

表2 不同聚酯织物性质的比较

编号	性质	普通毛型	普通低起球型	Jaykaylene:100
1	定形性	优良	很好	很好
2	防皱性	很好	好	很好
3	固色性	很好	好	很好
4	褶裥保持性	很好	好	很好
5	起球趋向	强	弱	弱
6	耐磨牢度	很好	好	很好
7	去污性	好	好	很好
8	充分洗涤后手感	硬挺	柔软	柔软

五、Jaykaylene:100的特色

- ① 染色均匀
- ② 100℃可染得较好的深色
- ③ 回潮率较高
- ④ 手感柔软
- ⑤ 适宜与其他纤维混纺

六、现有产品

- ① 128/34、70/34（有光和半无光）。

② 纤度2、3、5、7和9旦尼尔的纤维，其切断长度可以指定，有33、51、64毫米（有光和半无光）。

③ 丝束和毛条。

④ 根据顾客需要特制。

七、主要优点

(1) 染色不需要载体，可节约载体费用。

(2) 能在沸点染色，可减少一般高温染色所需的昂贵设备。

(3) 染色时间可减少20%，因为染液仅加热到100℃，不需加热到125—130℃，同时也可节约大量热能。

(4) 排除在染色过程中产生低聚物沉淀问题。

(5) 由于在低温时染色，提供了能与羊毛混纺的优点。

印度《Colorage》，1989年11月，P. 16

张幼敏译 黄立校

丙纶织物的电子束辐照处理 及用酸性单体接枝

一、提 要

丙纶织物用电子束加速器以不同剂量进行辐照处理，辐照后的织物在酸性单体中如丙烯酸或甲基丙烯酸乙酯的磷酸水溶液中接枝，使用不同的药剂，以减少均聚副反应。

对二种酸性单体接枝织物的物理化学性能进行了测定和比较，这些性能包括不同接枝得率下的回潮率变化。测定了包括抗性*、伸长和抗断强度的机械物理性能。

纤维结晶度、融化温度和分解温度用差示扫描量热法(DSC)测定。还测定和比较了接枝织物的离子交换能力。

* 原文为Resistance，可能为摩擦阻力。

二、引言

用含有羧基或磷酸酯的酸注单体接枝到丙纶织物上,可大大地改变疏水性纤维的物理化学性质。由于这些酸性基团的引入,给织物提供了较好的亲水性,使带有阴离子中心的碱性染料可以进入,并对阳离子具有交换能力。

文献综述已报导了 Sundardi 在真空下用电子束辐照,并用丙烯酸水溶液接枝的丙纶纤维。他研究了反应动力学、纤维性能,发现随着接枝程度的增加,纤维的吸湿性增加,对直接、碱性、酸性、活性、分散和萘酚染料的亲和力增大,熔点提高,但颜色的水洗牢度差。

表1 经100℃、0.8毫拉德辐照处理三小时的丙纶织物用丙烯酸(90%,含50p.p.m. 甲基基4-苯酚稳定剂)接枝

样品	丙烯酸浓度 (W/V H ₂ O) (%)	以原重量计算 的接枝率 (%)	以接枝后最终重量 计算的接枝率 (%)
1	15	24.55	19.71
2	20	42.44	29.79
3	25	61.34	38.02
4	30	82.01	45.06

Pavljuchenko 等人研究了用聚丙烯酸改性的丙纶纤维的吸收能力。Suhulz 和他的合作者合成了含有羧基的丙纶纤维,并对其特性作了说明。Moncrieff 在78℃的60%甲醇溶液中,用 δ 射线辐照丙纶纤维,并测试了接枝纤维的物理性能,包括机械性能在内。用丙烯酸接枝的丙纶,对紫外线的稳定性下降,而比原重增加100%的丙纶接枝纤维的离子交换能力是4.35毫克当量/克。

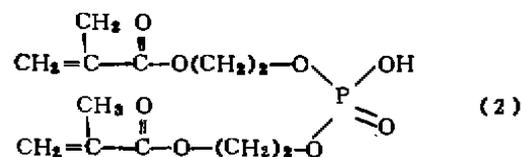
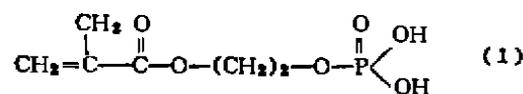
未发现有关用甲基丙烯酸乙酯磷酸单体接枝的文献。

在本研究中,我们用电子束加速器以不同剂量对丙纶织物进行辐照处理。实验室环

境温度是20±3℃。然后将织物用特定浓度的酸性单体水溶液接枝,酸性单体用丙烯酸或用甲基丙烯酸乙酯磷酸,后者是下列化学结构的单酯(70%)和双酯(30%)的混合物。

表2 接枝的丙纶织物在20℃相对湿度65%下按折干计算的回潮率

根据原重计算的接枝率(%)	回潮率(%)
对照样	0
24.55	2.97
42.44	4.29
61.34	5.71
82	6.65



曾试图用不同的化学药剂以减少均聚的副反应。

已对二种酸性单体接枝织物的物理化学性能进行了测试和比较,包括用 Instron 测试仪测定的机械性能、断裂强度、断裂伸长,以及相应的相对强度。纤维的结晶度、熔融和分解温度是用差示扫描量热法(DSC)进行的,还测定了接枝织物的吸湿性和离子交换能力。

表3 丙烯酸接枝的丙纶钠盐纤维的离子交换能力

以接枝后最终重量 计算的接枝率 (%)	以接枝后最终重量 计算的交换能力 (毫克当量/克织物)	固着能力 (毫克当量/克织物)
19.71	2.74	2.05
29.19	4.1	3.25
38.02	5.3	4.1
45.06	6.3	4.66

三、实 验

1. 织物规格

100%丙纶织物是从Montedison 公司获得的, 纤维的细度: 经纱238分特, 纬纱251分特, 每根纤维由40根原纤组成。

2. 织物水洗

织物在辐照处理前必须经过水洗, 以除去在丙纶中添加的稳定剂和抗老化剂。根据我们论文列举的程序, 认为它们是辐照处理的抑制剂。

3. 织物辐照

在实验室环境温度(20 ± 3 °C)下, 用350千伏的IRELEC电子束加速器, 以不同辐射剂量辐照丙纶织物, 织物在电子束下的循环速度是5米/分。

4. 接枝

1. 单体

(1) 丙烯酸, 浓度90%, 用50p.p.m. 甲基对苯二酚作稳定剂。

(2) 甲基丙烯酸酯磷酸(MAEGP), 用20p.p.m. 甲基苯对二酚作稳定剂。

以上二种酸性单体在使用时未进一步提纯。

2. 防止均聚副反应

在酸性单体溶液中加入一定浓度的不同添加剂。在试验中, 作为防止均聚副反应的药剂为: (1) 2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐(MTAS), (2) CuSO₄。

5. 步骤

将10克经辐照处理的丙纶织物精确称重, 放入Pyrex 玻璃试管, 其中盛有200毫升以一定浓度制备的酸性单体(丙烯酸或MAEGP)水溶液。向管内通入氮气, 冒泡5

分钟。将试管紧密封闭, 并在100 °C的恒温箱中翻转三小时, 样品用热水、冷水洗涤, 然后在 Soxhlet 抽提器中用丙酮萃取1小时, 最后烘干。按下式计算接枝率:

$$\text{接枝率}\% = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

W₁: 接枝后样品的重量。

W₀: 样品原有重量。

四、接枝织物物理化学性质的分析

1. 用滴定法测定离子交换能力

用带有羧酸盐或磷酸盐等酸性阴离子官能团的丙烯酸或甲基丙烯酸酯磷酸(MA-EGP) 单体接枝的丙纶, 能和不同的阳离子化合物反应。因而接枝的纤维具有离子交换作用, 交换能力可计算如下:

将3克接枝织物的试样, 用30毫升1N的HCl, 在搅拌下处理30分钟, 以保证除去水洗用水中硬度(钙或镁)所带入的任何阳离子。

然后将试样在装有涤纶织物滤布的平底瓷漏斗中过滤, 用蒸馏水冲洗, 直到洗液和织物呈中性为止。

再将试样放入贮有50毫升0.5N 氢氧化钠溶液的锥形烧瓶中, 摇动1小时。经碱处理的试样在古氏坩埚(2号)中过滤, 再用250毫升蒸馏水冲洗, 碱性滤出液以酚酞为指示剂, 用0.5N的HCl滴定。将坩埚在烘燥中烘干直至恒重后, 称取织物的重量。

用下列公式计算接枝丙纶织物的离子交换能力, 以毫克当量/克样品表示:

$$C = \frac{(V - V_1)N}{W}$$

式中: V—与50毫升0.5N NaOH 相当的HCl体积。

V₁—当NaOH和接枝织物酸性基团反应形成钠盐后, 与多余NaOH滤出液相当的HCl体积。

N—HCl的当量浓度。

W—经接枝和碱处理后的织物重量。

丙烯酸的当量为72，甲基丙烯酸磷酸乙酯(MAEGP)的当量为210。

2. 离子交换能力的计算

离子交换能力C系从接枝织物最终重量算出的接枝率，除以酸性单体的当量，其单位为毫克当量/克织物，即

$$C = \frac{\text{接枝率} \times 1000}{100 \times \text{酸性单体的当量}}$$

3. 回潮率

酸性单体接枝试样和对照试样都在20℃、65%相对湿度下调湿48小时，回潮率以吸湿后增加的纤维重量除以干纤维重量而求得。

表4 丙烯酸接枝的丙纶经向纤维的机械性能

试样	断裂强力* (克)	强力损失(%)	断裂伸长(%)	细度 (分特)	强度 (克/分特)
1. 未辐照的对照丙纶	1310.6		36	238	5.5
2. 丙烯酸接枝率为24.5%的丙纶	1120.3	14.5	15.2	330	3.4
3. 丙烯酸接枝率为42.4%的丙纶	1104.6	15.7	17	352	3.1
4. 丙烯酸接枝率为61.3%的丙纶	1063.4	18.9	15.8	448	2.4
5. 丙烯酸接枝率为82%的丙纶	837.8	36.1	12.1	480	1.7

表5 丙烯酸接枝丙纶纤维的差示扫描量热

以试样最终重量计算的接枝率 (%)	焦耳/克 溶解比热 (ΔH)	结晶度 = $\frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_{晶体}}$	熔化温度 °C	分解温度 °C
对照丙纶辐照0.8毫拉德	97.854	65.7	161.1	390
19.71	60.626	40.7	163.5	400
29.81	47.324	31.8	167.4	410
38.02	38.193	25.6	169.1	400
45.06	39.229	26.3	169.5	420

表6 用200ppm甲氧基4-苯酚稳定的20% (W/V H₂O) MAEGP接枝的丙纶织物在100℃下经0.6毫拉德辐照处理3小时后某些防均聚反应剂的影响

试样	均聚反应防止剂 (%)	以试样原重量计算的接枝率 (%)	以接枝试样按最终重量计算的接枝率 (%)
1	二甲基2-丙烯 1-磺酸钠盐 MTAS 1 (混浊溶液)	67.98	32.42
2	CuSO ₄ 0.5 (透明溶液)	41.13	29.14

表7 用含有0.5%CuSO₄的MAEGP接枝的丙纶织物，在100℃时经0.4毫拉德辐照3小时后的接枝率

试样	MAEGP (%W/V H ₂ O)	以试样原重量计算的接枝率 (%)	以接枝试样按最终重量计算的接枝率 (%)
1	10	20	16.6
2	15	33.4	25

表8 在20℃、相对湿度65%下, MAEGP接枝丙纶织物的折干计算回潮率

以试样原重量计算的接枝率 (%)	回潮率 (%)
20.0	0.9
33.4	1.2
41.4	1.5

表9 MAEGP接枝丙纶纤维的离子交换能力

以接枝试样最终重量计算的接枝率 (%)	以接枝试样最终重量计算的交换能力毫克当量/克织物	测定测出的交换能力毫克当量/克织物
29.1	1.38	1.21
16.6	0.79	0.56
25.0	1.19	1.034

表10 经MAEGP接枝的经向纤维机械性能

试 样	断裂强力(克)	强力损失(%)	断裂伸长(%)	细度 (分特)	强度 (克/分特)
1. 未辐照处理的对照丙纶纤维	1310.6		36	238	5.5
2. 20% MAEGP接枝的丙纶纤维	1088.9	16.9	11.9	314	3.5
3. 41.1% MAEGP接枝的丙纶纤维	951.6	27.4	10.7	276	3.5

表11 MAEGP接枝丙纶纤维的差示扫描量热

以接枝试样最终重量计算的接枝率 (%)	焦耳/克 熔融比热 (ΔH_f)	结晶度 $= \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_{晶体}}$	熔融温度 ℃	分解温度 ℃
辐照的对照丙纶0.8毫拉德	97.854	65.7	161.1	390
16.5	59.966	40.2	164.8	390
29.2	54.480	36.6	165.6	430

五、讨 论

已有大量文献对在不同条件下,用 δ 射线或电子束辐照使丙烯酸接上丙纶织物的综合报导。

在本文中,我们着手把甲基丙烯酸乙酯磷酸作为新的接枝单体,并与丙烯酸接枝比较了它们的理化性质。

1. 用丙烯酸接枝

(1) 丙纶织物用丙烯酸接枝是将单体的水溶液在100℃下反应3小时而实现的。表1表明,当丙烯酸浓度从15%增加到30%时,接枝率则从19.7%增加到45.1%。

(2) 与疏水性很高的不吸湿丙纶对照物相比,接枝率为82%的丙烯酸接枝丙纶的回潮率增加到6.7%。因此,用丙烯酸接枝的

丙纶对吸湿的大量增加极为有利,从而使织物更具有亲水性。

(3) 用丙烯酸在丙纶织物上接枝,可产生能与不同的一价或二价正离子反应的羧基中心。这样,为了计算丙烯酸接枝丙纶织物的离子交换能力,让含有羧基的织物与过量的氢氧化钠溶液反应而形成羧酸钠盐。反应后滴定过量的碱,然后按公式(1)计算织物的离子交换能力。

这样,接枝织物即具有类似于众所周知的有机离子交换剂那样的交换能力。

表3显示了丙烯酸接枝纤维的离子交换能力。当接枝率增加到45%时,就可获得4.66毫克当量/克织物的离子交换能力,它相当于市售IRC(50/75, 80, 72)离子交换剂的交换能力。

(4) 接枝织物经向纤维的机械性能列于表4。例如当接枝率为61.3%时,其强力损

失为18.9%，断裂伸长为15.8%，而对照试样为36%，说明接枝后均有所减少。由于纤维重量的增加，同一试样的纤维细度从238（对照样）增加到448分特，因而纤维抗断强度减少。

(5) 差示扫描量热(DSC)结果见表5。表5表明，接枝率45.1%的纤维结晶度，从65.7%（对照样）减少到26.3%，这是由于无定形区的重量增加，因而造成结晶度的百分率减小。在主大分子链中加入新的丙烯酸官能团，其影响表现为熔融温度和分解温度的提高。例如接枝率为45.1%的试样，熔融温度从161℃（对照样）增加到169.5℃，而分解温度则从对照样的390℃增加到420℃。

2. 用甲基丙烯酸乙酯磷酸(MAEGP)接枝

(1) 均聚防止剂的作用

为了防止均聚副反应，使用了如表6所列的不同MTAS和CuSO₄助剂，证明CuSO₄对防止均聚副反应是非常有效的，因为与MTAS相比，反应结束时溶液非常透明，而使用MTAS则溶液混浊粘稠。

(2) 辐照后的丙纶纤维与MAEGP接枝，结果与丙烯酸相同，接枝率随接枝单体浓度的增大而增加。这样，当单体浓度从10%增加到15%时，接枝率则从20%增加到83.4%（表7）。

(3) 接枝纤维的回潮率随接枝率的增加而增加（表8）。例如，当MAEGP的接枝

率为41.1%时，其吸湿率为1.5%。但是用丙烯酸接枝后，纤维的亲水性要比MAEGP接枝的更好。

(4) MAEGP接枝纤维的离子交换能力列于表9。表9显示，计算和滴定得出的交换能力数值不同，这是由于所取MAEGP的当量作为单酯，而实际上它是前面指出比率的单酯与双酯的混合物。

表9表明，经25%MAEGP接枝的纤维，其离子交换能力是1.03毫克当量/克织物。MAEGP接枝纤维可作为离子交换剂使用。MAEGP接枝纤维的交换能力比丙烯酸接枝纤维低些，这是由于MAEGP的分子量较大。

(5) MAEGP接枝纤维的机械性能列于表10。接枝率41.1%的纤维，其强力损失为27.4%，断裂伸长从对照样的36%降为10.7%，和丙烯酸一样，接枝后均有所减少。

强度从5.5克/分特（对照样）减少到3.3克/分特，原因是接枝后纤维的重量增加。

(6) 差示扫描量热(DSC)结果列于表11。和丙烯酸一样，接枝后的结晶度减少。例如，当接枝率为29.2%时，结晶度从对照样的65.6%降至36.6%。熔融温度稍有增加，分解温度从原试样的390℃（对照样）增加到430℃，与丙烯酸接枝织物相同。

美国《A.D.R.》，1989年12月，P.54和
1990年1月，P.39

傅城树译 邓耀慈校