

棉纤维素预辐射接枝苯乙烯的研究

张正国 袁少权 哈鸿飞

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 研究了棉纤维素预辐射接枝苯乙烯的接枝率与辐射剂量、剂量率、接枝反应时间、反应温度的关系,以及它们的数学表达式,并由此计算出反应的活化能。对此类预辐射接枝反应动力学研究做了初步分析。

关键词 预辐射接枝,棉纤维素,苯乙烯,自由基,活化能,数值拟合

棉纤维素是天然高分子化合物,利用辐射接枝的方法可以对其抗皱、耐磨、防水及染色等性能进行改进,其中苯乙烯是最常用的接枝单体^[1-5]。由于苯乙烯对棉纤维素辐射降解的保护效应,所以文献中常用共辐射接枝的方法,有些工作还做了接枝共聚反应动力学分析。文献中对预辐射接枝聚合反应动力学分析却很少^[6]。本工作研究了苯乙烯在棉纤维素上预辐射接枝共聚反应,以及剂量、剂量率、反应时间、反应温度对接枝率的影响,并就反应动力学问题进行了一些探讨。

1 实 验

1.1 药品及仪器

棉纤维素是河南新乡化工一厂产精制棉,纯化方法见文献[5];苯乙烯为AR,经减压蒸馏纯化;无水甲醇为AR;苯为AR;高纯氮气:纯度99.99%。⁶⁰Co γ 辐射源。

接枝反应器:梨形玻璃瓶上接Y形管,Y形管一端接通入氮气,一端接冷凝管,冷凝管与安全瓶、洗气瓶相连。反应体系与空气隔离。

1.2 方法

将纯化后的棉纤维素放在⁶⁰Co源室中,在室温、空气中进行辐照,用新蒸的苯乙烯配成1:2(V/V)的甲醇溶液,放入梨形瓶中,通高纯氮气0.5h,再将已辐照的棉纤维素放入反应液中,继续通氮气接枝;接枝完后,用苯洗去未反应的单体,再转入索氏提取器中,用苯经24h提取剩余的单体及均聚物;接枝产品烘干至恒重,并计算接枝率Gr

$$Gr = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中W₀为接枝前纤维素重量;W_t为接枝后纤维素重量。

2 结果与讨论

2.1 预辐射接枝的主要化学过程

纤维素预辐射接枝是一个非均相的自由基反应^[7-8],整个过程比较复杂。除了辐射剂量、反

收稿日期:初稿 1993-07-12,修改稿 1993-10-14

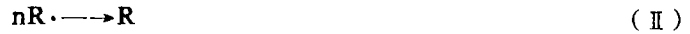
应温度等因素外,还要考虑聚合物的结构、自由基特性、单体扩散速度、凝胶效应等。但单从自由基反应考虑,可以简单地概括为如下过程:

(1) 纤维素经辐射生成自由基



I 代表纤维素, $R \cdot$ 代表各种自由基,包括烷基、烷氧基和过氧烷氧基自由基。此反应是在钴源照射下进行的。

(2) 自由基的消失反应为



(3) 链增长或自由基转移反应



反应 II、III 是在苯乙烯-甲醇溶液中进行的。反应 III 从自由基数量来看,反应前后不变,因此反应物与产物都用 $R \cdot$ 表示。对于链增长反应,可形成想要的接枝产物,也可形成副产物,用 Q 表示产物中已接枝上的单体。

从反应 II、III 中可以分别得出自由基消失速度和纤维素接枝速度

$$\frac{d[R \cdot]}{ndt} = k_1 [R \cdot]^n \quad (1) \quad \frac{d[Q]}{dt} = k_2 [R \cdot] [M] \quad (2)$$

k_1 、 k_2 分别表示反应 II、III 的表观反应速率, n 为反应 II 的表观反应级数。在本实验条件下, $[M] \gg [R \cdot]$, 因此在反应过程中,可以认为单体浓度 $[M]$ 不变。故(2)式可简化为

$$\frac{d[Q]}{dt} = k_2' [R \cdot] \quad \text{其中 } k_2' = k_2 [M]$$

若 $n=1$, 可推导出

$$[Q] = [R \cdot]_0 \cdot \frac{k_2'}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3a)$$

若 $n=2$, 则

$$[Q] = \frac{k_2'}{2k_1} \ln(1 + 2[R \cdot]_0 k_1 t) \quad (4a)$$

其中 $[R \cdot]_0$ 表示自由基的初始浓度。

这里 $[Q]$ 、 $[R \cdot]_0$ 、 k_1 、 k_2 等用的浓度单位是单位体积的分子数或摩尔数。计算接枝率用的是重量单位,因此需要进行单位换算。设纤维素重量为 W_0 , 纤维素辐照剂量为 D , 每辐照 1 Gy 剂量形成的自由基数为 G , 单体的分子量为 Mr , 反应体系的体积为 V , 已与纤维素接枝的单体重量为 W , 则 $W = [Q]MrV$, $[R \cdot]_0 = DG/V$, 将 W 、 $[R \cdot]_0$ 代入(3a)式得

$$\frac{W}{MrV} = \frac{DG}{V} \cdot \frac{k_2'}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3b) \quad W = MrDG \frac{k_2'}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3c)$$

将 W 、 $[R \cdot]_0$ 代入(4a)式得

$$\frac{W}{MrV} = \frac{k_2'}{2k_1} \ln\left(1 + \frac{2DG}{V} k_1 t\right) \quad (4b) \quad W = \frac{MrV k_2'}{2k_1} \ln\left(1 + \frac{2DG}{V} k_1 t\right) \quad (4c)$$

由于 $Gr = W/W_0$, 将(3c)式代入得

$$Gr = \frac{MrDG}{W_0} \cdot \frac{k_2'}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

将(4c)式代入得

$$Gr = \frac{MrV}{2W_0} \cdot \frac{k_2'}{k_1} \ln\left(1 + \frac{2DG}{V} k_1 t\right) \quad (6)$$

2.2 影响接枝率的因素

2.2.1 接枝率与辐照剂量的关系 图1示出一组接枝率与辐照剂量、剂量率关系的实验数据。从图1看出,在所用剂量范围内,接枝率与剂量 D 成线性关系,而与剂量率无关。

在该实验条件下, Mr 、 t 、 W_0 都是常数, G 也是常数。从(5)式可看出,接枝率与剂量 D 成线性关系;而从(6)式得出,接枝率与剂量 D 的对数成线性关系。本文的实验结果符合表达式(5) ($n=1$)的结果,而与(6)式 ($n=2$) 有较大的偏差。也即自由基的终止反应从表观上看服从一级衰减规律。

2.2.2 接枝率与接枝反应时间的关系 图2示出接枝率随接枝反应时间变化的实验结果。按照(5)式,利用数值拟合的方法,可得到

$$Gr = 69.02(1 - e^{-0.006225t}) \quad (7)$$

式中 t 为接枝反应时间(min)。

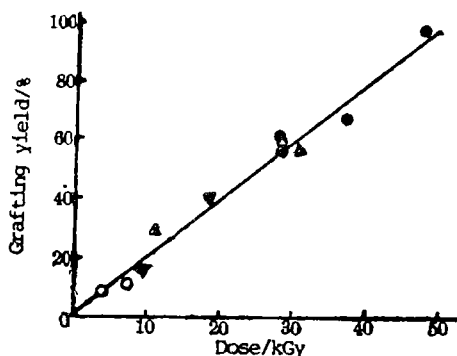


Fig 1. Relation between grafting yield and dose and dose rate
dose rate (Gy/s):
(○) 0.45—0.82, (△) 1.92—2.08,
(●) 2.96, (▲) 1.47
reaction Temp.: 323 K Reaction
time: 5 h
 $Gr = 1.127 + 1.91 D \quad r = 0.988$

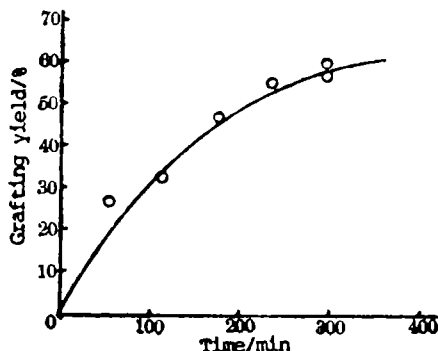


Fig 2. Relation between grafting yield and reaction time
reaction temperature 323 K,
dose 28.4 kGy
 $Gr = 69.02[1 - \exp(-0.006225 t)]$
(○) exp
(—) calc.

图2还示出实验值(exp)和利用(7)式计算的计算值(calc)的对比结果,二者符合得相当好,其相关系数达0.98。因此可以得到在该反应体系中,反应II的表现一级衰减速率 k_1 在温度为323 K 时是 $0.006225 \text{ min}^{-1}$ 。由于 Mr 、 G 、 W_0 和 $[M]$ 都是常数,令

$$U = \frac{MrG[M]}{W_0}$$

则(5)式简化为

$$Gr = \frac{Uk_2 D}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) = \frac{k_2'' D}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

(8)式中 $k_2'' = Uk_2$, 将(8)式与(7)式对比,得到 $k_2'' = 69.02 k_1 / D$, 将 k_1 、 D 值代入得 $k_2'' = 69.02 \times 0.006225 / 28.43 = 0.01513 (\text{min}^{-1} \cdot \text{kGy}^{-1})$

2.2.3 接枝反应温度对接枝率的影响 图3示出剂量为9.73 kGy与28.43 kGy时接枝反应温度对接枝率影响的实验数据。从图中看到,当其他条件相同时,随温度的升高,接枝率先升高又下降,这说明温度对反应(II)和(III)(k_1 和 k_2)的影响是不同的。按照阿累尼乌斯经验公式, k_1 和 k_2 可表示为: $k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}$,或 $k_2 = A_2 e^{-E_2/RT}$,或 $k_1' = A_1' e^{-E_1/RT}$,其中 k_2 与 k_1' 相差一个比例常数U,代入(8)式得:

$$Gr = \frac{A_1' D}{A_1} e^{(E_1 - E_2)/RT} (1 - e^{-A_1 t e^{-E_1/RT}}) \quad (9)$$

(9)式中 A_1 、 A_1' 、 E_1 、 E_2 是要求的值。一般情况下它们不随温度变化。因此可以用数值拟合的方法,根据已知的实验数据,经计算机运算得 $A_1 = 2.559 \times 10^{10} \text{min}^{-1}$, $A_1' = 10.22 \text{min}^{-1} \cdot \text{kGy}^{-1}$,活化能为: $E_1 = 78 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_2 = 17.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 代入(9)式得

$$\begin{aligned} Gr &= \frac{10.22 D}{2.559 \times 10^{10}} e^{60.5/RT} (1 - e^{-2.559 \times 10^{10} t e^{-78/RT}}) \\ &= 3.994 \times 10^{-10} D e^{60.5/RT} (1 - e^{-2.559 \times 10^{10} t e^{-78/RT}}) \end{aligned} \quad (10)$$

其中: R 为气体常数 $8.314 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 为辐照剂量kGy, T 为绝对温度K, t 为反应时间min。(10)式给出了在该实验条件下,接枝率Gr与辐照剂量D、接枝反应时间t、反应温度T之间关系的数学表达式。

图3还示出在该实验条件下,利用(10)式计算,计算值与实验值的对比结果,其相关系数为0.975,计算值均值与实验值均值的比值为1.032。

从图3可看出,接枝率随反应温度的升高先是上升后下降,这是链增长的接枝反应与链终止反应共同作用的结果。由计算得出,这两个反应的活化能不一样,链终止反应活化能 E_1 大于链增长反应活化能 E_2 ,当 $T < 310 \text{K}$ 时,链增长反应占优势,故接枝率随温度升高而升高;当 $T > 310 \text{K}$ 后,链终止反应开始占优势,所以接枝率随温度升高而降低。图4是全部24组数据用(10)式计算的结果与实验值的相关图,其相关系数为0.978,计算值均值与实验值均值之比为1.031。从图3和图4的结果看,拟合结果是好的,从而说明对该反应机理的假设及数学推导是正确的。

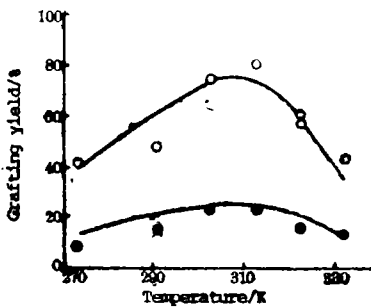


Fig 3. Relation between grafting yield and reaction temperature
(—) Calc.
(○) exp., dose 28.4 kGy
(●) exp., dose 9.73 kGy
 $r = 0.975$, reaction time, 5 h

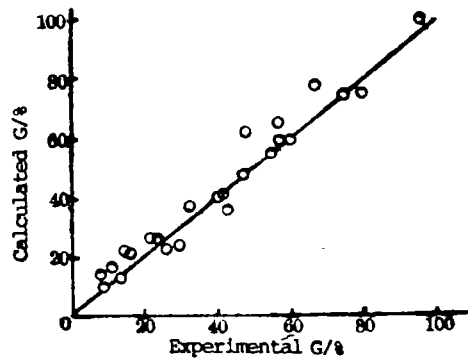


Fig 4. Simulation plot of exp. values with the calc. values
calc. = 1.574 + 0.992 exp.
 $r = 0.978$

3 结 论

在本文实验条件下, 接枝进程可简化为自由基的衰减过程和自由基的链增长过程, 其中自由基的衰减过程服从一级衰减规律。在温度 323 K 时, 其衰减速率 k_1 为 $6.2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 在 273-333 K 范围内, 其活化能 E_1 为 $78 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。而在此温度范围内, 自由基链增长反应的活化能 E_2 为 $17.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。自由基衰减的活化能比自由基链增长的活化能大, 说明自由基消失反应不是简单的自由基复合反应, 还受反应体系中反应物扩散速度等因素的影响。

参 考 文 献

- 1 Guthrie J. T. *Polymer*, 1975, 16: 134
- 2 Hebei A, Guthrie J. T. "The chemistry and technology of cellulose copolymer", New York, 1981, 64-134
- 3 Tae IK Min, Hiroshi Inagaki. *Polymer*, 1980, 21: 309
- 4 Sherda Dasgupta. *J. Polym. Sci., Part C*, 1972, 37: 333
- 5 伍立居, 哈鸿飞, 张钰华. *化学通报*, 1992, (9): 27
- 6 EL-Sayed a Eegazy et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27: 535
- 7 Bhattacharyya S N, Maldas D. *J. Polym. Sci. Polymer Chemistry Edition* 1983, 21: 3291
- 8 Guthrie J T, Huglin B, Phillips G O. *J. Appl Polym. Sci.*, 1982, 27: 535

KINETIC STUDY ON PREIRRADIATION GRAFTING OF STYRENE ONTO COTTON CELLULOSE

Zhang Zhengguo Yuan Shaoquan Ha Hongfei

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT A kinetic study was made on the preirradiation grafting of styrene onto cotton cellulose. The dependencies of the grafting yield on preirradiation (in air) dose, grafting reaction time and grafting temperature were investigated respectively. The grafting yields as a function of above reaction conditions were expressed by derived using approximate formulae. The results about the relation between the grafting yields with these grafting conditions calculated by the equations derived in this work were consistent with respective experimental data. It means that the experimental results are correct and the derived equations are reasonable.

KEYWORDS Cotton cellulose, Styrene, Radicals, Preirradiation grafting, Energy of activity