

21-22

聚丙烯纤维, 甲基丙烯酸, 接枝共聚

甲基丙烯酸接枝聚丙烯纤维的研究*

肖为维 姚家华 黄学均 (成都科技大学高分子研究所)

TQ342.62

摘 要

A

本文研究了用过氧化苯甲酰引发甲基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,甲基丙烯酸单体在聚丙烯大分子链的叔碳原子上发生接枝共聚。X射线衍射和 DSC 分析证实纤维接枝后结晶度有所增加,原始纤维中存在的β变体转化成了α变体。接枝纤维的吸湿率和离子交换容量随接枝率增加而增大。当接枝率为 162.1% 时,吸湿率和交换容量分别达到 9.25% 和 6.21meq/g。接枝纤维的力学性能随接枝率增加而下降。

一 前 言

聚丙烯纤维具有优良的力学性能和化学稳定性,在无纺织物、地毯、装饰织物、衣料和工业用过滤织物、土工布领域获得广泛的应用,是一种价廉的、大规模工业生产的重要合成纤维品种。但它是一种典型的非极性、疏水性高聚物纤维,必须经过化学改性才能提高其吸湿性,改进抗静电性和染色性,并赋予特定的功能性,提高使用价值和扩大应用领域。

本文报导用甲基丙烯酸接枝聚丙烯纤维的影响因素和接枝纤维的结构与性能。

二 实 验

1. 原料

市售聚丙烯短纤维,用无离子水煮沸 4 小时,脱除油剂、干燥后备用;甲基丙烯酸(MAA),化学纯试剂,减压蒸馏除去阻聚剂;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,在丙酮中重结晶纯化;氯苯:化学纯试剂;十氢萘、甲苯:皆

为分析纯试剂;非离子型表面活性剂吐温-80:化学纯。

2. 接枝方法

先将 BPO、氯苯(甲苯、十氢萘)、非离子表面活性剂吐温-80 以 1:8:2(w:v:v)的比例与无离子水配成 1000 毫升乳液。

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 1 克脱油烘干聚丙烯纤维,通氮 15 分钟。将预定量的甲基丙烯酸单体与上述乳液配成 50 毫升反应液,混合均匀后,加入三颈瓶中,继续通氮 15 分钟。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,再在烘箱中于 105℃ 干燥至恒重后,精确称量。按下式计算接枝率:

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

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(FTIR)记录试样的红外光谱。

* 中国石化总公司资助项目

4. WAXD 测定

将纤维试样剪成粉末,用日本 Rigaku D/max-rA 型 12kw 转靶 X-射线衍射仪记录试样的 WAXD 图谱。条件为 $CuK\alpha$ 、40kV、100mA、Ni 滤波。

5. DSC 分析

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

6. 纤维形态

用日本 OLYMPUS 偏光显微镜拍摄。

7. 吸湿性测定

将精确称量的接枝干纤维置于盛有 35.5% H_2SO_4 溶液的保干器的气氛中,于室温下放置 48 小时,然后测定其吸湿率:

吸湿率(%) =

$$\frac{\text{吸湿后纤维重} - \text{接枝纤维干重}}{\text{接枝纤维干重}} \times 100\%$$

8. 离子交换容量测定

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

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

式中, V_{HCl} 为滴定 10ml 浸渍液所用的标准 HCl 溶液毫升数; N_{HCl} 为标准 HCl 溶液的当量浓度; N_{NaOH} 为标准 NaOH 溶液的当量浓度; W 为接枝 PP 纤维的重量(克)。

9. 物理机械性能

用 YG-001 型电子强力仪测定。

三 结果与讨论

1. 影响接枝率的因素

(1) 反应时间对接枝率的影响

图 1 表明,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 1 小时内,接枝率迅速增加,但同时由于甲基丙烯酸发生均聚反应,体系粘度上升,单体浓度下降。随着时间的延长,BPO 逐渐分解消耗完毕,反应 2.5 小时后,接枝反应逐渐趋向平衡。

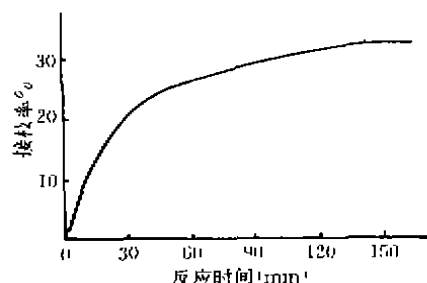


图 1 接枝率与反应时间的关系
单体浓度:3%(v/v)

(2) 单体浓度对接枝率的影响

试验结果如图 2。随着单体甲基丙烯酸浓度增加,接枝率迅速增加,同时,均聚物生成量也逐渐增多。当甲基丙烯酸浓度增加到 4~5% 以后,反应体系粘度明显增大,使单体向聚丙烯纤维表面扩散困难。因此,当甲基丙烯酸浓度进一步增加时,接枝率上升缓慢。

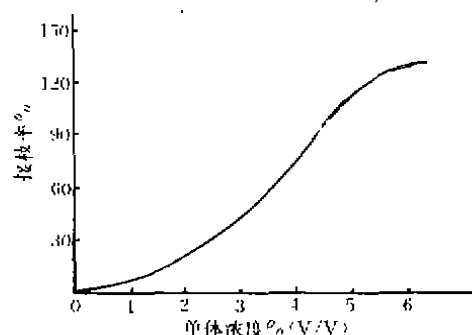


图 2 接枝率与甲基丙烯酸单体浓度的关系
反应时间:2.5 小时

(3) 引发剂浓度对接枝率的影响

由表 1 可知,单体浓度较低时,引发剂浓度增加,接枝率较大。单体浓度较高时,接枝率受引发剂浓度的影响较小。

(4) 溶胀剂种类对接枝率的影响

在接枝共聚反应体系中采用能溶解

BPO 而对 PP 纤维有不同溶胀性能的溶剂, 应对接枝率有一定的影响。十氢萘是 PP 的良溶剂。表 2 的数据表明, 在同样条件下, 用十氢萘为溶胀剂时, 接枝率较高, 甲苯与氯苯的结果相近。

表 1 引发剂 BPO 浓度对接枝率的影响

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	7.9	21.5	38.8	69.4	95.8
	引发剂浓度* (w/v)% 0.1	13.5	25.5	57.3	69.5	105.3

* 两种引发剂浓度是以 0.5 克和 1.0 克 BPO 分别与 5ml 氯苯 2ml 吐温-80 与无离子水配成 1000ml 乳液进行计算的。

表 2 溶剂对接枝率的影响

单体浓度 (v/v)%		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
接枝率 (%)	氯苯*	13.5	25.5	57.3	69.5	105.3
	十氢萘*	16.0	37.0	76.3	125.1	133.9
	甲苯*	15.7	24.7	52.1	84.3	125.2

* 8ml 不同溶剂分别与 1 克 BPO 2ml 吐温-80 和无离子水配成 1000ml 乳液。

2. 接枝纤维的结构

(1) 红外光谱分析

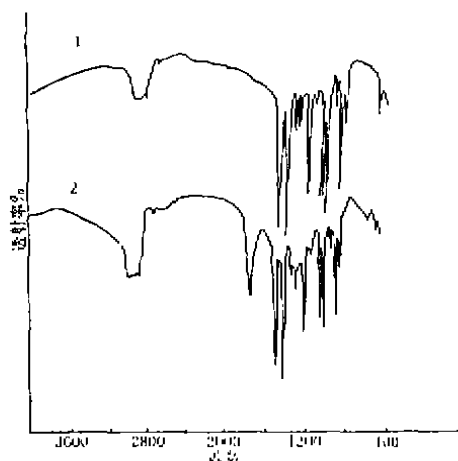


图 3 聚丙烯纤维的红外光波数谱图

1-未接枝; 2-接枝 MAA24.7%

比较图 3 的 1 和 2, 显然, 在接枝纤维的 IR 图上, 于 1720cm^{-1} 附近出现强烈的羰基 ($=\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动吸收峰, 表明大量的 MAA 单体与 PP 纤维发生了接枝共聚反应。同时还发现接枝纤维的 IR 谱图上, 在

1320cm^{-1} 附近的 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 变形振动^[1] 吸收峰明显减弱, 表明 MAA 接枝在 PP 大分子的叔碳原子上。

(2) 接枝纤维的 X-射线衍射图

由图 4 可以看出, 和未接枝纤维比较, 接枝 PP 纤维的 WAXD 图谱上各衍射峰的强度均有所增加, 表明接枝后纤维的结晶度增加。没有出现新的衍射峰, 说明聚甲基丙烯酸枝链是不结晶的。

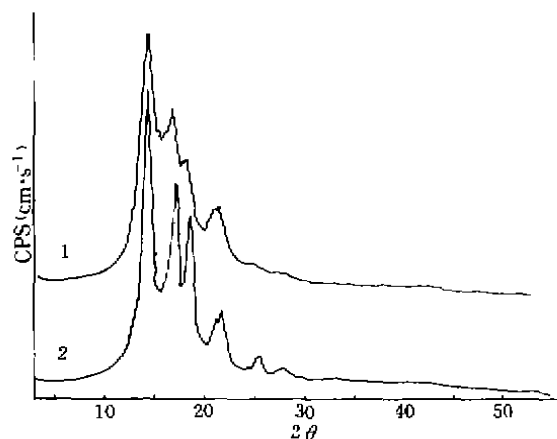


图 4 聚丙烯纤维的 WAXD 谱图

1-未接枝; 2-接枝 MAA24.7%

(3) DSC 分析

图 5-1 表明, 未接枝 PP 纤维的 DSC 谱图上在 150°C 附近有一吸热肩峰, 这是 PP 的 β 结晶变体^[2]; 接枝 PP 纤维的 DSC 谱图上, 此肩峰消失 (图 5-2), 全部转化为 α 结晶变体。根据 DSC 分析测定的熔融热焓 ΔH_m 计算, 接枝纤维中 PP 的结晶度, 和未接枝试样比较增加了 6%, 与前述 X-射线分析结果是一致的。可能是在接枝反应过程中的热和溶剂的诱导作用, 使 PP 纤维中的不稳定 β 变体向 α -变体转化, 增加了结晶的完整性。

(4) 接枝纤维的形态

图 6 表示, 随接枝率增加, 纤维上接枝组份的分布趋向均匀, 纤维直径增大。

3. 接枝纤维的性能

(1) 吸湿率

表 3 表明,随着 MAA 接枝率增加,接枝纤维的吸湿率增大,当接枝率为 76.3% 时,吸湿率达到棉纤维的水平。

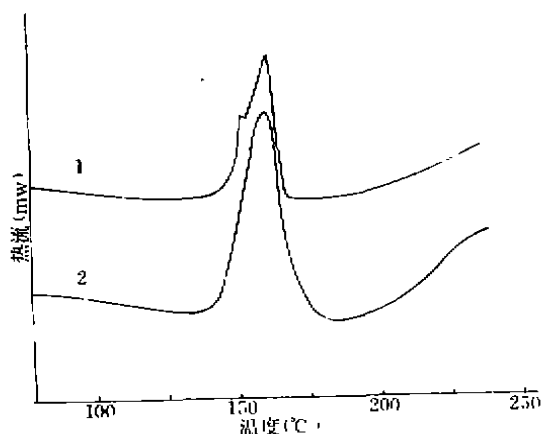


图 5 聚丙烯纤维的 DSC 曲线
1-未接枝;2-接枝 MAA24.7%

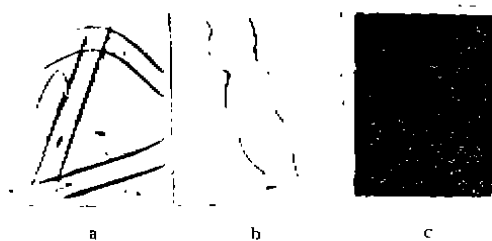


图 6 MAA 接枝 PP 纤维的形态
a-未接枝;b-接枝率 57.3%;c-接枝率 150.3%

表 3 MAA 接枝 PP 纤维的吸湿率

接枝率(%)	15.7	37.0	76.3	125.1	162.1
吸湿率(%)	0.7	4.03	7.35	8.05	9.25

(2) 离子交换容量

表 4 的数据表明,随着 MAA 的接枝率增加,接枝纤维的离子交换容量增大。当接枝率达到 162.1% 时,交换容量可达 6.21meq/g。

表 4 MAA 接枝 PP 纤维的离子交换容量

接枝率(%)	15.7	37.0	76.3	125.1	162.1
离子交换容量(meq/g)	0.94	3.04	4.27	4.47	6.21

(3) 力学性能

由表 5 可以看出,随着接枝率增加,纤维的相对强度降低,伸长在接枝率较低时有所增加,接枝率高时伸长下降,这是由于在较高温度(95°C)下进行接枝反应时,对 PP 亲和性较大的溶剂的溶胀作用使纤维的取向度下降和纤度增大以及接枝纤维的形态结构均匀性有一定降低的结果。

表 5 MAA 接枝 PP 纤维的力学性能

接枝率(%)	0	7.79	23.0	69.4	95.8	116.7
纤度(dtex)	14.6	16.4	18.3	25.2	28.4	31.9
断裂强度(cN/dtex)	1.59	1.49	1.24	0.97	0.81	0.68
断裂伸长(%)	86	92	104	91	71	77

GRAFT COPOLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID ONTO POLYPROPYLENE FIBERS

Xiao Weiwei Yao Jiahua and Huang Xuejun

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science & Technology)

Abstract

Various factors affecting the graft copolymerization of methacrylic acid onto polypropylene fibers initiated by benzoyl peroxide are studied. IR analysis shows that graft copolymerization takes place on the tertiary carbon atom of PP molecular chain. X-ray diffraction and DSC measurements indicate that the crystallinity of the grafted fibers is increased and β -crystallite is transferred into α -variant. With increasing degree of grafting, the moisture absorption and ion exchanging capacity are enhanced. For fiber with 162.1% grafting, its moisture absorption and ion exchanging capacity are high up to 9.25% and 6.21meq/g, respectively but the mechanical properties of grafted fibers decline to some extent.