

棉纤维素预辐射接枝丙烯酸的研究

张正国 哈鸿飞

(北京大学技术物理系 北京 100871)

摘要 研究了在甲醇-水溶液体系中, 丙烯酸在棉纤维素上的预辐射接枝反应。在较低剂量(2—3 kGy)、较短反应时间(2—3 h)、较低单体浓度(~10%)和较低反应温度(294 K左右)下, 得到较好的接枝效果。发现温度在 294 K—323 K 区间, 随接枝反应温度升高, 接枝率反而下降, 初步讨论了这一温度效应的原因, 并推导出表示它们之间关系的数学表达式。

关键词 棉纤维素, 丙烯酸, 预辐射接枝, 辐射改性, 活化能

亲水性单体丙烯酸等在棉纤维素上辐射接枝改性的研究已有很多报道, 研究旨在为改善其吸水性、染色性以及制备高分子电解质等^[1-3]。但所用的实验条件不够理想, 如所用剂量过高(一般在 40 kGy 左右)。接枝反应时间过长(一般在 5—7 h)以及反应温度过高(323 K—333 K)等, 这不但增加了棉纤维素的辐射损伤, 也增加了实际应用的难度。本工作力图在这些方面进行改进, 并就反应机理进行一些探讨。

1 实 验

1.1 药品及仪器

棉纤维素: 河南新乡化工一厂产精制棉, 纯化方法见文献[4]; 丙烯酸为 AR 级, 北京化工厂产, 经减压蒸馏纯化, 用 15:85(V/V)的甲醇-水溶液配成 10% 的溶液; 无水甲醇为 AR 与三级水配成 15:85(V/V)水溶液; 高纯氮气纯度 99.99%; ^{60}Co 辐射源。

接枝反应器: 三口瓶上接冷凝管、安全瓶和洗气瓶, 反应体系与空气隔离。

1.2 方法

棉纤维素在 ^{60}Co γ 源辐射装置中在室温空气中进行辐照, 再放入已通氮气 0.5 h 的丙烯酸-甲醇水溶液中接枝, 接枝完后, 用水洗去部分单体, 再转入索氏提取器中, 用水提取剩余单体及均聚物, 产品烘干至恒重。计算接枝率 Gr%。

$$\text{Gr}\% = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100\%$$

式中, w_0 : 接枝前纤维素重量, w_t : 接枝后纤维素重量。

2 结果与讨论

2.1 接枝率与辐照剂量、剂量率的关系

图 1 为接枝率与辐照剂量、剂量率关系的实验结果。从图 1 可以看出, 在 0—5.5 kGy 剂量

收稿日期: 初稿 1993-12-29, 修改稿 1994-04-29

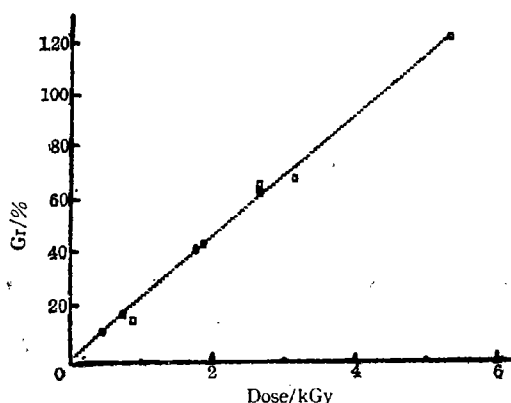


Fig 1. Relation between grafting yield and dose and dose rate
Reaction temp; 294 K, Reaction time; 5 h
Dose rate (Gy/min); (●) 90 (□) 50

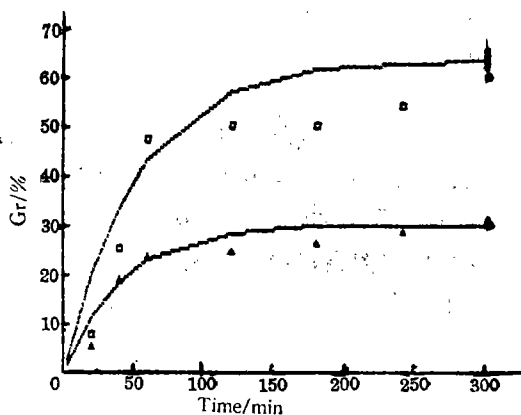


Fig 2. Relation between grafting yield and reaction time
(—) calc.
(□) Reaction temperature 294 K
(△) Reaction temperature 323 K

范围内, 接枝率与辐照剂量呈线性关系, 而与剂量率无关。

棉纤维素预辐射接枝丙烯酸与接枝苯乙烯的实验操作相同^[6], 它们的接枝化学过程基本类似, 属于自由基反应。在“棉纤维素预辐射接枝苯乙烯的研究”一文中, 已得到若接枝率 $Gr\%$ 与辐照剂量 D 呈线性关系, 则自由基的链终止反应从表观上服从一级衰减规律。即

$$Gr\% = PD \frac{k_2}{k_1} (1 - e^{-k_1 t})$$

令 $k'_2 = Pk_2$, 得

$$Gr\% = \frac{Dk'_2}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

其中: D : 剂量(Gy), t : 接枝反应时间(min), k_1 : 自由基的消失速率, k_2 : 纤维素的接枝速率; P : 常数, 它与单体分子量、初始浓度及反应体系的体积等有关。本文中因条件都是相同的, 所以它为常数。

2.2 接枝率与接枝反应时间的关系

图2示出在温度为294 K和323 K时接枝率随反应时间变化的实验结果及计算值。由图2可以看出, 在第一个小时内, 接枝率随反应时间的增加迅速增加, 之后增加得很缓慢, 后来接枝率趋于恒定。两个不同反应温度(294 K和323 K)的实验有相同的趋势。

从式(1)可看出, 当 t 达到一定值后, $e^{-k_1 t}$ 趋于0, 即

$$\frac{Dk'_2}{k_1} = Gr\%_{av} \quad (2)$$

$Gr\%_{av}$ 为图2中接枝率趋于平稳时的平均值。将(2)式代入(1)式得 $Gr\% = Gr\%_{av} (1 - e^{-k_1 t})$

经等式转换及取对数得

$$\ln\left(1 - \frac{Gr\%}{Gr\%_{av}}\right) = -k_1 t \quad (3)$$

从(3)式可以看到 $\ln\left(1 - \frac{Gr\%}{Gr\%_{av}}\right)$ 与反应时间 t 成线性关系。利用接枝第一小时的实验数据, 按照(3)式作回归处理, 可求出 k_1 值。再将 k_1 值代入(2)式得 k'_2 值, 得到

T : 294 K, 323 K, k_1 : 0.0188, 0.0242 min^{-1} , k'_2 : 0.448, 0.274 $\text{min}^{-1} \cdot \text{kGy}^{-1}$ 。

用此求得的 k_1 , k'_2 值代入(1)式, 计算不同时间的接枝率, 得图2中的计算结果, 它与实验值的相关系数为0.97。

按照阿累尼乌斯公式($k = Ae^{-E/RT}$), 利用在两个不同反应温度下得到的 k_1 , k'_2 值, 可得到活化能: $E_1 = 6.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_1 = 0.313 \text{ min}^{-1}$, $E_2 = -13.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A'_2 = 0.00185 \text{ min}^{-1} \text{ kGy}^{-1}$ 。 $E_1 - E_2 = 20.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.3 接枝反应温度对接枝率的影响

图3示出一组接枝率(Gr%)与温度变化的实验结果。将 $k = Ae^{-E/RT}$ 代入(1)式得

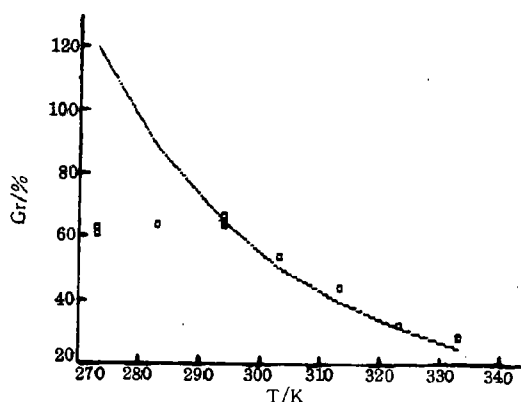


Fig 3. Relation between grafting yield and reaction temperature
(—) Calc. (□) exp.
Dose: 2.7 kGy time: 5 h

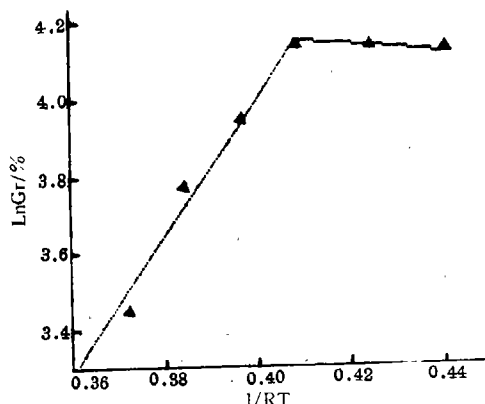


Fig 4. Relation between LnGr% and $1/RT$

$$\text{Gr}\% = \frac{DA'_2}{A_1} e^{(E_1 - E_2)/RT} (1 - e^{-A_1 t e^{-E_1/RT}}) \quad (4)$$

由(4)式得到, 当反应时间 t 足够大时, $e^{-A_1 t e^{-E_1/RT}}$ 趋近于 0, 即(4)式变为

$$\text{Gr}\% = \frac{DA'_2}{A_1} e^{(E_1 - E_2)/RT}$$

两边取对数得

$$\text{LnGr}\% = \text{Ln} \frac{DA'_2}{A_1} + \frac{E_1 - E_2}{RT} \quad (5)$$

将图3中的实验值代入(5)式作图得图4, 其斜率为 $E_1 - E_2$ 。

从图4可看出, $\text{LnGr}\%$ 在 294 K 有最大值。在 294 K—323 K 之间 $E_1 - E_2 = 17.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当温度 $< 294 \text{ K}$, $E_1 - E_2 = -1.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将它们与由图2的数据得出的活化能差 ($20.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 对比, 可看到与 $17.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 值相近, 而与 $-1.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 值相去甚远。

将由图2的实验数据求得的 E_1 , E_2 , A_1 , A'_2 值代入公式(4)得:

$$\text{Gr}\% = 5.9 \times 10^{-3} D e^{20.27/RT} (1 - e^{-0.313 t e^{-6.87/RT}}) \quad (6)$$

其中: R 为气体常数, $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 为辐照剂量 kGy , T 为反应温度 K , t 为

反应时间 min。图 3 还示出利用 (6) 式的计算结果。不难看出, 在 $T \geq 294$ K 时, 计算值与实验值符合得很好, 但在 $T < 294$ K 时, 计算值明显高于实验值。说明在温度较低的情况下, 接枝率还受其它因素(如扩散)的影响。

图 5 示出在反应温度为 294—323 K 之间的全部 26 组数据的实验值及按 (6) 式计算的计算值之间的对比结果, 其相关系数为 0.98, 二者的比值为 1.03。

3 结 论

丙烯酸在棉纤维素上的预辐射接枝过程在本实验条件下, 在反应温度为 294 K—323 K 之间, 也可简化为自由基的衰减过程和自由基的链增长过程, 其中自由基的衰减过程在表观上服从一级衰减规律, 在 294 K—323 K 范围内, 其衰减速率可表示为 $0.313 e^{-6.87/RT} (\text{min}^{-1})$, 自由基衰减活化能与自由基链增长活化能之差约为 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

与苯乙烯在纤维素上预辐射接枝过程的不同点是: a) 丙烯酸在反应的第一小时其接枝率几乎达到最大值, 在一小时后几乎保持恒定。b) 丙烯酸在反应温度大于 294 K 后, 接枝率就随温度上升而下降, 而苯乙烯接枝在温度为 310 K 左右才下降, 这种差别除单体本身不同外, 也与接枝的环境(介质)有关。

总之, 棉纤维素在丙烯酸—甲醇体系中的预辐射接枝, 在较低单体浓度、较低剂量、较低温度、较短反应时间, 就能进行有效的接枝反应, 这对棉纤维素的辐射接枝改性工艺是有利的。

参 考 文 献

- 1 Zharan A H, Williams J B, Stannett T. J. Appl. Polym. Sci., 1980, 25: 535
- 2 Nasr H I et al. Kolor Ert (Egypt), 1981, 23(2—3): 55
- 3 Guthrie J T. Polymer, 1975, 16: 134
- 4 郑静怡, 哈鸿飞等. 同位素, 1990, 3(4): 327
- 5 张正国, 袁少权, 哈鸿飞. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 12(2): 125

STUDY ON PREIRRADIATION GRAFTING OF ACRYLIC ACID TO COTTON CELLULOSE

Zhang Zhengguo Ha Hongfei

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

ABSTRACT In this work grafting copolymerization of acrylic acid to cotton cellulose by using preirradiating method was investigated. At lower concentration of monomer (10%) the relationship between grafting yield and total dose, dose rate, reaction time and reaction temperature was measured. It was found that in the temperature range of 294 K to 323 K the grafting yield decreased with increasing of grafting reaction temperature. The grafting yields as a function of above reaction conditions were given by the expression $\text{Gr}\% = 5.9 \times 10^{-10} D e^{20.27/RT} (1 - e^{-0.313 t e^{-6.87/RT}})$, where $R = 8.314 \times 10^{-8} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, D = irradiation dose, T = reaction temperature, and t = reaction time.

KEYWORDS Cotton cellulose, Acrylic acid, Preirradiation grafting, Energy of activity, Radiation modification

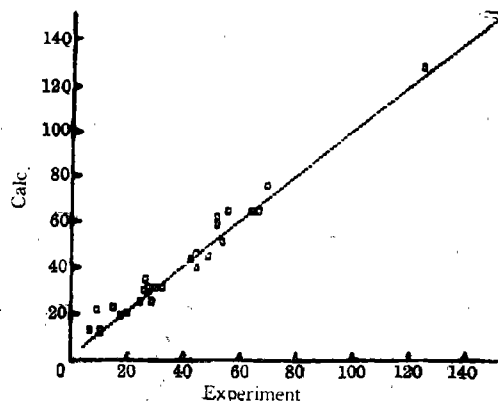


Fig 5. Simulation plot of experiment values with the calculated values