

① 498-502

第21卷 第8期
1998年8月核 技 术
NUCLEAR TECHNIQUESVol. 21, No.8
August, 1998

预辐射聚丙烯纤维接枝苯乙烯的研究*

陈 捷

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

卢永畅

(韩国原子力研究所放射线应用研究室, 韩国)

TQ342.62

摘要 采用预辐射接枝法, 对聚丙烯纤维分别采用电子束和 ^{60}Co γ 射线在空气和氮气氛下进行辐照, 然后将样品置于苯乙烯-甲醇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、苯乙烯浓度等对接枝率的影响以及预辐照样品的存放时间、存放条件等对接枝率的影响, 并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, 苯乙烯, 聚丙烯纤维

接枝共聚可改善材料的表面特性, 即可赋予高分子材料表面以某种特殊的性能, 如生物相容性^[1]、离子交换性^[2]、热敏性等^[3]。接枝共聚的方法通常有: 电离辐照法^[4]、紫外光辐照法^[5]、等离子体法及其他方法等^[6]。其中辐射接枝法可在常温下进行, 接枝率很容易通过剂量、剂量率、单体浓度或反应时间等控制; 无需化学引发剂, 产物纯净; 适用于大规模的工业化生产。因此, 辐射法倍受青睐而成为最常用的方法之一。

在聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等材料表面接枝苯乙烯的反应中, Odian等^[7,8]发现用甲醇稀释苯乙烯可提高接枝反应速率, 并认为这是逐渐增长的聚苯乙烯分子链在甲醇中不能被溶解所引起的Trommsdorff效应所致。

本文采用预辐射法在聚丙烯纤维上接枝苯乙烯, 研究了苯乙烯-甲醇体系中辐照样品的存放条件和时间、吸收剂量、接枝反应温度、反应时间、以及苯乙烯在甲醇中的浓度等对接枝率的影响, 并比较了电子束(EB)辐照和 ^{60}Co γ 射线辐照的区别。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

接枝基质为聚丙烯纤维无纺布(140g/m², 韩国Chonbang工业有限公司制造, 市售); 试剂为苯乙烯(德国Merck-Schuchardt生产)、甲醇(英国Hayman Limited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 辐照

将样品切成1cm×2cm的小片, 称重后放入厚度为0.15mm的聚乙烯薄膜袋中, 分成两组: 一组反复充氮以赶走空气, 然后封口, 使样品在氮气氛中辐照; 另一组则不封口, 在空气中辐照。 ^{60}Co γ 射线辐照剂量率为5.9kGy/h; EB辐照则采用1MeV、50mA的加速器进行, 剂量通过电子束流及平板小车的平移速度调节, 均为50kGy。

* 国家自然科学基金资助项目和韩国科技基金资助项目

收稿日期: 1997-04-14, 修回日期: 1997-12-18

1.3 接枝反应

在自制的玻璃反应器中定量倒入浓度为20%的苯乙烯-甲醇溶液,鼓氮气10min,加入样品后再鼓氮气10min,关上活塞后迅速将反应器置于30℃恒温水浴中进行接枝,15h后立即把样品取出并放入索氏提取器中,用苯作溶剂加热回流8h以除去均聚物,然后取出干燥,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

图1为预辐照样品在不同温度下的存放时间对接枝率的影响。由图1可见,预辐照的样品在室温(20℃)下存放,其接枝活性很快消失,接枝率急剧下降;在-20℃条件下存放的样品,接枝率缓慢下降;而在-70℃条件下保存的样品的接枝率下降很慢,存放16天后仍保持较高的接枝率。由于固体高分子材料在射线作用下可产生自由基,并以“陷落自由基”(trapped radical)的状态保留下来^[9,10]。这种“陷落自由基”可用来引发接枝反应,它的存活时间主要取决于存放条件,一般宜在较低温度下保存^[11]。图1反映了预辐照聚丙烯纤维在苯乙烯-甲醇体系中的反应具有“陷落自由基”的特点。这些陷落自由基在低温下较为稳定,而在室温下则很快衰变,部分与氧反应生成较为稳定的过氧化物。

图2为EB和 γ 射线两种不同辐射源的剂量对接枝率的影响。由图2可见,采用

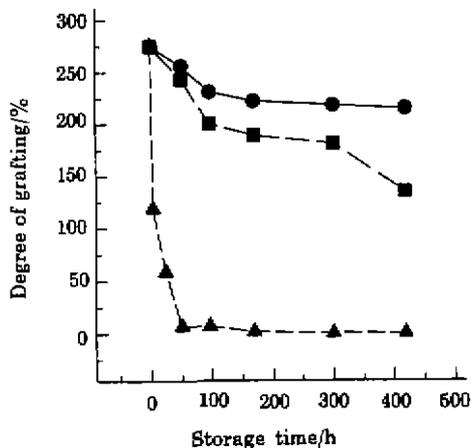


图1 ^{60}Co γ 射线预辐照聚丙烯纤维的存放时间 T 对接枝率的影响

● -70℃ N₂, ■ -20℃ N₂, ▲ 20℃ N₂

Fig.1 Effect of storage time on the degree of grafting

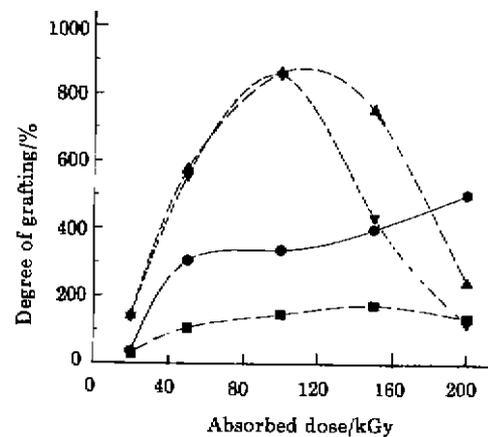


图2 预辐照剂量对聚丙烯纤维接枝率的影响

● γ -ray in N₂, ▼ EB in N₂, ■ γ -ray in air, ▲ EB in air

Fig.2 Effects of absorbed dose on the degree of grafting for the electron beam and γ -ray irradiations

EB辐照时,接枝率随剂量的增加而迅速增大,当剂量达到100kGy后,接枝率又迅速下降。这是由于剂量率相当高,辐照只在几分钟甚至几秒钟内完成,样品中的自由基数量随剂量急剧上升,因此接枝率随剂量的增加而迅速增大;而当剂量达到一定的时候,积累在样品中的自由基因来不及扩散而相互碰撞终止,从而失去活性,于是样品中的自由基数量随剂量的增大反而减少,导致100kGy后接枝率下降。采用 γ 射线预辐照时,开始时接枝率随剂量的增

大而快速增大,当剂量达到50kGy时接枝率趋于平衡,这是由于⁶⁰Co的剂量率相对较低,辐照需要几小时才完成。当剂量达到一定值后,样品中的自由基扩散与氧发生反应,生成过氧化物(如ROOR, ROOH等),所以自由基数量随剂量的变化不大,表现在当剂量达50kGy后接枝率趋于平衡。

图3为苯乙烯的浓度对接枝率的影响,图中4条曲线分别表示氮气或空气中采用EB或 γ 辐照的不同情况。由图3可见,预辐射聚丙烯纤维样品在苯乙烯-甲醇体系中具有明显的Trommsdorff效应。在峰值区(苯乙烯浓度为20%左右),EB预辐照的样品其接枝率在同剂量(50kGy)下明显高于 γ 射线预辐照的样品,但空气和氮气中预辐照的样品之间的接枝率差别并不明显;而 γ 射线预辐照的样品却有所不同,氮气中预辐照的样品其接枝率在苯乙烯浓度为20%左右时明显高于空气中预辐照的样品。上述现象的原因可能是当剂量为50kGy时,EB预辐照时,由于剂量率较高而有利于自由基的积累,所以样品中所含的自由基数量大于 γ 射线预辐照的样品,用 γ 射线预辐照时,因为剂量率较低,样品在空气中辐照时容易与氧反应生成相对稳定的过氧化物,所以氮气中预辐照的样品中可引发接枝反应的自由基数量相对高于空气中预辐照的样品。

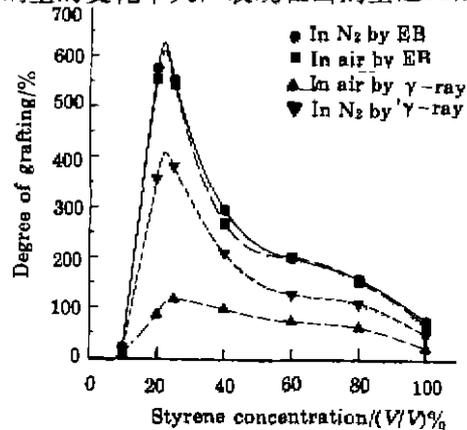


图3 苯乙烯浓度(V/V)对不同辐射源在50kGy下辐照的样品接枝率的影响

Fig.3 Effects of styrene concentration on the degree of grafting for the EB and γ -ray irradiations

图4为EB辐照的样品在两种不同接枝温度下苯乙烯浓度对接枝率影响的比较。由图4可见,当接枝反应温度为30 $^{\circ}$ C时,其接枝率明显高于50 $^{\circ}$ C时的接枝率。在用 γ 射线预辐照的样品中也有类似的结果(如图5所示)。这一反应结果表明了预辐射聚丙烯纤维样品在苯乙烯-

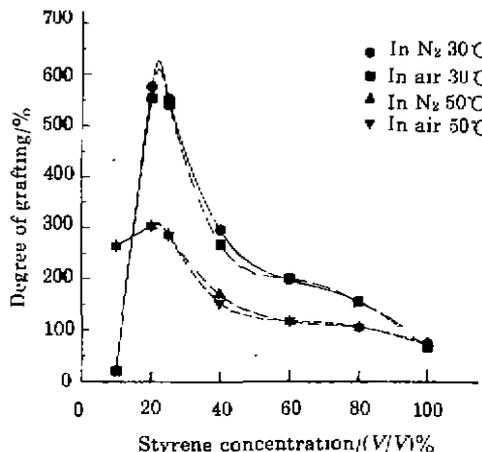


图4 不同反应温度、苯乙烯浓度(V/V)对EB预辐照样品的接枝率的影响

Fig.4 Effects of styrene concentration on the degree of grafting at different temperature (irradiated by EB)

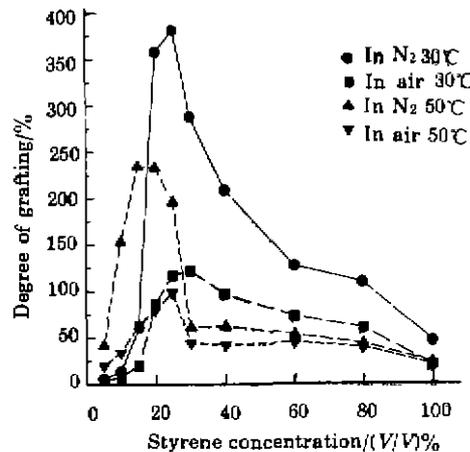


图5 不同反应温度、苯乙烯浓度(V/V)对 γ 射线预辐照样品的接枝率的影响

Fig.5 Effects of styrene concentration on the degree of grafting at different temperatures (irradiated by γ -rays)

甲醇体系中的接枝反应是由样品中的“陷落自由基”所引发的。在50 $^{\circ}$ C反应时,有相当一部

分自由基由于温度较高而未及反应就衰变失去活性,从而降低了接枝率;而在30℃反应时,大部分的自由基可能恰好被活化而参与接枝反应,因此可得到较高的接枝率。

两种预辐照样品不同温度下的反应时间对接枝率的影响如图6和图7所示。这两个图都具有共同的特点,即在较低的温度下开始时接枝率比较低,但具有持续上升的趋势;而在较高的温度下开始时接枝率比较高,但达到某一值时就趋于稳定。

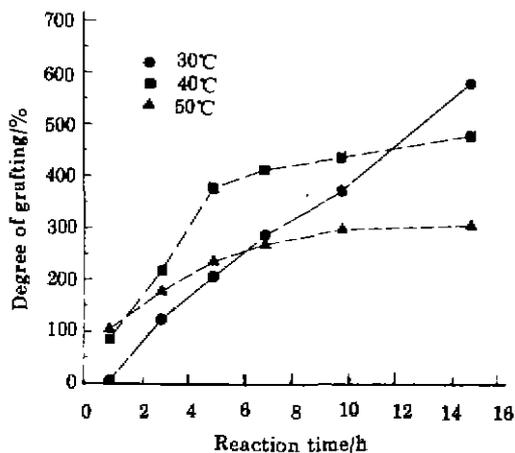


图6 不同温度下的反应时间对EB预辐照样品的接枝率的影响

Fig.6 Effects of reaction time on the degree of grafting at various reaction temperatures (irradiated by EB in N_2)

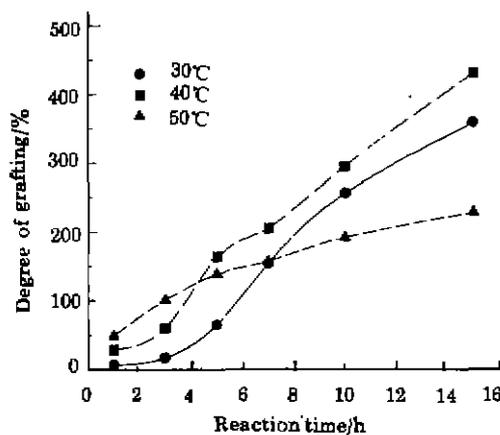


图7 不同温度下的反应时间对γ射线预辐照样品的接枝率的影响

Fig.7 Effects of reaction time on the degree of grafting at various reaction temperatures (irradiated by γ -rays in N_2)

图8为反应速率的对数与温度之倒数的关系。通过阿伦尼乌斯公式,利用直线斜率可算得EB预辐照的样品在苯乙烯-甲醇体系中的表观反应活化能(39.8kJ/mol)低于γ射线预辐照的样品(空气中56.3kJ/mol,氮气中52.3kJ/mol)。

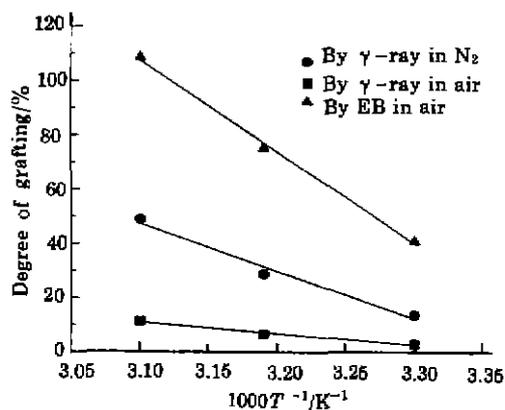


图8 接枝速率的对数与反应温度之倒数的关系
Fig.8 Logarithmic of grafting rate against reciprocal of grafting temperature for the EB and γ -ray irradiations

直接与丙烯酸水溶液反应的样品为对样品,其反应活性为100%,再拿上述样品与之比较,发现其对丙烯酸的相对接枝率几乎不变(除苯乙烯-甲醇体系为99.1%外,其它均为100%),这就说明了在室温下存放三个月后的辐照样品中,“陷落自由基”已经消失。而过氧

为了验证是“陷落自由基”而不是过氧化物引发了接枝反应,我们还进行了如下实验。将辐照后在室温下存放三个月后(即已在苯乙烯-甲醇中失去活性)的样品先分别在甲醇、苯乙烯-甲醇以及加入 $FeSO_4(2.5 \times 10^{-3} mol/L)/H_2SO_4(0.2 mol/L)$ 后的苯乙烯-甲醇体系中以60℃反应5h,然后取出用苯漂洗以除去残剩的苯乙烯单体或聚合物,在室温下干燥后称重计算出样品对苯乙烯的接枝率均为零,再将这些样品放入丙烯酸水溶液(30%)中以60℃反应3h,取出后用二重蒸馏水反复加热、浸泡并冲洗,除去均聚物后烘干,恒重后计算接枝率。未经前一反应过程

化物是相对稳定的,即使在60℃的苯乙烯-甲醇体系中反应5h后也几乎没有损失,这也说明了在该体系中过氧化物没有引发苯乙烯的接枝反应。

3 结论

(1) 预辐射的聚丙烯纤维在室温下存放时,其接枝反应活性在苯乙烯-甲醇体系中随存放时间急剧下降,5天后接枝率几乎为零。

(2) 在预辐射聚丙烯纤维上接枝苯乙烯的反应中,30℃时反应的接枝率明显高于50℃时反应的接枝率。这一现象对氮气气氛条件下辐照的样品尤为明显。

(3) 预辐射聚丙烯纤维在苯乙烯-甲醇体系中的接枝反应主要可能是“陷落自由基”引发的,过氧化物基本上没有贡献。

(4) 预辐射聚丙烯纤维在苯乙烯-甲醇体系中进行接枝反应时,具有较明显的Trommsdorff效应。

参 考 文 献

- 1 Gawish S M, Kantouch A, EL Naggat A M, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1992, 44:1671-1677
- 2 Guthrie J T. *J Appl Polym Sci*, 1989, 37:39-54
- 3 Wu Minghong, Chen Jie, Ding Zhongli, *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1996, 48(4):525-527
- 4 Kostove G K, Atanassov A N. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47:361-366
- 5 Dworjanyn P A, Garnett J L, Nho Y C. *J Polym Sci Part C: Polym Lett*, 1988, 26:135-138
- 6 Fujimoto K, Takebayashi Y, Inoue H, *et al.* *J Polym Sci Part A. Polym Chem*, 1993, 31:1035-1043
- 7 Odian G, Aker T, Sobel M. *J Appl Polym Sci*, 1963, 7:245-250
- 8 Odian G, Sobel M, Rossi A. *et al.* *J Polym Sci*, 1961, 55:663-673
- 9 Dunn T S, Epeerson B J, Sugg H W, *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1979, 14:625-634
- 10 Chapiro Adolphe. *Radiation chemistry of polymeric systems*. New York: Adivision of John Wiley & Sons, Interscience Publishers, 1962. 596-686
- 11 Ishigaki Isao, Sugo Takanobu, Senoo Keiji, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1982, 27:1033-1041

Grafting polymerization of styrene onto preirradiated polypropylene fabric

CHEN Jie

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

Nho Youngchang

(Korea Atomic Energy Research Institute, Yuseong Korea)

Abstract

The grafting copolymerization of styrene onto polypropylene(PP) fabric has been studied by the preirradiation of gamma rays and electron beam, respectively. The PP fabric samples were irradiated in the air and nitrogen gas individually. The effects of absorbed dose, styrene concentration in methanol, reaction temperature and reaction time on the degree of grafting were studied. Effects of storage time and temperature on the grafting rate were also observed. And a comparison of γ -ray and EB irradiation has been made. The results were reasonably interpreted by assuming that the grafting reaction was predominately initiated by trapped radicals.

Key words Radiation grafting, Styrene, Polypropylene fabric