

聚酯纤维与丙烯酸的辐照-过氧化法 接枝聚合*

张德仁 张永娟 周宝官

(上海纺织科学研究院)

孙大宽

(中国科学院上海原子核研究所)

摘 要

聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维在空气氛中经 γ -射线辐照生成大分子过氧化物,通过联氨-铜离子催化分解生成大分子自由基,在丙烯酸水溶液中进行接枝反应,丙烯酸的接枝率不受介质中氧的影响。根据接枝条件,有一个对接枝最有利的联氨浓度范围。在铜离子浓度 $0-2.5 \times 10^{-3}$ 克分子/升的实验范围内,接枝率随铜离子浓度而增加。

高聚物在氧气或空气氛中经 γ -射线辐照能生成大分子过氧化物。通过光、热或催化剂的作用,大分子过氧化物分解成自由基,由此可引发接枝乙烯系单体。经 ^{60}Co 源 2.0×10^7 拉特辐照过的聚酯纤维,在 25°C 分解表明 10 小时后大分子过氧化物含量(测试方法见后)基本趋于稳定。这种稳定性使接枝反应可以在辐照场外进行。在适当的条件下,可以使聚合物的接枝共聚反应实现连续化。Juergen 等^[1]已经提出了经 γ -射线预辐照的聚酯织物接枝丙烯酸的连续化工艺。因此,通过辐射接枝改性纤维和织物性能的技术中,辐照-过氧化法逐渐引起兴趣。目前正在对辐照-过氧化机理,过氧化物性质及接枝反应动力学展开深入的研究^[2-6]。

但是,通过大分子过氧化物热分解方法引发接枝共聚,若体系中有氧存在,则氧有强烈的阻聚作用,因此必须在除氧条件下进行^[7-9]。本文选用了联氨-铜离子体系,催化分解过氧化聚酯纤维,使其能在氧存在条件下与丙烯酸接枝共聚。

实 验 部 分

1. 原料

织物: 聚酯纤维的绉类织物。规格为: 经纱 48 袋,结晶度 21.23%, 经向密度 53 根/厘米; 纬纱 68 袋,结晶度 18.87%, 纬向密度 36 根/厘米。

纤维: 68 袋,结晶度 18.87% (结晶度在理学 2037 型 X-射线衍射仪上测定)。

* 1981 年 1 月 2 日收到。

丙烯酸: 纯度 98%. 联氨水溶液: 浓度 50%.

2. 辐照条件

辐照源用 12 万居里 ^{60}Co γ -射线源. 剂量由铈剂量计测得. 除注明外, 一般辐照剂量为 2.0×10^7 拉特, 剂量率 1.0×10^7 拉特/小时, 温度 25°C , 空气氛.

3. 接枝反应

织物或纤维经辐照后, 先经反应液二浸二轧, 然后在直径 15 毫米, 长 300 毫米, 盛有反应液的玻璃管内进行反应(与大气相通). 接枝后, 在沸水中洗涤 1 小时除去均聚体, 用蒸馏水洗净烘干称重.

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{G - G_0}{G_0}$$

G : 接枝后织物重; G_0 : 织物原重.

4. 过氧化物的测定分析^[9-10]

取过氧化聚酯纤维 2.000 克, 浸入 135 毫升异丙醇和 15 毫升冰醋酸混合液中, 再加入 10 克碘化钠异丙醇溶液 50 毫升, 85°C 下反应 30 分钟. 整个过程在氮气氛下进行. 反应结束后移入容量瓶中, 用异丙醇稀释至 250 毫升. 用 SP500 型分光光度计在 360nm 处测定光密度. 按 $A = ac$ 计算. a : 消光系数 $25000 \text{ 克分子}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$; c : 过氧化物浓度克分子毫升 $^{-1}$.

5. 联氨浓度测定

吸取反应液 5 毫升, 用碳酸氢钠调节 $\text{pH} \sim 7$, 用 0.05N 碘标准溶液滴定.

结 果 与 讨 论

1. 联氨的分解与接枝率的变化

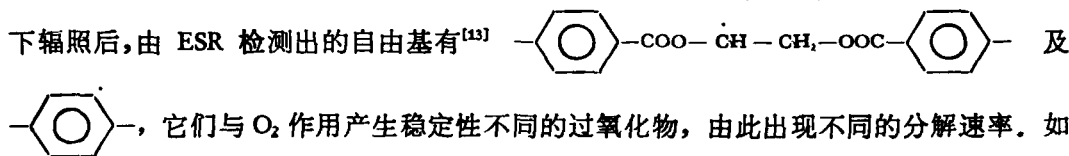
取氨的分解与接枝率的变化关系见图 1, 联氨的分解在最初的一段时间内速率比较快, 半小时内分解约 83%, 以后趋于平稳. 在半小时内接枝率也相当于 2.5 小时的 83%, 在不同量氧气的存在下对接枝反应无任何影响(表 1).

表 1 体系中氧含量与接枝率的关系*

氧含量 $\times 10^4$ (克分子/升)	0	2.07	4.16	6.24	8.32
接枝率(%)	6.4	6.6	6.5	6.5	6.5

* 接枝反应的溶液组成: 丙烯酸水溶液 40% (体积百分比); 联氨浓度 14.9×10^{-4} 克分子/升; 硫酸铜浓度 1.0×10^{-4} 克分子/升; 70°C , 反应 1 小时. 织物经 ^{60}Co γ -射线辐照.

联氨与大分子过氧化物结合成氧化还原体系, 然后分解成自由基而引发接枝^[11,12]. 其分解速率取决于大分子过氧化物的种类. 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维经 γ -射线在真空中辐照后, 由 ESR 检测出的自由基有^[13]



它们与 O_2 作用产生稳定性不同的过氧化物, 由此出现不同的分解速率. 如聚酯织物生成的大分子过氧化物在 65°C 分解情况(见图 2). 可见在最初 2 小时内分解速

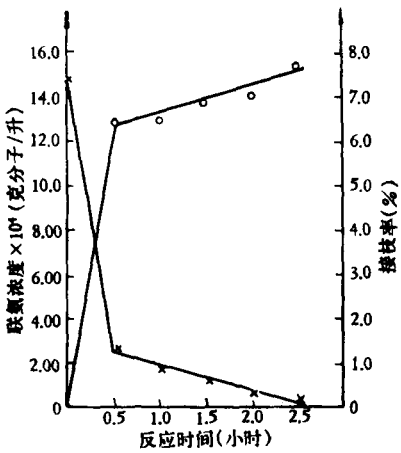


图 1 联氨的分解与接枝率的变化

聚酯织物经 ^{60}Co γ -射线辐照

接枝条件：丙烯酸 40% 水溶液(体积比)

硫酸铜 2.5×10^{-4} 克分子/升, 70°C 反应 1 小时。

—x—联氨分解曲线
—o—接枝率变化曲线

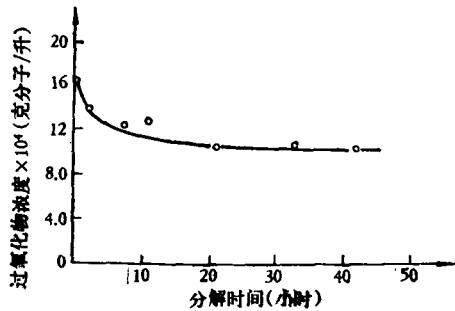


图 2 过氧化聚酯纤维 65°C 分解情况

辐照剂量: 1.0×10^7 拉特

剂量率: 1.0×10^7 拉特/小时

率较快,此后趋于平缓,因此接枝率在初期也较快,在短时间内达到相当高的接枝率。

2. 联氨浓度对接枝率的影响

在我们实验范围内 ($0-5.96 \times 10^{-3}$ 克分子/升),联氨浓度对接枝率有一最理想的范围(图 3)。经 2.0×10^7 拉特 γ -射线辐照的聚酯纤维其过氧化物含量为 23×10^{-4} 克分子/升,当样品重量为 0.5 克,反应容量为 20 毫升,则过氧化物为 11.5×10^{-4} 克分子。当联氨浓度为 5.96×10^{-3} 克分子/升时,整个溶液的联氨有 1.2×10^{-4} 克分子,若联氨与过氧化物以 1:1 进行复合,那么联氨并未过量。因此随联氨浓度增加,自由基浓度增加,反应速率就要加快,接枝率应该增加。但是接枝反应速率还受到接枝链的增长速率的影响。丙烯酸水溶液的聚合速率随 pH 的增加而迅速下降,在碱性区域内才有一个回升趋势^[14]。不同浓度的联氨的丙烯酸水溶液 pH 变化如表 2。因此当联氨浓度增高到一定程度, pH 影响成为主要因素,而使丙烯酸的接枝速率降低。因此根据接枝条件的不同,联氨浓度有一个最适宜的范围。

表 2 联氨浓度与 pH 值的关系

联氨浓度 $\times 10^4$ (克分子/升)	0	7.40	14.9	29.8	59.6	120
pH	2.2	3.3	3.4	3.6	3.9	4

3. 铜离子浓度对接枝率的影响

在我们实验范围内 (铜离子浓度 $0-2.5 \times 10^{-3}$ 克分子/升),接枝率随铜离子浓度增加而增加(图 4)。在联氨与过氧化物的反应中铜离子能加速联氨的分解,与所采用的阴离子无关。Wellman^[15] 在研究 Cu^{++} 催化分解联氨和过氧化氢体系,测得反应速率与铜

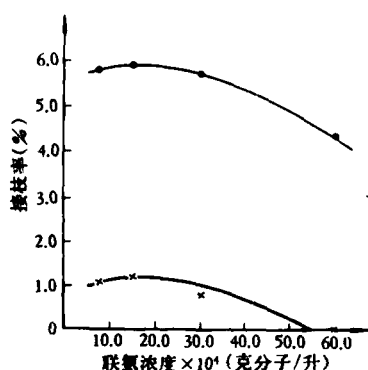


图3 联氨浓度对接枝率的影响
聚酯织物经 ^{60}Co γ -射线预辐照
接枝条件: 丙烯酸水溶液 40% (体积比)
硫酸铜 1×10^{-4} 克分子/升, 70°C , 反应 1 小时。
— $\times$ — 未经辐照的聚酯织物

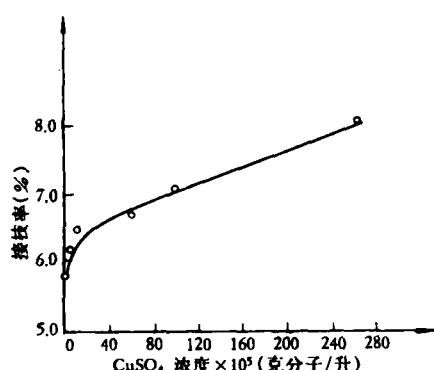


图4 铜离子浓度对接枝率影响
聚酯织物经 ^{60}Co γ -射线辐照
剂量: 2.0×10^7 拉特
剂量率: 1.25×10^6 拉特/小时
接枝条件: 丙烯酸 40% 水溶液 (体积比)
联氨: 14.9×10^{-4} 克分子/升
 50°C 反应 1 小时, 70°C 反应 2 小时

离子浓度的一次方成正比。通过阳离子染料着色表明,随铜离子浓度的增高,接枝的均匀性也可以提高。实验中铜离子与联氨浓度的比例分别是 0、0.03、0.07、0.33、0.67 和 1.68。比例从 0.33 起均匀性开始提高。因为铜离子浓度比较高时,接枝链的自由基容易转移给铜离子而使接枝链的分子量分布变窄。

4. 反应温度和单体浓度对接枝率的影响

从表 3 可见,温度在 80°C 左右接枝率最高。单体浓度提高,接枝率也会提高。

表3 反应温度和单体浓度对聚酯织物接枝率影响*

丙烯酸浓度(%)	接枝率(%)	温度($^\circ\text{C}$)		
		70	80	90
40		5.9	5.3	4.6
50		6.2	6.6	5.5
60		7.1	7.9	5.2

* 经 ^{60}Co γ -射线预辐照;反应液组成: 联氨浓度 14.9×10^{-4} 克分子/升, 硫酸铜浓度 1.0×10^{-4} 克分子/升;反应 1 小时。

致谢: 聚酯纤维结晶度由上海纺织科学研究院理化室测定。裴晋昌同志对本文作了仔细修改, 并表示谢忱。

参 考 文 献

- [1] Juergen, M. H. and Kluas. W., *Ger. (East) Pat.*, 128379 (1976).
- [2] Memetes, T. and Stannett, V., *Polymer*, **20**(4), 465 (1979).
- [3] Sundardi, F., *Polymer*, **20** (12), 1522 (1979).
- [4] Sawtschenko, L. and Jobst, K., *Acta Polymerica*, **31**, 206 (1980).
- [5] Yasurobor, *Polymer*, **20** (4), 406 (1979).

- [6] Rohalewski, A. M. and Stolarezyk, L. M., *Nukleonika*, **15**, 623 (1970).
- [7] Moore, P. W., *Rev. Pure. App. Chem.*, **20**, 139 (1970).
- [8] 裴晋昌、张永娟、孙大宽, 上海市原子核科学技术学会首届年会论文, (1979).
- [9] Carlsson, D. J. and Wiles, D. M., *Macromolecule*, **2**, 597 (1969).
- [10] Bradley, A. and Heageny, T. R., *Anal. Chem.*, **42**, 894 (1970).
- [11] Das, R. K., *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 141 (1967).
- [12] 曹维孝、李静国、冯新德, 科学通报, **16**, 730 (1980).
- [13] Turner, D. T., "The Radiation Chemistry of Macromolecules". Academic Press, Inc., New York, 1973, p. 137.
- [14] Каданов, В. А., Топчиев, Д. А., *Высо. Соед., А* **13**, 1324 (1971).
- [15] Wellman, C. R., Ward, J. R. and Kunk, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **7**, 1683 (1976).

GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ON POLYESTER FIBER BY IONIZING IRRADIATION

Zhang Deren, Zhang Yungjuan, Zhou Baoguan

(Shanghai Textile Research Institute)

Sun Dakuan

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

When poly (ethylene terephthalate) fibers were irradiated by gamma radiation in air, macromolecular peroxides were formed, which could be decomposed into macromolecular radicals by hydrazine cupric ion catalytic system. These radicals thus formed can initiate *in situ* graft copolymerization of acrylic acid in its aqueous solution. The oxygen in the reaction medium has no effect on the graft yield. There is a optimal concentration range of the hydrazine for the graft reaction pertinent to the graft condition. The graft yield increases with cupric ion concentration within the range of $0-2.5 \times 10^{-3}$ mole/l.