

## 聚丙烯纤维共辐射接枝苯乙烯-二乙烯苯的研究

邓琼 曾庆轩 冯长根 周绍箕

(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 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线为辐射源,研究了聚丙烯(PP)纤维共辐射接枝苯乙烯-二乙烯苯反应中的影响因素。结果表明,当单体浓度为20%—25%,吸收剂量 $>15\text{kGy}$ 时,自由基利用率高,产生的共聚物少,导入率高。接枝反应前纤维在接枝液中的溶胀时间大于7h以上,可避免扩散效应对反应的影响,提高导入率。当溶剂以溶胀作用为主导作用时,可促进接枝反应的进行。同时保持一定的接枝反应后效应时间,可提高导入率。通过研究,得到了接枝反应的最佳工艺条件,制备出导入率在200%—280%且机械强度很好的产品,为工业化生产离子交换纤维提供了良好的中间产品。

**关键词** 聚丙烯(PP)纤维, 苯乙烯-二乙烯苯, 辐射接枝, 导入率

**中图分类号** TQ342<sup>+</sup>.62

聚丙烯(PP)纤维是一种合成纤维,具有原料丰富、耐酸碱腐蚀、价格低廉和弹性回复性好等优点。但PP纤维表面能低,分子链上缺少功能基,限制了其在许多领域的应用。辐射接枝是PP纤维改性的一种有效方法,20多年来获得较大的发展<sup>[1-11]</sup>。接枝方有法3种,即共辐射法、预辐射法和过氧化法。

共辐射法是将聚合物与乙烯基单体在保持直接接触的情况下进行照射,乙烯基单体可以是蒸汽、液体或溶液<sup>[12]</sup>。照射结果同时在聚合物和乙烯基单体中生成活性粒子,从而发生接枝共聚反应。该方法自由基利用率高,可防止聚合物的辐射降解。

在离子交换纤维制备方面,辐射接枝显示出其独特之处。以PP纤维共辐射接枝产品作为制备强碱性阴离子交换纤维的中间产品,研究报道不多。周绍箕以甲醇为溶剂<sup>[13,14]</sup>,在PP纤维上共辐射接枝苯乙烯,制备离子交换纤维,产品交换容量 $3.0\text{mmol/g}$ ,用于矿坑水中铀的吸附。冯长根首次以乙醇为溶剂<sup>[15]</sup>,在PP纤维上接枝苯乙烯,制备强碱性阴离子交换纤维,产品交换容量 $3.0\text{mmol/g}$ 。产品在汽车尾气净化<sup>[16]</sup>、红霉素和糖汁脱色提纯等方面得到应用<sup>[11,17]</sup>。本工作对PP纤维共辐射接枝苯乙烯-二乙烯苯反应的各种影响因素进行了研究,在提高自由基利用率、降低辐射成本及减少废液回收等方面有新的结果,且实现了PP纤维共辐射接枝苯乙烯的工业化生产。

## 1 实验材料和方法

## 1.1 原材料和仪器

聚丙烯(PP)合成纤维为丹阳合成纤维厂生产的1.5旦(1旦=1g/9000m)纤维短丝。苯乙烯、甲醇均为工业级,山东淄博齐鲁石化股份公司生产;二乙烯苯为工业级,山东淄博东大化学工业集团公司生产;高纯氮由山东临沂制氧厂提供。 $7.4\times 10^{15}\text{Bq}$   $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线源由山东临沂辐照中心提供,剂量率用硫酸亚铁剂量计测定。876A型数显真空干燥箱由上海浦东荣丰科学仪器有限公司制造。

## 1.2 接枝物的制备

将苯乙烯-二乙烯苯和甲醇按一定比例配成接枝液,纤维加入接枝液中,通入高纯氮除氧后,放在 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线源中照射。接枝产品放置一定时间后分别用甲醇和水洗涤数次,除去共聚物,真空干燥至恒重,测定接枝纤维的增重。

## 1.3 纤维的导入率

接枝纤维在抽提器中用丙酮或苯进行24—48h抽提,干燥至恒重后,按下式计算接枝率

$$q = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 $W_0$ 和 $W_g$ 分别表示接枝反应前后纤维的重量(g)。

本试验中,在共辐射接枝反应的同时不可避免

国家863高科技研究发展计划课题基金(2002AA245091)资助

第一作者:邓琼,女,1964年11月出生,1988年毕业于北京理工大学,高级工程师,2001年在北京理工大学应用化学专业攻读博士学位,主要从事材料化学与应用研究

收稿日期:初稿 2004-03-11,修回 2004-04-12

地存在苯乙烯的自聚, 交联剂二乙烯苯的加入使共聚产物与纤维结合较为紧密, 不易分离。所以纤维的增重不仅是接枝物的重量, 接枝率在这里不合适。本文引入导入率来衡量接枝的效果, 即接枝反应后纤维的增重包括接枝物的重量和未除去单体共聚物的重量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 单体浓度对接枝反应的影响

以甲醇为溶剂, 剂量率 1.84kGy/h, 考察不同单体浓度对接枝反应的影响。图 1 给出了不同单体浓度时照射时间与导入率的关系。

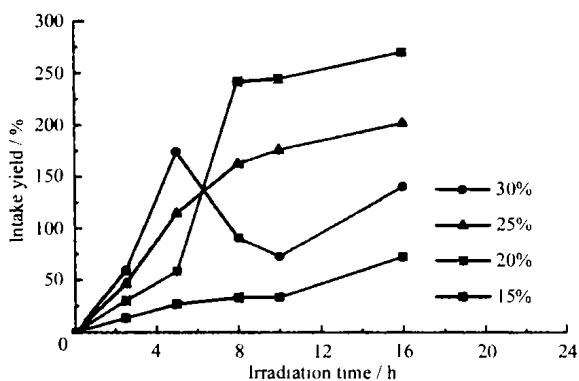


Fig.1 Effect of monomer concentration on intake yield

从图 1 中可知, 单体浓度为 15% 时, 导入率 < 80%。单体浓度为 20% 和 25% 时, 导入率达到 200%—280%。但单体浓度为 30% 时, 导入率 < 150%。

Hoffman<sup>[18]</sup>认为, 接枝反应速率主要依赖于聚合物内部单体的浓度, 单体浓度增加, 自由基与单体碰撞的几率增加。而在共辐射接枝反应中, 单体浓度对接枝反应的影响与吸收剂量有一定的关系。单体浓度过低, 单体不能迅速向 PP 纤维基体扩散, 纤维基体上的自由基形成后不能及时同单体发生接枝反应, 即使提高吸收剂量, 导入率仍较低。

单体浓度高时, 反应初期 ( $t < 5h$ ) 吸收剂量较小 ( $D < 9.20kGy$ ), 导入率随吸收剂量的增大而增加。随着反应的进行, 吸收剂量增大, 当单体浓度高时, 单体未扩散到聚合物上时就发生自聚, 产生大量的共聚物, 共聚物成为单体分子扩散到聚合物上的活性中心的障碍, 导致导入率变低。另外单体浓度大, 相应地溶剂量小, 不仅使得甲醇在反应中间提高聚合物自由基辐射化学产额的作用没有起到, 而且不利于单体向纤维基体的扩散。反应后期的凝胶效应可以使导入率增加, 但不能满足后续制备离子交换纤维的要求。

当单体浓度为 20% 和 25% 时, 单体扩散容易,

易与纤维上的活性点反应, 形成接枝产物。而且随着吸收剂量的增加, 纤维上形成的活性点增多, 导入率随之增大。试验结果表明在这样的单体浓度下可以得到高导入率且共聚物很少的接枝产品。

### 2.2 剂量率对接枝反应的影响

以甲醇为溶剂, 单体浓度 25%, 图 2 给出了不同剂量率时照射时间与导入率的关系。

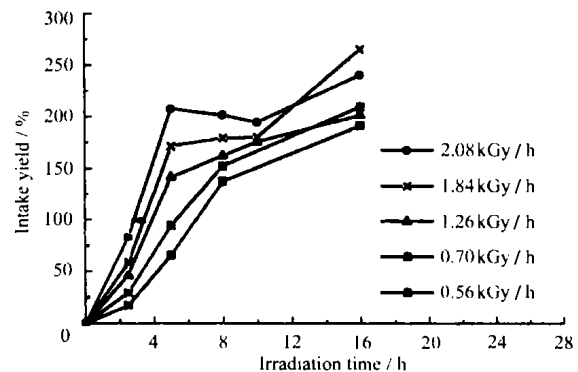


Fig.2 Effect of dose rate on intake yield

从图 2 中可知, 当吸收剂量固定在约 15kGy 时, 低剂量率长时间与高剂量率短时间基本上具有等价性。这是由于共辐射接枝体系中, 吸收剂量直接影响到自由基的生成数量<sup>[19]</sup>, 而吸收剂量与剂量率存在如下的关系

$$\text{吸收剂量} = \text{剂量率} \times \text{照射时间} \quad (2)$$

因此提高剂量率有利于在短时间内获得较高的导入率。当剂量率较小时, 导入率随照射时间的增加而增加, 只有当照射时间足够长时, 才能达到较高的导入率。

当剂量率  $\geq 1.84kGy/h$ , 反应初期导入率很快达到 170% 以上。反应 5h 后, 导入率没有增加甚至稍有下降。这是由于在共辐射接枝中, 剂量率会直接影响到自由基的生成速率, 从而影响辐射接枝的引发速率。初始单体浓度是一定的, 剂量率同反应速率之间通常遵循经典的平方根关系<sup>[12]</sup>, 高剂量率下产生的自由基密度较大, 因此有较大导入率。但随着反应的进行, 反应体系中的自由基浓度增高, 高密度自由基在纤维基体上不断产生和积累, 加速了链终止反应, 也加速了单体本身的自聚, 使导入率随吸收剂量的增大而增加的幅度变小, 趋于平衡甚至稍有下降。反应 10h 以后, 凝胶效应又使导入率增大, 导入率可达到 200%—280%。

### 2.3 吸收剂量对接枝反应的影响

在单体浓度和剂量率一定的条件下, 研究吸收剂量对接枝反应的影响。图 3 给出了吸收剂量与导

入率的关系。

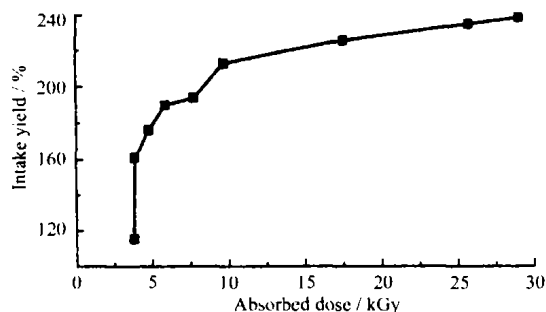


Fig.3 Effect of absorbed dose on intake yield

从图 3 中可知,随着吸收剂量的增加,导入率增加。这是因为吸收剂量增加,纤维基体上产生自由基的浓度增加,生成的接枝活性点增加,使更多的单体参与接枝共聚反应,所以导入率增加。但吸收剂量的进一步增加,单体的自聚增多,导入率的增加变缓,因此吸收剂量控制在 15—20kGy 即可。

## 2.4 溶胀对接枝反应的影响

单体和聚合物共辐射时,如果聚合物不能为单体所溶胀,那么只发生表面接枝反应。如果引发速率接近或超过单体向聚合物基体的扩散速率,则反应将受到单体扩散速率的控制,容易产生共聚物。接枝共聚反应比一般聚合反应缓慢的一个重要原因,是由于单体扩散进聚合物的速度比较缓慢所引起的,因此在辐射前有足够的时间使单体扩散到聚合物中,可避免扩散效应的出现。图 4 给出了 PP 纤维在照射前溶胀时间对导入率的影响结果。

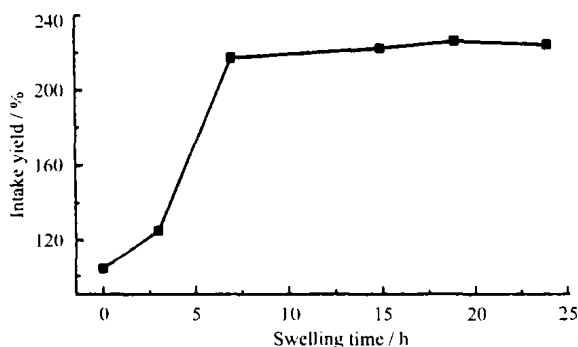


Fig.4 Effect of swelling time on intake yield

从图 4 中可知,当照射前溶胀时间大于 7h 时,可避免扩散效应的影响,有利于接枝反应,导入率大于 200%。

## 2.5 溶剂在反应中的作用

以甲醇为溶剂,控制接枝液中单体的量不变,在吸收剂量相同的条件下进行辐射。表 1 给出了溶

剂对接枝反应影响的结果。

Table 1 Effect of solvent on intake yield

Methanol:styrene( V:V )	85:15	80:20	75:25	70:30
Intake yield/%	76	247	203	151

从表 1 中可知,接枝液中单体量不变时,甲醇的加入可以使单体浓度变低,当单体浓度低于 15% 时,即使甲醇的加入可以起到间接提高聚合物自由基辐射化学产额的作用,导入率仍很低。当单体浓度大于 20% 时,甲醇量的增大,有利于接枝反应的进行,导入率增大。

甲醇作为一种有机溶剂,既有促进接枝反应的一面,也有不利于接枝反应的一面,是几种作用的综合影响。首先,在共辐射接枝中,甲醇可通过能量转移或间接作用来影响引发速率,甲醇在辐射时,会产生大量不稳定的 H 原子,在聚合物中抽取 H 原子或其它原子,从而在聚合物中生成新的、可用来引发接枝反应的活性点,起到间接提高聚合物自由基产额的作用<sup>[12]</sup>,有利于接枝反应的进行。其次,甲醇是 PP 纤维较好的溶胀剂,使单体更容易进入纤维,到达照射产生的活性点,促进接枝的发生。第三,Dilli<sup>[20]</sup>认为,醇是较好的链转移剂。当甲醇浓度增大时,链转移作用超过了溶胀促进作用,是不利于接枝反应的,可使导入率下降。共辐射接枝时自由基较高的利用率可有效地弥补甲醇的副作用,突出甲醇的溶胀作用,但当甲醇量增大到一定程度时,将使导入率下降。

## 2.6 辐射后效应的影响

接枝反应在离开辐射源后,一般还要继续进行一段时间。在这段时间里,导入率还将进一步增加。图 5 给出了经过不同后效应时间导入率的变化结果。

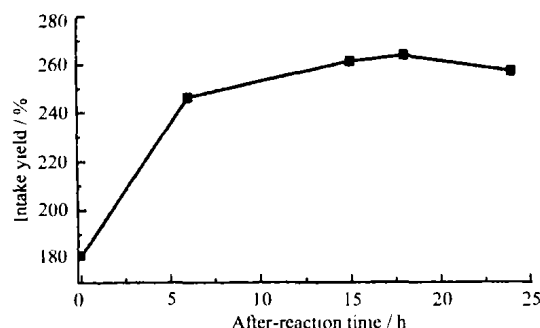


Fig.5 Effect of the after-reaction time on intake yield

从图 5 中可知,后效应时间大于 5h 后,导入率基本保持不变。

## 2.7 接枝反应后废液的重复利用性能

将接枝反应后的废液, 按反应浴比加入到 PP 纤维中, 溶胀 7—10h, 通高纯氮除氧后放入辐射源中进行接枝反应。表 2 给出了接枝反应后的结果。

**Table 2 Effect of the exhausted grafting solution on intake yield**

Soakage time/h	7	8	9	10
Intake yield /%	0	0	0	0

从表 2 中可知, 接枝反应进行得很完全, 反应后的废液中没有共聚物沉淀, 主要是甲醇, 可用来洗涤接枝产品。

## 3 结论

共辐射接枝反应体系内一方面存在着链引发、链增长、链转移和链终止的过程, 同时还发生着单体不断向聚合物基体扩散补充的过程, 因此, PP 纤维接枝苯乙烯-二乙烯苯的反应受多种因素影响。

(1) 单体浓度和剂量率对接枝反应的影响同吸收剂量密不可分, 当吸收剂量  $D < 9.20 \text{ kGy}$  时, 随着单体浓度和剂量率的增加, 导入率增加, 但导入率不能满足后续制备离子交换纤维的要求。当吸收剂量  $> 15 \text{ kGy}$  时, 单体浓度在 20%—25% 范围导入率较高, 共聚物少。

(2) 甲醇对 PP 纤维的溶胀性较好, 纤维在接枝液中溶胀时间大于 7h 后再进行接枝反应, 可避免扩散效应的影响, 使单体很容易进入纤维, 到达辐射产生的活性点, 提高导入率。

(3) 溶剂对接枝共聚反应中的影响是几种作用的竞争, 只有当溶剂的溶胀作用为主导作用时, 才能促进接枝反应的进行, 起到提高导入率的作用。

(4) 一定的后效应时间对提高导入率是有效的, 当单体浓度为 20%—25%, 吸收剂量  $> 15 \text{ kGy}$  时, 后效应时间 5h 即可达到较高的导入率。

(5) 接枝反应后的废液中主要含有甲醇, 利于回收再利用。

## 参考文献

- 钱群, 吴明红, 包伯荣. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19(4): 259-262  
QIAN Qun, WU Minghong, BAO Borong. J Radiat Res Radiat Process, 2001, 19(4): 259-262
- 陈捷, 卢永畅. 核技术, 1998, 21(8): 498-502  
CHEN Jie, LU Yongchang. Nucl Tech, 1998, 21(8): 498-502

- 陈捷, 卢永畅. 核技术, 1998, 21(9): 539-543  
CHEN Jie, LU Yongchang. Nucl Tech, 1998, 21(9): 539-543
- Soldatov V S. J Journal of applied chemistry (in Russian), 1988, (11): 2465-2472
- 谭绍早, 沈家瑞, 李光吉, 等. 合成纤维, 1998, 27(6): 19-21  
TAN Shaozao, SHEN Jiarui, LI Guangji, et al. Synth Fiber, 1998, 27(6): 19-21
- 杜秀英, 陆耘, 符若文, 等. 合成纤维工业, 1999, 22(4): 14-17  
DU Xiuying, LU Yun, FU Ruowen, et al. Synth Fiber Ind, 1999, 22(4): 14-17
- 谭绍早, 陈中豪, 沈家瑞. 合成纤维工业, 1999, 22(6): 18-21  
TAN Shaozao, CHEN Zhonghao, SHEN Jiarui. Synth Fiber Ind, 1999, 22(6): 18-21
- 符若文, 王菲, 杜秀英, 等. 合成纤维工业, 2000, 23(4): 4-8  
FU Ruowen, WANG Fei, DU Xiuying, et al. Synthe Fiber Ind, 2000, 23(4): 4-8
- 谭绍早, 刘明友, 陈中豪, 等. 合成纤维, 2000, 29(1): 10-13  
TAN Shaozao, LIU Mingyou, CHEN Zhonghao, et al. Synthetic Fiber, 2000, 29(1): 10-13
- 萧耀南, 曾汉民, 陈凤婷, 等. 高科技纤维应用, 2001, 26(6): 20-22  
XIAO Yaonan, ZENG Hanmin, CHEN Fengting, et al. High Technol Fiber Appl, 2001, 26(6): 20-22
- 胡秀峰. 聚丙烯纤维接枝丙烯酸及在红霉素提取中的应用. [博士学位论文], 北京: 北京理工大学, 2004. 84-98  
HU Xiufeng. D Studies on the Preparation of Ion Exchange Fiber Through Grafting Acrylic Acid Onto Polypropylene Fiber and its Application, Beijing: Beijing Institute of Technology, 2004. 84-98
- 张志成, 葛学武, 张曼维. 高分子辐射化学, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000. 69-71  
ZHANG Zhicheng, GE Xuwu, ZHANG Manwei. Radiat Chem Polym, Hefei: China Science and Technology University Press, 2000. 69-71
- 周绍箕, 田琴芝, 阎秀贞, 等. 全国辐射研究与工艺学会第一次学术报告会论文选编, 上海: 上海科技出版社, 1983. 107  
ZHOU Shaoji, TIAN Qingzhi, YAN Xiuzhen, et al. The First National Conference of Radiat Res, Shanghai:

- Shanghai Sciences and Technology Publishing House, 1983. 107
- 14 周绍箕, 田琴芝, 阎秀贞. 离子交换与吸附, 1987, 3(3): 12-15  
ZHOU Shaoji, TIAN Qinzhi, YAN Xiuzhen. Ion Exch Adsorpt, 1987, 3(3): 12-15
- 15 冯长根, 周从章, 曾庆轩, 等. 化工进展, 2003, 22(6): 568-572  
FENG Changgen, ZHOU Congzhang, ZENG Qingxuan, *et al.* Chem Ind Eng Prog, 2003, 22(6): 568-572
- 16 李云, 王丽琼, 曾庆轩, 等. 北京理工大学学报, 2003, 23(2): 255-259  
LI Yun, WANG Liqiong, ZENG Qingxuan, *et al.* J Trans Beijing Inst Technol, 2003, 23(2): 255-259
- 17 周从章. 聚丙烯基离子交换纤维制备及应用研究. [博士学位论文], 北京: 北京理工大学, 2003, 23-38  
ZHOU Congzhang. D Studies on Preparation and Application Polypropylene-based Ion Exchange Fiber, Beijing: Beijing Institute of Technology, 2003, 23-38
- 18 Hoffman A S, Gilliland E R, Merrill E W, *et al.* Polymes Sci, 1959, 32(2): 461-467
- 19 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学-原理与应用, 北京: 北京大学出版社, 2002. 56-59  
HA Hongfei, WU Jilan. Polymer Radiation Chemistry-Theory and Application, Beijing: Beijing University Press, 2002. 56-59
- 20 Dilli S, Garnett J L, Martin E C, *et al.* J Polymer Sci Part C, 1972, 37(1): 57-118

### Study on radiation induced graft of styrene-divinylbenzene onto polypropylene fiber

DENG Qiong ZENG Qingxuan FENG Changgen ZHOU Shaoji

(State Key Laboratory of Explosion and Safety Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**ABSTRACT** Some influential factors of radiation induced graft of styrene-divinylbenzene onto polypropylene fibers have been studied by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays. The results show that the self-polymerization will be less and the intake yield will be higher with monomer concentrations of 20%—25%, and the absorbed dose is higher than 15kGy. When the polypropylene fiber soaked in the graft solution for over 7h before the reaction, the influence of diffusion on the reaction can be avoided, with increased intake yield. Moreover, if the swelling is the dominant effect and the definite after-reaction time is kept, the intake yield improves. The best process of radiation induced grafting reaction was obtained by the study. The intake yield of products is 200%—280%, with a good mechanical property. It provides the eligible intermediate product for the large-scale production of ion exchange fiber.

**KEYWORDS** Polypropylene fiber, Styrene-divinylbenzene, Radiation induced graft, Intake yield

**CLC** TQ342+.62