

聚丙烯纤维接枝苯乙烯的研究

孙伟娜 曾庆轩 李明愉

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用化学接枝法以苯乙烯(St)为接枝单体、过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,1,2-二乙烯苯(DVB)为交联剂、甲醇和正辛醇为溶剂,对聚丙烯(PP)纤维进行接枝改性。研究了原料配比和反应条件对其接枝的影响。结果表明,PP纤维上接枝St,适宜的原料配比和操作条件为:St质量与PP体积比(St/PP)为4,BPO质量与St体积比(BPO/St)为0.025,DVB与St体积比(DVB/St)为0.025,溶剂与St体积比为5,浸渍24~30 h,在85℃恒温水浴中反应6~8 h。在较佳条件下可得到导入率为110%~160%的接枝纤维。

关键词: 聚丙烯纤维 化学接枝 苯乙烯 导入率

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0041(2005)03-0016-03

聚丙烯(PP)纤维是一种非极性、疏水性的合成纤维,通过表面改性可以使其具有特殊的性能,从而提高其应用价值。而通过辐照引发接枝已有不少研究成果^[1-3]。同辐照引发接枝相比,化学接枝方法设备简单、成本低,但大多数的研究改性的目的是提高PP的相容性、染色性或粘接性等^[4,5]。杜慷慨等^[6]采用固相接枝法在PP纤维上接枝苯乙烯(St),得到接枝率11.46%的产物,磺化后得到交换容量为0.95 mmol/g的阳离子交换纤维。周绍箕^[7]采用化学方法在PP纤维上接枝St,功能化后制得的强碱性阴离子交换纤维交换容量大于3 mmol/g。笔者通过实验分别考察了单体浓度、引发剂和交联剂浓度、溶剂、溶胀、浸渍、反应温度和时间等因素对导入率的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

PP纤维:1.89 dtex,辽阳石化公司生产;过氧化苯甲酰(BPO):AR,北京益利精细化学品有限公司产品;1,2-二乙烯苯(DVB):CP,中国医药(集团)上海化学试剂公司产品;St:AR,北京化学试剂公司产品(使用前用NaOH洗去阻聚剂);甲醇、乙醇、丙酮:工业级,北京化学试剂公司产品。SKF-12A超声波清洗机,上海科导超声波仪器有限公司;ES-120电子天平,长沙湘平科技发展有限公司。

1.2 实验方法

以St为接枝单体,BPO为引发剂,DVB为交联剂,甲醇和正辛醇为溶剂。将BPO,DVB,St,甲

醇和正辛醇按一定的比例配成接枝液,PP纤维经溶胀后按一定的浴比加入接枝液中,通氮气10 min,密封,在低温下(约4~5℃)浸渍一段时间。浸渍完毕,再通氮气10 min,在85℃恒温下进行接枝反应。反应完毕,放置待冷却,用乙醇及丙酮洗去均聚物,真空干燥后得到PP-g-St纤维称重,计算导入率。

由于在接枝过程中,发生了St的自聚反应,生成的均聚物与纤维以及接枝物混合在一起,不易洗去。因此,纤维的增重不一定是有效的接枝率,应用导入率来表示。由于实验过程中,一定的导入率总是对应着一定的接枝率,如所有产品都进行抽提,消耗大量的丙酮,水和电,造成资源的浪费,因此采用了导入率来衡量接枝的结果。

2 结果与讨论

2.1 BPO对导入率的影响

BPO在接枝反应中起着引发聚烯烃自由基及St自由基的作用。由图1看出,导入率随着BPO比例的增加而不断增加。由于BPO质量与St体积比(BPO/St)的增加,在同样的时间内分解产生的自由基增多,加速了PP纤维和St分解为自由基的速度,从而加速了接枝反应的发生,但在接枝反应发生的同时,St单体也不断的发生自

收稿日期:2004-10-12;修改稿收到日期:2005-03-22。

作者简介:孙伟娜(1979—),女,硕士研究生。主要从事离子交换材料的合成及应用等方面的研究。

基金项目:国家863高科技研究发展计划课题项目(2002AA245091)。

聚,因此 BPO 用量存在最大值。实验表明,当 BPO/St 超过 0.025 以后,反应产物中硬块较多,形态很不均匀,这是 St 自聚的结果。因此取 BPO/St 为 0.025 为宜。

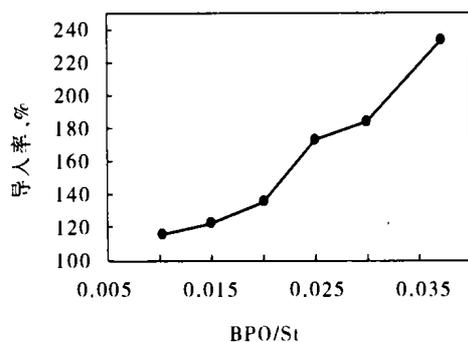


图1 BPO/St 对导入率的影响

Fig.1 Effect of BPO/St ratio on grafting yield

2.2 DVB 用量对导入率的影响

由图 2 可以看出,当 DVB 与 St 体积比 (DVB/St) 为 0.025 ~ 0.03 时,导入率出现一段平缓的曲线,导入率趋于稳定,当超过 0.03 之后,导入率虽然增加,但产品形态出现大量的凝胶状的结块,DVB 再增加,交联越来越严重,表明交联的速度已经完全占据优势地位,反而使接枝反应不能有效进行,因此实验中取 DVB/St 为 0.025。

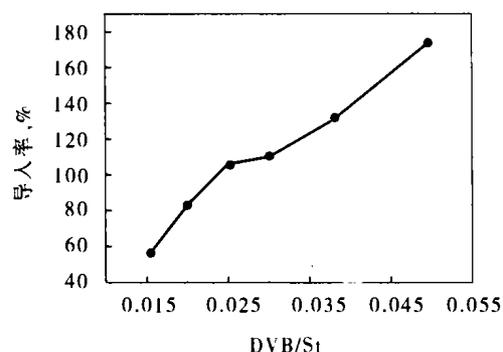


图2 DVB/St 对导入率的影响

Fig.2 Effect of DVB/St ratio on grafting yield

2.3 醇的种类对导入率的影响

实验选择极性较强的甲醇作为溶剂,因为甲醇不但具有良好的溶胀性,且具有较低的链转移常数,是电子的给予体,能快速终止聚苯乙烯链的增长,减少均聚物的生成^[8]。但是甲醇沸点很低(约 65 °C),而反应温度要求在 85 °C 以上,为了提高溶剂的沸点,在甲醇中加入一定量的沸点比较高的醇类,由表 1 可以看出,加入正辛醇使纤维的导入率最高,这与辛醇的相对分子质量最大,沸点最高有关系。

表 1 醇的种类对导入率的影响

Tab.1 Effect of alcohol sorts on grafting yield

溶剂	乙醇	正丙醇	正丁醇	正戊醇	正己醇	正辛醇
原 PP 质量/g	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
接枝 PP 质量/g	3.98	4.19	4.23	4.35	4.21	4.45
导入率, %	99	110	112	118	111	123

2.4 溶剂的体积对导入率的影响

接枝反应在溶液中进行,可在一定程度上避免 St 自聚成硬块,有利于反应过程中温度保持稳定。由图 3 可知,溶剂与 St 体积比(溶剂/St)为 5 左右时导入率达到最大值。这是因为溶剂过少时,纤维不能浸渍完全,St 没有均匀分散在纤维的表面和缝隙中,使得接枝点不均匀;而溶剂过多时,单位体积内的 St 浓度降低,导入率自然下降。

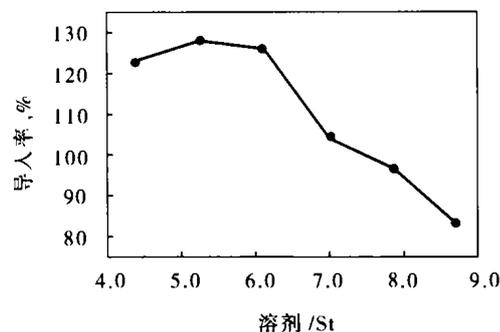


图3 溶剂/St 对导入率的影响

Fig.3 Effect of solvent/St ratio on grafting yield

2.5 浸渍时间对导入率的影响

由图 4 看出,随着浸渍时间的增长,导入率有不同程度的增加,当浸渍时间超过 24 h,导入率的增加变化不大,当超过 34 h,导入率反而下降。出现这种情况的原因是 St 在低温下仍发生着缓慢的自聚反应,当浸渍时间过长,St 发生自聚的程度加大,反应产物中有较多硬块。因此浸渍时间以 24 ~ 30 h 为宜。本实验选择浸渍时间为 24 h。

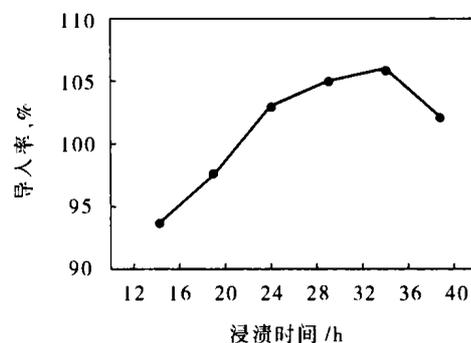


图4 浸渍时间对导入率的影响

Fig.4 Effect of immersion time on grafting yield

2.6 反应时间对导入率的影响

从图5可以看出,反应时间对导入率有很大的影响,在反应的前4 h内,反应较缓慢,随后导入率迅速增加,6 h后导入率的增加趋于平缓,说明接枝链不再趋于增长,接枝活性点已逐渐失去,BPO逐渐消耗完毕。由于同时发生着均聚反应,当反应时间继续延长时,产物均聚严重,接枝物结成较多硬块,因此反应时间应控制在6~8 h。本实验选取反应时间为6 h。

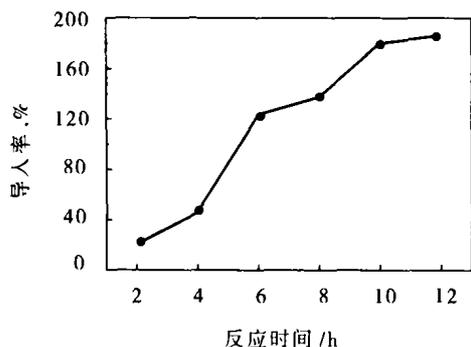


图5 反应时间对导入率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on grafting yield

2.7 反应温度对导入率的影响

BPO的分解温度约为65~75℃,温度升高,BPO分解速度加快,因此随着反应温度的升高,理论上是对接枝反应有利的。但随着温度的升高,不但产物不好控制,而且反应剧烈,不安全的因素增加,而且消耗的能量也大。因此,反应温度应该控制在一定的范围内。由图6看出,反应温度达到85℃时,导入率达到最大值,温度继续升高,导入率反而下降,不宜采用。因此较佳反应温度为85℃。

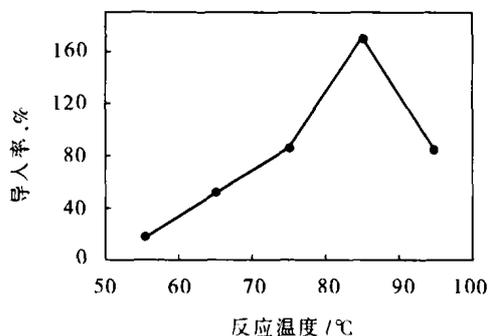


图6 反应温度对导入率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on grafting yield

2.8 PP纤维及PP-g-St纤维的红外光谱分析

由图7可知,3 000 cm⁻¹以上没有碳氢的伸缩振动峰,说明PP纤维内不存在不饱和碳,在

2 845 cm⁻¹和2 922 cm⁻¹处的尖峰为碳氢的伸缩振动峰,在1 377 cm⁻¹和1 451 cm⁻¹处为-CH₃的弯曲振动峰。而在PP-g-St纤维的谱图上,在1 601 cm⁻¹及1 492 cm⁻¹出现了苯环的骨架振动峰,在2 000~1 667 cm⁻¹之间出现一系列强度较小的谱带,这是苯环的碳氢面外弯曲振动的倍频和合频,指纹区内在698 cm⁻¹处出现了苯环C-H的弯曲振动,以上都表明试样中存在苯环,可知纤维上接枝了St基团。

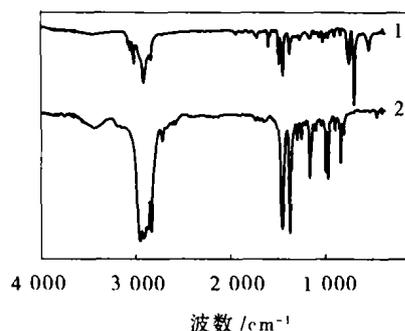


图7 PP纤维和PP-g-St纤维的红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of PP fiber and PP-g-St fiber

1. PP-g-St纤维; 2. PP纤维

3 结论

采用化学接枝法在PP纤维上接枝St,比较适宜的原料配比和操作条件为:以甲醇和正辛醇为溶剂,St/PP为4,BPO/St为0.025,DVB/St为0.025,溶剂/St为5,浸渍24~30 h,在85℃恒温水浴中反应6~8 h。在较佳条件下可以得到导入率为110%~160%的接枝纤维。红外光谱分析表明PP纤维上接枝了St基团。

参 考 文 献

- 谭绍早,沈家瑞,李光吉等. 聚丙烯纤维与4-乙烯基吡啶辐射接枝研究[J]. 合成纤维,1998,27(6):19~21
- 于志强,顾辉,张志谦等. 紫外光辐照聚丙烯粉固相接枝及其表征[J]. 材料科学与工艺,2000,8(1):16~20
- 周从章. 聚丙烯基强碱性离子交换纤维制备及应用研究[D]: [学位论文]. 北京:北京理工大学,2003
- 余坚,何嘉松. 聚丙烯的化学接枝改性[J]. 高分子通报,2000,13(3):66~72,89
- 肖为维,姚家华,黄学均. 丙烯酸接枝聚丙烯纤维的结构与性能[J]. 功能材料,1994,25(4):317~321
- 杜慷慨,庄建平,郑文奇. 聚丙烯离子交换纤维研究[J]. 塑料工业,2003,31(4):35~40
- 周绍箕,吴政,崔成民等. 离子交换纤维的制造方法及其应用[P]. CN,CN 1210763A,1999
- 卢婷利,梁国正,杨洁颖等. 聚四氟乙烯膜辐射接枝反应条件的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2003,21(4):251~255

(下转第21页)

15%时,经实验发现有23%的PET纤维被拉断,到伸长20%时,普通PET仅33.3%不被拉断,表明PET的抗疲劳性远不及PTT纤维。因此,在变形较大的情况下,经多次反复拉伸,PTT纤维的弹性优越性更能得到体现。原因是PTT螺旋状排列的大分子链,在外力作用下伸长,当外力去除后又恢复原状,赋予了PTT良好的弹性回复性。

表2 热处理前后PTT纤维的反复拉伸弹性

Tab.2 Repeated tensile elasticity of PTT fiber before and after heat treatment

试样	伸长, %	塑性变形/mm		弹性回复率, %	
		处理前	处理后	处理前	处理后
PTT	10	0.36	64.00	0.43	57.00
	15	0.78	48.00	0.90	40.00
	20	1.23	38.50	1.34	30.00
PET	10	0.78	22.00	0.78	22.00
	15	1.30	13.30	1.32	12.00
	20	1.83	8.50	1.90	5.00

热处理对PTT, PET的弹性影响情况也不同,低变形时,PTT的弹性损失要大于PET纤维,一般所谓的纤维弹性是指其在小变形时的弹性回复

情况,由此可以得出,经热处理PTT纤维的反复拉伸弹性损失较大。

3 结论

a. PTT纤维的断裂伸长率远大于普通PET纤维,而初始模量则比PET小得多,说明PTT具有良好的延伸性和柔软性;经热处理,PTT纤维的强伸性能显著降低,而PET变化则不明显。

b. 热处理对PTT纤维在小变形应力松弛和小应力下蠕变的影响显著。

c. PTT纤维比PET纤维具有优良的回弹性,且PTT纤维经热处理后弹性损失较大,尤其是在小应力和小变形下的弹性显著减弱,说明热作用对PTT的弹性性能具有较大的影响。

参 考 文 献

- 1 王加成,秦志忠,秦传香. PTT纤维的结构与性能[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(2): 15~17
- 2 杨空武. 21世纪新型聚酯材料PTT的性能与应用[J]. 当代石油化工, 2001, 9(8): 26~29

Effect of heat treatment on mechanical properties of PTT staple fiber

Liu Ying, Ren Yonghua, Yu Jianyong

(Textile Institute of Donghua University, Shanghai 200051)

Abstract: The mechanical properties of PTT staple fiber were studied before and after heat treatment and were compared with those of PET fiber. The results showed that PTT staple fiber had splendid elasticity and showed higher elongation at break and elastic resiliency as compared with PET fiber. After heat treatment at 100°C, the strength and elongation of PTT fiber were decreased and the elasticity was decreased considerably at 1.0 cN stress and 10% elongation, which indicated that the heat treatment had a profound effect on the elasticity of PTT fiber.

Key words: polytrimethylene terephthalate fiber; polyethylene terephthalate fiber; heat treatment; mechanical properties; resiliency

(上接第18页)

Study on grafting of styrene onto polypropylene fiber surface

Sun Weina, Zeng Qingxuan, Li Mingyu

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

Abstract: Styrene as a grafting monomer was chemically-grafted onto polypropylene fiber surface by using benzoyl peroxide (BPO) as an initiator, 1,2-divinylbenzene (DVB) as a cross linking agent and methanol and caprylic alcohol as solvents. The effects of the charge ratio of grafting solution and reaction conditions on the grafting yield were studied. The grafted fiber with grafting yield in the range of 110%~160% can be produced under the appropriate conditions as followed: St/PP ratio of 4 (V/m), BPO/St ratio of 0.025 (m/V), DVB/St ratio of 0.025 (V/V), solvent/St ratio of 5 (V/V), immersion time 24~30 h, reaction time 6~8 h in a thermostatic bath at 85°C.

Key words: polypropylene fiber; chemical grafting; styrene; grafting yield