PET 接枝膜的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of grafted PET films

表 1 PET 膜的热行为和结晶度

Table 1 Crystallinity and thermal behaviors of PET films

样品	$T_m/$	$H_f/(\text{J/g})$	$X_c/\%$
空白膜	243.94	46.42	36.8
接枝膜	241.62	43.28	34.3

$T_m$ —熔点;  $H_f$ —熔融热;  $X_c$ —结晶度,  $X_c = \frac{H_f}{H_{Fe}} \times 100\%$ ;  $H_{Fe}$ —纯 PET 的熔融热,  $H_{Fe} = 126 \text{ J/g}$

## 2.5 PET 空白膜及接枝膜的微观形貌

图 6 为 PET 空白膜及接枝膜的扫描电镜照片(a 为空白膜, b、c 为接枝膜)。可以看出,空白膜光滑而且平坦,接枝膜的表面凹凸不平,并有球形颗粒,说明 AN 不但接枝到了 PET 表面而且接枝到其亚表面,因此,PET 膜的阻氧性得到了明显改善。另外, b 和 c 是不同反应温度下得到的接枝膜,接枝率相近,但是其表面形貌有很大不同,低温下,接枝链颗粒小、分布均匀;高温下,接枝链颗粒大、分布不均匀。这也从另一个角度反应了高温下得到的接枝膜阻氧性较差的原因。

## 2.6 环境因素对空白膜及接枝膜阻氧性的影响

阻隔聚合物是一种具有阻隔功能的材料,主要用于保护性包装,即用于保护食品或其他电子元件等体系使之与环境隔绝。因此,研究环境因素对接枝膜阻氧性的影响是非常必要的。因此我们重点研究了测试温度及湿度对 PET 接枝膜阻氧性能的影响。

图 7 表示 PET 空白膜及接枝膜氧气透过率随环境温度的变化。可以看出,随着环境温度的提高,PET 空白膜及接枝膜的  $P$  均明显上升,温度从 15 °C 上升到 40 °C,空白膜的  $P$  从 2.8 mL·mm/(m²·d) 上升到了 8.14 mL·mm/(m²·d),接枝膜的  $P$  从 2.57 mL·mm/(m²·d) 上升到了 6.21 mL·mm/(m²·d),也就是说随着环境温度的提高 PET 空白膜及接枝膜的阻氧性能都有所下降,但是,接枝膜的阻氧性仍好于空白膜的。温度对氧气透过率的影响可以从两个方面来解释,首先,温度升高时氧气在 PET 膜上吸附、扩散、解吸的速度都会提高;更重要的是,在温度较高的条件下 PET 接枝膜中无定形区中分子链运动加快,运动单元变大,分子链间的间隙扩大。以上两个因素都使  $P$  上升,即阻氧性能下降。但是,PET 上接枝 AN 后,虽然环境温度提高,分子间作用力也增加,接枝膜的阻氧性仍好于空白膜的阻氧性。

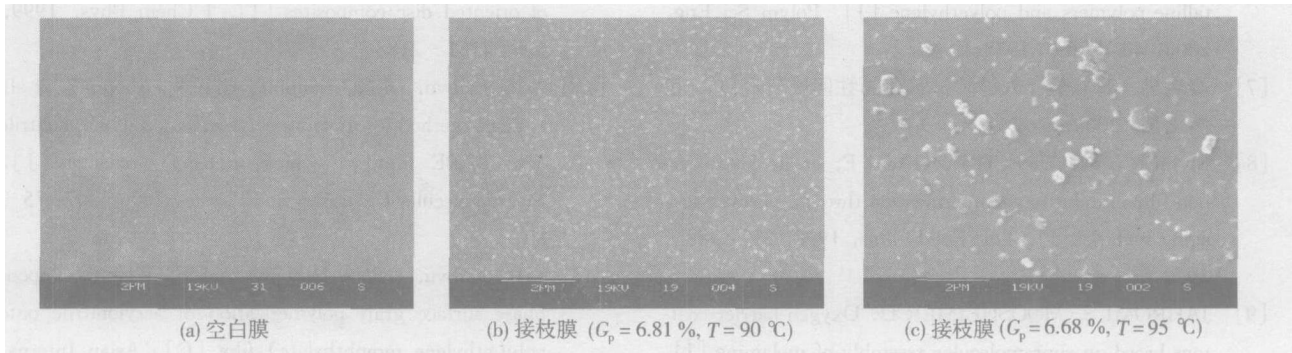


图 6 接枝膜的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM photographs of grafted films

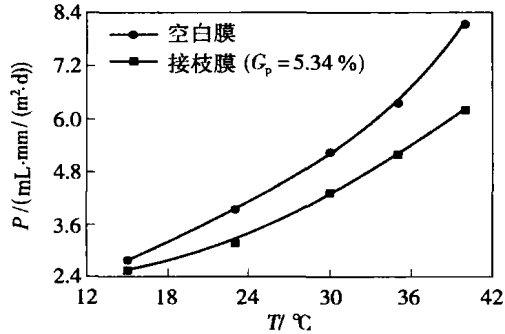


图 7 PET 接枝膜氧气透过率随环境温度的变化

Fig. 7 Effect of environment temperature on oxygen permeation of grafted PET films

图 8 表示 PET 空白膜及接枝膜氧气透过率随环境湿度的变化。可以看出,随着环境湿度的提高, PET 空白膜及接枝膜的  $P$  均略有下降,但接枝膜的阻氧性能仍好于空白膜的。这主要是因为由于 PET 上的酯基及 AN 接枝链上的氰基都是极性基团,有利于水分子的吸附,但是,水分子与酯基和氰基的结合力又不足以改变 PET 膜的结构,膜中分子

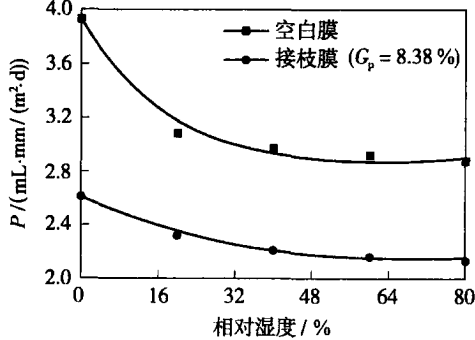


图 8 PET 接枝膜氧气透过率随环境湿度的变化

Fig. 8 Effect of relative humidity on oxygen permeation of grafted PET films

链的间隙并未变大,相反,水分子的吸附对氧气在 PET 接枝膜中透过起到了一定的阻碍作用。

### 3 结论

(1) 在 PET 膜表面接枝 AN 后,其阻氧性得到了改善。随着  $G_p$  的增加,透氧率 ( $P$ ) 下降,  $P$  从  $4.25\text{ mL}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  下降到  $2.49\text{ mL}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

(2) 在 PET 膜表面接枝 AN 前后,其结晶度均为 36 % 左右。聚合温度为 90 时,接枝链颗粒小、分布均匀;聚合温度为 95 时,接枝链颗粒大、分布不均匀。

(3) 高温和高湿度的环境中,接枝膜的阻氧性能均好于空白膜的阻氧性。

### 参考文献:

- [1] KOROS W J. Barrier polymers and structures [M]. Washington D C: American Chemical Society, 1990: 1 - 12.
- [2] LANGE J, WYSER Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging-a review [J]. Packag Technol Sci, 2003, 16: 149 - 158.
- [3] 杜仕国. 功能性软塑包装材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 1994, 8: 6 - 9.
- [4] FAISANT J B, AIT-KADI A, BOUSMINA M, et al. Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends [J]. Polymer, 1998, 39: 533 - 545.
- [5] de PETRIS S, LAURIENZO P, MALINCONICO M, et al. Study of blends of Nylon 6 with EVOH and carboxyl-modified EVOH and a preliminary approach to films for packaging applications[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 637 - 648.
- [6] FLODBERG G, HELLMAN A, HEDENQVIST M S, et al. Barrier properties of blends based on liquid crys-

- talline polymers and polyethylene [J]. Polym Sci Eng, 2000, 40: 1969 - 1978.
- [7] 廖启忠. 铝箔复合软包装材料阻隔性问题研究[J]. 包装工程, 2004, 6: 74 - 82.
- [8] MOSER E M, URECH R, HACK E, et al. Hydrocarbon films inhibit oxygen permeation through plastic packaging material [J]. Thin Solid Films, 1998, 317: 388 - 392.
- [9] JAHROMI S, MOOSHEIMER U. Oxygen barrier coatings based on supramolecular assembly of melamine [J]. Macromolecules, 2000, 33: 7582 - 7587.
- [10] BRENNAN D J, SILVIS H C, WHITE J E, et al. Amorphous phenoxy thermoplastics with an extraordinary barrier to oxygen [J]. Macromolecules, 1995, 28: 6694 - 6696.
- [11] GUSEV A A, LUSTI H R. Rational design of nanocomposites for barrier applications [J]. Adv Mater, 2001, 13: 1643 - 1647.
- [12] FREDRICKSON G H, BICERANO J. Barrier properties of oriented disc composites [J]. J Chem Phys, 1999, 110: 2181 - 2188.
- [13] ZHU Jianwu, DENG Jianping, CHENG Shoumei, et al. A facile method for grafting polymerisation of acrylonitrile onto LDPE film with high grafting efficiency [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207: 75 - 80.
- [14] ZHU Jianwu, DENG Jianping, YANG Wantai. Vapour phase surface graft polymerization of acrylonitrile onto poly(ethylene terephthalate) film [C]. Asian International Conference on Advanced Materials: Advanced Material Research. In press.
- [15] AMORNSAKHAI T, KUBOTA H. Photoinitiated grafting of methyl methacrylate on highly oriented polyethylene: Effect of draw ratio on grafting [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 465 - 470.
- [16] 邢其毅. 基础有机化学:上册[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1993.

## Study of barrier properties of poly(ethylene terephthalate/acrylonitrile) grafted films

ZHU JianWu BAI YaoWen CHEN Cheng YANG WanTai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The barrier properties against oxygen of poly(ethylene terephthalate) (PET)/acrylonitrile (AN) grafted films have been investigated. Oxygen permeation decreased from  $4.25 \text{ mL} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  to  $2.49 \text{ mL} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$  as the grafting percentage of PET was increased from zero to 10 %. For the same grafting percentage, the barrier property of grafted film obtained at low polymerization temperatures was better than that obtained at high polymerization temperatures. The degree of crystallinity of the blank and grafted films was found to be 36 % in each case. The globular grains on the film were small and evenly distributed after polymerization at  $90^\circ\text{C}$ , whilst the size of the grains became larger and uneven at  $95^\circ\text{C}$ . The barrier properties against oxygen of grafted films were better than those of blank films in environments with relatively higher temperature or relative humidity.

**Key words:** acrylonitrile; poly(ethylene terephthalate) film; surface grafting polymerization; barrier property