

聚丙烯丝束预辐射接枝改性

高德玉¹ 李红² 刘宇光¹ 侯静¹ 郑辉¹ 苏君¹ 马宏飞¹

¹ (黑龙江省科学院技术物理研究所 哈尔滨 150086)

² (黑龙江大学 哈尔滨 150080)

摘要 使用丙烯酸和丙烯酰胺利用 γ 射线预照射对聚丙烯丝束进行了辐射接枝改性。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析表明单体接枝到聚丙烯 (PP) 丝束上。接枝实验结果显示, 增加接枝体系的单体浓度和吸收剂量可以提高 PP 的接枝率, 在反应温度为 70℃ 时, 接枝反应 4h 即可以完成。选择适当的反应条件, 接枝率可达 200%, 丝束的回潮率得到了改善。

关键词 辐射接枝, 聚丙烯丝束, 丙烯酸, 丙烯酰胺

中图分类号 O644, TQ31

自 60 年代初首次报道了预辐射接枝这一方法后^[1], 人们尝试使用各种接枝法对各类高分子材料进行改性^[2,3], 其中对聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 等研究报道较多^[4]。聚丙烯丝束价格低廉, 可作为香烟滤嘴材料的原料。但吸附性能较差, 只能用于低档次卷烟、产品档次低、应用领域窄。本工作利用 γ 射线辐射接枝和辐照改性方法在聚丙烯丝束表面接枝吸附性强的材料, 改变聚丙烯丝束吸湿性能。

1 实验材料和方法

1.1 材料

聚丙烯 (PP) 丝束 (佳木斯滤材有限公司提供)。丙烯酸 (AA)、丙烯酰胺 (AM)、硫酸亚铁 (FeSO_4)、亚硝酸及其它试剂等均为分析纯, 从哈尔滨市试剂公司购得, 使用前未经任何处理。

1.2 仪器和设备

^{60}Co 射线源 $3.7 \times 10^{15} \text{Bq}$, 红外 FTIR Bruker。

1.3 接枝反应

使用 ^{60}Co γ 射线在空气中进行预辐照, 剂量率为 100Gy/min 。样品辐照后放入 -20°C 的冰箱保存备用。

接枝反应在 PE 塑料袋中进行。首先, 在袋中定量加入溶剂、添加剂和接枝用单体, 通氮气 10min 置换出体系中的氧气。然后, 放入待接枝的 PP, 在恒温水浴中进行接枝反应。接枝后的 PP 样品, 在

蒸馏水中浸泡 24h, 洗去未反应的单体和均聚物。烘干、称重、计算接枝率。PP 接枝率使用计算:

$$G = (W_1 - W_0) / W_0$$

式中, G 为接枝率, W_1 接枝后 PP 重, W_0 接枝前 PP 重。

2 结果与讨论

辐射接枝是利用高能辐射使聚合物产生活性点, 再由该活性点引发单体进行接枝聚合。有机高分子材料在空气中经电离辐照后, 会产生自由基或过氧化物, 通常条件下, 自由基寿命不会太长, 很快就会衰变。高分子过氧化物相对稳定, 一般在室温条件下能保存相当长的时间^[4]。

PP 丝束在辐照过程中, 外观颜色有所改变, 随着剂量的增大, 其颜色由白逐渐变黄, 强度也随着剂量的增大而降低。当吸收剂量达到一定值后 ($8 \times 10^5 \text{Gy}$), 由于辐照老化致使 PP 丝束变脆。

2.1 聚丙烯 (PP) 丝束接枝丙烯酰胺 (AM)

PP 丝束接枝由过氧化物和自由基共同引发。碳氢高聚物在受到辐照时产生高分子过氧化物, 其中过氧化氢物占有一定的比例^[5], 其分解所产生的 OH 自由基是引发均聚反应的主要原因^[6]。本研究使用亚硫酸铁/硫酸阻止均聚反应进行。亚铁离子可使 $\text{OH}\cdot$ 自由基变成 OH^- 从而达到阻止均聚反应的目的。作为一种较强的还原剂, Fe^{2+} 又能促进过氧化物和过氧化氢基团的分解从而促进聚合反应的发生。

从图 1 b 可以看到, 在实验体系范围内 (AM

黑龙江省科学院基金 (00CFCADGY06) 资助

第一作者: 高德玉, 男, 1954 年 2 月出生, 2003 年在联邦德国 Freiberg 矿业大学获理学博士学位, 辐射化学研究员

收稿日期: 初稿 2003-12-25, 修回 2004-03-16

浓度 2%—35%)，接枝率随着丙烯酰胺的浓度增加而提高。其原因可能是在本实验所选用的体系中，随着体系浓度增加，丝束上活性点与溶液中单体反应的几率增加所致。但是，浓度过高，均聚几率增大，体系的黏度增大，单体扩散变难，不利于接枝反应。

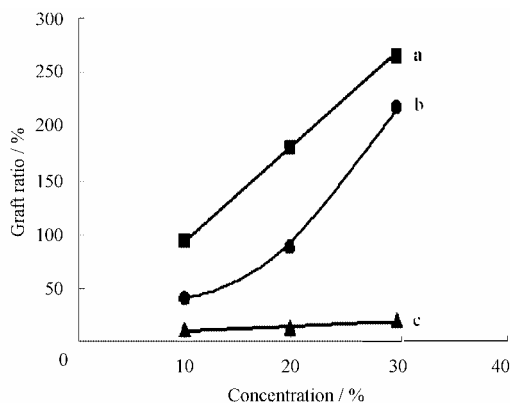


Fig.1 Relationship between concentration and graft ratio (grafted at 70°C)
a: AA (4.3×10^5 Gy); b: AM (5×10^4 Gy);
c: AA (5×10^4 Gy)

2.2 聚丙烯 (PP) 丝束接枝丙烯酸钠 (AA)

同 AM 接枝一样, AA 在辐照过的 PP 丝束上进行接枝, 随接枝反应体系浓度增大接枝率相应增加 (结果见图 1 a、1c), 两者显示出大体相同的趋势。比较 AM 和 AA 的接枝率可以发现, 相同吸收剂量时 AM 的接枝率高于 AA 的接枝率, 这可能是在实验所选定的条件下 AM 活性较大的缘故。

比较曲线图 1 a、1c 可见, 剂量对 PP 丝束接枝有很大的影响, 增加吸收剂量, 可以提高 AA 的接枝率。以 AA 浓度 10% 的体系为例, 当吸收剂量从 5×10^4 Gy 增加到 4.3×10^5 Gy 时, 其接枝率从 8% 增加到 97%。

2.3 反应时间与接枝率关系

在反应温度为 70°C, 体系单体浓度为 20% 的条件下, 反应时间与接枝率的关系如图 2。由图 2 可以看到在接枝时间为 4—6h 的情况下, 其接枝率基本保持不变, 即 4h 基本达到平衡, 接枝反应到达终点。此后, 即使增加反应时间其接枝率也不再增加。

2.4 FTIR 分析

图 3 是 PP 接枝丙烯酸前后的 FTIR 谱图 (KBr)。对谱图中两条谱线进行比较可以清楚地看到接枝后的 PP 丝束上 AA 在 1665cm^{-1} 位置上 C=O 和 3440cm^{-1} 位置上的 OH 特征谱带, 证明了 AA 接枝到了 PP 丝束上。

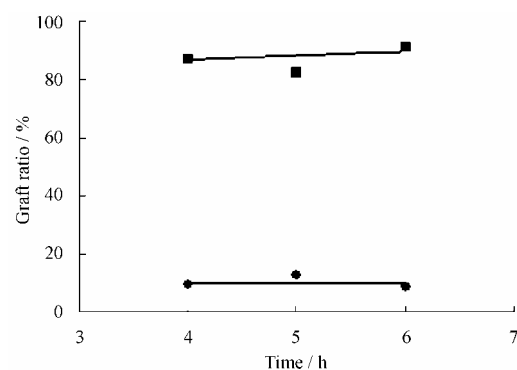


Fig.2 Relationship between reaction time and graft ratio
■ AM, ● AA (5×10^4 Gy)

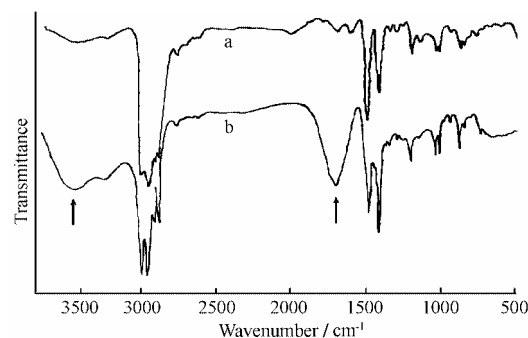


Fig.3 FTIR spectra of PP before (a) and after (b) graft co-polymerization (Bruker FTIR)

2.5 接枝对 PP 丝束吸湿性能影响

接枝后的 PP 丝束由于极性基团引入其回潮率得到了很大改善 (见图 4), 48h PP 丝束回潮率可达 10%。

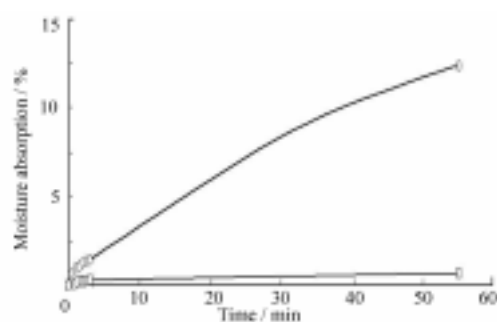


Fig.4 PP moisture absorption
O: Grafted PP, GR 50%, □: The control

图 5 清楚地显示了辐照对 PP 丝束吸湿性能也

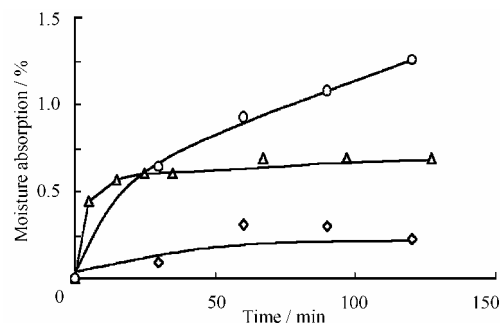


Fig.5 Influence of graft on the PP moisture absorption
◇: the control, △: irradiated PP, O: grafted PP

有改善作用。这是由于辐照过程中在 PP 丝束上生成的羧基所致。此外, 固态高聚物辐照后自由基被结晶相封存, 当高聚物贮存在有氧的环境中, 由于氧的存在形成羧基, 碳氢化合物辐照后效应也是形成羧基的原因之一。

3 结 论

使用辐射接枝方法接枝亲水性单体提高 PP 丝束吸湿性能技术可行, 接枝后样品的吸湿性能得到了大幅度的改善 (10%)。增加接枝体系的单体浓度可以提高 PP 的接枝率, 在反应温度为 70 °C 时, 接枝反应 4h 即可以基本完成。选择适当的反应条件, AM 和 AA 接枝率可达 200% 以上。电离辐照对于 PP 丝束的吸湿性能也有改善作用。

参考文献

- 1 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymer System. New York: Interscience Publisher, 1962. 690-692
- 2 NHO Y C, Garnett J L, Dwirjanyn P A. J Polym Sci Part A, Polymer Chem, 1993, **31**(6): 1621-1623
- 3 陈代涛, 施鼐, 谢立青, 等. 高分子学报, 2000, **1**: 32-35
CHEN Daitao, SHI Nai, XIE Liqing, *et al.* Acta Polymer Sinica, 2000, **1**: 32-35
- 4 陈捷, 卢永畅. 核技术, 1998, **21**(9): 539-543
CHEN Jie, LU Yongchang. Nucl Tech, 1998, **21**(9): 539-543
- 5 FA 博维著. 电离辐射对天然及合成高聚物的效应. 钱保功等译. 北京: 科学出版社, 1962. 98-99
Frank A. Bovey, The Effects of Ionizing Radiation on Nature and Synthetic high Polymers, translated by QIAN Baogong *et al.*, Beijing: Science Press, 1962. 98-99
- 6 Nho Youngchang, JIN Joonha. The Fifth International Conference on Radiation Curing, Bangkok, Chulalongkorn University, 1995. 389-395

Property modification of polypropylene fiber by radiation graft co-polymerization

GAO Deyu¹ LI Hong² LIU Yuguang¹ HOU Jing¹ ZHENG Hui¹ SU Jun¹ MA Hongfei¹

¹ (Technical Physics Institute of Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150086)

² (Heilongjiang University, Harbin 150080)

ABSTRACT Graft co-polymerization of acrylic acid (AA) and the acrylamide onto polypropylene (PP) fibers using pre-irradiation of γ -rays was studied. Characterization by FTIR showed that monomers were grafted onto the PP fibers. Results of the experiments with the grafted PP fibers showed that the grafting ratio could be improved by increasing the monomer concentration and absorbed dose of the grafting system. At 70°C, the grafting reaction was finished in about 4 hours. The grafting ratio could be as high as 200% by properly selecting the reaction conditions. Moisture absorption property of the PP fibers was improved.

KEYWORDS Radiation graft, Polypropylene fiber, Acrylic acid, Acrylamide

CLC O644, TQ31