

聚丙烯与丙烯酸的辐射接枝反应的研究 I

预辐照聚丙烯的接枝共聚反应

马以正 杨帼瑛 张绿涯*

(中国科学院上海原子核研究所)

摘要 本工作采用 ^{60}Co γ 射线预辐照方法,研究聚丙烯毡在丙烯酸水溶液中的接枝共聚反应动力学。探讨了预辐照剂量,辐照气氛,接枝反应温度以及单体浓度对接枝共聚反应的影响。实验结果表明接枝反应速率与预辐照剂量的关系为0.445次方。由此得知反应是按自由基机理进行的。此外,计算了本体系的表现活化能为25.52 kcal/mol。由本试验获得的接枝共聚物,其亲水性、透气性、及染色性均有明显地改善。但预辐照剂量超过 $1 \times 10^6 \text{rad}$ 机械强度有所下降。

关键词 聚丙烯毡, 丙烯酸, 预辐照, 接枝共聚反应。

引 言

近年来,不少国家对聚丙烯改性有较大的兴趣,除了采用共聚,添加聚乙烯混炼等方法外,也报导了接枝共聚的方法,其中采用辐射接枝改善其耐热性、染色性等方面的工作已取得一定效果^[1~4]。

本工作采用预辐照工艺,将丙烯酸单体接枝到聚丙烯毡上,研究预辐照剂量,辐照气氛、接枝单体浓度以及接枝反应温度对接枝共聚反应的影响,测定了接枝共聚物的性能。

实验结果表明,此方法对提高聚丙烯毡的透气性及亲水性是十分有效的,可望开拓聚丙烯材料更广泛的用途。

实 验 部 分

1. 原料与试剂

- (1) 聚丙烯毡:北京合成纤维厂生产,纤维直径 $<5 \mu$, $M_n = 1.1 \times 10^5$ 。
- (2) 丙烯酸:上海试剂厂生产,经减压蒸馏收集沸程 $50 \sim 52^\circ\text{C}/20 \text{ mm Hg}$ 。

2. 辐射源和剂量

采用12万居里 ^{60}Co γ -射线源,用硫酸亚铁剂量计测定辐照剂量。

3. 接枝共聚反应

称取一定重量试样放置在反应管内,使试样暴露在空气中或将反应管抽真空至 0.1 mm Hg 时立即封管,然后选用确定的剂量进行辐照。

辐照后将不同浓度的丙烯酸水溶液直接压入反应管,继续抽真空,充氮气,重覆三次,以除去溶液中空气,然后封管,在确定温度的恒温槽内进行接枝共聚反应。反应完毕取出试样,用蒸馏水煮沸洗涤三次,取出试样在真空干燥箱内烘干,恒重。按下式求得百分接枝率。

$$\text{百分接枝率}(\%) = \frac{\text{接枝后试样的重量} - \text{接枝前试样的重量}}{\text{接枝前试样重量}} \times 100\%$$

* 张绿涯同志系中国科技大学实习生。

4. 性能测试

- (1) 用 Perkin-Elmer 557 型红外光谱仪测定接枝共聚物的官能团。
- (2) 用 Z 11-10 型纸张拉力机测定聚丙烯毡及接枝物的机械强度。

结果与讨论

1. 预辐照剂量的影响

图 1 为各种预辐照剂量下, 接枝反应产率与时间的关系。由图可知接枝产率随时间迅速地增加, 并随接枝时间增加逐渐趋于一极限值, 我们称做最终接枝百分数。接枝速率和最终接枝百分数二者都随预辐照剂量而增加。图 2 是接枝反应速率对数与预辐照剂量作的图。由图求得它们之间的指数关系为 0.445。由此得出本接枝反应是按典型的自由基反应机理进行的。同时, γ 射线辐照聚丙烯毡所形成的自由基是随剂量迅速增加^[7]。随着剂量的增加, 接枝速率及单体扩散到基体内部速率也显著增加, 这样达到接枝极限值所需的时间也越短。

如图所示, 预辐照剂量为 3×10^6 rad

时, 接枝反应进行 5 小时, 接枝产率仍不断增加。辐照剂量为 4×10^6 rad 时, 反应时间 5 小时, 接枝产率几乎不再增加。而预辐照剂量达 5×10^6 rad 时, 反应时间 4.5 小时后, 接枝产率就趋于极限值,

2. 单体浓度的影响

表 1 列出了不同单体浓度对接枝反应的影响。当单体浓度小于 40% 时, 接枝速率随着单体浓度的增加几乎线性增加。当单体浓度高到 40% 以上, 接枝产率明显增加, 这可能是由于聚丙烯是非极性增水高分子链。在低浓度丙烯酸的水溶液中, 接枝反应仅在表面层进行, 并随着接枝层的形成, 单体通过接枝层不断扩散到纤维内部, 与自由基反应, 这样使接枝反应随时间的延续不断深入到基体内部。当单体浓度提高到 40% 以上时, 聚丙烯毡在溶液中是完全浸润的, 单体能渗透到聚合物基体内部, 这样, 不仅基体表面的自由基, 而且基体内部的自由基也引发接枝共聚反应, 使接枝产率迅速增加。由此可知, 辐照接枝反应引发速率不仅取决于自由基的浓度, 也受单体在聚合物基体中的扩散速率所控制。

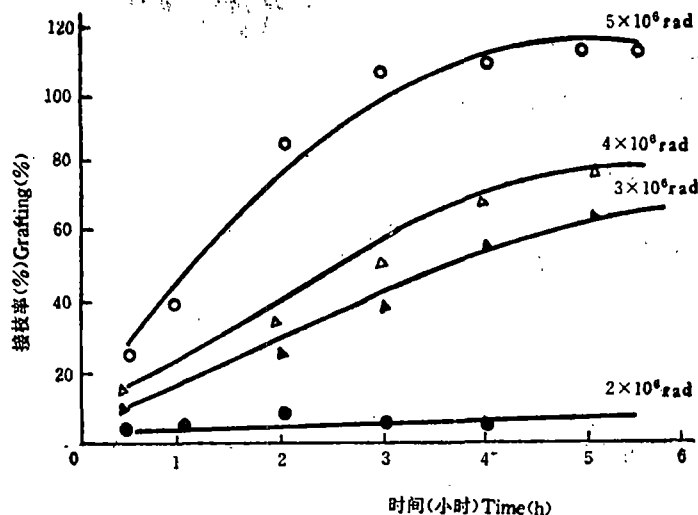


图 1 接枝产率~反应时间的曲线
单体浓度: 10%; 接枝温度: 70℃

Fig.1 Degree of grafting VS. time of reaction for various pre-irradiation dose

monomer concentration: 10% Temperature: 70℃

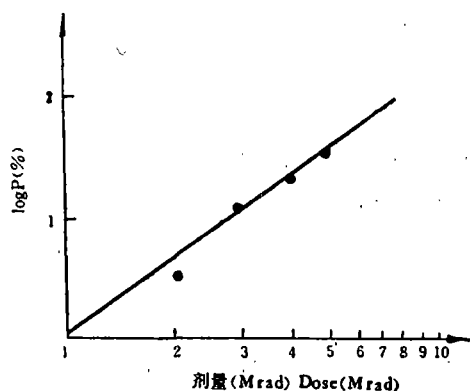


图 2 接枝速率对数与预辐照剂量的曲线
单体浓度: 10%; 接枝温度: 70℃

Fig.2 Logarithmic plots of grafting rate VS. pre-irradiation dose

Monomer concentration: 10%, Temp.: 70℃

表 1 单体浓度对接枝产率的影响
Table 1 Effect of monomer concentration VS. grafting degree

单体浓度(%) Monomer concn(%)	5	10	20	30	40	50	70	100
接枝率(%) Grafting(%)	48	24.4	38.5	50.5	62.5	81.9	87.6	89.3*

剂量: $3 \times 10^6 \text{ rad}$; 反应温度, 70°C ; 反应时间: 2 h; 溶液全部均聚

另一方面, 随着单体浓度的增加, 链转移反应速度加大, 从而加速了单体的均聚反应。在纯单体浓度中进行接枝反应时, 实验观察到反应经 1.5 小时, 就产生白色絮状聚丙烯酸, 反应进行 2 小时, 单体全部均聚, 因而过高的单体浓度对接枝反应并非是有利的。

3. 反应温度的影响

图 3 为反应温度在 $65 \sim 85^\circ\text{C}$ 时, 接枝反应产率与反应时间的关系。由图可知, 随着反应温度的增加, 接枝反应的初始速率也增加, 当反应温度为 65°C 时, 反应进行得较缓慢, 在半小时内接枝产率为 4.7%, 当温度升高到 80°C , 接枝产率增加到 24.6%, 继续升高温度至 85°C , 接枝产率可达 37.2%, 这是由于单体扩散速率及其与陷落自由基反应的能力是随温度升高而增加所致。特别是空气预辐照时产生的过氧化自由基一般需要 60°C 以上才能分解成引发接枝反应的碳自由基。温度越高, 分解速度越快。图 4 是体系的 Arrhenius 图, 由图求得反应的表观活化能为 25、52 Kcal/mol。这与 Thomas O'Neill 的实验结果^[6]相近。

4. 辐照气氛的影响

图 5 表示不同辐照气氛对接枝产率的影响。由图可知, 空气预辐照试样的接枝产率高于真空预辐照试样。我们测定辐照过聚丙烯毡的 ESR 谱, 获得空气气氛下预辐照所产生的自由基为不对称谱线的过氧化物自由基, 而真空或氮气气氛下辐照试样则生成对称谱线的陷落碳自由基。陷落碳自由基虽然是引发接枝反应的活性中心, 但在大于 40°C 时迅速衰变^[6], 过氧化物自由基比较稳定。由于我们选择的接枝反应温度为 70°C , 正有利于过氧化物自由基分解为碳自由基, 因而获得了较高的接枝产率。

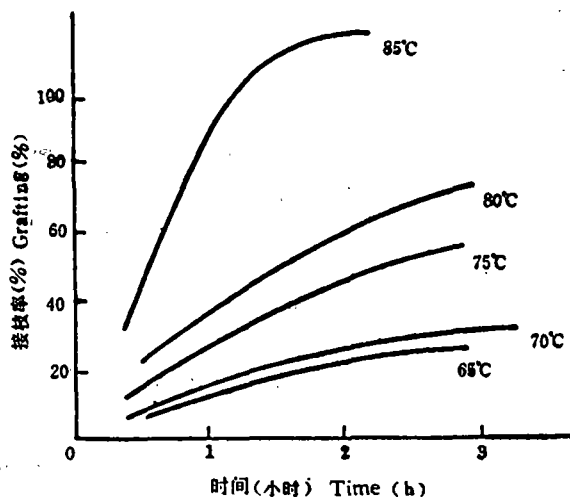


图 3 各种温度下接枝产率与反应时间曲线
剂量: $3 \times 10^6 \text{ rad}$; 单体浓度: 10%; 反应温度:
65、70、75、80、和 85°C

Fig.3 Degree of grafting VS time of reaction for various grafting temperatures.

Pre-irradiation dose: $3 \times 10^6 \text{ rad}$; monomer conc: 10%; Temperatures: 65, 70, 75, 80 and 85°C

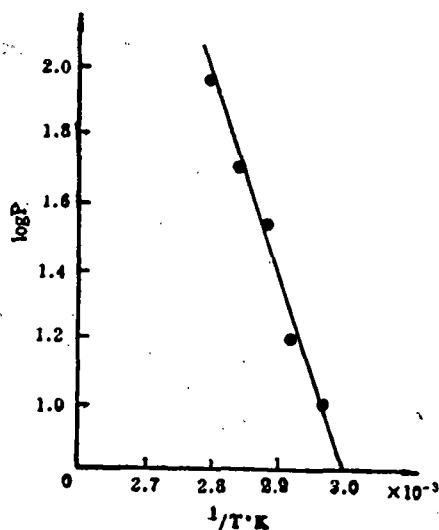


图 4 接枝速率的 Arrhenius 图
接枝条件同图 3。
Arrhenius plots of grafting reaction.
in the same condition as in Fig. 3

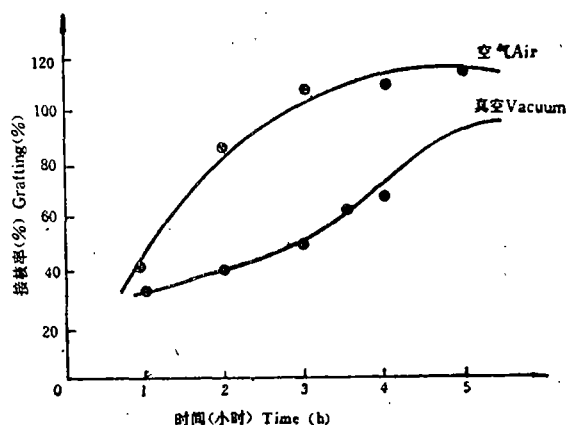


图 5 预辐照气氛对接枝反应的影响
辐照剂量: $5 \times 10^6 \text{ rad}$; 反应温度: 70°C ; 单体浓度: 10%.

Fig.5 Effect of preirradiation atmosphere VS. instreaction

Dose: $5 \times 10^6 \text{ rad}$; Temp: 70°C ; monomer cone: 10%

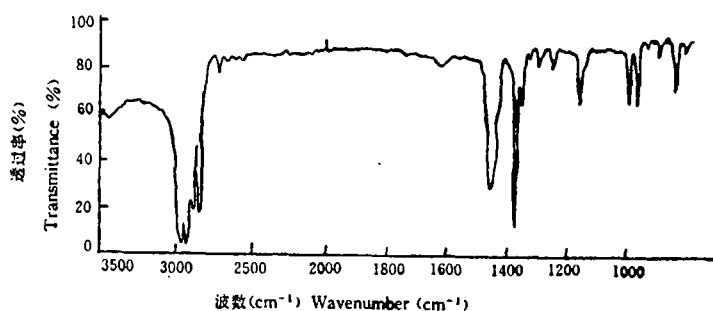


图 6-1 聚丙烯毡的 IR 谱
Fig.6-1 IR spectrum of polypropylene nonwoven

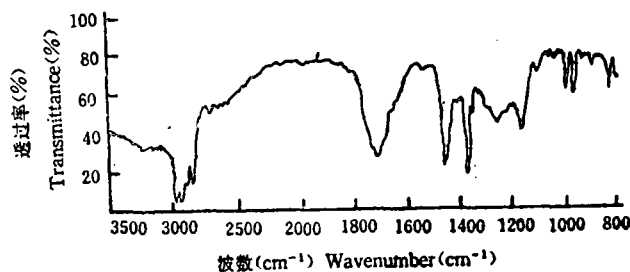


图 6-2 聚丙烯-丙烯酸接枝物的 IR 谱
Fig.6-2 IR spectrum of grafting copolymer of PP-AA

聚丙烯毡的接枝共聚反应, 可得到如下结论:

(1) 接枝反应速率与预辐照剂量的关系为 0.445 次方, 因而确定此反应是属于典型的自由基反应机理。

(2) 由反应温度对接枝率的影响的试验中我们获得本体系的表观活化能为 25.52 kcal/mol 。

(3) 接枝反应速率随单体浓度的提高而增加。当单体浓度 $> 40\%$ 时接枝速率迅速增加, 这表

5. 接枝共聚物的红外光谱图与性能

图 6—1、图 6—2、图 6—3 分别为聚丙烯毡、聚丙烯-丙烯酸接枝物及聚丙烯-丙烯酸钠盐的红外光谱图。接枝共聚物在 1710 cm^{-1} 处有明显的羧基吸收峰, 我们用 KOH 处理接枝物, 获得图 6—3 谱图。发现 1710 cm^{-1} 的峰消失, 而在 1540 cm^{-1} 处出现羧酸根负离子 $[\text{COO}^-]$ 的特征吸收峰, 进一步证实了本试验可获得聚丙烯-丙烯酸接枝共聚物。

为了了解接枝共聚物的特性, 我们测定接枝物的透气率, 亲水性、机械强度和染色试验。接枝共聚物的透气率为 $700 \text{ 升/秒} \cdot (\text{厘米})^2$, 比原始样品提高了 $300 \text{ 升/秒} \cdot (\text{厘米})^2$, 明显地改善了聚丙烯的透气性。接枝共聚物还具有良好的亲水性, 图 7(a、b) 分别为水滴在聚丙烯毡和聚丙烯-丙烯酸接枝物中的浸润状态。由此可看出接枝毡可望制作亲水高分子过滤材料。

图 8 为接枝共聚物的机械强度。由图可知, 接枝率由 10% 增加到 80%, 抗拉强度由 20 kg/cm^2 下降到 17 kg/cm^2 。原始试样的抗拉强度为 25 kg/cm^2 , 这与我们过去的工作相比较^[7], 可以

认为预辐照法所获得接枝物的机械强度下降主要是由 γ 射线辐照试样时所造成的。

我们在实验中还观察到接枝毡的可染色性、柔软性、延伸率及弹性比原始试样均有增加, 因而可认为聚丙烯的辐射接枝是改性的有效手段。

结 论

本工作采取预辐照技术研究丙烯酸与

图 6-3 聚丙烯-丙烯酸钠的 IR 谱
Fig.6-3 IR spectrum of
grafting of PP-AANa

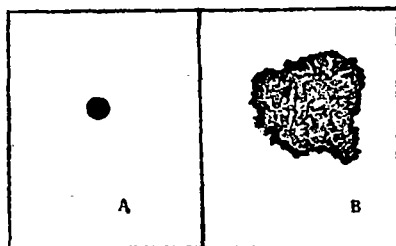
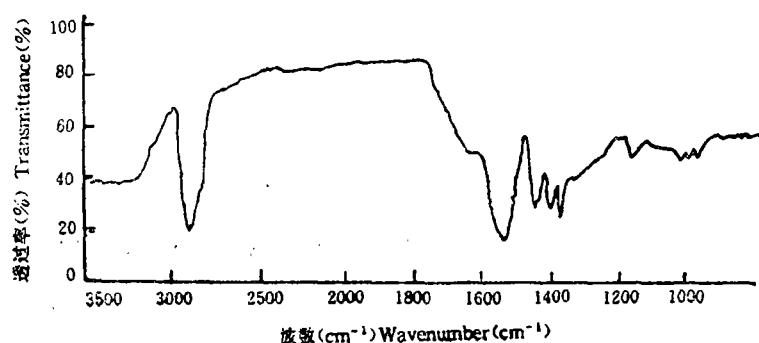


图 7 聚丙烯毡的亲水性
a 未接枝试样; b 接枝率为 25% 的接枝共聚物。
Fig.7 Hydrophilicity of polypropylene nonwoven
a . Original sample, b . Degree of grafting
of grafting copolymer 25%

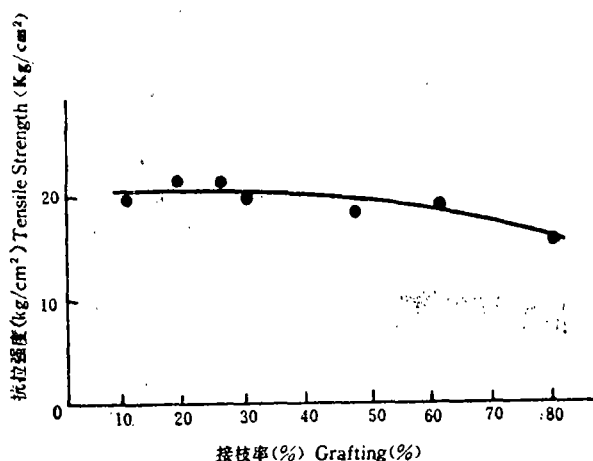


图 8 接枝毡的机械强度~接枝率曲线
预辐照剂量: $3 \times 10^6 \text{ rad}$
Fig.8 Mechanical strength VS. degree of grafting
Pre-irradiation dose $3 \times 10^6 \text{ rad}$.

明本体系接枝反应受单体扩散速率的控制。

(4) 接枝物的物理性能测定结果表明, 预辐照法获得的接枝共聚物具有较好的亲水性、透气性和染色性。但是其机械强度比原始试样稍有下降。

致谢: 本工作红外光谱分析由本所朱新芳同志测试, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] P. T. Burchill, D. M. Pinketon and R. H. Stacewing, J. Polymer Sci., Part C, 55, 303(1976).
- [2] 川濑・薫, 早川・浄, 日本化学会誌 4, 827(1973).
- [3] G. Ramanan, M. H. Rao and K. N. Rao, J. Appl Poly Sci., 26, 1439(1981).
- [4] F. Sundardi. Takarta., J. Appl Poly Sci., 22(11), 3163 (1978).
- [5] Thomas. O'meill. Inrescor, J. Polymer Sci., 10, 569(1972).
- [6] Keichi. Nunome, Bunizo. Eda and Machio Iwasaki, J. Appl Poly Sci., 18, 2711 (1974).
- [7] 马以正, 张绿涯, 辐射研究与辐射工艺学报 2(2), 29(1984)

(1984 年 10 月 15 日收到)

THE STUDY ON RADITION GRAFTING OF ACRYLIC ACID ONTO POLYPROPYLENE I. INVESTIGATION OF GRAFT COPOLYMERIZATION BY PREIRRADIATION TECHNIQUE

Ma Yizhen Yang Guoying Zhang Luya

(*Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, P. O. Box 8204, Shanghai, China*)

ABSTRACT A Kinetic study has been made on the pre-irradiation grafting of aqueous acrylic acid onto polypropylene nonwoven.

The effects of grafting condition, such as pre-irradiation dose, environment atmosphere, grafting temperature and monomer concentration were investigated.

The dependence of the grafting rate on pre-irradiation dose was found to be 0.445 order. It can be concluded that the grafting copolymerization proceeds via a radical mechanism. The apparent activation energy for the grafting polymerization was calculated to be 25.52 kcal/mol.

The products obtained from this experiment showed that hydrophilicity, gas penetrability and dying ability were improved. But mechanical strength of products decreased with pre-irradiation dose over 2×10^6 rad compared with original sample.

KEY WORDS Polypropylene nonwoven; Acrylic acid; Pre-irradiation; Graft copolymerization.