

丙烯酰胺在预辐照聚丙烯纤维 上接枝反应的研究

钱 群¹ 吴明红² 包伯荣¹

¹(上海大学理学院 上海 200436)

²(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 研究了在氮气气氛下丙烯酰胺在预辐照聚丙烯纤维上的接枝反应,以及预辐照剂量、接枝单体的浓度、接枝反应温度和时间对接枝率的影响。实验结果表明,接枝丙烯酰胺的最佳反应条件是:在乙醇和水(体积比为1:9)的溶剂化系统里,反应温度为70℃,反应时间为3h。并用ESR对引发接枝的机理进行了表征。

关键词 预辐照,接枝反应,聚丙烯纤维,丙烯酰胺

中图分类号 TQ 316.313

工业废水和废气中高浓度的金属离子将严重污染环境,给生物甚至人类的生命带来危害。因此,在排放前必须对其中的重金属离子进行分离和浓集处理。利用辐照接枝的方法,可以在高分子基体材料上连接具有螯合作用的基团,用以吸附水溶液的重金属离子。近年来,国内外一些研究人员利用聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、PVC纤维等作为基材,通过辐照接枝不同的络合剂,得到的螯合纤维具有吸附速度快、吸附容量大、选择性好等优点,广泛应用于工业废水和废气的处理以及对离子的分离和分析^[1-3]。长春应用化学研究所姚占海等^[4]采用预辐照方法,在聚丙烯纤维上接枝丙烯腈单体,然后经羟胺处理得到胺腈类螯合纤维。本实验采用EB预辐照方法直接将丙烯酰胺接枝到聚丙烯纤维上,合成了聚丙烯接枝酰胺的螯合纤维,并对影响反应接枝率的一些因素进行了研究。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

EB辐照源:范德华夫电子加速器(2MeV,200μA);超级恒温槽;电子自旋共振仪(ESR)。聚丙烯纤维:上海市江桥无纺布厂生产;丙烯酰胺:上海化学试剂公司;乙醇:上海化学试剂公司,分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 预辐照 将聚丙烯纤维裁成1cm×2cm大小的长条,洗净后烘干,称重后充氮赶走空气,然后封口,使样品在氮气气氛中经EB辐照,辐照后的聚丙烯纤维样品放入冰箱备用。

1.2.2 实验操作 在自制反应器中依次定量加入无水乙醇和蒸馏水(体积比为1:9)、丙烯酰胺,鼓吹纯氮气10min,以除去氧气并使溶液均匀混合。加入预辐照的聚丙烯纤维后,再鼓氮气10min,关上活塞,迅速将反应器置于恒温水溶液中进行接枝。反应温度70℃,反应2.5-3h后,立即将样品取出,用蒸馏水冲洗,并加热浸泡,再用无水乙醇浸泡,除去均聚物,取出干

上海市教育发展基金(99A44)资助

第一作者:钱群,女,1968年8月出生,1990年毕业于原上海科技大学,物理化学专业,讲师

收稿日期:初稿2001-03-07 修回2001-06-21

燥,得到接枝纤维,称重后计算接枝率 G 。接枝率按以下公式计算

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

式中, W_0 和 W_g 分别代表接枝前和接枝后聚丙烯纤维的重量。

2 结果和讨论

2.1 预辐照剂量和溶剂对接枝率的影响

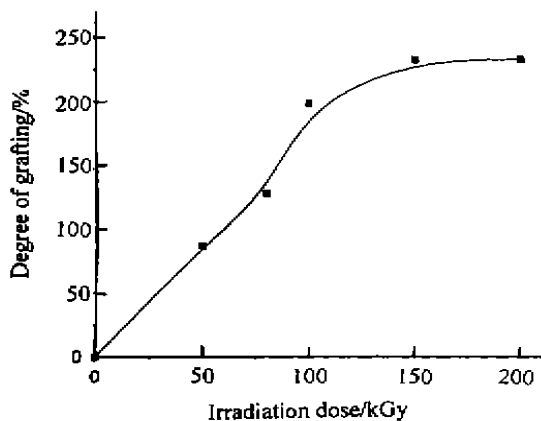


Fig. 1 Effect of irradiation dose on degree of grafting
Monomer concentration: 25%

预辐照剂量同接枝率的关系如图 1 所示。图 1 表明,聚丙烯纤维接枝丙烯酰胺的接枝率随着预辐照剂量的增加而增加,但辐照剂量达到 150kGy 后,接枝率几乎不再增加。一般说来,聚合物在射线作用下可产生自由基,这些自由基可能会包埋在高分子链中而形成陷落自由基,陷落自由基在低温或者室温下可长时间保存^[5]。在加热的情况下,它们可引发单体接枝。在预辐照方法中,接枝率主要取决于在预辐照聚合物中形成的陷落自由基的浓度,辐照剂量越大,陷落的自由基就越多,反应的接枝率也就越高。但当辐照剂量达到一定极限时,自由基之间会重新化合而失去活性。另外,聚丙烯纤维接枝丙烯酰胺的接枝率还与溶剂有关。在水中,接枝率高,但容易产生均聚物,并且很难分离。而在乙醇中,接枝率低。因此,往水中加入一定体积的乙醇能有效抑制均聚反应。实验表明,乙醇和水的体积比为 1:9 时,效果比较好。

接枝率还与溶剂有关。在水中,接枝率高,但容易产生均聚物,并且很难分离。而在乙醇中,接枝率低。因此,往水中加入一定体积的乙醇能有效抑制均聚反应。实验表明,乙醇和水的体积比为 1:9 时,效果比较好。

2.2 单体浓度和反应温度对接枝率的影响

单体浓度和反应温度与接枝率的关系如图 2 所示。单体浓度在 10% - 30% 时,接枝率随单体浓度的增加而增加。这是由于随着单体浓度增加,陷落自由基与单体碰撞的几率增加,有利于提高接枝活性中心浓度,因此接枝率增加。当温度低于 40℃ 时,接枝反应几乎不发生;温度在 50 - 70℃ 时,随着温度的升高,接枝率迅速增大;温度在 70℃ 附近时得到的接枝率最高;当温度达到 80℃ 时,由于大量均聚物的产生,接枝率迅速下降。Ishigaki 等^[5]在研究聚乙烯的辐照效应时,观察到聚乙烯的氢过氧化物在 65℃ 以上才分解,而纯粹的过氧化物的分解温度更高。通常,空气中预辐照依靠过氧化物的分解进行的接枝反应要在 65℃ 以上方能进行,而在我们的实验中,丙烯酰胺在聚丙烯纤维上的接枝反应在温度高于 40℃ 时便可发生。由此可见,预辐照聚丙烯纤维上的接枝反应主要是自由基以及少量大分子过氧化物引发的,并可用 ESR 对其引发机理进行表征,如图 3 所示。预

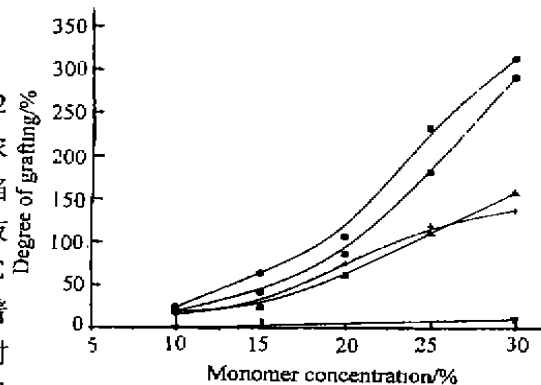


Fig. 2 Effect of monomer concentration on degree of grafting
Irradiation dose: 100kGy
● 70℃, ■ 60℃, ▲ 50℃, + 80℃, ▼ 40℃

辐照的聚丙烯在加热前有自由基吸收峰, 40℃加热 2h 后, 自由基的吸收峰消失, 说明聚丙烯的接枝反应在 40℃ 以上即可引发, 与实验结果相符。

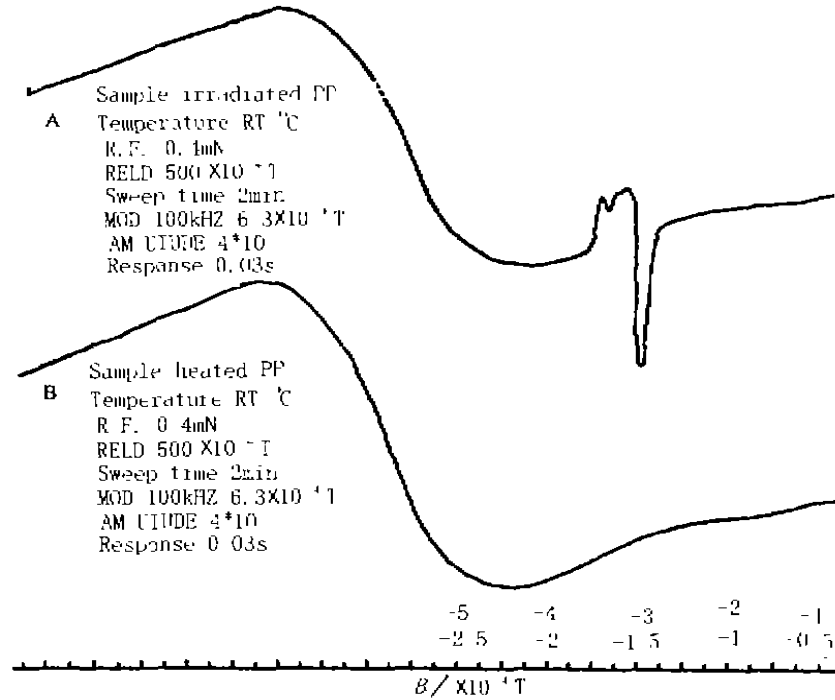


Fig. 3 ESR of PP fiber pre-irradiated in air
A. PP fiber before heated, B. PP fiber after heated for 2 h at 40℃

2.3 接枝反应时间对接枝率的影响

图 4 表示接枝单体浓度不同时接枝反应时间对接枝率的影响。从图 4 可以看出: 反应初

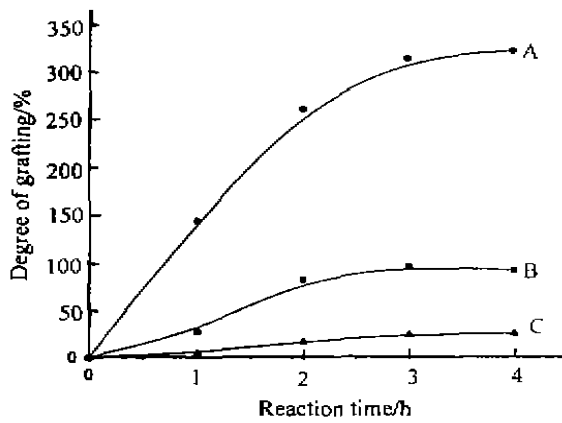


Fig. 4 Effect of the grafting reaction time on grafting degree

- Monomer concentration 30% ,
- Monomer concentration 20% ,
- ▲ Monomer concentration 10%

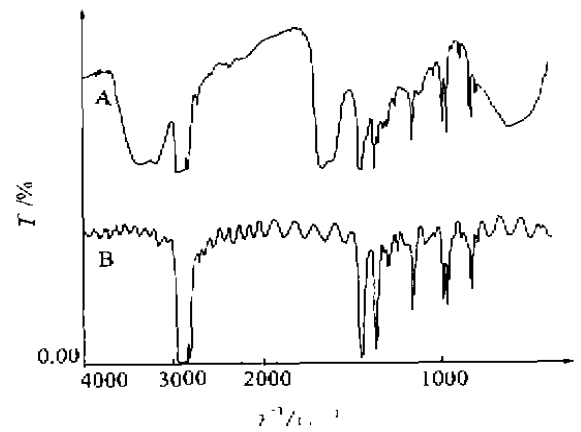


Fig. 5 IR of PP sample
A. grafted PP B. ungrafted PP

期,接枝率随接枝反应时间的增加而增加;70℃下加热 2h 后,接枝反应继续有效地进行,表明接枝反应在自由基引发的同时,PP 纤维中存在的部分空气氧而形成的大分子过氧化物的分解也同时能引发接枝反应。3h 后,接枝率增加甚微,说明 3h 后由于单体浓度的降低以及自由基和过氧化物数量的减少,接枝活性点变得很少,反应趋于平衡,接枝率几乎不再增加。

实验结果表明:预辐照聚丙烯基材接枝丙烯酰胺的最佳条件是:反应温度为 70℃,反应时间为 3h,接枝结果可以用 IR 表征。分别对接枝前和接枝后的聚丙烯基材做 IR 光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出:接枝后的聚丙烯基材的 IR 光谱图上出现了两个特征峰 1650cm^{-1} ($>C=O$ 峰)和 $3200-3400\text{cm}^{-1}$ ($-NH_2$ 峰)。由此可见,预辐照聚丙烯基材接枝上了丙烯酰胺。

3 结论

(1)预辐照聚丙烯纤维接枝丙烯酰胺的接枝反应是自由基及少量大分子过氧化物引发的。(2)预辐照聚丙烯纤维接枝丙烯酰胺的接枝率与溶剂有关,在水中,接枝率高,但容易产生均聚物,在乙醇和水(体积比为 1:9)的溶剂化系统里,能有效抑制均聚反应。(3)预辐照聚丙烯纤维接枝丙烯酰胺的最佳条件是:反应温度为 70℃,反应时间为 3h。

参 考 文 献

- 1 Heagazy E A, Abd El - Rehim H A, A El - hag Ali. Proceedings of Symposium on Radiation Technology for Conservation of Environment 8 - 12 September 1997 Zakopane, Poland
- 2 Morooka S, Kato T, Inada M *et al.* Ind Eng Chem Res, 1991, 30:190 - 195
- 3 姚占海,饶蕾,徐俊. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, 15(2):65 - 69
YAO Z H, RAO L, XU J. J Radiat Res Radiat Process, 1997, 15(2):65 - 69
- 4 姚占海,饶蕾,徐俊,辐射研究与辐射工艺学报, 1997, 15(3):134 - 138
YAO Z H, RAO L, XU Jun. J Radiat Res Radiat Process, 1997, 15(3):134 - 138
- 5 Ishigaki I, Sugo T, Takayama T *et al.* J Appl Polym Sci, 1982, 27:1403 - 1408

STUDY ON GRAFTING REACTION OF ACRYLAMIDE ONTO PRE - IRRADIATED POLYPROPYLENE FIBERS

QIAN Qun¹ WU Minghong² BAO Borong¹

¹(School of Science, Shanghai University, Shanghai 200436)

²(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT In this paper, grafting reaction of acrylamide onto pre - irradiated polypropylene fibers in inert medium (N_2) has been studied. The grafting degree has been determined as a function of radiation dose, monomer concentration, temperature and reaction time. The experimental results showed that the best condition of grafting reaction was 10% methanol/water solvent, temperature 70℃, and reaction time 3 h. The mechanism of grafting reaction was characterized with ESR.

KEYWORDS Pre - irradiation, Grafting reaction, Polypropylene fibers, Acrylamide

CLC TQ316.313