

低聚丙烯酸钠的合成及其在防沾色中的应用

熊雨晴, 周青青, 卜然, 陈飞飞*

(武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 本实验以过硫酸铵为引发剂, 异丙醇为转移剂, 采用水溶液聚合法合成低分子量聚丙烯酸钠(PAAS), 通过单因素实验对影响聚合反应的因素进行研究, 并将合成得到的产物应用到防沾色过程中。实验结果表明, 聚合反应中, 引发剂和链转移剂用量的增加及反应温度的提高会降低聚丙烯酸钠的相对分子质量, 而反应时间的延长会使其相对分子质量升高。同时PAAS具有较好的防沾色效果。

关键词: 低聚丙烯酸钠; 反应因素; 皂洗; 防沾色

中图分类号: TS195.2

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2014)06-0015-04

聚丙烯酸钠(PAAS)作为一种同时具有亲水和疏水基团的阴离子高分子表面活性剂, 近年来得到了广泛的应用研究^[1]。PAAS的性能与其分子量大小有很大关系, 所以合成聚丙烯酸钠的过程中控制相对分子质量很重要。一般来说能够作分散剂的聚丙烯酸钠分子量为500-5000左右^[2]。在染整工艺中对织物染色后, 织物上总会存在一些未固着织物的染料和水解了的染料, 这些残留的染料一般经过皂洗工序去除, 否则会对织物色牢度有很大影响。在此工序中, 有部分的染料会进入皂洗液中, 如不加以处理, 就会在织物表面造成浮色, 极大的影响到织物的品质, 而在皂洗工艺中加入合适的助剂与未固着的染料进行分散、络合, 可以有效的避免浮色的产生。因而, 为了去除织物表面的浮色, 所添加的助剂必须具备较强的分散能力, 并能对染料分子有效的进行吸附、分散、络合等^[3]。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验试剂: 丙烯酸、异丙醇、过硫酸铵、氯化钠、氢氧化钠等。其中丙烯酸为化学纯, 其它试剂均为分析纯。实验仪器: 电动搅拌机(JB90-D, 上海标本模型厂制造); 酸度计(PB-10, 德国赛多利斯股份公司); 减压蒸馏装置; 循环水式真空泵(SHZ-D, 巩义市予华仪器有限责任公司); 染色机; 测色配色仪(Datacolour 900); 界面张力仪(JYW200); 傅里叶红外光谱仪(Equinox 55型, 德国Bruker公司); UV-2550紫外分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 低聚丙烯酸钠的合成

在已经装有电动搅拌棒、冷凝管和温度计的250mL四口烧瓶中加入一定量的蒸馏水、链转移剂, 开始搅拌并加热升温到80℃, 温度恒定后, 用100mL滴液漏斗向烧瓶内滴加经过蒸馏提纯并称量好的丙烯酸, 并同时分次滴加配制好的过硫酸铵溶液, 在1h内滴完, 升温至90℃, 保温反应2h。待产物温度降至常温后, 将装置改成减压蒸馏装置, 对反应产物进行减压蒸馏, 减压蒸馏压力为0.95-0.1MPa, 蒸馏温度一般为65℃, 蒸馏时间1h, 将链转移剂和水蒸出, 循环使用。蒸馏完后待产物冷却至40-50℃时, 缓慢加入30%的NaOH溶液, 中和至pH为7-8, 得到淡黄色透明粘稠液体即为低聚丙烯酸钠。

1.3 聚丙烯酸钠分子量的测定

用端基滴定法测定聚丙烯酸钠的分子量。取蒸馏后反应物0.2000g, 溶于50mL浓度为1mol/L的NaCl溶液中, 置于磁力搅拌器上搅拌使其完全溶解, 用0.2mol/L标准NaOH溶液进行滴定, 每隔0.5mL读取pH值, 取拐点值, 记录, 代入下列公式进行:

$$M=2/[(1/72)-V \cdot N/m1000]$$

*通讯作者: 陈飞飞(1977-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 废弃物资源化再利用, 精细化工。

式中, M 为聚丙烯酸的相对分子质量; V 为滴定终点消耗的 NaOH 标准溶液体积(mL); N 为 NaOH 标准溶液的摩尔浓度; m 为试样重量(g)^[4]。

1.4 产物界面张力的测定

将制成的聚丙烯酸钠配成质量分数分别为 20%、40%、60%、80% 的溶液, 使用界面张力仪测定不同浓度下的界面张力, 每组平行测三次, 记录原始数据, 取平均值。

1.5 应用实验

(1) 准备 24 块质量约为 2g、面积大致相同经过精炼的白色棉布, 24 个宽口 250mL 锥形瓶, 并按照使用 PAAS 的相对分子质量不同以及使用染料的不同分为四组, 并依次编号。(2) 按 owf 为 4%、PAAS 加入量为 0.3g, 浴比为 1: 50 分别配置相应染料染浴。(3) 将准备好的棉布浸入温水中润湿, 拧干后依次放入锥形瓶中, 塞上塞子, 将锥形瓶置于温度为 60℃ 的振荡染色机中, 恒温振荡 1h。保持转速一致。一小時后, 取出布样, 洗净, 晾干。待布样晾干后, 用测色配色仪测量布样的最大吸收波长 λ 和 K/S 值。

2 实验结果与讨论

2.1 合成因素对低聚丙烯酸钠分子量的影响

2.1.1 引发剂用量对聚丙烯酸钠相对分子质量的影响

在异丙醇用量为 25%, 单体质量浓度 25%, 实验温度为 80℃, 反应时间为 2h 的实验条件下, 考察引发剂用量对 PAAS 相对分子质量的影响, 实验结果见图 1 所示。

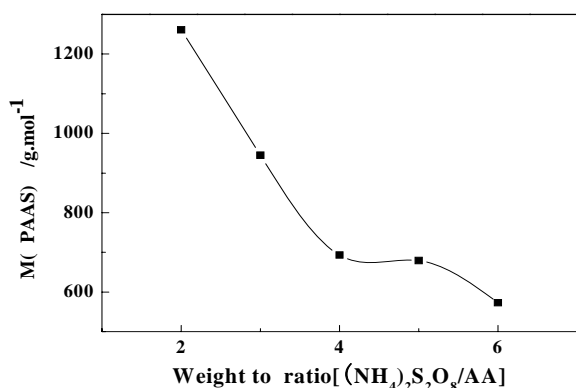


图 1 引发剂用量对低聚丙烯酸钠相对分子质量的影响

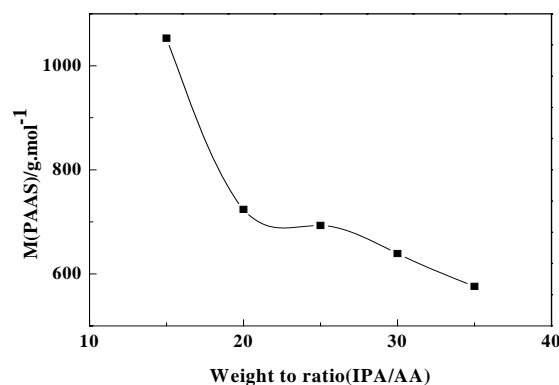


图 2 转移剂用量对低聚丙烯酸钠相对分子质量的影响

从图 1 可以看出, 随着过硫酸铵用量的增大, 得到的聚丙烯酸钠相对分子质量呈减小的趋势。这是因为引发剂用量少时, 分解出的自由基数目较少, 单体更易聚合在同一条链上, 从而聚合产物相对分子质量较大; 而引发剂量越大, 自由基越多, 聚合活性点便越多, 这样单体分别聚合在不同的分子链上, 从而链较短, 形成的聚合物相对分子质量较引发剂量少时小^[5]。

2.1.2 转移剂用量对聚丙烯酸钠相对分子质量的影响

在过硫酸铵用量为 4% (占单体质量百分数), 单体质量浓度 25%, 实验温度为 80℃, 反应时间为 2h 的反应条件下, 考察链转移剂用量对 PAAS 相对分子质量的影响, 实验结果见图 2 所示。

从图 2 可以得到链转移剂的用量对聚丙烯酸钠相对分子质量影响的大致趋势, 即转移剂用量少时, 合成产物的相对分子质量较大, 聚丙烯酸钠的相对分子质量随着链转移剂用量的增大而减小。异丙醇作为链转移剂使反应体系内的自由基向引发剂转移, 诱导其分解, 使引发剂效果降低, 同时也使聚合度降低, 从而降低了聚丙烯酸钠的分子量。

2.1.3 反应时间对聚丙烯酸钠相对分子质量的影响

单体质量浓度 25%, 过硫酸铵用量为 4% (占单体质量百分数), 异丙醇用量 25%, 反应温度为 80℃ 的条件下, 考察反应时间对 PAAS 相对分子质量的影响, 实验结果见图 3 所示。

从图 3 中的曲线可得, 随着保温反应时间的延长, 聚丙烯酸钠的相对分子质量逐渐增大, 这是因为延长反应时间能够使反应体系中的单体聚合反应发生完全, 使转化率提高, 聚合物的链不断增长, 聚合物相对分子质量变大。

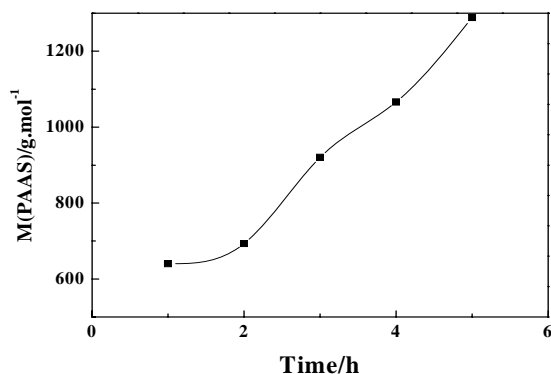


图 3 反应时间对低聚丙烯酸钠相对分子量的影响

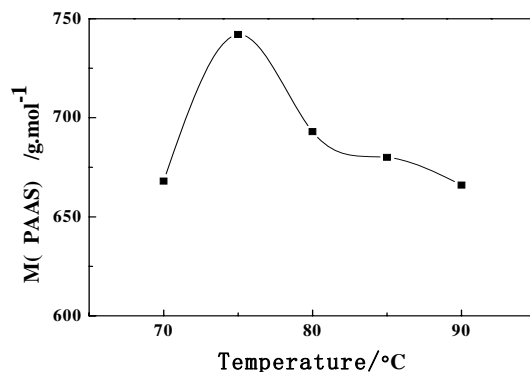


图 4 反应温度对低聚丙烯酸钠相对分子量的影响

2.1.4 反应温度对聚丙烯酸钠相对分子质量的影响

单体质量浓度 25%，过硫酸铵用量为 4%（占单体质量百分数），异丙醇用量 25%，反应时间为 2h，考察反应温度对 PAAS 相对分子质量的影响，实验结果见图 4 所示。

从图 4 中能够得出，低聚丙烯酸钠的相对分子质量随着反应温度的升高而大致降低，温度越高，聚合速率越快，自由基密度增大，链终止和链转移速率加快，反应速度极快，不易控制，故聚合温度不宜过高^[6]。

2.2 合成产物的性能表征

2.2.1 表面张力测试结果及分析

低聚丙烯酸钠是一种同时具有疏水基和亲水基的阴离子型表面活性剂，对合成的低聚丙烯酸钠作表面张力测试结果如下图所示。图 5 为相对分子质量为 742 的 PAAS 配制成不同浓度溶液后测得的表面张力。

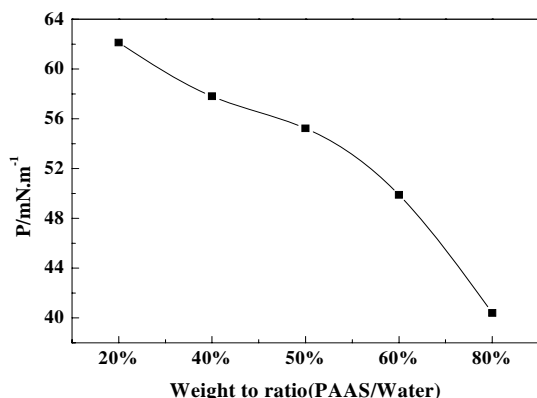


图 5 浓度对 PAAS 表面张力的影响

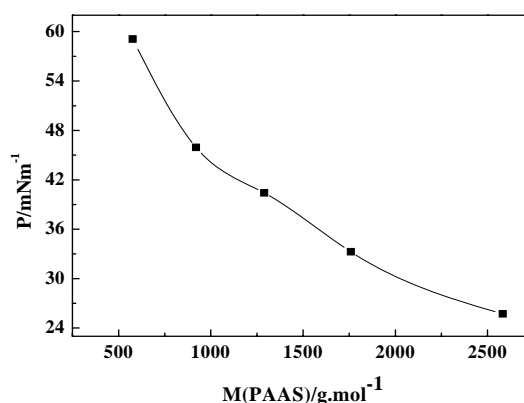


图 6 PAAS 相对分子量对表面张力的影响

由上图的趋势可以看出，低聚丙烯酸钠能够有效降低水的表面张力，且其用量越大，即浓度越高，溶液的表面张力越小，亲水性越强。不同分子量的聚丙烯酸钠具有不同的表面张力，实验结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出，聚丙烯酸钠在低分子量范围内，分子量越大，溶液的表面张力越小。聚丙烯酸钠的分子量越高，-COOH 的含量越高，即亲水基比例增大，亲水性增强^[7]。

2.2.2 合成产物的红外表征

对合成产物进行红外光谱分析，得到波谱图如图 7 所示。

由图 7 可以看出，在 1750cm^{-1} 和 3490cm^{-1} 处出现特征峰，能够证明羧基的存在；在 1400cm^{-1} 左右有一个吸收峰，证明 $-\text{CH}_3$ 的存在；在 720cm^{-1} 处出现弱的吸收峰，归属为 $-\text{CH}_2$ 官能团，综上实验结果可以证明合成产物即为聚丙烯酸^[8]。

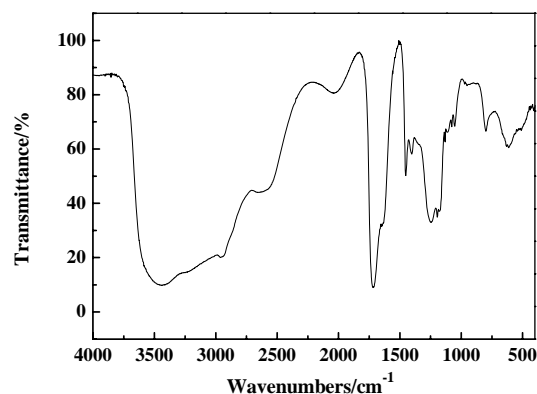


图 7 产物的红外光谱图

2.3 防沾色实验

将应用试验得到的染色过的棉布及空白布样用测色配色仪分别进行 K/S 值的测定, 整理数据如下表 1:

由表 1 中数据, 可以看出低聚丙烯酸钠的加入可以明显的降低织物的 K/S 值, 即可以防止染色过程结束后染浴中残留的染料再次沾污织物, 由实验结果可知, 低聚丙烯酸钠添加量存在最佳值。由表面张力的测试数据中知道, 低聚丙烯酸钠能显著降低水的表面张力, 而防沾色过程是与液体表面张力有关的, 界面张力太小反而不利于防沾色。

表 1 PAAS 加入量对还原橘红染料沾色的影响

m(PAAS)/g	M(PAAS)/g.mol ⁻¹	K/S
0	0	0.125
0.02	1261	0.062
0.03	1261	0.087
0.04	1261	0.080

表 2 PAAS 的相对分子质量对还原橘红染料沾色的影响

M(PAAS)/g.mol ⁻¹	K/S
1261	0.062
1066	0.073
920	0.085
693	0.092

由表 2 中数据可知, PAAS 的相对分子质量越小, 织物的 K/S 值越大, 即织物的得色越深, 防沾色效果越不好。PAAS 在低分子范围内, 分子量越大, 表面张力越小, 亲水基比例越高, 能很好的使染料溶于水, 而难以沾污到织物上^[9]。

3 结论

(1) 引发剂用量、链转移剂用量、反应温度及反应时间都是影响聚丙烯酸钠相对分子质量的重要因素; (2) 引发剂和链转移剂用量的增加及反应温度的提高会降低聚丙烯酸钠的相对分子质量, 而反应时间的延长均会提高聚丙烯酸钠的相对分子质量; (3) 低聚丙烯酸钠作为一种特殊类型的表面活性剂, 作为分散剂能有效的降低表面张力, 在纺织上能用作防沾色剂。

参考文献:

- [1] 韩慧芳, 崔英德, 蔡立彬. 聚丙烯酸钠的合成及应用[J]. 日用化学工业, 2003, 33 (1): 36-39.
- [2] 柳丽艳, 张娜. 低分子量聚丙烯酸钠的合成[J]. 化学工程师, 2007, 137(2): 51-53.
- [3] 张剑, 郑国国, 余宪虎. 低分子量聚丙烯酸钠的合成及应用[J]. 广州化工, 2011, (15).
- [4] 刘伟, 武玉良, 段洪东. 低分子量 PAANa 的合成研究[J]. 精细石油化工, 1999, 16 (5): 43-44.
- [5] Padmanabha RM, Mohana R K. Design and synthesis of superabsorbent polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(14): 2635-2639.
- [6] 牛磊, 周雍茂, 戴文娟. 低分子量聚丙烯酸钠合成研究[J]. 当代化工, 2008, 37 (4): 371-377.
- [7] 张天胜. 表面活性剂应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 52-56
- [8] 宦双燕. 波谱分析[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008. 110-124.
- [9] 程靖环, 陶绮雯. 染整助剂[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1985. 182-186.

Synthesis of Low Molecular Weight Sodium Polyacrylate and its Application in Stain-preventing

XIONG Yu-qing, ZHONG Qing-qing, BO Ran, CHEN Fei-fei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

Abstract: In this experiment, aqueous solution polymerization was used to synthesize low molecular polyacrylic acid sodium with ammonium persulfate as the initiator and isopropyl alcohol as the chain transfer agent. Then through the single factor experiment, the principal influence factors in the polymerization were studied. Further, the product was applied in the process of stain-preventing. The experimental results showed that increasing the amount of initiator and chain transfer agent and raising the reaction temperature are favorable to reduce the molecular weight polyacrylic acid sodium. However, extending the reaction time is an effective way of increasing its molecular weight. At last, low molecular PAAS displays excellent properties of stain-preventing.

Key words: Low Molecular PAAS; Reaction Factor; Soaping; Stain-preventing