

马来酸酐接枝聚丙烯纤维的结构和性能研究

张广威, 关桂荷, 胡祖明, 刘兆峰

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要: 采用熔融纺丝法制备了马来酸酐(MAH)接枝聚丙烯纤维, 考察了接枝纤维的力学性能和吸湿率以及马来酸酐的残留量。结果表明, 马来酸酐接枝聚丙烯纤维的断裂强度比纯聚丙烯纤维的低, 接枝率越高强度越低, 断裂伸长率则相反; 随着接枝率的增加, 纤维的取向度也逐渐升高。与聚丙烯纤维相比, 接枝聚丙烯纤维的吸湿率有了明显提高, 在相同拉伸倍数下提高了3~5倍; MAH残留量相当于接枝率(0.73%)的3.7%, 表明主要是接枝的马来酸酐改变了聚丙烯纤维的性质。

关键词: 马来酸酐接枝聚丙烯纤维; 力学性能; 取向; 吸湿率; MAH残留量

中图分类号: TQ342.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-7054(2004)04-0004-03

聚丙烯(PP)原料来源丰富, 价格便宜; 其综合性能好, 用途广泛。然而, 聚丙烯也有一些突出的缺点: 由于分子中不含任何极性基团而难以和金属、玻璃粘结, 难以和其它许多高聚物及无机填料相容; 用于服用纤维染色困难、静电大、亲水性差; 纺细旦丝较难; 纤维有刺痒感^[1]。为了克服上述缺点, 近年来关于聚丙烯化学改性的研究非常活跃, 其中接枝改性的方法是一种比较有效的方法^[2]。

目前, 接枝聚丙烯主要用作大分子相容剂和偶联剂^[3], 而将接枝聚丙烯用作纤维的研究却未见报道。我们用熔融接枝法制备了马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)共聚物, 在熔融纺丝机上制备了PP-g-MAH纤维, 研究了该纤维的结构和性能。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(粒料, S700, MFR=1), 马来酸酐(MAH, 分析纯), 过氧化二异丙苯(DCP, 化学纯), 对二甲苯(化学纯), 丙酮(分析纯)。

1.2 设备

双螺杆挤出机(TW100型, 德国Haake公司), 红外光谱仪(Nexus-670型, 美国Nicolet公司), 熔融纺丝机(C-400型, 日本富士), 材料试验机(AGS50型, 日本岛津), 声速取向测定仪(SOT0-II型, 东华大学)。

1.3 PP-g-MAH的制备

一定配比的MAH、DCP溶于少量丙酮中, 与一定量的PP在高速分散机中分散2min, 然后在大气中让丙酮自然挥发, 待丙酮挥发后加入挤出机料斗内进行熔融挤出, 挤出温度为180~190℃, 螺杆转速50r/min; 接枝物切粒, 热固处理除去残余单体备用。

1.4 接枝率的测定

将少量备用粒在对二甲苯中加热溶解后用丙酮沉淀、抽滤, 60℃真空干燥24h, 如此重复3次, 以除去未反应的马来酸酐; 将1g纯化后的PP-g-MAH溶于100mL热对二甲苯中, 回流2h, 用0.018mol/L的氢氧化钾-乙醇溶液滴定, 用酚酞作指示剂。根据消耗掉的氢氧化钾-乙醇溶液量, 用下列公式计算接枝率:

$$G_g = 98.06 \times (V - V_0) \times C / 2 \times 1000 \times m$$

式中: G_g 是接枝率, V 是滴定接枝的PP消耗的氢氧化钾-乙醇溶液的量(mL), V_0 是滴定未接枝PP时消耗的氢氧化钾-乙醇溶液的量(mL), C 是氢氧化钾的摩尔浓度, m 是所滴定的PP-g-MAH的质量(g), 98.06是MAH的相对分子质量。

1.5 PP-g-MAH的红外测试

将纯化(过程同1.4)后的PP-g-MAH在200℃热压成膜, 进行红外光谱测试。

1.6 PP-g-MAH纤维的制备

在富士C-400型熔融纺丝机上进行PP-g-MAH的纺丝实验, 并进行热拉伸。

1.7 纤维力学性能测试

用材料试验机测试了所得纤维的断裂强度和断裂伸长。

1.8 纤维取向测试

用SOTO-II型声速取向测定仪测定了所得纤维的取向度。

1.9 纤维吸湿性测试

将精确称量的接枝纤维置于盛有35.5%硫酸溶液的保干气的气氛中, 于室温下放置48h, 然后测其吸湿

收稿日期: 2003-11-07

作者简介: 张广威, 男, 1977年12月生, 河南省杞县人, 东华大学材料科学与工程学院硕士研究生。

率。

1.10 MAH 残留量的测定

精确称取 1g 接枝的纤维，放入三颈瓶中，倒入 150mL 溶剂，60℃ 下回流一定时间，将该体系滤入锥形瓶，并用少许溶剂冲洗纤维，洗液入锥形瓶；以酚酞作指示剂，用氢氧化钾 - 乙醇溶液滴定洗液中 MAH 的含量，用下式计算纤维中 MAH 含量：

$$C_m = 98.06 \times (V - V_0) \times C/2 \times 1000 \times m$$

2 结果与讨论

2.1 红外测试结果

从红外谱图（图 1）可以看出在 PP-g-MAH 谱图的 1784cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰，对应羰基的不对称伸缩振动^[4]，由于已经充分提纯，除去了各种干扰物，因此可认为 MAH 已接到了聚丙烯链上。

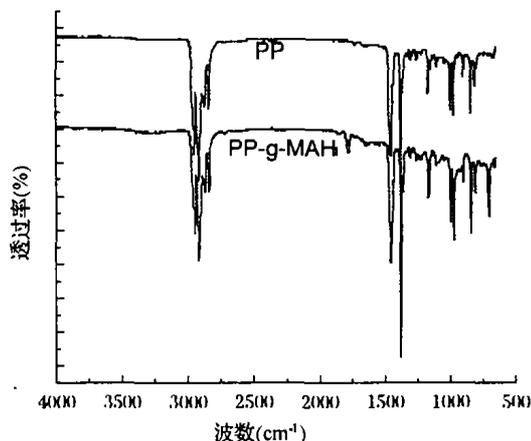


图 1 PP 与 PP-g-MAH 的红外谱图

2.2 纤维的力学性能

表 1 列出了所得纤维的力学性能。

表 1 纤维试样的力学性能

样品	纯 PP			PP-g-MAH								
	接枝率 (%)			0.22			0.41			0.73		
拉伸倍数	2.8	3	3.5	2.8	3	3.5	2.8	3	3.5	2.8	3	3.5
断裂强度 (N)	3.006	3.110	3.832	2.660	2.792	3.025	2.603	2.665	3.124	2.663	2.823	2.995
断裂伸长 (%)	49.90	45.47	36.33	52.03	47.24	44.62	53.10	46.07	43.62	46.10	40.14	35.62
纤度 (dtex)	71.82	61.43	53.66	80.1	65.34	47.35	86.58	62.10	49.53	73.44	71.78	61.03
相对断裂强 (cN/dtex)	4.185	5.063	7.141	3.321	4.273	6.389	3.006	4.291	6.307	3.626	3.933	4.907
声速值 (km/s)	2.1858	2.4539	2.7038	2.1978	2.6667	3.1963	3.1250	3.2000	3.4851	2.7211	3.9216	4.0592
取向因子 f	0.5604	0.6507	0.7124	0.5657	0.7051	0.7942	0.7847	0.7948	0.8269	0.7170	0.8638	0.8724

从表 1 可以看出：随着拉伸倍数的增加，纤维的纤度、断裂伸长率逐渐减小，断裂强度逐渐增大。另外也可以看出 PP-g-MAH 纤维的断裂强度比 PP 纤维的低，接枝率越高强度越低，断裂伸长率则相反。这是由于聚丙烯分子链上接枝的马来酸酐破坏了聚丙烯链的规整性，导致结晶能力有所降低，结晶度变小^[5]，同时熔

融接枝过程中聚丙烯发生降解，这些原因都将导致纤维强度下降。

2.3 纤维的取向测试结果

对不同拉伸倍数的 PP 及 PP-g-MAH 纤维取样测声速值，所得结果见表 1。从表 1 可以看出，随着拉伸倍数的增加，纤维的取向度逐渐升高；随着接枝率的增加，纤维的取向度也逐渐升高。对于接枝聚丙烯纤维的取向度在相同拉伸倍数下比纯 PP 纤维大，可以作如下解释：① 在丝条从喷丝孔到固化前这一过程中，由于存在很高的剪切速率，导致接枝聚丙烯丝条的粘度比纯聚丙烯的小，在相同的卷绕速度下，预取向较 PP 大；② 由于接枝聚丙烯熔点比纯 PP 低，在相同的拉伸温度下，接枝聚丙烯大分子的活动性较强，较容易被拉伸取向。

2.4 纤维的吸湿率

表 2 所得纤维的吸湿率

样品	PP			PP-g-MAH								
	接枝率 (%)			0.22			0.41			0.73		
拉伸倍数	2.8	3	3.5	2.8	3	3.5	2.8	3	3.5	2.8	3	3.5
吸湿率 (%)	0.2	0.3	0.5	0.9	1.5	1.8	1.5	2.1	2.4	2.5	2.6	2.7

从表 2 中数据可知，与聚丙烯纤维相比，接枝聚丙烯纤维的吸湿率有了明显提高，在相同拉伸倍数下提高了 3~5 倍，这是由于聚丙烯链上接上了极性基团 (MAH) 的缘故。随着接枝率的提高，纤维的吸湿率也随之提高，但它们之间的关系与拉伸比有关，如图 2 所示。

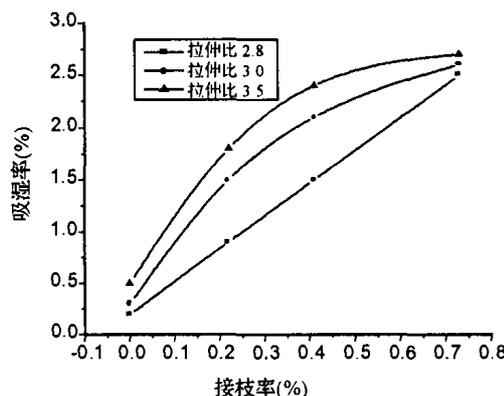


图 2 纤维吸湿率与接枝率的关系

由图 2 可以看出，在较低的拉伸比下，吸湿率与接枝率呈现很好的线性关系，而当拉伸比提高时，随着接枝率的提高，吸湿率先是提高很快，然后提高趋于平缓。这是因为起吸湿作用的极性基团主要是位于无定形区的极性基团^[5]，当拉伸比较低时，纤维的结晶度也较低，无定形区的极性基团相对较多，而随着拉伸比的增大，纤维的取向度增大，结晶度也随之提高，进入无定形区的极性基团的增加减缓，导致吸湿率的提高并非按接枝率的增加而线性提高。

2.5 MAH 残留量

由于马来酸酐对人体有害,因此控制纤维中马来酸酐的含量尤为重要,采用酸碱滴定法测定了 PP-g-MAH 纤维 ($G_d=0.73\%$, 拉伸比为 4) 中马来酸酐的残留量。分别用水、乙醇、丙酮对纤维进行了处理,不同处理时间下的测定结果如表 3。

表 3 不同溶剂处理下 MAH 的残留量 (%)

处理时间 (min)	水	乙醇	丙酮
10	0.0213	0.0221	0.0222
20	0.0256	0.0257	0.0264
30	0.0262	0.0266	0.0269
40	0.0265	0.0269	0.0269
50	0.0267	0.0269	0.0269
60	0.0267	0.0269	0.0269

从表 3 可以看出, MAH 残留量相当于接枝率 (0.73%) 的 3.7%, 也就是说游离的 MAH 对接枝聚丙烯纤维性能的贡献很小, 主要是接枝的马来酸酐改变了聚丙烯纤维的性质。

3 结论

1. PP-g-MAH 纤维的断裂强度比 PP 纤维的低, 接枝率越高强度越低, 断裂伸长率则相反。

2. 接枝聚丙烯纤维的取向度在相同拉伸倍数下比纯 PP 纤维的大。

3. 与聚丙烯纤维相比, 接枝聚丙烯纤维的吸湿率有了明显提高, 在相同拉伸倍数下提高了 3~5 倍。

4. 游离的 MAH 对接枝聚丙烯纤维性能的贡献很小, 主要是接枝的马来酸酐改变了聚丙烯纤维的性质。

参考文献

- [1] 何叶尔, 李力等 聚丙烯树脂的加工与应用 中国石化出版社, 1997. 478
- [2] 丁艳芬, 郑梅梅 用不饱和单体熔融接枝聚丙烯. 合成树脂及塑料, 1992, 9(4): 27-33.
- [3] 张玉清, 范志强 聚丙烯的接枝共聚改性 化工新型材料, 1997, 11:8-12.
- [4] Roover B D, Sclavons M et al Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene J Polym Sci:Part A-Polym Chem, 1995, 33(5): 829-842
- [5] 武玉彤, 崔永岩等 聚丙烯熔融接枝研究, 化工新型材料, 1994, 2:34-38
- [6] 顾利霞, 刘兆峰等. 亲水性纤维. 中国石化出版社, 1997. 5.

本期广告索引

岛精(香港)有限公司上海代表处	封面	天津石化公司研究院	中插 15
上海施迈尔精密陶瓷有限公司	封 2	上海市合成纤维研究所	中插 16
大连华纶化纤工程有限公司	封 3	江苏天音化工股份有限公司	后插 1
北京诚兴阳光贸易有限公司	封底、(58)	安丘市宏光纺织仪器有限公司	后插 2
上海金纬化纤机械制造有限公司	前插 1、(3)	无锡市大源机械厂	后插 3
舟山市金湖化纤机械有限公司	前插 2、3	绍兴市南方化工有限公司	后插 2
张家港保税区华纶化机实业有限公司	前插 4	长春胜利机械设备配套有限责任公司	后插 3
苏拉集团	前插 5	上海市大场化工厂	后插 4
张家港市万盛化工化纤机械厂	前插 6	苏州市上宇纺织配件厂	14
莫富龙氨纶(苏州)有限公司	前插 7	天津荣德国际贸易有限公司	30
上海欧达电气控制工程系统有限公司	前插 8	姜堰市化工助剂厂	32
上海东民化纤设备制造厂	前插 9	苏州市海德自动化技术有限公司	37
上海市纺织科学研究院	前插 10	郑州八达空调有限公司	43
苏州吴中区红海化工有限公司	前插 11	上海思尔达科学仪器有限公司	44
扬州英赛特化工技术有限公司	前插 12	上海嘉定分子筛厂	45
哈尔滨诚文助剂有限公司	前插 13	洛阳高新技术开发区南峰聚酯有限公司	46
成都先达电子有限公司	前插 14	大连北方测控工程有限公司	47
温州东海化纤设备厂	中插 1	上海华力索菲科技有限公司	48
北京中丽制机化纤工程技术有限公司	中插 2、3	杭州菲达物料输送工程有限公司	49
无锡市兰华纺织机械有限公司	中插 4、5	张家港市超声电气有限公司	50
郑州中远干燥技术有限公司	中插 6	苏州中太制机有限公司	51
郑州中原差别化纤维有限公司	中插 7	浙江大学人工环境工程技术有限公司	52
《合成纤维》编辑部	中插 8	无锡市越新化纤设备工程有限公司	53
北京迈士华混合设备有限公司	中插 9	无锡中化纺科技有限公司	54
邵阳纺织机械有限责任公司	中插 10	无锡市安化屏蔽电泵厂	55
南京普纶达化纤机械制造有限公司	中插 11	盐城华强化纤机械有限公司	56
扬州惠通化工技术有限公司	中插 12	浙江丰利粉碎设备有限公司	57
上海联碳化学有限公司	中插 13	无锡市恒鑫机械厂	59
上海朝辉压力仪器有限公司	中插 14	余姚市捷达纺机制造有限公司	60