

⑤539-543

第21卷 第9期  
1998年9月核 技 术  
NUCLEAR TECHNIQUESVol. 21, No.9  
Sep., 1998

## 预辐射聚丙烯纤维接枝丙烯酸的研究\*

陈捷

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

卢永畅

(韩国原子力研究所 韩国)

TQ342.62

TQ316.343

**摘要** 以电子束和 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线为辐射源,对聚丙烯纤维分别在空气和氮气氛下进行预辐照,然后将样品置于丙烯酸水溶液体系中进行接枝反应。研究了吸收剂量、反应温度、反应时间、丙烯酸浓度等对接枝率的影响,还研究了硫酸和硫酸亚铁等添加剂以及预辐照样品在室温下的存放时间等对接枝率的影响。比较了两种不同辐射源在预辐射接枝中的差别。

**关键词** 辐射接枝, 丙烯酸, 聚丙烯纤维, 硫酸亚铁, 硫酸

在空气或氧气中对聚合物进行预辐照可得到高分子过氧化物,这些过氧化物可用来引发接枝反应。60年代初,Chapiro等报道了预辐射接枝的方法<sup>[1]</sup>。此后,有众多的学者报道了这方面的研究工作<sup>[2,3]</sup>。

预辐射接枝具有多方面的优点,首先可在辐射场外接枝,这样有利于控制和减少均聚物的生成<sup>[4]</sup>。从应用的角度来看,预辐射产生的高分子过氧化物可在室温下存放较长时间<sup>[5]</sup>,便于运输。然而,高分子过氧化氢分解所产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基是引发均聚反应的主要原因。通常采用亚铁离子阻止均聚反应<sup>[4,6]</sup>,因为亚铁离子可使 $\cdot\text{OH}$ 自由基变成 $\text{OH}^-$ ,从而失去活性而达到阻止均聚反应的目的。在此基础上,文献[6-8]报道了在丙烯酸水溶液中同时加入硫酸亚铁和硫酸可增强接枝反应,提高接枝效率。

我们采用预辐射接枝法,对预辐照的聚丙烯纤维接枝丙烯酸,通过研究剂量、丙烯酸浓度、反应温度等对接枝率的影响来比较电子束(EB)预辐照和 $\gamma$ 射线预辐照的区别。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

接枝基质是市售的聚丙烯纤维无纺布 $140\text{g}/\text{m}^2$ (韩国Chonbang工业有限公司制造),丙烯酸(日本Jensei Chemical Co., Ltd.生产)以及其他试剂均为分析纯,使用前未经任何纯化处理。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 辐照。**辐照方法与文献[9]相同,剂量为 $40\text{kGy}$ 。

**1.2.2 接枝反应。**在自制的玻璃反应器中,依次定量加入硫酸亚铁( $2.5 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、双重蒸馏水、硫酸( $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、丙烯酸(30%),鼓氮气10min除氧并使溶液均匀混合,加入样品后再鼓氮气10min,关上活塞,迅速将反应器置于恒温水浴中进行接枝。反应温度为

\* 本项目得到中国国家自然科学基金会和韩国科技基金会的资助

收稿日期:1997-04-21, 修回日期:1997-12-18

70℃, 反应3h后, 立即把样品取出并用双重蒸馏水冲洗并加热浸泡, 定期冲洗并换水, 除去均聚物后取出干燥, 恒重后计算接枝率 $G$ 。

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

式中,  $W_0$ 和 $W_g$ 分别为接枝前后聚丙烯纤维样品的重量。

## 2 结果与讨论

一般说来, 聚合物在射线作用下可产生自由基, 这些自由基可能被包埋在大分子链中而形成陷落自由基。这些陷落自由基宜在低温下保存<sup>[3]</sup>。另外, 如果高分子材料在空气中辐照, 则可能产生过氧化物, 这些过氧化物可在室温下长期保存。

图1为 $\gamma$ 射线预辐照的样品在室温下的存放时间与接枝率的关系。由图1可见, 尽管预辐照的样品在室温下存放了40多天, 其接枝率的下降却并不明显。从实用意义上讲, 这一现象既表明了远离辐射源地区进行预辐射接枝的可能性, 也有利于连续化生产及工艺稳定性的控制。

图2为电子束预辐照样品的剂量对接枝率的影响。由图2可见, 预辐照样品在室温下存放约一周后再接枝, 其接枝率反而高于辐照后立即接枝的样品。

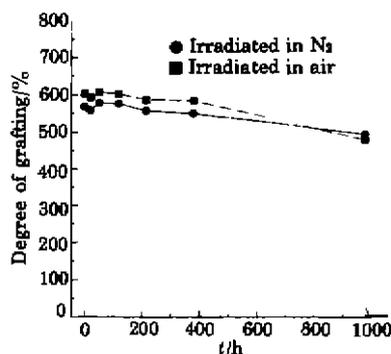


图1  $\gamma$ 射线预辐照聚丙烯纤维在室温下的存放时间与接枝率的关系

Fig.1 Effect of storage time at room temperature on the degree of grafting of PP fabric irradiated by  $\gamma$ -ray

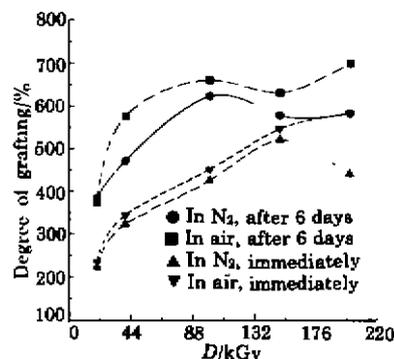


图2 电子束辐照剂量对接枝率的影响

Fig.2 Effect of absorbed dose on the degree of grafting of PP fabric irradiated by EB

图3为不同辐射源的剂量与接枝率的关系。由图3可见,  $\gamma$ 射线预辐照的样品的接枝率明显高于电子束预辐照的样品。综合图1、图2和图3的结果可以初步认为, 预辐照的聚丙烯纤维在丙烯酸水溶液体系中以70℃进行接枝反应时, 接枝链的生成主要是由高分子过氧化物分解而引起的。据报道<sup>[10]</sup>, 预辐照聚丙烯所产生的陷落自由基在室温下存放一周后已基本衰变而失去活性, 所以在室温下存放一周后的辐照样品, 其接枝反应主要应是由过氧化物分解所引发的。由于 $\gamma$ 辐射源的剂量率较低, 预辐照时间相对较长, 有利于过氧化物的生成, 所以 $\gamma$ 射线预辐照的样品中含有较多的过氧化物, 因而具有较高的接枝率。而电子加速器的剂量率较高, 与 $\gamma$ 辐射源相比, 达到同一剂量所需的时间很短, 有利于陷落自由基的生成, 因此电子束预辐照的样品中陷落自由基的含量较高, 这与文献[2]的结果类似。这些陷落自由基在室温下存放时, 很容易衰变而部分与氧反应转化成过氧化物。这可能就是电子束

预辐照的样品在室温下存放一周后,当接枝温度为70℃时的接枝率反而较高的原因。

图4为同等剂量下两种不同辐射源预辐照样品的接枝率与丙烯酸浓度的关系。与图3类似,γ射线预辐照的样品,在同等条件下的接枝率大大高于电子束预辐照的样品。

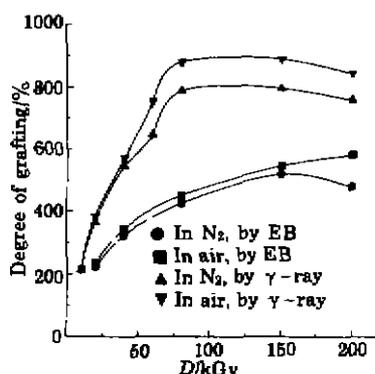


图3 不同剂量下电子束辐照接枝与γ射线辐照接枝的比较

Fig.3 Effect of absorbed dose on the degree of grafting with a comparison of EB and γ-ray irradiation

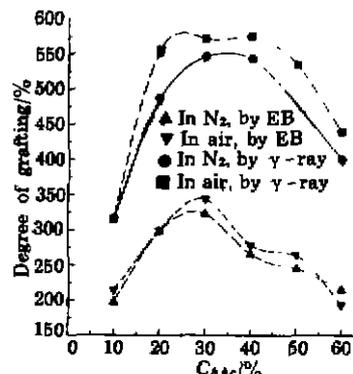


图4 不同浓度下电子束辐照接枝与γ射线辐照接枝的比较

Fig.4 Effect of AAc concentration on the degree of grafting with a comparison of EB and γ-ray irradiation

图5为电子束预辐照的样品在不同接枝(反应)温度下的丙烯酸浓度对接枝率的影响。由图5可见,当丙烯酸浓度为15%—50%时,较低的接枝温度(40℃)具有较高的接枝率。这可能是因为40℃下样品中大部分的陷落自由基正好被激活而引发接枝反应,这时陷落自由基和过氧化物都具有引发剂的作用,能引发接枝反应的活性点相对较多,所以接枝率较高。而在较高的温度(70℃)下,大量的陷落自由基还未及反应就因衰变而失去活性,引发接枝反应的大部分是过氧化物,这样接枝基材中的活性引发剂相对减少,于是出现了70℃时反应的接枝率低于40℃时的情况。

在没有阻聚剂的情况下,由于过氧化氢的存在,预辐照的聚丙烯纤维样品在丙烯酸水溶液中以70℃反应时,很容易发生均聚反应而产生大量的均聚物,部分还会粘附在聚丙烯纤维表面,一般很难除尽。所以在接枝反应时需加入适量的阻聚剂。为了弄清硫酸和硫酸亚铁对接枝反应的影响,我们考察了加入 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和无硫酸情况下的硫酸亚铁含量对接枝率的影响,如图6所示。由图6可见,在没有硫酸的条件下,接枝率随硫酸亚铁含量的增加而迅速减小,而加入适量硫酸后,接枝率随硫酸亚铁含量的增加而迅速增大,达到一个最高值后又很快下降,这表明适量的硫酸亚铁和硫酸对增强丙烯酸的接枝反应具有一定的协同效应。另外,过量的硫酸亚铁在阻止均聚反应的同时,也会使接枝链失活而终止接枝反应,从而使接枝率降低。其反应可能为<sup>[8]</sup>

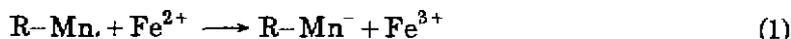


图7为不同辐射源预辐照的样品在不同温度下的反应时间与接枝率的关系。从图形上看,电子束和γ射线预辐照的样品具有较为明显的区别。电子束预辐照的样品,其接枝率随时间的增加而迅速增大;与70℃的反应情况相比,40℃反应时一开始接枝率随时间增加而增大相对慢些。而γ射线预辐照的样品在40℃时反应,其接枝率自反应一开始至2h之间的变化很小,2h后迅速上升。这一特性说明过氧化物在40℃下分解速度较慢,因而反应诱导期

较长。在70℃时反应，情况正好相反，一开始接枝率急剧上升，1h后趋于平衡。总之图7表明电子束预辐照的样品中含有较多的陷落自由基，而γ射线预辐照的样品中含有较多的过氧化物。

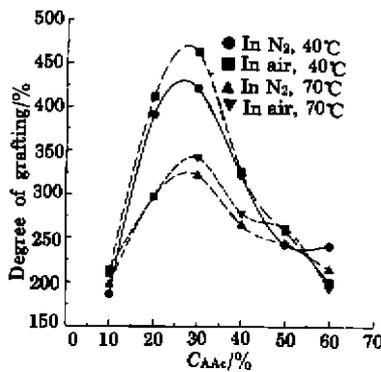


图5 丙烯酸浓度对电子束预辐照样品在不同接枝温度下接枝率的影响  
Fig.5 Effect of AAc concentration on the degree of grafting with a comparison of different reaction temperatures (by EB irradiation)

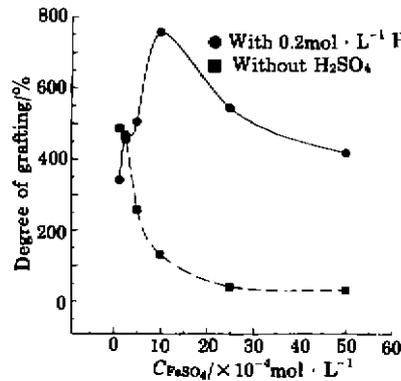


图6 硫酸亚铁浓度对γ射线预辐照样品接枝率的影响  
Fig.6 Effect of FeSO<sub>4</sub> concentration on the degree of grafting of PP fabric irradiated by γ-ray in air

图8为反应速率与温度倒数的半对数关系图。通过阿伦尼乌斯公式，利用直线斜率可算得在空气和氮气中用γ射线预辐照的聚丙烯纤维样品在丙烯酸水溶液体系中的表观反应活化

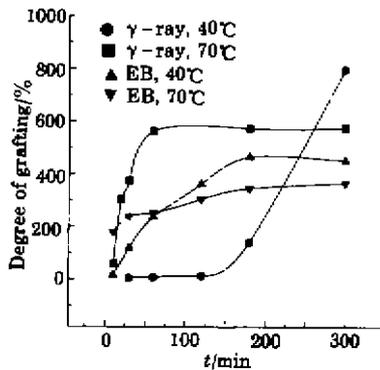


图7 接枝反应时间对电子束预辐照和γ射线预辐照样品的接枝率的影响的比较  
Fig.7 Effect of reaction time on the degree of grafting with a comparison of EB and γ-ray irradiation (in air)

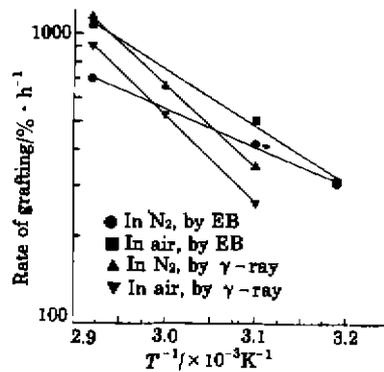


图8 接枝反应速率与反应温度之倒数的关系  
Fig.8 Grafting rate vs. reciprocal of grafting temperature with a comparison of EB and γ-ray irradiation

能  $E$  分别为 57.3kJ/mol 和 54.3kJ/mol; 而用电子束预辐照的  $E$  分别为 37.2kJ/mol 和 36.8 kJ/mol。可见电子束预辐照的样品在丙烯酸水溶液中的  $E$  低于 γ 射线预辐照的样品。这一结果说明了电子束预辐照的样品中有相当数量的陷落自由基参与了引发反应，因此反应活化能较低；而 γ 射线预辐照的样品中所含的陷落自由基较少，引发反应的主要是过氧化物，因而

反应活化能较高。

### 3 结论

- (1) 预辐照的聚丙烯纤维样品, 在丙烯酸水溶液中的接枝反应活性可在室温下保持。
- (2) 在以相同剂量预辐照聚丙烯纤维接枝丙烯酸的反应中,  $\gamma$  射线预辐照比电子束预辐照具有较高的接枝率。
- (3) 在丙烯酸水溶液中加入适量的硫酸和硫酸亚铁可增强接枝反应。

### 参 考 文 献

- 1 Chapiro A. Radiation chemistry of polymeric systems, Interscience Publishers, 1962.596-692
- 2 O'Neill T. J Polym Sci: Part A-1, 1972, 10:569-580
- 3 Ishigaki I, Sugo T, Takayama T, et al. J Appl Polym Sci, 1982, 27:1043-1051
- 4 Charlesby A. Atomic radiation and polymers, Pergamon Press, 1960.395-410
- 5 Nho Y C, Jin J H. The Fifth International Conference on Radiation Curing, Thailand, 1995. 398-405
- 6 Gargan K, Kronfli E, Lovell K V. Radiat Phys Chem, 1990, 36:757-761
- 7 Nho Y C, Garnett J L, Dwirjanyn P A. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1992, 30:1219-1221
- 8 Nho Y C, Garnett J L, Dwirjanyn P A. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1993, 31:1621-1623
- 9 陈捷, 卢永畅. 核技术, 1998, 21(8):498-502
- 10 Dunn S T, Epperson B J, Sugg H W, et al. Radiat Phys Chem, 1997, 14:625-634

## Grafting polymerization of acrylic acid onto preirradiated polypropylene fabric

CHEN Jie

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

NHO Youngchang

(Korea Atomic Energy Research Institute, Korea)

### Abstract

The grafting copolymerization of acrylic acid(AAc) onto polypropylene(PP) fabric has been studied by the preirradiation of PP fabric with gamma rays and electron beam in air and nitrogen gas, respectively. The effects of absorbed dose, AAc concentration, reaction temperature and reaction time on the degree of grafting were determined. The effect of storage time of the preirradiated PP fabric on the degree of grafting was also observed. The results indicate that the samples irradiated by  $\gamma$ -rays have much higher degree of grafting than those irradiated by electron beam. The apparent activation energy of the  $\gamma$ -ray irradiated PP fabric is higher than that of the electron beam irradiated one. The addition of appropriate concentration of ferrous sulphate and sulphuric acid can enhance the grafting reaction.

**Key words** Radiation grafting, Acrylic acid, Polypropylene fabric, Ferrous sulphate, Sulphuric acid