

EVA-丙烯酸辐射接枝共聚物 的特征及其亲水性能

车吉泰 阎美兰 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

陈传正 孙 鹰

(吉林化工研究院)

摘要 本文用红外光谱、电子显微镜、X-光电子能谱研究了 EVA-丙烯酸共辐射接枝共聚物的结构,并研究了它的亲水性能。结果表明,EVA接枝丙烯酸以后其表面结构有明显改变,而且随着接枝率的增加其亲水性也增加。

关键词 共辐射接枝共聚,EVA-丙烯酸接枝共聚物,电子显微镜,X光电子能谱,亲水性。

引 言

近年来,对聚乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(简称 EVA)的改性越来越引起人们的注意,特别是 EVA 与其它高聚物共混多相体系的研究工作已有不少报道^[1~2]。然而,EVA 辐射接枝丙烯酸及其接枝共聚物表征方面的研究工作尚未见有报道。

本文采用共辐照接枝工艺合成 EVA-丙烯酸接枝共聚物,用红外光谱、电子显微镜、X-光电子能谱等方法研究了接枝共聚物的表面结构,并研究了它的亲水性能。

实 验 部 分

1. 原料及试剂

EVA 是从日本进口,醋酸乙烯含量为 18%,熔融指数为 1.2。接枝单体为丙烯酸,由北京化工厂生产,化学纯,经简单蒸馏后使用。溶剂为无水乙醇,由沈阳无机化工厂生产,分析纯,直接使用。

2. 接枝共聚物的制备

采用共辐照法在 $60000 \times 3.7 \times 10^{10} \text{Bq}$ (6000 Ci) 的 ^{60}Co 源(硫酸亚铁法测定辐照剂量)中进行接枝共聚。准确称量 EVA 试片(厚度为 1 mm)于玻璃管内,用量筒量入一定量的接枝单体混合液(丙烯酸、无水乙醇、水、硫酸铜以及四氯化碳混合液)。在辐照场内于室温照射($2 \sim 6 \times 10^2 \text{Gy}$),进行接枝共聚反应。反应完毕后取出接枝共聚物,用 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 温水浸泡 6 小时洗去均聚物(重复 3 ~ 4 次),在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 下真空干燥至恒重。由接枝前后的重量差计算接枝率。

3. 测试

用红外光谱仪测定接枝共聚物的官能团,用 JXA-840 型电子显微镜、岛津 ESCA-650 B 型 X-光电子能谱仪分析接枝共聚物的表面结构,用 Erma G-1 型接触角测定仪测定接触角,于 25°C 水中浸泡 24 小时后测定吸水率。

结果与讨论

1. 接枝共聚物的结构

(1) 红外光谱图 图 1-1、2、3 分别为 EVA、聚丙烯酸及 EVA-丙烯酸接枝共聚物的红外光谱图。图 1—3 在 $1745\text{ cm}^{-1}\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的聚醋酸乙烯和聚丙烯酸的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, $1245\text{ cm}^{-1}\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ 处有聚醋酸乙烯和聚丙烯酸的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 的特征谱带, 1470 cm^{-1} 处和 725 cm^{-1} 处分别有聚乙烯的 CH_2 最强谱带和特征谱带, 1375 cm^{-1} 处有聚醋酸乙烯的 CH_3 特征谱带。说明图 1—3 是图 1—1 和图 1—2 的加合, 也证实了在 EVA 表面接枝上了丙烯酸。

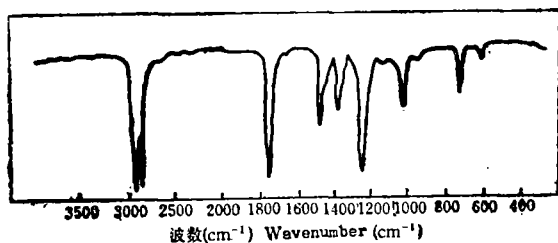


图 1-1 EVA 的红外光谱图。

Fig. 1-1 Infrared spectrum of EVA

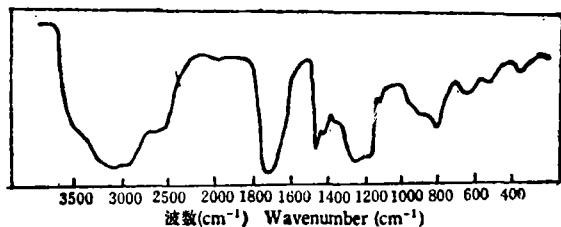


图 1-2 聚丙烯酸的红外光谱图

Fig. 1-2 Infrared spectrum of Polyacrylic acid

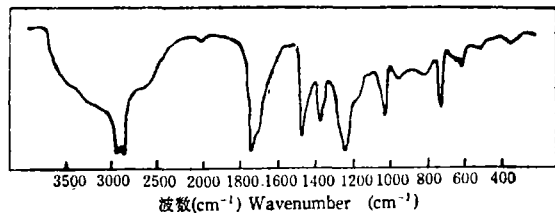


图 1-3 EVA-丙烯酸接枝共聚物的红外光谱图

Fig. 1-3 Infrared spectrum of EVA-g-AA graft copolymer



图 2-1 EVA 表面结构
接枝率 0%; $\times 1000$

Fig. 2-1 Graft rate 0%
 $\times 1000$



图 2-2 EVA-g-AA 表面结构
接枝率: 8.6%

Fig. 2-2 Graft rate: 8.6%



图 2-3 EVA-g-AA 表面结构
接枝率: 16.5%

Fig. 2-3 Graft rate: 16.5%

(2) 表面结构 用电子显微镜研究了 EVA-丙烯酸接枝共聚物的表面结构, 结果示于图 2—1、图 2—2 及图 2—3。从这些扫描电子显微镜照片上可以看到, 未接枝丙烯酸的 EVA 表面比较杂乱(图 2—1), 然而, 在 EVA 表面接枝丙烯酸之后随着接枝率的增大, 其表面趋于规正结构(图 2—2、图 2—3)。说明 EVA 表面接枝丙烯酸之后其表面结构发生了变化。

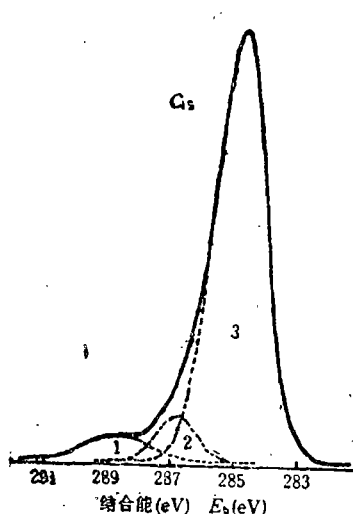


图 3-1 EVA 的 ESCA 谱

Fig. 3-1 ESCA Spectra of EVA

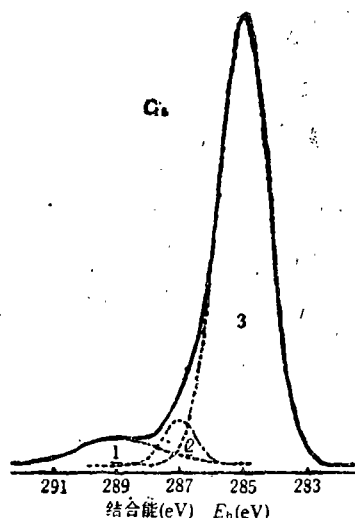


图 3-2 EVA-g-AA 的 ESCA 谱 接枝率: 8.6%

Fig. 3-2 ESCA Spectra of EVA-g-AA, Graft: 8.6%

我们还用 X-光电子能谱研究了接枝共聚物的表面结构, 结果示于表 1 及图 3。由图可见未接枝样品的 C_{1s} 谱中有 3 个峰, 峰位分别为 288.6 eV、286.8 eV、285.0 eV。它表明有三类碳原

子基团。然而接枝样品看起来也有 3 个峰, 但实际上是 4 个峰, 峰位分别为 288.5 eV ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OR}$)、

288.6 eV ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$)、286.8 eV、285.0 eV。由于 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OR}$ 峰位和 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ 峰位基本一致, 所以重叠在一起而在图中显示出 3 个峰, 并且 1 号峰与 2 号峰的比值也不一样, 前者为 0.95, 后者为 2.0。从表 1 结果还看到, 样品的 1 号峰面积百分数和 O/C, 随接枝率的增加而增加, 即接枝物中的 $-\text{COOH}$ 基团数目的增加。说明在 EVA 表面上接上了丙烯酸。

表 1 不同接枝率的 XPS 结果

Table 1. The XPS data of different graft rate

No.	C_{1s} 3 个峰面积的百分含量 Percent content of the three peak area of C_{1s}			O/C	接枝率(%) Graft rate(%)
	1	2	3		
E-0	6.51	6.84	86.64	0.167	0
E-13	7.99	5.66	86.38	0.162	8.6
E-09	8.36	5.06	86.56	0.173	11.5
E-11	10.27	5.01	84.71	0.244	16.8

2. 接枝共聚物的亲水性能

为了考察 EVA-丙烯酸接枝共聚物的亲水性, 将接枝共聚物试片(厚度为 1 mm), 于 25℃ 浸泡 24 小时后由重量增加求出吸水率, 又在 25℃ 下测定了水的接触角, 结果列于表 2。从表 2 结果表明, 接枝共聚物的吸水性随着接枝率的增大而增加, 水的接触角随着接枝率的增大而变小。说明 EVA 接枝丙烯酸之后由于引进了一 $-\text{COOH}$ 亲水基团, 其亲水性得到改善。

表2 EVA-g-AA 的亲水性
Table 2. The hydrophilicity of EVA-g-AA

No	接枝率(%) Graft rate(%)	吸水率(%) water absorbtion(%)	接触角(度) Contact angle(°)
E-0	0	0.08	95
E-13	8.6	6.10	90
E-09	11.5	6.50	88
E-08	15.0	—	85
E-07	15.6	8.20	—
E-11	16.8	9.30	83

致谢: 红外光谱、电子显微镜、接触角由本所红外组、电镜组、卢丽珍同志分析, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 木村规, *Plastics Age*, 16(7), 137(1970).
[2] 张月芳, 葛学武, 孙家珍, *辐射研究与辐射工艺学报*, 3(1), 40(1985).

(1986年4月28日收到)

THE CHARACTERIZATION OF RADIATION GRAFT CO-POLYMER EVA-ACRYLIC ACID AND ITS HYDROPHILICITY

Che Jitai Yan Meilan Sun Jiazhen

(Chang Chun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica)

Chen Chuanzheng Sun Ying

(Jilin Research Institute of Chemical Engineering)

ABSTRACT In this paper, the structure of the radiation graft copolymer of EVA-acrylic acid has been studied by infrared spectroscopy, electronic microscope and X-photo-electron spectroscopy, and the hydrophilicity of the copolymer has also been studied. The experiment results show that the surface structure of EVA varies apparently after acrylic acid is grafted on it, and that the hydrophilicity of EVA increases with the increase of graft rate.

KEY WORDS ^{60}Co -radiation graft copolymerization; The graft copolymer of EVA-acrylic acid; Electronic microscope; XPS; Hydrophilicity.