

NIPAAm 在棉纤维织物上预辐射接枝共聚机理研究

翟茂林 李 军 刘建琴 伊 敏 哈鸿飞

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 研究了温度敏感性聚合物 N 异丙基丙烯酰胺在棉纤维织物表面预辐射接枝共聚反应,给出了吸收剂量、剂量率、单体浓度、接枝反应温度等对接枝率的影响。着重讨论了接枝共聚反应机理,证实了对接枝共聚反应起主要作用的陷落自由基是处于纤维素无定型区和结晶区交界的第三相,部分接枝链嵌入相邻结晶区使纤维素结晶区含量随接枝率增长而下降。实验还证实除陷落自由基外,在空气中辐照时样品无定型区生成的过氧化物随接枝反应温度的升高(20~60°C)亦对接枝链的生成有一定贡献。

关键词 棉纤维织物, N 异丙基丙烯酰胺, 预辐射接枝, 陷落自由基, 过氧化物

乙烯基单体在棉纤维上的辐射接枝共聚是被广泛研究的课题^[1~4],其中预辐射接枝研究亦有报道^[5,6]。已知在预辐射接枝中陷落自由基是接枝共聚反应的主要活性粒子,然而这些活性粒子在纤维素中的位置、接枝链增长的动态过程却很少见报道。棉纤维素是一种高结晶度的天然高分子材料,有氧预辐照时纤维素中无定型区生成的自由基很快与氧结合生成在室温较稳定的烷基过氧化物(氢),在随后的室温接枝过程中,它们对接枝反应没有贡献,同时在结晶区中的陷落自由基亦对接枝共聚反应不能作出贡献,因为单体和溶剂都难以进入结晶区。本文认为对接枝共聚反应起主要作用的陷落自由基处于结晶区和无定型区交界的第三相中。本文用 X 衍射等实验结果证实了上述看法。考虑到第三相在纤维素中体积比很小,而实验得出的接枝率又较高,描绘了一种接枝链扩展的动态过程。实验还证实对特殊结构的 N 异丙基丙烯酰胺(N-isopropylacrylamide,缩写为 NIPAAm)单体在较低温度下预辐射接枝时,无定型区的烷基过氧氢对接枝反应亦有一定贡献。

1 实验材料和方法

1.1 基材与试剂

棉纤维织物为市售品。索氏提取器中用乙醇提取 3h,然后在 1% NaOH 水溶液中煮沸 3h,最后用蒸馏水洗至中性,干燥恒重后储于保干器中备用。N 异丙基丙烯酰胺和丙烯酰胺(acrylamide,缩写为 AAm),Wako 纯化学工业公司(日本),重结晶法纯化处理;其他试剂为国产,分析纯,未经纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 辐射接枝 试样($1\text{cm} \times 2\text{cm}$, $0.1 \sim 0.15\text{g}$)在空气中预辐照(北京大学技术物理系 $9.6 \times 10^{14}\text{Bq } ^{60}\text{Co}$ γ 源装置),辐照过的样品立即浸入接枝反应液中(水为溶剂),在一定温度下通氮气进行接枝共聚。索氏提取器中除尽均聚物后干燥、恒重,用重量法求出接枝率。

1.2.2 过氧化物的测定 辐照后样品中过氧化物(氢)含量用碘量法测定^[7];在 360nm 处测定光密度,计算过氧化物含量(756 型可见-紫外分光光度计(中国,上海))。

1.2.3 接枝棉纤维性质的测定 差示扫描量热仪(DSC),DuPont 1090 型,北京大学化学与分子工程学院,测定接枝产物表面温敏性。样品结晶度的测定结果由日本大阪近畿大学提供。

2 结 果

2.1 预辐射接枝共聚

2.1.1 吸收剂量与剂量率对接枝率的影响 图 1、图 2 给出吸收剂量、剂量率对接枝率的影响。从图 1 中可以看出,接枝率随吸收剂量迅速增加, 30kGy 以后则趋于平缓;而剂量率在实验范围内对接枝率无明显影响(见图 2),由于棉纤维素是降解型天然聚合物,为保护基材本身的特性又能得到平衡接枝率,故选用剂量一般不超过 30kGy 。

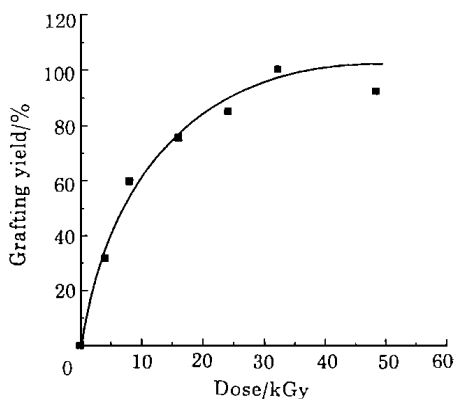


Fig.1 Grafting yield as a function of total dose 6% NIPAAm in water, $270\text{Gy}/\text{min}$, 20°C

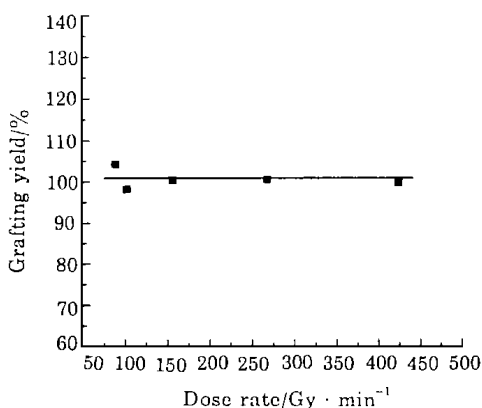


Fig.2 Grafting yield as a function of dose rate 6% NIPAAm in water, 32.2kGy , 20°C

2.1.2 单体浓度对接枝率的影响 图 3 结果表明,水溶液中单体 NIPAAm 的浓度对接枝率有明显影响,在此体系中进行的是非均相接枝共聚反应。反应主要是受扩散控制,单体浓度的增加有利于向基材中扩散,从而增加了接枝率。由于 NIPAAm 在水中溶解度较小,因此在本实验选用的单体浓度一般控制在 6%。

2.2 陷落自由基与过氧化物对接枝共聚反应的贡献

一般认为室温下引发棉纤维预辐射接枝反应的活性点是陷落自由基,由于陷落自由基随接枝反应温度的升高而迅速衰变,因此乙烯基单体在棉纤维上的预辐射接枝应随体系温度的升高而下降。本文用 AAm 作为接枝单体得到的结果与上述看法符合(见图 4),而接枝单体若为 NIPAAm 则结果正好相反(见图 4), 60°C 以上接枝率随接枝温度升高而迅速增加,可以认

为过氧化物分解给出含氧自由基引发的结果,而 60℃ 以前接枝率随反应温度增加而逐渐增加

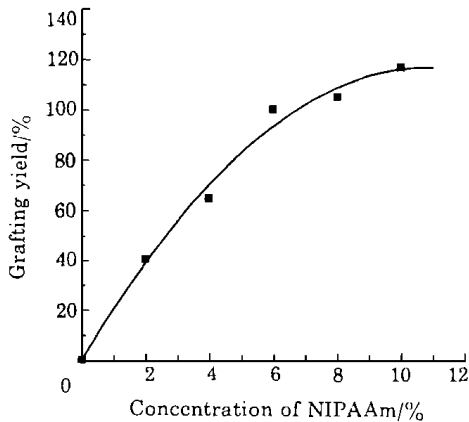


Fig. 3 Grafting yield as a function of monomer concentration
32.3kGy, 270Gy/min, 20℃

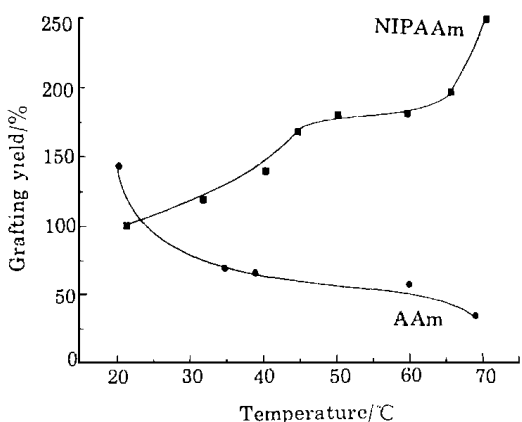
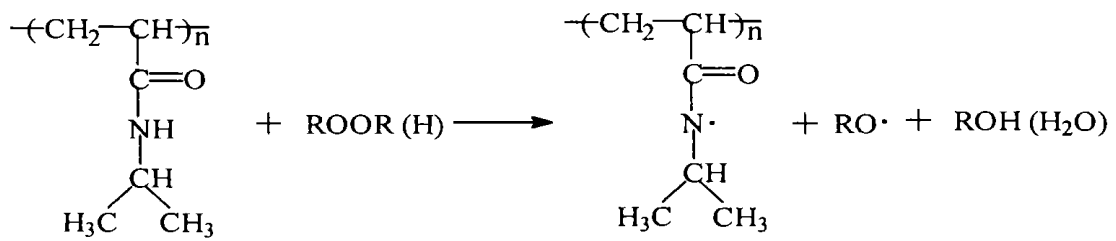


Fig. 4 Grafting yield as a function of temperature
32.3kGy, 270Gy/min

的结果就比较难以解释。本文认为可能有以下两个原因:一是 NIPAAm 是一种温度敏感性聚合物,温度超过它的低临界溶解温度(LCST),聚合链呈收缩态,不利于链终止反应,随着温度增加,单体向基材的扩散速度却有利于接枝链的增长;另一方面,NIPAAm 与 AAm 相比多了一个异丙基,它与过氧化物反应生成一个较稳定的自由基(异丙基的空阻效应),而后者 ROOR 被分解生成含氧自由基:



生成的含氧自由基可以进一步引发接枝反应(当然也可以引发均聚反应),因此在这种情况下,可以认为辐照过程中在样品无定型区形成的烷基过氧化物(可能主要是稳定性较差的烷基过氧氢 ROOH)亦对接枝共聚反应作出一定贡献。

为验证上述看法,测定了预辐照后样品中过氧化物含量与剂量的关系(见图 5)。在 65℃ 以前能热分解的过氧化物的量是很低的(难以测定),而 65℃ 以上则迅速分解;图 5 表明过氧化物生成量随吸收剂量的增加在 25kGy 左右达到平衡,这一结果与前面的讨论一致。

2.3 动态接枝过程

结晶区聚合物的三相结构是 Flory^[8]于 1984 年提出的,并为小角 X 衍射(SAXS)等技术所证实,然而有关第三相在聚合物参加化学反应中的作用则少有报道。作者认为第三相陷落自由基是引发接枝共聚反应的主要活性粒子,生成的部分接枝共聚链可以嵌入相邻的结晶区表

层中,将排列整齐的结晶链撑开,使之无定型化。随着接枝率的增加,无定型化趋势向结晶区内部逐渐延伸,导致棉纤维素结晶度减少。图 6 的 X 衍射结果证实了上述看法。根据上述

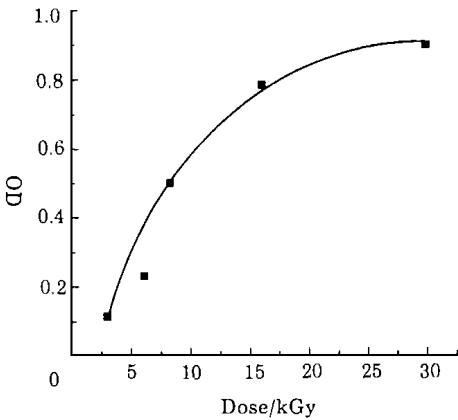


Fig.5 The variation of peroxides content(OD) with total dose

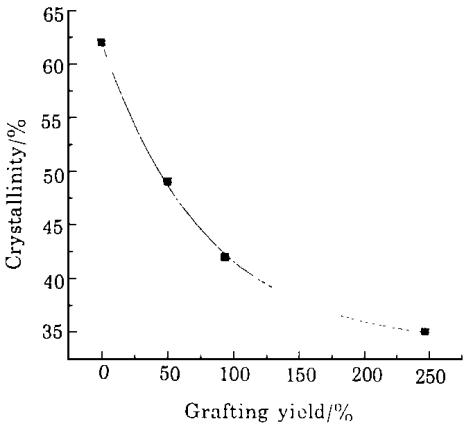


Fig.6 Crystallinity of the grafted sample as a function of grafting yield of polyNIPAAm

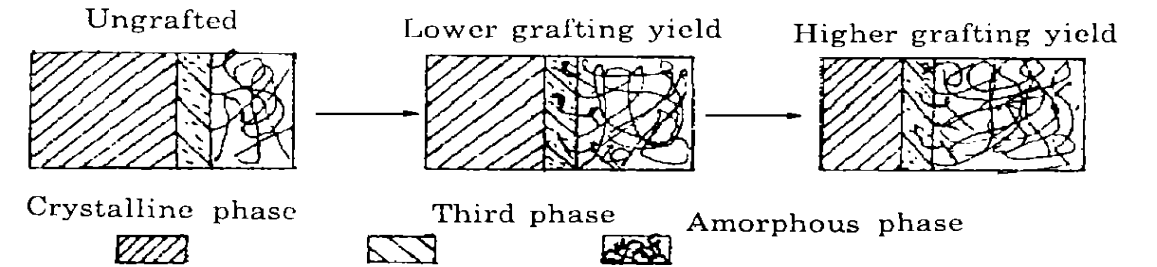


Fig.7 The scheme of the dynamic procedure of grafted chains developing

解释,本文给出了一个关于接枝链不断向结晶区延伸的动态图示(见图 7)。

2.4 接枝纤维素表面的温敏性

PNIPAAm 是典型的温度敏感性聚合物,它接枝在棉纤维织物上使其表面亦具有温度敏感性,DSC 测定结果表明确有温敏性,其 LCST 值为 35.4℃,与纯 PNIPAAm 的 LCST 值十分接近。

3 结 论

- (1) 成功地将温度敏感性聚合物 PNIPAAm 预辐射接枝在棉纤维织物上,给出了基本的实验条件。
- (2) 提出在本体系中接枝共聚反应的活性点除陷落自由基外,在预辐照过程中无定型区中生成的烷基过氧化物(氢)亦有一定贡献,给出了可能的反应机理。
- (3) 证实对预辐射接枝共聚反应起主要作用的陷落自由基是处于棉纤维结构中介于结晶区与无定型区之间的第三相,随接枝率的增加部分接枝链向结晶区逐渐延伸,降低了样品的结晶度。

参 考 文 献

- 1 Sharda Dasgupta · J Polym Sci Part C, 1972, **37**;333~348
- 2 Chye H A, Garnett J L · ACS Symp Ser, 1982, **187**;141~146
- 3 Kabanov V Y · Radiat Phys Chem, 1989, **33**;51~60
- 4 HA Hongfei, WU Jilan, TA Hong *et al* · Radiat Phys Chem, 1995, **46**(4-6);823~827
- 5 Zahran A H · J Appl Polym Sci, 1980, **13**;5~12
- 6 Garnett J L, Dworijangn P A, Bett S J *et al* · IAEA-TECDOC-834, Advanced Radiation Chemistry Research: Current Status October, 1995, 129~140
- 7 Kulik Eduard A, Ivanchenko Maria I *et al* · J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, **33**(2);323~
- 8 Flory P J, Yoon Do Y, Dill K A · Macromolecules, 1984, **17**;862~868

STUDY ON PRE-IRRADIATION GRAFTING OF NIPAAm ONTO COTTON CELLULOSE FABRIC

ZHAI Maolin LI Jun LIU Jianqin YI Min HA Hongfei

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT Temperature sensitive polymer (poly N-isopropylacrylamide, NIPAAm) was grafted successfully on the surface of cotton cellulose fabric by γ pre-irradiation-induced grafting. The effects of absorbed dose, dose rate, grafting temperature and concentration of monomer on grafting yields were investigated. In order to explain the characteristic of active points and their location in cellulose structure, the generation and decomposition of the peroxides formed during irradiation in air were measured. It was proved that the trapped radicals which made main contribution to grafting copolymerization reaction were mainly located in the third phase between the crystalline and amorphous regions of the samples and the grafted chains, at least part of them, were extended into the crystallinity. It was also found that besides the trapped radicals, the peroxides produced made some contribution to graft reaction even the graft temperature was lower than their decomposition temperature for NIPAAm with special structure. Reaction mechanism was discussed in details.

KEYWORDS Cotton cellulose fabric, N-isopropylacrylamide, Pre-irradiation grafting, Trapped radicals, Peroxides