

电子束预辐照聚丙烯接枝丙烯酸和丙烯腈的研究

雷忠利 范友华

(陕西师范大学化学与材料科学学院 西安 710062)

摘要 研究了以电子束辐照预处理聚丙烯(PP)无纺布接枝丙烯酸(AA)和丙烯腈(AN), AA与AN的共接枝的最佳反应条件是:辐照剂量为200 kGy,反应温度为75℃,反应4 h,添加剂用硫酸约0.05 mol/L,摩尔盐为0.08%,且单体比例为40/60、浓度为50%,同时也探讨了阻聚剂 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 对反应接枝率的影响。FT-IR结果反映了单体浓度变化时总接枝率的变化情况,单体比例对总接枝率的影响与其单体自身的稳定性有关,但总接枝率在所给定的单体浓度范围内一直增大。

关键词 电子束辐照,接枝反应,聚丙烯无纺布,AN/AA

中图分类号 TQ316.313

近年来,国内外改性聚丙烯(PP)研究较为活跃^[1-5]。接枝反应是聚合物改性的一种重要手段。电子束(EB)预辐照聚合物接枝技术,不仅具有普通辐射化学的一般特点,即纯洁性、准确性、工艺简单、节省能源等,而且还具有吸收剂量率大、辐照过程易于控制等优点,更宜于工业化规模生产,是一种有发展前途的接枝改性技术。氧对自由基聚合有较强的阻聚作用,通常接枝聚合反应都在无氧的条件下进行。但是氧的去除不仅使反应的操作变得复杂,同时还可能引入一些不确定因素。

本工作就有氧条件下对聚丙烯无纺布预辐照,然后将丙烯腈和丙烯酸同时接枝于基材,进行了系统的研究。考察了吸收剂量、无机酸、反应时间、反应温度、单体的质量比与浓度等对接枝反应的影响,确定了最佳的反应条件。将聚丙烯无纺布进行接枝改性,可获得亲水性较好的螯合无纺布,在果汁加工中去除金属离子有着广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PP纤维,广州新迪无纺布厂;丙烯腈(AN)、分析纯,北京福星化工厂(经分馏纯化取75—76℃/2.67 kPa的馏分);丙烯酸(AA)、分析纯,天津市化学试剂研究所。其它试剂均为国产分析纯。

电子加速器,ELV-8型(俄罗斯Budker核物理所),西北核技术研究所;傅立叶红外光谱仪,

Bruker-505型(瑞士Bruker公司);集热式恒温加热器与磁力搅拌器,DF-101S型(河南巩义市英峪仪器一厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 辐照 电子束能量1.5 MeV,流强1.0 mA将PP无纺布辐照至实验设定剂量。

1.2.2 接枝 取一定量的无纺布纤维,与一定浓度的AN/AA的甲醇溶液50 mL,加入一定量的浓硫酸及摩尔盐。反应给定时间。反应后纤维用二甲基甲酰胺(DMF)洗涤数次,用蒸馏水冲洗3—5次,常压下60℃烘干1 h。

1.2.3 计算接枝率 $G = (W_r - W_0) / W_0 \times 100\%$,其中 W_0 、 W_r 分别为接枝前后的纤维质量。

2 结果与讨论

2.1 吸收剂量对接枝反应的影响

图1为接枝率与吸收剂量的关系。AN/AA接枝率随着PP纤维辐照剂量的增大而增大,但吸收剂量超过150 kGy,接枝率增大趋缓。这是由于辐照剂量较大时纤维中产生较多的自由基,自由基相互结合的几率增大,因此,当预辐照剂量较高时,纤维中所产生的俘陷自由基不再明显增加。

2.2 反应时间对接枝反应的影响

在反应初期,接枝率随接枝反应时间的增加而

国家高科技研究发展计划(2002AA245091)资助。

第一作者:雷忠利,男,副教授,1963年10月出生,毕业于吉林大学高分子专业,主要研究螯合纤维的改性和复合材料的制备

收稿日期:初稿 2004-08-04,修回 2004-10-10

增加(见图 2)。在 70℃反应 4h, 接枝反应能有效地进行, 在自由基引发接枝反应的同时, 辐照时 PP 纤维中存在的部分空气氧形成的过氧化物的分解也同时能引发接枝反应。5h 后接枝率增加趋向饱和。

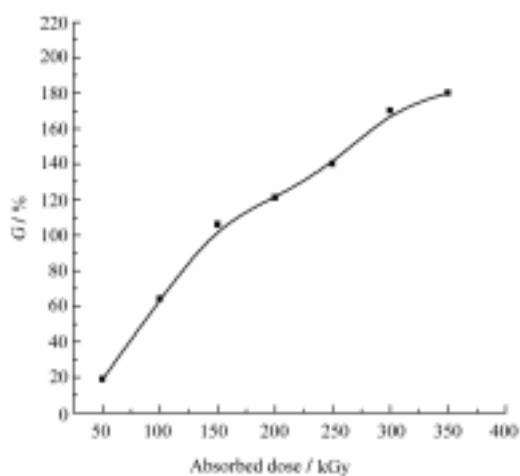


Fig.1 Effect of radiation dose on the grafting of PP fibers (AN/AA=40/60、 $t=4$ h)

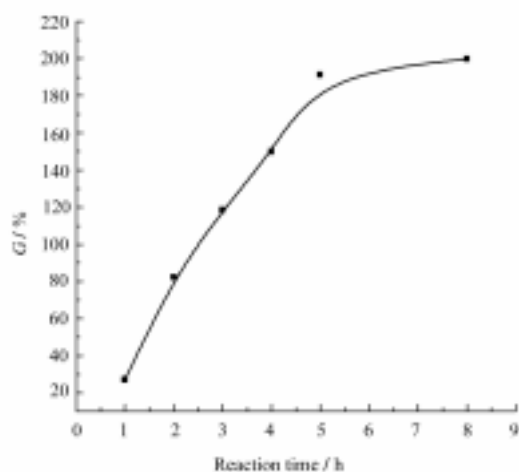


Fig.2 Effect of reaction time on the grafting of AN/AA onto PP fibers ($D=200$ k Gy、AN/AA = 40/60)

2.3 反应温度对接枝反应的影响

图 3 为了温度对接枝反应的影响。温度低于 60℃, 接枝率非常低。反应温度高于 60℃, 接枝率显著随温度增大, 至 75℃附近, 接枝率达到最高; 温度超过 80℃, 接枝反应难以发生, 这是由于丙烯腈和丙烯酸单体发生了均聚反应。

2.4 单体浓度对接枝反应的影响

单体浓度较小时, 接枝率随单体浓度的增加而增加(见图 4)。单体浓度增至 50%左右, 接枝率达到最大, 此后开始下降。可能的原因, 是引发接枝反应的自由基主要在纤维内部, 接枝反应受单体扩散的影响很大。单体浓度小于 50%时, 俘陷自由基

与单体接触的几率随单体浓度增大, 因此接枝率增加。而当单体浓度大于 50%时, 由于单体自聚使单体分子不易扩散, 接枝率下降。

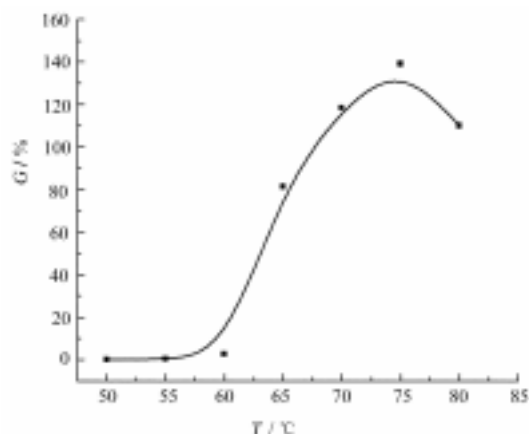


Fig.3 Effect of temperature on the grafting of AN/AA onto PP fibers ($D=200$ k Gy、AN/AA=40/60、 $t=4$ h)

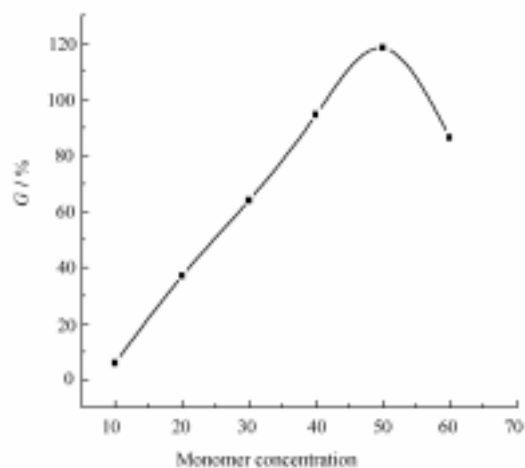


Fig.4 Effect of Monomer concentrations on the grafting of AN/AA ($D=200$ k Gy、AN/AA=40/60、 $t=4$ h)

2.5 单体浓度比对接枝反应的影响

随着 AN 与 AA 质量浓度比减小, 总接枝率在不断地增大。AN/AA=0/100 时, 总接枝率最大; 而 AN/AA=100/0 时, 总接枝率最小(见图 5)。当 AN 与 AA 共存时, AN 与 AA 在体系中存在接枝竞争。AN/AA 比大于 40/60 时, 总接枝率增大显著; 若达到 40/60 时, 总接枝率增大趋缓, 这时, 俘陷自由基诱导产生的自由基的量基本相当, 但自聚与接枝聚合的几率都增大, 且 AA 与 AN 开始剧烈竞争, 共接枝率趋缓。当 AN/AA 比小于 20/80 时, 总接枝率增加幅度变大。此时 AN 的浓度较低, 主要是 AA 单体参与接枝聚合, 其接枝反应占主导地位, 总接枝率又开始增大。

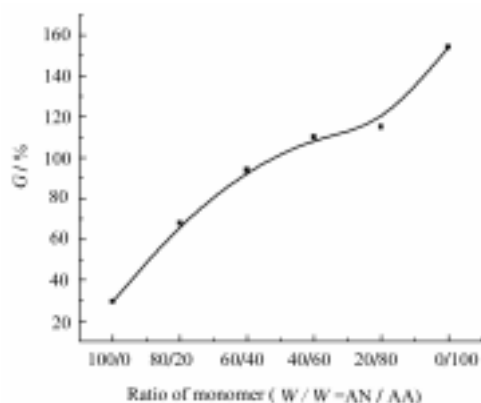


Fig.5 Effect of monomers ratio of AN/AA on the grafting onto PP fibers ($D=200\text{ k Gy}$, $t=4\text{ h}$)

图6为各种PP纤维共接枝样品的FTIR谱线。在 3199 cm^{-1} 处出现了-OH的伸缩振动峰， 1730 cm^{-1} 处出现了-C=O的伸缩振动峰， 2243 cm^{-1} 处出现了-CN的伸缩振动峰，这些都表明发生了接枝反应。由图6也可看出单体比例不同的接枝产物中-OH、-C=O、-CN基团峰的强弱变化。AN/AA=0/100时，-OH、-C=O峰最强，这时AA的接枝率最大；随着AA量的减少，-OH、-C=O伸缩振动峰逐渐变弱；当只有AN单体时，-CN峰最强，这是由于俘陷自由基引发AN产生的自由基较多，由于AN非常活泼，自聚和接枝聚合的几率都增大，但参与接枝聚合反应的净自由基减少，因此AN的接枝率反而较低。所以，-CN的伸缩振动峰的强度随AA浓度的增加而减弱。红外谱特征峰强弱所反映的各种基团含量的变化情况，与前述单体浓度比不同时对接枝反应的影响的实验结果相一致。

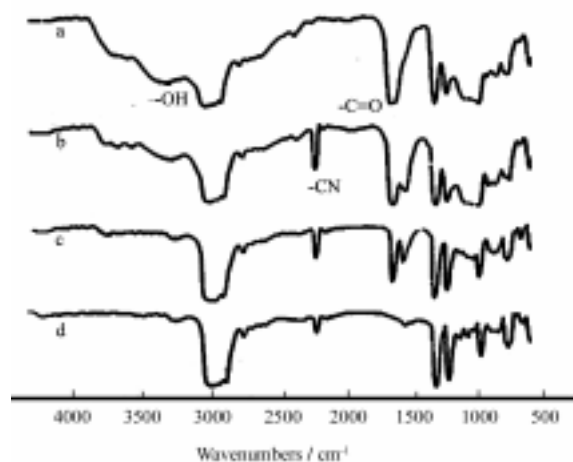


Fig.6 IR of AN/AA different ratio of monomers (a: 0/100; b: 40/60; c: 80/20; d: 100/0)

2.6 摩尔盐浓度对接枝反应的影响

Mohr's 盐是控制接枝反应最重要，也是最复杂的影响因素之一^[6]。图7表明了Mohr's盐浓度对接枝率的影响，低浓度可促进接枝的进行，高浓度时则限制接枝率的增加。虽在0.08%左右时出现均聚物，但此时总接枝率最大，因此所有的实验中Mohr's盐浓度仍控制为0.08%。

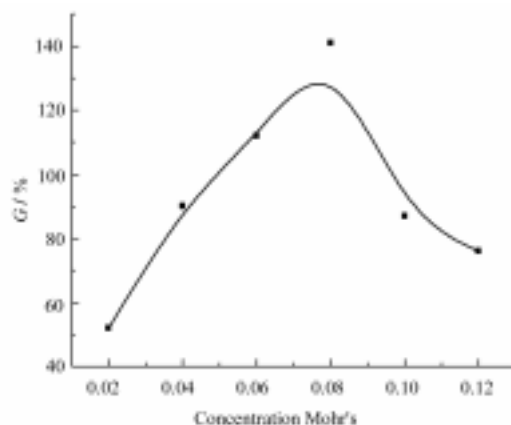


Fig.7 Effect of Mohr's salt concentration on grafting yield ($D=200\text{ k Gy}$, AN/AA=40/60, $t=4\text{ h}$)

2.7 样品储藏时间对接枝反应的影响

辐照和聚合分阶段进行，是预辐照接枝技术的突出优点之一。从图8可见，照后储存40天内，总接枝率无明显的降低。由此可见，该引发反应的基团俘陷自由基比较稳定。

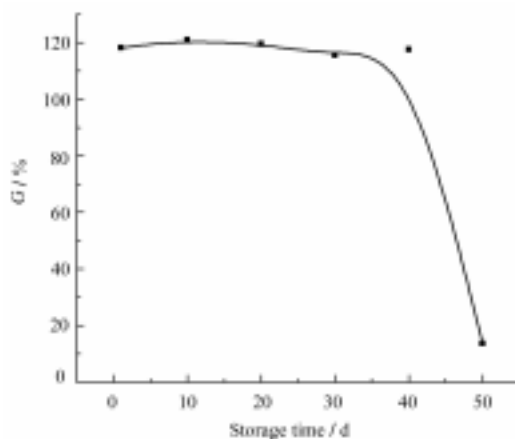


Fig.8 Effect of storage time on the grafting yield ($D=200\text{ k Gy}$, AN/AA=40/60, $t=4\text{ h}$)

3 结论

在有氧的条件下，电子束预辐照PP纤维接枝AA和AN，能使聚合操作条件得以简化，且在接枝研究中发现了有氧辐照有利于产生更多的活性自由

基。确定了最佳的接枝条件：辐照剂量为 200 kGy, 反应温度为 75℃, 反应 4 h, 添加剂用硫酸约 0.05 mol/L, 摩尔盐约 0.08% 且 AN/AA 单体比为 40/60、浓度为 50%。单体浓度介于 50% 时, 接枝率达到最大; 当单体共接枝时, 随着 AN 与 AA 质量浓度比减小, 总接枝率在不断增大。FT-IR 结果反映了单体浓度变化时总接枝率的变化情况, 单体比例对总接枝率的影响与其单体自身的稳定性有关, 但总接枝率在所给定的单体浓度范围内一直增大。我们将就聚丙烯无纺布预辐照接枝丙烯腈和丙烯酸开展进一步的研究工作, 还将研究该基材的辐射损伤及其应对措施。

参考文献

- 1 Gupta B D, Chapiro A. Eur Polym J, 1989, 25(11): 1137-1143
- 2 Harada J, Chern R J, Stannett V T. Polym Prepr, 1990, 31(2): 370-371
- 3 Lopérgolo L C, Catalani L H, Machado L D B, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57(3-6): 451-454
- 4 Jie Chen, Liming Yang, Minghong Wu, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2000, 59(3): 313-316
- 5 Seong-Ho Choi, Young Chang Nho. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57(2): 187-193
- 6 Garnett J L, Jankiewicz S V. Radiation Physics and Chemistry, 1981, 18(2): 469-477

A study on grafting AA and AN monomers onto PP fibers by EB preirradiation

LEI Zhongli FAN Youhua

(College of chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, xi'an 710062)

ABSTRACT The chelating fiber containing amidoxime group has been synthesized by graft copolymerization of acrylonitrile (AN) and acrylic acid (AA) onto polypropylene (PP) and amidoximation after electro-beam (EB) preirradiation. The article systematically studies the influence factors of grafting rate. Such as preirradiation dose, reaction time and temperature and monomer concentration. Optimum grafting results could be achieved by irradiating the PP non-woven material to 200 kGy and reacting for 4 hours at 75℃ with 50% monomer concentration of AN/AA = 40/60, while adding 0.05 mol/L H₂SO₄ and Mohr's of 0.08% in concentration. Inhibiting effect of [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂] was also studied. The results of FT-IR revealed the total grafting rate which varied with the monomer concentration. The effect of the monomer ratio on the total grafting rate was associated to the stability of the monomers. For the monomer concentration range under investigation, the total grafting rate increased with the monomer concentration.

KEYWORDS Electro-beam irradiation, Grafting, Polypropylene cloth, AN/AA

CLC TQ316.313