

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基对低温等离子辐射 聚氨酯膜表面过氧自由基的研究

孙元^{1,2} 梁红静¹ 邓新华^{1,2} 徐志成¹ 边栋材^{1,2} 周晓峰¹ 张涛¹

¹ (天津工业大学材料科学与化学工程学院 天津 300160)

² (天津工业大学国家教育部膜材料与膜过程重点实验室 天津 300160)

摘要 采用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical, TEMPO)法,测定了经氧气低温等离子体处理后聚氨酯膜表面过氧自由基的浓度,探讨了等离子轰击时间、等离子放电功率、在空气中放置时间等因素对等离子体处理后自由基浓度的影响。在经测定获得的自由基浓度较高的条件下,引发聚氨酯与丙烯酸的接枝聚合,验证了TEMPO法的可行性,讨论了聚合时间对接枝率的影响。丙烯酸在聚氨酯膜表面的接枝共聚由扫描电子显微镜得到确认。在等离子放电功率为600W,放电时间为180s时所测定的自由基浓度最高,相应的接枝率较高。实验结果表明,TEMPO法是一种有效的测定自由基浓度的方法。

关键词 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基,低温等离子体,接枝聚合,聚氨酯,丙烯酸,自由基

中图分类号 TL99, O644.2, O631, TQ316.2

等离子体接枝聚合是利用等离子体中各种高能粒子轰击材料表面,产生活性自由基引发特定单体接枝聚合的一种新的聚合方法。迄今,用常压低温等离子体对聚合物进行表面改性,已取得很大的进展^[1],利用低温等离子体作为聚合物改性手段的研究国内外也有不少报道^[2,3]。目前,关于等离子接枝聚合的研究已有很多^[4-7],但对等离子体辐射后聚合物表面活性自由基的密度及其分布规律的研究还较少。Rong等^[8]用1,1-二苯基-2-苦基肼基自由基(1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl radical, DPPH)法测定了经等离子处理后的铝金属表面自由基的浓度,指出DPPH法可用来评估材料表面的活性,但不适合定量测定自由基浓度;牛家嵘等^[9]利用微波低温空气等离子体引发聚乙烯薄膜接枝丙烯酸,用碘化钠法测定了经等离子处理后聚乙烯薄膜表面过氧自由基的浓度对接枝率的影响规律。由于DPPH的价格昂贵,国内现无生产厂家,且该方法不适合测定水溶液体系;碘化钠法中 Fe^{2+} 不可避免会被继续氧化,造成实验数据的误差;电子自旋共振谱(Electron spin resonance, ESR)虽然可用来测定自由基的浓度,但是ESR测试设备价格昂贵,不能应用于大量实验数据的测定,本工作尝试用一种新的方法——2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基

(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical, TEMPO)法测定经氧气低温等离子体处理后聚氨酯薄膜表面的自由基浓度,然后选取最佳接枝条件进行丙烯酸的接枝,以验证TEMPO法的可行性。

1 实验材料和方法

1.1 材料

1.1.1 聚氨酯(Polyurethane, PU)薄膜 台湾鼎基公司,经无水乙醇和蒸馏水振荡清洗多次,烘干后使用。

1.1.2 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical, TEMPO) 三峡化学厂(工业品),经重结晶提纯,低温真空干燥;丙烯酸(Acrylic acid, AA):天津化学试剂有限公司(化学纯),减压蒸馏后使用。

1.2 实验方法

1.2.1 薄膜的等离子处理 采用南京第十四研究所工艺部提供的低温等离子处理机,将PU薄膜置于等离子体处理机的电极中央,抽真空至0.025kPa,气压保持稳定后,开启等离子,调节电流使电极放电产生等离子气氛,在一定功率下,处理一定的时间。

第一作者:孙元,女,1954年8月出生,1982年毕业于天津大学高分子化工专业,副教授,主要从事功能高分子材料的研究
通讯联系人:邓新华

收稿日期:初稿 2006-11-14,修回 2007-02-26

1.2.2 自由基浓度的测定 蒸馏水鼓入高纯氮气 30min 脱氧后, 配制浓度为 $8.3494 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 TEMPO 水溶液, 再次鼓入氮气 30min 脱氧后, 将等离子处理过的 PU 薄膜浸入 TEMPO 水溶液, 不断振荡, 溶液界面保持氮气气氛, 反应一定时间后, 用北京瑞利分析仪器公司提供的 VIS-7220 型可见光分光光度计测定溶液在 426nm 波长下的吸光度, 作 3 个样品平行实验取平均值, 平行实验数据之间的相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD) 小于 3%, 通过标准曲线方程

$$A = 0.00118 + 0.00366C \quad (R = 0.99863)$$

计算出单位面积 PU 膜表面的自由基浓度。对比实验表明未经等离子处理的 PU 薄膜同样条件浸泡后, 溶液吸光度与原 TEMPO 溶液吸光度相同, TEMPO 水溶液中自由基的稳定性实验在后面图 6a 给出, 上述结果证明实测试过程无副反应发生。

1.2.3 接枝实验 将等离子处理后的 PU 膜, 浸入事先鼓入氮气 30min 的一定浓度的丙烯酸溶液中, 溶液界面保持氮气气氛, 于一定温度下反应一定时间后取出, 在蒸馏水中用超声波清洗器振荡清洗 2h, 再用蒸馏水浸泡 6h, 最后用蒸馏水反复冲洗多次, 清除均聚物后, 在真空干燥箱中干燥致恒重。接枝率用称重法测得, 即: 接枝率

$$G(\%) = [(M_g - M_0) / M_0] \times 100\%$$

M_0 、 M_g 分别为接枝前后 PU 薄膜的质量。采用 Quanta 200 环境型扫描电子显微镜观测 PU 膜表面形貌, 电子束能量 20kV, 放大倍数为 2400 倍。

2 结果和讨论

2.1 自由基浓度与等离子处理时间的关系

图 1 为 TEMPO 溶液标准曲线, 图 2 为经氧气等离子处理后, 等离子处理时间对 PU 膜自由基浓度的影响。从图 2 可以看出, 自由基浓度随着处理

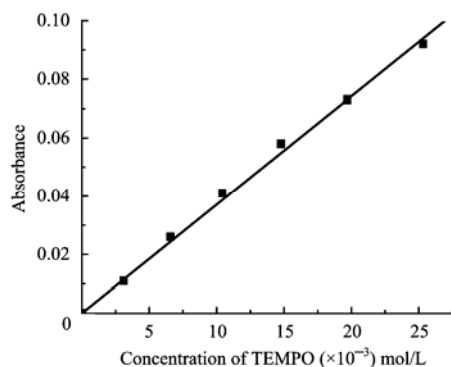


Fig.1 The standard curve of TEMPO solution

时间的延长呈曲线变化, 在处理了一定的时间后, 达到最大值。这是由于放电初期可使聚合物表面分子上的弱键断裂, 形成过氧自由基, 而随着放电时间的延长, 表面过氧自由基又会被等离子体分解生成高分子自由基, 高分子自由基之间发生重合反应, 生成分子量更高的高分子材料, 该材料又进一步被等离子体作用生成过氧自由基, 且该自由基应该比先前生成的分子量较小的过氧自由基更稳定, 导致后一个过程中生成的过氧自由基浓度比前一个周期要高。显然自由基的生成和偶合随轰击时间的延长交替进行, 所以自由基的浓度并不是随时间呈线性递增。从图 2 可以看出, 放电功率为 600W 处理时间为 180s 条件下, 薄膜表面自由基浓度最高, 但是长时间等离子体处理会对薄膜表面产生过度刻蚀作用, 使薄膜升温软化, 因此处理时间不宜过长。

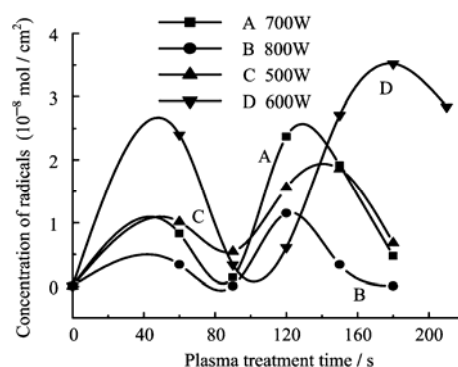


Fig.2 Effect of plasma treatment time on the concentration of radicals

2.2 自由基浓度与等离子处理功率的关系

图 3 为经氧气等离子处理后, 等离子处理功率对自由基浓度的影响, 可以看出自由基浓度随着等离子处理功率的增加呈现出曲线变化, 在一定功率处达到最大值, 而后自由基浓度开始下降。因为当放电功率较低时, 不足以提供辉光放电, 随放电功

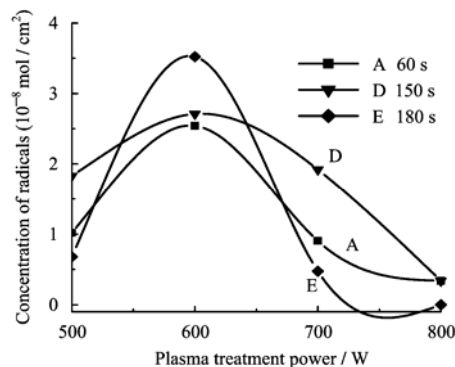


Fig.3 Effect of plasma treatment power on the concentration of radicals

率的提高表面自由基浓度的增加较为明显,到一定程度后达饱和状,过大的放电功率对自由基的形成不再有明显的贡献,反而会使其有所下降。在放电功率较小的情况下,随着放电功率的增加,腔体内电子浓度增加,薄膜表面受到的作用增强,自由基浓度增加,当放电功率增加到一定程度时,在较高功率等离子体作用下,会使高分子薄膜表面的温度升高,使形成的过氧自由基会发生分解生成高分子自由基,该自由基不会与 TEMPO (典型的过氧自由基陷落剂) 发生反应,所以标定的过氧自由基浓度降低。事实上在氧等离子轰击下,高分子表面生成过氧自由基以及该自由基在等离子作用下的分解是同时存在的,本实验中测得的是一个平衡过程,过高的等离子功率造成过氧自由基的分解高于其生成,最终使表面自由基的浓度有所下降。

2.3 自由基浓度与 PU 膜在空气中放置时间的关系

图 4 为经氧气等离子处理后的 PU 膜在空气中放置时间对自由基浓度的影响,可看出在氧气等离子处理后,随着在空气中放置时间的增加,自由基浓度呈单峰变化,在放置 20min 左右达到最大值后下降。这是由于 PU 膜等离子处理后置于空气中,膜表面一部分高分子自由基与氧气反应生成高分子过氧自由基,与原有生成的过氧自由基一起使自由基浓度增加,但随着时间的延长,过氧自由基会转变成其它自由基或以其他形式湮灭,使得自由基浓度在达到最大值后趋于减小。

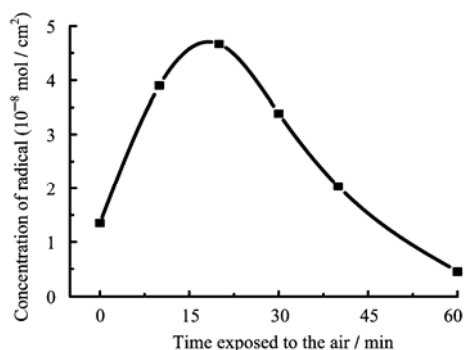


Fig.4 Effect of time exposed to the air on the concentration of radicals (600w; 180s)

2.4 自由基浓度与温度之间的关系

图 5 为经氧气等离子处理后,直接浸入 TEMPO 溶液,溶液温度对自由基浓度的影响。可以看出经氧气等离子处理后,自由基浓度随溶液温度的增加而增加,且在 45℃ 左右达到最大值,这是因为随温度升高,过氧自由基陷落剂 TEMPO 与形成的高分

子过氧自由基的反应的量增加。随后变化趋于平缓是由于随着温度继续升高,高分子过氧自由基发生分解所致,但未达到过氧自由基最佳分解温度(通常高于 70℃)之前,这一变化不大。

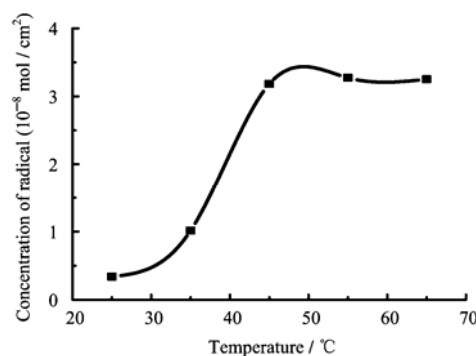


Fig.5 Effect of solution temperature on the concentration of radicals (500W; 180s)

2.5 过氧自由基浓度与 PU 膜在溶液中放置时间的关系

在该实验中,首先进行了 TEMPO 溶液空白试验,发现一定浓度 TEMPO 溶液的吸光度并不随放置时间的延长而变化(见图 6a)。在此前提下测定自由基浓度与 PU 膜在溶液中放置时间的关系,图 6b 为用氧气进行等离子处理后 PU 膜(600W; 180s)没有在空中放置,直接浸入 45℃ TEMPO 溶液中,放置不同时间后,测定时间对自由基浓度的影响。从图可以看出,自由基的浓度随着时间的延长而增加,在 2.5h 左右达到最大值,而后几乎不再发生变化,且此时自由基的浓度较在空气中放置时间不同时的最大值要小,这是由于溶液中的氧浓度低于空气中,膜表面生成的过氧自由基较少所致。

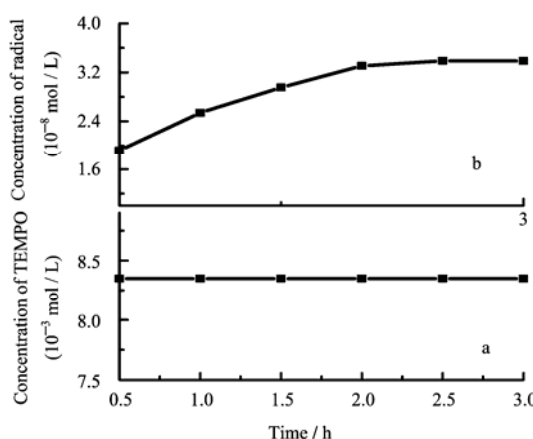


Fig.6 Effect of time PU film placed in solution on the concentration of radicals

2.6 接枝率与等离子处理时间的关系

在功率为 600W,不同放电时间对 PU 薄膜进行

氧气等离子处理,而后在空气中放置 20min 进行 AA 的接枝聚合,测得接枝率与等离子处理时间的关系如图 7 所示。从图 7 可以看出,接枝率首先随着等离子处理时间的增加在 180s 左右达到最大值,而后开始下降。这是由于等离子处理较短的时间即产生了过氧自由基,随着时间延长至 180s,自由基浓度不断增大,引发 AA 在 PU 膜表面接枝聚合。之后,随着等离子处理时间的延长,自由基浓度减少,使得接枝率下降。这与前面所阐述的在氧气等离子处理功率为 600W 时在 180s 过氧自由基浓度最大的结论基本吻合。

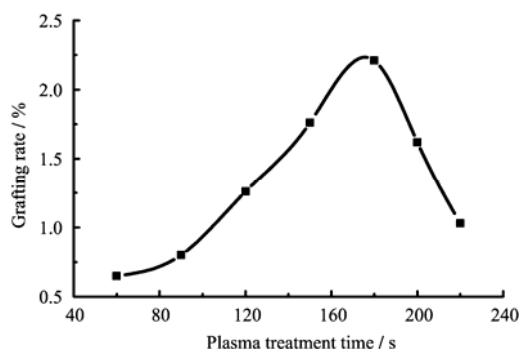


Fig.7 Effect of plasma treatment time on grafting rate (monomer concentration=25wt%; 70℃)

2.7 接枝率与接枝时间的关系

图 8 为用氧气进行等离子处理后 PU 膜,没有在空气中放置, 70℃ 条件下,在反应溶液中放置不同时间后,接枝时间对接枝率的影响。由图 8 可以看出随着接枝时间的增大,接枝率增大,在 3h 左右达到最大值,而后趋于平缓。该现象与图 6 的结果

非常吻合,进一步证实了膜表面的过氧自由基在一定温度下会发生分解,使单体能接枝到高分子自由基上。与图 4 相比过氧自由基在空气中分解速率明显大于水溶液,推测其在空气中分解是氧催化作用,在溶液中分解是热分解过程。图 8 与图 6 的对比还证明了,高分子过氧自由基与 AA 的反应速率小于与 TEMPO 的反应速率,所以比在 TEMPO 溶液中推迟约 0.5h 反应完全,并且需要较高的反应温度。

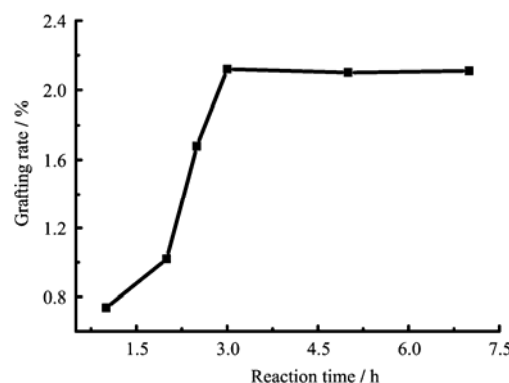


Fig.8 Effect of polymerization time on grafting rate (Monomer concentration=25%, Plasma power=600W, Plasma treatment time=180s)

2.8 接枝前后 PU 膜表面形貌分析

通过扫描电子显微镜对未经等离子处理的 PU 膜、经等离子处理未接枝的 PU 膜和接枝后的 PU 膜进行表面观察,将图片放大 2400 倍后,如图 9 所示。可以看出未经等离子处理的 PU 膜表面较光滑,等离子处理后的 PU 膜表面纹理更清晰,接枝后表面附有白色的小颗粒。这些白色的小颗粒即为接枝上的聚丙烯酸。

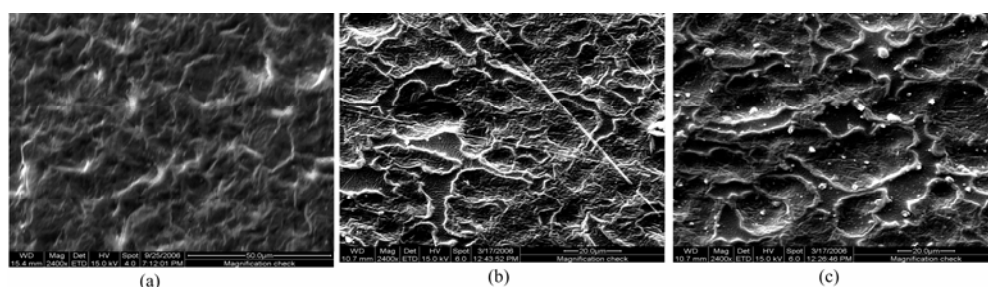


Fig.9 Scanning electron micrographs of polyurethane films (a) Polyurethane film without plasma treated; (b) Polyurethane film with plasma treated; (c) Polyurethane film with AA grafted

3 结论

用过氧自由基陷落剂测定高分子过氧自由基数量,评估经等离子处理后聚合物表面的活性是一种合理有效方法。本文通过 TEMPO 法测定经氧等离子处理的 PU 表面的过氧自由基浓度,并在最佳的等离子处理条件下对 PU 膜进行处理后与 AA 接枝,

来验证 TEMPO 法的可行性,试验获得了较为满意的结果。

参考文献

- 1 方志,王辉,邱毓昌. 印染, 2005, 31(19): 14-17

- FANG Zhi, WANG Hui, QIU Yuchang. Dyeing and Finishing, 2005, **31**(19): 14-17
- 2 张庆, 王善元, 杨国荣, 等. 合成纤维工业, 1997, **20**(4): 9-11
- ZHANG Qing, WANG Shanyuan, YANG Guorong, *et al.* China Synthetic Fiber Industry, 1997, **20**(4): 9-11
- 3 Inagaki N, Tasaka S, Narushima K, *et al.* J Appl Polym Sci, 2002, **85**(14): 2845-2852
- 4 施来顺, 曹晓新, 苗宝珠, 等. 山东工业大学学报, 2000, **30**(5): 411-418
- SHI Laishun, CAO Xiaoxin, MIAO Baozhu, *et al.* J Shandong Univ (Eng Sci), 2000, **30**(5): 411-418
- 5 MYUNG Sungwoon, YEOM Youngho, JANG Youngmi, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2005, **16**(8): 745-751
- 6 李淳, 王晓. 印染, 2004, **30**(14): 4-6
- LI Chun, WANG Xiao. Dyeing Finishing, 2004, **30**(14): 4-6
- 7 任忠海, 郭雅琳, 刘德钧, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, **22**(4): 205-208
- REN Zhonghai, GUO Yalin, LIU Dejun, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2004, **22**(4): 205-208
- 8 Rong Teng, Yasuda H K. Plasmas and Polymers, 2002, **7**(1): 57-69
- 9 牛家嵘, 顾振亚. 合成纤维, 2004, **33**(B10): 6-8
- NIU Jiarong, GU Zhenya. Synt Fiber in China, 2004, **33**(B10): 6-8

Study on the superoxide radicals of PU surface radiated by plasma with the 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical method

SUN Yuan^{1,2} LIANG Hongjing¹ DENG Xinhua^{1,2} XU Zhicheng¹
BIAN Dongcai^{1,2} ZHOU Xiaofeng¹ ZHANG Tao¹

¹ (School of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

² (State Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

ABSTRACT In this study, the quantity of the superoxide radicals created by O₂ plasma activation was confirmed by a new method-the 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical (TEMPO) method and the effects of various conditions on radicals concentration were investigated. Under the conditions at which the radicals have optimal concentration, polyurethane (PU) film was treated by plasma to graft with Acrylic acid (AA) in order to testify the feasibility and dependability of the TEMPO method. In addition, the influences of react conditions on grafting rate were discuss, the acrylic acid grafted on the surfaces was characterized by Scanning electron microscopy (SEM). At 600W, 180s the concentration of the radicals high, the grafting rate is high correspondingly. The results suggest that the TEMPO method is an effective method to determine the concentration of superoxide radicals.

KEYWORDS 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy radical, Plasma, Graft copolymer, Polyurethanes, Acrylic acid, Radicals

CLC TL99, O644.2, O631, TQ316.2