

# 对乙烯基苯磺酸钠接枝聚丙烯纤维

杜慷慨 庄建平 吴翠玲

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要** 利用超声波的分散原理,以二甲苯作为界面剂,把引发剂过氧化苯甲酰(BPO)分散到聚丙烯(PP)纤维表层里,然后在水溶液中接枝对乙烯基苯磺酸钠(VSB),得到接枝产物 PP-g-VSB 纤维. 研究反应条件对接枝率的影响,以及接枝率对接枝纤维性能的影响,并用热重分析加以表征. 结果表明,反应温度为 90 ℃、VSB 和 BPO 质量分数分别为 8%、4%,可得到接枝率 34%、离子交换当量  $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  的强酸型离子交换纤维.

**关键词** 聚丙烯, 对乙烯基苯磺酸钠, 超声波, 接枝, 离子交换纤维

**中图分类号** TQ 325.1<sup>+</sup>4; TQ 326.2; TQ 316.343

**文献标识码** A

应用聚丙烯(PP)纤维的接枝、改性和功能化来生产各种具有特殊性质的离子交换纤维,是一种拓展聚丙烯纤维应用领域的重要手段<sup>[1~5]</sup>. 文[6]研究对 PP 纤维表面接枝苯乙烯,再加以磺化,进而制得离子交换纤维. 由于离子交换纤维具有较大的比表面积,有交换速度快、容量大等较好的性能,可用于水净化、废水处理、精细化工产品纯化<sup>[7~9]</sup>等领域. 对乙烯基苯磺酸钠具有活性碳碳双键,可与 PP 纤维的接枝,一步法把磺酸基团引入到 PP 纤维的表面,使 PP 纤维具有离子吸附与交换的功能. 本文研究对乙烯基苯磺酸钠接枝 PP 纤维的反应条件对接枝率及其性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

聚丙烯(PP)纤维(直径为 48  $\mu\text{m}$ ,浙江海宁广源化纤有限公司,经丙酮抽提 24 h 烘干后使用);BPO(化学纯,上海中利化工厂,经氯仿、甲醇重结晶后使用);对乙烯基苯磺酸钠(VSB,山东淄博星之联化工有限公司,化学纯);二甲苯(分析纯),KQ-100E 超声波发生器(江苏昆山超声波仪器有限公司);501 型超级恒温槽(上海实验仪器厂);721 分光光度计(上海光谱仪器厂);TGA-2910 型热重分析仪(美国).

### 1.2 接枝共聚方法

根据反应需要称取一定量的 BPO 溶解于定量的二甲苯中,并滴加于定量的 PP 纤维上,尽量使溶液充分湿润 PP 纤维表面. 置于超声波发生器中作用 2 h,使 BPO 分散并扩散到 PP 纤维表层里. 然后,把 PP 纤维转移到含有对乙烯基苯磺酸钠的水溶液中(水溶液的质量是 PP 纤维的 40 倍)进行反应,逐渐升高体系的温度,发生接枝反应. 接枝时间为 4 h,可得到接枝纤维 PP-g-VSB 的初产品.

### 1.3 接枝率测定

把接枝产物初产品反复用 70 ℃的水浸泡洗涤,以除去初产品中的 VSB 均聚物. 经过 2 d 的处理后,取出接枝纤维,于 70 ℃的烘箱中烘至恒重,得到 PP 纤维接枝对乙烯基苯磺酸钠的接枝纤维 PP-g-VSB. 接枝反应的接枝率  $G = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100\%$ ,其中,  $W_1$  为接枝产物 PP-g-VSB 的质量(g),  $W_0$  为初始 PP 纤维的质量(g). 在优化的实验条件下,可以得到接枝率为 34% 的 PP-g-VSB 纤维.

### 1.4 接枝纤维吸水率和接枝纤维离子交换当量的测定

(1) 称取一定量烘干后的接枝纤维 PP-g-VSB,放入有大量水的烧杯中浸泡 2 h,取出湿纤维用滤纸

收稿日期 2005-08-09

作者简介 杜慷慨(1963-),男,副教授,主要从事高分子材料的研究. E-mail: dukang@hqu.edu.cn

基金项目 国务院侨务办公室科研基金资助项目(04QZR01)

吸干表面的水,称重.计算纤维 PP-g-VSB 的吸水率  $A(A=[(W_2-W)/W]\times 100\%$ ,其中, $W_2$  为含水湿接枝纤维的质量(g), $W$  为接枝纤维的质量(g)).(2) 称取 1 g 左右的接枝纤维于烧杯中,用质量分数为 10% 的 HCl 浸泡 1 d.用水洗涤酸化后的湿纤维,放于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液中浸泡 2 h,酚酞作为指示剂,用 NaOH 溶液滴定至终点,计算交换当量  $D(D=(M\times V)/W$ ,其中, $W$  为接枝纤维的质量(g), $M$  为 NaOH 的浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $V$  为耗去 NaOH 溶液的体积(mL)).在优化的实验条件下,可以得到离子交换当量为  $1.2\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  强酸型离子交换纤维.

### 1.5 DSC 热分析

采用 TGA-2910 热重分析仪,对 PP 纤维和接枝纤维 PP-g-VSB 进行 DSC 分析,并加以对比.

## 2 结果和讨论

### 2.1 VSB 质量分数对接枝率的影响

水溶液中 VSB 的质量分数  $w(\text{VSB})$  对接枝率的影响,如图 1 所示.由图 1 可见,接枝率随着 VSB 质量分数的增大而增大.当 VSB 质量分数达到 8% 时(相当于 1 g 的 PP 纤维用 3.2 g 的 VSB),接枝率达最大值;而当 VSB 的质量分数超过 8% 时,接枝率反而略有下降.这是因为 PP 纤维有较大的比表面积,当 VSB 加入量较小时,VSB 均被 PP 纤维的表面所吸附,有利于接枝率的提高;进一步提高 VSB 的质量分数时,PP 纤维的表面吸附 VSB 已经接近或达到饱和.这时,多余的 VSB 在 BPO 的引发下较容易发生自聚反应,因而导致接枝率不再增加,反而有所下降.

### 2.2 反应温度对接枝率的影响

反应温度( $\theta$ )对接枝率的影响,如图 1 所示.由图 1 可知,随着温度的上升,VSB 对 PP 纤维的接枝率先升后降,在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  时出现极大值.这是因为,随着反应温度的升高,BPO 的分解速度加快,所引发的接枝点增多,因而能使 VSB 对 PP 的接枝率提高.温度继续升高,由于 BPO 分解产生自由基的速度太快,体系中自由基相互碰撞而失活,同时引起体系中 VSB 的自聚成分增加.因而当温度达到  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,进一步升高温度,接枝率不但没有升高,反而有所下降.

### 2.3 BPO 质量分数对接枝率的影响

BPO 质量分数( $w(\text{BPO})$ )对 VSB 接枝 PP 的接枝率影响,如图 2 所示.随着  $w_{\text{BPO}}$  增大,接枝率有所上升.当  $w(\text{BPO})$  达到 4% 时,接枝率达最大;继续增加  $w(\text{BPO})$ ,接枝率反而下降.这是因为,当 BPO 较少时,BPO 所能产生的自由基较少,因而产生的接枝点较少,导致接枝率较低.随着  $w(\text{BPO})$  增加,产生的接枝点增多,接枝率有所增加,在  $w(\text{BPO})$  达到 4% 时,接枝率达最大值.当  $w(\text{BPO})$  进一步增加时,BPO 分解产生的自由基过多,而过多的自由基不仅会相互碰撞失活,且会促使单体 VSB 的自聚反应,最终导致接枝率反而下降.

### 2.4 接枝率与吸水倍率和离子交换当量的关系

接枝率与吸水倍率( $n$ )的关系,如图 2 所示.从图 2 可看出,随着接枝率上升,PP-g-VSB 纤维的吸水性能明显提高,但不成线性关系,接枝率较大时,吸水性能比线性关系略小.这是因为,随着接枝率的增大,PP-g-VSB 纤维表面的磺酸基团增多,因而吸水性能明显提高;当接枝率较大时,磺酸基团本身累积重叠而相互交结,使得接枝率与吸水性能不成线性关系.实验用置换法测量 PP-g-VSB 纤维的离子交换当量( $D$ ).理论上,离子交换当量与接枝率应呈线性关系.从图 2 可看出,随着接枝率的增大,PP-g-VSB 纤维的离子交换当量几乎呈线性增大.这是因为,随着接枝率增

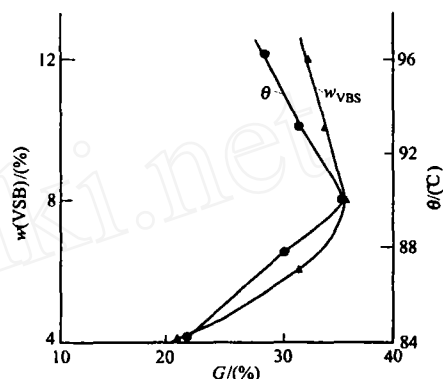


图 1  $w(\text{VSB})$  和反应温度与接枝率的关系

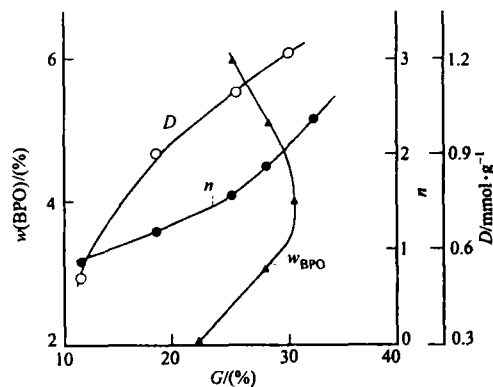


图 2  $w(\text{BPO})$  及 PP-g-VSB 纤维性能与接枝率的关系

大,在 PP 纤维上产生的磺酸基团呈线性增大,所呈现的离子交换当量  $D$  也增大.实验结果与理论分析相一致.

### 2.5 DSC 分析

图 3 为热重谱图, $Q$  为热重比.从图 3 可以看出,在 50 °C 左右有一个小的吸热峰,这是晶态 PP 纤维的转化吸热峰;在 167 °C 的吸热峰是 PP 的熔点吸热峰. PP-g-VSB 纤维的晶态转化吸热峰提高到 70 °C 左右,其吸热量减少.这是因为经过接枝,晶态 PP 纤维发生部分转化,总量减少,所以吸热量减少. PP-g-VSB 纤维的熔点要比纯 PP 的熔点低 10 °C 左右,且熔融峰较小.这是因为接枝 PP-g-VSB 纤维中的 VSB 的分子量较小,接枝 VSB 的影响,熔融行为发生改变. PP-g-VSB 在 245.7 °C 左右有一个较宽的吸热峰,这是接枝在 PP 表面的 VSB 发生分解断裂时产生的吸热峰.当温度超过 290 °C,PP 和 PP-g-VSB 均开始发生分解反应,表现为较强的吸热过程.

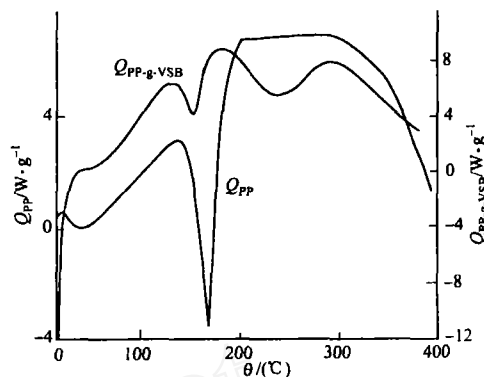


图 3 PP 与 PP-g-VSB 纤维的 DSC 图谱

## 3 结束语

(1) PP 纤维接枝 VSB 的最佳反应条件是:反应温度 90 °C、VSB 的质量分数 8%、BPO 的质量分数 4%,可得到接枝率 34% 的 PP-g-VSB 接枝纤维。(2) PP-g-VSB 接枝纤维具有较好的吸湿性能和较高的离子交换当量,可得到离子交换当量  $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  的强酸型离子交换纤维.

### 参 考 文 献

- 1 Aal A A, Khutoryanskiy V V, Nurkeeva Z S, et al. Radiation grafting of vinyl ether of monoethanolamine on polypropylene films for application in waste water treatment[J]. J Mater Chem, 2002, (12): 2 692~2 695
- 2 Cartier H, Hu G H. Styrene assisted melt free radical grafting of glycidyl methacrylate on to polypropylene[J]. J Polymer Sci Part (A), 1998, 36: 1 053~1 056
- 3 林志勇, 颜文礼, 黄胜阳. 丙烯酸固相接枝聚丙烯研究[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(1): 35~38
- 4 陈水挾, 曾汉民, 陆 耘. 高效吸附分离功能纤维及其应用[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(3): 1~13
- 5 陈彦模, 朱美芳, 张 瑜. 聚丙烯纤维改性新进展[J]. 合成纤维工业, 2000, 23(1): 23~27
- 6 杜慷慨, 庄建平, 郑文奇. 聚丙烯离子交换纤维研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(4): 35~37
- 7 邬润德, 童筱莉, 杨正龙. 悬浮溶胀法合成接枝聚丙烯[J]. 中国塑料, 2002, 16(8): 62~66
- 8 廖凯荣, 刘莹峰, 薄颖慧, 等. 聚丙烯悬浮固相接枝丙烯酸[J]. 石油化工, 1998, 20(12): 886~889
- 9 徐 春, 吴 靖, 周达飞, 等. 聚丙烯悬浮法接枝 HEMA 的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 62~64

## Study of Vinyl Sodium Benzenesulfonate Grafting onto Polypropylene Fiber

Du Kangkai Zhuang Jianpin Wu Cuiling

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** Under sonication, dimethylbenzene, which is used as a swelling agent, and benzoyl peroxide, which is used as an initiator, were swelled and permeated onto the surface of polypropylene fiber (PPF). Then, the vinyl sodium benzenesulfonate (VSB) was grafted onto polypropylene fiber in water medium, to prepare the grafted fiber (PP-g-VSB). This paper investigated the effects of the reaction condition on the grafting rate, and effects of grafting rate on the function of grafted fiber. The grafted fiber was also characterized by DSC. The optimum reaction condition were as follows: reaction temperature: 90 °C, the charge ratio: PP : VSB : BPO = 1 : 0.08 (in 40 mL aqueous) : 0.04. It showed that the grafting rate of the obtained grafted fiber was rate of 34%, with a strong acidic ion-exchange equivalent of  $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Keywords** polypropylene fiber, vinyl sodium benzenesulfonate, grafting, ultrasonic wave, ion-exchange fiber