

聚丙烯纤维共辐射接枝苯乙烯的研究

李明愉 曾庆轩 冯长根 周从章

(北京理工大学机电工程学院爆炸灾害预防与控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:以 ^{60}Co γ 射线为辐射源,在氮气保护下对聚丙烯(PP)纤维和苯乙烯-二乙烯苯在甲醇介质中进行共辐射接枝。结果表明,当接枝液中苯乙烯质量分数为20%~30%,辐射总剂量为25~50 kGy时,PP纤维的接枝率高。二乙烯苯相对苯乙烯的质量分数为2%时,纤维的接枝率和玻璃化转变温度最高,分别为701%和161.5 $^{\circ}\text{C}$ 。接枝反应离开辐射源后存在一定程度的后效应,放置一定时间和接枝液中加入适量无机酸均可有效提高PP纤维的接枝率。在相同条件下,用乙醇替代甲醇可以达到相近的接枝率。

关键词:共辐射接枝 苯乙烯 二乙烯苯 聚丙烯纤维 无机酸

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2004)06-0004-03

聚丙烯(PP)纤维的分子链上缺少功能基,表面能低,使其在应用领域上受到了较多的限制。PP接枝极性单体后可望获得综合性能优于纯PP的新型材料^[1~4]。共辐射接枝方法是指聚合物与含有乙烯基的单体保持直接接触的情况下进行辐射,乙烯基单体可以是蒸汽、液体或溶液,辐射导致聚合物和单体同时生成活性粒子,从而发生接枝共聚反应^[5]。20世纪80年代,周绍箕等^[6]报道了共辐射接枝法。此后,谭绍早等^[7,8]也报道了这方面的研究工作。作者采用共辐射接枝法,对PP纤维接枝苯乙烯-二乙烯苯。研究了辐射总剂量、苯乙烯质量分数、接枝反应后效应、甲醇和乙醇介质等对接枝率的影响。

1 实验

1.1 原料及仪器

PP短纤维:1.87 dtex,辽阳石化公司生产;苯乙烯:工业原料,北京东方化工厂生产;二乙烯苯(DVB):工业原料,南开大学化工厂提供;其它试剂均为工业试剂,使用前未经任何纯化处理;辐射源 ^{60}Co γ 射线源,中国科学院生物物理所辐射中心提供,剂量率用硫酸亚铁剂量计测定;玻璃化转变温度(T_g)用美国Perkin-Elmer DSC-7热分析仪测定。

1.2 接枝纤维的制备

PP纤维在使用前经丙酮浸泡7 d,或用丙酮抽提24 h,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥,恒重后放入自制的玻璃

反应器中。向反应器中加入苯乙烯-DVB的甲醇溶液,充氮除氧后,密封反应器置于室温下放置24 h,然后在室温下于 ^{60}Co γ 射线源上辐射。辐射试样离开 ^{60}Co 源后放置24 h后再洗涤除去均聚物,纤维经低温干燥恒重后计算接枝率。

2 结果与讨论

2.1 辐射总剂量对接枝率的影响

在共辐射接枝共聚条件下,辐射总剂量会直接影响到自由基的生成数量,从而影响到辐射接枝率。图1给出了辐射剂量率一定时,不同辐射总剂量下纤维的接枝率。

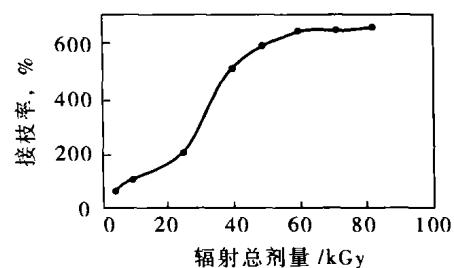


图1 辐射总剂量与纤维接枝率的影响

Fig.1 Effect of irradiation dose on graft yield

当辐射总剂量小于60 kGy时,接枝率随辐射

收稿日期:2004-04-26;修改稿收到日期:2004-09-14。

作者简介:李明愉(1979-),女,四川人,博士生。主要从事新材料合成、分析与分离方面的研究。

基金项目:国家863高科技研究发展计划课题项目(2002AA245091)。

总剂量的增加而显著提高。因为随着辐射总剂量的增加,PP纤维上产生的自由基增加,生成的接枝活性点也增加,苯乙烯被接上的就多。但当辐射总剂量大于60 kGy时,则接枝率基本不变,所以实验中选择辐射总剂量为25~50 kGy。

2.2 单体质量分数对接枝率的影响

在辐射总剂量和剂量率一定,交联剂DVB与苯乙烯的比例及纤维与接枝液的浴比一定的情况下,对不同质量分数的苯乙烯甲醇溶液与相同质量的纤维进行共辐射,得到纤维的接枝率与苯乙烯质量分数的关系如图2所示。

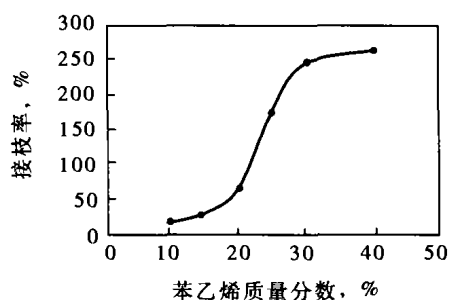


图2 苯乙烯用量对接枝率的影响

Fig.2 Effect of styrene amount on graft yield

由图2可以看出,当苯乙烯质量分数小于20%时,纤维的接枝率低于100%。而当苯乙烯质量分数大于20%时,纤维的接枝率随苯乙烯质量分数的升高而迅速升高,当苯乙烯质量分数大于30%以后,接枝率增加缓慢。这是由于随着苯乙烯质量分数的增加,经辐射后生成的聚合物的质量分数也相应增加,体系逐渐变成粘稠液。当苯乙烯的质量分数继续增加时,同时聚合物的相对分子质量也迅速增加,反应体系呈凝胶效应。在这种体系中两个增长链互相作用而使链终止反应变得非常困难,最初时溶液粘度不很大,单体扩散较容易,链增长的速率远大于链终止的速率,反应快速进行,而后,单分子链终止反应占优势,此时溶液粘度继续增加到阻碍了单体的运动,使反应最终停止。实验中选择苯乙烯质量分数为20%~30%的溶液作为接枝液。

2.3 交联剂对接枝率的影响

在聚合物溶液中加入交联剂,可使纤维交联成为体型结构,交联作用一方面可以减少离子交换纤维的溶胀性,保证纤维具有更好的强度等性能,从而能够反复使用。另一方面也由于其凝胶化作用而有利于提高纤维的接枝率。实验以DVB作为交联剂。在辐射总剂量、纤维量、接枝

液中苯乙烯质量分数、纤维与接枝液的浴比一定时,分别取DVB相对苯乙烯的质量分数为0,2%,4%,8%,16%进行实验,结果见表1。

表1 纤维的接枝率及其 T_g 与DVB用量的关系

Tab.1 Relationship between DVB amount and fiber graft yield and glass transition temperature

DVB, %	接枝率, %	T_g / °C	DVB, %	接枝率, %	T_g / °C
0	108	160.3	8	538	156.3
2	701	161.5	16	463	155.9
4	649	158.6			

由表1可以看出,当DVB相对苯乙烯的质量分数为2%时,纤维的接枝率最大。这是由于DVB质量分数较低时,生成了交联链使链游离基活动受阻,降低了链终止速度。当DVB质量分数继续增加时,接枝链交联度增大,产物在反应介质中溶胀度降低,接枝单体在基体中的扩散受阻,从而导致接枝率下降。

T_g 是聚合物使用时耐热性的主要指标之一^[9]。由表1可以看出,不同DVB质量分数的纤维 T_g 是不同的。由于 γ 射线辐射产生的大分子不仅存在于PP的表面,也出现在PP基体内部,在接枝反应过程中,大分子基团的引入都可能对原纤维的晶体产生破坏作用,从而导致纤维 T_g 的下降^[4]。通过加入DVB可改善纤维的交联度,形成网状体形结构改善纤维的 T_g 。PP的 T_g 为168.4°C,加入DVB相对苯乙烯质量分数2%时,接枝PP纤维的 T_g 为161.5°C,下降最少,表明此时纤维的热稳定性较好^[9]。

2.4 接枝反应后效应对接枝率的影响

接枝反应在离开辐射源后,一般还要继续进行一段时间。取不同接枝液质量分数的甲醇溶液两份。一份立即取出用无水甲醇洗涤接枝液和均聚物,另一份放置24 h后再用无水甲醇浸泡洗涤均聚物,实验结果见表2。

表2 后效应与接枝率的关系

Tab.2 Relationship between after-effect and graft yield

苯乙烯, %	放置时间/h	接枝率, %	增长率, %
20	0	72	50.83
	24	108.6	
25	0	181.2	36.87
	24	248	
30	0	509.2	6.6
	24	542.6	

注:纤维与接枝液的浴比一定,纤维的量相同;在相同剂量率下辐射相同时间。

由表2可以看出,纤维的接枝反应离开辐射

源后,放置 24 h 后处理比立即处理的接枝率要高,说明辐射后放置 24 h 纤维的接枝率得到提高。另外,纤维的初始接枝率越低,其后效应越明显,在后效应影响下接枝率的增长率达到了 50.83%,而对于高接枝率的纤维其后效应的影响并不明显。这是由于在接枝液质量分数较低时,接枝液中残留的自由基能够直接和单体进行接枝共聚。当接枝液质量分数高时,PP 纤维上苯乙烯的接枝率已经很高,残留自由基之间本身发生链终止反应的概率增大,使得接枝后效应并不明显。因此,为了提高接枝率,纤维辐射后应放置一定时间再处理。

2.5 无机酸对接枝率的影响

在接枝液中加入无机酸,其它条件一定时,纤维的接枝率与接枝液中无机酸浓度的关系见图 3。

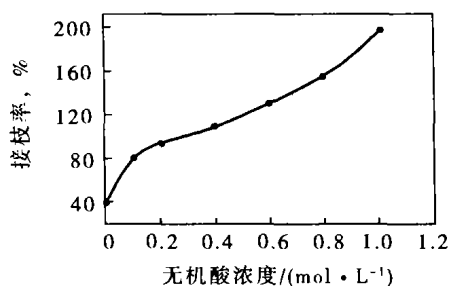
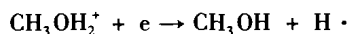


图 3 无机酸浓度对接枝率的影响

Fig.3 Effect of inorganic acid concentration on graft yield

由图 3 可以看出,在实验范围内,随着接枝液中无机酸浓度的增加,纤维的接枝率呈递增趋势。由于在甲醇溶液中,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,而苯乙烯是很强的自由基捕捉剂,它很快与之反应,从而使纤维的接枝率提高^[8]。

2.6 溶剂对接枝率的影响

Odian 等^[10] 研究认为在接枝液体系中添加对辐射极为敏感而又能溶胀聚合物的溶剂,可以提高接枝率,此类溶剂通常为低相对分子质量的醇类(如甲醇等),当受到辐射时,会产生大量不稳定的 H 原子,在聚合物中生成新的、可用来引发接枝反应的活性点。实验中接枝液质量分数 25% 时,在相同辐射条件下,甲醇与乙醇溶剂对纤维接枝率的影响如表 3 所示。

表 3 溶剂对纤维接枝率的影响

Tab.3 Effect of solvent on fiber graft yield

溶剂	剂量率 / (Gy · min ⁻¹)		
	184	46	29
甲醇	414	172	148
乙醇	475	199	152

由表 3 可以看出,在同样实验条件下,用乙醇替代甲醇作溶剂可以达到相近的接枝率。

3 结论

a. 采用工业苯乙烯及 DVB,以无水甲醇或乙醇为溶剂,经⁶⁰Co γ 射线辐射,可在 PP 纤维上接枝苯乙烯。当辐射总剂量小于 60 kGy 时,接枝率随总辐射剂量的增加而显著提高,合适的辐射总剂量为 25 ~ 50 kGy。

b. 交联剂 DVB 用量不同,纤维的 T_g 不同,接枝液中 DVB 相对苯乙烯的质量分数为 2% 时,纤维的 T_g 和接枝率最高。

c. 为提高接枝率,纤维离开辐射源后应放置 24 h 后再洗涤;在接枝液中加入适量的无机酸,均可有效提高纤维的接枝率。在相同实验条件下,用乙醇替代甲醇作为溶剂可以达到相近的接枝率。

参 考 文 献

- 余坚,何嘉松. 聚烯烃的化学接枝改性[J]. 高分子通报, 2000,13(3):66~72
- 闵拥军. 聚烯烃改性及应用的最新进展[J]. 广州化学,1995, 20(4):56~62
- 张宇东,陈代涛,施薰等. PP 预辐射接枝丙烯酸酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(5):79~82
- 谭绍早,李笃新,沈家瑞等. 聚丙烯非织造布的表面功能化研究[J]. 湘潭大学自然科学学报,2000,22(6):57~62
- 张志成,葛学武,张曼维. 高分子辐射化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2000.69~73
- 周绍箕,田琴芝,阎秀贞等. 辐射接枝法制备几种离子交换纤维的研究[A]. 见:全国辐射研究与工艺学会第一次学术报告会论文集选编[C]. 上海:上海科技出版社,1983.107
- 谭绍早,沈家瑞,李光吉等. PP 纤维辐射接枝 4-乙基吡啶的反应动力学[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),1998,26(9):44~47
- 谭绍早,沈家瑞,李光吉等. 聚丙烯纤维与 4-乙基吡啶辐射接枝研究[J]. 合成纤维,1998,27(6):19~21
- 林尚安,陆耘,梁兆熙. 高分子化学[M]. 北京:科学出版社,1998.55~62
- Odion George, Terese Acker, Marjorie Sobel. Accelerative Effects in Radiation - Induced Graft Polymerization [J], Journal of Applied Polymer Science,1963,26(7):245~250

(下转第 10 页)

- 5 赵华山,姜胶东,吴大诚等. 高分子物理学[M]. 北京:纺织工业出版社,1987. 273,275,450
- 6 胡恒亮,穆祥祺. X射线衍射技术[M]. 北京:纺织工业出版社,1988. 254
- 7 朱清仁,戚嵘嵘,洪昆仑等. 超高分子量聚乙烯凝胶膜超取向过程的几个不同阶段[J]. 高等学校化学学报,1995,16(2):307~311
- 8 朱自莹,顾仁敖,陆天虹. 拉曼光谱在化学中的应用[M]. 沈阳:东北大学出版社,1998. 71~172
- 9 Wong W F, Young R J. Analysis of the Deformation of Gel-spun Polyethylene Fibres Using Raman Spectroscopy[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29; 510~519
- 10 Marie P, Robert E P, Michel P. Characterization of Molecular Orientation in Polyethylene by Raman Spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 1991, 24; 5 687~5 694
- 11 Lu S, Russell A E, Hendra P J. The Raman Spectra of High Modulus Polyethylene Fibres by Raman Microscopy[J]. *Journal Materials Science*, 1998, 33; 4 721~4 725

Crystalline structure and formation mechanism of ultra-drawn UHMWPE fiber

Yu Junrong, Hu Zuming, Liu Zhaofeng

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051)

Abstract: Ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) fiber was prepared by gel spinning and ultra-drawing technology. The change of the crystalline structure of UHMWPE fiber was studied by small angle X-ray scattering (SAXS), wide angle X-ray diffraction (WAXD) and Raman spectroscopy. The results showed that the molecular chains in amorphous region participated in crystallization gradually, the SAXS intensity became weak, and the structure of the fibers became dense and regular during ultra-drawing. The crystallization long period and the crystallinity of the fibers increased with the draw ratio and tended to achieve equilibrium about 50 nm and 67.5% at draw ratio of 30, respectively. The transverse crystal average size was decreased with draw ratio and tended to achieve equilibrium at draw ratio above 30 when the *c*-axial crystal size was increased during ultra-drawing.

Key words: ultrahigh molecular weight polyethylene fiber; gel spinning; ultra-drawing; crystalline structure; mechanism

(上接第6页)

Study on graft of styrene onto polypropylene fiber by co-irradiation

Li Mingyu, Zeng Qingxuan, Feng Changgen, Zhou Congzhang

(National Key Laboratory for Prevention and Control of Explosive Disasters of Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: The grafting copolymerization of styrene-divinylbenzene onto polypropylene fiber was studied by ^{60}Co γ -ray co-irradiation in methanol medium and nitrogen protection. The results showed that the graft yield of PP fiber can be maximized when the weight mass ratio of styrene was 20%~30% and the irradiation dose was 25~50 kGy. And the graft yield and glass transition temperature of PP fiber reached their maximum of 701% and 161.5°C with 2% divinylbenzene in styrene, respectively. Some after-effect occurred while removing the irradiation. The graft yield of PP fiber can be improved efficiently by depositing the fiber for a period of time and adding a moderate amount of inorganic acid into the grafting solution. Alcohol taking place of methanol generated the similar graft yield under the same conditions.

Key words: co-irradiation graft; styrene; divinylbenzene; polypropylene fiber; inorganic acid