

大分子表面改性剂改性聚丙烯表面性能的影响因素^{*}

陈旭东, 许家瑞

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 将大分子表面改性剂无规聚丙烯-甲基丙烯酸接枝共聚物 (APP-g-MAA) 和聚丙烯蜡-甲基丙烯酸接枝共聚物 (PPw-g-MAA) 与聚丙烯 (PP) 进行共混, 能极大地提高聚丙烯的表面润湿性能。高表面能接触表面、极性介质和加热处理有利于改性剂扩散富集到 PP 表面, 使 PP 表面的极性基团朝基体取向从而降低 PP 共混物表面接触角; 而低表面能接触面、非极性介质和延长放置时间使改性剂部分的极性向内朝本体 PP 取向, 从而降低 PP 共混物表面润湿性能。

关键词: 聚丙烯; 大分子表面改性剂; 接触角

中图分类号: O631.3 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2004) 05-0041-03

聚丙烯具有价格低廉、性能优良易于成形等特点, 是一种应用广泛的通用高分子材料。然而, 由于聚丙烯为非极性高分子, 其表面张力小, 表面层通常由较低相对分子质量组分、无定型聚丙烯、低表面张力的添加剂以及污染物组成, 这使得聚丙烯的粘附性能差, 在制成塑料制品时印刷涂装性较为困难。如何对聚丙烯进行表面改性处理, 提高其润湿和黏附性能, 已成为 PP 改性中一个重要课题。目前对聚合物表面改性方法包括等离子体处理、火焰处理、表面接枝、金属涂层等^[1], 这些表面改性方法通常为动力学控制机理, 且较难控制材料平衡表面的组成和结构, 而且必须具有相应的处理设备。

目前, 在聚合物加工时共混加入大分子表面改性剂, 利用改性剂分子迁移到高分子材料表面来控制材料的表面润湿性能是一种相对简单易行的方法。加入的大分子表面改性剂, 通常都是两亲性物质, 这些物质在加工时迁移到表面, 在 PP 共混物中, 改性剂的疏水端与 PP 相容性好, 使改性剂链锚固于基体, 同时, 亲水端在表面朝外取向。当进行涂覆、印刷时, 朝外取向的极性基团与涂覆物的极性基团作用, 从而大大提高塑料的黏附性^[2]。这种方法无需特殊的处理工序, 只需在加入添加剂时多加一种改性剂即可。由于加入的改性剂量少, 因而不影响基体材料的物理机械性质。本文作为系列研究之一, 将大分子表面改性剂无规聚丙烯-甲基丙烯酸接枝共聚物 (APP-g-MAA) 和聚丙烯蜡-甲

基丙烯酸接枝共聚物 (PPw-g-MAA) 与聚丙烯 (PP) 进行共混, 显著地提高聚丙烯的表面润湿性能, 研究了成型接触表面、不同介质环境、加热后处理等对共混物的表面性能的影响。

1 实 验

1.1 原 料

聚丙烯: 牌号 700, 广州银珠聚丙烯有限公司。改性剂 APP-g-MAA 和改性剂 PPw-g-MAA: 按文献 [2] 方法合成。其余试剂均为分析纯。

1.2 改性聚丙烯试样的制备

分别将改性剂与聚丙烯在开炼机上进行共混, 共混温度 170 °C, 时间 5 min, 用模具将共混物压制成片, 先在平板硫化机上于 180 ~ 185 °C 预热后, 再在冷的平板硫化机上冷压, 取出即得实验所需试样。

1.3 接触角测定

将试样分别置于恒定湿度 ($w = 70\%$) 的空气、水、正庚烷中 3 d, 取出凉干后用承德试验机厂生产的 JX-82 型接触角测定仪测量试样的接触角。

2 结果与讨论

APP-g-MAA 为无规聚丙烯接枝甲基丙烯酸共聚物, PPw-g-MAA 为聚丙烯蜡接枝甲基丙烯酸共聚物。在本文中主要研究成型接触表面、环境介质、放置时间、热处理温度及试样厚度对聚丙烯表面性

* 收稿日期: 2004-05-11

基金项目: 广东省自然科学基金团队资助项目 (20003038)

作者简介: 陈旭东 (1966 年生), 男, 博士, 副教授, E-mail: cescxd@zsu.edu.cn

能的影响。

2.1 接触表面对 PP 接触角的影响

表 1 为接触表面对 PP 接触的影响，从表 1 可以看出，成型加工时 PP 及其共混物在与不同表面接触时，其接触角随着接触表面的表面能增大而降低。聚氟乙烯是低表面能材料，用它作模具表面时，在成型过程中，表面改性剂中的自由能低的组分及 PP 中的某些较低相对分子质量物质将迁移到 PP 表面，形成疏水性表面，因而其接触角较大。在以高表面能的材料如不锈钢作模具表面时，它与 PP 的表面能相差较大，为了减小张力，成型过程中 PP 共混物中高表面能的组分大分子改性剂迁移到 PP 表面，且其分子中的疏水端向内朝本体 PP 取向，而改性剂中的亲水基团朝模具取向，形成亲水性表面^[3]，因此成形加工以钢为接触表面时，PP 共混物表面的接触角较小。因此，要得到高表面能的共混物表面，成型加工时必须用高表面能材料为模具。

表 1 接触表面对改性 PP 共混物表面接触角的影响
Tab 1 Contact angle of PP blends under different surfaces of die

样品	接触角 $\theta/(^{\circ})$	
	不锈钢	聚氟乙烯
PP	100	112
PP($w=2\%$) APP-g-MAA	94	103
PP($w=2\%$) PPw-g-MAA	80	91

2.2 介质对 PP 共混物接触角的影响

图 1 所示为不同介质环境对 PP 共混物接触角的影响结果，可以看出，随着改性 PP 所处于介质环境的极性增大，PP 共混物表面接触角降低幅度越大。这是因为改性 PP 表面接触角的下降主要取决于表面改性剂中极性基团向外的取向排列。正己烷为非极性化合物，它排斥 PP 表面的改性剂极性基团向外取向而使非极性基团向外取向，从而促使 PP 表面接触角升高；而用水浸后，在极性介质水的作用下促使改性剂中极性基团向外取向，使接触角大幅度下降。因此介质环境对改性 PP 的接触角有显著影响，极性介质环境有利于增加 PP 表面的极性，非极性介质环境降低 PP 表面的极性。

2.3 放置时间对 PP 共混物接触角的影响

图 2 为放置时间对 PP 共混物表面接触角的影响。从图 2 可见，2 种改性的 PP 随着放置时间延长，接触角逐渐增加，在 10 d 左右接触角趋于平稳并接近。同时发现，经水浸后的改性 PP 表面接触角的初始值较小、表面自由能高，表面极性基团高度向外取向，在非极性空气中放置，部分极性基

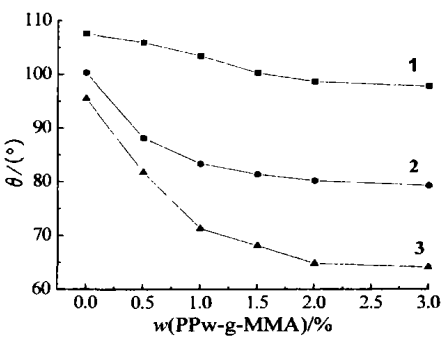


图 1 不同介质环境对 PP 共混物接触角的影响
Fig 1 Contact angle of PP blends containing surfacial modifier PPw-g-MAA in various medium environments
Grate ratio of PPw-g-MAA: 13.5%; 相对湿度为 70%;
1: 正己烷; 2: 空气; 3: 水

团由于分子热运动发生解取向^[4]，从而导致接触角增大。未浸泡的改性 PP 在空气中接触角变化不大，表明未发生显著的解取向和表面改性退化现象。20 d 左右，浸泡过的 PP 样与未浸泡过 PP 样的接触角趋于一致，表明改性 PP 表面的极性基团取向已趋于稳定。这说明，在 PP 表面极性要求特别高的情况，为了较大幅度地提高 PP 表面极性，可用极性接枝处理改性 PP 表面，在使用前采用水浸泡的方式增加表面极性，但处理后的 PP 在短期内进行涂装印刷效果较好；另一方面加入少量改性剂即赋予 PP 表面良好的润湿性，且 PP 共混物存放过程中，极性基团的内取向和内迁移少，表面改性效果持久。

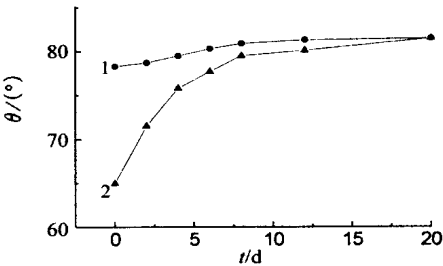


图 2 放置时间对 PP 共混物表面接触角的影响
Fig 2 Effect of storage time on contact angle of PP blends containing $w=2\%$ PPw-g-MAA
1: 相对湿度为 70% 的空气; 2: 水浸后

2.4 温度对改性 PP 接触角的影响

图 3 为温度对 PP 共混物表面接触角的影响，对样条进行加热后处理，从图 3 知道，随着加热时间的延长，PP 表面的接触角迅速降低，在 3 h 后逐渐趋于稳定，这表明加热有利于大分子表面改性剂在 PP 中运动、扩散迁移，并逐渐富集于 PP 表面；同时，随着温度的升高，大分子表面改性剂在 PP

中运动和扩散迁移速度加快，加热时间相同温度越高时改性 PP 表面接触角降低也越明显。

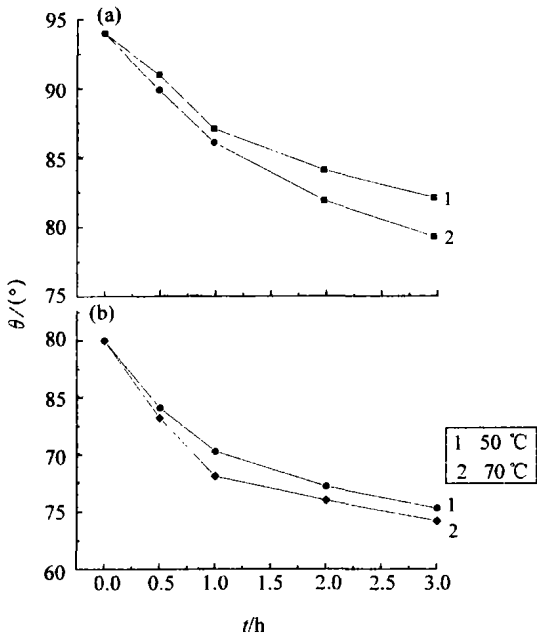


图 3 热处理温度对 PP 共混物表面接触角的影响
Fig. 3 Effect of heating treatment temperature on contact angle of PP containing 2% modifiers
(a) APP-g-MAA; (b) PPw-g-MAA

从图 3 还发现，APP-g-MAA 的相对分子质量较大，而 PPw-g-MAA 相对分子质量较小，相同改性剂用量时，前者的接触角较大，随着加热时间延长，后者接触角下降较前者快，表明 PPw-g-MAA 在 PP 基体中的扩散速度较快；同时还发现，对于较低相对分子质量改性剂 PPw-g-MAA，随着加热时

间延长，相同时间不同温度下 PP 表面接触角相差越小；而对于较高相对分子质量改性剂 APP-g-MAA，温度越高，相同时间不同温度下 PP 表面接触角相差越大，表明温度越高越有利于较高相对分子质量改性剂扩散到 PP 表面。因此，改性剂相对分子质量越低，改性剂分子越易扩散到 PP 表面。

2.5 试样厚度对改性 PP 接触角的影响

表 2 为试样厚度对改性 PP 共混物接触角的影响。从表中可以看出，随着样品厚度的增加，改性 PP 表面接触角略有降低，这可能因为样品厚度增加，PP 表面富集的改性剂浓度略有增加，从而导致接触角的降低。

表 2 试样厚度对改性 PP 表面接触角的影响
Tab 2 Effect of sample thickness on contact angle of PP blends

厚度/mm	接触角 $\theta / (^{\circ})$	
	APP-g-MAA	PPw-g-MAA
0.8	94	81
1.0	94	80
1.5	93	79

参考文献:

[1] 吴守恒. 高聚物的界面与粘合[M]. 潘强余, 吴敦汉, 译. 北京: 纺织工业出版社, 1987.
[2] 陈旭东, 许家瑞. 无规聚丙烯接枝甲基丙烯酸酯的合成[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(6): 44.
[3] 陈旭东, 许家瑞. 高分子表面改性剂的分子设计[J]. 功能高分子学报, 1998, 4: 548.
[4] HOFFMAN A S. Surface modification of polyolefine[J]. Chinese J Polym Sci, 1995, 13(3): 195.

Effect of Processing Conditions on Surface Hydrophilicity of Polypropylene Modified by Macromolecular Surface Modifiers

CHEN Xu-dong, XU Jia-rui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The hydrophilicity of polypropylene surface can be obviously improved by blending the polypropylene with a macromolecular surface modifier graft copolymer of methacrylic acid and random polypropylene (APP-g-MAA) and a graft copolymer of methacrylic acid and polypropylene wax (PPw-g-MAA), respectively. The surface materials with high surface tension, polar medium and heating treatment are favorable for the diffusion of modifiers from inner to surface of PP matrix and decrease the contact angle of PP blends. The surface materials with low surface tension, nonpolar medium and storage time can make the tropism of the polar groups of modifiers from surface to inner of PP matrix and decrease the surface hydrophilicity of PP.

Key words: polypropylene; macromolecular surface modifier; contact angle