

# 丙烯酸-维纶接枝共聚及接枝纤维的性质

黄次沛 唐善发 张时翔 张岩 李真 周建文

(中国纺织大学)

**【摘要】** 本文采用  $Ce^{4+}$  和维纶构成的氧化-还原体系引发丙烯酸(AA)向维纶接枝共聚。探讨了膨化预处理和接枝反应条件对产物平衡接枝率的影响。制得的PAA-接枝维纶具阳离子交换特性。

本文旨在研究采用四价铈盐引发维纶与丙烯酸的接枝共聚反应及接枝维纶的性质。

## 一、实 验

### 1. 原料和仪器

维纶长丝(PVF)(金山石化总厂维纶分厂生产),单丝纤度 0.116 Tex,经脱脂处理。丙烯酸(AA)c.p.级,在氮气保护下减压蒸馏后使用,折光指数  $n_D^{20} = 1.4221$ 。硝酸铈铵(CAN)(上海化学试剂采购供应站)c.p.级。无离子水,电导  $< 10^{-6}$  欧姆 $^{-1}$ 。纤维强伸度测定用 XQ-1 型电子强力仪。质量比电阻测定用 ZC 36 型高阻仪。红外光谱分析用岛津 IR-408 型红外分光光度计。

### 2. 纤维膨化预处理及接枝共聚方法

将  $1 \pm 0.0005$  脱脂维纶长丝在一定时间和温度下用规定浓度的 AA 水溶液(浴比 1:50)进行松弛膨化预处理。处理毕调至规定浓度,同时加入 CAN 达一定浓度,摇匀。除特别说明外,控制浴比 1:60。然后在  $6.665 \times 10^4$  帕真空下处理 30 分钟,再充氮气 2 分钟,立即盖上碘量瓶磨口塞,将它置于一定温度( $\pm 0.01^\circ C$ )恒温槽中,聚合一定时间。反应毕,取出纤维,用无离子水煮沸 4 小时。每隔 40 分钟换一次水,每次浴比 1:800,以洗净丙烯酸均聚物。丙烯酸均聚物是由接枝过程中向单体的链转移反应所致。将洗净的 PAA-接枝维纶在  $105^\circ C$  下干燥 3 小时,达恒重后精确称量,再计算接枝率。

### 3. 纤维的红外光谱分析

将纤维样品切成粉末,用 KB,压片法制样。在红外分光光度计上测定。

### 4. 上色率测定方法

上色率测定用间接法,染料为亚甲基蓝。染色条件为纤维 1 克,染浴浓度 1%,染色浴比 1:50,沸染 1 小时。

### 5. 其他测定的实验条件

PAA——接枝维纶交换容量的测定方法见文献[1]。测纤维回潮率、质量比电阻和强伸度之前均经  $20^\circ C$ , RH65% 的环境中调湿 24 小时。测湿态强伸度前,先将试样在室温水巾浸渍 3 分钟。

## 二、实验结果和讨论

### 1. 接枝共聚时间的影响

分别将在 [AA] 9 摩尔/升、 $60^\circ C$ , 1 小时膨化预处理(剧烈预处理)和在 [AA] 1.5 摩尔/升、 $30^\circ C$  1 小时膨化预处理(温和预处理)的维纶长丝,在 [AA] 1.250 摩尔/升, [CAN]  $8.333 \times 10^{-4}$  摩尔/升的反应液中,于  $30^\circ C$  下进行接枝共聚,观察接枝率与聚合时间的关系,结果见图 1。

由图 1 可见,在任何条件下进行膨化预处理,聚合 45 分钟均达到平衡接枝率。以后试验中除另有注明,接枝共聚时间均为 45 分钟。

图 1 又反映,在相同的聚合条件下,膨化预处理的条件剧烈者,接枝共聚的反应速率快,平衡接枝率也高。图 1 中曲线的直线部分

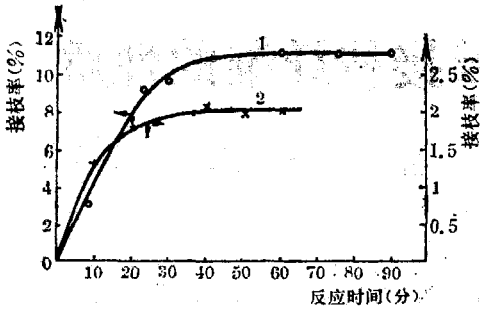


图1 接枝率与接枝共聚时间的关系  
1—剧烈予处理；2—温和予处理。

斜率( $v'$ )正比于接枝共聚的初始速率。由曲线1可知 $v'_1=0.400$ 接枝率(%) / 分, 由曲线2得 $v'_2=0.123$ 接枝率(%) / 分, 前者为后者的3.25倍。曲线1反映的平衡接枝率是曲线2的5.5倍(以后将平衡接枝率简称为接枝率)。

2. 纤维膨化预处理条件对接枝率的影响

(1) 膨化单体浓度的影响

丙烯酸能使维纶膨化, 随丙烯酸水溶液浓度提高, 维纶膨化加剧, 这在实验时被明显地观察到。将脱脂

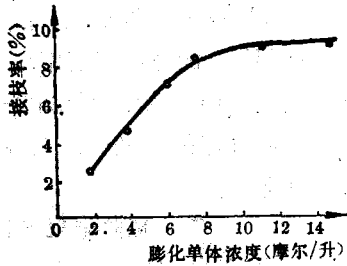


图2 接枝率与膨化单体浓度的关系

维纶在不同浓度的单体中, 于30℃下膨化1小时, 然后在[AA] 1.250 摩尔/升, [CAN]  $8.333 \times 10^{-4}$  摩尔/升反应液中, 30℃下接枝共聚1小时, 结果见图2

由图2可见, 随膨化单体浓度增加, 接枝率提高。当单体浓度超过9摩尔/升时, 曲线上升的坡度趋于平坦。从效益考虑, 膨化单体浓度以取9摩尔/升为好。

(2) 膨化时间与接枝率的关系

将脱脂维纶在浓度为9摩尔/升的AA水溶液中, 30℃下, 以不同时间进行膨化处理, 用与上述同样的条件进行接枝共聚。结果见图3。

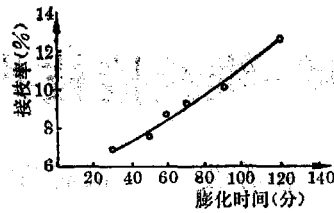


图3 接枝率与膨化时间的关系

由图3可见随膨化时间延长接枝率提高。

(3) 膨化温度的影响

将脱脂维纶在[AA] 9 摩尔/升水溶液中, 在不同温度下膨化处理1小时。用与上述同样的聚合条件进行反应。结果见图4。

由图4可见, 随膨化温度提高, 接枝率也随之有些提高, 似乎从50~60℃间开始, 接枝率有较大的提高。膨

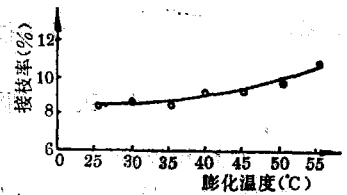


图4 接枝率与膨化温度的关系

化温度过高, 超过该环境下维纶的玻璃化温度, 膨化太剧烈, 纤维发粘, 因此膨化温度以取60℃为宜。

在膨化时, 维纶也可能和涤纶一样, 发生膨润结晶, 结晶和非结晶间发生明确分离<sup>[2]</sup>。中侧序区向高侧序区和低侧序区分化。分子链和微晶取向度下降。这些变化都有利于单体和四价钨离子向纤维内部渗透。随膨化单体浓度增加, 膨化时间延长、温度升高, 接枝率提高。

3. 丙烯酸浓度对接枝率的影响

将脱脂维纶在剧烈预处理条件下或在接枝单体浓度1.2倍的水溶液中, 30℃下膨化1小时, 然后在[CA

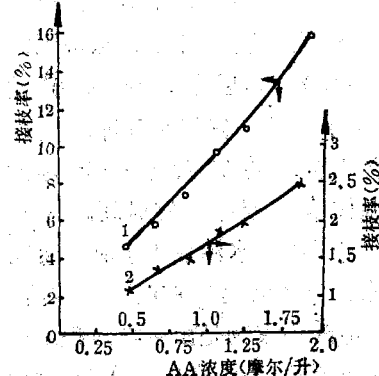


图5 接枝率与AA浓度的关系  
1—剧烈预处理；  
2—温和预处理。

N]  $8.333 \times$

$10^{-4}$  摩尔/升和不同单体浓度下, 于  $30^{\circ}\text{C}$  接枝共聚 45 分钟。结果见图 5。

由图 5 可见不论膨化条件剧烈还是温和, 随单体浓度增加, 接枝率近乎呈线性上升, 只是在膨化条件温和时接枝率低些。这是因为随单体浓度增加, 在接枝共聚速率加快的同时, 生成的支链的平均分子量也提高。实验发现, 当单体浓度大于 1.667 摩尔/升时, 均聚物太多, 难于洗净, 故以下试验时单体浓度一般取 1.250 摩尔/升。

#### 4. 硝酸铈浓度对接枝率的影响

脱脂维纶经剧烈预处理或在 0.5 摩尔/升 AA·水溶液中  $30^{\circ}\text{C}$  下膨化预处理 1 小时后, 在 [AA]1.250 摩尔/升水溶液中, 在不同的 CAN 浓度下,  $30^{\circ}\text{C}$ , 反应 45 分钟。结果见图 6。

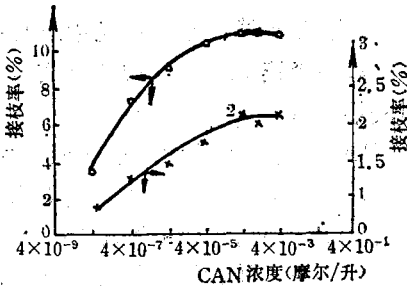
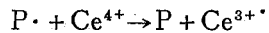


图 6 接枝率与硝酸铈浓度的关系  
1—剧烈预处理;  
2—温和预处理。

由图 6 可见, 不论膨化处理条件剧烈与否, 随 CAN 浓度提高, 产物的接枝率增加。但当 CAN 浓度超过  $4 \times 10^{-5}$  摩尔/升时, 接枝率随 CAN 浓度而增加的趋势减弱, 达  $4 \times 10^{-3}$  摩尔/升以上, 接枝率几乎不再增加。

一般而言, 提高 CAN 浓度,  $\text{Ce}^{4+}$  与纤维中还原性基团反应的机会增加, 骨架聚合物大分子链上产生初级游离基的机会也增多, 接枝点的数量增加, 即支链数增加。这个因素有利于接枝率提高。另一方面, 由于游离基浓度增加, 双基终止的机会也增加, 使支链的平均分子量减小, 支链变短。这个因素不利于接枝率提高。再则,  $\text{Ce}^{4+}$  浓度提高, 初级或增长着的游离基可与  $\text{Ce}^{4+}$  产生氧化-还原反应而终

止, 用式示意如下:



该反应既能使反应速率降低, 又不利于接枝率提高。当 CAN 浓度低时, 第一个因素起决定作用。当 CAN 浓度高时, 后两个因素起决定作用。因此产生上述实验结果。在四价铈盐与对苯二甲酸 2-β 羟乙酯构成的氧化-还原引发体系引发丙烯酸酯聚合时, 铈盐浓度对聚合反应速度的影响也出现类似情况<sup>[3]</sup>。

#### 5. 维纶用量(或浴比)对接枝率的影响

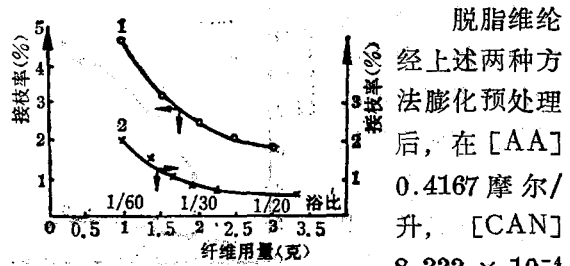


图 7 接枝率与纤维用量(或浴比)的关系  
1—剧烈预处理;  
2—温和预处理。

下按不同的纤维用量, 即不同的浴比聚合 45 分钟, 结果见图 7。

由图 7 曲线 1 和 2 可见, 随纤维用量增加, 浴比缩小, 不论膨化预处理条件如何, 产物的接枝率均随之下降。将曲线 1 转换为接枝量与纤维用量(或浴比)的关系, 见图 8

由图 8 可见, 随纤维用量增加, 浴比减小, 接枝量增加。这是由于反应体系中羟基数量随纤维量而增加, 链引发速率提高, 反应活性中心数目增多, 形成的支链量也增加, 接枝量提高。但纤维量增加速率比引发速率提高快, 也比接枝量提高快, 所以出现图 7 的实验

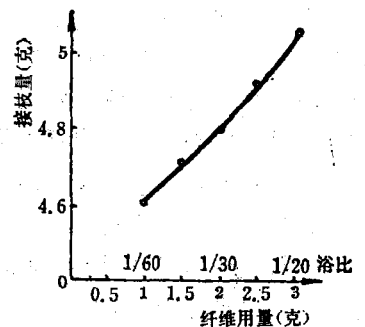


图 8 接枝量与纤维用量(或浴比)的关系

结果。

### 6. 反应温度对接枝率的影响

脱脂维纶经上述两种方法分别进行膨化预处理，它们接枝共聚时AA和CAN浓度也与上述相同，浴比1:60，在不同温度下，聚合45分钟，结果见图9。

由图9可见，无论膨化预处理条件剧烈与否，在45℃以下，产物接枝率随反应温度升高几乎呈线性增加，45℃~50℃接枝率几乎不变。从曲线2来看还有下降趋势。这与丙烯酸-涤纶接枝共聚<sup>[1]</sup>的情况相仿。因为反应温度提高能提高维纶的溶胀度，加速单体和Ce<sup>4+</sup>向纤维内部扩散，提高氧化-还原引发的反应速率和支链的链增长反应速率，这均有利于接枝率的增加。另一方面，反应温度升高加快了向单体的链转移反应，均聚物形成多，也加快了链终止反应速率，这不利于接枝率增加。看来在45℃以下前者占优势，45℃~50℃之间两种因素所起的作用大致相等。

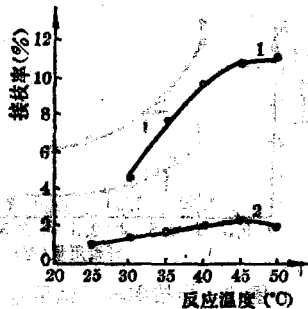


图9 接枝率与反应温度的关系  
1—剧烈预处理；  
2—温和预处理。

方面，反应温度升高加快了向单体的链转移反应，均聚物形成多，也加快了链终止反应速率，这不利于接枝率增加。看来在45℃以下前者占优势，45℃~50℃之间两种因素所起的作用大致相等。

### 7. 丙烯酸-维纶接枝共聚物的确认

#### (1) 恒重法

在测定接枝率后，取出一定重量的接枝共聚纤维，在无离子水中再次煮沸，洗涤，烘干，恒重，发现重量不变。这说明水溶性的丙烯酸均聚物在样品中已不存在，由纤维增重测得的接枝率的确是接到维纶上的聚丙烯酸支链的贡献。

#### (2) 红外吸收光谱法

对维纶和PAA-接枝维纶进行红外光谱分析，结果见图10和11。

将脱脂维纶的红外吸收光谱(图10)与PAA-接枝维纶的红外吸收光谱(图11)相比，可看到后者在1700厘米<sup>-1</sup>处出现氢键缔合的羧

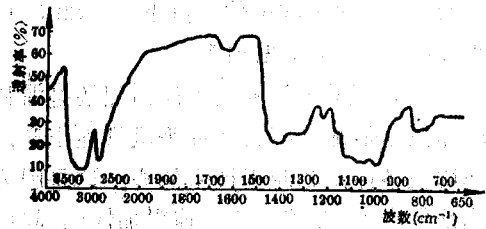


图10 未接枝脱脂维纶的红外吸收光谱

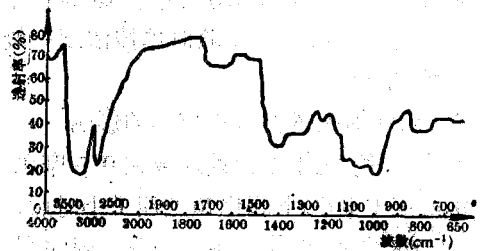


图11 PAA-接枝维纶的红外吸收光谱(接枝率11.7%)

基特有的强吸收峰，它与维纶中原有的杂结构羧基、醛基峰连成一片。由此证实样品确是聚丙烯酸接枝维纶

### 8. PAA-接枝维纶的离子交换特性

PAA-接枝维纶由于支链是聚丙烯酸，具阳离子交换特性，属弱酸性阳离子交换纤维。其交换容量，随接枝率提高而增加，见图12。

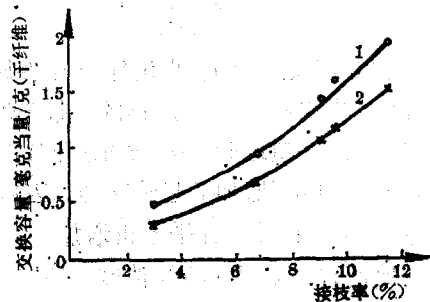


图12 接枝维纶的交换容量与接枝率的关系  
1—理论值； 2—实测值。

由图12可见，实际测到的交换容量低于理论值，这是由于PAA-接枝维纶的超分子结构造成离子交换时可及度降低之故。

### 9. PAA-接枝维纶的吸湿性

由于聚丙烯酸是水溶性的，所以维纶接上聚丙烯酸支链后回潮率增加。脱脂维纶的回潮

3.95%，当接枝率12.68%时，回潮率为6.84%。今将聚丙烯酸支链转化为聚丙烯酸钠支链，即由H型转化为Na型，回潮率进一步提高。在上述情况下可达7.24%。该现象与PAA-接枝涤纶相同<sup>[1]</sup>。

### 10. PAA-接枝维纶的染色性

维纶可用多种染料染色，PAA-接枝维纶由于支链是聚丙烯酸，故又可用碱性染料亚甲基蓝染色，其上染率随接枝率增加而提高。当接枝率从3.84%增加到13.10%时，上色率由0.99%提高到3.88%，并且能均匀透染。这说明本接枝方法能使纤维内外部均实现接枝共聚。

### 11. PAA-接枝维纶的抗静电性

PAA-接枝维纶的吸湿性随接枝率增加而提高，所以抗静电性也随之改善。它的质量比电阻随接枝率提高而降低。当接枝率达11.6%时，接枝纤维的质量比电阻比维纶下降了29.58倍。

12. PAA-接枝维纶的机械性能(见表)。

PAA-接枝维纶的机械性能

接枝率(%)	2.95	6.54	9.13	9.65	11.6
丝度(Tex)	0.127	0.173	0.274	0.284	0.309
干态强度(N/Tex)	0.320	0.305	0.283	0.245	0.199
湿态强度(N/Tex)	0.243	0.232	0.207	0.190	0.168
干态伸长率(%)	18.0	18.3	18.9	19.8	20.4
干初始模量(N/Tex)	6.73	6.36	6.14	5.47	5.12

由表可见，随接枝率提高，纤维纤度增加。干态强度和湿态强度均下降。湿干强度比

一般保持在72~78%。伸长率和初始模量下降。尽管如此，接枝率达10%左右的纤维仍有较好的物理机械性能。

## 三、结 语

1. 发现丙烯酸水溶液能膨化维纶。取丙烯酸水溶液作膨化剂时，随膨化预处理条件强化，接枝率增加。

2. 以四价钨盐和维纶构成的氧化-还原体系引发丙烯酸向维纶接枝共聚。不论膨化预处理条件剧烈与否，随反应时间延长接枝率增加，反应35~45分钟即达到平衡接枝率。随丙烯酸水溶液和硝酸铈铵浓度提高，反应浴比增加，反应温度升高，接枝率提高。但硝酸铈铵浓度达 $4 \times 10^{-3}$ 摩尔/升以上，反应温度达45~50℃，接枝率几乎都不再增加。

3. 聚丙烯酸接枝维纶具阳离子交换特性。随接枝率增加交换容量提高，当接枝率达11.6%时，交换容量为1.52毫克当量/克(干维纶)，比理论值略低。

4. 维纶经接枝共聚后，能改善吸湿性、抗静电性、染色性。随接枝率提高，纤维的强度和模量下降，伸长率略有提高。接枝率达10%左右的纤维仍具有较好的物理机械性能。

## 参 考 资 料

- [1] 《合成纤维》，1983.No5,p.8.
- [2] 铃木宏等，《纤维学会志》，1972, Vol. 28 No. 9, p343.
- [3] 木户猪一郎等，《高分子化学》，1972, Vol. 29, No.322, P.123.

## 通 知

经研究决定自1990年3月份起，作者向本刊投寄的稿件，请自留底稿，来稿不论采用与否，不再退还本人，但本刊编辑部将及时向作者寄上稿件处理意见单，请广大作者支持为感。

《纺织学报》编辑部 1990年9月