

研究简报

聚丙烯纤维接枝丙烯酸反应条件优化

冯长根, 胡秀峰, 曾庆轩, 周绍箕
(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

关键词: 聚丙烯纤维; 丙烯酸; 弱酸性阳离子交换纤维; 接枝共聚反应

中图分类号: O 631.13.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2005) 03-0555-05

Optimum conditions of grafting copolymerization of polypropylene fiber with acrylic acid

FENG Changgen, HU Xiufeng, ZENG Qingxuan, ZHOU Shaoji

(School of Mechano-Electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The optimum conditions of grafting copolymerization reaction of acrylic acid (AA) onto polypropylene (PP) fiber was studied by using benzoyl peroxide (BPO) as initiator. The primary and secondary sequences of the grafting copolymerization reaction conditions was analysed. The results showed that grafting copolymerization reaction was greatly influenced by the temperature, reaction time, concentration of BPO and that of AA in the primary and secondary role as the above sequence. The optimum reaction conditions of gaining higher exchange capacity for the weak acidic cation-exchange fiber are as follows: the grafting temperature 80 °C, the reaction time 7 h, the concentration of BPO 2% and AA 80%.

Key words: polypropylene fiber; acrylic acid; weak acidic cation-exchange fiber; grafting copolymerization reaction

引 言

弱酸性阳离子交换纤维的研究可以追溯到 20 世纪 40 年代, Guthrie 用脲-磷酸对棉纤维进行磷酸化, 制得阳离子交换纤维棉^[1]. 它可应用于气体净化、工业废水处理、水的软化、生物化工、稀土元素分离等多个方面^[2~5]. 聚丙烯纤维因其原料丰富、价格低廉, 具有耐酸、耐碱等性能而被用来作为制备弱酸性阳离子交换纤维的基体, 但需要通过改性以克服其亲水性、黏接性、染色性、抗静电性等方面存在的缺点. 接枝共聚反应是聚丙烯纤维改

性最有效的手段之一, 方法有辐射接枝和化学接枝^[6]等. 辐射接枝具有接枝率高、节能等优点, 但由于对辐射设备要求高, 目前尚不能工业化生产^[7]. 化学接枝既可以保留聚丙烯的原有性能, 又可以改善其亲水性、染色性、黏接性及与其他聚合物的相容性, 而且具有反应温度较低、操作压力低(常压)、溶剂可重复利用、后处理简单、高效节能、设备及生产工艺操作简便等优点^[8~12]. 近年, 肖为维等^[11]和刘晓洪等^[13]通过化学引发聚丙烯纤维接枝丙烯酸获得成功, 并研究了反应条件(如引发剂浓度、反应温度、丙烯酸浓度、反应时间等)

2003-06-11 收到初稿, 2004-12-23 收到修改稿.

联系人: 胡秀峰. 第一作者: 冯长根 (1953-), 男, 博士, 教授.

Received date: 2003-06-11.

Corresponding author: Dr. HU Xiufeng. E-mail: hxf@cuti.com.cn

对接枝共聚反应效果的影响, 但所得接枝纤维交换容量不高. 化学引发聚丙烯纤维接枝丙烯酸, 聚丙烯纤维是固相, 丙烯酸和界面剂组成液相. 研究多因素、时间长和有一定实验误差的接枝共聚反应条件同时起作用时反应条件优化问题, 可采用根据组合理论、按照一定规律构成表格的正交试验法^[14], 本文进行了这方面的研究.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯纤维: 短丝, $0.19 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$, 辽阳石化公司, 使用前用丙酮抽提 24 h, 真空干燥至恒量, 备用; 丙烯酸 (AA): 化学纯, 北京旭东化工厂, 用前减压蒸馏除去阻聚剂; 过氧化苯甲酰 (BPO): 化学纯, 北京兴津化工厂; 食盐: 分析纯, 北京化学试剂公司.

1.2 方法

1.2.1 接枝共聚反应 根据文献[1], 采用两步法进行聚丙烯纤维接枝丙烯酸反应. 在装有压浮器、温度计的烧瓶中, 放入经过溶胀和 AA 浸渍液处理的聚丙烯纤维和饱和食盐水, 将烧瓶放入水浴中, 升温到一定温度进行接枝共聚反应, 控制反应时间, 反应完毕后, 降至室温, 取出纤维, 用甩干机将纤维中余液甩干, 再经水洗, 除去均聚物, 风干, 恒量后, 测交换容量.

1.2.2 离子交换纤维交换容量测定 参照文献[1], 先将弱酸性阳离子交换纤维用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸浸泡 24 h, 使其完全转为氢型, 然后用无水乙醇洗至中性, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒量, 置于硅胶干燥器内.

准确称取上述弱酸性阳离子交换纤维 0.5 g, 置于 250 ml 锥形瓶中, 加入 50 ml $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准 NaOH 溶液, 放置 24 h, 取 10 ml, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸滴定. 按下式计算试样的交换容量

交换容量 = $50[N_{\text{NaOH}} - (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}/10)]/W (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
式中 V_{HCl} 为滴定用 HCl 标准溶液体积 (ml); N_{HCl} 为标准 HCl 溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); N_{NaOH} 为标准 NaOH 溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); W 为弱酸性阳离子交换纤维质量 (g).

1.2.3 正交实验方案 利用正交实验设计^[14]对接枝共聚反应条件进行优化研究. 选择 4 个主要的因子 (即 4 个反应条件): 反应时间 (A)、反应温度 (B)、BPO 浓度 (C) 以及 AA 浓度 (D). 每个因

子有 3 个水平 (即反应条件有 3 个变化状态), 选用正交表 $L_9(3^4)$ 安排实验. 实验条件变化范围见表 1, 正交实验计划表 $L_9(3^4)$ 见表 2.

Table 1 Changing range of reaction conditions

Level	Factors			
	A, h	B, $^\circ\text{C}$	C, %	D, %
1	6	65	1	60
2	7	75	2	80
3	8	85	3	100

1.2.4 红外光谱测定 原料 PP 纤维、接枝纤维产品的特征官能团均采用德国生产的 Bruker EQUINOX55 红外光谱分析仪进行分析鉴定. 测定前用甩干机将接枝纤维中余液甩干, 再经去离子水洗涤, 去均聚物, 风干恒重后, 测交换容量, 封好干燥保存. 测定时将纤维用剪刀剪成细粉末, KBr 压片, 上机测试, 记录试样的红外光谱.

2 结果与讨论

表 2 给出了用 $L_9(3^4)$ 正交实验计划的实验结果.

Table 2 Orthogonal design method $L_9(3^4)$ experiments plan and results

	A/h	B, $^\circ\text{C}$	C %	D %	Average exchange capacity $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
1	6	65	1	60	0.378
2	6	75	2	80	2.183
3	6	85	3	100	5.379
4	7	65	2	100	1.227
5	7	75	3	60	1.716
6	7	85	1	80	5.804
7	8	65	3	80	0.281
8	8	75	1	100	1.652
9	8	85	2	60	5.124
K_1	7.94	1.886	7.834	7.218	
K_2	3.747	5.551	8.531	8.268	
K_3	7.057	16.307	7.376	8.258	
\bar{K}_1	2.647	0.629	2.611	2.496	
\bar{K}_2	2.916	1.850	2.845	2.756	
\bar{K}_3	2.352	5.436	2.459	2.753	

Note: A, B, C, D is the same as that in table 1.

根据正交实验方法要求, 作出各因子与实验指标的关系表, 如表 3 所示. R_i 表示极差, 其大小显示因素的重要性.

由表 3 可见:

(1) 在 BPO 引发 PP 纤维接 AA 的接枝共聚反应中, 因素 B 的极差最大, 为 4.807, 说明反应温度影响最大, 其次是反应时间、BPO 浓度、AA 浓度.

Table 3 Orthogonal relation between factors and average exchange capacity

Factors	Level	Average exchange capacities, mmol · g ⁻¹	Selected level	R _i
A/h	6	2.65	A ₂	0.564
	7	2.92		
	8	2.35		
B/°C	65	0.63	B ₃	4.807
	75	1.85		
	85	5.43		
C/%	1	2.61	C ₂	0.386
	2	2.84		
	3	2.46		
D/%	60	2.41	D ₂	0.35
	80	2.76		
	100	2.75		

(2) 在反应时间为 7 h 时接枝纤维交换容量相对较高。聚丙烯纤维与 AA、BPO 的接枝共聚反应是一个两相反应, 聚丙烯纤维是固相, 水、AA、BPO 组成液相^[11]。随着反应时间的延长, 固相与液相接触就充分, 离子交换纤维的交换容量显著上升。但是, 一旦一定量的 AA 接枝到聚丙烯纤维分子上后, 固相与液相接触时间再增加也无益。另外, 短的反应时间又对缩短离子交换纤维整个生产周期、大大减少能耗和降低生产成本具有实际意义。

(3) 反应温度高, 交换容量随之高, 以 85 °C 相对较好。由于 BPO 属于低活性引发剂^[15], 温度越高, BPO 越易分解, 体系中自由基的浓度逐渐增大, 也容易向聚丙烯纤维的表面和非晶区扩散, 同时, 链引发和链增长反应速度加快^[13,14], 使反应可能进行比较充分, 接枝率逐渐上升, 所制得的离子交换纤维交换容量就高。

(4) BPO 浓度为 2% 时交换容量相对较高。当 BPO 浓度为 1% 时, 交换容量相对较低; 当 BPO 浓度为 3% 时, 交换容量又下降。引发剂所形成的自由基进攻引发聚丙烯纤维大分子和丙烯酸形成接枝活性中心, 接枝反应与单体均聚反应是一对竞争反应^[13]。当 BPO 浓度较小时, 自由基浓度低, 接枝率低, 当引发剂浓度提高, BPO 所形成的自由基进攻引发聚丙烯纤维大分子和丙烯酸, 所形成的活性单体增多, 使接枝活性中心的接枝反应占主导地位, 接枝率升高, 交换容量随之增大; 当 BPO 浓度过高时, 生成的自由基过多, 由于接枝反应与单体均聚反应是一对竞争反应, 体系内自由基浓度过高, 单体均聚程度加剧, 形成了聚合物的稳定分

子, 就会导致接枝率下降, 交换容量也随之下落。

(5) AA 浓度在达到 80% 后, 随 AA 的量增大, 交换容量基本保持不变。AA 和 PP 受 BPO 所形成的自由基进攻形成活性单体, 活性单体在接枝活性中心完成接枝反应^[14]。在 AA 浓度控制在 80% 时, 接枝反应所需的反应物的浓度就可能达到适宜, 也使 AA 对聚丙烯纤维的溶胀作用达到平衡, 有利于各种活性单体在聚丙烯纤维中的扩散和运动, 接枝共聚反应充分, 接枝率达到最高; 当接枝共聚反应完成后, 接枝率趋于稳定, 聚丙烯纤维大分子已没有足够的自由基, 因而所需 AA 的量下降, 此时, AA 浓度再高, 过多的 AA 也难以发挥作用。同时, 由于单体的均聚作用使得接枝效率会逐渐下降, AA 浓度控制在 80% 就可以使聚丙烯纤维大分子得以充分接枝上 AA, AA 也没有浪费, 这对降低生产成本有益。

综合起来, 得到最优水平组合为反应时间 7 h, 反应温度 85 °C, BPO 浓度 2%, AA 浓度 80%。

需要指出的是, 选出的最好反应条件优化的组合 A₂B₃C₂D₂ 并不包括在表 2 中, 于是本文又做了选出的最好反应条件优化组合 A₂B₃C₂D₂ 和表 2 中最好的一点 A₂B₃C₁D₂ 比较实验。比较实验结果, A₂B₃C₂D₂ 的反应条件优化的组合所制备的弱酸性阳离子交换纤维的交换容量为 7.805 mmol · g⁻¹, 可见该方法的重复性较好。而 A₂B₃C₁D₂ 条件组合所制备的弱酸性阳离子交换纤维的交换容量是 5.804 mmol · g⁻¹, 证明分析的结论是正确的。

原料聚丙烯纤维与接枝纤维的红外光谱分析结果如图 1、图 2 所示。

由图 1 可见, 图上无羧酸的吸收峰 1754 ~

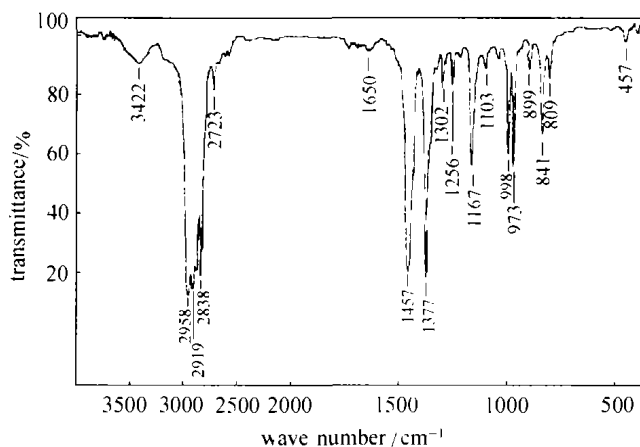


Fig. 1 FT-IR spectra of PP

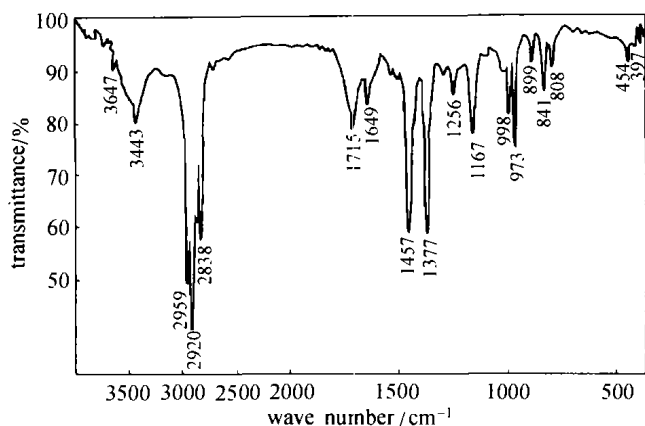


Fig. 2 FT-IR spectra of PP-g-AA

1639 cm^{-1} (酮基的伸缩振动 $\nu_{\text{C=O}}$) 和 3700~3000 cm^{-1} 的 -OH 伸缩振动 ($\nu_{\text{C-H}}$) 吸收峰出现, 说明聚丙烯纤维中本身没有带羧基的官能团。

由图 2 可以看出, 图中 3000~2800 cm^{-1} 区域内的吸收为脂肪族的 CH 伸缩振动。脂肪族的一 CH_2 - 及 - CH_3 基峰 (- CH_3 为 2959 cm^{-1} 及 2838 cm^{-1} , - CH_2 - 为 2920 cm^{-1}), 在 1500~1400 cm^{-1} (本图的 1457 cm^{-1} 为烃类化合物的一 CH_2 及 - CH_3 的 δ_{CH}) 可发现 - CH_2 - 基的剪式振动及 - CH_3 基的不对称弯曲振动。同时, 谱图中已经出现了羧基的特征吸收峰 1754~1639 cm^{-1} (本图酮基的伸缩振动 $\nu_{\text{C=O}}$ 出现在 1715 cm^{-1}), 在 3700~3000 cm^{-1} 出现了羧基的 -OH 伸缩振动 (本图 $\nu_{\text{C-H}}$ 出现在 3443 cm^{-1}) 吸收峰, 说明接枝 AA 后的聚丙烯纤维中已经带上了所需要的羧基官能团, 表明 AA 已经接枝到聚丙烯的分子链上。

在以 BPO 引发 PP 接枝 AA 的过程中, AA 和 PP 大分子受 BPO 形成的自由基进攻, 形成自由基, 自由基从液相主体向 PP 表面及内部进行扩散和渗透形成浸蚀层, 并在 PP 纤维表面以及被单体溶胀的非晶相区域内, 与 PP 大分子的自由基在接枝活性中心完成接枝反应^[17]。按公式 $N = (Gz - Wz) / Wz \times 100\%$ (Gz 为接枝后的纤维质量, Wj 为浸渍前的纤维质量, Wz 为接枝前的纤维质量) 进行测定接枝纤维的导入接枝率, 结果本实验优化条件所制得的接枝纤维的接枝率在 60% 以上。

3 结 论

(1) 在以 BPO 为引发剂利用聚丙烯纤维与丙烯酸接枝聚合制备弱酸性阳离子交换纤维过程中, 当反应温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 7 h、BPO 浓度 2%、AA 浓度 80% 时, 所得接枝纤维的交换容量

较高, 为 7.805 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 接枝 AA 后的聚丙烯纤维中已经带上了羧基官能团。

(2) 在聚丙烯纤维与丙烯酸接枝共聚反应条件下, 影响纤维交换容量从主到次依次为反应温度 (B) > 反应时间 (A) > BPO 浓度 (C) \approx AA 浓度 (D)。

(3) 本文对多个反应条件同时起作用时各反应条件最优化的组合研究结果, 将在利用聚丙烯纤维与丙烯酸化学接枝共聚制备弱酸性阳离子交换纤维工业生产中, 达到缩短生产周期、提高收率与降低成本的作用。

致谢: 感谢逢植祺、邓琼、李明愉在实验方面的帮助。

References

- [1] Ma Jianbiao (马建标), Li Chenxi (李晨曦). Functional Polymers Material (功能高分子材料). Beijing: Chemical Industry Press, 2000. 51
- [2] Toshio Yoshioka, Masaharu Shimamura. Studies of polystyrene-based ion exchange fiber. II. A novel fiber-form catalyst for sucrose inversion and methyl acetate hydrolysis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983 (57): 334-337
- [3] Zhou Shaoji (周绍箕). Properties and application of ion exchange fiber. *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 1987, 3 (5): 51-59
- [4] Zhou Lin (周林), Zhou Shaoji (周绍箕). Preparation and application of weakly acidic cation-exchange fibers crosslinked by hydrazine sulfate. *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 1993, 9 (6): 486-492
- [5] Du Xiuying (杜秀英), Lu Yun (陆耘), Fu Ruowen (符若文), Zeng Hanmin (曾汉民). Preparation and mechanical properties of a weak-acid type cation-exchange fiber. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 1999, 22 (4): 14-17
- [6] Zhou Shaoji (周绍箕), Tian Qinzhi (田琴芝), Yan Xiuzhen (阎秀贞), Han Qinyue (韩琴悦). Study on preparation of weakly acidic cation-exchange fiber Lx-101. In: Proceeding of the 2nd National Conference on Ion Exchange and Adsorption (全国第二次离子交换与吸附科技讨论会论文预印集). Tianjin: Ion Exchange and Adsorption, 1986. 207
- [7] Yao Zhanhai (姚占海), Rao Lei (饶蕾), Xu Jun (徐俊). Study on radiation grafting copolymerization of acrylic acid onto polypropylene fiber. *Polymeric Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 1997, 13 (3): 16-19
- [8] Zhou Shaoji (周绍箕), Tian Qinzhi (田琴芝), Yan Xiuzhen (阎秀贞), Han Qinyue (韩琴悦). Study on preparation of some ion exchange fibers using radiation grafting. In: Proceeding of the 1st National Conference on Radiation Study and Technology Research (全国辐射研究与工艺学会第一次学术报告会论文选编). Shanghai:

- Shanghai Science and Technology Press, 1983. 107
- [9] Lu Yun (陆耘), Zhang Zhu (张柱), Zen Hanmin (曾汉民). Investigation on the exchange properties of weakly acidic cation exchange fiber obtained by grafting polyacrylic acid copolydiglycol acrylate onto polypropene non-wovenfabric PP-g-PAA-DGA. I. Adsorption towards transition metal ions. *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 1992, **8** (2): 117—122
- [10] Lu Yun (陆耘), Zhang Zhu (张柱), Zen Hanmin (曾汉民). Study the sorption behaviour of weak acidic cation-exchange fiber polyacrylicacid and diglycolic carylate grafting into polypropereene fiber II: Sorption behaviour towards rare earth. *Ion Exchange and Adsorption* (离子交换与吸附), 1992, **8** (2): 123—127
- [11] Xiao Weiwei (肖为维), Yao Jiahua (姚家华), Huang Xuejun (黄学均). Structure and properties of polypropylene fibers grafted with acrylic acid. *Functional Material* (功能材料), 1994, **25** (4): 317—321
- [12] Zhao Qingxiang (赵清香), Wang Yudong (王玉东), Liu Mingying (刘明英), Li Xiangkui (李相魁), He Xiangdong (何向东). Study on grafting copolymerization of nylon-66 fiber with acylic acid. *Polymeric Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 1998, **14** (4): 46—49
- [13] Liu Xiaohong (刘晓洪), Cui Weigang (崔卫纲), Huang Cuirong (黄翠蓉). Study on grafting copolymerization of polypropylene fiber with acylic acid. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 2000, **24** (4): 19—21
- [14] Orthogonal Design Dethod Group (正交试验设计法组编). *Orthogonal Design Method* (正交试验设计法). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1979. 9
- [15] Lin Shang'an (林尚安), Lu Yun (陆耘), Liang Zhaoxi (梁兆熙). *Polymeric Chemistry* (高分子化学). Beijing: Science Press, 1998. 330
- [16] Lu Yongquan (卢涌泉), Deng Zhenhua (邓振华). *Analysis of Practical FT-IR* (实用红外光谱分析). Beijing: Electric Industry Press, 1985. 63
- [17] Yang Xiaobo (杨小波), Zhan Xiaoli (詹晓力), Chen Fengqiu (陈丰秋). Advance in solid-phase graft polymerization of polypropylene and graft mechanism. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2003, **32** (1): 69—72

增补编委启事

为缩短稿件发表周期, 加快终审进程, 经中国化工学会编辑工作委员会商议, 决定增补清华大学费维扬院士为第九届《化工学报》编辑委员会委员, 并任编委会执行主任。

特此通告。

《化工学报》编辑部

2005年3月