

# LDPE - 丙烯酸体系光接枝表面改性的研究

徐绍刚 孙玉凤 杜久明 杨万泰\*  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 通过研究低密度聚乙烯(LDPE)表面光接枝前后对水静态接触角的变化,探讨了两步法光接枝丙烯酸表面改性的基本规律,并讨论了光照条件、光敏剂含量、单体种类等因素对表面改性效果的影响。结果表明,随着接枝量的上升,LDPE表面对水的接触角逐渐下降,达一定值后则变化不大;滤掉远紫外光后表面改性效果大大减弱;适当的光敏剂含量和单体浓度对表面改性比较有利,过高过低都不好;较丙烯酸而言,丙烯酰胺的表面改性效果稍好,而甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯则较差;相对于两步法而言,一步法在适当的光敏剂浓度下,从正面光照也能获得很好的表面改性效果,而从背面光照的效果则普遍不好。

**关键词:** LDPE; 光接枝; 表面改性; 接触角

**中图分类号:** O 631.3

## 引 言

光接枝法表面改性是提高高聚物性能,获得功能材料的有效途径。由于该法优势明显,且潜在的应用空间较大,近年来已成为研究的热点<sup>[1]</sup>。然而,以前的研究多侧重于化学反应本身,而有关接枝过程对接枝链的分布及表面改性效果的影响则报道较少<sup>[2~5]</sup>。本文选择应用广泛的 LDPE 为基材、丙烯酸为主要单体,以其表面对水的静态接触角为出发点(改善表面的亲水性虽不是表面改性的唯一目的,但可以通过该项测试获知接枝链在表面分布的有关信息),系统研究了以二苯甲酮为光敏剂,LDPE 膜两步法光接枝丙烯酸表面改性的基本规律,并且比较了其一步法接枝改性效果之间的差别,从反应特点出发探讨了接枝过程与表面改性之间的内在联系。

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

LDPE 膜,厚 60  $\mu\text{m}$ ,  $M_n = 1.7 \times 10^4$ ,  $M_w = 1.8 \times 10^5$ ,表观结晶度 32 % (DSC 法测定),保定创业塑料有限公司,使用前经丙酮抽提 5 h;二苯甲酮(BP),CP 级,上海试剂一厂;丙烯酰胺,AR 级,北京

化学试剂公司;丙烯酸(AA),AR 级,北京化工厂;丙烯酸甲酯,AR 级,北京东环联合化工厂;甲基丙烯酸,AR 级,天津化学试剂三厂;后三种试剂使用前均经减压蒸馏纯化。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 两步法光接枝聚合** 将 LDPE 膜在一定浓度的 BP - 丙酮溶液中浸泡后烘干,涂上丙烯酸或一定浓度的丙烯酸水溶液(液层厚 5.5  $\mu\text{m}$ )(文中未加注明则 BP 含量为:  $w = 0.45\%$ ,单体为纯 AA)。盖上 PP 膜并将其夹在两块石英玻璃之间放在紫外灯下于 30  $^\circ\text{C}$  辐照聚合一定时间(除强调光照条件的影响外,其余均保留光源中的远紫外部分),用沸水洗去均聚物、烘干、称重;求出接枝率  $G$ :

$$G = \frac{m_g - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中  $m_0$ 、 $m_g$  分别为空白膜与接枝膜的质量(g)。

**1.2.2 一步法光接枝聚合** 将光敏剂 BP 直接溶于丙烯酸单体中并将其涂在 LDPE 膜上,其余步骤与两步法相同。

### 1.3 接触角测试

将接枝过的 LDPE 膜展平,在 JJC - 型接触角仪(长春市光学仪器总厂)上测接触角,测试温度 15  $^\circ\text{C}$ ,去离子水,每片膜测 10 次结果取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两步法光接枝表面改性的基本规律

LDPE 膜表面引入极性较高的丙烯酸分子链后,由于表面张力上升及接枝链本身与水的相互作用

收稿日期: 2000-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29874004)

第一作者: 男,1974 年生,硕士生

\*通讯联系人

用,其亲水性提高,即对水的接触角降低。由图 1 可以看出,由纯丙烯酸作反应液接枝后,LDPE 膜对水的接触角逐渐降低,当接枝率达到 2.7 % 时接触角即降为  $33^{\circ}$ ,随着接枝量的继续增大,接触角的变化已不明显。这一变化规律表明:一方面接枝链在膜的表面逐渐富集,达到一定量后使表面接触角数值达平衡;另一方面从接触角早期的变化可以推得并不是所有接枝的丙烯酸分子链都对表面改性有贡献,而有相当一部分进入膜中。

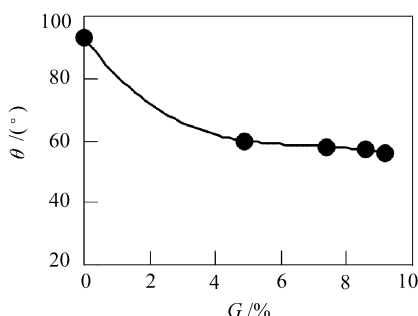


图 1 LDPE 表面水接触角随接枝率的变化

Fig. 1 The contact angle against water (°) on the surface of LDPE as a function of grafting percentage

## 2.2 LDPE 光接枝表面改性的影响因素

**2.2.1 光敏剂含量** 光敏剂含量越高,光照下在膜上产生的引发接枝点就越多,同时材料表面所含光敏剂对紫外光的吸收越强,使其穿透能力减弱进而使反应更倾向于在表面发生,表面改性效果亦会有所增强,从图 2 可以很明显看出这一点。然而光敏剂含量过高时,表面亲水性反而有所下降,这可能是大量的初级自由基相互终止,使接枝反应受到一定程度抑制的缘故。

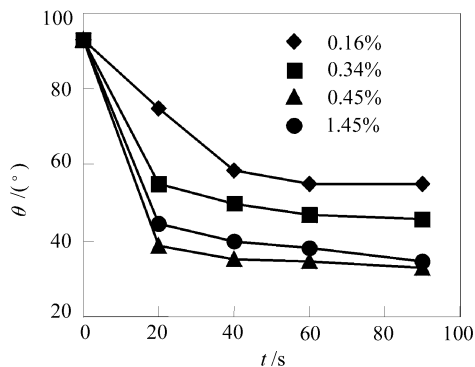


图 2 不同光敏剂含量 (w) 时表面水接触角的变化

Fig. 2 The effect of content of BP on

**2.2.2 光照条件** 反应所用紫外光波长对反应及产物性能的影响是多方面的,光敏剂和 LDPE 膜本

身对其中近紫外部分的吸收率非常低,导致该部分的穿透能力很强;这样当远紫外 ( $< 300 \text{ nm}$ ) 部分被滤掉后(本实验中用 PET 膜作滤光材料),一方面接枝反应因光敏剂还原变慢而变缓<sup>[6]</sup>,另一方面反应在膜本体中变得更加均匀,即:近紫外光能以较慢的速率使膜中各部分的光敏剂发生还原反应,这样随着单体的扩散,反应在膜中较为均匀地进行。而上述结果直接导致表面改性的减弱,由图 3 与图 1 的对比可以很明显看出这一点:当接枝率达到约 10 % 时 LDPE-g-AA 对水的接触角最低降至  $50^{\circ}$ 。当然这一点是与单体在膜中的扩散分不开的,而在本实验中,结晶度很低 (32 %) 的基材及高的单体浓度恰好符合这一要求。

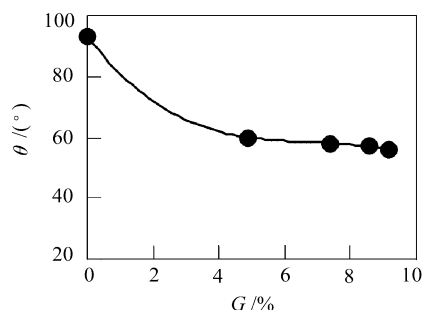
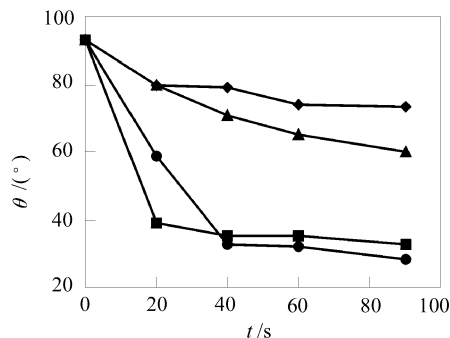


图 3 近紫外辐照时 LDPE 表面水接触角随接枝率的变化

Fig. 3 The contact angle against water (°) on the surface of LDPE as a function of grafting percentage (far UV filtered during the photografting process)

**2.2.3 单体种类** 由于表面张力直接与材料的本体性质相关,不同种类接枝单体的改性效果应当是不同的。由图 4 可以看出,与丙烯酸相比接枝丙烯酸酰胺的表面改性效果稍强,而甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯则明显较差。当然,这一点是纯粹针对改善 LDPE 表面亲水性而言的。



丙烯酸; 丙烯酸甲酯; 甲基丙烯酸;  
丙烯酸酰胺 (w = 50 % 水溶液)

图 4 不同接枝单体时表面水接触角的变化

Fig. 4 The effect of the kind of monomer on

**2.2.4 单体浓度** 在两步法光接枝中,单体浓度对接枝反应的影响也较为复杂,随着单体浓度的增大,接枝速率会有所上升,但单体对光敏剂的溶解有所上升可能会使单体向表面迁移;同时高浓度下呈双分子缔合态的丙烯酸单体对 LDPE 的溶胀能力提高,反应反而易于在膜本体中进行。从图 5 可以看出,在该条件下接触角随单体浓度上升有一个不太明显的峰值。因此选择适当的单体浓度是必要的。

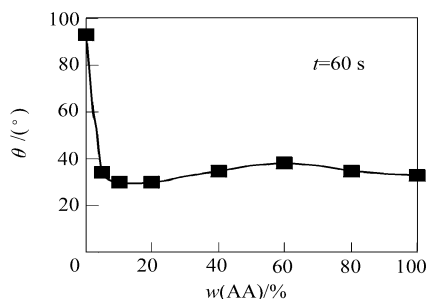


图 5 单体浓度对接枝物表面水接触角的影响

Fig. 5 The effect of the concentration of monomer on

**2.2.5 与一步法的比较** 相对于两步法而言,一步法光接枝反应中由于光敏剂对紫外光的屏蔽作用较明显,因而接枝率一般较低,故通常较少采用<sup>[7]</sup>。本实验中却可以利用装置的优势,采用从反应液背面光照的方法得到接枝率较通常正面光照高的样品。由图 6 可以看出两种光照方式下的一步法光接枝对表面性能的影响差别很大,并都与两步法有着显著不同:从反应液背面光照时,由于扩散入膜本体的光敏剂的屏蔽作用使接枝反应主要发生在膜中而表面所受影响较小,表面亲水性改善不大;而在正面光照时由于反应液的屏蔽作用接枝反应主要发生在 LDPE 表面,因而改性效果较好。

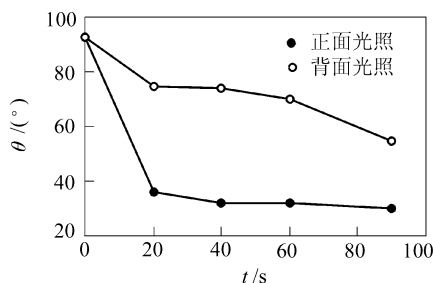


图 6 一步法光接枝产物表面水接触角的变化

Fig. 6 The changes of  $\theta$  in a one-step method photografting system

## 2.3 最佳条件及接枝改性基本模式总结

综上所述,在不考虑其它因素对 LDPE 本体结

构及性能影响的前提下,对于 LDPE 光接枝丙烯酸改善表面亲水性而言,最佳条件为:直接光照(不滤掉远紫外光),适当的光敏剂含量,单体浓度,两步法或正面光照一步法。结合以上分析,在该实验特征下,着重考虑接枝过程对接枝链的分布的影响,这一过程的基本模式则概括如图 7 所示。

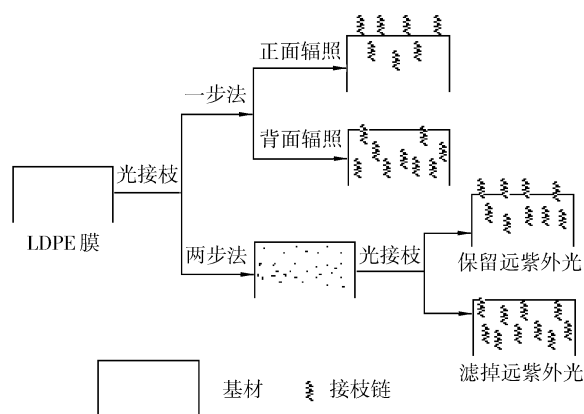


图 7 LDPE 光接枝表面改性效果模式图

Fig. 7 The mechanism of surface modification of LDPE by photografting

## 参 考 文 献

- [1] 杨万泰,尹梅贞.表面光接枝技术及应用.影像技术,1998(3):5~9
- [2] Tazuke S, Kimura H. Modification of Polypropylene Film Surface by Graft Polymerization of Acrylamide. Makromol Chem, 1978, 179: 2603~2612
- [3] Ogiwara Y, Kubota H. Generation of Surface Structure on Polyolefin Plate by Means of Photografting. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1985, 23: 365~369
- [4] Imazumi Y, Kubota H. Comparative Examination of Acrylic Acid and 4-Vinylpyridine Monomers in Liquid-phase Photografting on Polyethylene Film. Eur Polym J, 1994, 30(8): 979~983
- [5] Ruckert D, Geuskens G. Surface Modification of Polymer: Grafting of Acrylamide via an Unexpected Mechanism Using a Water Soluble Photoinitiator. Eur Polym J, 1995, 32(2): 201~208
- [6] Yang W T, Ranby B. Role of the Far UV Radiation in the Photografting Process. Polym Bull, 1996, 37: 89~98
- [7] Kubota H, Ogiwara Y. Photosensitized Grafting on Polyolefin Films in Vapor and Liquid Phase. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1981, 19: 457~462

(下转第 39 页)

## Synthesis of APAM by inverse suspension and adding alkali for hydrolysis polymerization

LIU Lian-ying HAN Shu-zhen JIN Guan-tai

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

**Abstract:** A powdery and rapidly dissolved anionic polyacrylamide (APAM) with molecular weight of more than  $10^7$  have been prepared by inverse suspension polymerization, alkali hydrolysis and azeotropic dehydration. The most effective initial system has been selected as  $K_2S_2O_8$ -DM- $NaHSO_3$ . The most suitable reaction temperature is  $35^\circ C$ . The relationships between the hydrolysis degree (HD) of PAM and hydrolysis time, temperature, dose of the hydrolysis reagent have been studied and the optimum hydrolysis time is 40 min, hydrolysis temperature is  $50^\circ C$ , and the mol ratio of alkali vs acrylamide is 0.2. Problems due to high viscosity in reaction system, inclined cross-linking, powdery not coming up easily have been solved by diluting with solvent. And also the measurement methods of the PAM molecular weight have been discussed. In 0.2 mol/L NaCl, with temperature of  $25^\circ C$ , the intrinsic viscosity of PAM is measured in one point by Ubbelohde. It is better for  $\eta_{sp}/c = 1.2 \sim 1.5$ , the content of sample less than 0.5 g/L and  $k, \eta_{sp}$  are  $3.684 \times 10^{-2}$ , 0.646 for calculating in  $[\eta] = kM$ .

**Key words:** inverse suspension polymerization; hydrolysis, anionic polymer; polyacrylamide; high molecular polymer

(上接第 31 页)

## Surface modification of LDPE by photografting acrylic acid

XU Shao-gang SUN Yu-feng DU Jiu-ming YANG Wan-tai

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

**Abstract:** The effect of surface modification of LDPE film by photografting acrylic acid (AA) in a two-step method was studied by monitoring its contact angle against water ( $\theta$ ). The effects of radiating conditions, the content of photoinitiator (BP), the concentration of monomer (AA) were investigated. The results show that  $\theta$  declined with the increasing of grafting percentage and then leveled up. While the far UV ( $\lambda < 300$  nm) was filtered by PET film in the photografting process, the surface modification became weak obviously and  $\theta$  could only change to no less than  $50^\circ$ . Suitable content of BP and concentration of AA were also needed to get a good modification effect. Compared with AA, acrylamide has better performance for hydrophilic modification, but methyl acrylic acid and methacrylate are not as good as it. The effect of a one-step method photografting process was also studied and a good effect could be acquired while irradiating from front side of the film with proper content of BP, while irradiating from back side, the surface hydrophilic property increase slowly. Finally on the basis of the fundamental features of reaction, the mechanism of this modification process was summarized.

**Key words:** LDPE; photografting; surface modification; contact angle