

洗性差的问题。本加工可采用溶剂型硅涂层的方法进行加工。如将Elasfinish RAS-40(反应型有机硅树脂)作为非溶剂水系方法涂层,就能进行耐久性的涂油加工。

五、其它

表3 涂油处方 (份)

	No. 1	No. 2
Elasfinish RAS-40	90	45
M-1385C	10	5
M-1045		50
Elastron Cat-64	5	5
M-2006	1.5	2

Elastron除上述用途外,还应用于耐久性

抗静电吸汗加工、防起毛加工、耐久柔软加工、耐久拒水拒油整理用的交联剂、轮胎帘子线底涂剂、仿麻加工等各种用途。

六、结束语

今后,纤维整理加工将会逐渐复杂化、多样化,所以需求高级技术。

我们认为,今后会对水系热反应型氨基甲酸乙酯树脂等反应性低聚物的期望更加强烈。从免烫、生态学上看,准备进一步努力研究。

日本《纤维加工》,增刊,1997年,

印花手册,85-88页

何中琴译 王雪良校

TS193.845

TS195.645

①79-88

通过高能辐射接枝技术、 提高聚丙烯纤维的可染性

王秀玲

聚丙烯纤维

可染性

染色

高能辐射 接枝

一、前言

在聚丙烯纤维的染色中遇到的困难是十分有名的。目前市售的大多数聚丙烯纱和短纤维是通过色素淀积而着色的。聚丙烯纤维的结晶度的程度约为60%,因此应当有足够的无定形区可用于染料的吸收。此外,对于这种纤维,玻璃转变点也不应当存在任何着色的困难,因为在35℃,它处于极低的水平。这表明了,在无定区中的链段是易于活动的,并扩大了自由体积,它能使染料吸收。因此,聚丙烯的可染性较差,是由于不适宜的形态性能、和在纤维和染料之间缺少分子间力。

由于没有任何化学的和极性基团和氢键键合基团的存在,因此这种纤维实际上是处于恒定的溶胀状态,它引起了这个事实,即吸收的分散染料在100℃以上、通过干洗溶剂很容易地从纤维上去除。这种溶胀的状态,也造成了在室温贮存期间、分散染料迁移到纤维表面的能力。

大量的研究工作已用于制作可染的纤维。通过接枝共聚技术导入染料亲和性,另外改进提高聚丙烯纤维的性能,这是一个有希望的研究领域。乙烯单体的二元混合物通过化学引发技术的接枝聚合反应,在其它合成纤维上的情况已早有报导,但有关单体混

合物在聚丙烯纤维上的接枝,在文献资料中还未发现有此种出版物。在高能辐射对聚丙烯纤维的接枝的作用方面,在过去几年中已开始进行了大量的基础性研究工作。

根据以上对聚丙烯纤维可染性的观察,本研究工作的目的、在于通过接枝共聚技术来改进聚丙烯纤维,为了探索用阳离子染料染这种纤维的新的可能性。在我们的早期研究中,我们通过化学引发方法、采用过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈和二叔丁基过氧化物作为引发剂,将各种乙烯单体在聚丙烯纤维上接枝成功,对接枝的最佳条件标准化。接枝的纤维也表示了对阳离子染料有高的上染率,具有良好到中等的全面牢度性能。然而,染料在接枝的聚丙烯上的渗透性是有限的,此问题对于离子染料较为严重。此外,由于均聚物的形成,接枝效率显著地降低,一般接枝通常限于在材料的表面,这点使它难以获得高的接枝百分率。本研究工作探讨了提高离子染料进入聚丙烯纤维的扩散率、以及供给染料席位。为了这个原因,我们已选择了一些在接枝共聚反应期间的染料席位添加剂的协合混合物。一个组分依靠它与聚丙烯的相容性,有助于打开纤维结构,使染料较好地渗透,而第二只添加剂依靠它的强酸特性,提供了对染色有效的染料席位。为了进一步提高接枝的效率,将聚丙烯纤维通过高能电子束加速器、在不同的剂量下辐射,然后采用了单体混合物,在有过氧化苯甲酰作为催化剂的存在下、通过过氧化物方法,以便在各种聚丙烯纤维上产生接枝作用。因此,本研究的目的不仅是提高染料的渗透性,而且也为了探索改进的接枝条件,通过应用一些因素,例如单体混合物、纤维的溶胀和辐射技术。分析了接枝的试样,通过研究能影响聚合程度以及用碱性染料的可染性的条件。评价和比较了接枝的纤维的离子交换能力、和各种物理化学性质。

二、材料和方法

(一)纤维说明

1. 参照的聚丙烯纤维

采用了商品聚丙烯(PP)纤维(6旦,短纤维长度100毫米、和直径30.4微米),名称为Proplon,是由M/S. Neomer公司、Baroda生产的,作为纤维状的聚合物。将Proplon用热水(80℃)洗涤2小时,以去除作为稳定剂和抗氧剂的添加剂,在室温下干燥,并贮存在干燥器中。将其称为参照的PP。

2. 溶胀的聚丙烯纤维

将参照的PP纤维在(i)三氯乙烯/水(20/80,体积/体积)、和(ii)1,1',2,2'四氯乙烷/水(20/80,体积/体积)中、在95℃溶胀3小时,然后通过用沸水处理,从纤维上完全去除溶剂,在室温下干燥,并贮存在干燥器中。这些溶胀的聚丙烯纤维被分别称为SPP₁、和SPP₂。

3. γ -线辐照的聚丙烯纤维

将参照的(PP)和溶胀的(SPP₁和SPP₂)聚丙烯纤维暴露在来自钴-60源的 γ -线下,在大气下、和在恒定的剂量速率600rads/分钟下、曝露不同的时期。通过采用在加尔各答的、Saha原子核物理研究所现有的Model GC-900仪器(BARC,半衰期5.3年、能量1.13兆电子伏,容器尺寸为14厘米×9厘米),将试样在实验室大气温度(20±3℃)下辐照。由辐照产生的自由基形成稳定的过氧化物,接着将过氧化的纤维用于引发聚合作用。

(二)单体

选择了4只不同的乙烯单体、用于本研究中。用于本研究所选择的单体混合物的组合、是丙烯酸/丙烯腈(AA/AN)、甲基丙烯

表1 用于研究中的单体

单体	化学结构	等级	供应商
丙烯酸(AA)	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	实验室试剂	Burgoyne
甲基丙烯酸(MA)	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	实验室试剂	Merk
丙烯酰胺(AM)	$\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$	分析试剂	BDH
丙烯腈(AN)	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	实验室试剂	BDH

表2 用于研究的染料

商品名称和染料类型	化学结构	C.I.No.	摩尔重量(克/摩尔)
Sandocryl蓝5G (曙蓝)		碱性蓝9 (51004)	369.5
Sandocryl红GTL (单偶氮)		碱性红18 (11085)	392.5
Sandocryl艳黄B6GL (次甲基)		碱性黄11 (48055)	372.5
亚甲蓝 (曙蓝)		碱性蓝9 (52015)	355.9

酸/丙烯酰胺(MA/AM)、和丙烯酸/丙烯酰胺(AA/AM)。的有使用的单体都未进一步纯化。单体的详细资料以及其化学结构给出在表1中。

(三)染料

选择了4只不同的碱性染料用于本研究中。将染料用索氏萃取器纯化。将染料从稀释剂(乙醇)中分离出来,通过用约10体积的煮沸乙醇萃取。在冷却过夜后,将易于过滤的结晶回收。重复此工序,直到不再得到消光系数的增加为止。这些染料的详细资料给出在表2中。

(四)方法

准确称重0.5克纤维,并将它放入100毫升有盖的不锈钢罐中,其中含有50毫升单体

混合物的水溶液,它们是以固定的克分子比100:0,80:20,60:40,40:60,20:80,和0:100制备的。将过氧化苯甲酰(0.125克)溶解在纯的可结晶的苯(10毫升)中,其中加入蒸馏水(90毫升)。然后,两种单体的加入是为了有以上的比例我。将钢罐立刻放在恒温的水浴中、以一定的时间,直到达到约100℃。将其中的含有物在聚合过程1小时期间不时地搅拌。对于单体混合物AN/AA,分散过氧化苯甲酰的介质是丙酮。

接枝后,将其中的含有物过滤,对于单体混合物MA/AM和AA/AM,用热水和冷水充分洗涤。对于单体混合物AA/AN,则将接枝的纤维首先用DMF、在70℃时洗涤2小时,接着用沸水洗涤数小时。将洗涤的试样在110℃下干燥2小时,并贮存在干燥器中、和称重。取对原来试样增加的重量百分率作为接枝百分率。

(五)接枝的PP纤维的物理化学分析

1. 测定离子交换能力

将0.2克接枝的纤维用200毫升的1N HCL、在不时的搅拌下处理的30分钟。将试样在装有聚酯织物过滤器的瓷漏斗中用蒸馏水洗涤,直到洗涤液和纤维呈中性。将洗涤的试样移入含有3.5毫升的0.5N NaOH的锥形瓶中,将瓶搅动1小时。将碱处理的试样过滤,用17毫升蒸馏水淋洗。将碱性过滤物用0.5N HCL滴定,采用酚酞作为指示剂。将纤维干燥、直到得到恒重。接枝的纤维的离子交换能力、以毫克当量/克试样表示,是从以下公式计算的:

$$\text{离子交换能力} = \frac{(V - V_1)N}{W}$$

其中, V = 相当于3.5毫升的0.5N NaOH的HCL量;

V_1 = 相当于在与接枝的纤维反应后、和与酸性基团形成钠盐后的过量NaOH过滤物的HCL量;

N = HCL的当量浓度(0.5N);

W = 接枝的碱处理的纤维的重量。

2. 测定回潮率

将试样在65%相对湿度、在室温下调温72小时以上。回潮率是从纤维吸收湿度后增加的重量、除以纤维的重量来计算的。

3. 用差示扫描量热仪的热分析

将准确称重的试样放在试样夹持架上,通过系统4微计算机控制器,用DSC-4顺序控制、从初始温度到最后温度、进行试样的加热。在形成的曲线中、显示了熔融温度和分解温度。从曲线进行试样的评价,并计算熔化的比热和结晶度。

$$\text{比热} = \frac{\text{热容量}(dH/dT)}{\text{试样重量(毫克)}} \text{ M卡/毫克}^\circ\text{C}$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dH/dt}{dT/dt}$$

其中, $\frac{dT}{dt}$ = 扫描速度, $^\circ\text{C}/\text{分钟}$;

和 $\frac{dH}{dt}$ 是按照在图中观察到的峰、从纵座标计算的;

ΔH_t = 从曲线的峰得到的总的热量消耗;

$$\text{和 \% 结晶度} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{结晶}}} \times 100.$$

对于100%聚丙烯,认为熔化热($\Delta H_{\text{结晶}}$)是128焦耳/克。

(六)染色和上染率

1. 用阳离子染料染色

将接枝的、和参照的聚丙烯纤维、用4种不同的阳离子染料染色,保持浴比为100:1。染色色泽的百分率为3%。染色是在开口浴槽中进行的,染浴pH保持在4-5。在染浴温度达到沸点后,在此温度下进行染色1小时。将染色的试样用水淋洗,然后在2克/升非离子洗涤剂溶液中皂洗15分钟,温度为75 $^\circ\text{C}$,再用水淋洗,然后空气干燥。

2. 测定染料含量

将染色的聚丙烯纤维用紫外一可见光分光光度仪进行反射率测量(R),然后对每只试样用Kubelka Munk公式计算K/S值、从K/S值,计算染料相对强度(R.I.F.)。

$$R.I.F. = \frac{K/S(\text{接枝纤维的})}{K/S(\text{参照聚丙烯纤维的})} \times 100$$

三、结果和讨论

1. 单体混合物在聚丙烯上的接枝共聚反应

初步的实验表明了,各别单体的接枝反应的最佳条件并不互相一致,因此采用过氧

化苯甲酰作为引发剂、进行了AA/AN、MA/AM、和AA/AM的二元混合物以各种克分子比、在不同的聚丙烯纤维上的接枝共聚反应。单体混合物的浓度保持在20%（重量/体积）、以及引发剂浓度为0.6%（重量/体积）、在沸点下进行接枝1小时。在图1中图示了在AA/AN、MA/AM和AA/AM混合物中、随着每种单体比率的变化、而得到的接枝百分率的变化。一般、接枝增重率随着各别单体的单体浓度的增加而增加、但对任何特定浓度的单体混合物的接枝得率、比各别的单体较高。对AA/AN、MA/AM、和AA/AM单体混合物、最高接枝百分率分别发生在克分子比20:80、50:50、和30:70。低于和高于这些比率导致接枝的下降。在聚酯纤维上、通过乙烯单体的二元混合物的接枝、也得到了相似的结果。两种单体在相互存在下显示有实际的协合作用、且提供了外加的效果、得到了很高数量级的总的协合作用。这点可能是由于这个事实、个别单体分子在整体相中的可流动性可能降低、因此减少了均聚作用的程度。

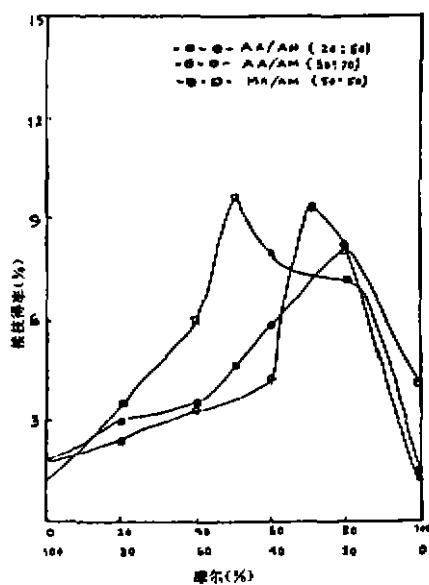


图1 接枝百分率随着在混合物中单体比率的变化而变化

2. 单体混合物浓度对接枝的影响

在表3中给出了单体混合物浓度在原先标准化的最佳的克分子比时、对参照聚丙烯纤维的接枝百分率的影响。看到单体混合物浓度从5%提高到40%时、伴随着接枝百分率的显著提高。另一方面、用AA/AN混合物(80:20)时、在浓度低于10%时、很少产生接枝。此外、AA/AN浓度从10%提高到40%时、没有产生接枝百分率的显著改进、与所研究的其它单体混合物相比较、这是非常低的。一般、接枝得率随着单体混合物浓度的增加而逐渐地增加、并达到水平值、此后、进一步提高单体混合物浓度、对接枝百分率没有影响。对于AA/AN、单体浓度选择40%、对于MA/AM和AA/AM、浓度选择20%、它们显示有最高的接枝增重率。单体混合物的较高浓度、产生了极大的纤维溶胀、并形成固态物质、被卷入纤维基体中、通过用于此目的的通常的溶剂萃取技术、它们是不能完全被去除的。本研究的结果还表明了、从用于研究的混合物中所选择的4只单体中、AM与其它3只相比、接枝最好。这可能是由于酸性单体、与两烯酸胺的CONH₂基相比、具有较高的极性。

表3 乙烯单体混合物在聚丙烯纤维上的接枝反应

单体混合物的浓度 (%)	接枝增重率 (%)		
	AA/AN	MA/AM	AA/AM
5	2	4	7
10	4	6	10
20	6	11	12
30	7	12	12
40	8	12	—

3. 高能辐射对PP纤维拉伸强度的影响

当纺织材料经受中等量的辐射(1—2 Mrad)时形成自由基、并能作为反应中心、其它分子可以连接在它们上面。来自大功率的

钴-60源的最高剂量速率约为2Mrad/小时, 因为需要几个Mrad以影响在材料中的显著变化、或引发接枝反应, 通常需要较长的反应时间。因此, 在进行辐射接枝实验以前, 想必有兴趣去研究 γ -线辐射在聚丙烯纤维主链上的作用。在本实验中, 将聚丙烯纤维暴露于高能辐射下、在恒定的剂量速率 1.87×10^4 rads/小时下, 暴露不同的时间从2小时到33小时的范围内。在规定的辐射时期后, 将聚丙烯纤维进行拉伸强度试验。图2表明了, 辐射剂量对聚丙烯纤维的拉伸强度的影响。结果表明, 聚丙烯纤维的拉伸强度随着辐射剂量的提高而逐渐下降。看来纤维在辐射的暴露下, 在主要的聚丙烯纤维主链中发生了一些键的裂开, 因此发生了损伤, 可能同时发生了交联。聚合物随着辐射可以被分成那些是降解的、和那些是交联的。对于辐射在聚丙烯纤维上的影响, 没有什么可适用的定量的资料。Moncrieff报导了, γ -线辐射的聚丙烯纤维在丙烯腈单体溶液中接枝, 结晶度

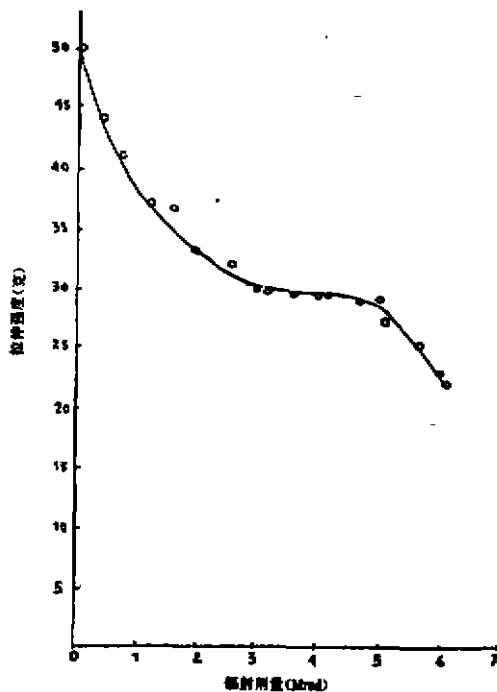


图2 辐射剂量对聚丙烯纤维的拉伸强度的影响

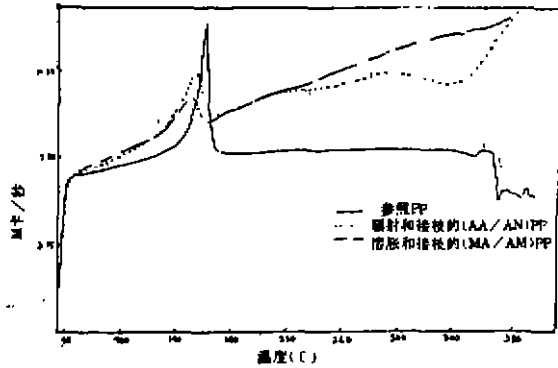


图3 各种聚丙烯纤维的DSC曲线

降低, 玻璃化转变温度提高, 强度降低, 断裂伸长百分率增加。但是, 其它研究者已报导了, 在聚丙烯纤维上的低暴露情况下, 纤维的伸长性和强度可有显著的提高。在损失另一个性能的情况下, 提高一个性能, 这是很普通的, 但两者都提高、看来是不平常的。这种矛盾的结果、对于同一类别的纤维、可能是由于实验条件的不同。但是, 降解和交联两种工艺、通常可能同时发生, 而占优势的工艺、导致观察到的性能。已有报导, 降解和交联的相对程度、在纤维与纤维之间是不同的, 它取决于辐射剂量、温度和辐射期间是否隔绝空气。

4. 单体混合物在辐射的聚丙烯纤维上的接枝

三氯乙烯/水和四氯乙烷/水混合物已被用作聚丙烯的溶胀剂。将溶胀的纤维用乙烯单体混合物在最佳的克分子比、和早先标准化的浓度下, 在有0.6% (重量/体积) 过氧化苯甲酰的存在下接枝, 溶比为100:1、在100°C下处理60分钟。表4表明了, 溶胀的聚丙烯纤维对于用单体混合物接枝得率的影响。结果显示, 通过聚丙烯纤维的预溶胀, 接枝得率有提高。用四氯乙烷预溶胀的聚丙烯、比在三氯乙烯中溶胀试样的、具有最高的接枝得率。用含用MA/AM混合物的、得到了最高的接枝。

表4 乙烯单体混合物在溶胀的聚丙烯纤维上的接枝

单体混合物的浓度	接枝增重率(%)		
	AA/AN	MA/AM	AA/AM
参照聚丙烯PP	8	11	12
溶胀的聚丙烯(SPP ₁ 三氯乙烯)	10	20	14
溶胀的聚丙烯(SPP ₂ ,1,1',1,2'四氯乙烷)	12	28	15

表5 辐射对乙烯单体混合物在聚丙烯纤维上接枝的影响

聚丙烯纤维的品种	剂量 (Mrad)	接枝增重率(%)		
		AA/AN	MA/AM	AA/AM
参照PP	—	8	11	12
辐射的PP	0.12	18	23	18
	0.25	24	27	20
	0.65	27	28	26
	—	10	20	14
溶胀的PP(SPP ₁)	—	10	20	14
辐射的SPP ₁	0.12	22	30	22
	0.25	28	31	28
	0.65	30	35	33
溶胀的PP(SPP ₂)	—	12	28	15
辐射的SPP ₂	0.12	30	32	26
	0.25	32	33	27
	0.65	36	40	34

为了进一步提高接枝效率,在最佳的条件下,结合单体混合物,进行了高能电子束辐射的聚丙烯和溶胀的纤维的接枝共聚作用。辐射是在空气中进行的,形成了稳定的过氧化物。在聚合反应期间,在接枝浴中加入过氧化苯甲酰,通过游离基机理、过氧化物分解了,在单体混合物的存在下,引发了接枝。表5表明了,在各种聚丙烯纤维上,接枝程度对于单体混合物类型与辐射剂量方面相关性。结果表明了,辐射的纤维,比在同等条件下接枝的参照聚丙烯纤维,给予了较高的增重率。接枝百分率随着辐射剂量、或试样在恒定剂量速率下曝露时间的增加而增加。在恒定剂量速率600rads/分钟下、甚至在试样曝露3.3小时后(0.12Mrad)、也观察到增加的接枝反应。溶胀的纤维表现出与辐射的参照聚丙烯纤维以相似的方式,但对溶胀的纤维接

枝的程度比较高得多。在增加曝露时间下,增加辐射,增加了接枝百分率,是由于增加了纤维的溶胀。在曝露的最初阶段,接枝很快,在以后的曝露阶段中,接枝的程度逐渐减慢。接枝的程度取决于单体组合的类型,以及溶胀剂的品种。试样在四氯乙烯中溶胀的、和在MA/AM单体混合物方面得到最高的接枝。除了提高接枝反应外,辐射的纤维需要少量的单体、和引发剂的浓度,而且接枝的纤维,比在同等条件下接枝的未辐射的纤维、表现出较低的硬挺度。

5. 接枝的聚丙烯纤维的离子交换能力

具有酸性阴离子官能团羧酸酯的单体混合物的接枝,能与各种阳离子反应。因此,预期接枝的聚丙烯纤维会作为一种离子交换剂,因而计算了它的能力。将接枝的纤维与

过量的烧碱溶液反应,以形成羧酸钠或甲基丙烯酸钠。计算了反应后的过量碱,以毫克当量/克纤维表示。表6表示了、用含有丙烯酸和甲基丙烯酸的单体混合物接枝的各种聚丙烯纤维的离子交换能力。一般,离子交换能力随着接枝得率的提高而提高,而溶胀的试样,比参照聚丙烯(未溶胀的)纤维显示有较高的离子交换能力,辐射进一步提高了聚丙烯纤维的离子交换能力,而离子交换能力随着提高的剂量、或在恒定剂量速率下曝露时间的提高而提高。在四氯乙烷中溶胀的聚丙烯的离子交换能力、比或者是在三氯乙烷中溶胀的、或者是参照聚丙烯纤维的较高,并与以前讨论的结果符合。结果表明,对于在四氯乙烷中溶胀的、辐射的(0.65Mrad)试样的接枝得率约为28%的,离子交换能力为3.24毫克当量/克纤维,它接近相当于离子交换剂的能力。在此情况下,用单体混合物接枝的聚丙烯纤维、表现出如同著名离子交换剂相似的一种离子交换剂。

6. 接枝的聚丙烯的可染性和有关性能

关于单体混合物在较高接枝得率和提高接枝纤维的离子交换能力方面的协合作用、已早有讨论。研究了通过接枝在聚丙烯纤维

中加入染料接受基团的效果、以改善对阳离子染料的可染性和渗透性。将接枝的纤维用四种具有不同染料结构和碱度的阳离子染料染色。通过测量在特定染料的最大波长处的K/S值,评价了每只染色试样的可接受性。从此K/S值,计算了染料相对强度(R.I.F.)。表7表示了、用能够显示最高接枝得率的单体混合物接枝的各种聚丙烯纤维的R.I.F.值。未接枝的参照聚丙烯纤维几乎未染色,显示了对碱性染料实际上无亲和力。为了参考,将参照纤维的R.I.F.值表示为100。用AA/AN接枝的聚丙烯纤维的R.I.F.值提高了约3到5倍,除了碱性黄11以外,它表示出提高强度约14倍。在用单体混合物接枝的、辐射的聚丙烯纤维上,进一步提高了碱性染料的强度,它的程度取决于染料结构和在纤维中存在的染料接受基团。用各种阳离子染料、有可能提高可染性约6到300倍,它的程度取决于在恒定剂量速率下纤维曝露的时间。对于在最佳条件下接枝的溶胀的试样,也观察到相似的提高染色物。这是由于提高了在溶胀的纤维中的、可适用于容纳染料分子的空间。由于选择了接枝试样的最佳染色条件以研究用各种染料的可染性,报导的R.I.F.值不应当与百分接枝得率相比较,它们并不

表6 用乙烯单体混合物接枝的聚丙烯纤维的离子交换能力

试样的品种	剂量 (Mrad)	接枝增重率(%)		
		AA/AN	MA/AM	AA/AM
参照PP	—	1.01	1.21	1.11
辐射的PP	0.12	1.33	1.60	1.33
	0.25	1.94	1.63	1.40
	0.65	1.98	1.60	1.43
	溶胀的PP(SPP ₁)	—	1.33	1.47
辐射的SPP ₁	0.12	1.46	1.75	1.50
	0.25	1.60	2.06	1.87
	0.65	1.60	2.16	1.90
	溶胀的PP(SPP ₂)	—	1.33	1.60
辐射的SPP ₂	0.12	1.88	1.79	1.69
	0.25	2.56	1.89	1.70
	0.65	3.24	2.06	2.26

表7 接枝对聚丙烯纤维的可染性的影响

试 样	R.I.F 值			
	碱性蓝3	碱性红18	碱性黄11	碱性蓝9
参照PP	100	100	100	100
辐射的PP(0.65Mrad)	149	334	364	446
接枝的PP(AA/AN)	504	335	409	464
辐射的PP AA/AN, 0.12Mrad	865	1363	1815	976
MA/AM, 0.25Mrad	675	2442	2409	2424
AA/AM, 0.65Mrad	654	3391	3432	1028
溶胀的PP(SPP ₁)	360	280	255	217
辐射的SPP ₁ (MA/AM)	1176	1000	3383	868

给予良好的相关性。在接枝的纤维上的极深的染色物、可能是归因于在酸性羧酸酯阴离子与碱性染料之间的盐键的形成,染料是通过静电吸引力连接在基质物的可利用席位上的。报导了接枝的纤维的提高了离子交换能力,因此用阳离子染料的可染性的结果、也相应地符合良好。在本研究工作中没有评价染色纤维的耐洗和耐光牢度,但我们的早先研究工作、在相似的染色物上显示有中等到良好的牢度性能。在整个表面上染色物是均匀的,染料良好地渗透入纤维的内部。

7. 接枝的聚丙烯纤维的回潮率和其它机械性能

纤维的回潮率是按重量增加的百分率来

计算的,表8表明了聚丙烯纤维在用AA/AN接枝前、后的回潮率。常规的聚丙烯纤维具有光滑的油脂的冷感,它们保持湿度的能力实际上是没有的。看来在用单体混合物接枝后,其回潮率可有显著的改进。接枝后,聚丙烯纤维较能接受湿度。看到了,随着辐射剂量的提高,接枝百分率可有增加,因此回潮率也有增加。增加回潮率可能是由于许多因素,即结构的解取向作用、导致增加了分子间的空间;酰胺基的较多的可利用性、它可能与纤维形成氢键;和含有羟基的纤维的亲水作用。

从应力—应变曲线计算了聚丙烯纤维在接枝前、后的拉伸强度、断裂伸长、和初始模量,结果示于表8中。结果表明,随着沉积在

表8 辐射和接枝对PP纤维的回潮率和机械性能的影响

试 样	剂量 (Mrad)	接枝增重率 (%) (AA/AN)	回潮率 (%)	拉伸强度 (克/旦)	强度损失 (%)	断裂伸长 (%)
参照PP	—	—	0.0	4.89	—	24
接枝的PP	—	8	1.0	4.33	11	19
辐射的PP	0.12	18	2.1	3.90	20	17
	0.25	24	3.0	3.83	21	16
	0.65	27	3.0	—	—	—
溶胀的PP(SPP ₁)	—	11	2.0	4.77	—	12
辐射的SPP ₁	0.12	22	2.5	4.23	13.5	19
	0.25	28	3.0	—	—	—
	0.65	30	3.4	—	—	—

表9 接枝的聚丙烯纤维的DSC

试样的品种	接枝增重率 (%)	熔融/熔化温度 (°C)	分解温度 (°C)	熔融的比热 (Hz)(焦耳/克)	结晶度
					$\frac{H_t}{H_{结晶}} \times 100$
参照PP	—	162.2	357.2	83.15	65.0
接枝的PP(AA/AN)	8	164.9	374.4	73.52	57.5
辐射的PP(0.65Mrad)	—	156.6	346.4	68.75	54.0
接枝的V-PP(AA/AN)	28	154.3	>400	64.59	48.0
溶胀的PP(SPP ₁)	—	154.3	352.5	43.50	34.0
接枝的SPP ₁ (MA/AM)	20	162.0	391.7	30.99	24.2

纤维内部的聚合物量的增加,接枝的纤维的强度明显地下降。但是,辐射的纤维在接枝后,显示出降低的拉伸强度损失和伸长。例如,聚丙烯纤维在恒定的剂量速率600rad/分钟(0.25Mrad)下简单的辐射7小时,显示出强度损失约50%,但同样的试样在用单体混合物(AA/AN)接枝后,只显示有20%的拉伸强度损失,具有相应的接枝增重率约24%。强度下降可能部分是由于链断裂,和部分是由于通过接枝而排列紧密所提供的阻碍。也观察到,随着接枝增重率的增加,弹性回复性逐步下降。在断裂伸长下降情况时,随着接枝增重率的增加,抗伸长性有所提高,因而回复能力下降。溶胀的聚丙烯纤维的强度和弹性回复性在接枝时略有下降,而断裂伸长实际上保持不变。这点可能是由由于溶胀而分子间键的断裂,它有利于分子运动,因而保持着断裂伸长。

8. 接枝的聚丙烯纤维的差示扫描量热法(DSC)

将纤维放入一台比色烘箱(DSC 30 Mettler)中,它与TC 10-A Mettler处理机控制单元、和打印机连接。处理机是程序控制的,在氮的气流下将温度从50°C升到400°C。记录了吸热图,给出了温度变化与热流动(m

瓦)的关系。得到了聚丙烯纤维用单体混合物接枝前、后的6条不同的DSC曲线。图3显示了对参照的、接枝的(AA/AN)、和溶胀的(MA/AM)聚丙烯纤维的DSC图。从这些曲线,计算了纤维的熔点、结晶度百分率、和分解温度,结果概括在表9中。结果表明,聚丙烯纤维在用AA/AN接枝后,结晶率从65%降低到57%。曝露于辐射(0.65Mrad)下的聚丙烯纤维,进一步降低了结晶度到54%,这是由于结晶部分被电子所破坏。也看到,聚丙烯的溶胀、使纤维的结晶度降低到34%,纤维在用单体混合物(MA/AM)接枝后,进一步降低了结晶度到约24%。在用单体混合物化学接枝期间,无定形区被试剂所侵袭。结晶部分不受影响,导致无定形区的重量相对于结晶区有所增加。结果,结晶度百分率下降了。

结合官能团到主要的大分子链上的影响、可以在分解温度的上升中得到说明。可以看到参照聚丙烯纤维的分解温度为357.2°C,而辐射的试样在接枝后的分解温度可提高到400°C以上。接枝的纤维的熔融和/或熔化温度稍有下降。

印度《Colourage Annual》,1997年,97-106页

王秀玲译 唐志翔校