

⑧  
317-321

# 丙烯酸接枝聚丙烯纤维的结构与性能\*

## Structure and Properties of Polypropylene Fibers Grafted with Acrylic Acid

肖为维 姚家华 黄学均

(成都科技大学高分子研究所, 成都, 610065)

Xiao Weiwei Yao Jiahua Huang Xuejun

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science &amp; Technology, Chengdu, 610065, China)

**摘要** 本文研究了用化学引发剂引发丙烯酸接枝聚丙烯纤维的某些影响因素。红外光谱分析表明, 丙烯酸接枝在聚丙烯大分子链的叔碳原子上。X-射线衍射和 DSC 分析指出, 纤维接枝后结晶度有所增加, 接枝前纤维存在的  $\beta$ -变体转化成了  $\alpha$ -变体。接枝纤维的吸湿性、离子交换容量和染色性随接枝率增加而增大, 接枝纤维的力学性能有所下降。

**关键词** 聚丙烯纤维 接枝共聚 丙烯酸 结构与性能 吸湿性 染色性 离子交换容量

**ABSTRACT** Various factors affecting the graft copolymerization of acrylic acid onto Polypropylene fibers initiated by benzoyl peroxide (BPO) were studied. IR analysis shows that graft copolymerization took place on the tertiary carbon atom of PP molecular chain. X-ray diffraction and DSC measurements indicate that the crystallinity of the grafted fibers was increased and  $\beta$ -crystallite was transferred into  $\alpha$ -variant. With increasing per cent grafting, the moisture absorption, dyeability and ion exchange capacity were enhanced. The mechanical properties of the grafted fibers declined to some extent.

**KEY WORDS** Polypropylene fiber, graft copolymerization, structure and properties, moisture absorption, ion exchanging capacity

## 1 引言

通用高分子材料的高性能化、功能化是目前引起人们极大兴趣的研究领域之一。非极性的聚丙烯纤维与含有极性官能团的不饱和单体进行接枝共聚是这类纤维的一种重要化学改性方法。可用高能辐射和紫外光引发接枝共聚<sup>[1,2]</sup>。本文研究了化学引发丙烯酸对聚丙烯纤维接枝共聚反应的影响因素, 以及接枝纤维的结构与性能。

## 2 实验部分

### 2.1 原材料

聚丙烯纤维用无离子水煮沸 4h, 脱去油剂, 干燥后备用。化学纯丙烯酸在使用前经减压蒸馏除去阻聚剂。分析纯过氧化苯甲酰 (BPO) 用丙酮重结晶纯化。氯苯、非离子型表面活性剂吐温-80 为化学纯试剂。十氢萘和甲苯为分析纯试剂。

### 2.2 接枝方法

先将 BPO、氯苯(甲苯、十氢萘)、非离子

\* 中国石化总公司资助项目  
初稿收到日期: 1993-11-19  
终稿收到日期: 1994-02-25

型表面活性剂吐温-80以1:8:2(W:V:V)的比例与无离子水配成1000ml乳液。

在装有温度计、回流冷凝器和通有氮气的三颈瓶中,加入精确称量的1g脱油烘干聚丙烯纤维,通氮15min,将预定量的丙烯酸单体与上述乳液配成50ml反应液,混合均匀后,加入三颈瓶中,继续通氮15min,然后在氮气流下,加热到95℃,在此温度下反应一定时间后,取出纤维,放入无离子水中煮沸,脱去均聚物,直到纤维恒重为止。

脱去均聚物的接枝纤维,经离心脱水、风干后,再在105℃的烘箱中干燥至恒重,精确称量,按下式计算接枝率:

$$\text{接枝率(\%)} = \frac{\text{接枝纤维干重} - \text{脱油纤维干重}}{\text{脱油纤维干重}} \times 100\%$$

### 2.3 红外光谱分析

溴化钾压片法,用 Nicolet 傅立叶变换红外光谱仪记录试样的红外光谱。

### 2.4 WAXD 测定

用 Rigaku D/max-rA 型12kW 转靶 X-射线衍射仪记录纤维粉末的 WAXD 图谱。条件为 CuK $\alpha$ , 40kV、100mA、Ni 滤波。

### 2.5 DSC 分析

用 Perkin-Elmer DSC-7 系列热分析仪, 5mg 试样,升温速度20℃/min,在氮气气氛下进行试样的 DSC 测定。

### 2.6 吸湿性测定

将精确称量的接枝纤维置于盛有35.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的保干器的气氛中,于室温下放置48h,测定其吸湿率:

$$\text{吸湿率(\%)} = \frac{\text{吸湿后纤维重} - \text{接枝纤维重}}{\text{接枝纤维重}} \times 100\%$$

### 2.7 染色性

用721型分光光度计测定。

### 2.8 物理机械性能

用 YG-001 型电子强力仪测定。

### 2.9 离子交换容量

取一定重量的接枝干纤维,置入碘量瓶中,加入50ml 标准 NaOH 溶液,振荡数次,静置24h,取10ml 浸渍液,在酚酞指示剂存在下,用标准 HCl 溶液滴定至终点,按下式计算试样的离子交换容量:

$$\text{交换容量(meq/g)} = 50 \left[ N_{\text{NaOH}} - \left( \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}}{10} \right) \right] / W$$

式中, V<sub>HCl</sub> 为滴定10ml 浸渍液所用的标准 HCl 毫升数; N<sub>HCl</sub> 为标准 HCl 溶液的当量浓度; N<sub>NaOH</sub> 为标准 NaOH 溶液的当量浓度; W 为接枝纤维的重量(g)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 影响接枝率的因素

#### 3.1.1 反应时间对接枝率的影响

如图1所示,在95℃的反应温度下,BPO 容易向 PP 纤维的表面和非晶区扩散,并迅速分解,产生自由基,引发接枝聚合反应。从开始反应到1h内,接枝率迅速增加,但由于同时发生的均聚反应,体系粘度上升,丙烯酸单体浓度下降,随着时间的延长,BPO 逐渐分解,消耗完毕,反应2.5h后,接枝反应趋向平衡。

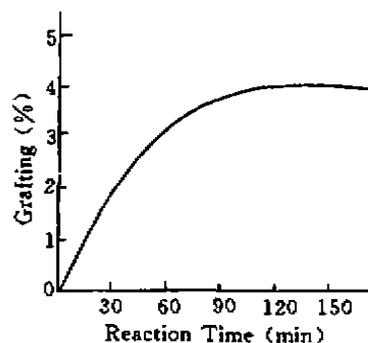


图1 接枝率与反应时间的关系  
单体浓度:2%(V/V)

Fig 1 Percent grafting versus reaction time monomer concentration, 2% (V/V)

### 3.1.2 单体浓度对接枝率的影响

图2表明,随着丙烯酸单体浓度增加,接枝率迅速增加,同时均聚物生成量也逐渐增多。当丙烯酸浓度增至4%~5%以后,反应体系粘度明显增大,使单体向PP纤维表面的扩散困难。因此,当单体浓度进一步增加时,接枝率增加缓慢。

### 3.1.3 引发剂浓度对接枝率的影响

从表1可知,单体浓度较低时,引发剂浓度高,接枝率较大。单体浓度较高时,引发剂浓度对接枝率的影响不明显。

### 3.1.4 溶胀剂种类对接枝率的影响

表2的数据表明,单体浓度较低时,用十氢萘为溶剂,接枝率较高。单体浓度较高时,用氯苯为溶剂,接枝率较高。

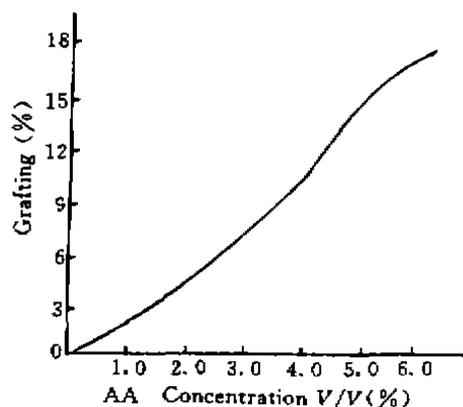


图2 接枝率与丙烯酸单体浓度的关系

反应时间:2.5h

Fig 2 Percent grafting versus AA monomer concentration reaction time, 2.5h

表1 引发剂 BPO 浓度对接枝率的影响

Table 1 Effect of Initiator BPO Concentration on percent Grafting

单体浓度(V/V)(%)		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	
接枝率 (%)	引发剂浓度* (W/V)(%)	0.05	1.6	2.4	3.6	8.9	13.4
		0.1	1.9	3.9	6.1	9.1	14.5

\*注:两种引发剂浓度分别是以0.5g和1.0gBPO与8ml氯苯、2ml吐温-80和无离子水配成1000ml乳液进行计算的。

表2 溶剂对接枝率的影响

Table 2 Effect of Solvents on Percent Grafting

单体浓度(V/V)(%)		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
接枝率 (%)	氯苯*	1.9	3.9	6.1	9.1	14.5
	十氢萘*	7.0	7.75	8.1	8.5	10.6
	甲苯*	1.1	2.1	3.0	6.8	7.0

\*注:8ml不同溶剂分别与1.0gBPO、2ml吐温-80和无离子水配成1000ml乳液。

## 3.2 接枝纤维的结构

### 3.2.1 接枝纤维的红外光谱

图3b所示的接枝纤维的IR谱图上于 $1720\text{cm}^{-1}$ 附近出现明显的羰基( $\text{C}=\text{O}$ )伸缩振动吸收峰,表明AA单体与PP纤维发生了接枝共聚反应。同时发现在 $1320\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动<sup>[3]</sup>吸收峰明显减弱,表明AA接枝在PP纤维大分子的叔碳原子上。

### 3.2.2 接枝纤维的X-射线衍射分析

由图4可以看出,和未接枝PP纤维比较,接枝PP纤维的WAXD谱图上各衍射峰强度均有所增加,表明接枝后纤维的结晶度增加。没有出现新的衍射峰,说明聚丙烯酸枝链未形成结晶。

### 3.2.3 DSC分析

图5显示,纤维接枝后在DSC谱图上 $150\text{C}$ 附近的 $\beta$ -结晶变体<sup>[4]</sup>的吸热肩峰消失,全部转化成了 $\alpha$ -变体。根据DSC分析测定的熔融热焓 $\Delta H_m$ 计算的接枝纤维中PP的结晶

度和未接枝纤维比较,增加了5%,与上述 X-射线的分析结果一致,可能是在接枝反应过程

中的热和溶剂的诱导作用,使 PP 纤维中不稳定的  $\beta$ -变体向  $\alpha$ -变体转化,增加了结晶的完整性。

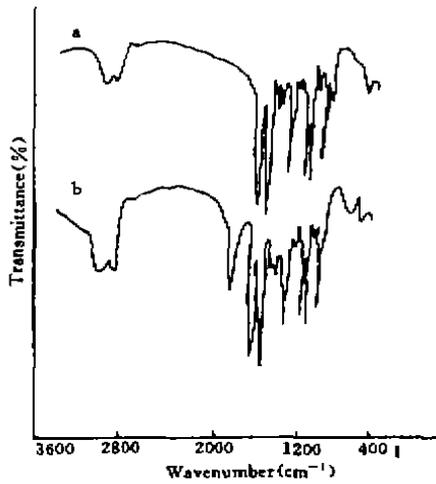


图3 聚丙烯纤维的红外光谱

a. 未接枝 b. 接枝9.1%丙烯酸

Fig 3 IR spectra of PP fibers

a. ungrafted fiber

b. Fiber with 9.1% grafting of AA

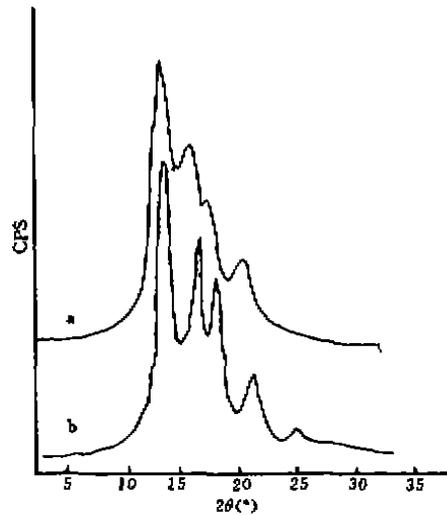


图4 聚丙烯纤维的 WAXD 谱图

a. 未接枝

b. 接枝9.1%丙烯酸

Fig 4 WAXD spectra of PP fibers

a-ungrafted fiber

b-Fiber with 9.1% grafting of AA

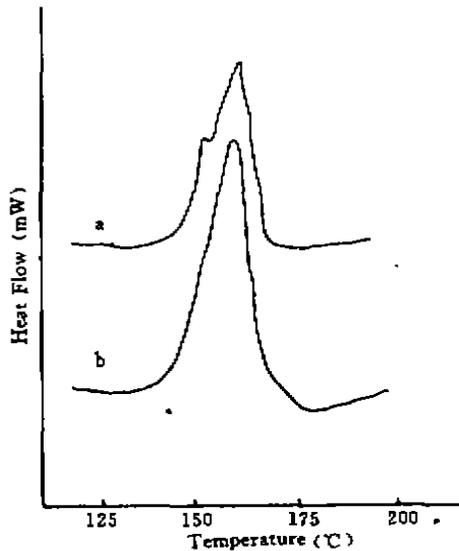


图5 聚丙烯纤维的 DSC 曲线

Fig 5 DSC curves of PP fibers:

a-ungrafted fiber

b-Fiber with 9.1% grafting of AA

### 3.3 接枝纤维的性能

#### 3.3.1 吸湿率

随着 AA 接枝率增加,接枝纤维的吸湿率增大,如表3所示。经 NaOH 溶液中和后的钠盐型接枝纤维的吸湿性大幅度增加。

表3 丙烯酸接枝聚丙烯纤维的吸湿率

Table 3 Water Absorption of AA-Grafted PP Fibers

接枝率(%)	5.4	6.8	8.5	14.5	16.6
吸湿率 酸型		0.71	1.29	1.80	2.50
(%) 钠盐型	0.52	1.31	2.85	3.43	4.12

#### 3.3.2 染色性

非极性和高度疏水性的 PP 纤维的染色性极差。接枝 AA 的 PP 纤维可用阳离子染料染成十分鲜艳的色泽,所得的定量结果如图6

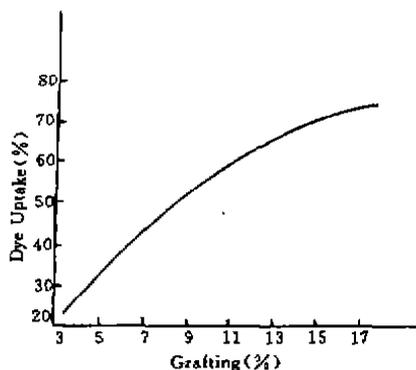


图6 丙烯酸接枝聚丙烯纤维的上染率与接枝率的关系  
(染色条件:同表4)

Fig 6 Dye uptake versus AA grafting % of PP fibers  
Dyeing conditions; same as in Table 4

表4 接枝9.1%丙烯酸的聚丙烯纤维对阳离子染料的上染量(mg/g)

Table 4 Cation dye Uptake (mg/g) of PP Fiber with 9.1% Grafted AA.

阳离子染料	黄8GL	黄7GR	艳红 X-5GN	艳兰 RL	金黄 X-GN	翠兰 X-GB
上染量(mg/g)	12.15	13.21	9.38	11.84	9.67	15.10

染色条件:染色浓度:2.0%(0. w. f.);浴比:1:100;染浴 pH 值:4.5±0.1;常压沸染1小时

表5 丙烯酸接枝聚丙烯纤维的离子交换容量

Table 5 Ion Exchange Capacity of AA-Grafted PP Fibers

接枝率(%)	5.4	6.8	8.5	14.5	16.6
离子交换容量(mq/g)	0.47	0.62	0.89	1.36	1.58

表6 丙烯酸接枝聚丙烯纤维的力学性能

Table 6 Mechanical Properties of AA-Grafted PP Fibers

接枝率(%)	0	1.9	3.9	6.1	9.5	16.6
断裂强度 (CN/dfex)	1.59	1.57	1.55	1.47	1.45	1.13
断裂伸长 (%)	86	89	92	98	101	103

### 参考文献

- 1 Mukherjee A K, Gupta B D. Journal of Applied Polymer Science, 1985,30:2643
- 2 肖为维,合成纤维改性原理和方法,成都:成都科技大学出版社,1992,75
- 3 Haslam J, Willis H A, Squirrel D C M. Identification and Analysis of Plastics, 2nd Ed London,1972,111

(功能材料)1994,25(4)

和表4所示。

### 3.3.3 离子交换容量

接枝纤维的离子交换容量随着接枝率增加而增大。如表5所示。因此,AA接枝的PP纤维可望作为一种有效的离子交换材料。

### 3.3.4 力学性能

由表6可以看出,随着接枝率增加,纤维的力学性能下降,这是由于在接枝反应过程中对PP有一定亲和性的溶剂的溶胀作用,使纤维的取向度降低和纤度增大的结果。

4 向阳等译.聚丙烯树脂.北京:科学出版社,1972,31



肖为维 1935年10月生于四川省重庆市,副教授,1960年毕业于成都工学院(成都科技大学前身)。长期从事化学纤维结构、性能、物理和化学改性研究。近年来主要进行超声力化学方法合成嵌段共聚物胶束体系的可纺性及纤维结构与性能、聚丙烯及其共混体系的辐射交联高性能化和工程化与功能纤维的研究。在国内首先开展聚苯硫醚(PPS)纤维的系统研究,同时首次观察到PPS纤维形成的典型液晶态织构和高聚物液晶态的新纹影结构。在国内外重要刊物上发表论文50余篇,出版《合成纤维改性原理和方法》等专著两部。获得省市级科技进步奖和优秀著作奖。