

LDPE-VAC 体系光接枝及交联反应的研究 () 引发剂的影响

邓建平 杨万泰*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用不同的引发剂(如 BP, Irgacure 651, Irgacure 184, XAN, ITX, AQ, BPO, AIBN, 丙酮以及环己酮等)引发醋酸乙烯酯(VAC)在低密度聚乙烯(LDPE)膜上光接枝聚合反应,并用称重法测定了单体的转化率、接枝效率及膜的交联度;作为比较,同时考察了不加单体时上述引发剂引发 LDPE 膜的交联反应。结果表明,使用 BP 作引发剂时,接枝效率最高(接近 80%),交联程度也最高(超过 50%);而 AQ, BPO 和 AIBN 等却不能引发 VAC 的接枝聚合反应;单体不存在时,所有引发剂均能引发 PE 膜的交联反应,但交联程度不同。

关键词: LDPE 膜;醋酸乙烯酯;光接枝聚合反应;光交联反应

中图分类号: O 644. 12

表面光接枝改性因具有光能量较低、光源及设备成本低且易于连续化操作而倍受青睐,目前我国已有多家单位从事与之相关的研究^[1~7]。但迄今为止,进行光接枝聚合反应所用的单体多局限于丙烯酸及其酯类^[4~7],文献中还没有关于醋酸乙烯酯(VAC)光接枝聚合反应系统研究的报道。另外,自本世纪 50 年代美国 Oster 等^[8]最初研究光接枝聚合反应以来,各国的科研工作者们都把目光集中在接枝聚合反应,而并未注意到或过多地关注光接枝聚合反应过程中的光交联反应。文献涉及光交联反应的研究^[9,10]也仅仅局限在光交联,而未涉及接枝反应。本文以 VAC 为单体,进行了一系列有关光接枝聚合反应的研究,发现在光接枝聚合反应进行的同时,光交联反应不可避免。如果将光接枝反应及光交联反应同时加以研究,则可实现在对基体材料进行改性,引入功能性官能团的同时,通过对基体材料适度交联以提高其物理机械性能的目的。

1 实验部分

1.1 原料

基膜为低密度聚乙烯膜(LDPE, $\overline{M}_w = 1.8 \times 10^5$, $\overline{M}_n = 1.7 \times 10^4$),厚度约 63 μm ,对紫外光的

透过率为 75%(254 nm),保定创业塑料有限公司,使用前裁成直径为 70 mm 的样膜,放入索氏提取器中,用丙酮作溶剂抽提 5 h,以去除添加剂;单体为醋酸乙烯酯(VAC),天津天泰化学试剂厂,用前经减压蒸馏;引发剂为丙酮(AC),偶氮二异丁腈(AIBN),北京化工厂;环己酮(CYH),北京益利精细化学品有限公司;蒽醌(AQ),氧杂蒽酮(XAN),德国 Aldrich 公司;异丙基硫杂蒽酮(ITX),美国第一化学公司;二苯甲酮(BP),上海试剂一厂;过氧化苯甲酰(BPO),江苏洪声化工厂;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Irgacure 651),羟基环己烷基苯基酮(Irgacure 184),瑞士 Ciba 公司;以上试剂均为 AR 级。

1.2 实验

1.2.1 实验装置 光接枝聚合反应及光交联反应所用实验装置见文献[3]。

1.2.2 光接枝聚合反应 取两片 PE 膜,用微型注射器将 20 μL 一定浓度的单体反应液(预充氮气以除氧)注射到两片膜中间,轻压膜以使反应液沿膜均匀展开;将膜放入支架上,盖一石英玻璃片,然后在预定温度(t)下进行 UV 照射;反应结束后,将膜取出,烘干以除去未反应单体,称重;将反应后的膜放入索氏提取器中,以丙酮作溶剂,抽提 8 h 以除去均聚物,再将膜烘干,称重。

1.2.3 光交联反应 除丙酮及环己酮直接涂于 LDPE 膜上以外,其它的引发剂均先溶于丙酮中,

收稿日期: 1999-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29874004)

第一作者: 男, 1969 年生, 博士生

* 通讯联系人

待丙酮挥发后, 再进行 UV 照射。

1.2.4 测定 LDPE 膜的交联度 将样品膜放入提取器中, 以二甲苯为溶剂, 抽提 24 h 除去未交联部分; 抽提完毕后, 烘干样品并称重。

转化率、接枝效率及交联度的计算公式分别为:

转化率 = $\frac{m_1 - m_F}{m_0} \times 100\%$

接枝效率 = $\frac{m_2 - m_F}{m_1 - m_F} \times 100\%$

交联度 = $\frac{m_4}{m_3} \times 100\%$

其中, m_F 为空白样品膜质量, g; m_0 为所用单体的质量, g; m_1 为接枝后膜的质量, g; m_2 为去除均聚物后样品膜的质量, g; m_3 为二甲苯抽提前样品膜的质量, g; m_4 为二甲苯抽提后样品膜的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 光接枝聚合反应

本文所选用的引发剂, 均是将其直接溶于单体 VAC 中。不同引发剂引发 VAC 在 LDPE 膜上接枝聚合反应情况分别如表 1, 2 所示。

表 1 LDPE-VAC 聚合反应体系的转化率
Table 1 Percent conversion of LDPE-VAC (%)

辐射时间 /s	引 发 剂						
	BP	651	184	XAN	ITX	BPO	AIBN
90	28.1	30.0	27.9	15.1	29.5	10.5	8.9
120	44.8	48.1	46.5	17.4	44.9	12.4	9.6
150	51.3	56.4	49.9	19.5	52.3	15.7	13.1
180	57.2	67.5	65.4	19.9	58.9	18.9	15.2
210	59.2	77.4	70.3	22.2	61.3	20.7	17.2
240	61.2	78.8	71.1	23.5	62.3	22.8	18.6

$t = 60$, $I = 50.10 \text{ W/m}^2$, $w(\text{引发剂}) = 3\%$ 。

表 2 LDPE-VAC 聚合反应体系的接枝效率
Table 2 Grafting efficiency of LDPE-VAC (%)

辐射时间 /s	引 发 剂				
	BP	651	184	XAN	ITX
90	39.9	10.8	9.9	25.0	25.6
120	59.9	25.3	19.7	27.3	28.9
150	70.4	26.9	25.3	29.0	36.3
180	76.9	27.7	26.7	33.5	41.9
210	77.4	30.6	27.8	34.9	45.1
240	78.3	31.3	29.4	35.7	39.1

$t = 60$, $I = 50.10 \text{ W/m}^2$, $w(\text{引发剂}) = 3\%$ 。

BPO 及 AIBN 作为常用的热聚合反应引发剂, 有文献报道也可用来引发光接枝聚合反应^[11, 12]。然而表 1, 2 的实验结果表明, BPO 及 AIBN 只能引发 VAC 的均聚反应, 并且其转化率也较低 (< 25 %), 说明 BPO 及 AIBN 不适用于较低温度下 VAC 的光接枝聚合反应。

由表 1, 2 中数据说明, BP、651、184、ITX 以及 XAN 能有效地引发 VAC 在 LDPE 膜上的光接枝聚合反应。比较其转化率可以看出, 引发剂 651 及 184 能引发较多的 VAC 进行聚合反应(转化率 > 70 %), 与该两种引发剂的高引发活性有关。但这两个反应体系的接枝效率却比 VAC-BP 以及 VAC-ITX 体系小, 表明在 VAC-BP 和 VAC-ITX 反应体系中, 虽然只有较少的 VAC 参与了聚合反应, 但却生成了较多的接枝聚合物。由于 VAC-ITX 体系的接枝产物 LDPE 膜略显黄色, 因而在所选用的引发剂中, BP 最为合适。

实验还表明, AC、CYH 和 AQ 三种引发剂不能引发 VAC 在 LDPE 膜上的接枝聚合反应, 甚至也不能引发 VAC 的均聚反应。对于 AC 及 CYH 来说, 可能是由于引发剂的用量太少, 而其消光系数又很低, 因而很难起到引发剂的作用。如果提高其用量, 则有可能引发 VAC 的聚合反应。而引发剂 AQ 因在 VAC 中溶解度较低, 也难以引发聚合反应。

2.2 光接枝聚合反应过程中的交联反应

测定以 VAC 作为单体, 已完成接枝聚合反应的 LDPE 膜的交联度, 结果如表 3 所示。

表 3 LDPE-VAC 聚合反应体系膜的交联度
Table 3 Gel content of LDPE-VAC (%)

辐射时间 /s	引 发 剂					
	BP	651	184	XAN	ITX	AQ
90	18.8	0.3	0.6	8.1	3.1	1.1
120	29.3	0.6	0.9	10.2	7.0	2.3
150	41.4	1.2	1.3	13.1	18.4	3.5
180	56.1	1.9	4.8	17.2	21.0	4.4
210	57.6	4.3	5.6	18.3	26.9	6.0
240	57.8	6.7	9.8	19.8	32.3	7.1

$t = 60$, $I = 50.10 \text{ W/m}^2$, $w(\text{引发剂}) = 3\%$ 。

由表 3 可见, 不能引发 VAC 进行光接枝聚合反应的引发剂 AC 及 CYH, 也不能引发 LDPE 膜的

交联反应(其交联度为0);AQ虽不能引发VAC的接枝聚合反应,却可引起LDPE膜的轻度交联(交联度小于8%);只能引发VAC进行均聚反应的BPO及AIBN,膜的交联反应也未发生。

ITX及XAN均可引发光接枝聚合及交联反应,且LDPE膜的交联度也相大(可达到或超过20%)。而651、184和BP引发LDPE膜的交联情况完全不同。虽然651及184的引发聚合活性较高,接枝反应过程中的交联反应却较难进行(<10%);当反应进行240s后,由BP引发LDPE膜的交联度可达到57.8%。表明这些现象均与光接枝及光交联反应的机理有关。

2.3 不加单体时膜的交联反应

为了与加单体VAC时LDPE膜的交联情况相比较,考察了不加VAC时,引发剂引发LDPE膜的交联情况。实验结果分别如表4、5所示。

表4 LDPE膜的交联度
Table 4 Gel content of LDPE (%)

w(引发剂) / %	引 发 剂			
	BPO	AIBN	AC	CYH
1	13.5	11.2	3.1	1.2
2	16.9	18.3	3.7	1.8
3	27.1	25.0	3.8	2.6
4	30.8	28.9	4.0	2.7
5	42.9	36.1	4.4	3.2
6	48.1	41.2	6.8	3.4

辐射时间 = 4 min, $t = 60$, $I = 50.10 \text{ W/m}^2$ 。

表5 LDPE膜的交联度
Table 5 Gel content of LDPE (%)

w(引发剂) / %	引 发 剂					
	BP	651	184	XAN	ITX	AQ
0.1	23.4	19.0	17.6	10.3	23.2	8.7
0.2	30.9	29.6	27.9	16.3	25.6	12.9
0.3	39.7	38.7	29.1	27.2	36.5	18.5
0.4	45.5	40.5	34.3	33.5	37.5	21.2
0.5	48.1	49.5	39.7	35.9	39.9	22.1
0.6	58.5	52.0	49.9	36.8	43.0	28.4

辐射时间 = 4 min, $t = 60$, $I = 50.10 \text{ W/m}^2$ 。

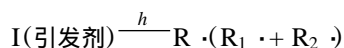
在研究光接枝聚合反应时,引发剂的用量较少(引发剂量与膜量之比为0.2%)。由表4可见,在

增加了引发剂用量后,AC、CYH、BPO及AIBN均能引发LDPE膜的光交联反应,尤其以BPO最为明显。当BPO用量与LDPE膜质量之比为6%时,UV照射4min后,可使LDPE膜有近50%交联。

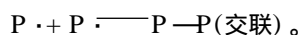
由表5可见,AQ也能引发膜的交联反应,当其用量与膜质量之比为0.6%时,近30%的膜发生交联。根据LDPE膜的交联程度,可将引发剂651、184、ITX、XAN、BP分为两类:1)不加VAC时,膜的交联程度比有VAC时要低,如BP、ITX及XAN。以BP为例,当有VAC时,交联度为57.8%,没有VAC时,交联度只有30.9%。2)不加VAC时,膜的交联度反而增加,如651和184。以651为例,当有VAC存在时,PE膜的交联度不超过7%,没有VAC时的交联度为29.6%。

2.4 接枝及交联反应机理

采用651型引发剂,当体系受到UV照射时,均裂产生初级自由基。在没有单体存在时的交联反应如下所示:

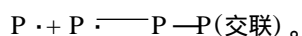
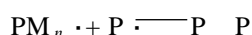
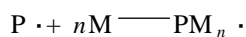
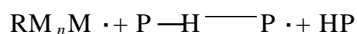


$R \cdot + P-H(\text{PE大分子}) \longrightarrow RH + P \cdot (\text{PE大分子自由基})$



若有单体存在,自由基在引发单体聚合的同时,各级自由基也会向PE大分子发生链转移反应,并产生PE大分子自由基。自由基间相互终止,最终生成均聚物、接枝聚合物及产生交联,反应式分别如下:

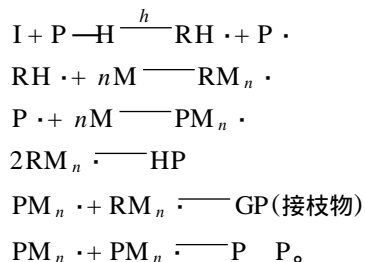
$R \cdot + M(\text{单体}) \longrightarrow RM \cdot \xrightarrow{nM} RM_nM \cdot (\text{单体大分子自由基})$



但由于651分解速度较快,产生的大量自由基引发单体聚合,并以生成均聚物为主,因而体系的接枝效率及膜的交联程度均较低。

当使用BP类夺氢型引发剂时,这些引发剂在受到UV辐射后,从基态跃迁至激发态,并从基体PE大分子上夺取氢原子,同时产生PE大分子自由基。当它们之间相互终止时,将使PE产生交联。

若单体存在,在自由基引发单体聚合的同时,也能造成 PE 的交联,反应式如下:



3 结 论

醋酸乙烯酯在 LDPE 膜上进行光接枝聚合反应的同时,PE 膜的交联反应不可避免;单体的转化率、接枝效率以及 LDPE 膜的交联度均与所用引发剂的种类有关;在所选用的引发剂中,无论是引发单体的接枝反应,还是引发 LDPE 膜的交联反应,BP 的活性均最高。

参 考 文 献

- [1] 喻发全,黄世英,张宝真,等. 紫外光引发淀粉接枝丙烯酸腈的研究(1). 高分子材料科学与工程,1998,14(1): 31~33
- [2] 尹梅贞,杨万泰. LDPE/BP 光还原反应动力学研究. 北京化工大学学报,1999,26(1): 31~33
- [3] 孙玉凤,宋婷,杨万泰. LDPE/NVP 体系表面光接枝

聚合反应研究. 北京化工大学学报,1999,26(2): 17~20

- [4] 王德松,罗青枝,刘同璇,等. 紫外光辐射聚乙烯膜接枝丙烯酸的研究. 高分子材料,1997,4(4): 13~14
- [5] 高志民,杨永源,冯树京,等. 聚丙烯表面光接枝及染色. 感光科学与光化学,1984(4): 54~58
- [6] 何明波,胡兴洲. 预氧化聚烯烃膜的表面光接枝聚合. 高分子学报,1989(3): 275~279
- [7] 韦亚兵,冯振国,吴昭玉. 聚丙烯薄膜表面的光化学接枝改性. 江苏化工,1994,22: 26~28
- [8] Oster G, Shibata O. Graft copolymer of polyacrylamide and natural rubber produced by means of UV light. J Polym Sci, 1957, 26:233~234
- [9] Yan Q, Xu W Y, Ranby B. Photoinitiated crosslinking of low density polyethylene: 1 reactions and kinetics. Polym Eng and Sci, 1991, 31: 1561~1566
- [10] Chen Y L, Ranby B. Photocrosslinking of polyethylene: 1 Photoinitiators, crosslinking agents and reaction kinetics. J Polym Sci, 1989, A27: 4051~4075
- [11] Ogiwara Y, Kanda M, Takumi M, et al. Photosensitized grafting on polyolefin films in vapor and liquid phases. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1981, 19: 457~452
- [12] Ogiwara Y, Torikoshi K, Kubota H. Vapor phase photografting of acrylic acid on polymer films: effects of solvent mixed with monomer. J polym Sci: Polym Lett Ed, 1982, 20: 17~21

Photo-grafting and cross-linking reaction of LDPE-VAC polymerization system() Effects of initiators

DENG Jian-ping YANG Wan-tai

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

Abstract : Various initiators, including BP, Irgacure 651 and 184, ITX, XAN, AQ, BPO, AIBN, acetone and cyclohexanone, were used to initiate photo-grafting vinyl acetate (VAC) onto LDPE film, which was applied as the substrate. Percent conversion (Cp), grafting efficiency (Ge) and gel content (Gel) of the polymerization systems were determined by gravimetric method. The results show that cross-linking reaction of LDPE film is inevitable during the grafting polymerization, and independent of the type of initiators. Among the initiators, BP is the most effective one for both grafting polymerization (Ge = 78.3%) and cross-linking reaction (Gel = 57.8%). Though grafting polymerization of VAC hardly takes place when BPO, AIBN, acetone and cyclohexanone are used, all of the 10 initiators examined induce successfully the cross-linking reaction of LDPE film in the absence of VAC.

Key words : LDPE film; vinyl acetate; photo-grafting; cross-linking