

棉纤维预辐射接枝 NIPAAm 的溶剂效应 *

卢 君 翟茂林 伊 敏 哈鸿飞

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 采用水和醇类及丙酮等有机溶剂组成的混合溶剂进行 N- 异丙基丙烯酰胺 (NIPAAm) 在棉纤维上的预辐射接枝, 接枝率随着混合溶剂中成分的变化而变化。在甲醇和水的混合溶剂体系中, 接枝率随单体浓度变化的曲线中出现凝胶效应。同样体系中, 当单体分别为 NIPAAm 和丙烯酰胺 (AAm) 时, 接枝率随温度变化的趋势有所不同。X 射线衍射测定的接枝产物结晶度和接枝率的关系可以作为“第三相”反应机理的佐证。

关键词 棉纤维, N- 异丙基丙烯酰胺, 预辐射接枝, 凝胶效应, “第三相”

中图分类号 O636.2, O643.12, O644.22, O645.14

棉纤维是一种极为常用的天然材料, 众多的优点使其至今仍然无法为人造纤维材料所完全代替。但棉纤维本身也有一些缺陷和不足, 所以对棉纤维及其衍生物进行改性的研究早已广泛开展, 接枝共聚就是一种重要的改性手段。而辐射引发接枝由于其特有的长处, 也受到了广泛重视^[1~11]。

N- 异丙基丙烯酰胺 (NIPAAm) 是近年来大量研究的有机单体, 因为它的均聚物具有温度敏感性, 是一种应用潜力较大的功能高分子。预辐射接枝 NIPAAm 到棉纤维上, 既可以实现棉纤维改性的探索, 又可为棉纤维预辐射接枝的机理研究提供一定信息。北京大学技术物理系实验室曾对纯水体系中 NIPAAm 在棉纤维上的预辐射接枝进行过深入的研究^[12], 指出了 NIPAAm 在棉纤维上预辐射接枝独特的温度效应, 并通过接枝产物结晶度的测定提出了接枝反应从纤维素中介于结晶区和无定型区之间的“第三相”开始的看法。本工作采用醇类等有机溶剂与水组成的混合溶剂作为接枝反应的溶剂, 可对这种机理的研究作进一步的探讨。

1 材 料 和 方 法

1.1 试剂与仪器

甲醇: 优级纯, 北京化工厂; 乙醇: 优级纯, 北京化工厂; 无水乙醇: 分析纯, 北京化工厂; 正丙醇: 分析纯, 北京化工厂; 异丙醇: 分析纯, 北京化工厂; 三蒸水: 自制; NIPAAm: 日本和光纯药工业株式会社; AAm: 北京化工厂; 棉纤维: 市售棉布; γ ⁶⁰Co 源: 北京大学技术物理系钴源; X 光衍射仪: 清华大学材料科学研究所 X 光衍射室, D/MAX-RB 型, 日本理学公司产品。

1.2 实验方法

市售棉布在索氏提取器中用无水乙醇抽提 5h 后, 在 1%NaOH 溶液中煮沸 3h。再用蒸馏水洗至中性, 最后在烘箱和真空干燥箱中干燥, 放入保干器待用。

将预处理后的棉布切成 0.1g 左右的小块并称重, 放入辐照管中, 在空气中、室温下以 374Gy/min 的剂量率照射 1.5h, 总剂量达到约 33kGy(根据北京大学技术物理系实验室以前的工作^[12], 33kGy 已达到接枝率变化的平台区)。照射完毕, 立即放入已通 N₂ 约 30min 的单体

* 中国核工业科学基金资助 (Y7197FY006)

收稿日期: 初稿 1999-09-28, 修回 1999-11-19

溶液中，在一定水浴温度下通 N₂ 反应 4h。接枝完成后，取出棉布，蒸馏水冲洗，然后放入索氏提取器中用无水乙醇回流抽提约 12h。取出，在烘箱和真空干燥器中干燥。然后立即称重，由下式计算接枝率

$$\text{G.Y./}\% = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

式中，W 为辐照前棉布的重量；W₀ 为接枝后棉布的重量。

2 结 果 与 讨 论

2.1 接枝率与溶剂组成的关系

由图 1 可以看出，在水与甲醇的混合溶剂体系中，随着甲醇含量的增加，接枝率开始呈上升趋势，并在水：甲醇 (V：V)=4:1 处达到最大，然后下降，直到在纯甲醇中降至几乎为 0。我们在研究接枝率与单体浓度和接枝温度的关系时，均采用了 20% 甲醇的混合溶剂体系。在乙醇、丙醇、异丙醇和丙酮等有机溶剂与水的混合溶剂体系中，接枝率从纯水到纯有机溶剂均是连续地下降，在纯有机溶剂中都几乎为 0。但从图 1 可以看出，醇类对 NIPAAm 的接枝有不同程度的抑制作用，而丙酮则表现出纯惰性的作用。

在接枝率与溶剂组成的双对数图中 (见图 2)，乙醇、丙醇和异丙醇体系分别在一定组成范围内呈直线关系，三条直线拟合斜率绝对值见表 1。斜率绝对值的大小可能与有机溶剂的链转移能力即链转移常数有关。

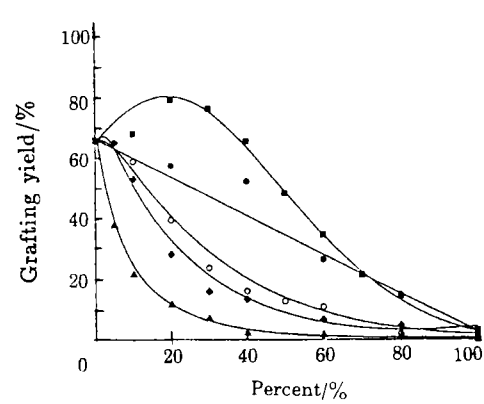


Fig.1 The effect of solvent on grafting yield
Grafting temperature: 21°C; 6%NIPAAm
■ Mathanol, ● Acetone, ○ Ethanol, ◇ Propanol,
▲ Isopropanol

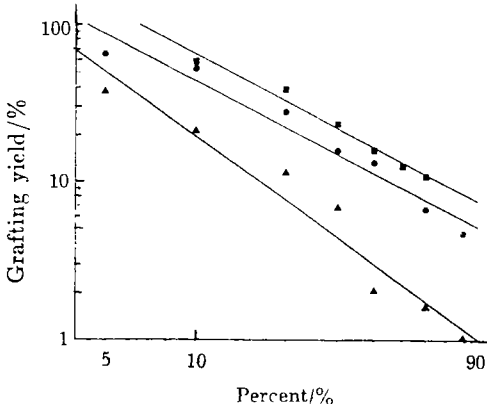


Fig.2 Lg(G.Y) vs Lg(Percent)
■ Ethanol, ● Propanol, ▲ Isopropanol

Tab.1 The absolute value of slope of fitted line

Organic solvent	Absolute value of slope
Ethanol	0.99
Propanol	0.98
Isopropanol	1.36

棉纤维空气中预辐射接枝被普遍认为 是由纤维素无定型区 (非晶区) 中的过氧化物 (氢) 和结晶区的陷落自由基引发的 [4,5,12]。醇类和丙酮对棉纤维都是较好的溶胀剂，在接枝反应过

程中,可使单体更容易地进入棉纤维分子,到达辐射产生的活性点,从而促进接枝的发生。但另一方面,醇类和丙酮也是较好的链转移剂,在接枝过程中,棉纤维中产生的陷落自由基(或链增长过程中的自由基)易从这些溶剂分子中抽取一个 $H\cdot$ 而失活,形成的小分子自由基引发单体的均聚,使接枝共聚的量下降^[14]。在与水组成的混合溶剂中,这些有机溶剂的这两种相反的作用存在着竞争。对甲醇来说,由于其分子尺寸小,溶胀能力较大,而它的链转移能力又较小,所以在低甲醇浓度时,混合溶剂中的甲醇对接枝反应有促进作用;而当甲醇浓度逐渐增大时,其链转移作用超过了溶胀促进作用,不利于接枝反应的进行。所以图 1 中甲醇体系的曲线出现先上升后下降的趋势。随着分子尺寸的增加,溶胀能力减弱,而链转移能力又有所增强,乙醇、丙醇、异丙醇和丙酮的链转移作用在整个溶剂变化范围内都超过了溶胀促进作用,所以接枝率持续下降。Garnett 等^[8~11]曾做了大量纤维素共辐射接枝的研究,并认为纤维素共辐射接枝是自由基机理。Garnett 在添加剂效应工作中采用了低级醇系列作溶剂^[8,9,11],在合适的条件下,在纯的醇溶剂中也取得了较好的接枝率,这与预辐射接枝的结果有明显不同。尽管共辐射接枝中醇也会起链转移剂的作用,但共辐射接枝时自由基较高的利用率可能有效地弥补了醇的副作用,而突出了醇的溶胀作用。并且共辐射接枝时体系受辐照产生的 $H\cdot$ 从基材骨干分子(PX)中抽取 $X\cdot$ 而产生 $P\cdot$ 成为主要的链转移反应,只要体系中没有氢自由基清除剂,接枝反应就能较顺利地进行^[10]。

2.2 接枝率与 NIPAAm 浓度的关系

北京大学技术物理系实验室曾研究过纯水体系中棉纤维接枝 NIPAAm 接枝率与 NIPAAm 浓度的关系^[12]。由于 NIPAAm 在纯水中的溶解度不大,实验在 0~10% 的范围内进行,接枝率随 NIPAAm 浓度的升高而升高。而在醇与水的混合溶剂中, NIPAAm 可以达到较高的溶解度;同时,纯水与混合溶剂体系结果的比较也可能有助于接枝机理的探讨。本实验采用了含 20%(体积百分数) 甲醇的水溶液体系。

从图 3 中可以看出,在水与甲醇的混合溶剂体系中,随着 NIPAAm 浓度的增加,大的趋势是接枝率上升。而在 15% ($g:V$) 和 40% 处出现两个峰,可能是由于凝胶效应造成的。其中, 15% 处的小峰可能是由混合溶剂中的水引起的,而 40% 处的较大的峰则可能是由甲醇引起的。

2.3 NIPAAm 和 AAm 接枝率与接枝温度的关系

在纯水体系中, NIPAAm 在棉纤维上的接枝率随接枝温度的升高而持续上升, AAm 的接枝率则持续下降^[12]。本实验则采用了含 20%(体积百分数) 甲醇的水溶液体系。在混合溶剂体系中(图 4),AAm 的接枝率随接枝温度的上升而持续下降,而 NIPAAm 的接枝率却先上升,在 40°C 左右又下降。温度上升对于接枝反应的影响一般来说有以下几个方面:(1) 使陷落自由基的淬灭加快;(2) 温度升高到一定程度(如高于 70°C),过氧化物(氢)分解参于引发接枝;(3) 在非均相接枝体系中,单体分子扩散加快;(4) 接枝反应速度加快。其中,第一条对接枝率是负面影响,而后三条都有促进作用。AAm 接枝率随温度升高而下降,以及 NIPAAm 在 40°C 以后区间内接枝率随温度升高而下降(图 4),可以认为是体系中第一条的负面影响超过了后三条的共同作用。文献[13]认为,这种现象可解释为温度升高使接枝链的链长缩短。而且在有机溶剂与水组成的混合溶剂中,由于链转移活化能比链增长活化能要高^[15],当温度升高时,有机溶剂分子的链转移反应的增加超过了链增长反应的增加,也是导致接枝率下降的一个因素。对 NIPAAm 来说,因为 PNIPAAm 具有温度敏感性,其 LCST 在 30~40°C 之间,所以,在 21~40°C 区间,温度升高引起 PNIPAAm 的收缩,使聚合链活动性减小,链终止反应受到抑制,从而出现接枝率上升^[12]。这与凝胶效应类型的解释相似。

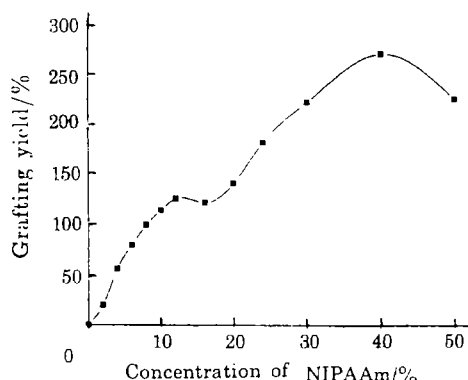


Fig.3 The effect of NIPAAm concentration on grafting yield Grafting temperature: 21°C

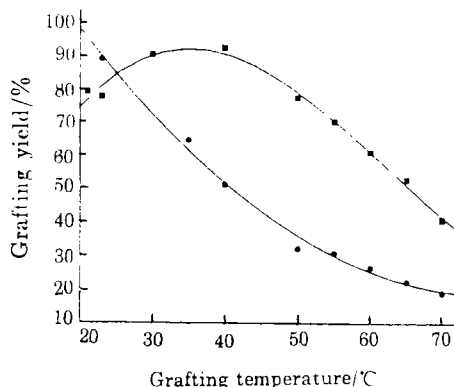


Fig.4 The effect of grafting temperature on grafting yield concentration of monomer: 6%:
■ NIPAAm, ● AAm

2.4 关于“第三相”的讨论

空气中棉纤维预辐射引发接枝的反应位置也是大家广泛研究的问题。棉纤维无定型区产生的过氧化物(氢)在常温下难以分解,对引发接枝贡献不大。而溶剂中的单体又难于进入结晶区与陷落自由基接触反应。室温下的接枝反应得到较大的接枝率,可以归功于棉纤维结晶区与无定型区交界的“第三相”^[12]。“第三相”中的自由基相对于无定型区的自由基稳定一些,不易与氧反应形成过氧化物(氢),且寿命较长,而其相对于结晶区的陷落自由基所处位置的规整度要小。辐照后的棉纤维与单体溶液接触时,溶剂溶胀使纤维素分子之间的空隙变大,单体分子得以进入“第三相”与其中的自由基以及从结晶区迁移过来的自由基进行反应。“第三相”本身在整个纤维素分子中所占的比例很小,不可能得到高的接枝率,但接枝发生在“第三相”后,由于接枝链的形成而破坏了周围分子链的规整结构,使溶剂得以进一步向结晶区渗透,逐渐把接枝反应推向结晶区,从而产生较高的接枝率。接枝产物的结晶度可由 X 光衍射测定(Cu 靶后干涉系, 40kV, 100mA)。从图 5 中可以看出,在 H₂O-MeOH(4:1, V/V) 体系中所预辐射接枝产物接枝率的升高伴随着棉布结晶度的降低,这也是对接枝反应始于“第三相”这种看法的一个支持。

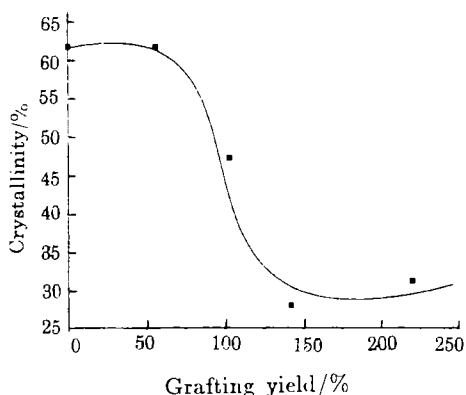


Fig.5 The effect of grafting yield on crystallinity

参 考 文 献

- 1 Zanhraan A H, Stannett V, Liepinst R *et al.* Radiat Phys Chem, 1980, 16:265~276
- 2 Yoshio Nakamura, Osdar Hinojosa, Jett C Arthur J R. J Polymer Sci Part C, 1972, 37:47-55

- 3 Sagu M L, Bhattacharyya K K. *J Macromol Sci- Chem*, 1986, **A23**(9):1099-105
- 4 Premamoy Ghosh, Arup Ratan Bandyopadhyay, Snehasis Das. *J Macromol Sci-Chem*, 1983, **A19**(8,9): 1165-1175
- 5 Wu L J, Ha H F, Zhang Y H. *Chemistry*, 1992, **9**:27-31
- 6 Chye H Ang, John L Garnett, Ronald Levot, *et al.* *J Macromol Sci-Chem*, 1982, **A17**(1):87-98
- 7 Ichiro Sakurada, Toshio Okada, Shigeyuki Hatakeyama *et al.* *J Polymer Sci Part C*, 1964, **4**:1233-1249
- 8 Dilli S, Garnett J L. *J Appl Polymer Sci*, 1967, **11**:859-870
- 9 Dilli D, Garnett J L. *Aust J Chem*, 1968, **21**:397-407
- 10 Dilli S, Garnett J L. *Aust J Chem*, 1970, **23**:1163-1173
- 11 Dilli S, Garnett J L, Martin E C *et al.* *J Polymer Sci Part C*, 1972, **37**:57-118
- 12 Liu J Q, Zhai M L, Ha H F. *Radiat Phys Chem*, 1999, **55**:55-59
- 13 Shinohara Y, Tomioka K. *J Polymer Sci*, 1960, **44**:195-211
- 14 Lawrence K D N, Verdin D. *J Appl Polymer Sci*, 1973, **17**:2653-2666
- 15 Wang S Q. *Principles of Polymer Chemistry*, Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1993, 57

SOLVENT EFFECT ON GRAFT POLYMERIZATION OF NIPAAm ONTO COTTON CELLULOSE VIA γ PREIRRADIATION METHOD

LU Jun ZHAI Maolin YI Min HA Hongfei

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

ABSTRACT Graft polymerization of N-isopropylacrylamide (NIPAAm) onto cotton cellulose preirradiated in air by ^{60}Co γ rays was accomplished in mixed solvents of water and alcohols or acetone. The graft yields changed with different ratios of water and organic solvents. In the system of solvents comprised of water and methanol, the Trommsdorff effect appeared in the curve of the graft yields vice versa the concentrations of the monomer. In the same system, the dependence of the graft yield of NIPAAm on the graft temperature was different from that of Acrylamide (AAM). The relation between the graft yields of the grafted products and their crystallinities measured by X Ray Diffraction could be regarded as a proof of the 'third phase' conception.

KEYWORDS Cotton cellulose, N-isopropylacrylamide, Preirradiation graft polymerization, Trommsdorff effect, 'Third phases'

CLC O636.2, O643.12, O644.22, O645.14