

⑥ 19-21

## 聚丙烯纤维与丙烯酸接枝共聚反应的研究

刘晓洪 崔卫纲<sup>v</sup> 黄翠蓉

(武汉科技学院, 430073)

70342-92

**摘要:** 用高锰酸钾/硫酸作为引发体系, 聚丙烯纤维与丙烯酸进行接枝共聚反应。研究聚丙烯纤维接枝率与硫酸浓度、丙烯酸浓度、高锰酸钾浓度、高锰酸钾预处理纤维时间、预引发时间、聚合温度和反应时间的关系。结果表明: 硫酸浓度为 0.2 mol/L, 高锰酸钾浓度为  $5 \times 10^{-3}$  mol/L, 丙烯酸浓度为 0.8 mol/L, 高锰酸钾预处理时间为 30 min, 预引发时间为 32 min, 反应温度为 80°C, 反应时间为 3.5 h 时, 接枝率较高。

**关键词:** 聚丙烯纤维 丙烯酸 接枝共聚反应 接枝率

共聚纤维

聚丙烯纤维是一种典型的非极性、疏水性的合成纤维, 从而在应用方面受到了很大的限制。为此, 通过改性可提高其吸湿性和染色性, 并可赋予聚丙烯纤维某些特殊的性能。接枝共聚反应是聚丙烯纤维改性最有效的手段之一, 常用的引发方式有辐射引发和化学引发。辐射引发的聚丙烯纤维接枝共聚改性具有节能、减少环境污染以及接枝率高等优点, 但目前尚不能工业化生产<sup>[1]</sup>; 化学引发目前多以过氧化苯甲酰作引发剂, 它引发的聚丙烯纤维接枝共聚改性虽可在普通的染整设备上进行, 但接枝率不高<sup>[2]</sup>。高锰酸钾/硫酸作为引发剂, 聚丙烯纤维与丙烯酸进行接枝共聚反应的研究国内未见报道, 为此, 本文进行了初步探讨。

## 1 实验

### 1.1 原料

聚丙烯纤维: 北京涤纶实验厂, 用蒸馏水煮沸 4 h, 脱去油剂, 干燥后备用; 丙烯酸(AA): 化学纯, 上海五联化工厂产, 用前减压蒸馏除去阻聚剂; 高锰酸钾: 化学纯, 河南焦作化工二厂产; 浓硫酸: 化学纯, 武汉中南化学试剂厂产。

### 1.2 接枝共聚反应

在装有电磁搅拌器、回流冷凝管、氮气管和温度计的三颈烧瓶中, 放入聚丙烯纤维和高锰酸钾溶液, 滴加少量丙烯酸, 使高锰酸钾处理纤维一段时间; 随后加入硫酸溶液, 使其产生链自由基; 再加入丙烯酸溶液, 在一定温度下进行接枝共聚反

应。反应完毕后滤去母液, 剩余的固体用沸水煮沸, 脱去均聚物, 直至纤维恒重为止。

脱去均聚物的接枝纤维, 经离心脱水、风干后, 再在烘箱中烘干至恒重, 得到纯净的接枝纤维。接枝率按下式计算。

$$\text{接枝率} = (\text{接枝纤维干重} - \text{聚丙烯纤维干重}) / \text{聚丙烯纤维干重} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{KMnO}_4$ 浓度对接枝率的影响

如图 1 所示,  $\text{KMnO}_4$  浓度小于  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 接枝率随  $\text{KMnO}_4$  浓度增加而逐渐上升; 当  $\text{KMnO}_4$  浓度超过  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 接枝率逐渐下降。这是由于  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  发生反应<sup>[3]</sup>, 生成能形成自由基的  $\text{MnO}_2$ , 即  $4 \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ 。  $\text{MnO}_2$  进一步生成  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  和自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ,  $\text{OH}^{\cdot}$ ,  $\text{AA}^{\cdot}$ )。  $\text{KMnO}_4$  浓度较小时, 这些自由基进攻聚丙烯纤维大分子链形成的接枝活性中心占主导地位, 即随  $\text{KMnO}_4$  浓度提高, 生成的接枝活性中心增加, 接枝率随之提高; 当  $\text{KMnO}_4$  浓度过高时, 生成的自由基过多, 自由基之间的终止反应占主导地位, 从而使接枝率下降。从曲线图中可以看出, 浓度控制在  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 为宜。

收稿日期: 1999-08-16; 修改稿收到日期: 2000-05-10。

作者简介: 刘晓洪, 男, 32岁, 硕士, 副教授, 主要从事高分子材料科学与工程的研究与教学, 已发表论文 10 余篇。

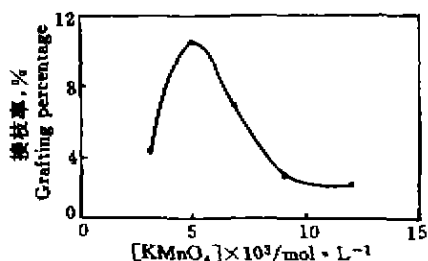
图 1  $\text{KMnO}_4$  浓度与接枝率的关系

Fig. 1 Plot of  $\text{KMnO}_4$  concentration vs. graft yield  
 ([AA]: 0.8 mol/L;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0.2 mol/L;  $T$ : 80°C;  $t$ : 3.5 h.) (下同(The same below.))

## 2.2 $\text{KMnO}_4$ 预处理时间对接枝率的影响

由图 2 可见,接枝率随预处理时间的延长而显著提高,直至 30 min 后趋于稳定。预处理时间 30 min 以前,高锰酸钾向纤维内部的扩散未达到平衡,30 min 后扩散达到平衡,以至接枝率达到稳定。实验结果表明, $\text{KMnO}_4$  预处理时间控制在 30 min 为宜。

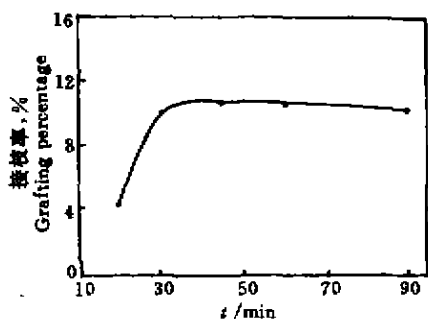
图 2  $\text{KMnO}_4$  预处理时间与接枝率的关系

Fig. 2 Plot of pretreatment time vs. graft yield  
 ( $[\text{KMnO}_4]$ :  $5 \times 10^{-1}$  mol/L.)

## 2.3 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度对接枝率的影响

由图 3 可见, $\text{H}_2\text{SO}_4$  的存在使接枝率显著提高,当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 0.2 mol/L 时,接枝率最大;当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度大于 0.2 mol/L 时,接枝率逐渐下

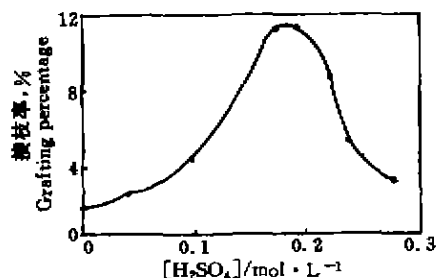
图 3  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度与接枝率的关系

Fig. 3 Plot of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration vs. graft yield

降。这是由于增加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度导致反应体系中  $\text{Mn}^{4+}$  引发的聚丙烯纤维接枝活性中心增加,使接枝率提高。但反应体系中过多的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{KMnO}_4$  反应形成的  $\text{Mn}^{4+}$  与自由基反应引起的链终止反应概率增加,导致接枝率下降。故硫酸浓度应控制在 0.2 mol/L 为宜。

## 2.4 预引发时间对接枝率的影响

如图 4 所示,当预引发时间小于 32 min 时,接枝率随预引发时间的延长而逐渐上升;但预引发时间超过 32 min 时,接枝率逐渐下降。这是由于在预引发过程中, $\text{KMnO}_4$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应生成  $\text{MnO}_2$ ,进一步生成  $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和初级自由基。当预引发时间较短时,初级自由基进攻聚丙烯纤维大分子链形成接枝活性中心占主导地位,随着预引发时间的延长,生成的初级自由基和接枝活性中心都增加,使其与接枝单体进行接枝共聚的程度增大;当预引发时间过久时,产生的初级自由基数量过多,引起自由基之间的终止反应占主导地位,从而使接枝率下降。故预引发时间应控制在 32 min 为宜。

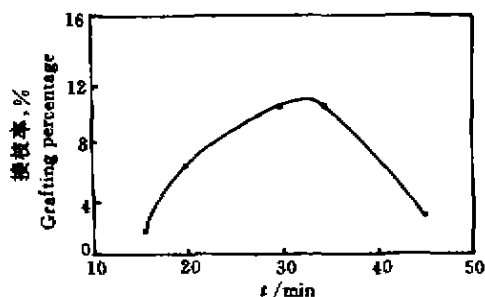


图 4 预引发时间与接枝率的关系

Fig. 4 Plot of preinitiating time vs. graft yield

## 2.5 反应温度对接枝率的影响

由图 5 可以发现,当反应温度低于 80°C 时,接枝率随反应温度升高而逐渐提高,当温度超过 80°C 以后接枝率急剧下降。温度升高,单体和引发剂容易扩散到聚丙烯纤维大分子中参加接枝反

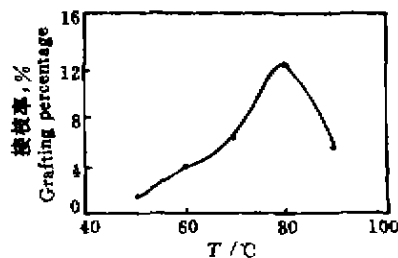


图 5 反应温度与接枝率的关系

Fig. 5 Plot of reacting temperature vs. graft yield

应,同时引发剂的生成速度增加,链引发和链增长反应速度加快。80℃以前,这些作用占主导地位;80℃以后,温度的升高使自由基和大分子自由基终止速度大大提高,从而使反应体系的终止速率大于链增长速率,使接枝率下降。从实验结果来看,反应温度控制在80℃为宜。

### 2.6 反应时间对接枝率的影响

从图6可以看到,接枝率随反应时间的延长而显著上升,并在反应3.5h后随着时间的延长而趋于平缓。这是由于延长反应时间,提高 $MnO_2$ 的反应程度,使自由基增加;增加了AA、自由基在聚丙烯纤维中的扩散程度;提高了AA接枝到聚丙烯纤维分子上的比例;在反应后期,由于反应体系的终止速率增加而使链增长速率减小。因此反应时间过长会增加生产周期,结合实验结果,接枝共聚反应的时间应控制在3.5h为宜。

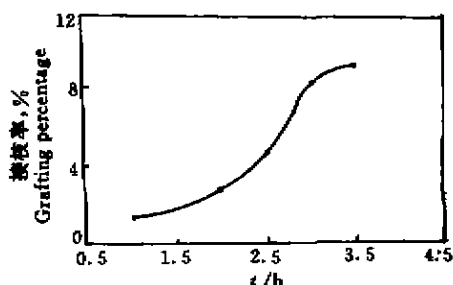


图6 反应时间与接枝率的关系

Fig. 6 Plot of reacting time vs. graft yield

### 2.7 丙烯酸浓度对接枝率的影响

由图7可知,接枝率随单体浓度的增加显著提高,当AA的浓度达到一定程度时,接枝率提高趋于平缓,这种现象是由于随着AA浓度的增加,形成的单体自由基进攻聚丙烯纤维而形成大分子自由基的概率提高,并且使聚丙烯纤维的溶胀程

度提高,有利于各种自由基在聚丙烯纤维中的扩散和运动,以至使AA对聚丙烯纤维的溶胀作用达到平衡,自由基的扩散和运动能力再提高,因而使接枝率趋于稳定。从实验结果可知丙烯酸浓度控制在0.8 mol/L为宜。

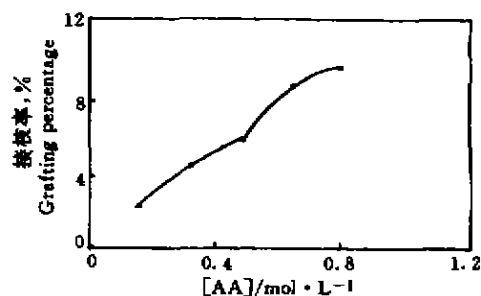


图7 丙烯酸浓度与接枝率的关系

Fig. 7 Plot of AA concentration vs. graft yield

## 3 结论

a. 高锰酸钾/硫酸能够作为聚丙烯纤维与丙烯酸接枝共聚反应的引发体系。

b. 当硫酸浓度为0.2 mol/L,高锰酸钾浓度为 $5 \times 10^{-3}$  mol/L,反应温度为80℃,反应时间为3.5 h,高锰酸钾预处理纤维时间为30min,预引发时间为32 min时,聚丙烯纤维的接枝率较高。

## 参 考 文 献

- 1 姚占海,饶蕾,徐俊. 聚丙烯纤维与丙烯酸辐射接枝共聚反应的研究. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(3): 16
- 2 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. 功能材料, 1994, 25(4): 317
- 3 赵清香,王玉东,刘民英等. 尼龙66纤维与丙烯酸的接枝共聚反应研究. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 46

## STUDY ON GRAFTING COPOLYMERIZATION OF POLYPROPYLENE FIBER WITH ACRYLIC ACID

Liu Xiaohong, Cui Weigang and Huang Cuirong

(Wuhan Institute of Science and Technology)

**Abstract:** The graft copolymerization of acrylic acid onto polypropylene fibre was studied by using  $KMnO_4/H_2SO_4$  as an initiator. The copolymerization reaction is greatly influenced by the concentrations of  $KMnO_4$  and  $H_2SO_4$ , pretreatment time, preinitiation time, temperature and time of reaction. The results show that the optimum reaction conditions are as follows: the concentration of  $H_2SO_4$  0.2 mol/L and  $KMnO_4$   $5 \times 10^{-3}$  mol/L, acrylic acid 0.8 mol/L, the pretreatment time 30 min, the preinitiation time 32 min, the graft temperature 80℃ and the reaction time 3.5 h.

**Subject Terms:** polypropylene fiber; acrylic acid; grafting copolymerization; grafting percentage