

预辐照聚丙烯接枝研究状况

曹人平¹ 游革新² 杭义萍¹ 肖士民¹

¹ (华南理工大学化学科学学院 广州 510640)

² (华南理工大学分析测试中心 广州 510640)

摘要 综述了预辐照聚丙烯(Polypropylene, PP)接枝法,介绍了预辐照接枝方法的性质、反应机理、特点、应用及辐射降解的防止;PP预辐照接枝带有功能基团的单体,能改变其染色性、粘接性、抗静电性、亲水性等,使PP得到更广泛的应用。

关键词 聚丙烯,接枝,预辐射,研究

中图分类号 O63.2, O632.12, O643.12, O 644.12

聚丙烯(Polypropylene, PP)原料丰富,合成工艺简单,与其它通用热塑性材料相比,具有比重小、拉伸强度好、表面强度高、化学稳定性好等优点;由于PP表面能低,分子链上缺少功能基团,故其染色性、粘接性、抗静电性、亲水性等相对较差,限制了它的广泛应用。将带有功能基团的单体与PP接枝共聚,可改善其表面特性。聚丙烯接枝单体主要有:甲基丙烯酸^[1]、(甲基)丙烯酸酯^[2,3]、甲基丙烯酸缩水甘油酯^[4]、丙烯酸酰胺^[5]、有机硅烷^[6]、4-乙烯吡啶(4-VP)^[7]等。预辐照接枝共聚是改善PP性能(如染色性、粘接性、亲水性和耐热性等^[8-10])的有效方法之一,该法具有操作工艺简便、易控制、单体均聚物少^[11]等特点。各类高分子材料的预辐射接枝改性,从20世纪60年代以来就有许多报道^[12-15]。

1 预辐照接枝法的原理及反应过程

预辐照接枝法是将聚合物在无氧或空气条件下辐照,获得陷落自由基或过氧化物,然后再引发辐照聚合物的接枝共聚反应,得到接枝产物。根据聚合物结构特点等因素,预辐照接枝共聚反应机理可分为陷落自由基引发法和过氧化物法^[16]。

1.1 陷落自由基引发法

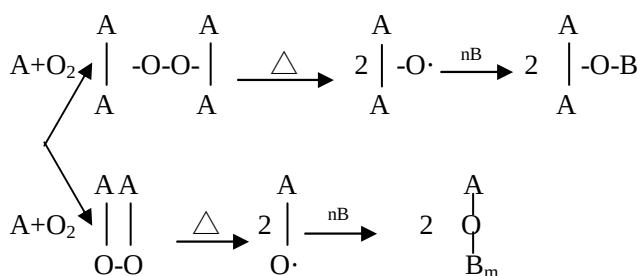
陷落自由基引发法是在高真空或通氮气除氧的条件下,聚合物经过预辐照后产生陷落自由基,在辐射场外,此陷落自由基与单体进行接枝反应。此方法一般适用于室温下处于玻璃态或结晶态的聚合物。由于自由基容易“失活”,预辐照后的样品通常在低温下保存;为减少陷落自由基衰变损失、提高辐射能利用率,通常在样品辐照后尽快进行接枝反应;如果单体与陷落自由基反应速率比自由基热衰变速率高,则适当提高接枝反应温度可以增加接枝率。

1.2 过氧化物法

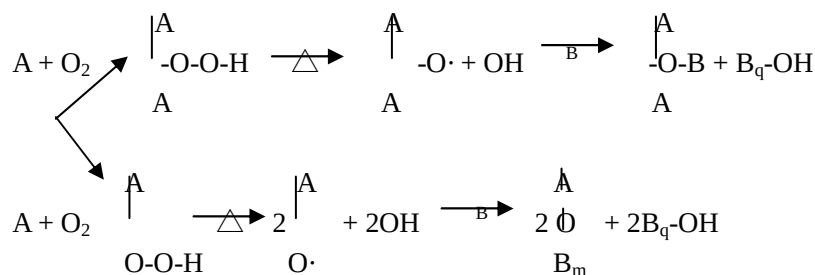
过氧化物法是聚合物在有氧的条件下进行预辐照,生成烷基过氧化物或烷基过氧化氢,这些烷基过氧化物或烷基过氧化氢在升温、加入添加剂和其他的条件下与单体进行接枝反应。

(1) 生成烷基过氧化物的引发过程

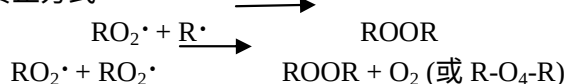
(2) 生成烷基过氧化氢的引发过程



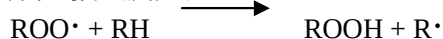
第一作者:曹人平,男,1973年8月出生,华南理工大学化学科学学院在读硕士研究生,从事高分子化学与材料研究
收稿日期:初稿 2004-10-08,修回 2004-12-15



在非链式反应过程中,过氧化物(ROOR)通常比过氧化氢(ROOH)稳定,所以 ROOR 的产率较高。另外,它们的产率与聚合物结构有很大关系,对多数无活泼氢的聚合物,过氧自由基有如下两种终止方式:



而对于含有不稳定氢原子的聚合物,过氧自由基还会发生抽氢反应。



有氧预辐照过程中除了有过氧化物(氢)产生外,同时也有陷落自由基生成,在接枝反应温度不太高的情况下,通常是由陷落自由基引发接枝反应而不是含氧自由基。

2 预辐照接枝法的特点

预辐照接枝法与其它的接枝方法(如:熔融接枝法、固相接枝法、光引发接枝法及溶液接枝法等)相比,具有如下特点^[17]:

- (1) 预辐照接枝法所需的反应条件不高,故可以完成化学法难以进行的接枝反应。
- (2) 预辐照反应是由射线引发的,不需引发剂,可以得到除单体均聚物外较纯净的接枝共聚物。
- (3) 预辐照接枝操作工艺简单,辐照和接枝是两个独立的、不发生干扰的过程,有利于研究者和生产部门进行研究和生产。
- (4) 预辐照接枝法过程中,单体不直接受辐照,这样能够减少单体之间的均聚反应,有利于控制单体均聚物的生成。

该方法缺点有:(1) 聚合物的自由基利用率比共辐射接枝低;(2) 预辐照时基材会受到损伤;(3) 成本比化学法较高。

3 预辐照接枝法影响因素

3.1 吸收剂量的影响

图 1 为预辐照接枝 PP 法中接枝率与吸收剂量的关系。文献[18]—[22]认为在其它相同的反应条件下,用不同剂量进行辐射接枝,接枝率随吸收剂量

的增加而增加。这是因为剂量越大,聚合物产生的中间活性粒子越多。但是吸收剂量太高会使基材的辐射损伤较重,从而影响接枝反应率。

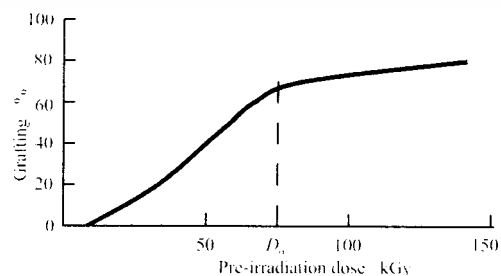


Fig.1 Effect of pre-irradiation dose on the degree of grafting of PP irradiated (D_0 : the best dose)

3.2 接枝反应时间的影响

文献[23]、[24]报道了在预辐照接枝 PP 法中接枝率与接枝反应时间的关系,如图 2 所示。反应初期,接枝率随接枝反应时间的增加而迅速增加;当反应一段时间后,接枝率随接枝反应时间的增加而升得较慢,最后慢慢平缓。这是因为接枝反应开始时,单体浓度和活性粒子较多,接枝反应速度快,当反应一段时间后,单体浓度的降低和过氧化物分解生成的自由基减少,接枝活性点变少,接枝反应速度也变慢。

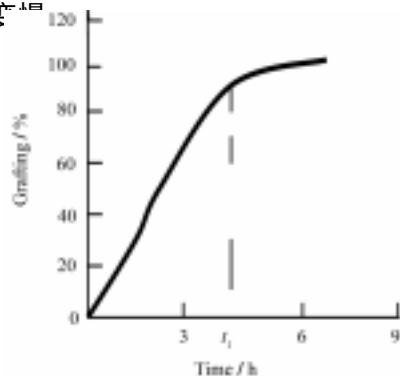


Fig.2 Effect of time on the degree of grafting of irradiated PP (t_1 : the best time)

3.3 接枝反应温度的影响

文献[25]—[27]报道了在预辐照接枝 PP 法中接枝率与接枝反应温度关系。如图 3 所示,当反应温度在一定范围时,接枝率先随接枝反应温度的增加

而增加,当温度升高到一定程度后,再升温,接枝率会下降。这是由于单体扩散速度、过氧化物分解生成的自由基的过程及自由基的反应能力都随着温度的升高而增加。温度太低时,过氧化物难分解成参加接枝反应的自由基,接枝反应难于进行;温度太高时,会使单体均聚反应加快,从而不利于 PP 接枝反应。

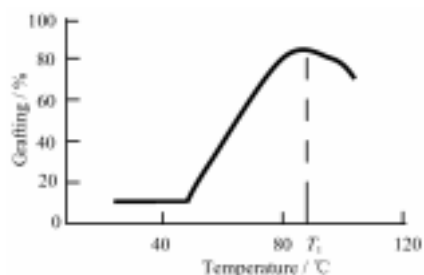


Fig.3 Effect of temperature on percentage of grafting
(T_1 : the best temperature)

3.4 单体浓度的影响

文献[20]、[28]、[29]报道了在预辐照接枝 PP 法中单体浓度与接枝率的关系。如图 4 所示,在单体浓度为一定范围时,PP 的接枝率随着单体浓度的增加而增加,在单体浓度为最佳值时,PP 的接枝率达到最高值,此时如果单体浓度再增大,将会对接枝反应产生负面影响,接枝率会下降。因为 PP 的接枝率不仅与单体捕捉自由基的能力有关,还与单体向聚合物基体扩散的状况有关。当单体浓度太低时,单体与自由基接触的机会较少,从而接枝反应较慢;当单体浓度太高时,易在接枝反应初期就发生均聚反应,从而影响接枝反应的效率。

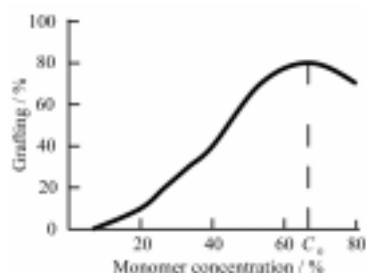


Fig.4 Effect of monomer concentration on percentage grafting
(C_0 : best concentration)

3.5 溶剂的影响

陈捷等^[30]报道了 THF/MeOH 和 MeOH/H₂O 溶剂对接枝的影响,实验结果表明 THF/MeOH 更有利于接枝反应;张宇东等^[31]报道了水、甲醇、水和甲醇混合液对聚合物接枝率的影响,实验结果表明水比甲醇好;任友苏等^[32]报道了用苯、甲醇作为溶

剂进行接枝反应及其对接枝率的影响;Lu 等^[33]报道了用水、甲醇、丙酮作为溶剂进行接枝反应及其对接枝率的影响。实验表明:不同的接枝单体需要不同溶剂,因为合适的溶剂能湿润和溶胀基材而促进接枝反应,还可增加单体在接枝反应活性区域的吸附量,从而提高接枝率。不同的溶剂对 PP 的接枝率的影响是不同的,一般溶剂对接枝的影响顺序如下:

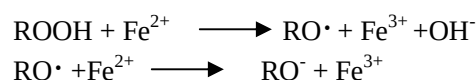
水>本体>二烷>甲醇

正戊醇>正丁醇>叔丁醇>正丙醇>乙醇>异丙醇。

3.6 阻聚剂的影响

预辐照 PP 接枝反应是两种不同的过氧化物的反应。通过高分子过氧化物引发接枝的反应基本上不生成均聚物;通过烷基过氧化氢接枝,由于氢过氧化物分解时会产生小分子羟基自由基($\cdot\text{OH}$),自由基 $\cdot\text{OH}$ 具有很强的活性,可引发单体的均聚反应,生成一定量的单体均聚物,影响 PP 的接枝率。因此,通常加入少量还原性阻聚剂使自由基 $\cdot\text{OH}$ 转化为 OH^- 负离子,减轻或消除自由基 $\cdot\text{OH}$ 带来的负面影响。文献[34]—[38]研究了硫酸亚铁(FeSO_4)、亚硝酸钠(NaNO_2)、甲醇(CH_3OH)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)等对单体均聚反应的阻聚剂作用;杨黎明等^[25]研究了硫酸亚铁(FeSO_4)、亚硝酸钠(NaNO_2)、甲醇(CH_3OH)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)对聚丙烯接枝反应的影响;Haddadi-Asl 等^[39]研究了莫尔氏盐、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 FeSO_4 和 LiNO_3 对均聚反应的阻聚剂作用,上述文献实验都证明,加入具有还原作用的阻聚剂到反应体系,可使 $\cdot\text{OH}$ 自由基变成 OH^- ,达到阻止单体发生均聚反应,从而能提高 PP 接枝率。

硫酸亚铁(FeSO_4) 作为 PP 接枝反应时的阻聚剂,同时加入少量的硫酸(H_2SO_4)。其反应机理如下:



另外,除了上述影响因素,有时还要考虑预辐照时间^[20]、接枝反应媒介、样品辐照后存储的时间和预辐照媒介等^[18,40]对预辐照接枝反应的影响。

4 PP 材料性能变化及其辐射降解的防止

在辐射作用下,PP 主链断裂呈无规则分布,主链的每一断裂都形成较小的非均等的大分子,导致平均分子量降低和分子量分布的变化,其相应的热稳定性、机械性能降低。为了防止辐照带来的不良影响,通常采用以下方法^[41]:

(1) 选择合适的辐射源;(2) 控制吸收剂量和

剂量率；(3) 控制好氧的扩散与被辐照物的厚度；
(4) 加入少量抗氧化剂和抗辐射剂；(5) 控制好辐照温度与样品尺寸大小。

5 应用

预辐照接枝 PP 材料应用非常广泛^[42]，有些材料已经实现了商业化：接枝膜作为新型的电池分离膜的应用，其中包括接枝阳离子和阴离子单体的离子交换膜及特殊的新型接枝共聚膜（如渗透膜）；将苯乙烯接枝到 PP 上，再对接枝上去的苯乙烯链段进行某些化学处理（如磺化），使之具有离子交换能力的纤维；文献[2]—[4]报道将甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯等接枝到 PP 上，再对酯基进行水解使之成为羧酸基团，这样可作为弱酸型离子交换材料使用；文献[43]报道将 4-乙烯基吡啶或 2-甲基-5-乙烯基吡啶等化合物接枝到聚丙烯膜上，再与氯甲烷经季胺化反应，即可成为强碱型离子交换膜。

辐照接枝共聚还已应用于羊毛^[44]、棉纤维、合成纤维等，以增强其着色性、粘接性、吸水性、抗静电性等的研究，如：将丙烯酸接枝到棉纤维的大分子上就可降低棉纤维的吸水性^[45]；将丙烯酰胺^[5]、N-乙烯基吡咯烷或甲基丙烯腈等接枝到 PP 上，使其较易染色。棉纤维等的物理性能包括强度、抗磨性和抗皱性等可通过预辐照接枝单体的方法得到一定程度的改善。王衡东等^[46]研究了辐照接枝丙烯酸改善真丝绸抗皱性能，真丝织物经过辐射接枝后，用含 JFC、SR 和催化剂的整理液处理，其干折皱回复角有较大提高，可有效地改善织物的抗皱性能，且对织物的手感和白度影响不大。陈来等^[47]研究了将丙烯腈接枝到 PP 上，获得一种机械性能较好且能从水中回收金属离子的胺基螯合纤维。

6 结束语

目前，随着科学技术的发展和核能在人类社会的应用，预辐照接枝改变 PP 表面性质的方法已得到了广泛的认识，研究者正在研究新的添加剂来降低接枝反应所需剂量，从而减少高剂量预辐照对热和射线敏感的物质产生副反应；研究省时、省溶剂、方便、可行的方法等，降低生产成本，使预辐照接枝后的 PP 材料在人们生活中能得到更广泛应用。另外，研究者正在结合超声场、微波场等来研究预辐照接枝改变 PP 表面性质。

参考文献

- 1 Kaur L, Misra B N, Kumar S. *J Appl Polym Sci*, 1998, **69**(1): 143-149
- 2 Mehta I K, Misra B N, Chauhan G S. *J Appl Polym Sci*, 1994, **54**(8): 1171-1177
- 3 Gawish S M, Kantouch A, El-Naggar A M, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1995, **57**(1): 45-53
- 4 Chen L F, Liu J W, Zhang M. *Polym Eng Sci*, 1996, **36**(12): 1594-1601
- 5 Misra B N, Sood D S, Mehta I K. *J Polym Sci*, 1985, **23**(8): 1749-1755
- 6 Qiu W, Mai K, Zeng H. *J Appl Polym Sci*, 2000, **77**(13): 2974-2980
- 7 Kaur Inderjeet, Barsola Raghuvir. *J Appl Polym Sci*, 1990, **41**(9): 2067-2073
- 8 Mehta I K, Sood D S, Misra B N. *J Polym Sci*, 1995, **56**(10): 1197-1204
- 9 Mukherjee A K, Gupta B D. *J Appl Polym Sci*, 1985, **30**(11): 4455-4460
- 10 Burchill P T, Pinkerton D M, Stacewing R H. *J Polym Sci, Part C*, 1976, **55**(2): 303-309
- 11 Charlesby A. *Atomic radiation and polymers*, Pergamon Press, 1960. 395-410
- 12 Sundardi F, Takarta. *J Appl Polym Sci*, 1978, **22**(11): 3163-3168
- 13 Chen J, Nho Y C, Park J S. *Radiat Phys Chem*, 1998, **52**(1-6): 201-206
- 14 Nho Y C, Sugo T, Macuuchi K, *et al.* *Polymer(Ko-rea)*, 1993, **17**(2): 433-440
- 15 Pu H T, Ding Z L, Ma R D. *Journal of Shanghai Jiao tong University (China)*, 1994, 28 Sup: 102-108
- 16 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学-原理与应用. 北京: 北京大学出版社, 2002. 51-62
HA Hongfei, WU Jilan. *Macromolecule radiation chemistry- theory and using*. Beijing: Peking University Publishing Company, 2002. 51-62
- 17 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2000. 50-58
ZHOU Qifeng, HU Hanjie. *Macromolecule chemistry*. Beijing: Chemistry Industry Publishing Company, 2000. 50-58
- 18 Clara Plessier, Bhuvanesh Gupta, Adolphe Chapiro. *J Appl Polym Sci*, 1998, **69**(7): 1343-1348
- 19 O'Neill T. *J Polym Sci: Part A-1*, 1972, **10**(2): 569-580
- 20 Ishigaki I, Sugo T, Takayama T, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1982, **27**(3): 1043-1051

- 21 Gawish S M, Kamtouch A, Naggar A M, *et al.* J Appl Polym Sci, 1992, **44**(9): 1671-1677
- 22 陈捷, 卢永畅. 核技术, 1998, **21**(9): 539-543
CHEN Jie, LU Yongchang. Nucl Tech, 1998, **21**(9): 539-543
- 23 Gawish S M, Kantouch A, Naggar A M, *et al.* J Appl Polym Sci, 1992, **44**(9): 1671-1677
- 24 杨黎明, 陈捷, 吴明红, 等. 上海大学学报, 2000,(4): 189-192
YANG Liming, CHEN Jie, WU Minghong, *et al.* Journal of Shanghai University, 2000,(4):189-192
- 25 Gawish S M, Gavet L, Chabert B, *et al.* Am Dyestuff Rep, 1990, **79**(4): 22-24
- 26 Hegazy E A. Polymer, 1992, **33**(1): 96-99
- 27 LU Jun, LI Jun, YI Min, *et al.* Radia Phys Chem, 2001, **60**(4): 625-628
- 28 姚占海, 饶蕾, 徐俊. 高分子材料科学与工程, 1997, **13**(3): 16-19
YAO Zhanhai, RAO Lei, XU Jun. Polym Mater Sci Eng, 1997,**13**(3):16-19
- 29 Lin Tan, Jianping Deng, Wantai Yang. Polym Adv Technol, 2004, **15**(4): 523-527
- 30 陈捷, 卢永畅. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, **17**(4): 193-198
CHEN Jie, LU Yongchang. J Radiat Res Radiat Proces, 1999,**17**(4):193-198
- 31 张宇东, 陈代涛, 施鼐, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, **15**(5): 79-82
ZHANG Yudong, CHEN Daitao, SHI Nai, *et al.* Polym Mater Sci Eng,1999,**15**(5):79-82
- 32 任友苏, 赵祥臻, 江平开. 上海工程技术大学学报, 1997, **11**(4): 7-11
REN Yousu, ZHAO Xiangzhen, JIANG Pingkai. J Shanghai Univ Eng Sci,1997,**11**(4):7-11
- 33 LU Jun, LI Jun, YI Min, *et al.* Radiat Phys Chem, 2001, **60**(4): 625-628
- 34 Charlesby A. Atomic radiation and polymers. Pergamon Press, 1960, **7**(2): 395-410
- 35 Nho Y C, Jin J L. Thailand, 1995. 398-404
- 36 Gargan K, Kronfli E, Lovell K V. Radiat Phys Chem, 1990, **36**(5): 757-761
- 37 Nho Y C, Garnett J L, Dwirjanyn P A. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1992, **30**(6): 1219-1221
- 38 Nho Y C, Garnett J L, Dwirjanyn P A. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1993, **31**(7): 1621-1623
- 39 Haddadi-Asl Vahid. Burford Robcrt P, Garnett J L. Iran J Polym Sci Technol, 1995, **4**(3): 170-175
- 40 Nho Y C, Chen J, Jin J H. Radiat Phys Chem, 1999, **54**(3): 317-322
- 41 翟茂林, 伊敏, 哈鸿飞. 高分子材料辐射加工技术及进展. 北京: 化学工业出版社, 2004. 52-55
ZHUO Maolin, YI Min, HA Hongfei. Polymeric materials radiation process techniques or evolve. Beijing: Chemistry Industry Publishing Company, 2004. 52-55
- 42 邓海, 杨济活. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, **16**(2): 65-69
DENG Hai, YANG Jihuo. Radiat Res Radiat Proces, 1998, **16**(2): 65-69
- 43 谭绍早, 沈家瑞, 李光吉, 等. 合成纤维, 1998, **27**(6): 19-21
TAN Shaozao, SHEN Jiarui, LI Guangjie, *et al.* Synthetic Fiber, 1998, **27**(6): 19-21
- 44 王会勇, 刘瑞芹, 谢雷东. 辐射研究与辐射工艺学报, 2003, **21**(3): 189-192
WANG Huiyong, LIU Ruiqin, XIE Leidong, *et al.* J Radiat Res Radiat Proces, 2003, **21**(3): 189-192
- 45 于俊林, 傅国瑞, 费鸿飞. 天津纺织工学院学报, 1996, **15**(1): 14-17
YU Junlin, FU Guorei, FEI Hongfei. Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology, 1996, **15** (1): 14-17
- 46 王衡东, 邱士龙, 叶寅, 等. 丝绸, 2002, (1): 18-19
WANG Hengdong, QIU Shilong, YE Yin, *et al.* Silk, 2002, (1):18-19
- 47 陈来, 陈捷, 王亚华, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, **22**(2): 73-77
CHEN Lai, CHEN Jie, WANG Yahua, *et al.* J. Radiat Res Radiat Proces, 2004, **22**(2): 73-77

A review on pre-irradiation graft co-polymerization of polypropylene

CAO Renping¹ YOU Gexin² HANG Yiping¹ XIAO Shimin¹

¹ (College of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

² (Center of Analysis and Testing, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

ABSTRACT The paper gives a review on pre-irradiation graft co-polymerization of PP. Details are given on the method's features, reaction mechanisms, applications and issues of radiation induced degradation of the PP membranes. PP materials grafted with functional monomers have improved properties in dyeing ability, felt, resistance to electrostatic charge, or hydrophile behavior.

KEYWORDS Polypropylene, Grafting, Pre-irradiated, Study

CLC O63.2, O632.12, O643.12, O644.12