

聚合型紫外线吸收剂接枝涤纶织物的 抗老化改性研究

杨 羲 黄 丹 李 敏 付少海*

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 合成了一种具有紫外线吸收性能的单体 2-羟基-4-丙烯酸酯基二苯甲酮(HAB),采用传统的轧烘焙(PDC)方法将该紫外线吸收剂接枝到涤纶织物上,以改善织物的抗老化性能。探究了不同因素对接枝效果的影响。优化的整理工艺为:引发剂过氧化苯甲酰(BPO)质量浓度 0.2%,紫外线吸收剂用量 10%,50℃预烘 5min 后于 120℃焙烘 5min。整理织物的增重率达到 $(8.6 \pm 0.8)\%$ 。接枝后的织物用红外光谱和扫描电镜进行表征,并测试了抗老化性能。结果表明,整理织物的 UPF(紫外线防护系数)达 197 ± 13 ,在紫外光照射 300h 后织物强力保留率为 $(60.5 \pm 3.6)\%$,较未整理织物提高了 21.8%。

关键词 涤纶织物,UPF 值,抗老化,2-羟基-4-丙烯酸酯基二苯甲酮,轧烘焙工艺

Anti-aging modification of PET with polymeric UV absorber

Yang Yi Huang Dan Li Ming Fu Shaohai

(Key Laboratory of Science & Technology for Eco-textiles, Ministry of Education,
Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract A kind of UV absorber HAB was synthesized and grafted onto polyester fabrics to improve the aging resistance with traditional pad-dry-curing method. The effect of different factors on the grafting results was investigated and weight gain can be reached at $(8.6 \pm 0.8)\%$ with the optimum finishing condition: 0.2wt% of BPO, 10wt% of UV absorber, curing 120℃, 5 min after pre-dry 50℃, 5min. The grafted fabrics were characterized by FT-IR spectra and SEM, and the anti-aging properties were also measured. UPF value of grafted fabrics was 197 ± 13 . The retention rate of breaking strength was $(60.5 \pm 3.6)\%$ after 300h under UV irradiation and increased with 21.8% compared with untreated samples.

Key words polyester fabric, UPF, aging resistance, HAB, pad-dry-curing (PDC)

随着社会和科技的进步,环境问题日益严重,空气中的臭氧层受到严重破坏,这就致使紫外线能透过臭氧到达地面^[1]。众所周知,紫外光和部分可见光可以破坏有机物大分子中的化学键,从而导致有机物的降解,缩短其使用寿命^[2]。而涤纶纤维由于具有较好的力学性能和化学性能,被广泛应用于服装、汽车和工业纤维制品^[3]。这些材料长期暴露在太阳光下,使用寿命大大缩短。所以涤纶的抗老化研究非常有必要,近年来受到了科技工作者的广泛关注。

目前,对涤纶织物抗老化改性主要是通过添加激发态淬灭剂^[4]和自由基捕捉剂等光稳定剂与高分

子材料进行共混改性,从而改善织物抗老化性能或将小分子的二苯甲酮、均三嗪、苯并三唑类紫外线吸收剂^[5-6]添加到分散染料中,在分散染料的染色过程中将小分子的光稳定剂以及紫外线吸收剂添加到染料当中,通过染色整理到织物上,可以提高涤纶织物的抗紫外线效果,紫外防护因子能达到 70^[7]左右。但该改性方法中由于紫外线吸收剂与纤维之间不是以化学键结合,且分子量较小^[8],使得其耐久性较差^[9-11]。Sun 等^[12]利用引发剂,将具有聚合性能的抗菌单体通过化学改性的方法接枝到高分子材料上,整理后的织物具有较好的抗菌效果以及优良的耐久性能。

基金项目:十三五重点研发计划项目(2017YFB0309700)

作者简介:杨羲(1991-),男,硕士研究生,研究方向为纺织品的功能整理。

联系人:付少海,教授。

本研究合成了一种具有聚合性能的芳香酮类紫外线吸收剂,利用传统的轧烘焙工艺在引发剂的作用下将其接枝到涤纶织物上,提高了涤纶织物紫外线防护性能和抗老化性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

涤纶织物,江苏吴江中鹏纺织有限公司;过氧化苯甲酰(BPO,AR),国药集团化学试剂有限公司;2,4-二羟基二苯甲酮(UV-0,AR),阿拉丁试剂有限公司;丙烯酰氯,百灵威科技有限公司。

傅里叶红外变换光谱仪(NICOLET S10 型),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;扫描电子显微镜(SU-1510 型),日本 HITACHI 公司;纺织品紫外线防护因子测定仪(CARY50)、核磁共振波谱仪(UNITY INOVA400 型),美国 WARIAN 公司;纺织品紫外线防护因子测定仪(Cary50),上海罗中纺织科技有限公司;多功能电子织物强力仪(HD026N),南通宏大实验仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-2450),岛津(中国)有限公司;纺织品紫外光加速老化试验机(QUV/SPRAY),美国 Q-LAB 公司。

1.2 2-羟基-4-丙烯酯基二苯甲酮的合成

在圆底烧瓶中加入 5.36g(0.025mol)2,4-二羟基二苯甲酮,用 20mL 的四氢呋喃溶解,并加入 3.5mL(0.025mol)的三乙胺。在冰浴的条件下用恒压滴液漏斗缓慢的滴加 3.62g(0.4mol)和 10mL 四氢呋喃的混合溶液。在冰浴中反应 5h,反应结束后用饱和的碳酸氢钠溶液充分洗涤,分层,取上层溶液蒸干。将产物在无水乙醇溶液中重结晶,得到淡黄色晶体,真空干燥^[13-14]。反应过程见图 1。

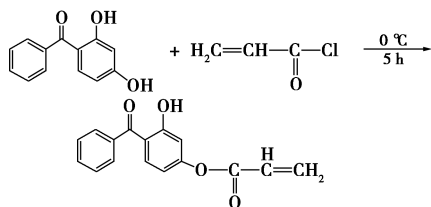


图 1 2-羟基-4-丙烯酯基二苯甲酮(HAB)单体的反应过程

合成产物的核磁和红外表征数据:m. p. 78.3~78.8℃。FT-IR, ν , cm^{-1} : 3464 (—OH); 1737 [—(C=O)—O]; 1630 (—C=O); 1600 (—C=C—); 1153, 1113 (—C—O—C—)。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3), δ : 12.58~11.82 (m, 1H);

7.84~7.29 (m, 6H); 6.92~6.73 (m, 1H); 6.75~6.42 (m, 2H); 6.40~6.10 (m, 1H); 6.10~5.75 (m, 1H)。

1.3 织物的接枝方法

准确称取一定量的涤纶织物,在质量浓度为 10% 的 HAB 和 0.2% 的 BPO 溶液中浸渍 15min,二浸二轧,轧余率为 100%,浴比为 1:30,在 50℃ 下预烘 5min 后 120℃ 焙烘 5min,洗涤除去表面均聚物,在 60℃ 下烘干,称重,计算增重率。接枝反应过程见图 2。

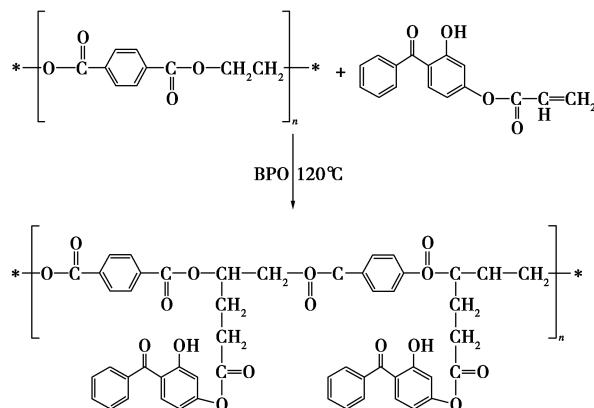


图 2 接枝反应过程

1.4 测试方法

1.4.1 增重率测定

分别准确测量接枝前后织物的干重量,按式(1)计算增重率($G, \%$)。

$$G = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 为整理前的织物干重,g; W_2 为整理后的织物干重,g。

1.4.2 紫外线吸收性能的测定

将 2,4-二羟基二苯甲酮(UV-0)和(HAB)用四氢呋喃溶解并配制成 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的溶液,在紫外-可见分光光度计上进行 200~400nm 全波段扫描。

1.4.3 红外光谱

采用全反射红外测试,仪器扫描范围 4000~1500 cm^{-1} 。

1.4.4 扫描电镜

采用扫描电子显微镜进行形貌表征,测试前将样品喷金处理。用加速电压 5.00kV,放大倍数 5000 倍观察整理前后织物表面形貌。

1.4.5 加速老化实验

涤纶织物平放于老化试验机样品盘中,且处于松弛状态,参数设定为温度 $(50 \pm 3)^\circ\text{C}$,光照强度

0.89W/m²,光照1h相当于夏季正午的太阳光照射24h。

1.4.6 织物断裂强力测试

涤纶织物拉伸断裂强度测试参照 GB/T 3923—1997《织物拉伸性能断裂强力和断裂伸长率的测定条样法》。织物按照测试标准裁剪,取平行于经向和纬向织物试样各5块,长约20cm,裁剪成宽6cm,扯纱边成5cm,求出平均值。

2 结果与讨论

2.1 紫外线吸收性能评价

图3为合成的聚合型紫外线吸收剂的性能表征。由图可以看出,UVC波段在236~280nm的范围内,合成的紫外线吸收剂HAB的紫外线吸收性能要优于UV-0。而在UVA波段310~400nm的范围内,HAB的紫外线吸收性能也要好于UV-0。说明合成的紫外线吸收剂HAB具有优良的紫外线吸收性能。

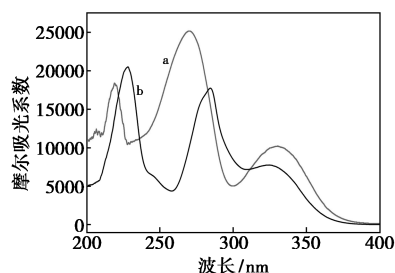


图3 紫外线吸收性能比较图

[(a) HAB; (b) UV-0]

2.2 涤纶织物接枝改性工艺的优化

本研究的处理方法较难获得准确的接枝率,所以接枝效果均用增重率(G)表示。

2.2.1 引发剂的选择

分别采用过硫酸钾、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈3种引发剂引发反应,在紫外线吸收剂(HAB)质量浓度为10%、引发剂质量浓度为0.2%时,引发剂种类对增重率的影响如图4所示。

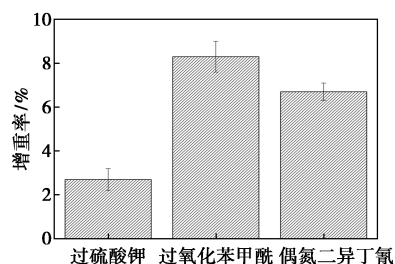


图4 引发剂种类对增重率的影响

由图4可知,过氧化苯甲酰的引发效果最好,增

重率可以达到 $(8 \pm 0.8)\%$ 左右。这可能是因为疏水性的引发剂与涤纶纤维之间的亲和力作用更大^[15],引发剂分子更容易扩散至分子内部,使得引发更加高效。此外,接枝单体和PET大分子中含有大量的羰基等官能团,过氧化物的引发效果更好。偶氮二异丁腈引发接枝过程中只产生一种自由基,且分解速率较低,所以接枝效率较低,增重率较小。而水溶性过硫酸钾引发剂与涤纶织物的亲和力较差,小分子的引发剂较难迁移到织物表面引发接枝,故而引发效果差。所以在后面的实验中,优化选用过氧化苯甲酰作为引发剂。

2.2.2 引发剂浓度对增重率的影响

选择上述优化的过氧化苯甲酰引发剂,考察了引发剂浓度对接枝效果的影响,结果见图5。

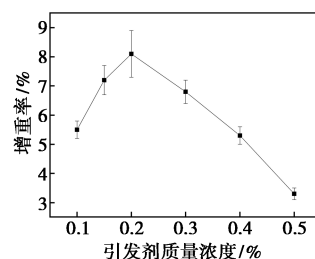


图5 引发剂浓度对增重率的影响

从图5中可以看出,当引发剂质量浓度达到0.2%时,引发效果最好,增重率最大。但是随着催化剂浓度的增大,增重率在不断的下降,这可能是因为随着引发剂浓度的持续增大,引发效率大大提高,活性中心不断增加,导致单体自由基数量大大增加,彼此碰撞失活,使得单体之间的自聚倾向增加,更多的自聚物沉积在织物表面,接枝难以进行,导致了织物的增重率在一个极值之后迅速下降。所以引发剂的最佳质量浓度为0.2%。

2.2.3 预烘工艺对增重率的影响

图6为不同预烘工艺对增重率的影响变化图。单体质量浓度为10%,引发剂过氧化苯甲酰质量浓度为0.2%,分别在50℃预烘5min、没有烘干、空气中晾干3种不同预烘工艺下对织物进行处理。从

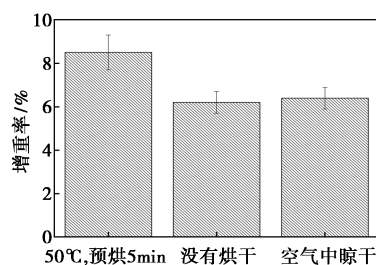


图6 预烘工艺对增重率的影响

图 6 可以看出织物在 50℃ 下烘干 5min, 增重效果最佳, 达到 $(8.3 \pm 0.8)\%$ 。

这一方面是由于加热和晾干必然会带走一部分的溶剂, 而单体的自聚大多发生在溶液中, 这样就会使得单体自聚受到限制, 所以没有烘干下织物表面单体的自聚现象严重, 织物的增重率最低; 另一方面可能是由于, 在接枝反应过程中单体和引发剂从织物表面扩散到无定形区域需要一些时间和额外的能量, 而在空气中晾干无法提供单体和引发剂进入织物无定形区域的能量, 所以接枝反应效果差, 增重率较低。自由基引发单体接枝的过程需要有能量促使自由基的产生, 利用自由基的引发作用产生链增长, 所以在 50℃ 下烘干 5min 增重效果最好。

2.2.4 焙烘温度对增重率的影响

图 7 为不同焙烘温度下织物增重率的变化图。从图 7 中可以看出, 当焙烘温度为 120℃ 时, 增重率最大, 随着温度的上升, 接枝率反而下降。其主要原因可能是, 随着温度不断升高, 达到了引发所需的活化能, 引发剂产生的活性中心个数会不断增多, 且与单体的有效碰撞次数也增多, 因此接枝率增加。但是随着温度的进一步升高, 单体自由基数量也会增加, 导致单体与单体相互碰撞发生自聚, 自聚的单体覆盖在织物表面会影响接枝的进行。而自聚会使单体自由基数量迅速降低, 根据自由基反应机理, 自由基的数量多少在很大程度上决定了聚合反应的进行, 因此增重率会下降。

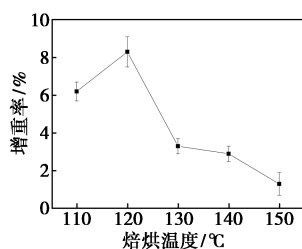


图 7 焙烘温度对增重率的影响

2.2.5 单体浓度对增重率的影响

在对引发剂进行选择和浓度进行优化的基础上, 分别探讨了不同的单体浓度对增重率的影响。图 8 为单体浓度对增重率的影响变化图。

由图 8 可知, 随着单体浓度的增加, 增重率在不断增加, 当质量浓度增大到 10% 时, 增重率达到最大, 为 $(8.6 \pm 0.8)\%$ 。然而, 随着单体浓度的继续增加, 增重率却呈现下降趋势。这是由于, 在一定范围内, 单体数量增加, 有足够的单体自由基可以与织物发生链增长反应, 使增重率增加。随着单体数量的

进一步增加, 单体自聚倾向明显加大, 反应溶液中会有大量的固体析出, 更多的自聚物堆积在织物表面, 单体和引发剂难以扩散至纤维的无定形区域, 从而使得接枝难以进行, 导致增重率出现了明显的下降。

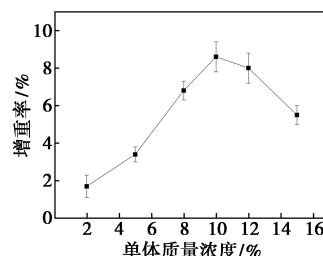


图 8 单体浓度对增重率的影响

2.3 改性涤纶织物的结构和性能

2.3.1 红外光谱分析

图 9 为整理前后织物的红外谱图。比较两种不同整理工艺处理涤纶织物的红外谱图后可以发现, 在 3419cm^{-1} 、 2922cm^{-1} 、 2849cm^{-1} , 出现了新的吸收峰。 3419cm^{-1} 处的吸收峰可能是 $-\text{OH}$ 的吸收峰, 但由于 HAB 2 位上的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{C}=\text{O}$ 形成了氢键, 所以形成的峰宽而钝。在 2922cm^{-1} 、 2849cm^{-1} 的吸收峰属于 $-\text{CH}_2-$ 的吸收, 可能是因为接枝了 HAB, 导致了聚酯纤维上的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的结构比例相对于原织物而言明显增加。由此可以判断, 2-羟基-4-丙烯酸酯基二苯甲酮已经成功接枝到聚酯纤维上。

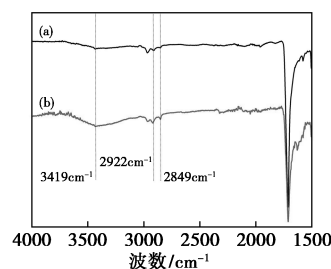


图 9 整理前(a)和整理后(b)织物的红外光谱图

2.3.2 扫描电镜分析

分别取未经任何处理的涤纶原样和最佳工艺整理的涤纶布样[增重率 = $(8.6 \pm 0.8)\%$], 进行扫

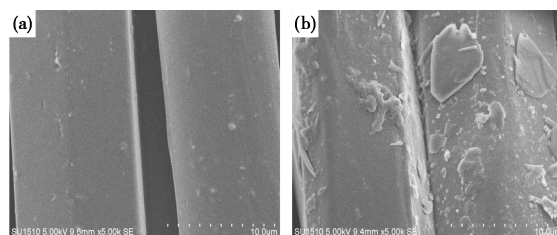


图 10 整理前(a)和整理后(b)织物的扫描电镜图

描电镜测试,放大倍数为 5000 倍,表面形貌特征见图 10。

从图 10 可以看出,和原涤纶相比,HAB 处理过的涤纶织物表面形貌发生了较为明显的变化,从原来的较为光滑变为了比较粗糙,明显有整理剂接枝于涤纶表面,处理效果明显。

2.3.3 接枝改性织物的紫外线吸收性能和断裂强力变化

表 1 为整理前后织物性能的变化。从表 1 可以看出,随着增重率的增大,织物的 UPF 值在不断的增大,当增重率达到 $(8.6 \pm 0.8)\%$ 时,UPF 值达到了 197 ± 13 。这说明整理后的织物具有优良的紫外线吸收性能。而整理后织物的断裂强力相对于原织物没有下降反而略有增加。这可能是由于聚酯纤维相对于棉织物而言具有更好的热稳定性能,单体接枝在涤纶纤维上导致了织物在焙烘的过程中织物的结晶度和结晶的完整性可能会有所提高,从而提升了织物的断裂强度。同时紫外线吸收剂接枝在织物表面会使织物的分子链相对滑移阻力变大,增加了纤维的伸长率,所以改性后织物的断裂强力损失较少。

表 1 改性涤纶织物的性能测试

样品	增重率/%	UPF 值	断裂强力/N	
			经向	纬向
涤纶织物	—	52 ± 5	1153 ± 3	838 ± 5
	1.7 ± 0.6	121 ± 10	1152 ± 55	852 ± 11
改性涤纶织物	3.4 ± 0.4	151 ± 11	1212 ± 29	863 ± 29
	8.6 ± 0.8	197 ± 13	1232 ± 25	874 ± 12

2.3.4 织物的抗老化性能分析

表 2 为不同的老化时间后织物的强力保留率。选取最佳工艺下的整理布样进行老化测试。从表 2 中可以看出,未经任何处理的涤纶原样在经过 300h 的紫外光照射后强力保留率仅为 $(38.7 \pm 1.1)\%$,而经过传统工艺整理后的涤纶织物,同样在紫外光照射 300h 后,强力的保留率达到了 $(60.5 \pm 3.6)\%$,整理后的涤纶显示出优良的抗老化性能。

表 2 不同老化时间后织物的强力保留率

样品	增重率/%	光照后织物的强力保持率/%			
		24h	100h	200h	300h
改性涤纶	8.6 ± 0.8	96.3 ± 1.5	82.3 ± 2.8	75.4 ± 2.7	60.5 ± 3.6
原涤纶	0	84.8 ± 1.2	54.2 ± 1.3	43.5 ± 1.5	38.7 ± 1.1

3 结论

利用传统的轧烘焙工艺将聚合型紫外线吸收剂 HAB 成功接枝到涤纶织物中,并对引发剂进行了选择优化,探讨了引发剂浓度、单体浓度、预烘工艺、焙烘温度对增重率的影响。获得了织物整理的最佳工艺;引发剂为过氧化苯甲酰,质量浓度为 0.2% ,紫外线吸收剂质量浓度为 10% ,预烘温度 50°C ,焙烘温度 120°C 。得到的最大增重率为 $(8.6 \pm 0.8)\%$ 。并对最佳工艺下的织物进行了抗老化测试,结果表明,整理后的涤纶试样强力保留率为 $(60.5 \pm 3.6)\%$,较原涤纶提高了 21.8% ,显示出优良的紫外线吸收性能。

参考文献

- [1] Ichihashi M, Ueda M, Budiyo A, et al. UV-induced skin damage[J]. Toxicology, 2003, 189(1): 21-39.
- [2] Entezaria M, Shamelib A, Hekmatic M, et al. Synthesis and application of novel phenols as UV absorber in dyes and polymers[J]. Trends Mod Chem, 2012, 5: 14-19.
- [3] 李海青. 汽车座椅织物耐日晒色牢度低成本, 高性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [4] 陈维国. 染色涤纶织物耐光色牢度增进剂的研制, 应用及机理[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [5] 郝会雷. 新型二苯甲酮类光稳定剂的合成及性能研究[D]. 延吉: 延边大学, 2009.
- [6] 王云明, 唐炳涛, 马威, 等. 紫外吸收染料研究进展[J]. 有机化学, 2010, 30(3): 330-337.
- [7] 易志文. 聚酯纤维的抗紫外老化特性研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [8] Ahmad P H, Abdouss M, Ghiabi F, et al. Modification and characterization of poly (ethylene terephthalate) grafted acrylic acid/acryl amide fiber for removal of lead from human plasma and environmental samples[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6): 5236-5246.
- [9] 宁培森, 王玉民, 汪铮, 等. 二苯甲酮类紫外线吸收剂的发展趋势[J]. 聚合物与助剂, 2012(4): 1-9.
- [10] 韩栋, 李娜娜, 封严, 等. 纺织材料抗紫外改性的研究进展[J]. 纺织学报, 2014, 35(4): 160-164.
- [11] 赵义, 淡宜. 反应型紫外线吸收剂的制备及高分子化[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 74-77.
- [12] Sun Y, Sun G. Durable and regenerable antimicrobial textile materials prepared by a continuous grafting process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(8): 1592-1599.
- [13] 秦吉喜, 胡志勇, 朱海林, 等. 含二苯甲酮类高分子水溶性紫外线吸收剂的合成与表征[J]. 应用化工, 2009, 38(3): 418-420.
- [14] 秦吉喜. 水溶性高分子紫外线吸收剂的合成与性能[D]. 太原: 中北大学, 2009.
- [15] 韩邦琦. 新型引发剂的制备及引发甲基丙烯酸甲酯聚合研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.

收稿日期: 2017-03-21