

丙烯酰胺与等离子体预处理的聚四氟乙烯膜的接枝共聚合*

马於光 杨梅林 谭纪文 林德厚 沈家骏

(吉林大学化学系, 长春)

摘要 本工作通过等离子体预处理的方法, 实现了丙烯酰胺(AM)与聚四氟乙烯(PTFE)的接枝共聚合。接枝后的 PTFE 表面性能同 PAM 一致。聚合动力学研究发现, 接枝首先由过氧化自由基引发, 随着反应的进行过氧键断裂生成烷氧自由基。随后的聚合是由烷氧自由基引发的。

关键词 等离子体, 接枝共聚合, 聚四氟乙烯, 丙烯酰胺

在表面改性的种种方法中, 表面接枝以其效果好、稳定性高而倍受重视。前文^[1]我们报道了 PTFE 经等离子体预处理后, 其表面生成了在空气中稳定存在的过氧自由基。我们考虑用这些自由基做为活性点, 来引发亲水性单体的接枝聚合, 进而改善 PTFE 的表面润湿性能和粘结性能。从现有的报道来看^[2,3], 这种方法清洁、无污染, 而且等离子体作用只限于表面, 对材料本体性能无影响, 因而较其它方法(离子辐射, γ 射线辐照等)有一定优越性。本文报道基于这种设想所进行的 PTFE 与 AM 接枝共聚合的一些结果。

实 验

1. 原料

PTFE 膜, 市售, 厚 0.5 mm, 用丙酮浸泡一天除去表面污染物, 真空干燥备用。单体 AM, 分析纯, 使用时用蒸馏水配成 20% 溶液。实验所用其它试剂皆为分析纯。

2. 接枝共聚合反应

PTFE 膜的等离子体表面预处理在钟罩式、外电极、电容耦合式反应器内进行^[4]。射频电源为农安产 JG-B 300 型高频发生器, 频率 13.56 MHz, 功率 100 W。系统真空度 133~266 Pa。激发气体为 Ar 气。

等离子体处理后的 PTFE 膜放入 20% AM 水溶液中, 反复冷冻、抽真空脱除氧气, 密封后置于 50℃ 的恒温水浴中聚合, 不同时间取样。

AM 的接枝量通过测定表面 NH_2 来确定^[3], 具体步骤如下: 首先将接枝后的 PTFE 膜在 70℃ 水中不断搅拌 3 h, 除去表面的非接枝聚合物; 在 100℃ 1.5 mol/L 的 HCl 水溶液中水解 1 h, 使酰胺完全水解成酸和氨; 将溶液中和到中性后, 加入 Nessel 试剂, 同氨反应显黄绿色, 光度计法测定 480 nm 的吸收来计算接枝量。

3. 表面分析

预处理的 PTFE 表面自由基的测定用 Erma-ER-ESR 谱仪测定。

* 国家自然科学基金资助项目

XPS 分析用英国 VG SCIENTIFIC ESCA 谱仪测定。

表面能用水和二碘甲烷在样品表面的接触角, 通过调和平均方程^[5]计算得到。

结果与讨论

1. 表面分析

图 1 是接枝前后的 XPS 谱图, 可以明显看出接枝后的 PTFE 表面存在 O、N 元素。 C_{1s} 窄扫描也可明显看出接枝后的 PTFE 表面除有 C-F 基团贡献(292 eV), 在 285 eV 出现了 C—H 基团贡献的 C_{1s} 峰。因此可认定在 PTFE 表面形成了 AM 的接枝聚合层。XPS 分析的深度在 1×10^{-8} m 以内。由于接枝后的表面仍能观测到基底 (PTFE) 的 C_{1s} 和 F_{1s} 信号, 可断定接枝层厚度在 1×10^{-8} m 以内。从表面改性的角度来看, 这个厚度已经足够。

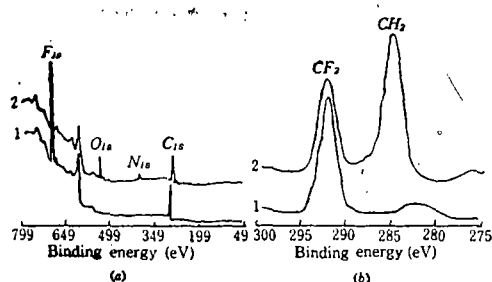


Fig. 1 Changes in XPS spectra of PTFE (1) and grafted by AM (2). The grafting condition: Plasma treating time 10 min, postpolymerization time 10 min

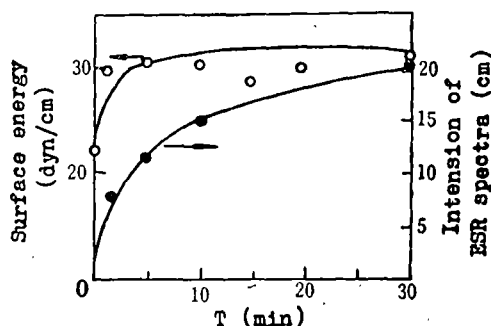


Fig 2. Relationship of surface energy and intensity of ESR spectra with Ar plasma treating time

表面能分析是检测表面的有力工具。首先对经等离子体预处理后的 PTFE 进行表面能测试, 结果示于图 2, 发现预处理的 PTFE 表面能随预处理时间延长而提高, 由未处理时的 22 dyn/cm 升至 30 dyn/cm。表面能提高的原因是 PTFE 表面生成了过氧自由基。图 2 中也同时给出了由 ESR 测试所得到的相应表面过氧自由基的谱强(峰高)。两者随处理时间的变化趋势一致。

表 1 列出了接枝后 PTFE 表面能数据。可以发现接枝后的 PTFE 表面能大约在 35-40 dyn/cm, 这个数值同文献^[6]报道的 PAM 的表面能相一致。说明经以上的接枝处理, 达到了表面改性的目的。

Tab 1. Surface energy of PTFE after grafting

Plasma pretreatment time (min)	Postpolymerization time (min)	Grafting amount* ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Surface energy (dyn/cm)
0	30	0	22.5
1	30	7.75	32.9
5	30	3.5	35.5
10	30	2.75	36.9
15	30	7.5	40.2
20	30	7.0	38.3
30	30	12.25	38.9

* 接枝量由 Nessel 试剂显色后, 用比色法测定。

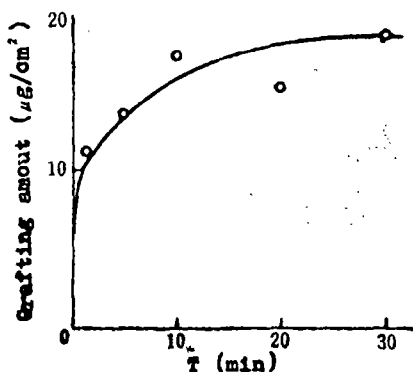


Fig 3. Correlation between the grafting amount of 10 min postpolymerization with Ar plasma treating time

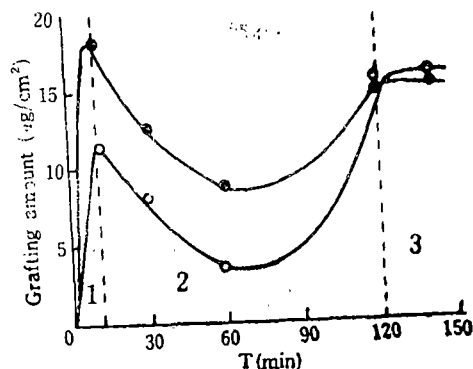


Fig 4. Grafting amounts as a function of postpolymerization time
(●) plasma treating time 30 min
(○) plasma treating time 2 min

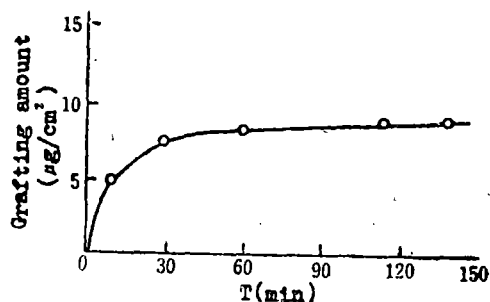


Fig 5. Grafting amounts as a function of postpolymerization time at existing of Fe^{2+} . Plasma treating time 2 min, contain of FeCl_2 0.1%

2. 接枝聚合动力学与机理

(1) 预处理时间与接枝量 图3是接枝量 G 与预处理时间的关系。发现 G 随预处理时间增加而增加, 这可能是预处理时间长接枝点数目多的原因。

(2) 接枝反应时间与接枝量关系 按通常的想法接枝反应时间越长接枝量应越大。在本文接枝体系实验中出现了一些特殊的现象(图4)。按动力学规律的不同, 将图4的实验曲线分成三个区。

1 区: $G \propto t$ ($0 < t \leq 10$ min)

2 区: G 随接枝时间先下降后上升 ($10 \text{ min} < t \leq 120 \text{ min}$)

3 区: $G \propto t^0$ ($t \geq 120 \text{ min}$)

(3) Fe^{2+} 存在时的接枝反应时间和接枝量 Fe^{2+} 一般做为氧化还原体系中的还原剂。因本体系有过氧化物参与反应, Fe^{2+} 加入对判定反应机理有帮助。在体系中加入 0.1% FeCl_2 时的 G 与接枝反应时间关系示于图5。与图4不同的是 II 区已不存在。

(4) 接枝反应机理

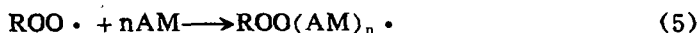
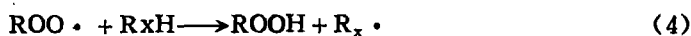
前文^[1]提到在等离子体作用下聚合物链发生裂解



生成的自由基同氧分子反应生成过氧自由基

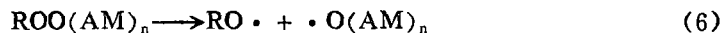


过氧自由基可发生如下两种反应

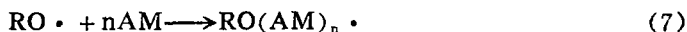


反应(4)对接枝无贡献。当反应(5)进行到一定程度时, 接枝链逐渐增大。由于接枝链亲水, 而

PTFE 基底疏水, 这样水溶液作用在其上的是两个相反方向的力, 接枝链越大, 应力越大, 最终造成弱键的断裂。过氧键的断裂能很低 (176 kJ/mol), 是最可能的断裂部位, 因而发生如下反应:

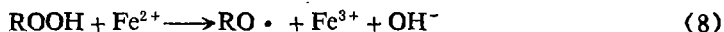


反应(6)使 G 下降。同时生成的烷氧自由基还有反应能力, 可继续同单体反应



因此 G 又回升。反应(7)生成的接枝链更牢固, 不易脱落。

当有 Fe^{2+} 存在时, ROOH 参加了反应



生成的烷氧自由基按反应(7)完成了接枝聚合。

参 考 文 献

- [1] 等离子体预处理的 PTFE 表面的 ESR 研究, 辐射研究与辐射工艺学报(待发表)。
- [2] Wang Siceng et. al., Chinese J. Polym. Sci., 6(2), 129(1988)。
- [3] Y. Uyama and Y. Ikada J. Appl. Polymer Sci., 36, 1087(1988)。
- [4] 马於光、杨梅林、沈家骢, 高等学校化学学报(待发表)。
- [5] S. Wu, Polymer Interface and Adhesive, New York, 1982, MARCEL DEKKER, INC.
- [6] J. Brandrup and E. H. Immergut Ed., Polymer Handbook, Second Edition, 1975, III 222.

(稿件收到日期: 1989年9月14日)

GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE ONTO PTFE FILMS TREATED BY PLASMA

Ma Yuguang, Yang Meilin, Tan Jiwen, Lin Dehou and Shen Jiacong

(Department of chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT The peroxide free radicals exist in the surface of PTFE films treated by plasma. These free radicals can react with AM to form a grafted layer. XPS analysis showed that there are O and N elementary on PTFE surfaces after grafting. The surface energy of grafted layer is 35-40 dyn/cm as same as that of polyacrylamide. The amount of grafted AM is affected by plasma treating time and postpolymerization time. The postpolymerization is very complicated.

KEY WORDS Plasma, Graft copolymerization, PTFE, Acrylamide