

聚丙烯纤维与丙烯酸辐射接枝 共聚反应的研究

姚占海 饶 蕾 徐 俊

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

采用 ^{60}Co - γ 射线预辐照接枝法,研究了聚丙烯(PP)纤维与丙烯酸(AAc)在苯中的接枝共聚反应。讨论了预辐照剂量、单体浓度、反应时间以及反应温度对接枝共聚反应的影响。实验结果表明,接枝率随预辐照剂量和反应温度的增加而增加。实验获得的接枝共聚物,其亲水性有明显的改善,但当预辐照剂量超过2 Mrad时,机械强度有所下降。

关键词 聚丙烯纤维, 丙烯酸, 接枝共聚反应, 预辐照

共聚

辐射接枝共聚是改善聚合物性能的有效手段之一。因此,国内外在这方面进行了很多研究工作。PP纤维以其廉价、低密度、耐化学性和优良的力学性能而被广泛使用。近年来,不少国家对它的改性有较大的兴趣。除了采用共聚、共混等方法外,也报导了接枝共聚的方法,其中采用辐射接枝改善其染色性、耐热性等方面的工作已取得了一定的效果^[1~5]。

本工作采用 ^{60}Co - γ 射线预辐照方法,在苯中将AAc单体接枝到PP纤维上。研究了预辐照剂量、单体浓度、反应时间和反应温度对接枝率的影响。由于接上了亲水基团,提高了PP纤维的亲水性能,使PP材料具有更广泛的用途。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PP纤维:吉林省纺织工业设计研究院生产。AAc:分析纯,北京化工厂产品,经减压蒸馏取50~52℃/20 mmHg馏分。其余试剂均为分析纯。

^{60}Co - γ 源:15万居里钴源从加拿大、俄罗斯进口,剂量率用硫酸亚铁剂量计测定。

1.2 接枝共聚反应

将PP纤维经水洗、烘干、放在辐照管内,在空气中经15万居里 ^{60}Co - γ 源辐照,预辐照剂量为6 Mrad。将预辐照的纤维投入四口瓶中,于接枝液(丙烯酸/苯)反应1 h,反应温度为80℃。

反应结束后取出纤维,水洗、烘干,得到 PP 接枝纤维,接枝率(G_t)按下式计算:

$$G_t = (W_1 - W_0) / W_0$$

式中 W_0 、 W_1 分别表示原始纤维和接枝后纤维的质量。

1.3 性能测试

用傅利叶变换-红外光谱(FT-IR)测定接枝共聚物的官能团。

用英国 Instron-1121 型电子拉力机测定 PP 纤维和接枝共聚物的机械强度。

2 结果与讨论

2.1 预辐照剂量的影响

PP 纤维在空气中经 ^{60}Co - γ 源辐照生成氢过氧化物,氢过氧化物在热的作用下分解生成自由基可引发单体接枝^[6]。Fig. 1 为接枝率与预辐照剂量的关系。Fig. 1 表明,接枝率随预辐照剂量的增加而增加。说明随预辐照剂量的增加,有更多的氢过氧化物形成,经热的作用产生的自由基数增多,在接枝反应中生成的接枝活性中心增多,因此接枝率增加。

2.2 单体浓度的影响

苯除了作 AAc 的分散剂外,它对 PP 纤维有溶胀的作用,增加 PP 纤维的接枝表面积,同时也使 AAc 单体能够容易地扩散到接枝活性点处,易于接枝。Fig. 2 为接枝率与单体浓度的关系。由 Fig. 2 可知,当单体浓度小于 3 mol/L 时,接枝率随单体浓度的增加而增加;当单体浓度大于 3 mol/L 时,接枝率无明显增加。这可能是由于在单体浓度达到 3 mol/L 后,随着单体浓度的增加,单体在苯中的均聚程度增大,单体主要消耗于均聚反应,使接枝率变化不大。因此,过高的单体浓度对接枝共聚反应是不利的。

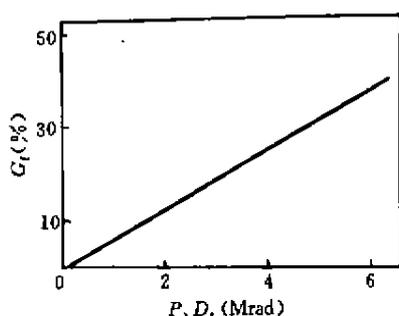


Fig. 1 Effect of preirradiation dose (P. D.) on grafting (G_t)

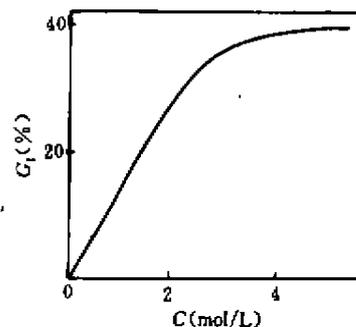


Fig. 2 Effect of monomer concentration (C) on grafting (G_t)

2.3 反应时间的影响

接枝反应时间与接枝率的关系如 Fig. 3 所示。接枝率随反应时间的增加而增加,曲线通过原点,表明在接枝过程中无诱导期。直线的斜率在很长一段区间皆维持 1 个常数,观察不到自加速现象,说明接枝反应平稳,反应混合物中缺乏高粘度变化。其中原因之一是均聚物的形成,均聚物不溶于反应混合物,从混合物中沉淀出来,因此对增加反应混合物粘度贡献很小。

2.4 反应温度的影响

接枝反应温度与接枝率的关系如 Fig. 4 所示。由 Fig. 4 可知,反应温度在 60~80 °C 时,接

枝率随反应温度的增加而增加。当反应温度为 60 ℃ 时,接枝反应进行得较为缓慢,在 1 h 内接枝率为 7%;当温度升高至 70 ℃ 时,接枝率增加到 26%;继续升高温度至 80 ℃,接枝率达 35%,这是由于单体的扩散速率及其与自由基反应的能力是随温度升高而增加所致。特别是 PP 纤维在空气中辐照时产生的氢过氧化物一般需要 60 ℃ 以上才能分解生成引发接枝反应的自由基,温度越高,分解速度越快。

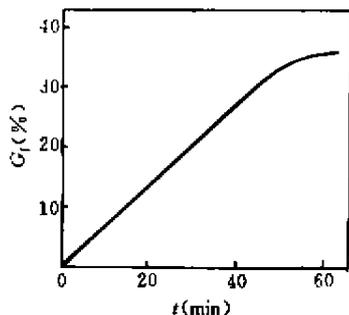


Fig. 3 Effect of reaction time (t) on grafting (G_t)

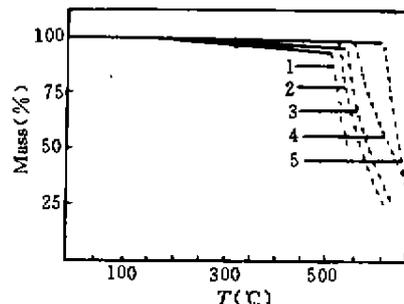


Fig. 4 Effect of reaction temperature (T) on grafting (G_t)

2.5 接枝共聚物的鉴定

Fig. 5、Fig. 6 分别为 PP 纤维、PP-AAc 接枝共聚物的红外光谱图。PP-AAc 接枝共聚物在 1710 cm^{-1} 处有明显的羧基吸收峰。我们用 NaOH 处理接枝物,其红外光谱如 Fig. 7 所示,发现 1710 cm^{-1} 处的峰消失,而在 1540 cm^{-1} 处出现羧酸根负离子的特征吸收峰,从而证实了本实验获得的是 PP-AAc 接枝共聚物。

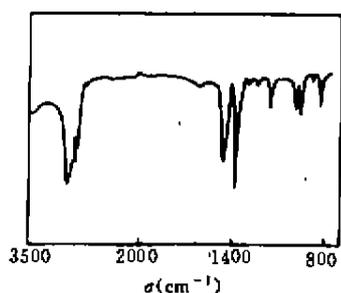


Fig. 5 IR spectrum of polypropylene fiber

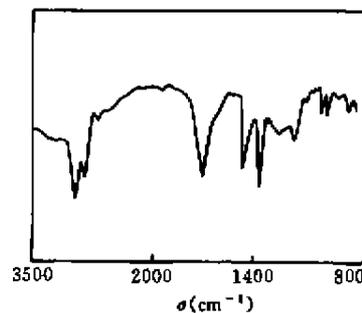


Fig. 6 IR spectrum of grafting copolymer of PP-AAc

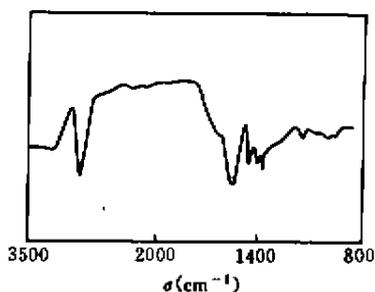


Fig. 7 IR spectrum of PP-AAcNa

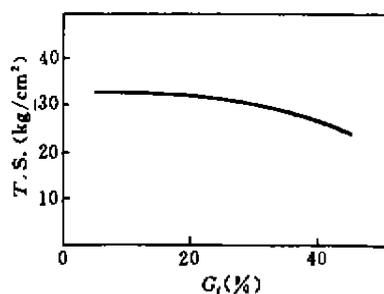


Fig. 8 Effect of grafting on tensile strength (T.S.)

2.6 接枝共聚物的性能

PP 纤维是一种憎水性高分子材料,由于接上了亲水基团,使接枝纤维具有良好的亲水性

能,可作亲水性高分子过滤材料。

Fig. 8 为接枝共聚物的接枝率与机械强度的关系。由 Fig. 8 可知,当接枝率为 10%~30% 时,接枝共聚物的机械强度基本不变。当接枝率继续增加,则接枝共聚物的机械强度有所下降。这主要是因为 γ 射线辐照使 PP 纤维降解所致。实验中还发现,接枝纤维的延伸性和柔软性以及弹性均比原始试样有所增加,因此,PP 辐射接枝是其改性的有效手段。

参 考 文 献

- 1 Ramanan G, Rao M H, Rao K N. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1439
- 2 Sundardi F, Takarta. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22(11), 3163
- 3 Mukherjee A K, Gupta B D. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 3479
- 4 Mukherjee A K, Gupta B D. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 4455
- 5 Burchill P T, Pinketon D M, Stacewing R H. *J. Polym. Sci., Part C*, 1976, 55, 303
- 6 Mehta I K, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1989, 27, 53

STUDY ON RADIATION GRAFTING COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ONTO POLYPROPYLENE FIBER

Yao Zhanhai, Rao Lei, Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun)

ABSTRACT

The effects of preirradiation dose, monomer concentration, reaction time and reaction temperature on grafting have been discussed. The results of experiment show that the grafting increases with the increase of preirradiation dose and monomer concentration. The products obtained from this experiment show that hydrophilicity is improved. But mechanical strength of products decreases with preirradiation dose over 2 Mrad compared with original sample.

Keywords polypropylene fiber, acrylic acid, grafting copolymerization, preirradiation