

辐射接枝聚丙烯纤维的晶态结构研究

谭绍早 刘明友 陈中豪 沈家瑞 (华南理工大学 广州 510640)

摘要

采用广角X射线衍射(WAXD)和差示扫描量热法(DSC),研究了辐射接枝和季铵化反应对聚丙烯纤维晶态结构的影响。结果表明,预辐射过的聚丙烯(PP)非织造布接枝4-乙烯基吡啶(4-VP)和季铵化反应后,PP纤维的熔点和各主要晶面的间距基本不变,(110)、(040)和(130)晶面的微晶尺寸逐步减少,结晶度逐步下降。

关键词: 聚丙烯纤维 4-乙烯基吡啶 辐射接枝 晶态结构

通过接枝亲水性单体的方法来提高聚丙烯纤维的吸水性、染色性和粘接性等的研究报道较多,最常用的接枝方法是高能辐射法^[1,2]和化学法^[3,4]。人们通常采用的高能辐射接枝法是 γ -射线共辐射法,由于预辐射法不需要建立专门的辐射源、操作方便和易于工业化等特点,近年来越来越受到人们的青睐。

我们对PP非织造布预辐射接枝4-乙烯基吡啶进行了较系统的研究,本文主要报道辐射接枝物中PP晶态结构的变化。

1 实验部分

1.1 样品

PP非织造布:规格33g/m²,广东省中山市业成无纺布厂有限公司产品。

PP非织造布预辐射接枝4-VP的产物以及季铵化产物(季铵化试剂为溴化苄):制备方法见文献[5]。

1.2 WAXD分析

日本的Rigaku, D/max-1200型X射线衍射仪,Cu靶,K α 射线,单色器滤波, $\lambda = 1.541\text{\AA}$,步进扫描 $2\theta = 2.0 \sim 34.0^\circ$,步宽 $\Delta 2\theta = 0.10^\circ/5$ 秒。

1.3 DSC分析

用Perkin-Elmer DSC-2C差示扫描量热仪,在氮气氛围下程控温度,以20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升高到200 $^\circ\text{C}/\text{min}$,然后以同样的速率冷至室温以消除热历史,再以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升高到180 $^\circ\text{C}$,并记录玻璃化转变温度 T_g 、熔点(T_m)以及熔融热 ΔH_c 。

2 结果与讨论

2.1 WAXD的分析结果

图1为PP纤维的WAXD曲线。可以看出,它的 2θ 角在13.920 $^\circ$ 、16.732 $^\circ$ 、18.378 $^\circ$ 处有 α -PP的(110)、(040)、(130)晶面的强衍射峰, 2θ 角在15.580 $^\circ$ 处有 β -PP的(300)晶面衍射峰,其强度弱, 2θ 角在13.515 $^\circ$ 、17.923 $^\circ$ 处还有其它晶形的晶面衍射峰。所以PP纤维为混合晶形,但以 α -晶型为主。

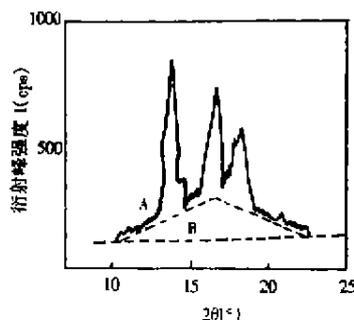


图1 PP纤维的WAXD曲线

图2(a)为PP非织造布经辐照、接枝、季铵化后的WAXD曲线。与图1相比较可发现,辐照后样品的 α -PP的(110)、(040)、(130)晶面的衍射峰强度增加,而 2θ 角在13.515 $^\circ$ 、17.923 $^\circ$ 处的衍射峰消失了;接枝后,其 α -PP的(110)晶面衍射峰的强度增加,而(040)、(130)衍射峰的强度减弱;其季铵化产物的 α -PP的(110)、(040)、(130)晶面衍射峰均减弱了。

按Follow法^[6],A、B作为确定非晶背景曲线

形状的参考点(如图1),PP的结晶度 X_c 可按下式计算:

$$X_c = \frac{\text{结晶部分面积}}{\text{结晶部分面积} + \text{非结晶部分面积}} \times 100\%$$

垂直(hkl)晶面的微晶尺寸 D_{hkl} (Å)依照Scherrer方程^[6]导出:

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta$$

式中 k 为晶体形状因子(0.9), β 为纯衍射线增宽(r_{hkl}),而 $\beta = (B^2 - b_0^2)^{1/2}$,其中 B 为实测衍射峰强度半峰宽, λ 为入射角衍射波长(1.541Å), b_0 为仪器增宽因子(0.15°)。

各样品的晶态参数见表1,可以知道,PP非织造布各主要晶面的间距在辐照、接枝以及季铵化过程中都基本保持不变。PP在辐照9kGy后,结晶度增大,(110)晶面的微晶尺寸基本不变,(040)晶面的微晶尺寸变大,(130)晶面的微晶尺寸变小;辐照过的PP非织造布接枝4-VP后,接枝率为6.2%的接枝物的(110)、(040)、(130)晶面的微晶尺寸都减小,结晶度降低;接枝物季铵化后,与相应的接枝物相比,(110)、(040)、(130)晶面的微晶尺寸都变小,结晶度降低。

表1 各样品的晶态参数

样品	hkl	2θ	d_{hkl} (Å)	I (cps)	B (°)	β (°)	D (Å)	X_c (%)
PP	110	13.920	6.354	749	0.440	0.414	193.94	43.6
	040	16.732	5.295	628	0.540	0.519	136.39	
	130	18.378	4.825	465	0.380	0.349	230.48	
PP(辐照9kGy)	110	13.909	6.360	1855	0.440	0.414	193.58	57.4
	040	16.749	5.285	1413	0.440	0.414	194.23	
	130	18.335	4.836	1130	0.440	0.414	194.56	
PP接枝物	110	13.887	6.370	1880	0.500	0.477	170.6	54.2
	040	16.806	5.271	1383	0.500	0.477	172.6	
	130	18.388	4.821	1056	0.520	0.498	166.5	
季铵化产物	110	13.834	6.393	1158	0.500	0.477	167.81	48.5
	040	16.667	5.315	819	0.600	0.581	138.23	
	130	18.225	4.864	706	0.740	0.725	111.01	

* 衍射峰强度

以前的研究表明,PP纤维在空气中 γ 射线辐照时会引起PP分子的降解,而且会导致结晶度下降。但是在较低的剂量下辐照时,虽然有部分PP链降解,辐照也导致纤维中无定形区的分子链结晶和使其它晶型向 α 晶型转变。

γ 射线预辐照产生的大分子不仅在PP的表面,并且出现在PP基体内部,在接枝反应过程中,大分子过氧化物的分解和4-VP的接枝反应,以及季铵化后离子基团的引入都可能对晶体产生破坏

作用,从而导致各晶面微晶尺寸减小,结晶度下降。但接枝反应主要发生在无定形区或晶区的微空、缺陷处的PP主链上,因而PP接枝4-VP以后各晶面的晶间距基本不变。

2.2 DSC的分析结果

图2(b)为PP非织造布接枝和季铵化反应前后的DSC曲线,表2为PP非织造布接枝和季铵化反应前后的热行为和结晶度数据。观察图2(b),表2可以发现,PP的熔融峰尖锐,熔程为109.6~120.5°C,熔点为115.0°C;PP辐照9kGy后,熔融峰向高温方向移动,且变得更尖锐;辐照过的PP接枝4-VP(接枝率为6.2%)后,熔融峰向低温方向移动,且变宽,熔点有所降低;接枝物季铵化后,熔融峰变窄,熔点基本不变。由表2也可看出,PP的熔融热焓为93.8J/g,辐照9kGy后增加,但接枝反应和季铵化后又逐步降低。由于结晶度越大,其熔融热焓越大,故由熔融热计算得到的结晶度的变化趋势与WAXD的结果一致,虽然数值不一致,这是由于不同的计算方法造成的。

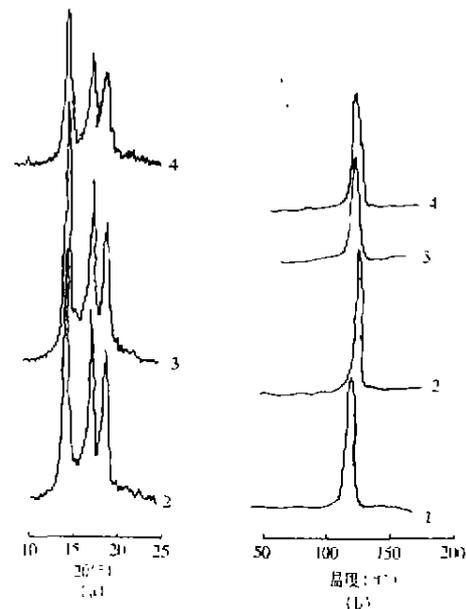


图2 样品的WAXD曲线及DSC曲线

a. WAXD曲线;b. DSC曲线

1—PP;2—PP辐照9kGy;

3—接枝聚合物(接枝率为6.2%);4—相应的季铵化产物

由于辐照过的PP中存在多种晶型,PP接枝4-VP和季铵化反应后,都对晶区的规整性产生破坏作用,导致熔融峰变宽,结晶度下降。通常,微晶尺寸越大,熔点越高,但从分析结果上没有发现

熔点与微晶尺寸之间的明显关系,这说明微晶尺寸大小不是影响熔点的主要因素。

表2 样品的热行为和结晶度(样品编号同图2)

样品	T_m (°C)	熔程(°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%) [*]
1	115.0	109.6 ~ 120.5	93.8	44.9
2	117.4	112.7 ~ 122.0	105.4	50.4
3	116.8	111.1 ~ 122.6	89.9	43.0
4	117.0	111.4 ~ 122.6	85.2	40.8

* $X_c = \Delta H_f / \Delta H_c \cdot 100\%$; $\Delta H_c = 209.0 \text{ J/g}$ ^[7]

3 结论

1. 以较低剂量辐照 PP 非织造布时,使 PP 纤维中其它晶型向 α -晶型转变,结晶度增加。
2. 接枝反应主要发生在 PP 纤维的无定形区

或晶区的微空、缺陷处的 PP 主链上,并且破坏了晶区的规整性。

3. WAXD 和 DSC 用于估算 PP 纤维在不同的变化过程中结晶度的变化趋势,可以得出相似的研究结果。

参 考 文 献

- [1] S M Gawish, et al. *J Appl Polym Sci*. 1995, 57: 45
- [2] K El-Salmawi, et al. *Polym Int*. 1997, 42: 225
- [3] R Rangarajan, M Vicić, S Lee. *Polymer*. 1989, 30: 933
- [4] JP, 5884871, 1983
- [5] 谭绍早. 博士学位论文. 华南理工大学, 1995年7月
- [6] 吴人洁. 现代测试分析. 上海科学技术出版社, 1987年
- [7] 解孝林, 董身毅. 高分子材料科学与工程. 1994, 6: 51

STUDY ON CRYSTAL STRUCTURE OF POLYPROPYLENE FIBER IN RADIATION GRAFT POLYMER

Tan Shaozao Liu Mingyou Chen Zhonghao Shen Jiarui (South China University of Technology 510640)

Abstract

The effect of radiation induced graft and quaterisation reaction on crystal structure of polypropylene(PP) fiber was studied by WAXD and DSC method. The results show that the melting point and the crystallographic interplanar spacing of irradiated PP is approximately invariable, but their crystallinity and the crystallite sizes of (110), (040) and (130) crystal faces all gradually decrease after graft copolymerization and quaterisation.



姜堰市化工助剂厂为您提供

分子筛和活性氧化铝干燥剂

——ISO 9002 国际质量认证企业

产 品: 分子筛(GA)系列: 3A、4A、5A、13X;
活性氧化铝干燥剂、铝胶。

产品性能: 吸附量大、强度高、粉尘少、易再生。

主要用途: 分子筛去湿、无(微)热再生干燥、液相深度干燥。

应用厂家: 常熟南方机械厂、昆山金桥化纤技术开发有限公司、南京压缩机厂、柳州第二压缩机厂、广东肇庆化机厂、上海环保设备总厂等。

常用规格: $\phi 2 \sim 3\text{mm}$; $\phi 3 \sim 5\text{mm}$ (4×8目); $\phi 4 \sim 6\text{mm}$; $\phi 5 \sim 8\text{mm}$

欢迎来电来函咨询选购

厂 址: 江苏省姜堰市俞垛镇南郊

联系人: 吴月兵

电 话: 0523 - 8642564

邮 编: 225509

手 机: 013805267489

传 真: 0523 - 8641157