

粘胶纤维-苯乙烯乳液接枝共聚物的结构研究

周涵新 於蔚炎 孙 桐

(华东纺织工学院)

【提要】 本文采用红外光谱、广角X光衍射、扫描式电子显微镜等现代测试手段,对胶束相接聚、油相阻聚的粘胶纤维-苯乙烯乳液接枝共聚物的结构进行了研究。

一、引言

目前,国内外对粘胶纤维-苯乙烯接枝共聚物的结构和性能,已进行了部分的研究^[1~11],但尚无系统的报道。尽管人们已经知道接枝共聚物的性能改善主要取决于单体的种类、反应条件、接枝聚合物的分子量和分子量分布等许多因素,但在单体等条件已经确定的前提下,纤维的品种、变性的方法、接枝率的高低、后处理的不同对变性纤维的性能究竟会产生什么影响,仍缺乏资料,有待于深入探讨。

作者在本刊1982年第12期^[12]中论述了粘胶纤维的接枝变性采用胶束相接聚、油相阻聚分相处理新方法所具有的特点和规律。这一新体系,在有效地抑制均聚物产生和操作简单等方面显示出独特的优越性,然而用这种变性方法得到的纤维结构到底发生了哪些变化,由这种结构所决定的性质,诸如吸湿性、保水性、拉伸、弹性、耐疲劳性、耐磨性、蠕变性和热机械性等各种主要性能究竟怎样,是否适合纺织衣着的需要,还需要进一步作比较全面的品质评定。本文报道对不同接枝率变性纤维的分子结构、超分子结构和形态结构研究的结果。

二、试样的制备

利用前文^[12]中介绍的方法和工艺条件(70°C, 10% [ST], 400ppm硫阻聚剂, 5.5%乳化剂平平加-O, 浴比1:40, 引发剂KPS浓

度为 2×10^{-3} 模),将国产5旦粘胶短纤维分别制得增重为10~75%的纤维。

三、测试方法

1. 红外光谱:在Perkin Elmer 577型红外分光光度计上进行,取2毫克经哈氏切片机切下的纤维,加适量KBr压片制样,扫描方式6',狭缝N,扫描范围200~4000厘米⁻¹,时间常数auto。

2. X光广角衍射:用日本理学3015型X光衍射仪,试样切成粉末状,压片后40千伏,30毫安,2°/分,从 $2\theta=8\sim 36^\circ$ 进行赤道扫描,得到I-2 θ 曲线。

3. 电镜:将试样进行喷金,于TSM-1扫描电子显微镜中观察纤维的表面形态。再以日本Jeol公司的TSM-35C扫描电子显微镜观察试样的断面。

四、实验结果和讨论

1. 接枝共聚物的生成:将接枝纤维经苯萃取、干燥。所得纤维进行下列实验,证实接聚反应确已发生。

(1) 红外光谱图:图1、2分别为未接枝纤维、接枝纤维和纯聚苯乙烯的红外光谱图。据记载在4000~200厘米⁻¹波数范围的特征吸收峰中,3020厘米⁻¹是苯环CH的伸缩振动,1600与1493厘米⁻¹是苯环的骨架振动,690厘米⁻¹是苯环CH的弯曲振动,这四个特征峰在聚苯乙烯红外光谱图中(图2)清晰可见。

收稿日期:1984年2月9日。

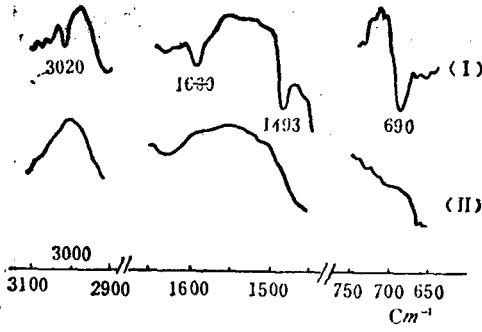


图1 粘胶-苯乙烯接枝纤维(I)和粘胶纤维(II)的红外光谱图

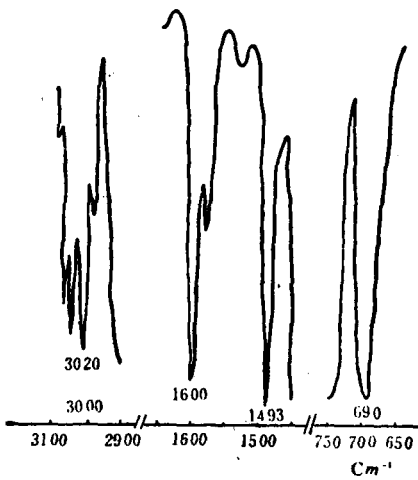


图2 聚苯乙烯薄膜的红外光谱图

接枝与未接枝纤维的红外光谱图基本类似，只是接枝后的纤维在上述四处出现了明显的吸收峰(图1)。而且在实验中，随反应时间的增长，纤维增重，变得蓬松、无光泽，均说明了聚苯乙烯确已接入粘胶纤维。

(2) X光衍射强度赤道扫描：由图3~7

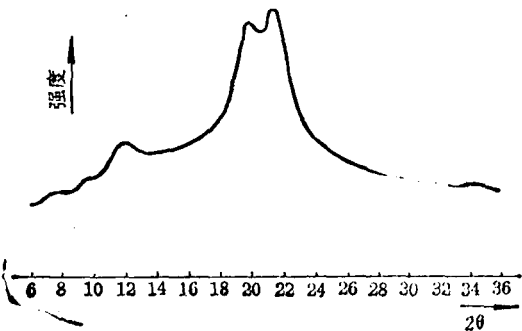


图3 粘胶纤维的X射线衍射曲线 (5d)

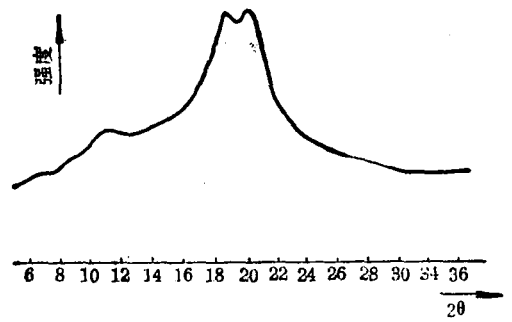


图4 粘胶纤维-苯乙烯接枝纤维的X射线衍射曲线 (5d, G_f% = 10%)

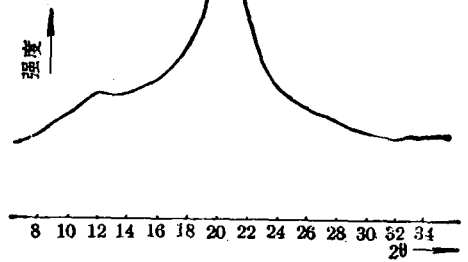


图5 粘胶纤维-苯乙烯接枝纤维的X射线衍射曲线 (5d, G_f% = 35%)

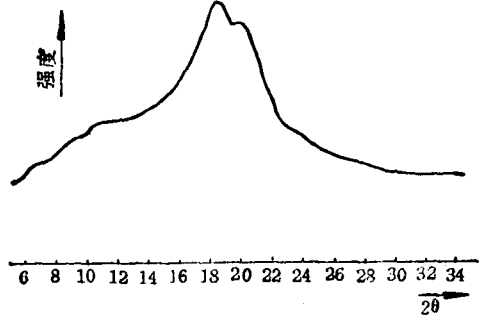


图6 粘胶纤维-苯乙烯接枝纤维的X射线衍射曲线 (5d, G_f% = 75%)

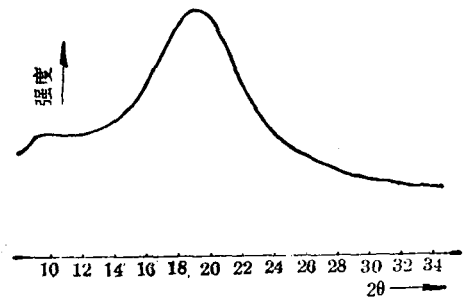


图7 聚苯乙烯的X射线衍射曲线

可见，接枝与未接枝纤维的 $I-2\theta$ 曲线形状基本相同。这说明，接枝共聚反应并没有改变粘

胶纤维主链的结晶结构（至少在低接枝率情况下）。然而，我们发现在 $2\theta=19^\circ$ 和 $2\theta=22^\circ$ 处所对应的强度出现了规律性的改变，即 $2\theta=19^\circ$ 的衍射强度随接枝率的增加而上升， $2\theta=22^\circ$ 的衍射强度随接枝率的增加而下降。

可以认为，在 $2\theta=19^\circ$ 处所对应的强度增加，是由于聚苯乙烯支链在该处的强度贡献所引起的；在 $2\theta=22^\circ$ 处所对应的强度下降则代表纤维结晶度的下降。在重量相同的衍射试样中，虽在低接枝增重时，接枝发生在无定形区及晶区表面，不会破坏晶格及晶粒尺寸，但因无定形的聚苯乙烯的加入，使得结晶部分所占的比例降低，造成结晶度下降。

(3) 扫描电子显微镜：由于接聚反应发生在纤维的无定形区及晶区表面，接枝物被均匀分布在纤维结构的内部。随着接枝率的增加，纤维横截面积增大，见图 8、9。

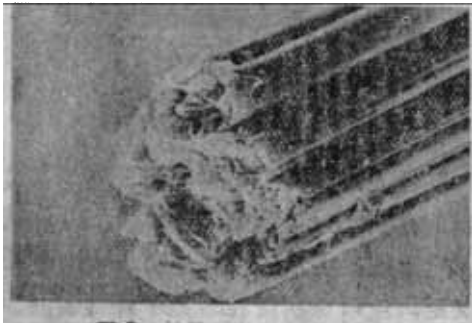


图 8 粘胶纤维的断面形态
(扫描3000×)



图 9 接枝率36%的纤维断面形态
(扫描3000×)

2. 接聚反应历程和接聚物的形态结构
前文^[12]所述接聚动力学公式已证实纤

维素-苯乙烯乳液接枝共聚体系与典型的乳液聚合体系是相似的。典型的乳液聚合体系存在三个相：油相、水相、胶束相，如图10所示。

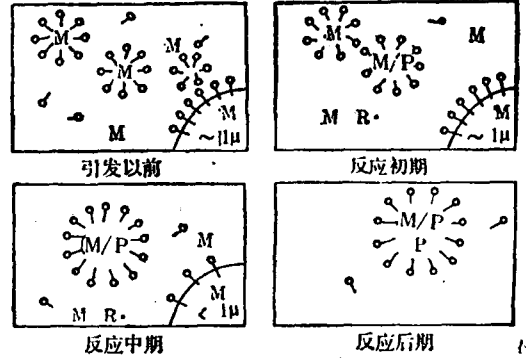


图 10 典型乳液聚合示意图

M-单体；P-聚合物；R-自由基； σ -乳化剂。

在乳液接枝聚合体系中，接枝是在大分子上进行的，纤维素大分子自由基代替了低分子自由基，所以和典型的乳液聚合相比，在此增添了纤维素固相，即体系中应含有油相、水相、胶束相、纤维素固相等四个相，见图11。(1)油相：主要是乳化了的苯乙烯单体珠粒，它是单体的储存区，由于溶有油溶性的阻聚剂，这一单体储存区在加热时不会发生热致均聚合；(2)水相：主要是水，也包括溶于水中的电解质，少量的乳化剂平平加O，不多的单体以及溶于水的引发剂KPS，它是自由基产生的场所；(3)胶束相：主要是增

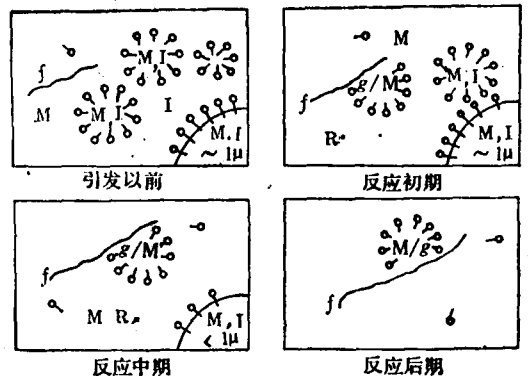


图 11 粘胶纤维-苯乙烯乳液接枝共聚历程示意图

f-纤维；g-接枝聚合物；I-阻聚剂（其他符号的含义同图10）

溶单体的胶束，它作为链增长的基地；(4)纤维素固相：当受到水相中自由基进攻时，在固相表面可生成大分子自由基。

对比乳液聚合动力学，可以推断乳液接聚的历程：在引发前体系中所存在的四个相已如上述。到反应初期，水相中的引发剂KPS受热分解，产生低分子自由基 $SO_4^{\cdot-}$ 。当纤维素大分子受到低分子自由基的进攻，就会在大分子上生成自由基，从而引发接聚反应。在纤维表面上所吸附的增溶胶束中，由于接聚反应，液相单体逐渐转化为固相接枝支链，并形成珠状颗粒。这一推想的反应历程为接枝纤维的电镜图所证实，见图12、13。



图12 粘胶纤维的表面形态



图13 接枝率33%纤维的表面形态

如接枝率增大时，可以想像，接聚在纤维表面的聚苯乙烯珠状颗粒应相互重叠并逐渐联成一片。这一推测亦与电镜观察的结果相符，见图14、15。



图14 接枝率48%纤维的表面形态



图15 接枝率60%纤维的表面形态

五、结论

红外光谱和X光衍射图谱证实了接枝共聚物的存在，且接聚反应基本发生在纤维素的无定形区，并从乳液接聚历程推断聚苯乙烯支链，应以珠状微粒聚集于纤维表面。这一预见为电子显微镜的观测结果所证实。

参 考 资 料

- [1] «J. Appl. Polym. Sci.», 1964, No.6, 2813.
- [2] «Chem. Technol.», 1972, No.6, 376.
- [3] «Macromol. Chem. Bd.», 1979, 180, 1599~1602.
- [4] «Polymer», 1977, No.6, 531~539.
- [5] «Хим. Волокна», 1972 No.4, 61~63.
- [6] «Текстильная Тромышленность», 1973 No.1, 74~75.
- [7] «Khim, Volokna», 1980, No.6, 21~22.
- [8] «Science Chemistry», 1976, A10(4), pp.759~768.
- [9] «J. Polymer Sci.», 1972, C37, 1.
- [10] «J. Polymer Sci. Polymer Chemistry Ed.», 1977, No.4, 945~957
- [11] «Высокотом, Соедин.» 1978 20(12), 892~6.
- [12] «纺织学报», 1982, Vol.3, No.12, 5~8.