

文章编号 : 0253-9950(2005)01-0015-04

用预辐射接枝技术制备复合型离子交换纤维

白立峰, 齐 鲁

天津工业大学 功能纤维研究所, 天津 300160

摘要:以皮芯复合纤维为原料,采用有氧预辐射接枝法制备了弱酸性复合型离子交换纤维。对吸收剂量、反应温度、阻聚剂质量分数以及光敏剂含量等影响因素进行了研究。结果表明,在一定的吸收剂量范围内,接枝率随吸收剂量的增加而提高,最高可达 1 600 % 以上;接枝率随反应温度和阻聚剂质量分数的提高,都呈现先增加后降低的趋势,其中最佳反应温度在 70 °C 左右,最佳阻聚剂质量分数在 0.25 % 左右;在加入一定量光敏剂后,在相同条件下,所需的吸收剂量显著降低,且随光敏剂加入量的增大,效果更加明显。

关键词:离子交换;光敏剂;复合纤维;有氧预辐射;接枝

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A

离子交换纤维是一种纤维状的离子交换剂,同颗粒状的离子交换剂相比具有交换和洗脱速度快、使用形式多样等特点,是一种新型的具有研究价值的离子交换材料^[1,2]。目前,常用的制备方法有辐射接枝法和化学接枝法。同化学接枝法相比,辐射接枝法具有接枝率高、节能、无污染等优点^[3]。但辐射接枝法会使纤维骨架受到破坏,使制品机械性能变差,严重影响其应用范围。有氧预辐射接枝法是辐射接枝法中的一种^[4]。它是将纤维基材置于空气氛围中进行辐照,辐照后的纤维有较为稳定的过氧化物生成,在升温除氧、加入一定量的阻聚剂和无机酸等条件下,引发接枝反应。有氧预辐射接枝法的优点是使用的吸收剂量较低,辐照后产生的过氧化物性能稳定,便于储存。但这种方法中辐射对纤维骨架仍有较大的破坏,影响制品的强度。辐射对不同种类的纤维有着不同的影响,例如聚乙烯纤维和聚丙烯纤维抗辐照能力就有很大的区别,这主要是由于两者结构的差异造成的。因此,利用复合纤维可以较好地改善接枝后纤维的机械性能。本文利用皮芯复合纤维并在皮层中加入光敏剂,采用有氧预辐射接枝共聚法制备机械强度和交换性能较好的弱酸性复合型离子交换纤维,同时研究各种反应条件对产物性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

丙烯酸,分析纯,天津市化学试剂研究所;阻聚剂硫酸亚铁,分析纯,天津市化学试剂三厂;聚丙烯(PP)-聚乙烯(PE)复合纤维,自制;去离子水,电导率为 0.20 μS/cm,天津市第一热电厂。

1.2 实验方法

1.2.1 纤维的辐照 纤维的辐照在天津基础物理研究所进行,将自制的 PP-PE 复合纤维置于⁶⁰Co 辐射源中,剂量率为 150 Gy/h,在空气氛围中进行设定剂量下的辐照。

1.2.2 接枝反应 将一定量的丙烯酸、水、硫酸亚铁和硫酸混合均匀后置于三口瓶中,在氮气保护下加入一定质量的辐照后的纤维,在搅拌下开始升温。反应一定时间后,将得到的产物在去离子水中加热煮沸洗涤后,于 60 °C 下烘干,称量纤维质量。重复此操作直至产物质量不再变化。

1.2.3 接枝率的测定 称取反应前后纤维的质量,按以下公式计算接枝率^[5] :

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

式中, W_0 和 W_g 分别为反应前后纤维的质量。

2 结果和讨论

纤维在空气氛围中经⁶⁰Co 射线辐照后产生

收稿日期:2004-04-14; 修订日期:2004-07-06

作者简介:白立峰(1976-),男,河北邢台人,博士研究生,纺织材料与纺织品设计专业。

大量的过氧化物,加热到一定温度后过氧化物分解产生自由基,从而引发接枝共聚反应。影响接枝共聚反应因素很多,除反应温度、反应时间、单体浓度外,还包括吸收剂量、光敏剂的加入量等。本文着重对吸收剂量、反应温度、阻聚剂以及光敏剂等因素进行分析。

2.1 吸收剂量对接枝率的影响

吸收剂量对离子交换纤维接枝率的影响示于图 1。从图 1 可以看出,接枝率随吸收剂量的增大而增大。说明在有氧预辐射接枝中,纤维经辐照后得到的高分子过氧化物,在热分解作用下产生的自由基数目随吸收剂量的增大而增多。证实了该反应属于自由基聚合反应,具有反应程度随自由基浓度增大而提高的特点。说明复合纤维中聚丙烯组分易受辐射影响,能够在较低吸收剂量下进行有氧预辐射反应。从图 1 可以看到,60 kGy 的吸收剂量时其接枝率高达 1 600 % 以上,而 20 kGy 的吸收剂量时其接枝率为 150 % 左右,它们之间有很大的跨度。因此,若能找到既符合离子交换纤维所需的接枝率,又能接受不太高的吸收剂量,则对今后的生产有很大的帮助。

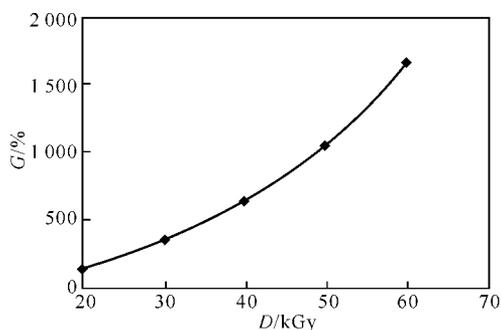


图 1 吸收剂量对接枝率的影响

Fig. 1 Effect of absorption dose on the grafting degree
 $w(\text{FeSO}_4) = 0.25\%$, $t = 70$ min,
 无光敏剂(No photosensitizer)

2.2 反应温度对接枝率的影响

反应温度是影响自由基聚合反应的一个重要因素,在自由基反应中,反应速度一般随温度的提高而提高,转化率(除温度外其他反应条件相同)也应当有相应的提高。在本实验中,存在一个最低温度,即高分子过氧化物的分解温度。研究表明,这一温度至少应在 60 °C 以上,在这一温度以下接枝反应会由于没有自由基的生成而无法进行。同时在接枝反应时也发生了自聚反应,在温

度过高的情况下自聚反应有可能是主要的,从而导致接枝率的下降。接枝率与反应温度的关系示于图 2。从图 2 可以看出,在 60 °C 以下时接枝率为 0,说明高分子过氧化物没有分解,接枝反应未

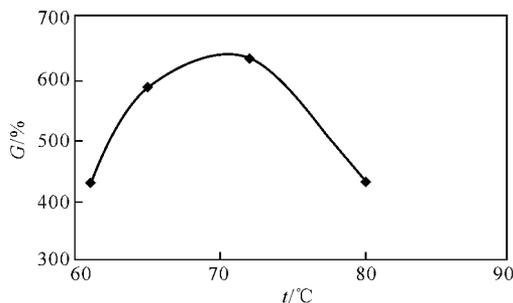


图 2 反应温度对接枝率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature
 on the grafting degree
 $D = 40$ kGy, $w(\text{FeSO}_4) = 0.25\%$,
 无光敏剂(No photosensitizer)

发生;在 60 ~ 72 °C,接枝率随反应温度的提高逐渐增大,并在 72 °C 左右达最大值;温度在 72 °C 以上时,接枝率随反应温度的提高而逐渐下降。这是由于自聚反应加强,消耗了大量的单体,造成接枝率下降。另一方面,在反应温度较高时,由于自聚反应逐渐占优,使体系中均聚物含量增加,产物上粘有大量粘稠的均聚物,增加了去除杂质的难度,也影响了单体向纤维内部的渗透,从另一方面降低了接枝率。同时在实验中观察到,随反应温度的提高,预反应的时间缩短,说明反应温度直接影响过氧化物的分解。通过图 2 可以找到一个合适的温度,使得其接枝率较高,自聚物含量较低,为达到工业化的目的,该温度应在 70 °C 左右。

2.3 阻聚剂质量分数对接枝率的影响

阻聚剂(硫酸亚铁)质量分数对接枝率的影响示于图 3。通常在自由基聚合反应中阻聚剂是反应的不利因素,需要避免或去除,而在本实验中需要加入一定量的阻聚剂,以利于反应的进行。其原因主要在于:该反应不是单一的自由基聚合反应,而是同时存在一对相互竞争的自由基反应,即接枝共聚反应和自聚反应。氢过氧化物在热作用下分解产生的羟基自由基进入溶液引发自聚反应,加入阻聚剂可以有效地阻止该反应的进行。而对于接枝反应,加入适量阻聚剂时,由于盐在水溶液中的敏化作用使得阻聚剂离子与其周围的低聚物形成大分子,使其流动性变差(分子量大),因

而很难渗入到纤维内部,使纤维内部的阻聚剂含量远远低于溶液中阻聚剂的含量,这种差异使接枝速率远远大于自聚速率,接枝反应得以进行^[6]。通过以上的分析可以看出,加入一定含量的阻聚剂对接枝反应是有利的。

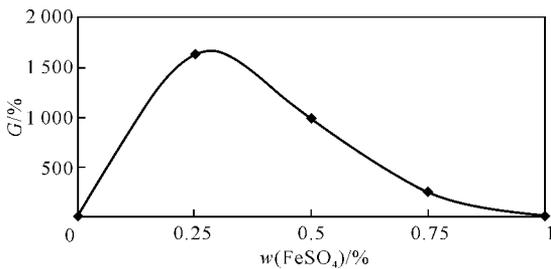


图 3 阻聚剂(硫酸亚铁)对接枝率的影响

Fig. 3 Effect of inhibitor (FeSO₄) on the grafting degree
D = 60 kGy, t = 70 ,
无光敏剂(No photosensitizer)

从图 3 可以看出,当不加入阻聚剂时,接枝率为零,接枝反应几乎无法进行,自聚反应十分严重,有大量的自聚物生成,溶液变得十分粘稠;阻聚剂质量分数在 0.25% 时,接枝率最高,此时阻聚剂有效地阻止了溶液中自聚反应的发生,反应结束后溶液的粘度不大,纤维由于吸水而发生了较大的膨胀,表明接枝效果明显;当进一步提高阻聚剂用量时,预反应的时间明显延长,接枝率逐渐降低。说明阻聚剂过量时,低聚物减少,盐的敏化作用降低,使得部分阻聚剂离子渗透到纤维内部,从而阻止接枝反应的进行。

2.4 光敏剂对吸收剂量及接枝率的影响

光敏剂对接枝率的影响结果列入表 1。由于目前辐照费用很高,且吸收剂量过高对纤维的机械性能破坏严重等原因,有效地降低吸收剂量具有现实意义。光敏剂在辐照过程中,吸收射线后形成的中间体与纤维作用生成活性自由基^[7,8],该自由基与氧气作用生成高分子过氧化物,引发接枝共聚反应。在这一过程中,光敏剂起着催化作用。从表 1 中可以看出,在相同的吸收剂量下,随着光敏剂加入量的增加,纤维的接枝率得到明显提高。由此可见,光敏剂的加入可以有效地提高纤维的接枝率。另一方面要获得相近接枝率,也可以通过加入光敏剂的方法有效地降低吸收剂量,提高纤维的力学性能,减少辐照费用。

表 1 光敏剂对接枝率的影响

Table 1 Effect of photosensitizer on the grafting degree

D/ kGy	m(Photo sensitizer) _{add}	G' %
10	0	0
10	标准量(Standard)	250.8
10	1.5 倍标准量(1.5 times standard)	461
20	0	148
20	标准量(Standard)	419.6
20	1.5 倍标准量(1.5 times standard)	672.4
40	0	630.4

注(Notes): w(FeSO₄) = 0.25%, t = 70

3 结 论

通过有氧预辐射法制备出弱酸性复合型离子交换纤维。在一定吸收剂量下,纤维的接枝率随吸收剂量的提高而增大,最高可达 1600%;自由基聚合反应存在一个最低温度 60,较适宜的反应温度为 70 左右;添加一定量的阻聚剂(FeSO₄)有利于反应的进行,阻聚剂的质量分数在 0.25% 左右时,纤维的接枝率最高。与未加光敏剂的离子交换纤维相比,在皮层中加入标准量的光敏剂后,20 kGy 的吸收剂量下纤维的接枝率由 148% 提高到 419.6%,加入 1.5 倍标准量的光敏剂后接枝率提高了 524.4%。因此一定量光敏剂的加入在一定程度上提高了产物的机械性能和交换能力,同时明显地降低了吸收剂量,减少了辐照费用。今后若对其进行研究和推广,预期会在环境保护、金属冶炼、食品和药物等诸多领域有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 原思国,王毅,程玉风,等. 离子交换纤维的制备与性能研究现状[J]. 河南化工,1997,4:33~35.
- [2] 原思国,兰淑琴,朱景风,等. 离子交换纤维的应用与展望[J]. 河南化工,1997,10:8~9.
- [3] 陈德峻,傅万飞,施露明,等. ⁶⁰Co 预辐射接枝共聚制备 PET 离子交换纤维的研究[J]. 华南理工大学报(自然科学版),1994,22(6):19~24.
- [4] 哈鸿飞,吴季兰. 高分子辐射化学——原理与应用[M]. 北京:北京大学出版社,2002.54~74.
- [5] 张兴华,童速玲,庞俊,等. 聚丙烯纤维水相异相接枝马来酸酐[J]. 塑料工业,2002,30(01):20~44.
- [6] 邓海,杨济活. 高聚物辐射接枝的发展及应用

- [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1993, 16(2): 65 ~ 69. ~ 221.
- [7] 居学成, 马瑞德. 苯甲酮类光引发剂引发活性的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1996, 14(4): 218
- [8] 徐云华, 瞿保钧, 鲁菲, 等. 低密度聚乙烯光引发交联机理[J]. 波谱学杂志, 1996, 13(1): 19 ~ 24.

Preparation of Composite Ion-exchange Fibers by Pre-irradiation Graft Technique

BAI Li-feng, QI Lu

The Functional Fiber Department of Tian Jin Polytechnic University, Tian Jin 300160, China

Abstract: Starting with core-sheath composite fibers into which some photosensitizer has been mixed, weak acidic composite ion-exchange fibers are produced by pre-irradiation grafting in the presence of oxygen. The influence of absorption dose, reaction temperature, inhibitor and photosensitizer on the grafting degree is investigated. The results show that the grafting degree increases with the increase in the absorption dose, and up to 1 600 % is attainable. In the plots of grafting degree against temperature and against inhibitor concentration, a maximum is observed. An optimal temperature of 70 and a best concentration of the inhibitor of 0.25 % (mass fraction) are deduced. The addition of some photosensitizer significantly depresses the necessary absorption dose. The more the photosensitizer is added, the more remarkable the sensitization effect will be.

Key words: ion exchange; photosensitizer; composite fiber; oxygen pre-irradiation; grafting

新书介绍

膜分离工程设计与典型实例

于丁一, 宋澄章, 李航宇编著, 2005年2月出版

本书共8章, 主要包括: 膜分离简介, 膜分离工程设计中常用的公式及使用方法, 膜生物反应器, 水的性质与处理方法, 水处理常用的化学药品, 海水、苦咸水淡化, 锅炉给水、补给水等内容。本书附录中收录了一些有关水处理的国家和地方标准以及常用的水处理专用名词英文缩写。

摘自《科技新书目》第 697 期