

预辐照聚丙烯无纺布共接枝丙烯腈和丙烯酸的研究

耿建暖¹ 仇农学¹ 王鹏飞² 闫龙²

¹ (陕西师范大学食品工程系 西安 710062)

² (陕西师范大学化学与材料学院 西安 710062)

摘要 研究了在空气条件下丙烯腈和丙烯酸在预辐照聚丙烯无纺布上的共接枝反应,以及预辐照吸收剂量、接枝反应温度、反应时间、单体浓度及比例和摩尔盐浓度对接枝率的影响。结果表明,接枝的最佳条件为:反应温度 75℃,反应时间 4h,单体浓度 50%。并对接枝前后的聚合物进行了红外光谱分析。

关键词 预辐照,接枝反应,聚丙烯无纺布,丙烯腈,丙烯酸

中图分类号 TQ316.313

螯合纤维是一类多配位型聚合物,是近年来发展起来的一种新型离子交换纤维,其吸附金属离子具有选择性高、易洗脱、容易再生等优点,广泛应用于从水溶液中回收、浓缩、富集和分离金属离子。利用辐照接枝的方法,可以在高分子基体材料上连接具有螯合作用的基团,用以吸附水溶液中的金属离子,其中接枝是一重要步骤。预辐照接枝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,与共辐照接枝方法相比,是一种有发展前途的接枝改性技术。国内外一些研究人员利用聚乙烯(Polyethylene, PE)纤维、聚丙烯(Polypropylene, PP)纤维、聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)纤维等为基材,通过辐照接枝不同的络合剂,得到螯合纤维。由于氧对自由基聚合有较强的阻聚作用,通常接枝聚合反应都是在无氧的条件下进行。Tomomi 等^[1,2]采用电子束辐照在无氧的条件下将丙烯腈和甲基丙烯酸接枝,经胺基化反应制得了胺基螯合纤维,并将其应用于扇贝加工中的镉回收。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定因素,文献[3]等采用⁶⁰Co γ 射线在空气中预辐照方法接枝丙烯腈制备得到了胺基螯合纤维,所制得的螯合纤维的亲水性差,吸附速度较慢。本实验在空气中采用电子束预辐照,以 PP 无纺布为基材,将丙烯腈(Acrylonitrile, AN)和丙烯酸(Acrylyc acid, AA)共接枝,研究了影响接枝率的因素,为获得亲水性较好的螯合纤维提供依据,将其用于果汁中去

除金属离子有着广阔的应用前景。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

电子束(Electron beam, EB)辐照源:ELV-8型电子加速器(西北核技术研究所提供);DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂生产);傅立叶变换红外光谱仪(Fingerprint infrared spectrum, FTIR): (EQUINOX55, 瑞士 Bruker 公司);PP 无纺布:广州新迪无纺布厂;AN:分析纯,北京福星化工厂生产(经分馏纯化取 75—76℃、101.33 kPa 的馏分);AA:分析纯,天津市化学试剂研究所。

1.2 实验方法

1.2.1 预辐照 将聚丙烯无纺布裁成尺寸为 4cm×6cm 的样品,洗净后烘干,样品在空气中经 EB 辐照,辐照后的聚丙烯无纺布样品放入冰箱备用,所有实验均在辐照后 2 个月内完成。

1.2.2 合成 将预辐照无纺布放入 100 mL 三口瓶中,与单体浓度 50%的接枝液(丙烯腈/丙烯酸/甲醇)反应 4h^[4],反应温度为 75℃,得到聚丙烯接枝无纺布。接枝纤维经过二甲基甲酰胺和蒸馏水洗涤、烘干后,计算接枝率:

$$G = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\%$$

W_0 为接枝后的纤维重量; W_g 为接枝前的纤维

国家 863 计划基金(2002AA245091)资助

第一作者:耿建暖,女,1979 年 10 月出生,2002 年毕业于陕西师范大学食品工程系,现为陕西师范大学在读研究生,研究方向,现代果汁加工

通讯联系人:仇农学

收稿日期:初稿 2004-06-29,修回 2005-03-08

重量。

1.2.3 红外光谱分析 接枝前后的纤维样品经干燥后,用 FT 红外光谱仪扫描得红外光谱图。

2 结果与讨论

2.1 影响接枝率的因素

2.1.1 预辐照吸收剂量的影响 预辐照吸收剂量同接枝率的关系如图 1 所示。图 1 表明,聚丙烯纤维接枝单体的接枝率随预辐照剂量的增加而增加。因为预辐照剂量越大,辐照产生的氢过氧化物也越多,分解成的自由基就越多,产生的接枝活性点多,有利于接枝的进行,但辐照剂量过大会对纤维的强度造成一定的损失。

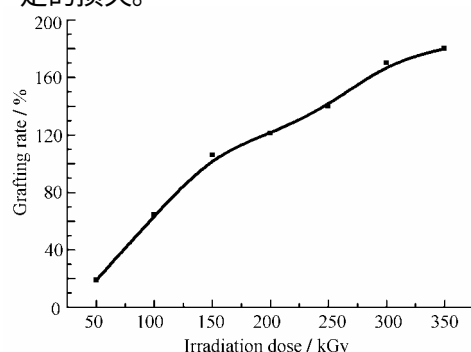


Fig.1 Grafting rate at different pre-irradiation doses
Reaction temperature: 70 °C, Reaction time: 3 h,
Monor concentration: 50 %

2.1.2 接枝反应时间的影响 图 2 表示接枝反应时间对接枝率的影响。从图 2 可以看出,反应初期,接枝率随接枝反应时间的增加而增加;而在 4 h 后,接枝率趋于平衡,说明 4 h 后由于单体浓度的降低以及氢过氧化物数量的减少,接枝活性点变得很少,反应趋于平衡,接枝率几乎不再增加。

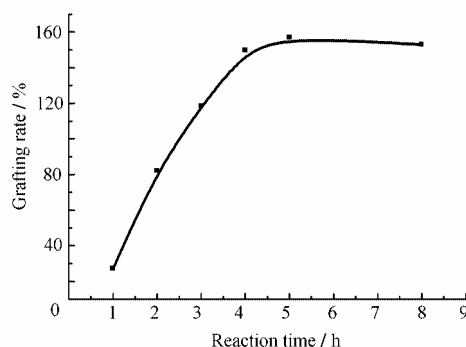


Fig.2 Grafting rate in different times of the reaction
Irradiation dose 200 kGy, Reaction temperature:
70 °C, Monor concentration: 50 %

2.1.3 反应温度对接枝率 接枝反应温度与接枝率的关系如图 3。由图 3 可知,反应温度在 50—80 °C 时,接枝率随反应温度升高先增加,而后降低。由于单体扩散速度及其与自由基的反应能力是随温度

升高而增加所致。聚丙烯无纺布在空气中辐照时产生氢过氧化物和陷落自由基,而纯粹的氢过氧化物在 65 °C 以上才能分解成引发接枝反应的自由基^[5],故开始时增加缓慢,这时接枝反应主要靠辐射产生的少量的陷落自由基,当温度在 65 °C 以上时,氢过氧化物迅速分解,接枝率迅速增加。但当温度过高时纤维中聚合物分子链活动能力提高,大分子自由基相互作用终止的可能性增大,另外,单体产生大量均聚物,不利于纤维接枝反应,因此接枝率又有下降的趋势。

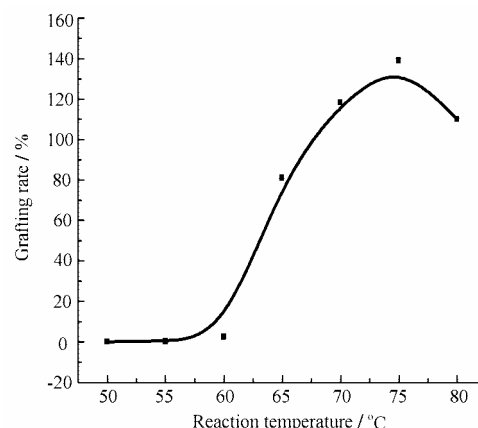


Fig.3 Grafting rate at different reaction temperatures
Irradiation dose: 200kGy, Reaction time: 3 h,
Monor concentration: 50 %

2.1.4 单体浓度的影响 单体浓度与接枝率的关系如图 4 所示,单体浓度在 10 %—50 % 时,接枝率随浓度的增加而增加,由于随着单体浓度增加,氢过氧化物分解生成的自由基与单体碰撞的几率增多,有利于提高接枝活性中心的浓度,因此接枝率增加;当单体浓度大于 50 % 时,由于单体浓度的增加使单体容易自聚形成均聚物,使单体本身不易扩散(由于均聚物增大了体系的粘度阻碍未反应的单体向接枝位点的扩散而导致接枝率的降低),不利于单体进入引发中心部位进行接枝反应。

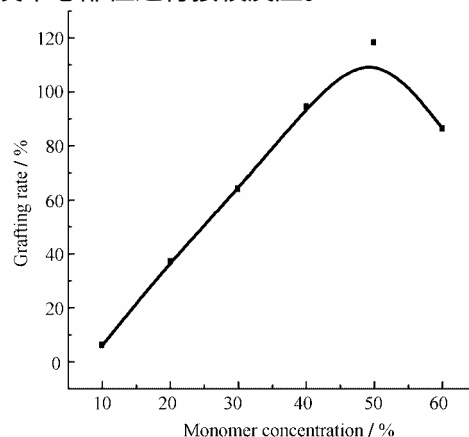


Fig.4 Grafting rate with different monomer concentrations
Irradiation dose: 200kGy, Reaction temperature: 70 °C
Reaction time: 3 h

2.1.5 单体比例的影响 AN 和 AA 两种单体在溶液中的比例 (以 AN/AA 表示) 与接枝率的关系如图 5 所示。接枝率随着丙烯酸的含量的增加而增加。当丙烯酸和丙烯腈在接枝共聚时, 竞聚率差别很大, 丙烯酸的反应活性要比丙烯腈高的多 ($r_{AA}=6.0, r_{AN}=0.13, T=80^{\circ}\text{C}$) [6]。

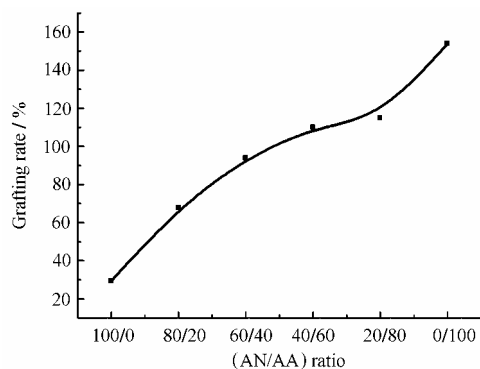


Fig.5 Grafting rate with different ratios A of the AN and AA monomers

2.1.6 摩尔盐浓度的影响 图6表明了 Mohr's 盐浓度对接枝率的影响, 低浓度促进接枝的进行, 高浓度时则抑制接枝反应的进行, 使接枝率先升高, 到一定浓度时又降低。摩尔盐作为一种较强的还原剂, Fe^{2+} 能促进过氧化物和过氧化氢基团分解产生具有接枝活性的基团, 促进聚合反应的发生; 另一方面, 它又作为一种较强的阻聚剂, 它能捕获自由基而有效的阻碍单体的聚合。因此, 单体的均聚物和接枝产物的生成量都将随 Mohr's 盐浓度的增加而减少。因此, 接枝率如图 6 所示。

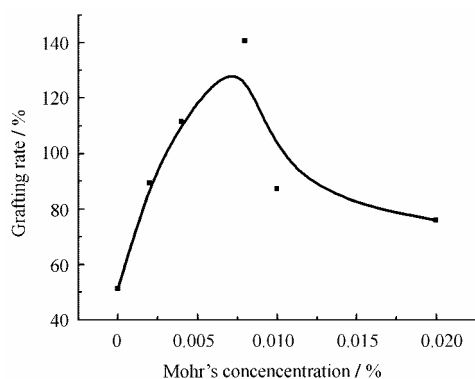


Fig.6 Effect of mohr's concentration on grafting rate

3 红外光谱分析

图 7 和图 8 分别为聚丙烯无纺布在接枝前后的红外光谱图, 由图中可看出, 接枝后的纤维在 2242 cm^{-1} 出现了强的吸收峰, 表明有氰基存在; 在 1739 cm^{-1} 和 3200 cm^{-1} 吸收峰表明有羧基的存在。

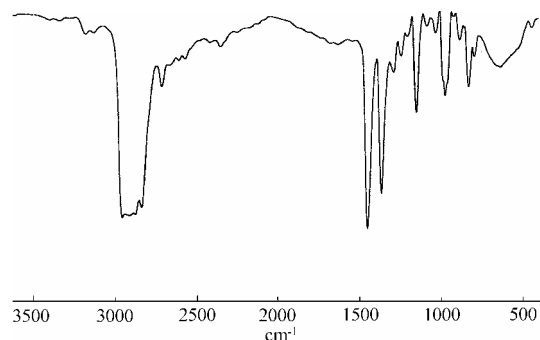


Fig.7 FT-IR of pp

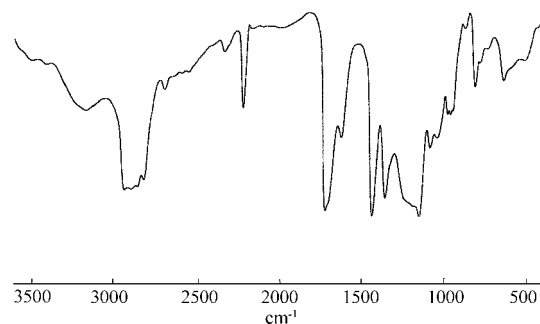


Fig.8 FT-IR of pp-g-AN/AA

4 结论

(1) 预辐照 PP 无纺布可产生陷落自由基和大分子过氧化物, 经加热可引发接枝反应的进行。

(2) 选择一定的单体比例, 丙烯腈和丙烯酸可共同接枝。

(3) 预辐照 PP 纤维接枝丙烯腈与丙烯酸的最佳条件是: 反应温度为 75°C , 反应时间为 4h, 单体浓度为 50%。

参考文献

- 1 Tomomi Kawai, Kyoichi Saito, Kazuyuki Sugit, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2000, **59**(4): 405-411
- 2 Tomoyuki Shiraishi, Masao Tamada, Kyouichi Saito, *et al.* Radiation Physics and Chemistry, 2003, **66**(1): 43-47
- 3 姚占海, 杨慧丽, 徐俊. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, **15**(3): 134-138
YAO Zhanhai, Yang Huili, XU Jun. J Radiat Res Radiat Process, 1997, **15**(3): 134-138
- 4 Seong-Ho Choi, Young Chang Nho. Radiation Physics and Chemistry, 2000, **58**(2): 157-168
- 5 钱群, 吴明红, 包伯荣. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(4): 259-262
QIAN Qun, WU Minghong, BAO Borong. J Radiat Res Radiat Process, 2001, **19**(4): 259-262

- 6 姚占海, 饶蕾, 杨慧丽, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1996, **14**(4): 196-200
YAO Zhanhai, RAO Lei, Yang Huili, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1996, **14**(4): 1 96-200

Study on grafting acrylonitrile and acrylic acid onto polypropylene nonwoven fabrics polypropylene nonwoven fabrics

GENG Jiannuan¹ QIU Nongxue¹ WANG Pengfei² YAN Long²

¹ (Department of Food Technology, ShaanXi Normal University Xi'an 710062)

² (School of Chemistry & Materials Science, ShaanXi Normal University Xi'an 710062)

ABSTRACT In this paper, co-grafting reaction of acrylonitrile and acrylic acid onto pre-irradiated polypropylene nonwoven fabrics in air medium has been studied. The degree of grafting has been determined as a function of irradiation dose, reaction temperature, reaction time, monomer concentration, ratio of monomers and the concentration of Mohr's. The results showed that the best condition of grafting reaction was reaction temperature 75 °C, reaction time 4 h, monomer concentration 50 %. Structure of the grafted polymer have been studied by FT-IR.

KEYWORDS Pre-irradiation, Grafting reaction, Polypropylene nonwoven fabrics, Acrylonitrile, Acrylic acid

CLC TQ316.313