

# 尼龙-66 滤膜电子束预辐照接枝丙烯酸的研究

孙勇飞 郭合帅 郑明 周瑞敏 徐刚 吴明红

(上海大学环境与化学工程学院射线应用研究所 上海 200444)

**摘要** 采用电子束预辐照接枝法,以水为溶剂,硫酸铜为阻聚剂,将丙烯酸接枝到尼龙-66 滤膜上面。探讨电子束吸收剂量、丙烯酸单体浓度、接枝时间和反应温度对滤膜接枝率的影响。对不同接枝率的滤膜进行吸水性测试,并利用扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱仪对接枝前后的滤膜进行表征。结果表明:丙烯酸成功接枝到尼龙-66 滤膜表面,接枝后样品表面孔洞减少,表面粗糙度增加;接枝率随着吸收剂量、丙烯酸单体浓度、接枝时间和反应温度的增加而增大,而后渐渐趋于平缓;接枝后的滤膜吸水率有很大的提高。

**关键词** 辐照接枝, 尼龙-66, 丙烯酸, 接枝率

**中图分类号** TL13, O631.3+4

尼龙是一种高性能高分子基体树脂,具有优异的综合性能而被广泛应用于制膜行业。近年来,利用化学<sup>[1-3]</sup>、紫外<sup>[4]</sup>、电子束<sup>[5]</sup>和伽玛射线<sup>[6]</sup>等方法对尼龙滤膜进行接枝改性,制备功能荷电膜的研究越来越多。其中,辐射接枝不仅保持了化学法接枝的优良性能,还具有操作简单、易控制和容易获得非常纯的接枝聚合物等特点,受到研究者的关注<sup>[7]</sup>。

辐照接枝制备荷电滤膜的基材大致可划分为 4 种类型,碳氢类聚合物、含氟聚烯烃、全氟聚烯烃及烯烃类共聚物<sup>[8]</sup>。其中,丙烯酸因其含有碳碳双键和羧酸根,且结构简单,是制备荷电滤膜中最常用的接枝单体。

本文采用电子束预辐照接枝方法,仅以水为接枝溶剂,硫酸铜为阻聚剂,将丙烯酸单体接枝到尼龙-66 滤膜表面,探讨了吸收剂量、单体浓度、反应温度、接枝时间对其接枝率的影响,对接枝后滤膜的成分和结构进行表征,以及对接枝后的滤膜进行了吸水性测试。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

尼龙-66 (PA-66)微孔滤膜,迈博瑞(南通)生物膜技术有限公司;无水乙醇、五水合硫酸铜和丙

烯酸(AAC),分析纯,未经任何处理,国药集团化学有限公司;聚丙烯无纺布,市售。

### 1.2 仪器

地那米型加速器(上海先锋电机厂,2 MeV,10 mA);发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F,日本电子公司);傅里叶红外光谱仪(FT-IR/ATR, Avatar-380,美国 Nicolet 公司);电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);千分手式薄膜测厚仪(Q/DBFF2-2001,上海六棱仪器厂);烘箱。

### 1.3 预辐照接枝

将尼龙-66 滤膜(PA-66)裁剪成 4 cm × 4 cm 的正方形小块,用酒精清洗干净,放入烘箱,45 °C 烘干至恒重。然后将滤膜在空气中进行电子束预辐照(束流强度为 10 mA,电子束能量为 1.8 MeV,样品置于平板小车上进行动态辐照),剂量设置为 40、60、80、120 和 160 kGy,样品辐照后立即放入-14 °C 的冰箱中保存备用。辐照后的滤膜称重后与衬底材料聚丙烯无纺布叠放在一起,用针线将其固定,然后以玻璃棒为轴心卷成圆柱状,用棉线捆扎后放入盛有阻聚剂硫酸铜( $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和丙烯酸溶液的自制接枝反应容器中。反应于一定温度下进行,并充氮气保护。

基金资助:国家自然科学基金项目(11025526、41003039 和 41273141)和上海市科委科技专项(13230500600)资助

第一作者:孙勇飞,男,1988年12月出生,2012年毕业于杭州电子科技大学环境工程系,现为上海大学化学工程专业硕士研究生

通讯作者:吴明红,博士,教授, E-mail: mhwu@staff.edu.cn

收稿日期:初稿 2013-11-22,修回 2013-12-11

## 1.4 接枝率的测定

接枝膜用去离子水反复冲洗,再置于 60 ℃ 恒温水浴中用去离子水浸泡水洗,24 h 换水 3 次。取出接枝膜,置于 40 ℃ 的烘箱中,烘干至恒重。接枝率( $R_G$ , %)按下式计算。

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

式中, $R_G$  为接枝率, $W_0$  和  $W_t$  分别为接枝前后 PA-66 的重量。

## 1.5 吸水率的测定

将不同接枝率的滤膜置于室温下的去离子水中浸泡 24 h 后取出,用滤纸擦去表面的水珠,称其重量  $W_2$ ,按照下式计算吸水率( $R_A$ , %)。

$$R_A = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

式中, $R_A$  为吸水率, $W_1$  和  $W_2$  分别为接枝膜吸水前后的重量。

# 2 结果与讨论

## 2.1 吸收剂量对接枝率的影响

吸收剂量对接枝率影响见图 1。由图 1 知,吸收剂量低于 60 kGy 时,接枝率呈现出平稳增大趋势,当吸收剂量继续增加,接枝率显现加速现象,在 80 kGy 时出现一个拐点,此时的接枝率比 40 kGy 时大 3 倍左右,然后随着吸收剂量增加,接枝率呈现缓慢增加趋势。这可能是由于当吸收剂量较小时,辐照诱发滤膜产生的过氧化物或陷落自由基较少,故接枝率较低;当吸收剂量达到 80 kGy 时,辐照诱发产生大量的过氧化物或陷落自由基,滤膜的接枝率迅速增大;然后随着吸收剂量的增加,产生的过氧化物或陷落自由基利用率有所下降,故接枝率呈现缓慢增加的趋势。

## 2.2 接枝时间对接枝率的影响

图 2 是反应时间对接枝率的影响。由图 2 可知,在反应初期 90 min 内,PA-66 接枝率随着时间的增加而呈现线性增大趋势,然后随着时间的增加,在 120 min 左右接枝率增大最快,在 150 min 后接枝率逐渐趋于平缓。这可能是由于随着接枝反应的进行,

过氧化物或陷落自由基受热活化,开始诱发与周围丙烯酸单体接触反应,接枝率也随之逐渐增加。然后随着时间的增加,由于活性自由基的消耗,以及丙烯酸单体浓度的减少,导致接枝反应逐渐趋于平缓。

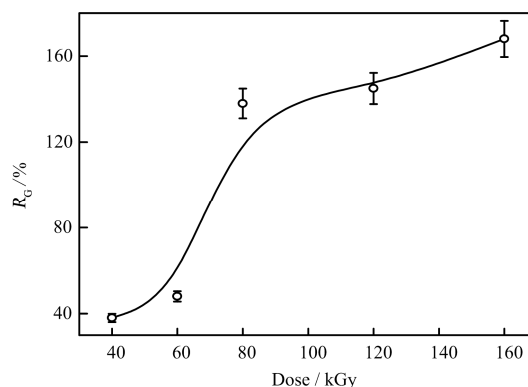


图 1 电子束吸收剂量对接枝率的影响

Fig. 1 Effects of absorbed dose on grafting yield concentration 25%, reaction temperature 70 ℃, reaction time 2 h

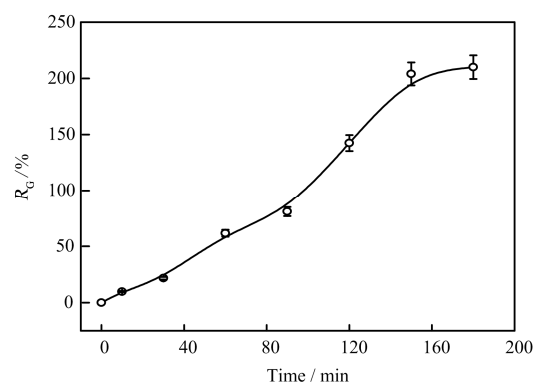


图 2 反应时间对接枝率的影响

Fig. 2 Effects of reaction time on grafting yield concentration 25%, reaction temperature 70 ℃, absorbed dose 120 kGy

## 2.3 丙烯酸浓度对接枝率的影响

图 3 是丙烯酸浓度对接枝率的影响,由图 3 可知,接枝率随丙烯酸浓度的增加呈现线性增加的趋势。由于反应体系是非均相接枝共聚,反应速率受扩散影响较大,当溶液中单体浓度较大时,有利于单体的扩散,增大与接枝位点接触的机会,因此,在一定的浓度范围内,接枝反应速率随接枝位点周围单体浓度的增加而呈现线性增大的趋势。

## 2.4 温度对接枝率的影响

图 4 表示温度对接枝率的影响,由图可知,在 50 ℃ 以下,接枝率基本随温度升高而缓慢增加,

50–70 °C 范围内接枝率随着温度的升高而迅速增大, 70–80 °C 基本趋于平稳。这可能是一方面温度的升高促进单体的扩散; 另一方面在温度低于 50 °C 时, 主要是辐照产生的陷落自由基受热被活化, 由于这部分自由基产生的量比较少, 故对接枝反应促进不大。当温度升至 50 °C 以上, 辐照产生的过氧化物开始受热分解为含氧自由基<sup>[9]</sup>, 这部分过氧化物较多, 在接枝反应中占主导地位, 从而促使加快接枝反应。70 °C 以上, 促进接枝反应的大部分过氧化物已基本分解释放, 故反应趋向平缓。

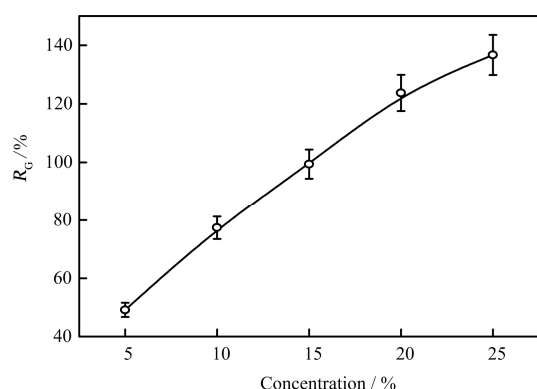


图3 单体浓度对接枝率的影响  
Fig.3 Effects of monomer concentration on grafting yield  
reaction temperature 70 °C, reaction time 2 h,  
absorbed dose 120 kGy

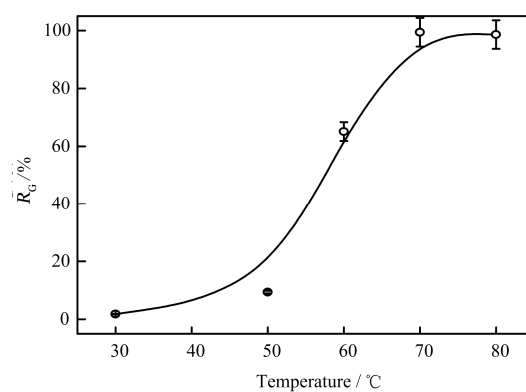


图4 接枝反应温度对接枝率的影响  
Fig.4 Effects of reaction temperature on grafting yield  
concentration 15%, reaction time 2 h, absorbed dose 120 kGy

## 2.5 吸水率

表 1 是不同接枝率的滤膜吸水前后的厚度变化, 由表可知, 相比接枝前, 随着接枝率的提高, 滤膜的厚度逐渐增大, 高接枝率下滤膜厚度增加较大, 且厚度较均匀, 滤膜整体发生了接枝。相比滤膜吸水前, 随着接枝率的提高, 吸水后的滤膜厚度逐渐增大, 接枝率低于 50% 时, 滤膜厚度变化较小, 接枝率较高时, 滤膜厚度变化较大, 这可能是滤膜表面接枝的聚丙烯酸在具有活性自由基或是过氧自由基的接枝溶液中发生了交联溶胀, 导致滤膜厚度增加<sup>[10]</sup>。

表 1 不同接枝率的滤膜溶胀前后膜厚度变化  
Table 1 Thickness change of different grafting yield membranes before and after swelling

| 接枝率 Grafting rate / %                              | 0   | 5.26 | 12.26 | 25.05 | 50.03 | 80.99 | 123.14 | 168.92 |
|----------------------------------------------------|-----|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 吸水前厚度 / $\mu\text{m}$<br>Thickness before swelling | 102 | 108  | 124   | 129   | 135   | 189   | 246    | 282    |
| 吸水后厚度 / $\mu\text{m}$<br>Thickness after swelling  | 104 | 110  | 125   | 132   | 139   | 325   | 456    | 508    |

图 5 是接枝反应后的尼龙-66 滤膜(PA-66-AC) 接枝率与吸水率的关系图, 由图可知, 当接枝率低于 50% 时, 吸水率随着接枝率的升高几乎没有变化, 接枝率高于 50% 时, PA-66-AC 的吸水率随着接枝率的升高而增大, 最后逐渐趋于平缓。这可能是由于, 当接枝率较低时, 滤膜的孔洞吸水占主要作用, 吸水量受环境约束, 故 PA-66-AC 的吸水率变化极微。当接枝率较高时, 接枝主要发生在尼龙-66 表面, 随丙烯酸接枝量的增加, 接枝膜层逐渐增厚, 表层接枝的大量聚丙烯酸可能发生了交联, 可以吸收大量的水, 故吸水率呈现指数增加趋势。

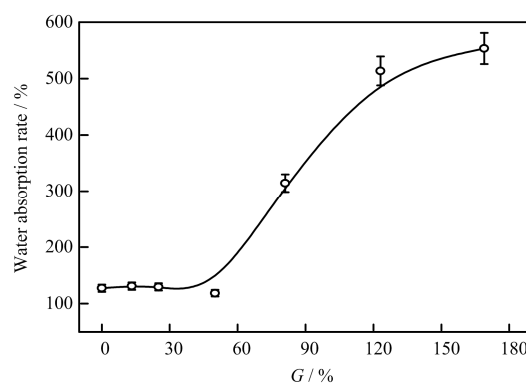


图5 滤膜接枝率对吸水率的影响  
Fig.5 Effects of grafting yield on water absorption rate

## 2.6 红外分析

图 6 是 PA-66 接枝前后的 FT-IR/ATR 图谱, 由图可知, 在  $1634.80\text{ cm}^{-1}$  (酰胺 I 峰) 处出现了酰胺基中 C=O 的特征吸收峰,  $1538.98\text{ cm}^{-1}$  (酰胺 II 峰) 和  $3301.76\text{ cm}^{-1}$  处出现了酰胺基中 N-H 的特征吸收峰, 与接枝前 PA-66 相比, 接枝后的滤膜 PA-66-AC 在  $1712.11\text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的羧基特征吸收峰, 这表明, 丙烯酸单体已经成功的接枝到尼龙-66 滤膜上面。

## 2.7 SEM 分析

图 7 是接枝前后滤膜的 SEM 图, 由图 7 可知, 接枝前的 PA-66 滤膜表面孔洞较多, 孔径较大; 接枝率为 5.22% 的滤膜表面孔径有略微减小, 且表面有少量的凸起, 这些凸起并不是很均匀, 滤膜表面比接枝前粗糙; 随着接枝率的提高, 接枝率为 22.71% 和 49.11% 的滤膜表面孔径也随之变得更小, 表面更加的粗糙。这可以解释为, 滤膜孔径内

表面接枝上去丙烯酸, 导致其结构变粗, 表现为滤膜表面孔径变小, 这与于洋<sup>[6]</sup>所得出的结论一致, 而 PA-66 表面变的粗糙是由于表面接枝造成的。进一步表征了丙烯酸单体已经成功接枝到 PA-66 滤膜表面。

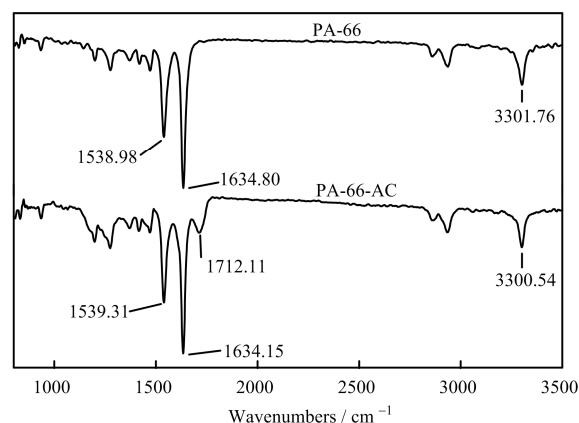


图 6 接枝前后滤膜的傅里叶红外光谱  
Fig.6 FT-IR/ATR spectra of the pristine and grafted membranes

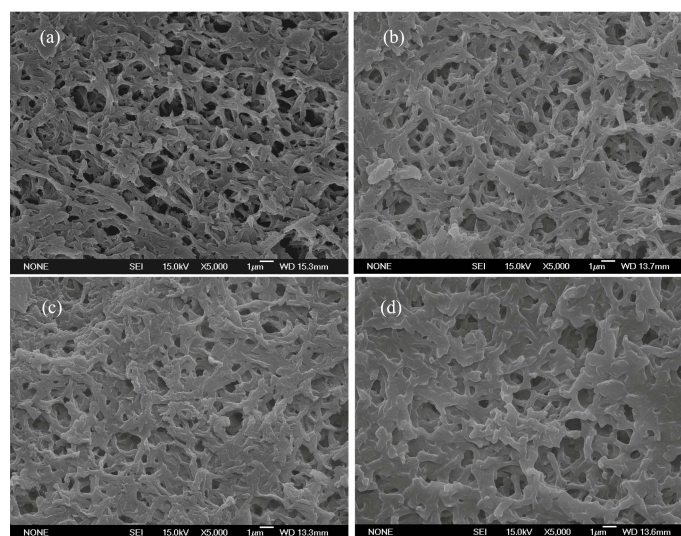


图 7 滤膜的扫描电子显微镜图像: 接枝前(a), 接枝率为 5.22% (b), 22.71% (c), 和 49.11% (d)

Fig.7 SEM photos of the pristine and grafted membranes

Before grafting (a), with grafting rate of 5.22% (b), 22.71% (c), and 49.11% (d)

## 3 结论

(1) 本文采用电子束预辐照接枝方法, 在 PA-66 滤膜上接枝丙烯酸, 通过 FT-IR/ATR 和 SEM 的表征分析, 表明丙烯酸已经成功的接枝到 PA-66 滤膜上面; (2) 本实验研究了吸收剂量、单体浓度、接枝时间和接枝温度因素对 PA-66 接枝丙烯酸的影响, 可以得出: PA-66 滤膜的接枝率随吸收剂量的增加

而增大, 80 kGy 后趋于缓慢增加; 接枝率随着丙烯酸单体浓度的增加而呈现线性增大趋势; 在 0–150 min 接枝时间内, 接枝率随着接枝时间的增加而增大, 150 min 后开始趋于平缓; 接枝率随着接枝温度的升高而增大, 70 °C 后开始趋于平缓。(3) 对不同接枝率的滤膜进行了吸水率研究, 接枝率低于 50% 时, 吸水率变化极微, 接枝率大于 50% 时, 接枝后的滤膜吸水率有很大提高。

## 参考文献

- Eldin M, Schroën C, Janssen A E M, *et al.* Immobilization of penicillin G acylase onto chemically grafted nylon particles [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2000, **10**(4): 445-451.
- 任艳蓉, 赵清香, 刘民英, 等. 尼龙-66 与衣康酸的接枝共聚反应 [J]. *功能高分子学报*, 2005, **18**(1): 158-160. REN Yanrong, ZHAO Qingxiang, LIU Mingying, *et al.* Graft copolymerization of nylon-66 fiber with itaconic acid [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2005, **18**(1): 158-160.
- 赵清香, 王玉东. 尼龙-66 纤维与丙烯酸的接枝共聚反应研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, **14**(4): 46-49. ZHAO Qingxiang, WANG Yudong. Study on grafting copolymerization of nylon-66 fiber with acrylic acid [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1998, **14**(4): 46-49.
- Liu W, Zhang S, Chen X S, *et al.* Thermal behavior and fire performance of nylon-6, 6 fabric modified with acrylamide by photografting [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(9): 1842-1848.
- Haruvy Y, Rajbenbach L A, Jagur-Grodzinski J. Grafting of acrylamide to nylon-6 by the electron beam preirradiation technique: 3. Degree of crystallinity at high grafting yields [J]. *Polymer*, 1984, **25**(10): 1431-1435.
- 于洋, 蒋海青, 李林繁, 等. 尼龙滤布共辐射接枝 N-异丙基丙烯酰胺研究 [J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2012, **30**(004): 193-197.
- YU Yang, JIANG Haiqing, LI Linfan, *et al.* Preparation of thermal responding textile using radiation grafting N-isopropylacrylamide onto nylon sieve [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2012, **30**(4): 193-197.
- Casimiro M H, Botelho M L, Leal J P, *et al.* Study on chemical, UV and gamma radiation induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, **72**(6): 731-735.
- 俎建华, 吴明红, 郁春晖. 辐射接枝法制备离子交换膜的研究现状 [J]. *离子交换与吸附*, 2004, **20**(1): 89-94. ZU Jianhua, WU Minghong YU Chunhui. The present status of radiation-induced grafted polymerization for obtaining ion exchange membrane [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, **20**(1): 89-94.
- 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. HA Hongfei, WU Jilan. *Polymer radiation chemistry: principles and applications* [M]. Beijing: Peking University Press, 2002.
- 马以正, 陈茂庆, 尤大伟, 等. 辐射法制备交联型聚丙烯酸 [J]. *核技术*, 1989, **12**(1): 19-19. MA Yizheng, CHEN Maoqing, YOU Dawei, *et al.* The preparation of crosslinking polyacrylate by  $\gamma$ -irradiation [J]. *Nuclear Techniques*, 1989, **12**(1): 19-19.

## Study on graft of acrylic acid to nylon-66 induced by electron beam pre-irradiation

SUN Yongfei GUO heshuai ZHENG ming ZHOU Ruimin XU Gang WU Minghong

(Shanghai Institute of Applied Radiation, School of College of Environmental & Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**ABSTRACT** The acrylic acid was successfully grafted onto nylon-66 (PA-66) filter membranes induced by electron beam pre-irradiation with copper sulfate as inhibitor in the water solution. The effects of absorbed dose, concentration of acrylic acid monomer, graft time, and reaction temperature on the grafting rate were invested. The water absorption of the filter membranes before and after grafting was tested. The morphology and the molecular group of the samples were detected by SEM and FT-IR/ATR, respectively. The results show that the surface holes of PA-66 filter membranes reduce, and the surface roughness increase after grafting. The grafting rate increases with absorbed dose, acrylic acid monomer concentration, grafting time, and reaction temperature. Furthermore, the water absorption of graft membranes increases with increasing grafting rate.

**KEYWORDS** Irradiation grafting, Nylon-66, Acrylic acid, Grafting rate

**CLC** TL13, O631.3+4