

聚四氟乙烯接枝 GMA 的反应研究

张冬娜, 寇开昌, 侯梅, 高攀, 吴广磊

(西北工业大学 理学院, 西安 710129)

摘要: 使用叔丁基锂(t-BuLi)与乙二胺(EDA)的混合溶液活化聚四氟乙烯(PTFE),并在活化的 PTFE 上接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)。使用傅立叶红外吸收光谱(FTIR)对活化与接枝后的 PTFE 进行了分析,结果表明:本工艺成功将 GMA 接枝到 PTFE 上。通过扫描电子显微镜(SEM)观察了接枝表面,使用 TGA 法测定接枝聚合物的接枝率达到 5.83%。最后研究了接枝反应时间和温度对 PTFE-g-GMA 接枝率的影响。结果表明,接枝率随着反应时间的延长逐渐增加,反应时间超过 8h 后基本恒定;在 70℃ 反应时接枝率出现最大值。

关键词: 聚四氟乙烯;甲基丙烯酸缩水甘油酯;接枝;接枝率;

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2012.4.013

中图分类号: TQ325.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2012)04-0070-05

聚四氟乙烯(PTFE)具有优异的耐热、耐寒、耐化学药品性及自润滑性,并具有特殊的电性能、表面特性和低摩擦系数等特点,已广泛应用于国防、军工、航空航天、汽车、石油化工等许多领域^[1,2]。但 PTFE 的高结晶度和非极性使其具有非常低的表面能,并且浸润能力差,与其他材料的相容性和粘接性差,通过 PTFE 表面接枝可以在一定程度上解决这一问题,并且有时还能赋予 PTFE 一些功能性应用^[3-5]。

PTFE 的接枝过程一般分为表面活化和表面接枝两个步骤,活化过程可通过各种预处理的方法使其表面去氟,之后在去氟表面接枝一些极性基团或聚合物分子链。活化过程最常用的方法有等离子体处理法^[3,6,7]、辐射处理法^[4,5,8]和化学处理法^[9-12]。其中等离子体处理法与辐射处理法多用于处理 PTFE 薄膜,化学处理法不仅可以处理 PTFE 薄膜,还可以用于 PTFE 粉料的接枝。在复合材料界面改性方面,PTFE 粉料的接枝有明显的意义:由于接枝后 PTFE 表面会有一些极性基团或聚合物,在使用接枝聚合物对复合材料界面进行改性的过程中,被接枝的 PTFE 长分子链可以与 PTFE 聚合物基体发生缠结,同时接枝分子链上的基团与填充材料之间可以形成化学键或者氢键,通过二者之间的化学作用力可以提高 PTFE 与填充材料的相容性。

化学处理 PTFE 一般使用碱金属^[13],锂汞齐^[14],芳族自由基阴离子如萘自由基阴离子^[15],烷基锂混合四甲基乙二胺(TMEDA)^[16]等体系。在这些反应体系中,PTFE 上 C—F 键的还原反应速率非常快,最终会在 PTFE 表面形成深棕色的碳质层,并且过快的反应速率很难控制去氟后 PTFE 表面碳自由基的数量。

本工作使用叔丁基锂(t-BuLi)和乙二胺(EDA)的混合溶液活化 PTFE,该反应体系不会在去氟表面形成碳质层^[9]。由于 t-BuLi 在碳氢溶液中极易形成四聚物或六聚物,EDA 可以降低烷基锂的聚集性,起到提高叔丁基锂反应活性的作用。之后在活化的 PTFE 表面接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),并且研究了接枝反应时间与反应温度对 PTFE 接枝率的影响。

1 实验部分

1.1 原材料:

悬浮聚四氟乙烯树脂粉料,粒度为 150 目;叔丁基锂,1.5mol/L;甲基丙烯酸缩水甘油酯,纯度大于 99%;四氢呋喃,丙酮,乙醇为分析纯;蒸馏水,自制。

1.2 试样制备

将 t-BuLi 与 EDA 按照摩尔比为 1:1 混合,之后在二者的混合溶液中加入 PTFE 粉末(每 5mmol t-BuLi 与 5mmol EDA 中加入 50mg PTFE),在 0℃ 下反应 0.5h,整个活化过程通入 N₂。之后将活化 PTFE 取出,在 0℃ 下用四氢呋喃(THF)洗涤除去杂

质,将洗涤后的 PTFE 加入到 20% GMA 的乙醇溶液中(体积分数),并在 70℃ 下反应 8h。反应结束后,将产物置于 50℃ 的蒸馏水中洗涤 3h 后进行抽滤,反复 3 次以除去水溶性杂质,之后分别使用无水乙醇和丙酮在室温下以相同的方法洗涤接枝产物,除去残留的有机杂质,这其中主要是未反应的 GMA 单体与反应过程中可能由 GMA 自聚而成的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)。

1.3 测试

使用 WQF-310 型傅立叶红外吸收光谱分析 (FTIR) 对活化及接枝后的 PTFE 进行分析,表征具体的反应过程及最终产物。接枝前后 PTFE 粉末的表面形态由 Quanta 2000 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察。使用热失重法 TGA 对接枝产物的接枝率进行测定。

2 结果与讨论

2.1 PTFE 活化与接枝过程分析

图 1 为 PTFE、活化的 PTFE 与接枝后 PTFE 的红外谱图。

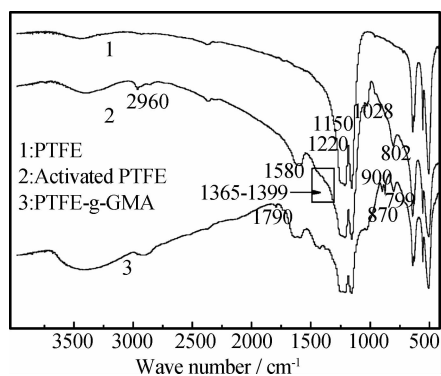


图 1 PTFE、活化 PTFE 与接枝 PTFE 的 FTIR 谱图

Fig.1 The FTIR spectra of PTFE, activated PTFE and PTFE-g-GMA

图 1 中,曲线 1 为 PTFE 的红外谱图,1250 ~ 1110 cm^{-1} 之间非常强的吸收峰为 PTFE 的特征峰,当样品很薄时可以观察到如图中分裂的吸收带 (1220 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1}),这些吸收带主要来源于 CF_2 基团的伸缩振动。在曲线 2 中,2960 cm^{-1} 处为甲基中 CH 的伸缩振动峰,1580 cm^{-1} 为甲基中 CH 的弯曲反对称振动峰,1365 ~ 1399 cm^{-1} 区域中本应该是叔丁基中 CH 的弯曲对称振动峰,但是由于 CF_2 峰很强,将其掩盖了一部分,所以看不到明显的峰,但是与 PTFE 的谱图相比,在 1365 ~ 1399 cm^{-1} 这段区域中,曲线的斜率有所变化,出现成峰的趋势,但受 CF_2 的强峰影响没有出现明显的峰。802 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的面内摇摆峰。在整个活化过程中,存在 $-\text{CH}_3$ 的基团只有叔丁基 (t-Bu),因此通过对曲线 2 的分析可以得出,在活化 PTFE 的过程中,由 t-BuLi 和乙二胺组成的混合溶液形成了自由基,自由基上的电子转移到 PTFE 上,并将 PTFE 表面的 F 原子除去,取代 F 原子的是叔丁基基团 $[-\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ 。曲线 2 上的峰证明了 t-Bu 的存在。曲线 3 为接枝后的 PTFE 红外谱图,1790 cm^{-1} 为酯羰基,900 cm^{-1} , 870 cm^{-1} 和 799 cm^{-1} 处分别为环氧环的震动吸收峰。由此可知,在活化 PTFE 表面的碳中心自由基与 GMA 单体反应,并最终在 PTFE 表面成功接枝 GMA。

根据以上分析,聚四氟乙烯的活化与接枝过程如图 2 所示。叔丁基锂与乙二胺的混合体系对 PTFE 进行表面去氟,混合溶液中会形成活性很强的自由基,并且自由基上的电子会转移到 PTFE 分子表面上,将表面的 F 原子扯掉,同时,在去 F 的位置形成碳中心自由基,之后碳中心自由基将在 PTFE 表面引发 GMA 接枝的聚合^[9, 17]。在活化的过程中,白色的 PTFE 粉末由于去氟变为棕色,但没有明显的碳质层出现,将其用 THF 洗涤后接枝 GMA,接枝后棕色的粉末变为浅黄色,这也是去氟的位置被取代的一个标志。

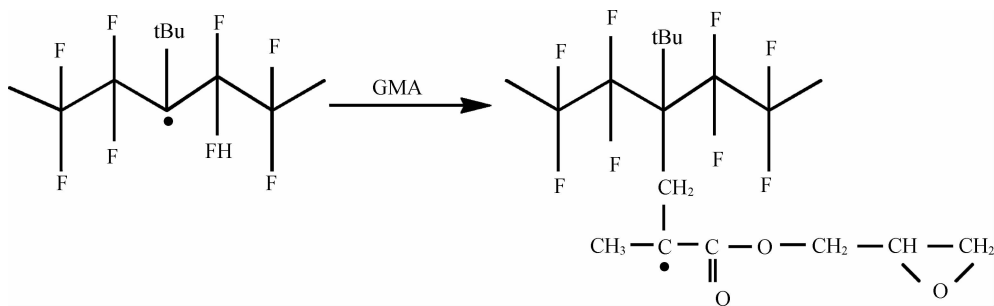


图 2 活化 PTFE 接枝的反应式

Fig.2 The grafting reaction of the activated PTFE

2.2 表面形态

图3和图4分别为接枝前后PTFE粉末的SEM照片。从图中可以看出,未接枝PTFE表面较为平整,存在比较光滑的区域,而接枝后PTFE表面很粗糙,存在褶皱,几乎没有平整的区域。说明接枝对PTFE表面形态有一定影响,这可能与在PTFE的活化与接枝过程中,PTFE表面去氟并接枝有机基团有关,接枝的基团破坏了PTFE表面完全被F原子包裹的紧密结构,使其分子链原本螺旋形的排列受到一定影响,从而改变了表面形态。

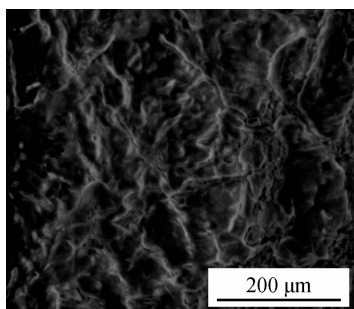


图3 PTFE的SEM照片

Fig. 3 SEM microphotograph of the surface of PTFE

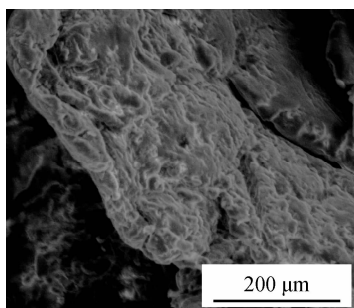


图4 接枝后PTFE的SEM照片

Fig. 4 SEM microphotograph of the surface of grafted PTFE

2.3 接枝率

由于PTFE的分解温度较一般聚合物高,接枝的材料会在较低温度时分解,所以接枝率的测定常使用TGA法,通过计算在较低温度下质量损耗量,得到接枝率(质量分数)的数据。

图5为制得PTFE-g-GMA的TGA曲线, N_2 气氛下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 900°C 。可将TGA曲线分为四个部分,如图5所示。第一个阶段,不高于 300°C ,两条TGA曲线重叠,质量损耗为0;第二个阶段, $300\sim 450^\circ\text{C}$,代表接枝聚合物PTFE-g-GMA的曲线1出现质量损耗,经过计算,质量损耗在 5.83% 左右;第三个阶段, $450\sim 650^\circ\text{C}$,PTFE与接枝

聚合物失重现象都很明显,第三阶段是PTFE分解的阶段;第四阶段,高于 650°C ,样品的质量损失保持恒定,PTFE完全分解。

由以上分析可知,GMA的接枝率为 5.83% ,并且接枝行为对PTFE的分解温度没有太大影响。

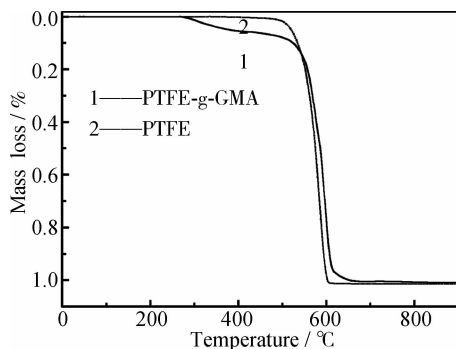


图5 接枝PTFE与PTFE的热失重曲线

Fig. 5 The thermo-gravimetric curves of PTFE-g-GMA and PTFE

2.4 接枝条件对接枝率的影响

分别测试不同反应时间与温度下接枝产物的接枝率,讨论接枝反应时间与温度对接枝率的影响。

反应温度为 70°C 时,接枝反应时间与接枝率的关系如图6所示。从图中可以看出,在反应的最初2h,接枝率随接枝反应时间的增加增长很快,当反应时间超过5h后,延长反应时间对接枝率的影响不大,8h后基本恒定,最终材料的接枝率达到 5.83% 。在反应初期,有大量参与接枝反应的活性点,可以引发GMA接枝在PTFE表面,随着反应的进行,活性点逐渐减少,尤其当活性点完全消失后,接枝反应完成,延长反应时间对接枝率的增加并无作用。

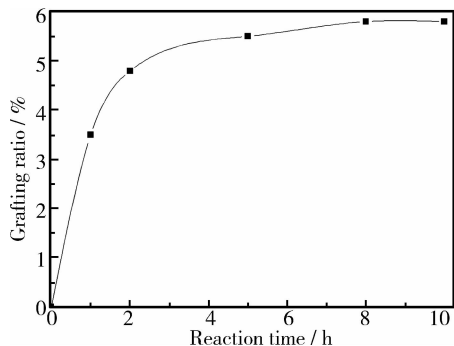


图6 接枝反应时间对接枝率的影响

Fig. 6 Relation curve between reaction time and grafting ratio

图7为接枝反应温度与接枝率的关系,反应时间为8h。从图中可以看出,随着温度的升高,接枝

率逐渐增加,在 70℃ 达到最大值,当温度进一步升高时,接枝率反而下降。这是因为:在一定范围内,升高温度可以活化 PTFE 表面的活性基团和 GMA 单体,促使接枝反应顺利进行。但当温度大于 70℃,就会引发 GMA 单体进行自聚反应,接枝溶液会发生因自聚而变得黏稠,接枝率下降。

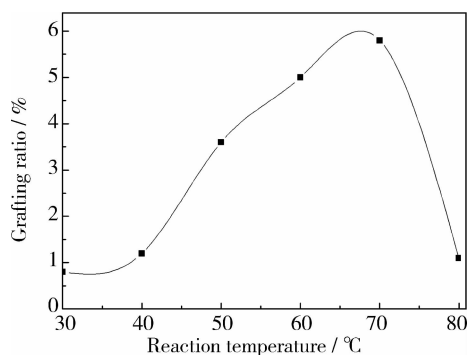


图 7 接枝反应温度对接枝率的影响

Fig. 7 Relation curve between reaction temperature and grafting ratio

3 结论

(1) 使用 t-BuLi 和 EDA 的混合溶液活化 PTFE, 在活化后 PTFE 的表面成功接枝了 GMA, 并且接枝率达到 5.83%。

(2) 与 PTFE 相对平整的表面相比, 接枝后的 PTFE 表面粗糙, 并存在褶皱。

(3) 对接枝后的 PTFE 进行 TGA 分析, 其接枝率为 5.8%。

(4) 研究接枝反应时间和接枝反应温度对 PTFE-g-GMA 接枝率的影响, 结果表明, 接枝率随反应时间的延长逐渐增加, 并在 8h 后维持恒定, 接枝率在反应温度为 70℃ 时达到最大值。

参考文献:

[1] 缪京媛, 叶牧. 氟塑料: 加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.

[2] 黄锐. 塑料工程手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.

[3] CHEN Y, KANG E T, NEOH K G, *et al.* Surface functionalization of poly (tetrafluoroethylene) films *via* consecutive graft copolymerization with glycidyl methacrylate and aniline [J]. *The Journal of Physical Chemistry (B)*, 2000, 104 (39): 9171 - 9178.

[4] LI J, SATO K, ICHIDURI S, *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]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(4): 775 - 783.

- [5] AKINAY E, TINCER T. Radiation grafting of vinyl monomers onto poly (tetrafluoroethylene) powder produced by γ irradiation and properties of grafted poly (tetrafluoroethylene) filled low density polyethylene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(5): 816 - 826.
- [6] KONIG U, NITSCHKE M, MENNING A, *et al.* Durable surface modification of poly (tetrafluoroethylene) by low pressure H₂O plasma treatment followed by acrylic acid graft polymerization [J]. *Colloids and Surfaces (B): Biointerfaces*, 2002, 24(1): 63 - 71.
- [7] YU W H, KANG E T, NEOH K G. Controlled grafting of comb copolymer brushes on poly (tetrafluoroethylene) films by surface-initiated living radical polymerizations [J]. *Langmuir*, 2005, 21(1): 450 - 456.
- [8] NOH I, CHITTUR K, GOODMAN S L, *et al.* Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) with benzophenone and sodium hydride by ultraviolet irradiation [J]. *Journal of Polymer Science Part (A): Polymer Chemistry*, 1997, 35 (8): 1499 - 1514.
- [9] OKUDA Y, HAYASHI F, SAKURA I, *et al.* Graft polymerization of methacrylic acid onto polytetrafluoroethylene initiated by alkyl lithium/electron-donating solvents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(3): 923 - 931.
- [10] 郝荣耀, 朱平. 聚四氟乙烯-壳聚糖复合膜制备和性能测试 [J]. *现代纺织技术*, 2007, 15(4): 1 - 4.
- (HAO R Y, ZHU P. The preparation and properties of the PTFE-chitosan composite membranes [J]. *Advanced Textile Technology*, 2007, 15(4): 1 - 4.)
- [11] 郎需庆, 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.
- (LANG X Q, MA H Q, TAN X, *et al.* Surface activation and graft of the ultrafine PTFE particles [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2005, 21(7): 703 - 706.)
- [12] 郑军, 李茂松, 周文龙. 钠-萘处理液浓度与聚四氟乙烯薄膜改性效果关系的研究 [J]. *浙江理工大学学报*, 2005, 22(1): 21 - 24.
- (ZHENG J, LI M S, ZHOU W L. Relation of the sodium-naphthalene solution concentration and the effect of modified PTFE membrane [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University*, 2005, 22(1): 21 - 24.)
- [13] MILLER J F, HUNT H, MCBEE E T. Decomposition and analysis of organic compounds containing fluorine and other halogens [J]. *Analytical Chemistry*, 1947, 19(3): 148 - 149.
- [14] JANSTA J, DOUSEK F P. Electrochemical corrosion of

- polytetrafluoroethylene contacting lithium amalgam [J].
Electrochimica Acta, 1973, 18(9): 673 – 674.
- [15] NELSON E, KILDUFF T J, BENDERLY A A. Bonding of
Teflon [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1958, 50
(3): 329 – 330.
- [16] HLAVATY J, KAVAN L, BASTL Z. Simultaneous fluorine
elimination and alkylation of poly (tetrafluoroethylene)
[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1996, 238
(1): 165 – 175.
- [17] OKUDA Y, HAYASHI F, SAKURAI H, *et al.* A spectro-
scopic study on defluorination of poly (tetrafluoroethylene)
by alkyl lithium / electron-donating solvents [J]. Spectro-
chimica Acta Part (A): Molecular and Biomolecular Spec-
troscopy, 2004, 60(13): 3071 – 3077.

Reaction of Polytetrafluoroethylene Grafted GMA

ZHANG Dong-na, KOU Kai-chang, HOU Mei, GAO Pan, WU Guang-lei

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) was activated with the mixture solution of tert-Butyllithium (t-BuLi) and ethylenediamine (EDA), and grafted GMA onto the PTFE. The chemical structure of activated and grafted PTFE was analyzed by using FTIR. It shows that GMA was successfully grafted onto the PTFE. SEM was used to observe the surface morphology of grafted PTFE. The grafting ratio of 5.83% was achieved, which was measured by TGA. The effect of reaction time and temperature for the grafting ratio was studied finally. The grafting ratio was increased with the elongation of reactive time, and basically constant after 8h. The grafting ratio reaches its maximum when the reaction temperature is 70°C.

Key words: PTFE; GMA; graft; grafting ratio