

研究报告

细旦丙纶丙烯酸接枝提高可染性的研究

张 媛 涂赞河 北京纺织科学研究所(100026)

摘要 通过化学接枝及辐照接枝的方法,在细旦丙纶机织物分子中引入丙烯酸基团,从而提高了织物的回潮率、毛效、阳离子染料可染性及耐热性。探索了化学接枝、辐照接枝中各种因素对接枝率的影响及接枝率对细旦丙纶物理化学性能、染色性能的影响。结果表明,当接枝率达到20%时,回潮率可达到3%以上,毛效可达到14%以上,阳离子染料 Astrazon Red BBL 平衡上染百分率可达到90%以上,染色K/S值达到30以上,当辐照接枝率大于17%时,强力回复至原有水平,当接枝率大于100%,其耐热温度大于170℃,同时具有一定阻燃性。

关键词: 染色性能 超细纤维 聚丙烯纤维 接枝 辐照 化学 丙烯酸

中图法分类号: TS193.845

丙纶

改性

1 前言

丙纶纤维细旦化后,除保留质轻、保暖等特点外,在手感、外观、芯吸效应等方面发生了质的飞跃,为其进入高档服装面料领域提供了广阔前景,但上染性仍差。笔者曾探索通过辐照,对纤维表面进行物理刻蚀,从而提高分散染料染色性,但纤维强力受到影响,且染色深度受到限制。

通过化学接枝和辐照接枝的方法,对细旦丙纶机织物进行变性反应,在丙纶纤维分子中引入丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)基团,然而用阳离子染料常温染色,可染得较深、较鲜艳的颜色。本文探索了化学接枝、辐照接枝中各种因素对接枝率的影响,以及接枝率对细旦丙纶的物化性能、染色性能的影响。结果表明,适当控制引发剂浓度、辐照方式、单体浓度、温度、时间等工艺参数,化学接枝法的接枝率可达到15%~30%;辐照接枝法的接枝率可达到30%~200%。当接枝率达到20%,回潮率达到3%以上;毛效达到14%以上;阳离子染料 Astrazon Red BBL 平衡上染百分率达到90%以上;染色值达到30以上。试验结果表明,随着接枝率提高,强力反而下降,当接枝率大于17%,强力回复至原有水平;当接枝率大于100%,其耐热温度大于170℃,同时具有一定阻燃性。

2 试验材料和方法

2.1 试验材料

2.1.1 织物

细旦丙纶机织物 经70 d/72 f,纬70 d/72 f

2.1.2 试剂

丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、过氧化苯甲酰(BPO)、甲苯、吐温-80(以上均为化学纯)。

2.2 试验方法

2.2.1 化学接枝法

接枝反应 将引发剂过氧化苯甲酰溶解于甲苯中,并加入乳化剂吐温-80,搅拌,制得含过氧化苯甲酰的水包油乳液。加入适量单体混合均匀,将试样浸入反应液中,升温至92℃,保温一定时间。取出试样,煮沸3次,去除表面粘稠物。

2.2.2 辐照接枝法

设备 电子加速器

(1) 预辐照

将已称重的纯丙纶试样(约1.8g)分别用不同剂量的电子束在氮气或空气中照射,然后在氮气中分别放入不同浓度的单体进行反应。反应条件分别为:50℃,1h;90℃,1h。

(2) 共辐照

将布样放入不同浓度的单体溶液中浸泡10h,取出后用轧车轧去多余液体(轧余率100%),再用不同剂量的电子束在氮气中照射。

2.2.3 染色方法

阳离子染料(Astrazon Red BBL、阳离子艳蓝RL)染色,浴比1:50,温度95℃,pH值5.0,时间1h。

2.2.4 测试方法

(1) 接枝率

取接枝前样品 $10 \times 15 \text{ cm}^2$,干燥至恒重 W_0 ;接枝后将该样品再干燥至恒重 W_1 。

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

(2)回潮率

将试样置于室温平衡 72 h, 然后称取平衡前后干燥恒重, 计算差值占平衡前干重的百分比。

(3)毛效

将 $30 \times 5 \text{ cm}^2$ 试样浸于 0.5% 铬酸钾溶液中, 在 3 g 张力下, 观察 30 min 后, 溶液上升高度。

(4)强力 按 GB3923-83 测定。

(5)平衡上染百分率

用分光光度法分别测定染色前后染液吸光度, 计算染色后染液浓度占染前染液浓度的百分比。

(6) K/S 值 按 GB6688-86 测定。

3 结果与讨论

3.1 接枝率影响因素

3.1.1 化学法接枝率影响因素

(1)引发剂及单体浓度对接枝率的影响

当 BPO 与甲苯比例一定、单体浓度一定时, 观察 BPO 浓度对接枝率的影响; 当 BPO 浓度一定时, 观察单体浓度及比例对接枝率的影响。结果见表 1。

表 1 引发剂及单体浓度、比例与接枝率的关系

序号	BPO : 甲苯 : 吐温-80 g/500 mL	AA/MAA mL/mL	接枝率 %	染色 效果
1	1 : 8 : 2	5 : 5(2%)	15.6	较好
2	1 : 8 : 2	7 : 7(3%)	29.3	好
3	0.75 : 6 : 1.5	5 : 5(3%)	16	较好
4	0.75 : 6 : 1.5	7 : 7(2%)	33	好
5	0.75 : 6 : 1.5	0 : 10(2%)	42.7	最差
6	0.75 : 6 : 1.5	10 : 0(2%)	27.5	较差

表 1 中, 当 BPO : 甲苯 : 吐温-80 = 1 : 8 : 2, 单体浓度为 2% 时, BPO 用量增加, 接枝率变化不大。考虑成本, 可选用较低用量(0.75 g/500 mL)。

当 BPO 用量一定时, 单体浓度增加, 接枝率也上升, 单体浓度增加 1%, 接枝率约增加 14%。

当 BPO 用量和单体浓度一定时, 分别单独使用 AA、MAA 进行接枝反应。结果发现, MAA 由于含有一 CH_2 基团, 对细旦丙纶亲和力较大, 接枝率较高。单独使用 AA 其接枝率也高于同样用量拼混使用的 AA/MAA, 但表面均聚物较多。原因是, 引发剂对单独存在的 AA 或 MAA 敏感度较大, 容易促进单体间的聚合, 形成单体间的二聚体或三聚体, 拼混使用时, 一定程度地抑制均聚物的产生。

从染色效果与接枝率的关系分析发现, AA/MAA 拼混接枝, 接枝率为 16% 左右时, 染色效果较

好; 接枝率 30% 时, 染色效果次之。单独接枝的接枝率高, 染色效果差, 接枝率大于 40% 时, 染色效果最差。究其原因是, 单独接枝, 单体活性大, 均聚物多, 形成表面沉积, 虽然单位重量增加, 接枝率升高, 但引入的活性基团被屏蔽, 染色效果不理想。拼混接枝单体浓度过大时, 均聚物也随着增加, 影响染色。

综合考虑上述因素, 以 BPO 用量 0.15%、单体浓度 2%、AA/MAA 拼混、用量比 1 : 1 最为适宜。

(2)反应时间对接枝率的影响

根据上述情况进行工艺处方的筛选, 分别观察不同的反应时间其接枝情况的结果(见表 2)。

表 2 不同反应时间的比较

反应时间 h	残液状况	布面状况	染色效果
1.5	澄清	少量粘稠物	色深, 匀染性差
1.0	基本澄清	基本无粘稠物, 略发硬	色深, 较好
0.5	浑浊	无粘稠物	色浅

由表 2 知, 随反应时间延长, 单体不断消耗, 反应液逐渐澄清, 达到平衡。反应时间以 1 h 为好。

最佳工艺条件

BPO+促进剂 BH, g/L	1.5
AA/MAA, mL/L	10 : 10
浴比	1 : 50
温度, °C	92
时间, h	1

3.1.2 辐照法接枝率的影响因素

(1)共辐照和预辐照对接枝率的影响

单体浓度(AA/MAA)20%, 在充氮条件下, 进行不同剂量电子束照射, 比较接枝率。结果见图 1。

图 1 中, 预辐照接枝率大大高于共辐照。接枝率高低取决于辐照后纤维生成的自由基数量。共辐照为三组分体系, 纤维、单体、水, 其能量分别被三组分吸收。由于共辐照纤维上自由基数目小于单组分辐照, 因此共辐照接枝率低。我们选用单组分预辐照法。

(2)单体对接枝率的影响

在预辐照条件下, 分别选用 AA、AA/MAA 单体, 在 10% 浓度情况下, 进行不同剂量电子束照射, 比较接枝率。结果见图 2。

从图 2 可见, 单体 AA/MAA 接枝率高于单体 AA。原因在于 MAA 含有一 CH_2 基团, 对细旦丙纶亲和力比 AA 大, 故接枝率高。但若只用 MAA, 极

易产生均聚物,故采用 AA/MAA。

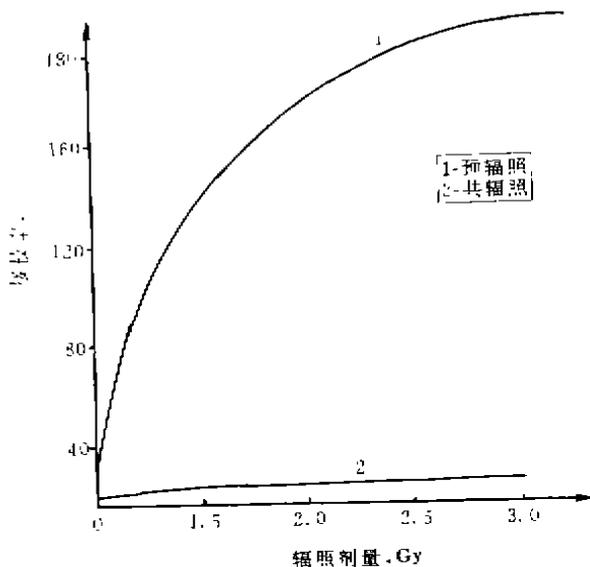


图1 预辐照和共辐照对接枝率的影响

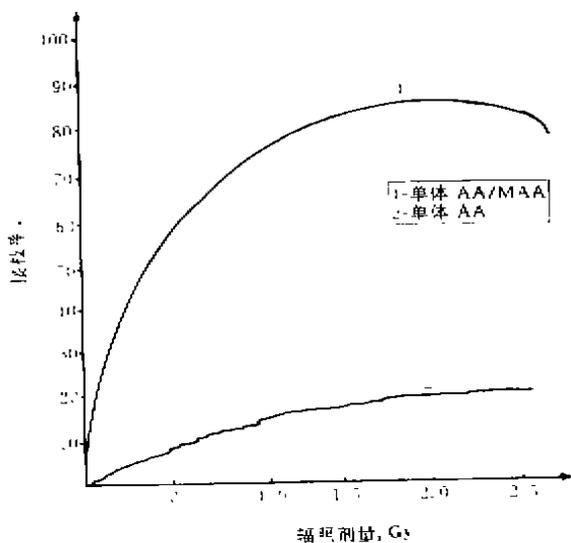


图2 单体对接枝率的影响

(3)辐照剂量及单体浓度与接枝率关系

为避免均聚物和副反应的影响,我们采用预辐照法筛选辐照剂量和单体浓度。在样品充氮条件下采用不同剂量电子束预辐照,然后分别于不同浓度单体中在充氮条件下反应(50℃,1 h,单体 AA/MAA),观察接枝率变化,结果见表3。

从表3可见,当单体浓度一定时,接枝率随辐照剂量的增加而增大;当辐照剂量一定时,接枝率随单体浓度的增加先增大后减小。接枝率与浓度之间的关系见图3。

表3 辐照剂量和单体浓度对接枝率的影响

浓度, %	辐照剂量, mrad*				
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
5	7.86	11.62	13.13	12.20	15.11
10	16.15	30.68	46.24	48.64	81.40
15	21.59	90.4	117.13	148.12	162.58
20	54.29	150.82	159.71	188.71	206.21
30	24.50	86.11	99.22	169.58	200.96

* mrad 系辐照吸收剂量毫拉德,即 10⁻³rad, 1rad = 10⁻²Gy。

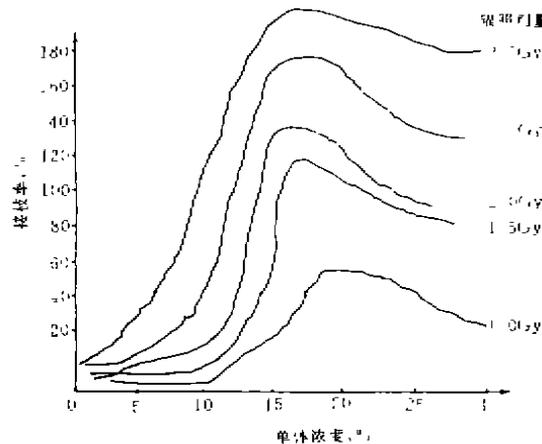


图3 单体浓度及辐照剂量对接枝率的影响

由图3可见,各种辐照剂量均在单体浓度为20%时,达到最大接枝率。但根据接枝后织物的外观、手感情况分析,接枝率在20%~50%时,尚可接受,大于50%,手感变硬,没有实用价值。辐照剂量选用20 Gy,单体浓度选用10%。

(4)充氮与不充氮对接枝率的影响

充氮为预辐照法,不充氮为过氧化物法。两者均为二步法接枝,区别在于预辐照法系充氮辐照,而过氧化物法则在空气中辐照。两者均在辐照后于氮气下与单体反应,50℃×1 h,单体 AA/MAA。表4为不同剂量、相同单体浓度时接枝率的比较。

表4 不同单体浓度充氮和不充氮对接枝率(%)的影响

单体浓度, %		5		10		15		20		30	
充氮	不充氮	充氮	不充氮	充氮	不充氮	充氮	不充氮	充氮	不充氮	充氮	不充氮
13.13	10.33	46.24	28.81	117.13	81.14	159.71	71.77	-	66.0	-	-

* 辐照剂量为2.0 mad。

从表4可见,相同剂量,不同单体浓度情况下,充氮比不充氮接枝率高。

表5中,相同单体浓度,不同辐照剂量情况下,充氮比不充氮接枝率高。究其原因,充氮为预辐照

表 5 不同辐照剂量充氮、不充氮对接枝率(%)的影响

mrad 剂量	1.0		1.5		2.0		2.5		3.0	
	充氮	不充氮	充氮	不充氮	充氮	不充氮	充氮	不充氮	充氮	不充氮
	54.29	22.71	150.82	58.74	159.71	71.7	188.71	117.25	206.21	171.14

* 单体浓度为 20%。

法,反应机理为自由基反应,均聚物和副反应较少;

不充氮为过氧化物法,由于氢过氧化物的形成,使均聚物和其他副产物较多。

(5)接枝温度对接枝率的影响

分别将不同剂量下辐照的样品,置于 50℃、90℃单体中,在充氮情况下反应 1 h,比较接枝率,结果见表 6。

表 6 接枝温度对接枝率的影响

辐照剂量 mrad	1.0		1.5		2.0		2.5		3.0		
	90	50	90	50	90	50	90	50	90	50	
温度,℃	5	31.66	7.86	35.21	11.62	43.3	13.13	45.98	12.20	48.26	15.11
浓度	10	48.13	16.15	63.09	30.68	67.74	46.24	80.23	48.64	74.08	81.40
%	15	54.23	21.59	63.39	90.40	62.22	117.13	75.42	148.12	86.33	162.58
	20	51.75	54.29	64.44	150.82	72.35	159.7	84.69	188.7	83.88	206.2

从表 6 看出,低浓度时,升高温度其接枝率升高;高浓度时升高温度接枝率反而降低。主要原因是,低浓度时单体数量少于纤维素自由基数量,接枝率受到限制;升高温度后,促进单体自由基生成,因此接枝率提高。高浓度时,单体过量,升高温度促使单体均聚物生成,因此接枝率反而降低。

(6)辐照后放置时间与接枝率的关系

样品在不同剂量电子束预辐照后,分别放置 0、1.5、96 h,然后放入 20%单体中,90℃反应 1 h,比较接枝率。结果见图 4。

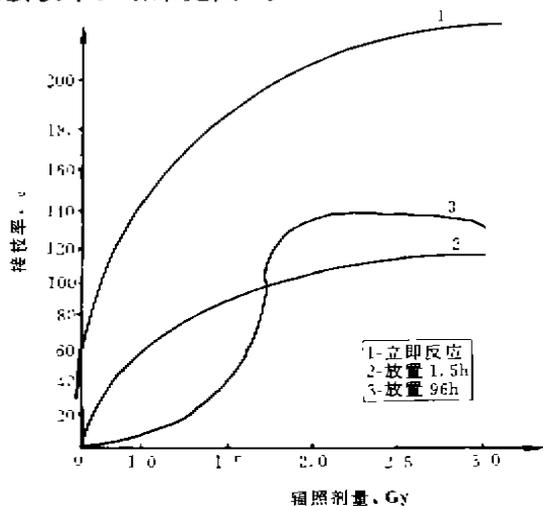


图 4 辐照后放置时间与接枝率的关系

从图 4 可见,随放置时间延长,接枝率降低,辐照剂量越低,这种现象越明显。辐照剂量大于 2.5 Gy,放置 1.5 h 与 96 h 接枝率相差不大。究其原因,辐照后放置,瞬时自由基和沦陷自由基均会衰减,但剂量较高时,放置 1.5 h,自由基趋于稳定,96 h 以内,自由基活性基本不变。

综合考虑手感、强力、成本等因素,细旦丙纶辐照丙烯酸接枝变性,可采用单体 AA/MAA,浓度 10%~15%,充氮电子束预辐照,辐照剂量 1.5~2.5 Gy,放置时间小于 2 h,温度 50~90℃,时间 1 h,接枝率可大于 30%。

3.2 细旦丙纶丙烯酸接枝改性后性能

3.2.1 接枝率与回潮率

控制反应条件,制得不同接枝率的细旦丙纶织物,比较回潮率,结果见图 5。

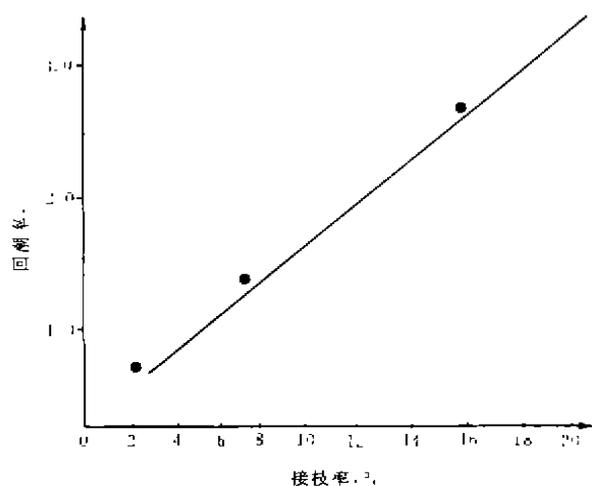


图 5 接枝率与回潮率的关系

未接枝的细旦丙纶回潮率几乎为 0,随接枝率增加,回潮率呈线性上升。说明细旦丙纶引入亲水性 -COOH 基团后,提高了本身的亲水性和服用舒适性。

3.2.2 接枝率与毛效

测定不同接枝率细旦丙纶织物毛效,结果见图

6.

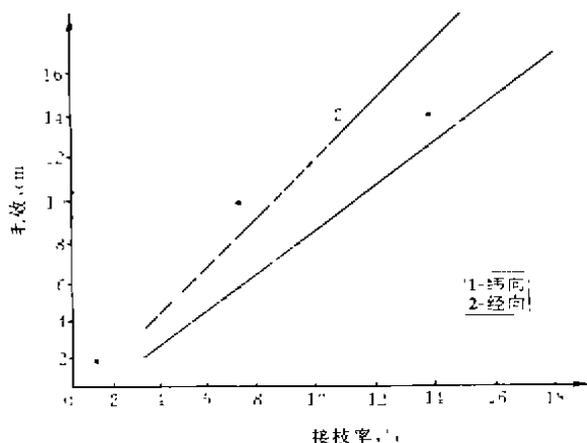


图6 接枝率与毛效关系

图6中,随接枝率增加,毛效增大,亲水性提高。纬向亲水性大于经向。原因是经向为强捻纱,纬向为无捻纱,纬向结构较疏松,接枝率较高,其毛效纬向大于经向。

3.2.3 接枝率与平衡上染百分率关系

将不同接枝率的细旦丙纶织物,分别用 Astrazon Red BBL、阳离子艳蓝 RL 染色,浴比 1:50;温度 95~98℃,时间 1 h,测定平衡上染百分率。

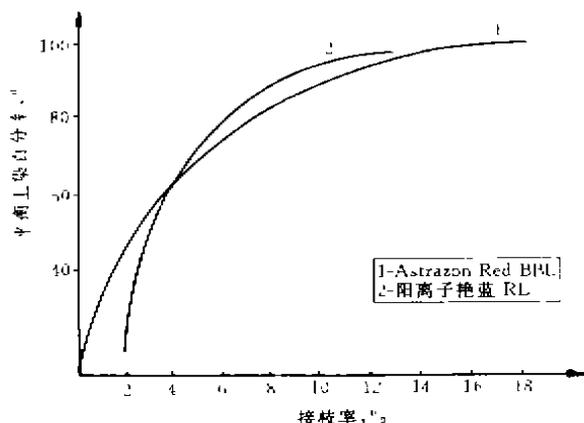


图7 接枝率与平衡上染百分率的关系

图7中,随着接枝率的上升,阳离子染料平衡上染百分率增加,其中 Astrazon Red BBL 和阳离子艳蓝 RL 平衡上染百分率可达 95% 以上,并可染得十分鲜艳的颜色。试验表明,染色配伍值 K 和饱和因数 f 较小的阳离子染料,对改性细旦丙纶平衡上染百分率较高。

3.2.4 接枝率与 K/S 值的关系

为定量描述接枝改性后细旦丙纶的染色深度,测定不同接枝率的细旦丙纶用 Astrazon Red BBL

染色后的 K/S 值、INTEG 值、 B 值和深度水平(见表 7)。

表7 接枝率与 K/S 值的关系(最大吸收波长 520 nm)

接枝率, %	K/S 值	INTEG 值	B 值	深度水平
8.78	2.723	4.341	4.108	119
8.89	18.744	31.890	2.990	111
15.65	31.709	48.337	5.859	111
20.17	34.772	56.634	7.023	111

表7中,随着接枝率增加,颜色加深, K/S 值最高可达 34.772,这在其他染料中也是不多见的。

3.2.5 接枝率与强力的关系

为考察细旦丙纶接枝后是否发生降解,引起强力下降,测定了不同接枝率强力变化情况(见表 8)。

表8 接枝率与强力的关系

接枝率, %	经向强力, N	纬向强力, N
0	740	500
4.42	702.5	435
13.84	692.5	490
17.49	730	500

由表8可见,接枝初期,强力有所下降,随着接枝率增加,强力又有回升,基本达到原样水平。分析原因,在接枝初期,细旦丙纶分子在过氧化物引发剂作用下,发生部分降解,同时产生自由基。其中一部分与单体接枝,一部分自身发生交联,随着接枝率加大,交联反应也继续扩展,因此强力回升。

3.2.6 辐照接枝与耐热性关系

将辐照接枝率大于 100% 的细旦丙纶分别置于 120、140、160、170、180℃ 下 1.5 min,观察尺寸收缩情况,发现温度大于 170℃ 时,收缩率小于 5%,同时具有一定阻燃性。

4 结论

4.1 采用化学接枝或辐照接枝法可使细旦丙纶机织物丙烯酸改性。化学接枝单体采用 AA/MAA,引发剂浓度 2%~5%,单体浓度 2%~5%,温度 95℃,时间 1h,接枝率可达 15%~30%;辐照接枝采用预辐照,剂量 1.5~2.5 Gy,单体浓度 10%~15%,接枝率可达 30%~200%。

4.2 细旦丙纶分子中引入 -COOH 基团,亲水性大大提高,回潮率达 3% 以上,毛效达 17 cm/30 min。用阳离子染料染色鲜艳,平衡上染百分率达 90% 以上,深度水平 111, K/S 值为 18~34。

4.3 接枝初期强力略有下降,纤维发生部分降解,随接枝率上升,强力有所回升,反应中纤维自由基之间发生自身交联。

(下转第 24 页)

2 讨论与结论

2.1 从冷轧堆、二次汽蒸及短浴煮三种工艺方式和不同处方的实验结果可见,15 g/L 碱液配以合理的工艺条件、性能优越的精练剂、稳定剂及活化剂,加以适量退浆剂协同练漂,完全可以实现低碱练漂。其质量并不亚于三~五单元(75~100 g/L 总碱浓度)练漂,还可促进练漂工艺向快速短流程发展。其碱浓度大幅度降低,化学药剂减少,工序缩短反而促使练漂效率的提高。实践证明,高温条件下,高碱液练漂极易造成棉纤维膨胀,使其外表密度增大,溶液润湿性和渗透性下降,使浆料降解困难,练漂效果差。而且往往造成局部过练,生成氧化纤维素,使织物强力下降,手感粗糙,既浪费助剂,又使质量受到损伤。

2.2 在前处理练漂中,练漂质量的优劣首先取决于润湿渗透效果。在实际生产中,就润湿渗透效果来说,浸渍浴煮强于浸轧汽蒸,轧余率大好于小轧余率,大浴化优于小浴化,干布带液比湿布带液大。之所以冷轧堆、浸轧带液汽蒸效果差,关键就在于带液量受到限制。煮练中各种反应因药品所限,效果不佳,但在浸渍浴煮中,溶液、水分给润湿、渗透提供了充分的条件,尽管在较小的练漂浓度下,但在高温煮沸下,激活了皂化、乳化,各种反应不仅使织物得到充分润湿膨化,同时也促使浆料的快速降解溶落。其纤维熟化、净化时间大为减少,碱氧“一浴”替代了传统重煮轻漂,形成了轻煮快漂,浴煮短流程练漂工

艺。

2.3 退浆是练漂工艺中一个重要工序,也是练漂质量好坏的一个关键的因素和指标,要保证练漂质量,必须重视退浆工艺,严格选择使用退浆剂。氧化退浆剂对织物退浆练漂作用显著,特别是对淀粉浆料快速降解好,但是对织物强力损伤较大,特别是在碱氧一浴练漂中要合理慎重使用。但合理的练漂工艺,通过适当选择碱、双氧水浓度,充分协调精练剂、稳定剂、活化剂及退浆剂之间相互制约、互为促进的作用,完全可以达到练漂质量标准要求。

2.4 低碱练漂新工艺,不仅可实现纯棉厚织物练漂,还可应用于棉高密织物、涤棉织物、中长及麻棉等织物退煮漂。低碱短流程一浴一步法练漂,适用于多种练漂设备的快速练漂(R-BOX、L-BOX、翻板、履带,600 m 左右容量浴煮条件均可)。其处理织物的白度、毛效、降强、退浆效果均超过常规工艺,手感大有改善。碱耗及成本为常规 1/3,大幅度降低了污水碱度,有利于清洁生产及环境治理,其经济效益和社会效益显著。 ○○

参考文献

- [1] 蒲宗耀,蒲实. 苎麻织物一浴一步法前处理工艺探讨. 印染,1998,24(5),15~19.
- [2] 唐维德,徐新. 精练剂配伍技术与性能研究. 印染助剂,1995,(3).

(收稿日期:99-05-03)

(上接第 9 页)

4.4 化学接枝法主要依靠引发剂使单体和细旦丙纶生成过氧化物自由基进行接枝反应。该法虽然可取得一定效果,但成本较高,对环境污染较大。辐照接枝改性法不需要引发剂,可低温反应,接枝率较高,且因自身交联改善了细旦丙纶织物的强力和耐热性(可耐 170℃ 以上),并具有一定的阻燃功能。 ○○

参考文献

- [1] 刘玉铭等译. 辐射化学的应用,1980.
- [2] 吴宏仁等译. 聚丙烯纤维的科学工艺,1987.
- [3] 梁伯润译. 聚丙烯纺织品生产与应用,1989.
- [4] 刘东元等. 辐射化学实验方法,1992.
- [5] 黄光琳等. 高分子辐射化学基础,1993.
- [6] 吴季兰等. 辐射化学,1993.

(收稿日期:99-04-28)

(上接第 13 页)

- 1972;711~718.
- [9] Wood TM. Biotechnol. Bioeng, Symp. .1975,(5):111~137.
- [10] 张树真. 酶制剂工业,北京:科学出版社,1984.
- [11] 杭州大学化学系分析化学教研室编. 分析化学手册(第三分册),北京:化学工业出版社,1983.
- [12] Ghose TK. Pure & Appl. Chem. , 1987,59(2):257~268.
- [14] Lowry OH, et al. J. Bio. Chem. ,1951,193:265.
- [15] 张龙翔等编. 生化实验方法和技术,北京:人民教育出版社,1982,164~168.
- [16] Miller GL. Anal. Chem. ,1959,31,426.
- [17] 中国科学院数学研究所数理统计组编. 回归分析方法,北京:科学出版社,1983,13~40.
- [18] Buschle-Diller G, et al. TRJ,1994,64(5):270~279.

(收稿日期:99-04-15)