

聚丙烯纤维与 4-乙烯基吡啶辐射接枝研究.

谭绍早 沈家瑞 李光吉 (华南理工大学高分子材料科学与工程系, 广州 510641)

邓红 (华南农业大学辐照中心 广州 510600)

TQ 342.62

摘 要

19-21 采用⁶⁰Co γ 射线共辐照接枝法,研究了聚丙烯(PP)纤维与 4-乙烯基吡啶(4-VP)在甲醇中的接枝共聚反应。讨论了剂量率、辐照时间、单体浓度、阻聚剂以及无机酸对接枝反应的影响。实验获得的接枝共聚物,其亲水性和染色性有明显的改善。

关键词: 聚丙烯纤维 4-乙烯基吡啶 共辐照 剂量率 接枝率 改性,

辐射接枝,

PP 纤维原料丰富、价格低廉,且具有优良的力学性能而被广泛使用。但它的亲水性、染色性等很差,限制了它的进一步推广,因此必须进行改性。辐射接枝改性是一种非常有效的手段^[1-5]。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

PP 非织布:广东省中山业成无纺布厂提供,型号为 33g/m²。4-VP:美国 Sigma 公司产品,使用前减压蒸馏。其余试剂均为分析纯。

⁶⁰Co γ 源:10 万居里,华南农大辐射中心提供,剂量率用硫酸亚铁剂量计测定。

1.2 接枝膜的制备

将 PP 非织布裁成 10×15cm 的长条,用丙酮浸泡一周,再用乙醇抽提 48 小时,干燥恒重后,放入辐照管中。向管内加入单体溶液,冷冻抽真空、通氮除氧后,放在⁶⁰Co 源上辐照。接枝物用乙醇和水洗涤数次,然后放入索氏抽提器中用乙醇抽提 48 小时,除去均聚物。真空干燥,恒重。接枝率由下式计算:

$$\text{接枝率}(\%) = [(W_g - W_0) / W_0] \cdot 100\%$$

式中 W_0 、 W_g 分别为接枝前后非织布的质

量。

1.3 接枝膜的季铵化

将接枝膜放入一定量的乙醇中浸泡一天,然后加入一定量的溴化苄,通氮气,在 75℃ 反应 6 小时。采用返滴定法测定季铵盐含量。

1.4 接枝膜的吸水性实验

将季铵化了的接枝膜在去离子水中浸泡一天,快速吸干表面水滴,称重,计算吸水率:

$$\text{吸水率}(\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \cdot 100\%$$

式中: W_0 为样品干重, W_1 为样品吸水后的重量。

1.5 接枝膜的染色性实验

将季铵化了的接枝膜用 1% 的结晶紫水溶液处理,然后依次用去离子水、甲苯和丙酮彻底洗干净,用显微镜观察染色情况。

2 结果与讨论

2.1 辐照剂量率和总剂量的影响

图 1 反映了辐照总剂量一定时不同的剂量率下的接枝率。由图 1 可以看出,剂量率越高,接枝率越低。这是由于体系中产生的活性点浓度正比于剂量率^[6],当总剂量固定时,高剂量率下产生的自由基密度较大,尽管

• 本项目受到广东省自然科学基金资助

对基膜—单体整个体系来说有较大的初始反应速度,但随着时间的推移,高密度自由基在基膜和单体中不断产生和积累,这将加速基膜中自由基的复合衰亡及链终止反应;同时也加速单体本身的均聚。根据本辐射源的实际情况,我们选择的剂量率为 3.3kGy/h。

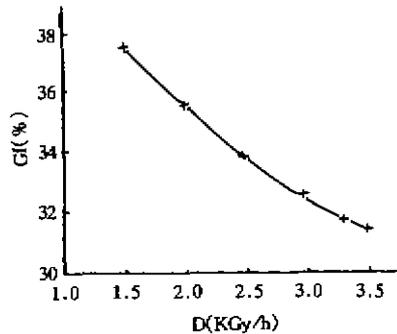


图1 接枝率与剂量率的关系

(PP非织布 100g; 30% 4-VP500g; 亚铁铵盐 1g;
H₂SO₄5g; 辐照剂量 9.0kGy)

图2为同一剂量率下,接枝率随辐照总剂量的变化。从图中可以看出,随着总剂量的增加,最终接枝率增加。辐照剂量越大,辐照时间越长,PP纤维上产生自由基浓度越高,生成的接枝活性点越多,4-VP被接上去的越多。但是辐照总剂量越高,PP纤维降解越严重,机械性能变得越差。在本试验中,我们选择了比较合适的辐照剂量 9.0kGy。

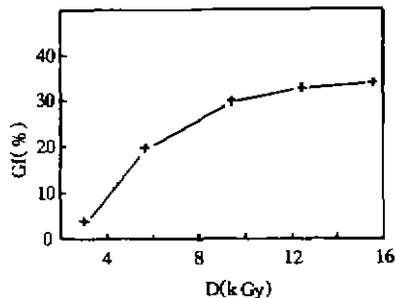


图2 接枝率与辐照总剂量的关系

(PP非织布 100g; 30% 4-VP500g; 亚铁铵盐 1g;
H₂SO₄5g; 辐照剂量 9.0kGy)

2.2 单体浓度的影响

以甲醇为溶剂,考察了单体浓度对接枝反应的影响,实验结果见图3。随着4-VP

浓度的增加,最终接枝率增加。4-VP的浓度为80%时达到最大值,浓度再增加时接枝率下降。这是由于甲醇是4-VP及其聚合物的良溶剂,它对PP纤维也有一定的溶胀作用,所以随着4-VP浓度的增大,PP基膜内4-VP的浓度亦增加,故接枝率增加。但4-VP浓度太高时,对PP基膜的溶胀作用减少,所以接枝率反而降低了。

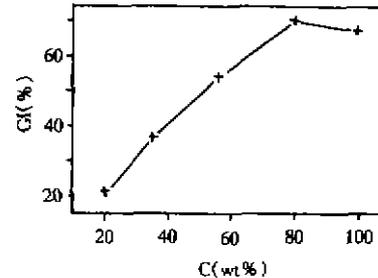


图3 接枝率与单体浓度的关系

(PP非织布 100g; 4-VP溶液 500g; 亚铁铵盐 1g;
H₂SO₄5g; 辐照总剂量 9.0kGy; 剂量率 3.3kGy/h)

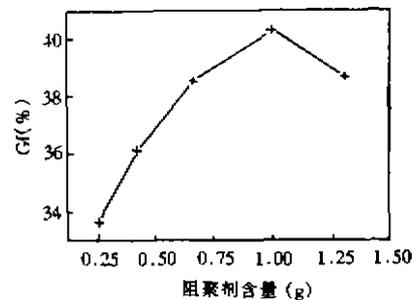


图4 接枝率与阻聚剂浓度的关系

(PP非织布 100g; 30% 4-VP500g;
H₂SO₄5g; 辐照总剂量 9.0kGy; 剂量率 3.3kGy/h)

2.3 阻聚剂的影响

由于以甲醇作溶剂,辐照时会产生大量的自由基,极易引发4-VP的均聚,致使接枝反应难以进行。因此,需要在体系中加入阻聚剂硫酸亚铁铵。图4反映了阻聚剂对接枝反应的影响。从图中可以看出,随着阻聚剂浓度的提高,接枝率先迅速增加,经过最大值后下降。这是由于阻聚剂在溶液中的含量大于它在基材内部的含量,因此它对均聚反应的影响较大,即均聚反应受到抑制而接枝反应仍然能顺利进行。如果体系中阻聚剂的

浓度过高,阻聚剂分子进入基材内部的机会增多,反而使接枝率下降。

2.4 无机酸的影响

近年来的研究表明,在体系中加入无机酸可促进接枝反应的进行。图5反映了硫酸对接枝反应的影响。可以看出,随着无机酸的加入,接枝率迅速提高。当无机酸的含量大于5克后,接枝率增加缓慢。

在甲醇溶液中,通过热电子俘获反应而产生氢自由基:



在酸存在下, $[\text{CH}_3\text{OH}_2^+]$ 很高,则易随着酸浓度的增加,激发态、自由基和离子,特别是H自由基的产率增长,而4-VP是很强的自由基捕捉剂,它很快与上面的片段(特别是H自由基)反应,从而使接枝率提高。

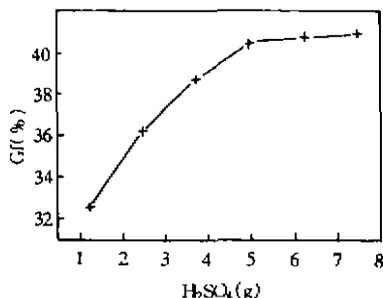


图5 接枝率与H₂SO₄的关系

(PP非织布 100g; 30% 4-VP500g; 亚铁盐

1g; 辐照总剂量 9.0kGy; 剂量率 3.3kGy/h)

2.5 接枝膜的吸水性能

测试结果如图6。随着接枝率的增大,季铵化了的PP接枝膜的吸水率也增大。这

是由于PP膜是一种憎水性高分子材料,接上亲水基团会使接枝膜具有亲水性,随着接枝率的增加,亲水基团数目增大,吸水率也会增大。

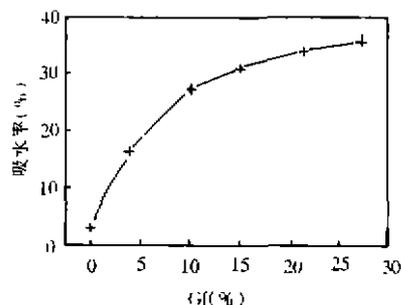


图6 接枝膜的吸水性

2.6 接枝膜的染色性能

实验发现,未接枝的PP纤维不能被结晶紫染色,而季铵化了的接枝膜能够被染成紫色,且随着接枝率的增大,染色程度逐渐加深。当接枝率大于60%时,整个膜都被染上色了。

3 结论

合成了PP-g-4-VP辐射接枝膜,辐照剂量和剂量率、单体浓度、阻聚剂以及无机酸等都对接枝率有较大的影响。季铵化了的接枝膜,其吸水性、染色性有明显的改善。

参考文献

- [1] Gawish S M et al. J Appl Polym Sci. 1995, 57:45
- [2] Hegazy E A. Polymer. 1992, 33(1):96
- [3] El-Salmawa K M et al. Polym Int. 1997, 42:225
- [4] Mehta I K. J Appl Polym Sci. 1990, 41:1171
- [5] Rao M H. J Appl Polym Sci. 1987, 33:2707

STUDY ON RADIATION GRAFTING COPOLYMERIZATION OF 4-VP ONTO POLYPROPYLENE FIBER

Tan Shaozao Shen Jiarui Li Guangji

(Polymer Science and Engineering, South China University of Technology)

Deng Hong (Irradiation Central, South China University of Agriculture)

Abstract

A study has been made on the grafting of 4-VP onto Polypropylene fiber by the radiation-induced polymerization. The influence of irradiation dose rate, irradiation time, monomer concentration, inhibitor and H₂SO₄ on grafting have also been discussed. The products obtained from this experiment show that hydrophilicity and dyeability are improved.