

羊毛与甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈混合单体辐射接枝共聚反应动力学

史天义 方月娥 王立峰

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥)

摘要 本文详细地研究了羊毛用 ^{60}Co γ 射线引发甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈混合接枝共聚反应动力学。建立了接枝共聚反应速度方程: $R_g = k'[M]_0^{0.8} D^{0.35}$ [D 为剂量率 (kGy/h)]. 接枝共聚反应的表现活化能和碰撞频率因子分别为 14.23 kJ/mol 和 $278 \text{ g\% h}^{-0.65} \text{ kGy}^{-0.35} \text{ mol}^{-0.8} \text{ L}^{0.8}$ 。并建立了如下公式:

$$\ln R_g = 5.63 - 1710 \frac{1}{T} + 0.8 \ln [M]_0 + 0.35 \ln D$$

关键词 羊毛, 辐射接枝, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯腈

前言

从实用观点来看, 羊毛接枝改性具有重大意义。接枝后的羊毛可以改善缩水性、去污洗涤性和染色性。实验表明改性后的羊毛模量比未改性的提高 10 倍左右。有些作者^[1-4]研究了羊毛与甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯腈等接枝共聚反应。M. Negishi 等^[5]报道了羊毛与甲基丙烯酸甲酯化学法接枝共聚反应动力学。羊毛与苯乙烯辐射接枝共聚反应动力学也有报道^[6]。但是, 羊毛与两种单体混合辐射接枝共聚反应动力学尚未见到报道。

本文详细地研究了羊毛与甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈混合单体辐射接枝共聚反应动力学, 并建立了辐射接枝共聚反应动力学方程。

实验部分

1. 材料

(1) 羊毛处理 纯羊毛用丙酮萃取 24 h 除掉羊毛脂, 取出分别用蒸馏水和丙酮洗涤数次后干燥。

(2) 甲基丙烯酸甲酯 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 上海试剂厂生产。使用前在氮气保护下减压至 5332.88 Pa 蒸馏, 取沸程 $25-26^\circ\text{C}$ 馏分保存备用。

(3) 丙烯腈 试剂级丙烯腈(AN), 上海试剂厂提供。使用前, 在氮气保护下蒸馏, 取 $77.3-77.5^\circ\text{C}$ 馏分保存备用。

2. 接枝过程

称取萃取后的 0.1 mg 羊毛, 放入盛有 $\text{MMA} : \text{AN} = 1:1$ (mol 比) 的二甲基甲酰胺(DMF)溶液的接枝瓶中, 然后吹入高纯氮 (99.99%) 5 min 脱氧。最后置于 $170.2 \times 10^{13} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 源中进行辐照。

接枝后的羊毛用丙酮萃取 24 h, 除掉羊毛上附着的共聚物和单体。取出后再用丙酮洗涤数次,

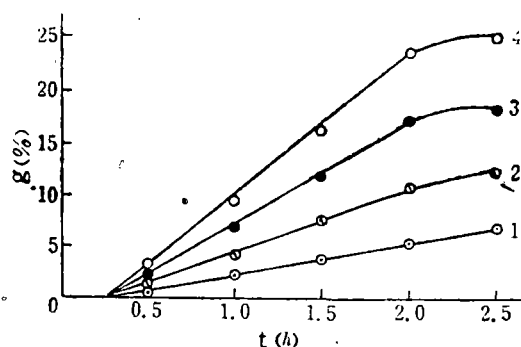


Fig 1. Rate of grafting at varying mixture monomer concentrations

MMA:AN = 1:1(mol ratio) concentrations(mol/L):

(1) 0.616 (2) 1.232 (3) 2.465 (4) 3.697

Dose rate: 7.96 kGy/h

Grafting temperature: 15°C

干燥恒重后称量。接枝百分率用下式计算:

$$g(\%) = (W_g - W_0) / W_0 \times 100$$

式中: W_0 为未接枝羊毛重量; W_g 为接枝后的羊毛重量。

结果与讨论

1. 接枝链组分

接枝前和接枝后的羊毛以及接枝反应液中的共聚物进行 C、H、N 元素分析, 结果表明羊毛接枝 MMA 和 AN 的共聚物重量百分数为 19.58%, 而称重法求得羊毛接枝百分率为 19.65%, 二者相吻合。所以, 证明羊毛上的接枝链为 MMA 和 AN 共聚物。

2. 接枝速度

图 1 所示在混合单体不同浓度下接枝百分率与接枝反应时间关系。由图 1 所示 $g\%$ 随 MMA 和 AN 混合单体浓度增加而增加。

从图 1 中各条曲线的斜率分别求出四个接枝速度 (R_g)。

以 $\ln R_g$ 对 $\ln[M]$ 作图, 见图 2。图 2 中直线斜率就是接枝单体浓度的幂指数。获得关系式如下:

$$R_g \propto [M]_0^{0.8} \quad (1)$$

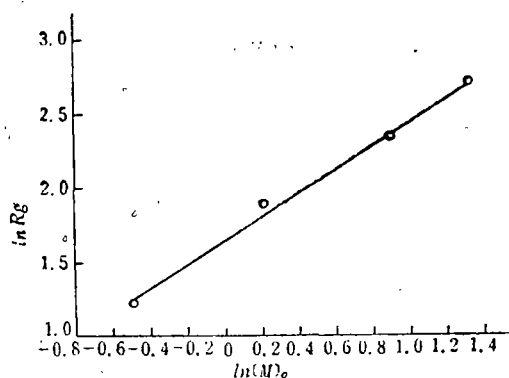


Fig 2. Plot of $\ln R_g$ vs. $\ln[M]_0$

图 3 所示在不同辐照剂量率的条件下羊毛接枝共聚反应速度。

从图 3 中各条曲线的斜率, 求出接枝速度。

以 $\ln R_g$ 对 $\ln D$ 作图 4, 得直线, 该直线斜率是辐照剂量率的幂指数。

获得了接枝速度与剂量率之间关系式:

$$R_g \propto D^{0.35} \quad (2)$$

根据(1)和(2)式, 合并两式得到接枝共聚反应速度方程式。如下:

$$R_g = k'[M]_0^{0.8} D^{0.35} \quad (3)$$

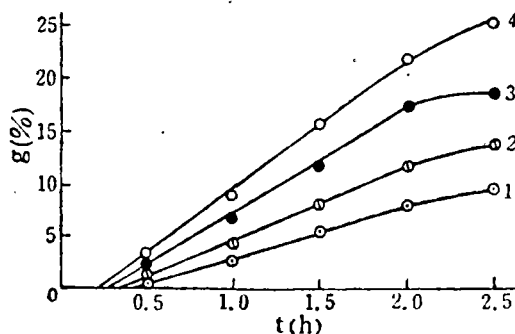


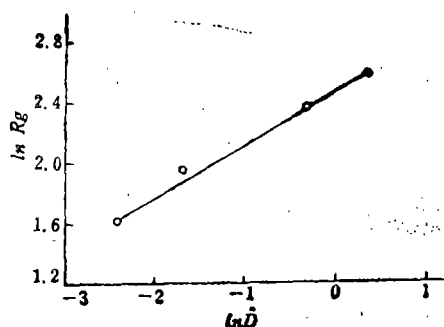
Fig 3. Rate of grafting at different dose rates

Dose rate (kGy/h)

(1) 0.90 (2) 1.96 (3) 7.96 (4) 15.6

Monomer concentration: 2.465 mol/L

Graft temperature: 15°C

Fig 4. Plot of $\ln R_g$ vs. $\ln D$

从(3)式看出, R_g 与 $[M]_0$ 之间关系为 0.8 次方, 接近一级反应。 R_g 与 D 之间关系为 0.35 次方, 小于 0.5 次方。影响它们之间关系的原因, 可认为主要有: ① 新生成的自由基被溶剂和体系中非接枝的共聚物笼蔽起来, 造成引发效率降低。② 增长链自由基之间不完全是双分子终止, 一部分增长链自由基与初级自由基之间反应——初级终止。所以, 造成 R_g 与 D 之间关系小于 0.5 次方。

固定剂量率为 7.96 kGy/h 和固定单体浓度为 2.465 mol/L, 并利用(3)式计算出接枝共聚反应的表现速度常数列入表 1 中。

Tab 1. Apparent rate constants of grafting copolymerization at 15°C

Mixture conc. of MMA-AN (mol/L)	Apparent rate constant k_1 (g%h ^{-0.65} kGy ^{-0.35} mol ^{-0.8} L ^{0.8})	Dose rate (kGy/h)	Apparent rate constant k_2 (g%h ^{-0.65} kGy ^{-0.35} mol ^{-0.8} L ^{0.8})
0.616	2.424	0.90	2.551
1.232	2.755	1.92	2.819
2.465	2.480	7.96	2.480
3.697	2.480	15.60	2.461
Average value	2.535		2.578

表 1 中 k_1 和 k_2 都是利用文中公式(3)计算而得, k_1 值是在固定 $D = 7.96$ kGy/h 的情况下计算而得, k_2 值是在固定单位浓度 $[M]_0 = 2.465$ mol/L 条件下计算而得。

从表 1 中可以看出, 两组计算的表现速度常数是相同的。

3. 温度对接枝速度的影响

图 5 所示温度对接枝共聚反应速度的影响。

图 5 给出接枝条件中的剂量和剂量率具有非真实性。这是由于接枝瓶置于恒温装置中进行辐照, 该装置屏蔽作用的结果造成接枝率下降。接枝率的大小不影响求得的表观活化能值。

从图 5 中各条直线斜率求出在不同温度下的接枝共聚反应速度(R_g)。

4. 表观活化能

根据 Arrhenius 公式:

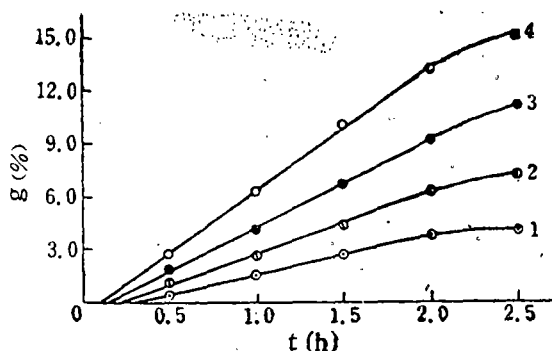


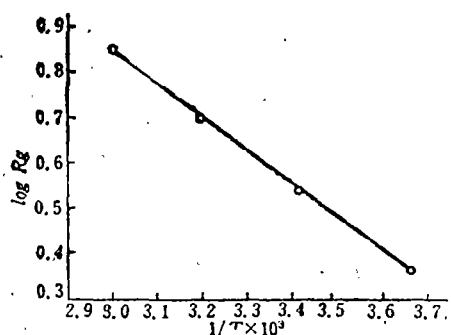
Fig 5. Effect of grafting temperature on rate of grafting for grafting MMA-AN on wool

Grafting temperature(°C): (1) 0 (2) 20 (3) 40 (4) 60

Dose: 12.2 kGy(untruth)

Dose rate: 8.11 Gy/h(untruth)

Monomer conc.: 2.465 mol/L

Fig 6. Plot of $\log R_g$ versus $1/T$

$$d \ln k' / dT = E/RT^2 \quad (4)$$

又因为, $R_g = k'[M]_0^{0.8} \dot{D}^{0.35}$

所以得

$$\log R_g = -E/2.303RT + C \quad (5)$$

用图5中直线斜率求得的 R_{g1} 以 $\log R_g$ 对 $1/T$ 作图(见图6)。图6中直线斜率 $A = -E/2.303R$, 所以, 表观活化能(E)为 $2.303 \cdot A \cdot R$ 。

$$E = 14.23 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

5. 表观碰撞频率因子

利用 Arrhenius 公式 $k' = Ze^{-E/RT}$, 可计算出在不同温度下的接枝共聚反应表观碰撞频率因子(Z)列入表2中。

Tab 2. Apparent collision frequency factors of grafting copolymerization at different temperature

Temperature K	Apparent rate constants ($\text{g}\% \text{h}^{-0.65} \text{kGy}^{-0.35} \text{Mol}^{-0.8} \text{L}^{0.8}$)	Apparent collision frequency factors ($\text{g}\% \text{h}^{-0.65} \text{kGy}^{-0.35} \text{Mol}^{-0.8} \text{L}^{0.8}$)
273	0.537	283
293	0.804	276
313	1.149	272
333	1.642	280
Average value		278

羊毛与 MMA-AN 混合单体辐射接枝共聚反应速度方程式: $R_g = k'[M]_0^{0.8} \dot{D}^{0.35}$ 可以写成下式:

$$R_g = Ze^{-E/RT} [M]_0^{0.8} \dot{D}^{0.35}$$

取对数得,

$$\ln R_g = \ln Z - E/RT + 0.8 \ln [M]_0 + 0.35 \ln \dot{D} \quad (7)$$

将 $E = 14.23 \text{ kJ/mol}$ 和表5中 Z 的平均值代入(7)式中得

$$\ln R_g = 5.63 - 1.71 \times 10^3 / T + 0.8 \ln [M]_0 + 0.35 \ln \dot{D} \quad (8)$$

从(8)式可以看出利用接枝温度能够调节接枝共聚反应速度。另一方面, 当反应温度固定后, 改变初始单体浓度或者辐照剂量率调节接枝反应速度。换句话说, (8)式右边三个未知项, 如 T 、 $[M]_0$ 和 $\dot{D}$ 其中固定两项, 改变第三项就可控制接枝速度。反之, 也可利用接枝共聚反应速度来调节 T 或者 $[M]_0$ 和 $\dot{D}$ 。

(8)式对羊毛辐射引发混合单体接枝共聚, 在设计研究方案时具有理论指导意义。

小 结

(1) 通过元素分析表明了羊毛上的接枝链组分为 MMA-AN 共聚物。(2) R_g 与 $[M]_0$ 之间关系接近一级反应。而 R_g 与 $\dot{D}$ 之间关系为 0.35 次方。(3) 辐射引发 MMA-AN 混合单体接枝共聚反应表观活化能为 14.23 kJ/mol 和表观碰撞频率因子为 $278 \text{ g}\% \text{h}^{-0.65} \text{kGy}^{-0.35} \text{mol}^{-0.8} \text{L}^{0.8}$ 。(4) 本工作建立了任意接枝温度下的接枝速度方程式:

$$\ln R_g = 5.63 - 1.71 \times 10^3 / T + 0.8 \ln [M]_0 + 0.35 \ln \dot{D}$$

参 考 文 献

- [1] K. Arai, M. Negishi, S. Komine and K. Takeda, J. Appl. Polym. Symp., 18, 545(1971).
[2] D. S. Varma and R. K. Sadhir, J. Appl. Polym. Sci., 23, 393(1979).
[3] V. Stannett, K. Arai, J. A. Gervasi and S. W. McIskey, J. Polym. Sci., A 3, 3763 (1965).
[4] D. S. Varma and R. K. Sadhir, J. Appl. Polym. Sci., 25, 487(1980).
[5] M. Negishi and K. Arai, J. Appl. Polym. Sci., 11, 2427 (1967).
[6] N. G. Schnautz and T. A. Du plessis, J. Appl. Polym. Sci., 19, 2099(1975).

(稿件收到日期: 1989年6月26日)

KINETICS OF RADIATION INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF MIXTURE OF METHYL METHACRYLATE AND ACRYLONITRILE ONTO WOOL

Shi Tianyi, Fang Yuze and Wang Lifeng

(Department of Materials Science and Engineering, University of
Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT In this paper, kinetics of the ^{60}Co gamma ray induced graft copolymerization of mixture of methyl methacrylate and acrylonitrile onto wool was studied in detail. The results shown the following functional relationship equation:

$$R_g = k'[M]_0^{0.8} D^{0.35}$$

The apparent activation energy and the collision frequency factor of the grafting copolymerization are 14.23 kJ/mol and $278 \text{ g}\% \text{ h}^{-0.65} \text{ kGy}^{-0.35} \text{ mol}^{-0.8} \text{ L}^{0.8}$, respectively.

The work established that the relationship of the grafting copolymerization rate with T , $[M]_0$ and D relational expression at arbitrary temperature:

$$\ln R_g = 5.63 - 1710/T + 0.8 \ln[M]_0 + 0.35 \ln D.$$

KEY WORDS Wool, Radiation graft, Methyl methacrylate, Acrylonitrile