

文章编号:0253-9950(2008)04-0238-05

聚四氟乙烯微粉预辐照接枝丙烯酸的研究

王晓兵^{1, 2}, 吴国忠¹, 陈仕谋¹

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要:采用预辐照法对聚四氟乙烯(PTFE)微粉进行接枝丙烯酸改性,以改善微粉在水溶液中的分散性。研究了丙烯酸体积分数、适量浓 H_2SO_4 的添加、阻聚剂质量浓度、反应时间等因素对接枝率的影响。结果表明,接枝率随着丙烯酸体积分数(在 50%以内)增加而单调递增;适量浓 H_2SO_4 能增强阻聚剂的阻聚效果,提高接枝率;在本实验条件下,阻聚剂最佳质量浓度为 0.8 g/L;反应在 3 h 后接枝率即可达饱和。当丙烯酸在 PTFE 微粉上的接枝率达到 10%以上时,改性 PTFE 微粉在氢氧化钠溶液中可达到均匀分散。

关键词:预辐照;接枝;丙烯酸;聚四氟乙烯微粉

中图分类号:O631.34 **文献标志码:**A

Grafting of Acrylic Acid Onto Polytetrafluoroethylene (PTFE) Micropowder via Pre-Irradiation

WANG Xiao-bing^{1, 2}, WU Guo-zhong¹, CHEN Shi-mou¹

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Grafting of acrylic acid (AAc) onto the surface of PTFE micropowders was performed by pre-irradiation method, in order to improve their dispersion in aqueous solution. The effects of various experimental parameters on the degree of grafting (G) were separately investigated, including: volume fraction of AAc, proper addition of concentrated sulfuric acid, mass fraction of inhibitor and reaction time. The result shows that G is increasing with increment of AAc concentration below 50%, and can be enhanced by adding a proper amount of sulfuric acid. Under our experimental conditions, G reached its saturated value when the mass concentration of the inhibitor was 0.8 g/L and the reaction time was 3 h. The introduction of more than 10% of poly(acrylic acid) chain on PTFE micropowders results in the good dispersion of PTFE micropowders in aqueous NaOH solution.

Key words: pre-irradiation; grafting; acrylic acid; PTFE micropowders

聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene,简称PTFE)微粉具有优异的化学稳定性和机械性能,在机械、纺织、化工、航空、电子等领域广泛应用。PTFE微粉表面能低($\gamma_s = 1.85 \times 10^{-2} \text{ N/m}$)^[1],

收稿日期:2008-03-28;修订日期:2008-08-27

基金项目:上海市优秀学科带头人计划资助项目(07XD14037)

作者简介:王晓兵(1982—),男,山西临猗人,硕士研究生,高分子辐射化学专业

摩擦系数低,作为添加剂,在工程塑料、油墨、涂料等领域有广泛应用。随着环保要求的提高,水性涂料正在逐渐替代油性涂料,因此在水溶液中具有良好分散性的PTFE微粉成为解决水性涂料添加剂的重要技术问题之一。目前使用含氟表面活性剂对PTFE微粉表面进行处理,使其分散于水性溶液。由于PTFE密度大,用这种方法处理的微粉在水溶液中的分散稳定性很差。本工作拟利用辐照接枝技术将水溶性单体(如丙烯酸(AAc))接枝到PTFE微粉表面,以改善其在水中的分散性能。接枝属于化学改性,不存在表面活性剂失效的问题,预期可保持长期稳定储存。

PTFE的辐照接枝方法有共辐照和预辐照接枝,目前对PTFE预辐照接枝改性研究大多集中于膜。李景焯等^[2-3]在PTFE膜上接枝苯乙烯,用氯磺酸磺化,制作燃料电池用质子交换膜,详细研究了反应条件,测试了质子交换容量等性能指标。Adem等^[4]将丙烯酸/*N*-异丙基丙烯酰胺二元共接枝到PTFE膜,固定抗链球菌蛋白和其他生化物质,接枝后膜的表面形貌发生变化,与水的接触角降低了。然而,对PTFE微粉的辐照接枝研究很少有文献报道。郎需庆等^[5]采用钠萘络合物对PTFE超细颗粒进行化学腐蚀后,接枝氨基十一酸碳链,用IR和XPS对接枝前后PTFE超细颗粒的表面结构和价键状态进行表征。许观藩等^[6]通过预辐照接枝法在PTFE微粉表面接枝了苯乙烯,用XPS分析了接枝率。

本研究拟利用⁶⁰Co γ 射线对PTFE微粉进行预辐照,引入过氧化物和陷落自由基,然后在丙烯酸溶液中引发接枝以改善亲水性,并结合文献讨论PTFE基材形式对接枝率的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

PTFE微粉,平均粒径5 μm ,浙江申嘉科技公司;丙烯酸、六水合硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、浓 H_2SO_4 、氢氧化钠、无水碳酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,上海振兴化工一厂;浓盐酸,分析纯,上海试剂四厂昆山分厂。实验中所用水是自制蒸馏水。

1.2 实验步骤

将200 g PTFE微粉装入聚乙烯袋中,用⁶⁰Co源 γ 射线在空气中辐照50 kGy。取5 g预辐照的

PTFE微粉置于锥形瓶中,加入一定量的丙烯酸、乙醇、蒸馏水、阻聚剂 $(\text{C}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 和适量浓硫酸,超声振荡3 min,通氮气20 min后密封,水浴加热到60 $^\circ\text{C}$ 反应一定时间;过滤,用滤纸包裹产物在索氏提取器中用水抽提60 h,除去残留的丙烯酸及其均聚物,烘干备用。

1.3 接枝率计算

酸碱滴定法测定接枝率:无水碳酸钠(Na_2CO_3)于140 $^\circ\text{C}$ 烘烤过夜,称重后作为标准物配置溶液,以酚酞作指示剂,滴定配置的盐酸溶液,计算其浓度;并用其标定氢氧化钠溶液浓度。

称取0.500 0 g的PTFE接枝微粉置于锥形瓶中,先加10 mL无水乙醇,再加氢氧化钠溶液50 mL,搅拌过夜,使接枝丙烯酸完全被中和;酚酞作指示剂,用盐酸滴定过量的氢氧化钠溶液,计算接枝率。酚酞变色范围8.3~10.0;PTFE微粉接枝钠盐分散在水中后,液体 $\text{pH}=9.0\sim9.5$,滴定突变发生在酚酞变色范围内。

接枝率 $G=100\%m/(0.5000\text{ g}-m)$, m 是用滴定法计算的丙烯酸接枝物的质量。

1.4 仪器设备

Avater360型傅立叶红外分析光谱仪(FT-IR),美国Nicolet公司。用KBr与PTFE微粉按照100:1的质量比研磨压片,在400~4 000 cm^{-1} 范围内扫描32次累加,分辨率为4 cm^{-1} 。

DMX500型核磁共振仪,德国BRUKER公司。将PTFE-g-PAAc置于核磁管内,加重水,超声振荡,使微粉尽量分散,仪器频率为500 MHz,扫描72次累加。

2 结果和讨论

2.1 PTFE-g-PAAc的FT-IR和¹H NMR分析

图1是PTFE微粉(a)和不同接枝率PTFE微粉(b, c)的FTIR吸收谱图,图1 b, c出现了丙烯酸的特征吸收。507, 553, 630 cm^{-1} 等是PTFE的特征吸收谱带,在1 110~1 250 cm^{-1} 区间最强的谱带是C—F键伸缩振动吸收峰,分裂为1 250 cm^{-1} , 1 110 cm^{-1} ; 2 340 cm^{-1} 是C—F伸缩振动的倍频吸收峰^[7]。图1 b, c在1 720 cm^{-1} 处有C=O伸缩振动吸收峰,是丙烯酸上的羰基。样品c接枝率较高,在3 500~3 000 cm^{-1} 之间出现宽而钝的吸收峰,是接枝链上羟基和微粉表面氟原子形成的氢键或其他分子间作用力^[8]。

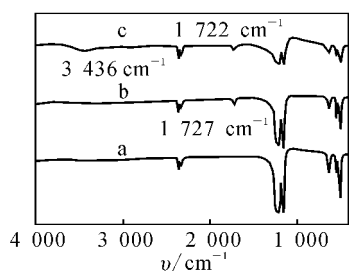


图 1 PTFE 微粉(a)和接枝率为 6.0%(b), 15.4%(c)的 PTFE 微粉的红外吸收谱图

Fig. 1 FTIR spectra of fresh PTFE micropowders(a), PTFE-g-PAAc with $G=6.0\%$ (b), and $G=15.4\%$ (c)

图 2 是接枝率为 15.4% 的 PTFE 微粉的 ^1H NMR 图谱, 峰 b 的化学位移是 3.39, 对应 H_b ; CH_2 连接的 C^* 原子是手性碳, 导致 CH_2 的两个氢原子(前手性氢)的化学环境不同^[9], 分裂为化学位移相差比较大的几个峰, 与文献^[10]结果相似; 文献^[10]测试频率为 300 MHz, 峰 a3, a4 不可分辨。氢原子 c 和重水发生质子交换, 出现的是水中氢原子的信号, 与重水中未氘代完全的水的氢原子重合。

FTIR 和 ^1H NMR 分析表明, 样品中出现了明显的丙烯酸接枝物信号, 说明 PTFE 微粉在反应过程中确实接枝了一定量的丙烯酸。丙烯酸接枝链因氟诱导效应, 在红外和核磁上应出现移动; 但接枝链比较长, 氟诱导效应并未表现出来。

2.2 单体体积分数对接枝率的影响

经 γ 射线辐照, PTFE 微粉中产生陷落自由基和过氧化物, 这些活性基团主要位于结晶区边缘; 加热可激发陷落自由基或使 PTFE 过氧化物发生分解生成可反应的 PTFE 自由基, 引发丙烯

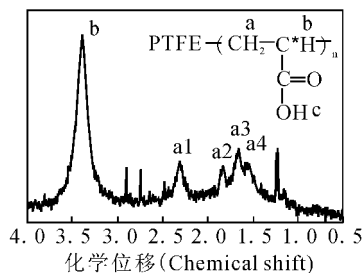


图 2 $G=15.4\%$ 的 PTFE 微粉的核磁共振谱图

Fig. 2 A part of ^1H NMR spectra of PTFE-g-PAAc with $G=15.4\%$

酸在微粉上的接枝。由于 PTFE 过氧化物分解温度较高^[11], 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时对接枝率贡献相对较小。

图 3 是丙烯酸体积分数 $\varphi(\text{AAc})$ 对接枝率的影响。由图 3 可看出, $\varphi(\text{AAc})$ 在 50% 以内时, 接枝率随着 $\varphi(\text{AAc})$ 的增加而单调递增。当 $\varphi(\text{AAc})$ 达到 30% 以上时, 接枝率增长缓慢。研究发现, 浓硫酸在辐照接枝体系中能辅助硫酸亚铁铵阻聚剂, 提高接枝率, 曲线 2 中的接枝率较曲线 1 中的有 1% 增加。然而, 现在无机酸辅助阻聚剂提高接枝率的机理还没有统一认识^[12]。

陷落自由基和过氧化物位于微粉的结晶区边缘, 单体须进入微粉内才能和活化点发生碰撞从而接枝^[11]。PTFE 微粉疏水性较强, 丙烯酸扩散到微粉中的量很少, 因此认为整个动力学过程可能受扩散到微粉中的单体数量控制; 溶液中单体体积分数越大, 扩散进入粉体相中的单体量越多, 相应的接枝率也越大。同时 PTFE 微粉一旦接枝上丙烯酸, 其亲水性将有所改善, 有利于丙烯酸单体向微粉中扩散。为验证这一推断, 进行了苯乙烯在 PTFE 微粉上的预辐照接枝, 苯乙烯在溶液中的体积分数为 20% 时, 接枝率达到 40%。这是因为苯乙烯和 PTFE 微粉均有憎水性, 单体易从液相扩散到微粉中, 微粉中单体量大, 与活性点发生碰撞几率增大, 接枝率就会增加。

2.3 阻聚剂用量对接枝率的影响

图 4 是阻聚剂质量浓度对接枝率的影响。在反应过程中, 丙烯酸受热均聚; Fe^{2+} 与丙烯酸增长链发生反应, 致使增长链失活^[13], 抑制均聚。从图 4 可以看出, 阻聚剂质量浓度较低时, 对丙烯酸均聚的抑制效果没有发挥到最大; 较高时, 对接枝率又产生了抑制。这是因为阻聚剂用量过大, 溶液相中 Fe^{2+} 扩散至微粉中, 氧化还原微粉上的

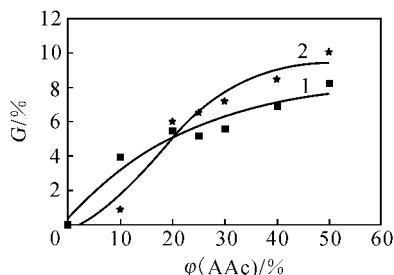


图 3 丙烯酸体积分数对接枝率的影响

Fig. 3 Effect of the volume fraction of AAc on G 5 h, $m((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0.160\text{ g}$, $V_8=100\text{ mL}$
1——无(Without) H_2SO_4 , 2——1 mL H_2SO_4

活性自由基,致使微粉上增长自由基失活,从而降低接枝率^[12],对接枝率起到抑制作用。阻聚剂质量从 0.040 0 g 增至 0.080 0 g,接枝率从 14.6% 增加到 15.9%;阻聚剂质量继续增加,接枝率分别下降 3.3%, 4.8%;这是过量阻聚剂的抑制作用,使接枝率降低。在本实验条件下,阻聚剂最佳质量浓度为 0.8 g/L。

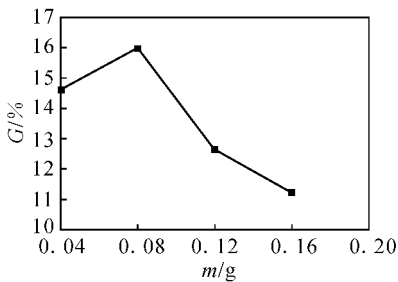


图 4 阻聚剂用量对接枝率的影响

Fig. 4 Effect of the mass of inhibitor on G
 $\varphi(\text{AAc})=50\%$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mL}$, $\theta=60\text{ }^\circ\text{C}$,
 $t=5\text{ h}$, $V_s=100\text{ mL}$

2.4 反应时间对接枝率的影响

图 5 是反应时间对接枝率的影响。反应初期,陷落自由基和过氧化物被加热激活,引发丙烯酸接枝,链增长速率较快,接枝率增长迅速;随着反应的进行,发生了单体均聚、链转移和链终止,同时 PTFE 链增长自由基数量和单体数量也在减少,接枝率增长变缓^[2]。在实验中,前 1 h 内接枝反应进行比较快,接枝率快速增长;随着单体和增长自由基的消耗,在 2~3 h 内,反应速率下降,接枝率增长缓慢;3 h 以后,活性自由基数量下降,链增长停止,接枝率趋于饱和。

2.5 讨论

PTFE 微粉在丙烯酸水溶液中不能被浸润,

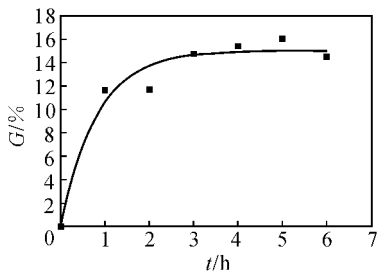


图 5 反应时间对接枝率的影响

Fig. 5 Effect of time on G
 $m[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=0.080\text{ g}$,
 $\varphi(\text{AAc})=50\%$, $V(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mL}$,
 $\theta=60\text{ }^\circ\text{C}$, $V_s=100\text{ mL}$

丙烯酸很难扩散到 PTFE 微粉中;微粉中单体浓度小,我们认为这是造成丙烯酸在 PTFE 上接枝率低的直接原因。单体和基材极性或非极性相似,基材比表面积越大,越容易接枝,即同等条件下微粉比膜接枝率高;单体和基材极性或非极性不相似,基材比表面积越大,越不容易接枝,同等条件下,微粉比膜接枝率低。

事实上,PTFE 微粉在空气条件下的辐照,可以产生一定量的过氧化物,尽管认为在 60 °C 下,由该过氧化物分解生成的 PTFE 自由基对接枝的贡献不大,但这些过氧化物对于水溶液体系中丙烯酸向粉体的扩散是至关重要的,因为实验中发现,假如隔绝空气预辐照 PTFE 微粉,接枝条件相同,接枝率非常低。

文献^[14]用等离子体引发聚四氟乙烯膜接枝丙烯酸,接枝率达到 50%。等离子体处理 PTFE 膜后,在表面引入羟基或羧基,改善了膜与水的亲和性,丙烯酸单体能比较好地接近膜表面的活性基团,容易接枝,接枝率比较高。我们推测,等离子体处理 PTFE 微粉,空气中的氧气完全能够渗透微粉,在等离子体诱导下,可以对所有的微粉进行表面修饰,从而有利于亲水性单体在粉体内扩散,实现更高的接枝率。

2.6 接枝微粉的分散

图 6 是 PTFE, PTFE-g-PAAc 微粉在水和 NaOH 溶液中的分散效果。将粉体放入有适量液体的瓶中,超声振荡 5 min。图 6(a)是 PTFE 微粉在水中的分散,液体澄清,微粉完全铺展在水面上(在振荡过程中瓶壁也沾了水),在液体中没有分散;图 6(b), (c)是接枝率为 15.4% 的 PTFE-g-PAAc 微粉分别在水和 NaOH 溶液中的分散:丙烯酸接枝物具有亲水性,提高了微粉和水的相互作用,在图 6(b)瓶的底部有一层白色粉体;NaOH 能够中和微粉上接枝的丙烯酸,使之成为



图 6 PTFE 微粉在水中(a)、
 $G=15.4\%$ 的 PTFE 微粉在水中(b)
和氢氧化钠溶液中(c)的分散行为

Fig. 6 Behavior of PTFE in water (a) and
PTFE-g-PAAc with $G=15.4\%$ in water (b)
and in solution of NaOH (c)

可电离的盐,增加了微粉与水的电相互作用,增强了分散效果,液体呈混浊的白色。

图 7(a)是 PTFE 微粉和聚丙烯酸混合后在氢氧化钠溶液中的分散,由于聚丙烯酸的粘附性,部分 PTFE 微粉悬浮在溶液中,部分 PTFE 微粉仍然覆盖在液体表面;图 7(b)是过硫酸钾引发丙烯酸均聚的聚丙烯酸和未经辐照的 PTFE 微粉的混合物,丙烯酸的均聚发生在微粉的外部,所以 PTFE 微粉大多覆盖在液体表面,少量的微粉由于聚丙烯酸的粘附而下沉、悬浮或沉入溶液中。聚丙烯酸的存在并没有改变 PTFE 微粉在氢氧化钠溶液中的分散行为,并没有像图 7(c)那样,均匀地分散在溶液中;因此,可以排除丙烯酸均聚物对 PTFE 微粉分散的影响。



图 7 PTFE 微粉与丙烯酸均聚物混合后 (a, b) 和 $G=15.4\%$ 的 PTFE 微粉 (c) 在氢氧化钠溶液中的分散行为

Fig. 7 The dispersion behavior of mixture of PTFE and PAAc (a, b) and PTFE-g-PAAc with $G=15.4\%$ (c) in aqueous solution of NaOH

3 结 论

PTFE 微粉经 γ 射线辐照后,产生陷落自由基和过氧化物,加热激活陷落自由基和过氧化物引发丙烯酸的接枝反应。在单体体积分数 50% 以内,接枝率和丙烯酸单体体积分数成单调递增关系。在本实验条件下,阻聚剂最佳质量浓度为 0.8 g/L,反应 3 h 就可得到最大接枝率。接枝率为 15.4% 的 PTFE 微粉在氢氧化钠溶液中达到比较好的分散,有可能替代 PTFE 微粉悬浮乳液,作为水性涂料的新型添加剂。PTFE 微粉的预辐照接枝条件的优化,微粉改性后在水溶液中分散的稳定性以及应用还需进行更深入的研究。

参考文献:

[1] 缪京媛,叶 牧.氟塑料[M].北京:化学工业出版社,1987: 21-37.

- [2] LI Jingye, Kohei S, Shogo I, et al. Pre-Irradiation Induced Grafting of Styrene Into Crosslinked and Non-Crosslinked Polytetrafluoroethylene Films for Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications I: Influence of Styrene Grafting Conditions [J]. Eur Polym J, 2004, 40: 775-783.
- [3] L I Jingye, Kohei S, Shogo I, et al. Pre-Irradiation Induced Grafting of Styrene Into Crosslinked and Non-Crosslinked Polytetrafluoroethylene Films for Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications II: Characterization of the Styrene Grafted Films [J]. Eur Polym J, 2005, 41: 547-555.
- [4] Adem E, Avalos-Borja M, Bucio E, et al. Surface Characterization of Binary Grafting of AAc/NIPAAm Onto Poly(Tetrafluoroethylene) (PTFE) [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B, 2005, 234: 471-476.
- [5] 朗需庆,马红钦,谭 欣,等.PTFE 超细颗粒的表面活化与化学接枝[J].物理化学学报,2005, 21(7): 703-706.
- [6] 许观藩,罗云霞,杨 弘.聚四氟乙烯微粉辐照接枝苯乙烯的 XPS 研究[J].高分子学报,1994, (2): 226-228.
- [7] 董庆年.红外光谱法[M].北京:石油化学工业出版社,1977: 178-179.
- [8] 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学,第二版[M].北京:科学出版社,2000: 332-334.
- [9] 孟令芝,何永炳.有机波谱分析[M].武汉:武汉大学出版社,1997: 92-95.
- [10] Kříž J, Masar B, Pospíšil H, et al. NMR and SANS Study of Poly(Methylmethacrylate)-Block-Poly(Acrylic Acid) Micelles and Their Solubilization Interactions With Organic Solubilizers in D_2O [J]. Macromolecules, 1996, 29: 7 853-7 858.
- [11] 哈鸿飞,吴季兰.高分子辐射化学——原理与应用[M].北京:北京大学出版社,2002: 54-74.
- [12] Mohamed M N, El-Sayed A H. Preparation and Applications of Ion Exchange Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Polar Monomers Onto Non-Polar Films[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 499-561.
- [13] Nho Y C, Garnett J L, Dworjany P A. Acid Enhancement Effects in the Radiation Grafting of Styrene to Polypropylene in the Presence of Cationic Salts [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 1 621-1 623.
- [14] 刘小冲,易佳婷,金 文,等.等离子体引发聚四氟乙烯(PTFE)膜接枝丙烯酸改性研究[J].河南纺织高等专科学校学报,2005, 17(4): 4-9.