

丙烯酸在 PET 膜表面的紫外光共辐射接枝

郭 锴 李 军 伊 敏

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 讨论了水性体系中,经紫外光(UV)辐射引发在 PET 膜表面的丙烯酸接枝聚合反应的实验影响因素,考察了光敏剂、单体浓度以及接枝反应温度对接枝率的影响,以及不同接枝率下接枝膜对水接触角的变化。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 丙烯酸, UV 辐射接枝

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。但同时 PET 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,对其进行适当的表面改性具有重要的意义。Uchida 等^[1~3]曾使用不除氧而含有微量 NaIO₄ 的光接枝体系在 PET 膜上接枝水溶性单体与离子型单体作过一系列研究,但所得到的 PET 膜的接枝率较低,大多在几十 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 左右。另外,还有人利用 γ 射线共辐射技术将丙烯酸(AAc)接枝到涤纶织物上^[4],但其使用的剂量率与剂量都很大。对于在 PET 膜上接枝 AAc,目前文献中报道的还很少。本文采用 UV 共辐射引发接枝聚合技术,成功地将 AAc 单体接枝到 PET 膜表面,得到了接枝率较高的接枝膜,并考察了实验条件的改变对接枝率的影响以及接枝膜的亲水性改善。

1 实 验

1.1 材料与试剂

PET 膜,厚 50 μm ,裁成 $1\times 7\text{cm}^2$ 的长条,在丙酮中回流 24h 后置于真空干燥器中真空干燥至恒重,放入保干器中保存。选用安息香双甲醚(化学纯,江苏省金坛市第二化工厂)、2-羟乙基安息香乙醚(化学纯,江苏省金坛市第二化工厂)和二苯甲酮(化学纯,上海试剂一厂)三种光敏剂,分别将它们配成重量百分比为 0.3%的丙酮溶液。AAc 单体(分析纯,天津市化学试剂六厂分厂),在使用前经减压蒸馏提纯除去阻聚剂后,低温保存备用。

1.2 光化学反应仪

参照日本 Riko Rotary Photochemical Reactor (RH400-10W)设计,由北京大学技术物理系金属加工厂加工制造的。其示意的俯视图及侧视图如图 1a, 1b。

该仪器是由中压汞灯发出紫外光。在汞灯四周(距中心 12cm)有 6 个试管支架,辐射过程中支架上的试管可以围绕着中心的汞灯匀速转动,同时试管也在自转。这样就可以充分保证 UV 对样品辐射的均匀性。另外,整个装置可以与超级恒温槽连接,用于恒温反应。该仪器在国外研究人员进行光化学反应研究中已普遍使用,但在国内尚无成品生产。

核工业科学基金项目(Y7197FY006)资助课题

收稿日期:初稿 1998-11-18; 修回 1998-12-25

1.3 UV 引发接枝聚合

将裁好的 PET 膜放在光敏剂的丙酮溶液中浸泡 10min, 然后取出置于暗室, 在空气中自然干燥, 使丙酮挥发, 这样 PET 膜表面就会覆盖上一层光敏剂, 但这层光敏剂的量很小, 用分析天平无法称量出来。

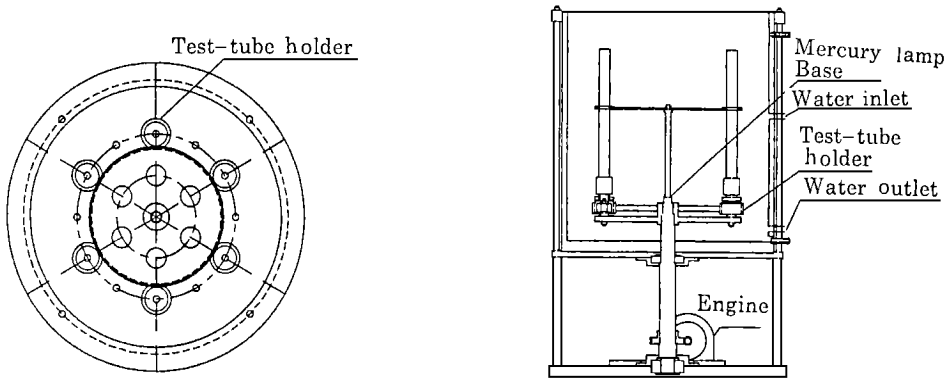


Fig. 1a The top view of the photochemical reactor

Fig. 1b The lateral view of the photochemical reactor

把处理好的 PET 膜与 AAc 单体溶液一起置于石英玻璃试管中, 通入高纯 N_2 15min, 然后用橡胶塞塞住试管口, 再用封口膜加封。最后放入 UV 辐射装置进行辐射接枝聚合。辐射后的 PET 膜在索氏提取器中以水为溶剂提取 48h, 以除去均聚物, 然后再将 PET 膜放入真空干燥箱中干燥 24h。

1.4 接枝率 G 的测定

$$G = \frac{w' - w''}{w''} \times 100\%$$

式中, w' : 接枝后的 PET 膜重量, w'' : 接枝前的 PET 膜重量。

1.5 接触角的测定

接触角测量仪(JJC-1, 长春市第五光学仪器厂), 测量未接枝膜与接枝膜对水的接触角。

2 结 果 与 讨 论

2.1 光敏剂对接枝率的影响

实验中采用三种不同的光敏剂, 利用浸泡-干燥法将微量的光敏剂覆盖在 PET 膜表面, 然后进行 UV 辐射接枝(见图 2)。接枝率随辐射时间的增加而增大。用这种方法覆盖有三种不同光敏剂的 PET 膜在同样时间 UV 辐射下的接枝率明显要高于没有光敏剂涂层的 PET 膜的接枝率。三种光敏剂对 PET 膜的敏化效果大体相同, 与光敏剂类型及其引发机理关系不大, 但安息香双甲醚要稍好于二苯甲酮和 2-羟乙基安息香乙醚, 所以在以下的实验中, 一律采用安息香双甲醚为光敏剂。

2.2 反应气氛对接枝率的影响

图 3 所示为通入高纯 N_2 15min 除去空气密封与不除气直接密封两种条件下 PET 膜的 UV 辐射接枝结果。可以看出在通常条件下体系有一诱导期, 而 O_2 耗尽后的接枝聚合曲线与

条件 A 下的接枝聚合曲线大致平行。

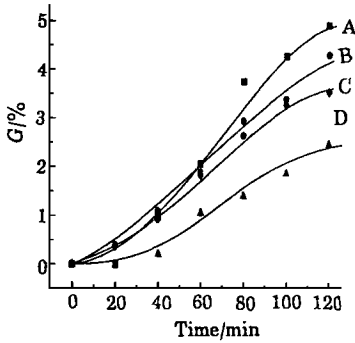


Fig. 2 Effect of photo sensitizer on grafting yield-time relation

AAc: 5wt% A: benzoin dimethyl ether;
B: 2-hydroxyethyl bezoin C: ethyl ether
benzophenone; D: no photo sensitizer

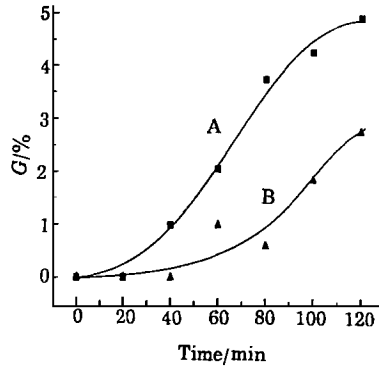


Fig. 3 Effect of reaction atmosphere on grafting yield-time relation AAc: 5wt% A: degassing with nitrogen; B: without degassing

2.3 单体浓度对接枝率的影响

如图 4 所示, 随反应溶液中 AAc 单体浓度的增加, AAc 在 PET 膜上的接枝率也迅速增大。接枝率-时间曲线有一个明显的诱导期。这种效应在本文中的大部分接枝率曲线中都有所反映。当反应溶液中的 AAc 达到 8% 重量时, 均聚现象已较为严重, 故在以后实验中单体浓度都选取 5%。

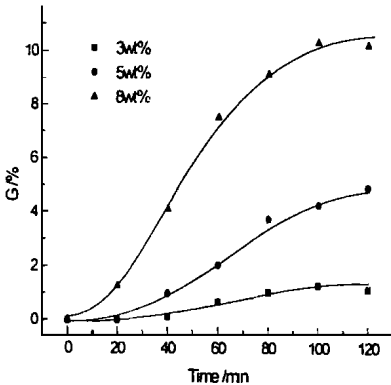


Fig. 4 Effect of monomer concentration on grafting yield-time relation.

Photo sensitizer: Benzoin dimethyl ether

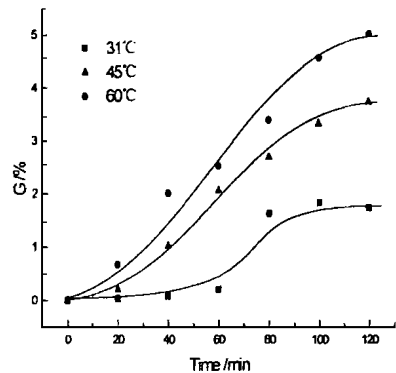


Fig. 5 Effect of reaction temperature on grafting yield-time relation.

Photo sensitizer: benzoin dimethyl ether AAc: 5wt%

2.4 反应温度对接枝率的影响

体系反应温度对接枝率的影响见图 5。随着反应温度的升高, 接枝率明显增加。另外, 实验数据表明, 不进行恒温而直接置于空气环境条件下的接枝率曲线与 60°C 下的接枝率曲线相似, 这可能是由于 UV 辐射产生的热效应引起的。

2.5 不同接枝率的 PET 膜对水的接触角变化

由图 6 可以看出,接枝了 AAc 的 PET 膜对水的接触角明显下降,即亲水性得到改善。当接枝率仅为 1 时就有较大下降。但接枝率再提高,接触角不再发生变化。这可能是由于膜表面的接枝位点已经饱和,且接枝链呈卷曲态,当接枝率再增大时,只是原来接枝链的增长,而没有产生新的接枝链,因此接触角也不再下降。

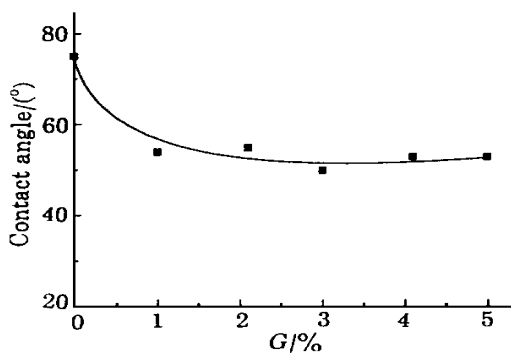


Fig.6 Contact angles of PEL films with different grafting yield

3 小 结

利用覆盖在 PET 膜表面的光敏剂可以使其在 UV 辐射下很容易地与 AAc 发生接枝聚合;接枝率随辐射时间、单体浓度及反应温度的增加而增大;接枝膜的亲水性较接枝前的 PET 膜有了明显的改善。

参 考 文 献

- 1 Uchida E, Uyama Y, Ikada Y. J Appl Polym Sci, 1990, **41**:677~687
- 2 Uchida E, Uyama Y, Ikada Y. Langmuir, 1993, **9**:1121~1124
- 3 Uchida E, Uyama Y, Ikada Y. Langmuir, 1994, **10**:481~485
- 4 杭同吉. 染整技术, 1995, **3**:24~26

PHOTOGRAFTING OF ACRYLIC ACID ONTO POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILM

GUO Kai LI Jun YI Min

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT Photografting of acrylic acid (AAc) on poly(ethylene terephthalate) (PET) film surface was carried out in aqueous solution. The effects of photo sensitizer, monomer concentration and reaction temperature on the grafting yield were investigated. The grafted film exhibited high wettability.

KEYWORDS Poly(ethylene terephthalate) (PET) film, Acrylic acid, Photografting