

# 用原子力显微镜研究甲基丙烯酸缩水甘油酯 在密度聚乙烯表面的紫外接枝

汪辉亮

(北京师范大学化学学院, 北京 100875)

**摘要** 利用 AFM 研究了紫外光引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在密度聚乙烯(HDPE)表面接枝初期生成的接枝物的微结构,对 HDPE 表面接枝反应的引发速率进行了初步研究. 紫外照射 30 s 后在 HDPE 表面形成一些接枝物微粒,随着照射时间的增加,微粒越来越多,其体积也越来越大. 分析结果表明,每一个接枝物微粒即为一个高度枝化甚至超级枝化的接枝聚合物链. 在 30 ~ 45 s 之间,接枝密度随照射时间延长几乎呈线性增长;在 45 s 后,接枝密度的增长速度减慢. 在 30 ~ 45 s 之间的引发速度约为  $6.5 \text{ Unit}/(\mu\text{m}^2 \cdot \text{s})$ .

**关键词** 原子力显微镜(AFM);紫外引发接枝;微结构;引发

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)08-1570-05

聚合物表面接枝技术特别是紫外光引发接枝技术在最近 20 年中发展很快,已成为聚合物表面改性的主要方法<sup>[1~4]</sup>. 研究发现,在不同的接枝条件下得到的接枝物的性能往往有很大的差别,即使是同一单体,在不同的条件下接枝到密度聚乙烯(HDPE)上后,接枝物的吸水性<sup>[5,6]</sup>及粘接性能<sup>[7]</sup>等都有巨大的差别,因而对接枝物的微结构进行研究具有很大的价值. 由于对接枝聚合物一直没有直接的表征方法,因此对接枝聚合物微结构的研究很少. 原子力显微镜(AFM)已被广泛地用于研究聚合物的表面形貌、结晶聚合物的纳米结构及结晶过程、非均相聚合物的组成等<sup>[8~10]</sup>. 用 AFM 研究接枝聚合物已有很多报道<sup>[11~13]</sup>,但绝大多数都是观察接枝物的表面形貌,还有少量研究接枝链在水或不良溶剂中的动态行为等<sup>[14,15]</sup>. 迄今,尚未发现应用 AFM 研究接枝聚合物的微结构的报道.

本文利用 AFM 研究了紫外光引发的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在丙酮溶液中于 HDPE 表面接枝初期生成的接枝物的微结构,并对 HDPE 表面接枝反应的引发速率进行了初步研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

密度聚乙烯(HDPE)粒料由 Nova Chemicals Ltd. (Ontario, Canada)生产,其密度为  $0.949 \text{ g}/\text{cm}^3$ , MFI =  $0.39 \text{ g}/\text{min}$ . 在制样过程中使用了表面粗糙度少于 10 nm 的硅片,将其放在不锈钢板上,光滑面朝上,然后放上 HDPE 粒料. 将 HDPE 粒料在  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  预热 7 min,并在 20 MPa 下模压 3 min,然后立即放入自来水中淬冷,制得厚度约 0.5 mm 的 HDPE 膜. 将膜片裁成  $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$  的正方形,用丙酮索氏提取器抽提 24 h 后置于烘箱中干燥至恒重.

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA, Mitsubishi gas, Japan)使用前经重蒸纯化,光引发剂二苯甲酮(BP, 化学纯,天津远航化学品有限公司)和丙酮(北京化工精细化学品公司)为分析纯.

### 1.2 紫外接枝

在 8 cm 直径的培养皿中加入 5.0 mL 1 mol/L GMA 丙酮溶液,然后将 HDPE 样品放入溶液中,光

收稿日期: 2005-11-08.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金和国家自然科学基金(批准号: 20574006)资助.

联系人简介: 汪辉亮(1970 年出生),男,博士,副教授,主要从事高分子材料功能化改性和智能水凝胶的研究.

E-mail: wanghl@bnu.edu.cn

滑面朝上. 在培养皿上盖上石英玻璃. 光接枝在 2 kW 的高压汞灯下进行, 样品位置的 UVC (250 ~ 260 nm) 强度为  $0.024 \text{ W/cm}^2$ . 将接枝后的样品在索氏提取器中用丙酮回流 24 h 以除去均聚物和未反应的单体, 然后在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥至恒重.

### 1.3 AFM 测试

美国 Digital Instruments (DI) 公司的 Nanoscope IIIa 原子力显微镜 (AFM), 4842 JV 垂直扫描器和标准硅针尖. 采用轻拍模式对样品进行成像. 成像时, 同时打开形貌和相位两个数据通道, 获得高度图和相图. 聚乙烯片晶结构和接枝物微粒的高度、直径等均利用 AFM 所带软件的切片分析 (Section Analysis) 功能对高度图进行处理获得.

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝链的 AFM 观察

有关 HDPE, LDPE 及 PP 等高分子材料的亚微米级表面形貌已用 AFM 进行了深入研究. 研究发现, 这些结晶聚合物表面形貌的共同特征是具有带状的球晶结构, 其中的带状结构为片晶, 它是由一排排的微粒形成的. 未接枝的 HDPE 表面的 AFM 分析表明, 得到了与文献结果相似的 AFM 图像. 由切片分析得到的 HDPE 片晶的高度在 2 ~ 6 nm 之间, 大部分在 3 ~ 4 nm 之间. 这与典型的结晶聚合物的片晶厚度非常接近, 与 Magonov 等<sup>[9]</sup>的结果一致. 由于在制样过程中采用了硅片, HDPE 样品表面的粗糙度很低, 起伏很小, 因此 AFM 图像能真实地反映出 HDPE 表面的形貌.

图 1(A) 和 (B) 是在光照射 30 s 后的 HDPE 表面的 AFM 图像. 与未接枝 HDPE 表面 AFM 图像比较可以发现, 当 HDPE 膜片在 1 mol/L GMA 丙酮溶液中照射很短的时间后, 其表面形貌就发生了变化. 从图 1(A) 和 (B) 可以清楚地看到 HDPE 的片晶结构, 但 HDPE 表面有一些近似椭圆形微粒出现. 其形状与构成片晶的粒状结构不同, 从高度图上可以看出它们的高度更高, 从相图上看它们的颜色较周围的物质浅.

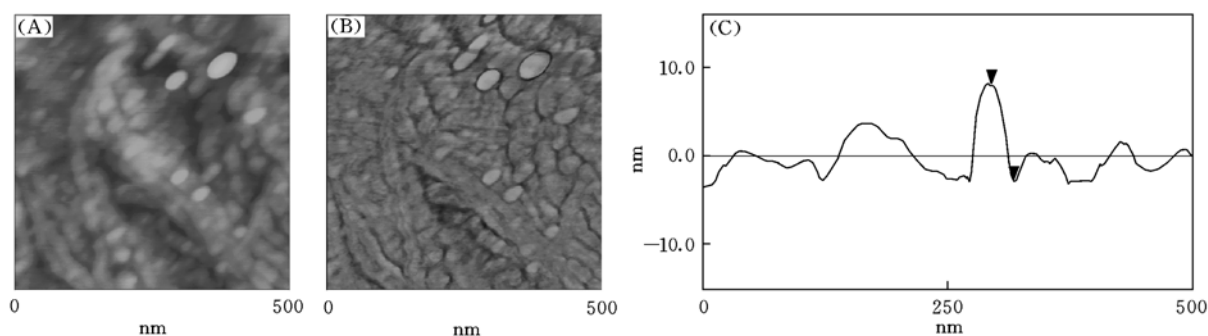


Fig. 1 Height (A) and phase (B) images of the HDPE samples grafted in 1 mol/L GMA acetone solution and section analysis (C) of the height image after 30 s UV irradiation

Z range: 30 nm.

从断面分析的结果可以看出, 这些微粒的高度最小的也在 5 nm 以上, 最高的一个达 19 nm. 图 1(C) 中显示的是经过靠近最大微粒的一个略小一点微粒的断面曲线, 这个微粒的高度为 11 nm. 对高度大于 10 nm 的微粒, 可以确定其为一种新的物质. 对高度在 6 nm 左右的微粒, 由于其高度与聚乙烯片晶结构的高度比较接近, 不易确定其是否为另外一种物质. 但其形状比较规整, 有别于聚乙烯片晶结构中的粒状结构, 在相图中它的颜色也比周围物质浅, 因此基本上可以判断其为一种新的物质, 在本文中, 这种新的物质只能是接枝上的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA). PGMA 是一种无定形聚合物, 其弹性模量比半结晶的 HDPE 低得多, 因此在 AFM 相图中分别对应不同的颜色. 随着辐照时间的增加, 在 HDPE 表面有越来越多的微粒出现, 而且微粒也变得更大. 这进一步说明了这些微粒就是接枝的 PGMA.

从图 1(A) 和 (B) 可以看出, 在接枝时间很短时, 在 HDPE 表面只有几个接枝物微粒, 接枝密度还很低, 还有很多未被接枝物覆盖的地方. 接枝反应是在 HDPE 表面随机发生的, 因此, 在大部分表面

都没有接枝链的情况下,由非常接近的几个接枝链形成一个大微粒的可能性几乎不存在.即使这种可能性存在,如此形成的更大微粒的高度也应该与单个接枝链微粒的高度基本一致.但是,接枝物微粒的高度随直径的增大而线性增大,即接枝物微粒体积呈指数增长.因此对接枝物微粒增大的合理的解释是接枝发生在接枝链上,即枝化.

在接枝的 PGMA 链上有次级氢原子,处于激发态的二苯甲酮分子能够抽提这些氢原子形成高分子自由基并引发接枝反应.此外,溶剂丙酮对接枝 PGMA 链的溶解性能远比对 HDPE 的溶解性能要好,因此接枝更容易在接枝链上发生,而不是在 HDPE 表面发生.当然,在 HDPE 表面没有被完全覆盖前,接枝依然可以在 HDPE 表面发生.实验结果也证明,随着辐照时间的增加,HDPE 表面的接枝物微粒越来越多,微粒体积越变越大,因此,得到的接枝聚合物分子很可能是高度枝化甚至超级枝化的结构,其可能的结构如图 2(A)所示.

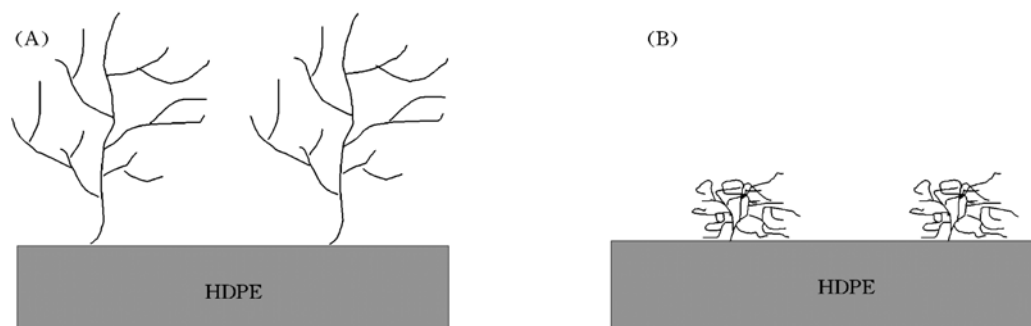


Fig. 2 Possible microstructures of the grafted chain in good solvent (A) and in poor solvent or dried (B)

通过对高度图的切片分析可以得到接枝物微粒的直径和高度.由于得到的接枝物微粒的形状一般为椭圆形或圆形,为了简化计算,以圆形处理.由于微粒直径的数值比其高度的数值大几倍,这里所谓的微粒结构可能更像贴在聚乙烯表面的“圆饼”.如果把接枝物微粒近似作圆柱体处理,则其体积为  $\pi r^2 h$ ,其中  $r$  为微粒的半径,  $h$  为高度.在已知接枝物微粒的直径和高度后,就可以计算出其体积,并进一步计算出质量,还可以估算出每一个接枝链的分子量,从而得到其枝化程度(以最小的接枝链作为参比).

以最小的微粒(高度为 5 nm,直径为 50 nm)为例,其体积为  $9.8 \times 10^3 \text{ nm}^3$ . PGMA 的密度接近于  $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,因此该微粒的质量为  $9.8 \times 10^{-21} \text{ kg}$ .已知原子质量常数  $m_u$  为  $1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ,计算得到该接枝链的分子量约为  $5.9 \times 10^6$ .如果该接枝链是直链结构,则其长度将达到 10  $\mu\text{m}$  左右.由于接枝和清洗过程都是在丙酮中进行的,丙酮对接枝链的溶解性比较好,因此接枝链应当处于伸展状态,这样长的链在干燥过程中不和别的链互相缠绕而单独收缩形成一个纳米尺寸微粒的可能性是极小的.如果接枝链是枝化甚至超级枝化的,而且接枝链和枝化链的长度均为纳米级,则在干燥过程中每一个接枝链发生收缩并通过吸附作用附着在 HDPE 表面,很容易形成如图 2(B)所示的纳米尺寸微粒,即所观察到的接枝物微粒结构.

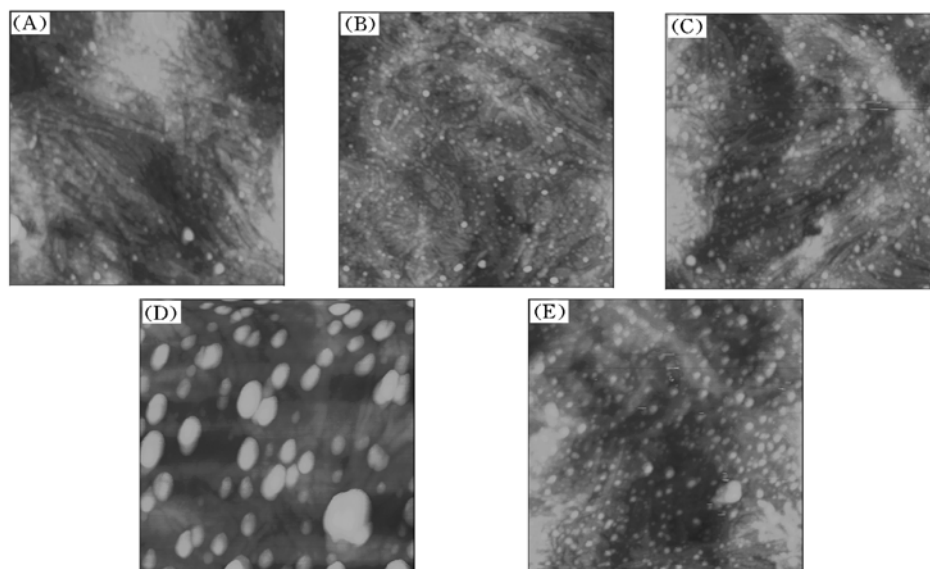
假设最小的接枝物微粒为无枝化的单一接枝链,并且每一个枝化链与初级接枝链的长度都相同,则可以计算出每一个接枝链上的枝化链数.例如高度为 10 nm,直径为 70 nm 微粒的体积为  $3.9 \times 10^4 \text{ nm}^3$ ,约为最小微粒体积的 4 倍.因此,在这个接枝链上有 3 个枝化链.图 1(B)中最大微粒的高度为 19 nm,直径为 100 nm,其体积为  $1.5 \times 10^5 \text{ nm}^3$ ,是最小微粒体积的 15 倍左右,其枝化链数达到 14.假设无枝化的单一接枝链的最小微粒可能也是枝化甚至超级枝化的,以上计算所得到的枝化数应该乘以最小微粒的枝化数.虽然实际情况可能比这一假设要复杂得多,但是在上述实验中所得的接枝链的微结构应当是超级枝化的.

## 2.2 在聚乙烯表面接枝反应的引发速率

关于接枝聚合反应的动力学已进行了很多研究<sup>[16,17]</sup>.但这些研究在很大程度上忽略了一个根本的问题,即接枝是在聚合物基材表面发生还是在接枝聚合物上发生.以往的接枝反应动力学研究只能在聚合物表面已经接枝了比较多的接枝物以后才能进行,因为在接枝程度很低时无法准确测量.利用高

分辨率的 AFM 可以很容易地得到在接枝聚合反应发生初期的聚合物表面的情况, 得到真实的在聚合物表面接枝反应发生时的动力学。

图 3 是在 1 mol/L GMA 丙酮溶液中接枝不同时间后 HDPE 表面的 AFM 图像。为便于比较, 除了接枝 45 s [图 3(D)] 的以外, 所有图像的扫描面积都是  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 。



**Fig. 3** Height images of the HDPE samples grafted in 1 mol/L GMA acetone solution for different time

(A) 30 s,  $2\ \mu\text{m}$  scan, Z range: 50 nm; (B) 35 s,  $2\ \mu\text{m}$  scan, Z range: 50 nm; (C) 40 s,  $2\ \mu\text{m}$  scan, Z range: 50 nm; (D) 45 s,  $1\ \mu\text{m}$  scan, Z range: 100 nm; (E) 60 s,  $2\ \mu\text{m}$  scan, Z range: 60 nm.

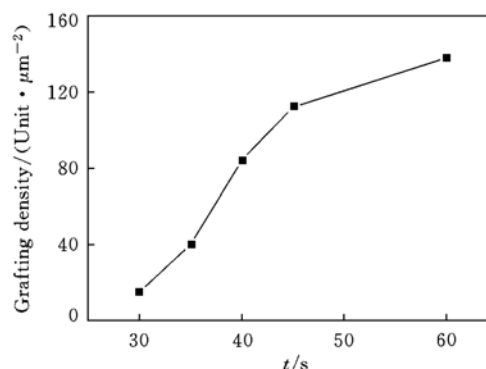
从图 3 可以看出, 在接枝反应初期, 在 HDPE 表面上的接枝物微粒的数目随照射时间的增加而增加, 而继续照射, 接枝密度不再增加, 接枝物微粒不断变大。

图 4 为在单位面积上得到的接枝聚合物链数目 (接枝密度) 随照射时间的变化情况。可以看出, 在照射时间少于 30 s 时, 接枝密度很低。实际上, 照射 25 s 时, 在 HDPE 表面看不到接枝物微粒的出现。这是由于接枝反应的诱导期引起的。在照射 30 s 以后, 接枝密度随照射时间的延长而迅速增加; 在 30 ~ 45 s 之间, 接枝密度与照射时间呈线性增长; 在 45 s 后, 接枝密度的增长速度减慢。这一结果可以解释为: 诱导期过后, 接枝反应开始进行, 由于在 HDPE 表面的引发反应随机发生, 接枝密度应当随时间线性增加。但随着 HDPE 表面被越来越多的接枝物所覆盖, 在其上引发接枝反应变得越来越困难, 相反, 在接枝物上发生枝化反应的可能性越来越大。

从图 4 可以计算出在 HDPE 表面接枝反应的引发速度。以 30 ~ 45 s 之间线性增长部分计算所得的引发速度为约  $6.5\ \text{Unit}/(\mu\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。由此可见, 在 HDPE 表面接枝反应的引发速度是很慢的。

澳大利亚 Wollongong 大学的 Hugh R. Brown 提供了本研究所需要的硅片和聚乙烯样品, 特此致谢。

### 参 考 文 献



**Fig. 4** The change of grafting density on HDPE surface with increasing irradiation time

- [ 2 ] CHEN Bin(陈 宾), ZHANG Jing-Chun(张景春), XIE Xu-Ming(谢续明). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(8): 1572—1575
- [ 3 ] Gao J., Lei J. X., Su Z. J. *et al.*. Polymer Journal[J], 2001, **33**(2): 147—149
- [ 4 ] Wang T., Kang E. T., Neoh K. G. *et al.*. Langmuir[J], 1998, **14**(4): 921—927
- [ 5 ] Wang H. L., Brown H. R. J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry[J], 2004, **42**(2): 253—262
- [ 6 ] Wang H. L., Brown H. R. J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry[J], 2004, **42**(2): 263—270
- [ 7 ] Wang H. L., Brown H. R. J Adhes. [J], 2003, **79**(10): 955—971
- [ 8 ] Magonov S. N., Godovsky Yu. K. American Laboratory[J], 1998, **30**(22): 15—21
- [ 9 ] Magonov S. N., Godovsky Yu. K. American Laboratory[J], 1999, **31**(8): 52—58
- [ 10 ] XU Jun(徐 军), GUO Bao-Hua(郭宝华), ZHANG Zeng-Min(张增民) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(6): 1216—1218
- [ 11 ] Zhang M. C., Kang E. T., Neoh K. G. *et al.*. Langmuir[J], 2000, **16**(24): 9666—9672
- [ 12 ] Pientka Z., Oike H., Tezuka Y. Langmuir[J], 1999, **15**(9): 3197—3201
- [ 13 ] Nnebe I. M., Tilton R. D., Schneider J. W. J. Colloid Interf. Sci. [J], 2004, **276**(2): 306—316
- [ 14 ] Koutsos V., van der Vegte E. W., Pelletier E. *et al.*. Macromolecules[J], 1997, **30**(16): 4719—4726
- [ 15 ] Uchida E., Ikada Y. Macromolecules[J], 1997, **30**(18): 5464—5469
- [ 16 ] Shukla S. K., Srivastava D. J. Polym. Mater. [J], 2003, **20**(2): 207—212
- [ 17 ] Chen J., Nho Y. C., Park J. S. Radiat. Phys. Chem. [J], 1998, **52**(1—6): 201—206

## AFM Studies on UV-initiated Grafting of Glycidyl Methacrylate onto High-density Polyethylene Surface

WANG Hui-Liang

(College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract** The microstructure of grafted polymer chains has a significant effect on the final properties of the grafted polymer, however, there is still not a direct method to characterize the microstructure of grafted chains. The microstructure of the grafted chains formed in the initial stage of the UV-initiated photografting of glycidyl methacrylate(GMA) onto high-density polyethylene(HDPE) surface and the initiation rate of the surface photografting reaction were studied with tapping mode atomic force microscopy(AFM). The grafted materials with granular structures were found on HDPE surface after 30 s UV irradiation, after that, the number and the volume of the granules increased with the increase of irradiation time. The granule was thought to be a single grafted chain with a highly branched(or superbranched) microstructure. The grafting density on HDPE increased almost linearly with the increase of irradiation time in the range of 30—45 s, and the increasing rate of grafting density became slower after 45 s. The initiation rate of surface photografting was about 6.5 Unit/( $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) in the range of 30—45 s.

**Keywords** Atomic force microscopy(AFM); UV initiated grafting; Microstructure; Initiation

(Ed.: W, Z)