聚丙烯纤维辐射接枝进展

谭绍早　沈家瑞

（华南理工大学高分子材料科学与工程系，广州，510641）

提要　本文对聚丙烯纤维的辐射接枝方法、特征和机理、以及其研究进展和表征进行了扼要综述。

关键词　聚丙烯纤维，辐射接枝，辐射剂量，接枝率

前言

聚丙烯(PP)纤维由于原料丰富，合成工艺简单，综合性能十分优越，故倍受重视。但由于聚丙烯纤维的染色性、粘接性、抗静电性、亲水性以及阻燃性等都很差，限制了它的进一步推广。为了克服这些缺点，辐射接枝法是一种非常有效的方法[1]。

1　聚丙烯纤维辐射接枝的方法、特征和机理

辐射是指原子过程和原子核过程产生的辐射，包括光、X射线、γ射线、快速电子、重带电粒子(如α粒子、质子)、重离子、中子等。它们中的大多数都能够直接或间接引起原子或分子的电离，故称为电离辐射；而红外光、可见光及紫外光等，因其能量低(几个eV)不足以引起电离，故称为非电离辐射[2]。本文讨论γ射线和快速电子引起的电离辐射。

按照不同的工艺条件，辐射接枝过程可分为自由基机理和离子机理两种类型[3]。

1.1　自由基型辐射接枝过程

绝大多数PP纤维的辐射接枝是按自由基机理进行的[1,4]。根据辐照过程和接枝过程的特点，可以分为4种实施技术。

共辐照法是将PP纤维与乙烯基单体保持直接接触的情况下进行辐照。辐照结果同时在PP纤维和乙烯基单体中生成活性粒子，从而发生接枝共聚反应。该法自由基利用率高、可防止PP纤维的辐射降解，但易生成均聚物。

预辐射法是将PP纤维在除氧情况下进行辐照，产生比较稳定的捕获自由基，然后在辐射场外与脱除空气的单体在加温下进行接枝反应。该法的特点是极少产生均聚物，场外接枝可在较低温度下进行，但所需剂量较高。

过氧化法是将PP纤维在空气或氧气中辐射生成双过氧化物或氢过氧化物后，与单体B(或单体溶液)接触而在空气或真空条件下加温进行反应。用此法保持PP纤维自由基很方便，产生均聚物较少，但不适于辐射降解型聚合物。

后辐射法是指PP纤维接枝聚合体系在辐射场内聚合过程中形成的长链自由基有较长的寿命和活性，体系离开辐射场后还会继续聚合。该法可以避免所生成接枝物的裂解或交联。

1.2　离子型辐射接枝过程

有些单体(如苯乙烯、丙烯腈、α-甲基苯乙烯等)在极干燥的条件下，按照离子型聚合机理被接枝到PP纤维等聚合物基体上。极端干燥的体系保证了接枝率的大幅度上升，如果体系中有水份，根本就测不出接枝率。

辐射实施技术与自由基型辐射接枝相同，一般情况下辐射接枝过程中既有自由基接枝机理的贡献，又有离子型接枝机理的贡献，相对贡

谭绍早　1992年毕业于湖南教育学院化学系，同年考上华东理工大学化学系硕士研究生，1995年获硕士学位。现在华南理工大学攻读博士学位，从事聚合物表面改性方面的研究。

献的大小依赖于辐照剂量率和阻聚剂(例如水)的含量。

离子型的辐射接枝条件很苛刻,要求极端干燥的体系、高度的真空、有时需低温操作,但与自由基型辐射接枝相比,具有反应速率高、所用总辐射剂量低、可制得有奇特性能接枝物的优点。

2 聚丙烯纤维的辐射接枝研究进展

自60年代以来,人们对 PP 纤维的辐射接枝聚合进行大量的研究工作,已将许多乙烯基单体成功地接枝在 PP 纤维上。

2.1 甲基丙烯酸或其烷基酯的接枝

Mukherji 等[4]采用共辐照法将甲基丙烯酸接枝在 PP 纤维上,发现在较低的辐射剂量率和适当的单体浓度下接枝率较高。接枝速率与剂量率和单体浓度的关系式为:$R_g = K[I]^{0.7} \cdot [M]^{1.71}$。在他们的研究中发现 γ辐射接枝 MMA 于 PP 纤维上时,MMA 分子不断地扩散至纤维基质中。他们也用 TGA/DTC、DSC 和极限氧指数测定估算了 PP-*g*-聚(甲基丙烯酸)纤维的热行为,发现它的热性能显著地改善了。这是由于加热过程中 PMMA 接枝链上出现的夺氢反应,或者由于 PMMA 部分环化反应而形成聚甲基丙烯酸酐环。还观察到随着接枝率的增加吸湿性和染色性增加了,这归因于接枝物中极性羧酸基团赋予 PP 纤维的吸湿性。

Kawase 等[5]采用两种不同的技术(例如 PP 纤维被浸渍在液态单体中的液相接枝和被悬浮在单体蒸汽上的气相接枝)将甲基丙烯酸烷基酯接枝在 PP 纤维上,在气相接枝时发现接枝速率随着单体蒸汽压线性变化。在给定的单体蒸汽压下液体浸渍的接枝速率比蒸汽暴露的要高,这是由于在液相中溶胀的影响。

Gawish 等[6]采用过氧化法接枝甲基丙烯酸2-(二甲基氨)乙酯于 PP 纤维上。研究了接枝率与不同变化条件如贮存时间、单体浓度(10%～40%)、反应时间和温度(50、70、100℃)的关系。他们[7]也通过预辐照法将甲基丙烯酸2*N*-吗啉代乙酯接枝在 PP 纤维上,影响接枝率的主要因素是单体浓度、辐照剂量、反应温度和时间。动力学研究表明接枝速率与单体浓度的1.1次方成正比,并且计算了总活化能约为59.35kJ/mol。随着接枝率的增加,它的吸湿性和染色性增加。

2.2 丙烯腈的接枝

采用^{60}Co 源的 γ射线作为引发剂,通过预辐射法对丙烯腈在 PP 纤维上的接枝共聚进行了研究[8]。发现溶剂对接枝速率的加速影响如下:水(最大)＞本体≥二 烷＞甲醇(最小)。可以认为溶剂对接枝共聚的影响由以下因素决定:(a)预辐射过的纤维的溶胀有利于单体的接近和扩散至活性部位;(b)溶剂可能参与 PP－OH 氢键的形成;(c)溶剂可以作为链转移剂。醇对接枝的加速影响以下列顺序减小:正戊醇＞正丁醇＞叔丁醇＞正丙醇＞乙醇＞异丙醇。有较高分子量的醇似乎更容易与疏水性的 *i*PP 相互作用。

通过把 PP 纤维浸渍在水中,接着在75℃下暴露在丙烯腈蒸汽中,丙烯腈与预辐照过的 PP 纤维的接枝物的性能得到了改善[9]。

2.3 氯乙烯的接枝

气态氯乙烯或1,1-二氯乙烯对预辐照过的 PP 纤维接枝共聚在－78℃空气中进行[10],反应性的过氧化物自由基在室温下也是活性的。图1显示了观察到的接枝率与反应时间对数的

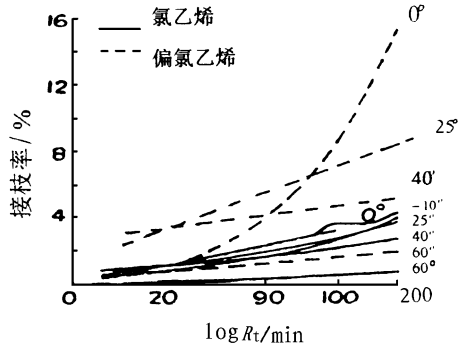

图1 氯乙烯和1,1-二氯乙烯在 PP 上的接枝率与反应时间对数的关系曲线

关系曲线。开始阶段的线性偏离可能是由于单体的不完全吸附引起的,两种单体-聚合物混合

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

反应大体上是相似的。然而，由于在给定温度下氯乙烯的蒸汽压较低，氯乙烯的接枝被限制在较窄的温度范围内。

用γ射线共辐射法进行了气态单体(1,1-二氯乙烯和氯乙烯)在PP纤维上的接枝，其接枝速率与两种单体的蒸汽压成正比[11]。

2.4　其它单体的接枝

Pilyugin和他的合作者[1]研究了乙烯基单体在PP纤维上的气相接枝聚合，对甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯腈、乙烯基乙酸酯、1,1-二氯乙烯和苯乙烯在PP纤维上的后辐射接枝的扩散系数、亨利系数、吸着热、速率和热数据进行了确定和比较。

PP纤维被浸渍在氯甲基苯乙烯中，在60℃使其高度膨胀，接着在氮气环境中用γ射线辐照而使整个纤维均匀接枝，结果不仅改善了它的染色性能，也改善了粘着温度、吸湿性和抗电性[12]。

2.5　混合单体的接枝

通过γ辐射表面接枝甲基丙烯酸和丙烯酰胺的混合物，PP纤维的染色性、耐光性和拉伸强度得到了改善。

PP纤维在丙烯酸和2-或4-乙烯基吡啶的混合单体存在下用不同剂量的电子束辐照得到的接枝纤维改善了韧性和染色性，但降低了结晶度[13]。

用后辐射法将乙烯基吡咯烷酮和丙烯酸接枝在PP纤维上，正丁醇的存在提高了接枝物的包含和聚合率[14]。

3　PP纤维接枝物的表征

采用辐射接枝法制得的PP纤维接枝物，可用多种方法对其进行定性和定量分析。用索氏提取法分离接枝物；用红外光谱分析仪可定性、定量地分析接枝物；用X射线衍射仪可分析接枝程度与材料结晶度的变化；用小角X射线衍射仪可了解接枝区和非接枝区相分离形态；用X射线光电子能谱可分析接枝物的表面结构[15]；用扫描电镜也可观察接枝物的形态[16]。此外还可以用紫外分析法、X光荧光技术、核磁共振技术等分析接枝物。

Gawish等[17]接枝甲基丙烯酸2-吗啉代乙酯于PP纤维上，用DSC分析了接枝纤维的熔点、结晶性和分解温度，同时测定了动态机械热性能。Ei-Salmawi等[18]用共辐射引发接枝丙烯酸和苯乙烯混合单体于PP膜上，元素分析法表明随着共单体溶液中丙烯酸含量的增加、接枝物中聚丙烯酸部分相对减少了，红外光谱分析得到同样的结果。Doguó等[19]辐射接枝丙烯酸于PP膜上，AFM和吸湿性的分析说明聚丙烯酸在膜的表面分布不均匀。Odor[20]用X射线衍射证明在单体浓度达到50%时，乙烯基单体在PP纤维上的接枝过程发生在无定型相中；而当单体浓度大于75%时，晶体结构遭到了破坏。Mukherji等[4]用TGA/DTA、DSC和极限氧指数估算了聚丙烯-*g*-聚(甲基丙烯酸)纤维的热性能。通过ESR谱证明MMA在γ射线辐照过的*i*PP纤维上的接枝过程中得到固定的PMMA大分子自由基。*i*PP纤维辐照首先产生的自由基中心能够完全到达MMA，表明当引发接枝开始时，自由基从*i*PP的晶相到无定型相、再到表面上[21]。Hama等[22]也用ESR谱研究了苯乙烯在辐照过的PP上的气相接枝，证明接枝引发不是在捕获的过氧游离基上，而是在捕获的碳游离基上。

4　参考文献

1　Pilyugin V V, Kriskaya A D, Ponomrer N A. Vysokomd Soedin, Ser B, 1993, 35(1): 30

2　黄光琳等. 高分子辐射化学基础. 成都：四川大学出版社，1993, 1

3　Stannett V T. Radiat Phys Chen, 1981, 18: 215

4　Mukherji A K, Gupta B D. J Appl Polym Sci, 1985, 30: 2643

5　Kawase K, Hayakawa K. Radiat Res, 1967, 30: 116

6　Gawish S M, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 1671

7　Gawish S M, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 45

8　Mishra B N, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1985, 23: 1749

9　JP 67 18 320

(下转第72页)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

Polymer Preparation and Processing in Supercritical Carbon Dioxide

Xu Zhikang, Feng Linxian
(*The Institute of Polymer Science and Materials, Zhejiang University, Hangzhou* 310027)

Summary This review article summarizes the polymer preparation and processing that have been carried out in supercritical carbon dioxide. As will be shown, a number of polymerization reactions, such as the homogeneous freeradical polymerization of flourinated monomers, the dispersion polymerization of methyl methacrylate, the precipitation polymerization of acrylic acid, the inverse emulsion polymerization of acrylamide and the cationic polymerization of isobutyl vinyl ether, can be conducted in supercritical carbon dioxide. Polymerization in supercritical carbon dioxide-swollen polymers can be used to prepare polymer blends with composition gradients. Moreover, supercritical carbon dioxide have been applied in the fractionation of polymers, the formation of porous polymers, and the preparation of polymer submicron fibers and particles. These reports strongly indicate that there is great potential for preparing a wide range of polymers in this enviromentally sound and enexpensive reaction medium.

Key words Supercritical carbon dioxide, Free-radical polymerization, Cationic polymerization, Polymerization in swollen polymers, Gradient polymer blends, Fractionation, Polymeric submicron fibers and particles

(上接第93页)

10 Hayakawa K, Kawase K. J Polym Sci, 1967, A-15: 439
11 Ki Y, Kamor K, Matsuda T. Radioisotopes, 1968, 17: 368
12 Stamm R F, Hosterman E F, Felton C D, Chen C S H. US Atom Energy Commission Report TID-7643, 1962: 345
13 Hortley F R, Mccattrey D T A. Fund Res Homogerneous Catal, 1979, 3: 707
14 Pruzinec J, Jambrich M, Kadlecik J. Energy, 1985, 31: 393
15 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京: 高等教育出版社, 1995, 318
16 龙复等. 化学工业与工程, 1992, 9(2): 8
17 Gawish S M, Gavet L, Chabert B, Nemoz G. J Am Dyestuff Report, 1990, 79(40): 22
18 El-Salnawi K, El-Nagger A, Said H M, Zahran A H. Polym Int, 1997, 42: 225
19 Dogué L J, Mermilliod N, Gandini A. J Appl Polym Sci, 1995, 56: 33
20 Odor L. J Polym Sci, Part C, 1968, 22: 477
21 Nikiforov A M, Pavlov S A, Knel L P, Teleshov E N. Dokl Akad Nauk BSSR, 1991, 35(2): 163
22 Hama Y, Ooi T, Shiotsubo M, Shinohara K. Polymer, 1974, 15: 787

Development in Radiation Graft Copolymerization of Polypropylene Fabric

Tan Shaiozao, Shen Jiarui
(*Polymer Science and Engineering Department, South China Univesity of Technology, GuangZhou* 510641)

Summary The methods, characteristics, mechanisms, the research development and characterization of radiation grafting on PP fabric have been reviewed.

Key words PP fabric, Radiation grafting, Irradiation dose, Percent grafting

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net