

PAN/PBMA 共混纤维的研究

葛兆刚, 肖长发, 金 欣

(天津工业大学 改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160)

摘 要 采用溶液共混法制备聚丙烯腈/聚甲基丙烯酸正丁酯(PAN/PBMA)共混纤维。分别从溶解度参数、红外光谱(FTIR)、动态力学分析(DMA) 3个方面对共混组分的相容性进行研究,结果表明 PAN 与 PBMA 具有部分相容性。通过扫描电子显微镜(SEM)、热失重分析(TG)研究共混纤维形态结构和热稳定性,发现低含量组分 PBMA 以微区形式均匀分散于 PAN 基体中,使其耐热稳定性得到明显改善。吸附实验表明,PAN/PBMA(70/30)共混纤维对甲苯、氯仿、煤油的吸附能力较纯 PAN 纤维提高了 2~3 倍。

关键词 聚丙烯腈;聚甲基丙烯酸正丁酯;共混纤维;相容性

中图分类号:TS 102.528.3 文献标志码:A

Study on PAN/PBMA polyblend fibers

GE Zhaogang, XIAO Changfa, JIN Xin

(Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract Polyacrylonitrile/poly(*n*-butyl methacrylate) (PAN/PBMA) polyblend fiber was prepared by solution blending. The compatibility of PAN/PBMA polyblend compositions was evaluated by solubility parameter, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and dynamic mechanical analysis (DMA), showing that PAN was partially compatible with PBMA. The morphology and thermal stability of the polyblend fiber was studied by scanning electron microscopy (SEM) and thermal gravimetric analysis (TGA). The results showed that low content component PBMA was dispersed evenly in a micro area form in the PAN matrix, making the heat stability enhanced remarkably. And the adsorption experiment showed that the adsorptive capacity of PAN/PBMA(70/30) polyblend fiber to toluene, chloroform or kerosene was 2-3 times more than that of PAN fiber.

Key words polyacrylonitrile; poly(*n*-butyl methacrylate); polyblend fiber; compatibility

聚丙烯腈(PAN)纤维是合成纤维的主要品种之一。自20世纪50年代实现工业化生产以来发展迅速,70年代末,其产量约占合成纤维总量的20%,之后出现了市场饱和、生产能力过剩、市场竞争日益激烈的局面^[1]。发达国家为了增强市场竞争力,获得更高的经济效益,把生产和研究重点转向了差别化纤维,利用物理或化学改性的方法生产具有高附加值的产品,其中,共混改性是重要手段之一^[2-5]。

聚甲基丙烯酸正丁酯(PBMA)是一种重要的亲油性聚合物,亲油基(酯基)和油分子相互亲合作用吸油是该类吸油树脂的设计依据,文献[6]曾对此做

过系统研究。本文将PBMA与PAN进行共溶混合,通过溶液纺丝制备PAN/PBMA共混吸附功能纤维,并对共混组分的相容性及共混纤维的结构和性能进行分析。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

甲基丙烯酸正丁酯(BMA),分析纯,减压蒸馏;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,以氯仿为溶剂,甲醇为沉淀剂,重结晶提纯;聚乙烯醇(PVA,聚合度为

1 750 ± 50), 化学纯, 水洗提纯; N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 化学纯; 聚丙烯腈 (PAN), 齐鲁石化腈纶厂, 水洗提纯。

1.2 试样制备

于四口瓶中加入定量去离子水及分散剂 PVA, 充分溶解后按一定配比加入单体 BMA 及引发剂 BPO, 在 N₂ 保护下加热反应 6 h, 产物经水洗干燥, 得白色粒状树脂。实验采用溶液共混法制备 PAN/PBMA 共混纤维, 共混前先将聚合物真空干燥去除水分, 将处理后的样品 PAN、PBMA (物质的量比为 70:30) 溶于溶剂 DMAc 中, 加热搅拌至溶液均匀稳定, 纺丝溶液经负压脱泡后纺制纤维。

1.3 测试与分析

用德国 BRUKER 公司的 TENSOR37 型傅里叶红外光谱仪对纤维结构进行分析; 用德国 NETZSCH 公司的 DMA242C 型动态热机械分析仪测定纤维样品的动态力学曲线; 用荷兰 FEI 公司的 QUANTA200 型扫描电子显微镜观察共混纤维的形态结构; 用德国 NETZSCH 公司的 STA409PC 型综合热分析仪研究共混纤维的热稳定性。

有机溶剂吸附量测定。称取定量纤维, 浸于有机溶剂 (如丙酮、甲苯、氯仿和煤油) 中, 充分吸收、溶胀后取出滴淌 10 min, 称量, 有机溶剂吸附量 (g/g) 计算式为

$$Q = \frac{W_1 - W_0}{W_0}$$

式中: W₀ 为吸附前试样质量, g; W₁ 为吸附后试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 共混体系相容性预测

溶解度参数 (δ) 是判断聚合物之间相容性最常用的指标之一。Hansen 认为, 分子间相互作用力主要由色散力、极性力和氢键组成, 因此溶解度参数也相应分为色散 (δ_d)、极性 (δ_p) 和氢键 (δ_h) 溶解度参数。其值可用 Hansen 提出的基团贡献值按下列各式^[7]求得:

$$\delta_d = \sum F_{di} / \bar{V}$$

$$\delta_p = \sqrt{\sum F_{pi}^2} / \bar{V}$$

$$\delta_h = \sqrt{\sum E_{hi}} / \bar{V}$$

式中: F_{di}、F_{pi}、E_{hi} 分别为色散、极性和氢键组分的

基团贡献; \bar{V} 为结构单元的摩尔体积。

利用上式对本文二元共混体系进行计算, 结果列于表 1。由表可见, PAN 和 PBMA 的 δ_d 值与 δ_h 值相差都不多, 但极性力的作用使 δ_p 值相差 19.57 (J/cm³)^{1/2}, 最终 δ 值相差 10.76 (J/cm³)^{1/2}。然而 2 种组分的氢键溶解度参数 δ_h 极其相近, 相差只有 0.02 (J/cm³)^{1/2}, PBMA 和 PAN (VAc 为第二单体) 共混体系内可能存在氢键、偶极一类的特殊相互作用。另外, PAN 溶解度参数的计算没有考虑共聚组分影响, 而 PAN 大分子中共聚组分的引入往往使大分子极性降低, 因而 PAN 的实际 δ_p 值要比表中计算值小。此外, 在实验过程中, 通过升温、搅拌, PAN 和 PBMA 能够共同溶于 DMAc 溶剂中, 且在相当长时间内所得共混溶液保持均相, 未出现分层的情况, 因此初步预测 PAN、PBMA 二者存在部分相容性。

表 1 PAN 和 PBMA 的溶解度参数值

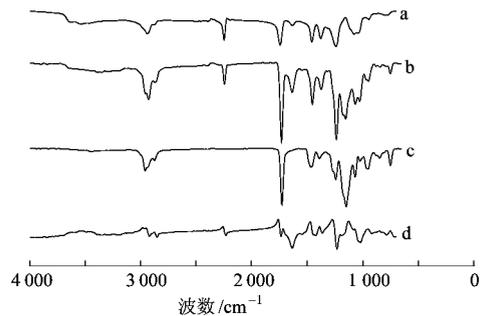
Tab.1 Values of solubility parameter

of PAN and PBMA (J·cm⁻³)^{1/2}

样品	δ _d	δ _p	δ _h	δ
PAN	16.47	23.25	7.27	29.41
PBMA	16.79	3.68	7.25	18.65

2.2 共混体系红外光谱分析

从红外光谱角度来看, 共混物相容性是指光谱中能否检测出相互作用的谱带。若 2 种聚合物是相容的, 则可观察到频率位移、强度变化、峰的出现或消失, 如果二者不相容, 共混物的光谱只是 2 种聚合物的简单叠加。“相互作用光谱”可通过差减光谱软件处理得到, 利用它可以从分子水平上研究共混物分子间的相互作用^[8]。图 1 示出 PAN/PBMA (70/30) 光谱及减去纯组分光谱后得到的“相互作用光谱”。



a—PAN 红外光谱; b—PAN/PBMA (70/30) 红外光谱; c—PBMA 红外光谱; d—“相互作用光谱”。

图 1 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectrum

共混物图谱 b 中羰基吸收峰、羰基特征峰和碳氢键的伸缩振动、弯曲振动吸收峰相对纯组分图谱 a、c 而言均发生一定的偏移,这可以认为是 PAN 和 PBMA 分子间存在类似氢键、偶极一类的特殊相互作用力的有力证据。从“相互作用光谱”d 可清晰看到,共混物的光谱不是 2 种聚合物光谱的简单叠加,明显偏离了加和性,表明 PAN 和 PBMA 共混后分子水平上存在一定的相互作用,引起了频率位移及强度变化。

2.3 共混体系动态力学分析

测定共混物的玻璃化温度 T_g ,并与单一组分的该值对比,是测定和研究共混组分相容性最常用的方法。若 2 种组分完全相容,共混物为均相体系,只有 1 个 T_g ,这时共混物的 T_g 基本上符合 Fox 公式;若 2 种组分完全不相容,形成界面明显的两相结构,则有 2 个玻璃化温度,分别等于 2 种纯组分的 T_g ;若部分相容,体系介于上述 2 种情况之间,这时虽仍有 2 个 T_g ,但相互靠近,其靠近的程度取决于分子级混合的程度。Fox 公式为

$$\frac{1}{T_{gh}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

式中: T_{gh} 为共混物的玻璃化温度; T_{g1} 、 T_{g2} 与 W_1 、 W_2 分别为 2 种纯组分的玻璃化温度和其在共混物中所占质量分数。

本文选用 DMA 来测定玻璃化温度。表 2 列出了 PAN、PBMA 和 PAN/PBMA(70/30)共混纤维中组分聚合物的 T_g 值以及 2 种假设情况下的 T_g 值。由表 2 可以看出,实验测得结果介于 2 种假设之间,比较纯组分和共混纤维组分聚合物的 T_g 值可以发现,共混使 2 种组分的 T_g 值之间差距减小,PAN 的 T_g 值为 136.7 °C, PBMA 的 T_g 值为 46.5 °C,二者相差 90.2 °C,而当 PAN 与 PBMA 物质的量比为 70:30 时二者相差 70.0 °C。说明共混体系分子水平上存在一定的分子间相互作用,因此,可以认为 PAN 与 PBMA 之间存在部分相容性。

表 2 PAN、PBMA 和 PAN/PBMA(70/30)共混纤维的 T_g 值

Tab.2 T_g value of PAN, PBMA and PAN/PBMA(70/30) blend fibers °C

PAN	PAN/PBMA				PBMA	
	**完全不相容 (2个 T_g)		实测值 (2个 T_g)			**完全相容 (1个 T_g)
	PAN	PBMA	PAN	PBMA		
136.7	136.7	46.5	132.2	62.2	86.4	46.5

注:**表示是假设情况

2.4 共混纤维的形态特征

图 2 为 PAN/PBMA(70/30)共混纤维的 SEM 图。由图可见:共混纤维表面比较粗糙,由其截面局部放大图 c 可见,深色部分为 PBMA 相,浅色部分为 PAN 相,可以看出,低含量组分 PBMA 以微区形式(尺寸为 2~4 μm)均匀分散于 PAN 基体中,制样时未从 PAN 基体中拔出,具有明显的断面,说明两相间具有一定的界面结合力;PBMA 被 PAN 包裹没有明显的相分离,两相间存在过渡区域。从整体来看,这个过渡层的存在体现了两相组分之间有限的相容性,即在过渡层的小范围内 2 种分子是相容的,而整个共混物又是分相的,通常把这类共混物看成具有一定程度的相容即部分相容。

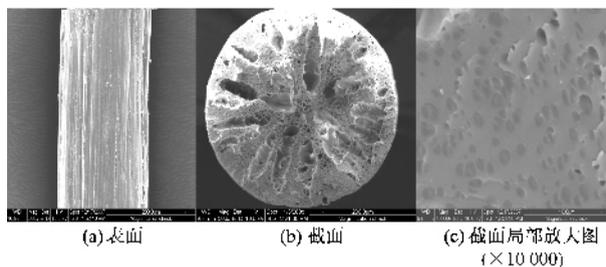


图 2 PAN/PBMA(70/30)共混纤维 SEM 图

Fig.2 SEM photograph of PAN/PBMA(70/30) polyblend fiber (a) Surface ;(b) Cross section ;(c) Amplification of cross section ($\times 10\ 000$)

2.5 共混纤维的热稳定性

图 3 示出 PAN、PBMA 和 PAN/PBMA(70/30)共混纤维的热失重曲线。

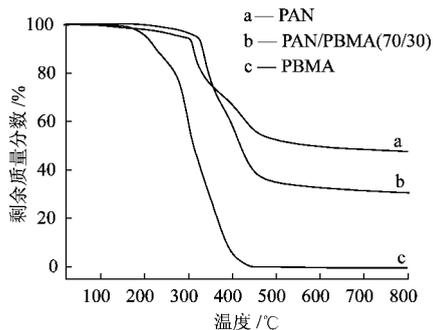


图 3 PAN、PBMA 及 PAN/PBMA(70/30)共混纤维 TG 曲线

Fig.3 TG curves of PAN, PBMA and PAN/PBMA(70/30) polyblend fiber

由图 3 中的 PBMA 失重曲线可以看出, PBMA 失重最快且可完全分解,热稳定性最差, PBMA 分解首先是侧基分解脱落和链末端双键引发断链,接着是较高温下主链无规则断链。由 PAN 失重曲线可以

看到 ,PAN 在低于 200 °C 时并没有明显质量损失 ,随温度升高 ,PAN 发生剧烈的分子内环化和分子间交联反应 ,释放出 HCN、NH₃、H₂、CO 和 CO₂ 等小分子 ,形成耐热网状梯形结构 ,同时部分未环化或交联的大分子链发生热裂解也以小分子形式逸出 ,质量损失较大。对比纯组分纤维与共混纤维的热失重曲线可以看出 ,将 PBMA 加入 PAN 后 ,共混体系的热稳定性显著改善 ,这是因为 PBMA 以微区形式分散包裹在 PAN 基体中 ,二者之间存在着一定相互作用 ,PAN 在高温下环化、交联形成稳定的网状梯形结构 ,并在共混体系中逐渐形成骨架 ,使得 PBMA 分解需要更高的能量 ,热稳定性得到提高。

2.6 共混纤维的吸附性能

将 PBMA 用于吸油纤维的研究已见报道^[9]。本文针对 PAN/PBMA 共混纤维 ,研究其对有机溶剂的吸附性能。表 3 示出 PAN 及 PAN/PBMA(70/30)共混纤维对有机溶剂的吸附性能。由数据可见 ,共混纤维的吸附性能比 PAN 纤维有明显提高。这是因为共混纤维中添加了亲油性的 PBMA 树脂 ,且 PAN/PBMA 属于部分相容体系 ,二者之间存在着部分相容性 ,导致表面粗糙 ,凹凸不平 ,沿纤维轴向形成微孔或裂缝 ,共混纤维内部的微孔数量及空隙相比纯 PAN 纤维而言有所增加 ,每克纤维可吸附丙酮、甲苯、氯仿、煤油 ,较纯 PAN 纤维提高了 2~3 倍。

表 3 PAN 及 PAN/PBMA(70/30)共混纤维对溶剂的吸附性能

Tab.3 Adsorption on solvent of PAN and PAN/PBMA(70/30) polyblend fiber (g·g⁻¹)

样品	溶剂种类			
	丙酮	甲苯	氯仿	煤油
PAN	0.41	0.44	0.37	0.36
PAN/PBMA(70/30)	1.48	1.57	1.39	1.15

3 结 论

1) PAN/PBMA 属于部分相容体系 ,低含量组分 PBMA 以微区形式均匀分散于 PAN 基体中 ,在分子水平上存在一定相互作用 ,PAN 高温环化、交联形成稳定的网状梯形结构 ,使得 PBMA 分解需要更多

能量 ,热稳定性得到改善。

2) 添加 PBMA 亲油性树脂后 ,PAN/PBMA(70/30)共混纤维对丙酮、甲苯、氯仿、煤油的吸附能力有了显著提高 ,较纯 PAN 纤维提高了 2~3 倍。 FZXB

参考文献 :

[1] 麦金太尔 J.E. 合成纤维 [M]. 付中玉 ,译 .北京 :中国纺织出版社 ,2006 :167 - 234.
MCINTYRE J. E. Synthetic Fibres [M]. FU Zhongyu , Translating . Beijing :China Textile & Apparel Press , 2006 : 167 - 234.

[2] BARANI H , BAHRAMI S. H. Preparation of polyacrylonitrile and cellulose acetate blend fibers through wet-spinning [J]. J Appl Polym Sci , 2006 , 103 (3) : 2000 - 2005.

[3] JIANG J M , PAN W , YANG S L , et al. Electrically conductive PANI-DBSA/Co-PAN composite fibers prepared by wet spinning [J]. Synthetic Metals , 2005 , 149 (2 - 3) : 181 - 186.

[4] WANG Y Z , DU S P , SHEN X Y , et al. Acid-dye-dyeable polyacrylonitrile/pol(N ,N-dialkylAminoethylacrylate) acrylic blend fiber [J]. J Appl Polym Sci , 2007 , 106 (1) : 84 - 88.

[5] 张旺玺 ,王艳芝 . 聚丙烯腈吸附纤维的研制 [J]. 新型炭材料 ,1998 ,13 (3) : 32 - 37.
ZHANG Wangxi , WANG Yanzhi . Preparation of adsorbable polyacrylonitrile fiber [J]. New Carbon Materials , 1998 , 13 (3) : 32 - 37.

[6] 封严 ,肖长发 . 含预交联剂高吸油树脂的合成和性能 [J]. 环境科学与技术 ,2004 ,27 (4) : 20 - 22.
FENG Yan , XIAO Changfa . Synthesis and properties of highly oil-absorptive resin with precrosslinker [J]. Environmental Science and Technology , 2004 , 27 (4) : 20 - 22.

[7] HANSEN C M. Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook [M]. Boca Raton , FL : CRC Press , 2000.

[8] 薛奇 . 高分子结构研究中的光谱方法 [M]. 北京 :高等教育出版社 ,1995 : 144 - 147.
XUE Qi . Means of Spectrum in the Research on the Structure of Polyme [M]. Beijing : Higher Education Press , 1995 : 144 - 147.

[9] FENG Y , XIAO C F. Research on butyl methacrylate-lauryl methacrylate copolymeric fibers for oil absorbency [J]. J Appl Polym Sci , 2006 , 101 (3) : 1248 - 1251.