

摘要

本文选择含亲油性基团的甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯为共聚单体,制备线性成纤甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物,采用湿法纺丝研制出具有吸附弱极性液态有机物(油品:如煤油、石油醚和庚烷等)及保油功能的网状结构甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物纤维,研究了共聚单体含量、共聚物分子质量等对共聚物结构与性能的影响、线性成纤聚合物纺丝成形工艺、纤维的结构与性能等,分析了纤维吸附性能。

首先以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,采用水相悬浮聚合法合成了甲基丙烯酸丁酯(BMA)/苯乙烯(St)共聚物,用乌式粘度计法测定BMA/St共聚物的特性粘度及粘均相对分子质量;用傅里叶红外光谱(FTIR)仪、核磁共振波谱(¹H-NMR)仪研究了共聚物的化学结构。用美国AR-1000型流变仪研究甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物溶液在低剪切速率下的流变性能。结果表明,该溶液属非牛顿假塑性流体,溶液表观粘度随溶液温度升高而降低,随溶液浓度升高而升高。溶液温度的升高、浓度的降低均使溶液体系的非牛顿指数增大,而溶液的结构粘度指数随温度升高而减小,随溶液浓度升高而增大。将共聚物溶于N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中配制成纺丝溶液,湿法纺丝成形后制得具有吸附弱极性液态有机物(油品)功能的甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物纤维。采用热重分析仪(TG)、动态热机械分析仪(DMA)、单丝强力仪等对纤维的相关性能进行了分析。结果表明,BMA/St_{70/30}共聚物纤维性能良好,对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达3.7g/g纤维、5.3g/g纤维和4.1g/g纤维。

采用小型实验梳毛机将纤维团梳理成网再利用高密针刺机将纤网加固成布。制得非织造布具有吸附油品的功能。非织造布对不同油品的吸收性能不同对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达3.5g/g非织造布、5.0g/g非织造布和3.7g/g非织造布。对该非织造布吸附-脱附过程的研究表明,经三次脱附和再吸收后,非织造布对石油醚和煤油的饱和吸附率分别下降至初始值的85%和80%,表现出较好的可重复使用性。

关键词: 甲基丙烯酸正丁酯; 苯乙烯; 共聚物; 共聚物溶液; 共聚物纤维; 流变性能; 吸附性能

Abstract

Lipophilic butyl acrylate and styrene were used as monomer to prepare linear butyl acrylate/styrene copolymer. The copolymer fiber which had absorptive ability to oil products was spun by wet spinning (oil products: such as kerosene, petroleum and heptane, etc.). The copolymer fiber had oil retaining ability and network structure. The factors influencing the comonomer content and the molecular weight of copolymer on the structure and properties of copolymer were studied. The linear copolymer fiber spinning forming process, the structure and properties of fibers and absorption properties were also discussed.

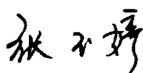
Butyl methacrylate /styrene copolymer was synthesized with butyl methacrylate and styrene monomer by suspension polymerization, with BPO as initiator. The viscosity and viscosity-average molecular weight of BMA / St copolymer were studied by Ubbelohde viscometry. The chemical structure of copolymer were characterized by FTIR, nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectrometer. The rheological behavior of BMA / St copolymer solution with low shear rate was studied by AR-1000 rheometer. The results indicated that the solution was a typical non-newtonian pseudoplastic fluid. The apparent viscosity of the solution decreased with the elevating of temperature, and increased with the increasing of solution concentration. The elevating of temperature, decreased of solution concentration of solution made the growth of non-newtonian exponent of solutions, while the structural viscosity index of solutions decreased. The spinning liquid was prepared by dissolving synthetic copolymer into dimethyl acetylamine (DMAc) and then spun into fibers. The fiber with absorption function was obtained. The results indicated that BMA-St copolymer fiber which had better absorptive ability for specific kinds of oil was prepared by wet spinning and had good performance. The related performance of copolymer fiber were analyzed by thermogravimetric analysis (TG), dynamic mechanical analysis (DMA) and single-wire power equipment. It showed that BMA/St_{70/30} copolymer fiber which had better absorptive ability for specific kinds of oil was prepared had good performance. Its per gram methacrylate /styrene copolymer fiber saturated absorbency of kerosene, petroleum ether, gasoline was 3.7 g kerosene/g copolymer fiber, 5.3g petroleum/g copolymer fiber, 4.1g heptane/g copolymer fiber respectively.

The fiber groups were carded to network by using small carding machine. The nonwoven fabric with oil absorptive was prepared by high-density needling machine. The oil absorptive properties of the nonwoven fabric was tested. The results showed that the saturated oil absorbency of the nonwoven fabric to kerosene, petroleum, heptane was 3.5 g/g nonwoven fabric, 5.0 g/g nonwoven fabric and 3.7 g/g nonwoven fabric respectively. The absorption-extraction-resorption process of the nonwoven fabric was studied. The testing results showed that after three times of absorption and extraction, the oil absorbency to petroleum and kerosene decreased to 85% and 80% compared with initial value. The nonwoven fabric presented a good recycling performance.

\Keywords: butyl methacrylate; styrene; copolymer; copolymer solution; copolymer fiber; rheological behavior; absorptive performance

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津工业大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

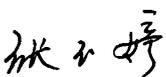
学位论文作者签名： 

签字日期：2009年3月7日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津工业大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津工业大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名： 

导师签名： 

签字日期：2009年3月7日

签字日期：2009年3月7日

学位论文的主要创新点

一、制备出甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物，其可溶于有机溶剂配制成溶液，首次纺制纤维，拓展了该共聚物应用范围。

二、将甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物采用先溶液纺丝成形纺制初生纤维后，再经适当条件拉伸处理的方法，使初生纤维中的分子发生取向，赋予纤维相互缠结的三维网状结构，研制出具有吸附弱极性液态有机物（油品）、保油功能的三维网状结构甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物纤维。

三、制得的甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物纤维具有比表面积大、对油品的吸收速率快和饱和吸附量大（纤维对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达 3.7g/g 纤维、5.3g/g 纤维和 4.1g/g 纤维）、可加工制成多种形态制品如非织造布等特点。非织造布对不同油品的吸收性能不同对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达 3.5g/g 非织造布、5.0g/g 非织造布和 3.7g/g 非织造布。对该非织造布吸附-脱附过程的研究表明，经三次脱附和再吸收后，非织造布对石油醚和煤油的饱和吸附率分别下降至初始值的 85%和 80%，表现出较好的可重复使用性，在含油水处理以及水中微量油品的分离、回收等方面有着很好的应用前景。

第一章 前言

1.1 吸油材料概述

1.1.1 传统吸油材料

吸油材料主要分成三大类,即无机吸油材料、有机合成吸油材料和有机天然吸油材料^[1, 2]。无机吸油材料包括沸石、硅藻土、珍珠岩、石墨、蛭石、粘土和二氧化硅等,它们对非极性有机物的吸附量较小^[3]。有机合成吸油材料包括聚丙烯和聚氨酯泡沫^[4],由于它们具有亲油性和疏水性,与其他类型的材料相比,它具有更好的吸附性能,易制备和重复使用,所以是处理油污染的常用材料,其主要的缺点是不可生物降解或降解速度非常慢。有机天然吸油材料包括麦杆、玉米棒、木质纤维、棉纤维、洋麻、树皮和泥炭沼等,其中大部分的吸油率都比有机合成吸油材料高,其缺点是浮力性质差,吸油的同时也吸水,尽管可以通过改性来提高疏水性,但成本较高^[5]。吸油材料主要应用在陆上、海上以及各种业务用除油纱头,不同的油处理过程要求使用不同的吸油材料。目前已经商品化的主要有木棉纤维、聚丙烯无纺布和凝胶化剂,其中木棉纤维所占市场份额最大。在日本,木棉纤维年销售量为70-80t,占天然吸油材料销售量的80%。合成吸油材料中使用最普遍的是聚丙烯纺粘法或熔喷法制成的油吸附型无纺布^[6]。

吸油机理:

吸油机理基本上可以分为吸藏型、凝胶型和吸藏凝胶复合型。

(1) 吸藏型

吸藏型的吸油材料往往是具有疏松多孔结构的物质,利用毛细管现象吸油。这种吸油材料典型的有粘土、棉、聚丙烯织物等。吸藏型的吸油材料吸油速度比较快,但也吸水,保油性差^[8]。

(2) 凝胶型

凝胶型的吸油材料大多是低交联的亲油共聚物。它的吸油机理类似于吸水树脂的吸水机理,原则上用亲油基取代吸水树脂中的亲水基,使高吸水树脂转化为吸油树脂。利用共聚物中的亲油基与油分子相互亲和和作用力作为吸油推动力,油吸入后储藏在树脂内部的网络空间中,共聚物交联度越低,则它的网络空间越大,吸油储油能力也越大,但同时,由于交联度降低将会导致共聚物在油中的溶解度增大。因此,这是一对矛盾,需要合理地把握两者的平衡。凝胶型的吸油材料吸油倍率大,保油性好^[9]。

(3) 吸藏凝胶复合型

即以上两种机理的结合。吸油材料的吸油机理可以用图1-1来表示。与吸水树脂相比,吸油树脂的吸收倍率要远远小于吸水树脂的吸收倍率。这其中的原因除了吸油树脂发展得比较缓慢之外, 还有一些本质上的原因:①液体密度不同。水的密度大于油的密度,如果两树脂吸收同样体积的水和油,它们的吸收倍率会相差很多;②吸收推动力不同。在吸油树脂中只能由范德华力作吸油推动力,而范德华力是一种弱推动力。而在吸水树脂中,其推动力除了范德华力之外,还有很强的氢键作用力和渗透压作用,而后两种作用力在吸油树脂中是无法实现的^[10]。

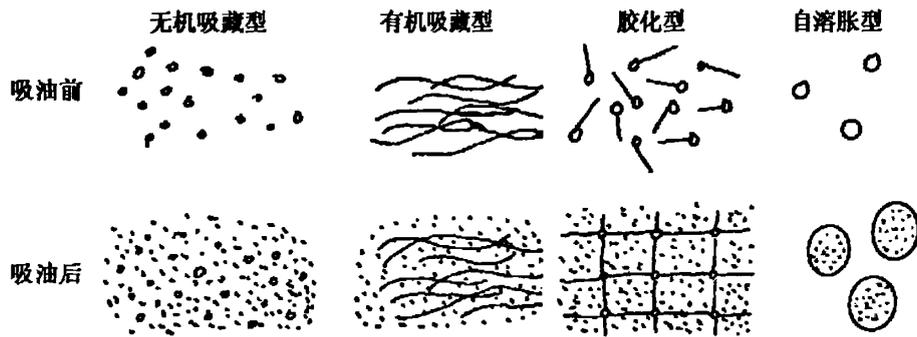


图1-1 吸油材料吸油机理示意图^[11]

1.1.2 吸油树脂

吸油树脂是一种不同于普通吸油材料的功能性产品,因其密度小,可浮在水面,处理水面浮油非常方便,此外,它还能吸收各种不同的油性物质。实践证明,吸油树脂具有以下优点:①吸油性;②油水选择性和一定压力下的强保油性;③热稳定性好;④密度小,易贮存,易运输;⑤后处理简单。由此可见,吸油树脂在环境保护方面具有广泛的用途。另外,吸油树脂还能用作各种基材,例如用作香精、杀虫剂和杀菌剂等缓释性材料;也可用作油污过滤性材料、橡胶改进剂和纸张添加剂等。随着人类文明的不断进步,吸油树脂的应用也将大大发展,开发新型吸油树脂具有广泛的社会效益和经济效益,对其合成及性能的研究也越来越受到人们的重视。此外,由于天然高分子是光合作用的产物,是取之不尽、用之不竭的,近几年已经开始利用天然高分子改性合成吸油树脂的研究,使合成吸油树脂的原料具有了可持续性^[12]。

1.2 吸油树脂的结构特点

吸油树脂主要是以吸油性单体为基本单元,经适度交联制成低交联度聚合

物^[13]。主要的交联方式有物理交联、化学交联和离子结合三种方式。化学交联是通过化学键作用,分子受到的交联束缚强,如果交联密度不合适就会影响吸油倍率和吸放油可逆性^[14, 15]。物理交联是大分子链的缠结或相互作用形成的微区,这种作用力较弱,所以单一的物理交联得到的吸油树脂吸油后可能被溶解,且吸油效果也不好。因此,单国荣等^[16]研究了在化学交联中引入物理交联,用甲基丙烯酸辛酯和苯乙烯两种单体通过悬浮聚合法合成了物理-化学复合交联的吸油树脂和只用甲基丙烯酸辛酯合成单一化学交联的吸油树脂,通过二者比较得到采用物理-化学复合交联合成的吸油树脂的吸油速率要明显快于单一化学交联合成得到的吸油树脂。在苯乙烯(硬单体)和甲基丙烯酸辛酯(软单体)共聚物中,苯乙烯微区具有物理交联的作用,与化学交联结构相比,它具有易于伸展的松散性,有利于提高吸油倍率。苯乙烯的加入量对这种网络结构影响较大。研究结果表明,当加入20%的苯乙烯时,吸油量和吸油速率最好。但对这种物理-化学复合交联的微观结构尚无研究,特别是吸油前后树脂微观结构的变化未见报导^[17]。

1.3 吸油树脂研究进展

1.3.1 吸油树脂分类

吸油树脂可根据合成单体分为两大类:一是丙烯酸酯类树脂。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是常见合成单体,原料易得且聚合工艺较为成熟,可选用的酯以8个碳以上的烷基酯为主,还有壬基酚酯以及萘基酯等。为了改进材料的内部结构,也常用丙烯酸乙酯或丁酯作为共聚单体;另一类是烯烃类树脂。烯烃分子内不含极性基团,该类树脂对各种油品的亲和性能更加优越。尤其是长碳链烯烃对各种油品均有很好的吸收能力,成为国外研究的新热点^[18]。

(1) 丙烯酸酯类树脂

合成丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类高吸油树脂常用的方法有分散聚合法、乳液聚合法和悬浮聚合法等。如朱斌、刘宪红等^[19]就采用常规分散聚合法合成吸油树脂,在分散剂完全溶解后,加入溶有部分引发剂的单体,在一定温度下引发,合成吸油树脂。研究表明,用侧基碳原子数为12-16的脂肪醇甲基丙烯酸酯作单体时,树脂对苯类油品的吸油倍数均超过20。更常用的合成吸油树脂的方法是悬浮聚合法,该方法所用单体一般为甲基丙烯酸或丙烯酸长链烷基酯,其烷基链有4-20个碳原子,而交联剂用二乙烯基苯、乙二醇二丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸二甘醇酯和邻苯二甲酸烯丙酯等双烯单体(含有2个双键)。采用悬浮法分两步聚合,先在较低温度下聚合一段时间,然后升温,再继续聚合一段时间,得到聚合物。此类聚合工艺较为成熟,有关的文献也较多,并已成为国内外的主要研究方向^[12]。朱秀林等^[20, 21]以甲基丙烯酸十二酯与甲基丙烯酸丁酯为单体,或用甲基丙烯酸异

丁酯、甲基丙烯酸乙酯代替甲基丙烯酸丁酯，并以二丙烯酸1, 4-二醇酯或二丙烯酸1, 6-己二酯为交联剂，BPO为引发剂，水为分散相，通过悬浮聚合制备的吸油树脂，可吸收其自身重量11倍左右的煤油、16倍左右的苯。蒋必彪等^[22]以丙烯酸-2-乙基己酯和甲基丙烯酸丁酯为单体、二丙烯酸1, 4-二醇酯为交联剂、BPO为引发剂，采用悬浮聚合法制得了内部具有小孔、外形呈蓬松状的粒状吸油树脂，可吸收其自身重量10-12倍的煤油、18倍的苯。日本三井油化学工业公司用甲基丙烯酸单体与二乙烯基苯交联，得到溶解度在8.9g以上的交联聚合物，是一种极性的树脂^[18]。两步悬浮聚合法的原理是，按一定的油水比加入水、分散剂等，加热搅拌使分散剂溶解后加入单体、引发剂和交联剂的混合物，引发聚合，经后处理即得吸油树脂。采用分散剂主要是通过影响树脂颗粒形态来影响其吸油性能。李春萍等^[23]人采用这种方法合成了甲基丙烯酸乙酯均聚及其分别与甲基丙烯酸丁酯、正辛酯、十二烷酯、十六烷酯共聚的吸油树脂。研究表明，树脂对无极性的芳香烃苯的吸油倍率较大，对汽油、煤油的吸油倍率在其次，对机油的吸油倍率最小。随着共聚单体侧链碳原子数的增加，树脂的综合吸油性能显著增加，尤其是对汽油、煤油的吸油倍率增大很多，且以侧链碳原子数为12-16时树脂的吸油性能最佳。朱斌等^[3]人采用含8-16个碳醇的丙烯酸酯作单体，考察了侧基碳原子数对吸油树脂吸油性能的影响，结果也证明，碳原子数在12-16个时树脂的吸油性能相对较好。这是因为吸油树脂的吸油倍数与树脂的空间结构有较大的关系，借助于树脂分子网状结构的伸展才能实现吸油与保油的目的。树脂的空间结构越大，吸油与保油能力越大。碳原子数过多的侧基合成的树脂分子三维空间网状结构的伸展变得困难，故树脂的吸油倍率反而下降。因此，只有当单体的碳链长度适中，合成的树脂分子结构有较大的网状空间便于贮油时，树脂的吸油倍率才能达到最大值。

(2) 烯烃类树脂

烯烃分子内不含极性基团，该类树脂对油品的亲合性能更加优越，尤其是长碳链烯烃对各种油品均有很好的吸收能力，烯烃类树脂已成为国内外研究的新热点。已见报道的工艺如：叔丁基苯乙烯与二乙烯基苯在聚异丁烯基材中共聚制成吸油树脂；日本公司采用 α -烯烃和顺丁烯二酸的共聚物。因为顺丁烯二酸含有两个羟基，所以可以加入某些可与羟基反应的化合物，或加入带有反应性基团的树脂，加热反应使其脱水而形成交联聚合物，即吸油树脂。但高碳烯烃来源较少，导致研究较为困难，至今还处在研究开发阶段。改性合成法是对一些高分子物质进行改性，使其成为良好的吸油性物质。例如以聚氨酯原料合成吸油树脂，由于在油田的泄漏事故现场往往需要应急处理，可将聚氨酯原料现场发泡，以此发泡体作为油吸收剂，以小规模的设备即可应付大量的泄漏油。聚氨酯原料包括多元醇化合物如聚醚类多元醇（PEG、PPG等）和聚酯类多元醇（聚己二酸酯等），异

氰酸酯化合物如甲基二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 属于合成高分子, 发泡剂为氟利昂气体, 匀泡剂为有机硅系材料。其中原料的选择对吸油性能有较大的影响, 多元醇的平均分子量至少1000以上, 吸油性能才好^[24-27]。

(3) 改性合成法

改性合成法是对天然高分子进行改性来制成吸油材料, 例如马希晨等^[28]人以纤维素和癸二酸为原料、甲苯为溶剂和对甲苯磺酸为催化剂进行酯化反应。反应产物再与正丁醇进行二次酯化, 最后得到纤维素改性高吸油树脂, 该树脂可以吸收自重15倍的汽油。曹亚峰和马希晨等^[29]以棉短绒为基材, 丙烯酸长链酯为单体, 双丙烯酸二元醇酯为交联剂, 采用悬浮接枝共聚法合成了吸油材料, 当以丙烯酸辛酯为单体, 对棉纤维和单体总质量的比为60, 以1, 4-二丙烯酸丁二醇酯为交联剂, 其用量为0.6时, 制得吸油材料的最高吸油倍率为16.0。

吸油树脂的合成比较成熟的方法还是纯单体合成法。此方法中比较常用的是悬浮聚合法和分散聚合法等, 其中悬浮聚合法应用较为广泛, 也是工艺研究较为成熟的一种聚合方法。改性合成法, 尤其是利用天然高分子改性合成吸油树脂近来才开始研究, 但此方法符合人类社会最终的发展目标, 将来人们对它的研究一定会不断深入^[12]。

1.3.2 国外吸油树脂研究概况

从1966年起, 美国道化学工业公司就进行了研究, 采用烷基苯乙烯和诸如二乙烯基苯、二甘醇甲基丙烯酸等交联剂, 合成吸油树脂。1973年, 日本三井石化则以甲基丙烯酸烷基酯或烷基苯乙烯为基本单体, 也是经交联制得聚合物^[30]。1989年日本帝京大学村上谦吉进行了研究。1990年, 日本触媒化学工业公司合成了侧链上有长链烷基的丙烯酸酯的交联聚合物。1991-1992年, 日本的三菱油化、三洋化成、东京计画等相继申请了专利。同时触媒化学工业公司开始了商品化生产^[10]。

1.3.3 国内研究进展

国内对这方面研究起步较晚, 目前只有浙江大学、华南理工大学、东华大学天津工业大学等少数高校进行了研究, 尚无工业化产品问世。部分研究人员研究了聚降冰片烯树脂、聚氨酯泡沫吸油材料, 多数人员采用丙烯酸酯系列为原料, 以过氧化苯甲酰、过硫酸盐等为引发剂, 用二丙烯酸1, 4-丁二醇酯、双烯交联剂等为交联剂, 采用悬浮聚合、乳液聚合等多种方法制得了吸油倍率在10-30不等的吸油树脂。朱斌等^[19]用分散聚合法合成了甲基丙烯酸高碳链脂肪醇酯共聚树脂, 并研究了单体种类与比例、交联剂种类及用量、引发剂用量等因素对高吸油树脂性能的影响, 制得的树脂对甲苯的平均吸油倍数为20倍; 单国荣^[16]等采用悬

浮聚合法合成了单一化学交联和物理-化学复合交联的聚丙烯酸酯系吸油树脂；周群贵等^[32]以苯乙烯和丙烯酸酯为单体，DEGDA为交联剂，采用微乳聚合法和热引发技术合成了吸油树脂，并找出热引发合成吸油树脂的最佳工艺条件。王仪凤等^[33]以甲基丙烯酸酯为单体，DVB为潜交联剂，采用悬浮聚合法和热交联技术合成了吸油树脂。

1.3.4 发展趋势

目前，国内外对吸油树脂的研究还处于起始阶段。其研究多限于考察单体配比、交联剂用量、引发剂用量、反应温度、反应时间等对树脂性能的影响，进而通过优化聚合条件制备吸油率较高的树脂。因此可以看出吸油树脂领域的研究尚有很大的发展空间，今后的研究应主要朝着以下方向进行^[34-36]：

①理论研究。目前的研究均未能深入探讨树脂微观结构与油吸着性的关系，若能在此方面进行更深入的探索(如树脂吸油的热力学和动力学，树脂结构、交联方式与性能关系等方面)，将会对吸油树脂研究和开发产生指导作用，为开发新型吸油材料提供坚实的理论基础，从而进一步提高树脂性能；

②新技术的开发。当前研究的吸油树脂在单体选择上还应进行更多的探索^[37]。曹亚峰等^[38]制备了丙烯酸酯改性棉短绒吸油材料，纪顺俊等人将造成环境“白色污染”的发泡聚苯乙烯添加到由丙烯酸2-乙基己酯为单体的聚合体系中，钟海山等^[39]采用甲基丙烯酸烷基酯与木浆纤维素交联聚合制备复合吸油材料。在交联方式上可以尝试使用其他交联方式来代替单一化学交联。在聚合工艺上，鲁新宇等^[40]在惰性溶剂中进行悬浮聚合，制成内具小孔、外呈蓬松状的吸油树脂。姚伯龙等^[41]则对合成树脂的引发过程进行了改进，采用紫外光(UV)作引发剂，通过加入光敏剂使聚合过程引发，合成可吸油 $30\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上的性能优异的吸油树脂。叶先邮等^[42]运用致孔技术来改善树脂结构，可在基本保持原工艺基础上大幅度提高树脂性能。还有报道将悬浮聚合体系放入超声波场中进行合成。另外，也不要局限于悬浮聚合方式。如若采用乳液高分子化学反应合成法将亲油性高分子液体或可溶于油类高分子固体与低分子物质进行反应，便可制备细粉粒子聚合物和涂料。还可采用微波合成法，在大大缩短聚合时间的同时提高树脂性能。其它如聚合物共混、表面改性等虽未见报道，将来必然会有人对其进行探索研究。树脂的吸油后处理及回收利用在环保和工业生产中有重要意义。目前在这方面的研究还较少，一些研究者在此方面作出了有益的探索，目前已有回收方面的专利。相信将来会开发出有巨大社会效益和经济效益的可循环使用的吸油树脂；

③应用领域的进一步开拓。吸油树脂已在许多领域发挥作用，但仍有许多空白领域等待开发，例如可以将它用于美容品中用于除油；合成新型生物吸油材料，可以用于医学方面，解决人体血液中过剩血脂或肥胖等问题^[43]。

1.3.5 甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物研究进展

王克信等^[44]研究了用粘度法测定甲基丙烯酸丁酯与苯乙烯共聚物的分子量。邹友思等^[45]用¹H-NMR法测定共聚组成, Kelen-Tudos法计算竞聚率, 得到 $r(\text{St}) = 0.91$, $r(\text{BMA}) = 0.32$ 与正常自由基共聚的竞聚率 $r(\text{St}) = 0.56$, $r(\text{BMA}) = 0.40$ 有一定差别。李芸芸等^[46]以甲基丙烯酸丁酯及苯乙烯为主要单体、丙二醇二丙烯酸酯为交联剂、偶氮二异丁腈为引发剂, 采用悬浮聚合方法, 合成了一种白色颗粒状的共聚型吸油树脂。

1.4 吸油树脂的应用

吸油树脂的应用目前主要是在环境保护方面, 但是在其他的方面也有应用, 主要应用领域有^[11]。

(1) 三废处理

吸油树脂在环境保护方面的应用广泛。吸油树脂直接用来吸油, 由于吸油树脂的密度低, 可以浮在水面上, 因而处理水面浮油非常有效, 特别处理海洋石油以及运输泄漏非常有效。当和其它材料组合形成复合材料时, 如用无纺布包覆粒状固体(形状可调节), 其可以替代传统的吸油垫, 如聚丙烯垫、聚苯乙烯垫等。也有直接应用树脂粒子的悬浮液, 粒状固体水浆(浓度50%-60%), 从油水混合体系中分离除去油, 将工业污水经过处理后再排放到江、湖中。其它用作诸如覆载在织物上(覆载量可根据具体情况调节)得到油雾过滤材料、水的净化剂等。

(2) 芳香剂、杀虫剂、诱鱼剂基材

吸油树脂具有缓释性能。将吸收了如芳香剂的高吸油树脂放在空气中, 树脂中的有机液由于在树脂和周围环境之间存在着浓度梯度, 会缓慢地释放出来。因此可用来作为诸如芳香剂、杀虫剂和诱鱼剂的载体基材。如日本触媒制造的外观为透明的片状固体材料的吸油树脂, 其可用作芳香剂或杀虫剂的载体基材。

(3) 纸张添加剂、渔网防污剂基材

作为纸张添加剂, 其可以得到满足特定需要的材料, 此时吸油树脂为粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下的高分子乳液树脂。例如: 将吸油树脂和聚乙烯膜、层压纸粘合, 而后干燥可得吸油性的包装材料。另外也可作渔网防污剂的基材。

(4) 作为合成树脂的改性添加剂

作为合成树脂的改性添加剂, 例如: 作为储油设备的密封材料的添加改性剂, 将吸油树脂和纤维基材, 以及合成橡胶粘合剂等混合制成各种形状的密封材料, 其具有极好的油封性能, 且当油溶胀后, 强度损失很小。其中吸油树脂占5%-30%(质量)。

(5) 用作热敏记录材料

将吸油树脂作为基材沉积在热敏颜料层或载体上,可制得热敏记录材料。吸油树脂能吸收热敏颜料层中的熔融物质,防止熔融物质粘附或聚集在加热头上,从而可使记录字迹清晰,避免因加热头上有粘性附着物而产生漏点现象。

(6) 其它用途

除上述用途外,吸油树脂还可用于油雾过滤材料、防锈剂、显影剂和衣物干洗等方面。

1.5 存在问题及发展趋势

随着经济快速发展和社会不断进步,人们改进和优化生态环境的意识愈加强烈,所以对与环保相关的吸油树脂及吸油纤维的研究与开发愈加重视。存在问题可归纳如下:

①原料选择。目前国内的研究主要是以甲基丙烯酸酯为单体合成吸油树脂,合成的树脂存在化学交联结构,致使树脂在有机溶剂中不溶解,在加热条件下不熔融,给制备吸油纤维带来了极大的困难。

②性能与成本。吸油树脂比表面积小、吸油速率低且成本较高。

③形状限制。目前对吸油树脂的研究多集中在粒状树脂研究上,形状局限性限制了其应用领域的拓展,而由半互穿聚合物网络技术以及湿法纺丝技术制备的吸油纤维存在力学强度低、溶剂难以回收、易污染环境以及制备过程较繁琐等缺点。

研究重点应集中在以下几个方面:

①结构分析:有关吸油纤维的吸油热力学和动力学、结构与性能关系等方面的研究较少,对吸油纤维结构与性能关系等应用基础方面的问题进行深入和系统的研究是促进吸油纤维发展的重要环节;

②吸油后处理:目前对吸油后吸油树脂的处理主要采用燃弃的方法,不仅造成资源浪费,而且容易污染环境,而对于吸油后纤维的处理还未见报道,因此探索更为有效的后处理方法,也是一个非常重要的课题;

③再生利用:如果在某一条件下吸油树脂及吸油纤维能够将吸收的油品较快地脱附,即释放出来,就可以实现吸油材料和油品的循环再利用;

④开发新的应用领域:除现有的应用领域外,还可开发吸油树脂及吸油纤维在与疏水溶剂相关领域的应用,如利用吸油纤维易加工成各种形状制品的优点,制备可用于减少人体血液中过剩血脂和具有减肥作用的新型生物吸油材料等;

⑤新的制备原理和制备方法:采用新的聚合及加工方法,控制吸油树脂的形态结构,如采用物理交联剂部分或者全部代替化学交联剂制备新型的吸油树脂,为吸油纤维的制备提供更便利的条件;

⑥纤维大分子设计:在纤维大分子主链上引入不同结构或极性的基团,调整

纤维对有机物液体分子的选择吸附功能;

⑦纤维制备工艺:通过工艺的研究,制备具有不同超分子结构纤维轴向大分子的取向度、纤维大分子侧链的序态分布和形态结构侧链基团相分离形成的微孔结构的纤维,赋予纤维较好力学性能的同时,增大纤维的吸附面积。

综上所述,油性有机物液体及其污水、废弃液以及各种事故如油船或储罐、石油化工企业泄露造成的河流、海洋等水资源及环境污染问题已经引起人们高度重视,而传统的吸油材料已不能满足废油回收和环境治理要求。吸油纤维具有比表面积大,吸油速率快以及易加工制成各种形状制品等优点,为废油回收和环境治理提高了新的方法,根据回收及治理领域的不同,可以在合成成纤聚合物阶段,通过优化筛选单体组分,纺制对不同油性有机物液体具有选择吸附性的纤维,还可以选择适宜的共混聚合物,在有效改善基体聚合物纺丝可纺性及纤维力学性能的同时,通过形成界面微孔来增强纤维的吸附功能,进一步拓展纤维的应用领域。

随着人们环保意识日益提高,吸油纤维除可替代吸油树脂推广应用之外,还可在以下几个领域得到推广和应用:

①作为含有机物液体污水的预过滤材料,弥补中空纤维膜难以处理该类污水的缺点;

②制成各种装饰性织物如窗帘等,吸收厨房油烟以及装修新房时残留的有毒气体如甲醛等;

③作为油田输油管道的包裹材料。油田中的腐蚀现象不仅非常普遍,而且作为油田三大公害之一,对于油田综合效益的提高具有十分消极的影响。在油田的各种设施中,注水井的存在对于油田的稳定和高效生产具有十分重要的意义。这些注水井的组成部分,特别是井下管道,不仅面临着包括土壤、原油、大气等在内的各种腐蚀介质的损害,还长期与水,尤其是富含各种杂质的油田污水接触,从而面临更多的腐蚀威胁,破裂的可能性较大,吸油纤维织物可作为油田输油管道的包裹材料,在管道破裂时吸收泄露的石油;

④纤维织物应用于海面、港湾、河川、湖泊的水面除油作业,可充当远洋油轮在意外事故中发生漏油时必备应急材料,用于工厂、油库、轮船处理油污。

总之,随着吸油纤维研究的进一步深入,其应用领域也会被大大拓展。

1.6 本课题目的及意义

本课题是在吸油树脂和吸水纤维的研究基础上提出的。目前,国内外尚未见到关于甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚吸油纤维的研究报导,对各种吸油材料的研究仍主要集中在粒状吸油树脂方面,形状的限制性使得吸油树脂在许多方面的应用受到限制。与其相比,纤维的比表面积大,可根据需要加工制成各种形态的制品,应用领域可大大拓宽。本课题在吸油树脂的研究基础上,针对合成过程中加

入交联剂,使粒状共聚物不溶解,不熔融,很难进一步加工成不同形态的制品的问题,研制一种具有物理交联结构的共聚甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯吸附纤维,研究线性成纤聚合物合成工艺、纺丝成形原理、纤维结构与性能关系,阐明纤维的吸附机理,以及分析吸附纤维吸附及保油特性等。

本课题研究开发的吸附纤维,是在保持传统吸油材料多孔、高比表面积等结构特征的同时,通过成纤聚合物固有的分子内亲油性结构单元与油品分子的溶剂化作用,赋予纤维吸附和储油的特性。由于纤维具有特殊的交联结构,所以纤维在油品中溶胀而不溶解,吸收的油品被握持在纤维大分子的交联网状结构中。

随着水资源和生态环境问题的日益突出,对因各种原因而产生的油污染需采取迅速有力的措施进行处理,因此研究和开发新型的油品回收材料及处理技术十分必要。作为一种新型的疏水亲油性材料,吸附纤维在含油水处理以及其它相关领域有着很好的应用前景,可望取得很好的经济效益和社会效益。

1.7 本课题研究内容

本课题研究内容是以甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯为共聚单体,选择适当的引发剂、分散剂及单体添加比例等工艺条件合成出甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物树脂,对共聚物的粘均相对分子质量,官能团等进行了确定及表征;对纺丝溶液流变性能及纺丝成形工艺进行研究;对纺制出的初生纤维进行拉伸后处理,研制具有网状结构和良好吸附、保油特性的吸附纤维材料。

作为新型的吸油高分子材料,有关吸附纤维的研究迄今报导甚少。本文首次研制出具有网状吸附功能的甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物纤维,并对纺丝成形、纤维结构与性能关系等进行了较为深入的分析 and 讨论,其结果对今后研究和开发新型吸油材料提供了有重要价值的科学和实践依据。

第二章 理论基础

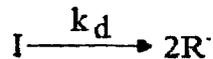
2.1 悬浮聚合

悬浮聚合是以水为介质的多相聚合，聚合过程中溶解引发剂的单体以液滴状悬浮在水中进行聚合，也可将此过程看成是小液滴粒子的本体聚合，所以悬浮聚合机理与本体聚合相似，符合自由基聚合机理，可分为链引发、链增长和链终止三个基元反应^[47]。

2.1.1 链引发

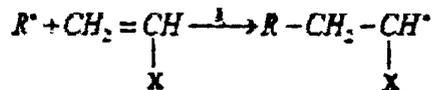
生成单体自由基的反应称为链引发反应，用引发剂引发时，链引发包括两步反应：

a. 引发剂I均裂，生成一对初级自由基：



其中， k_d 为引发剂分解的速率常数。

b. 初级自由基与单体加成，生成单体自由基：



其中， k_i 为引发速率常数，单体形成自由基后，继续与其它单体加聚，即进入链增长阶段。在上述两步反应中，引发剂的分解反应为吸热反应，活化能高，约100-170KJ/mol，反应速率低反应为放热反应，活化能较低，约21-23KJ/mol，反应速率高，所以引发剂的分解速率决定了引发反应速率，同时也是控制聚合反应速率的主要因素。

2.1.2 链增长

链引发产生的单体自由基不断地与单体分子反应生成大分子自由基，如此反复的过程即为链增长反应。

表2-1 常用引发剂的半衰期

引发剂	温度 (°C)	分解速率常数Kd (s ⁻¹)	半衰期t _{1/2} (h)
偶氮异丁腈	50	2.64×10 ⁻⁶	79.2
	60	8.45×10 ⁻⁶	22.8
	70	3.18×10 ⁻⁵	6.0
	80	1.52×10 ⁻³	0.13
过氧化苯甲酰	60	2.0×10 ⁻⁶	96.3
	70	1.4×10 ⁻⁵	14.0
	80	2.5×10 ⁻⁵	7.7
过氧化十二酰	50	2.19×10 ⁻⁶	88
	60	9.17×10 ⁻⁶	21
	70	2.86×10 ⁻⁵	6.7
过氧化二碳酸二异丙酯	50	3.03×10 ⁻⁵	6.4

引发剂的半衰期太短意味着在短时间内便有大量自由基产生，易引起爆聚，使聚合反应失控，同时聚合反应后期会因无足够的引发剂而使聚合速率过慢，甚至造成死端聚合相反，若半衰期过长，引发剂分解速率慢，则容易导致初期聚合速率过慢，后期凝胶效应剧烈，以致无法控制，而且聚合反应中未分解的引发剂残留在聚合物中，不仅浪费而且因副反应等影响产物品质。本研究中甲基丙烯酸酯的聚合温度在70-80°C之间，根据表2-1所示，过氧化苯甲酰（BPO）在此温度范围内具有较好的活性，因此本研究选用BPO作为引发剂，进行甲基丙烯酸酯的聚合反应。

(2) 分散剂的选择

在悬浮聚合体系中，水相包括水和分散剂是影响成粒机理和颗粒特性的主要因素，它保持单体呈液滴状，并作为传热的介质。分散剂又称为稳定剂或悬浮剂，其作用一是降低液滴表面张力，促使单体分散成液滴；二是防止粒子粘并，因为聚合进行到一定转化率（如20%-30%）时，单体变成聚合物单体溶液粒子，趋于粘并，而分散剂则吸附在粒子表面，起到防止粘并的作用。分散剂主要有水溶性有机高分子如聚乙烯醇和非水溶性无机粉末如磷酸钙两类。分散剂的作用机理如图2-1所示。

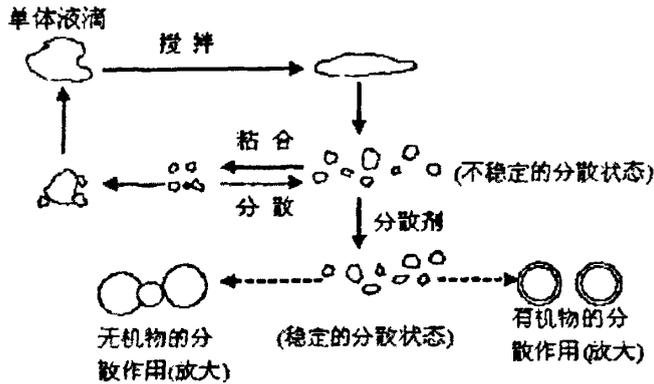


图2-1 分散剂作用机理

通常可根据分散能力和保胶能力来选择分散剂。黄志明等^[49]对几种常见分散剂的分散性能进行了研究,按分散剂的分散能力,强弱顺序为甲基纤维素(MC)>聚乙烯醇(PVA)>聚乙二醇(PEG)≈可溶性淀粉>明胶按保胶能力,强弱顺序为明胶>MC>PVA>PEG可溶性淀粉。研究表明,PEG和可溶性淀粉的分散能力及保胶能力均较差,不宜选用虽然MC的分散能力及保胶能力均很强,但在水中的溶解性能较差,也不宜选用PVA和明胶的综合性能较好。由于PVA价廉易得,所以本研究选用PVA为甲基丙烯酸酯单体悬浮聚合的分散剂。

2.2 湿法纺丝

2.2.1 成纤共聚物溶解

在BMA/St共聚物纤维制造过程中有多种溶剂可供选择,在选择溶剂的过程中一般遵循以下原则:化学性质稳定、溶解能力强、溶液的凝胶化温度低、粘度受温度及时间影响小、热光稳定性好等;价格低、容易回收。目前,纺制BMA/St共聚物纤维所用的溶剂有两大类:有机溶剂(如DMF, DMAc, DMSO, EC等)和无机溶剂(如NaSCN, HNO₃, nCl₂)。有机溶剂沸点低、易挥发,溶解聚丙烯腈的能力一般比无机溶剂强(溶解能力依次为DMF>DMAc>DMSO>EC>NaSCN>HNO₃>ZnCl₂),对金属腐蚀小,易制得高浓度、低粘度的纺丝原液,其回收与精制简单;但是有机溶剂在高温下容易氧化、分解和变色。

2.2.2 湿法纺丝成纤机理

根据纺丝溶液细流沿纺程所具有的运动学特点,可以把纺程分为四个区间:孔流区、胀大区、细化区和凝固纤维的等速行进区简称为等速区。在孔流区中,原液进入喷丝孔后,沿轴向向前流动。由于孔壁的作用,在紧贴孔壁处,原液的

流速为零，并沿孔径方向逐渐增大，中心线上的流速最大。在径向速度梯度场内，可以发生大分子链的取向，并储存弹性能，这部分弹性能将影响孔口胀大区的大小。在胀大区中，原液在进入孔口时所储存的弹性能，以及在孔流区储存的并来不及在孔道内松弛的那部分弹性能，将在原液流出孔口处发生回弹，从而在细流上表现出体积膨化的现象。在改变喷丝头拉伸比的情况下，胀大区可以减小甚至消失。在细化区中，在引张力的作用下，细流逐渐被拉长变细，细流运行速度也逐渐增大。细化区是原液细流逐步完成凝固的区域，并在此区内形成纤维的最初结构。在等速区中，原液细流已固化为初生纤维。纤维不再细化，运行速度保持不变，初生纤维的结构在此继续形成。

2.2.3 纺丝成形机理

湿法纺丝过程是一个共聚物溶液的相变过程，在不同时刻，不同位置，共聚物-溶剂-非溶剂三元混合体系会处在不同区域及不同的状态下会以不同分离机理进行相转变，形成不同的形态结构。由于整个过程受到时间尺度的限制，最终形态结构与上述形态结构有所不同。

当共聚物溶液经喷丝孔进入凝固浴中，在共聚物与凝固浴的界面处，因溶剂和非溶剂在两个体系中的浓度差异，诱导溶剂和非溶剂的双向扩散。由于共聚物的分子量非常太，分子链的运动需要一定的松弛时间以克服分子内及分子间的相互作用，因此分子在浸入凝固浴的初期，无法以整体形式运动或迁移。与此同时，溶剂与非溶剂小分子借助于共聚物链段的运动。在分子链段中自由迁移和扩散由于共聚物溶液中溶剂脱出的量远大于从凝固浴汲取的非溶剂量，在溶液表层，共聚物浓度迅速上升，共聚物溶液的组成就会迅速越过亚稳态区域，而不发生成核和生长分离。在这一阶段，共聚物只能以链段作为运动单元。

2.2.4 拉伸

通常要得到高强纤维，采用提高取向、使纤维致密化的高倍拉伸的方法，为获得高倍拉伸，在湿法纺丝中，要进行水浴拉伸，通过控制拉伸温度、拉伸倍数及拉伸段数等参数来调节纤维的结构和性能。对于水浴拉伸，一般的经验认为拉伸温度至少在50℃以上。拉伸倍数以2-8倍为适宜。

2.3 吸油树脂吸油机理

吸油树脂是由亲油性单体制得的低交联度聚合物，具有三维交联网状结构，内部有一定的微孔。吸油时，树脂分子中的亲油基链段与油分子发生溶剂化作用，油分子进入到树脂的网络结构中足够多时，分子链段开始伸展，树脂发生溶胀，但是由于交联点的存在，分子链段伸展到一定程度后慢慢回缩，直到平衡。吸油

树脂的吸油机理与吸水树脂的吸水机理相似,但是后者除范德华力外还可利用氢键吸水,正是因为这一区别,吸油树脂不可能像吸水树脂一样饱和吸油倍数(树脂饱和吸油时所吸收的油量与树脂原质量之比)达数百倍甚至上千倍,吸油性树脂的吸收倍数要小得多,一般只能达到几十倍。另外吸油树脂也是利用其分子网状结构的伸展来实现其吸油和保油性能的。因此,吸油树脂的吸油和保油性能不仅与其侧基亲油基团的亲油能力有关,也与树脂分子的空间网状结构有较大的关系。具体地说,树脂侧基上的酯类基团亲油能力越强,分子网状结构越大,空间位阻越小,推动力就越大,储油能力也越强,则其吸油能力就越高;反之,树脂侧基上的酯类基团亲油能力越差,分子网状结构越小,推动力越小,储油空间越小,树脂的吸油保油能力就越差。

吸油树脂的吸油过程可分为四个阶段^[49-51]:①初始阶段,吸油速率受分子扩散控制,此时只有少量油品分子进入树脂,树脂分子链段未展开;②第二阶段,吸油速率由分子扩散控制向热力学控制转化,此时有大量油品分子浸入树脂,大分子链段逐渐伸展,通过共价键交联点、物理交联区以及大分子缠结而构成树脂的网状结构;③第三阶段,吸油速率为动力学控制;④第四阶段,即饱和阶段,树脂大分子处于饱和吸油溶胀状态。由吸油过程分析可见,当热力学推动力与网络弹性回缩力平衡时,树脂达到饱和吸油溶胀,所以决定吸油树脂饱和吸油率的主要因素是树脂与油品间的溶剂化作用力和树脂交联结构即交联度。在很大程度上吸油树脂的吸油速率取决于油品分子扩散能力和体系的热力学状态,即树脂与油品间的溶剂化作用力和油品分子的扩散系数。树脂与油品间的溶剂化作用力影响到热力学平衡点和油品分子在树脂中的传质推动力,交联度则决定了大分子网络的弹性回缩力以及油品分子扩散能力^[52, 53]。

第三章 甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物

3.1 实验部分

3.1.1 原料及试剂

实验所需原料及试剂如表 3-1 所示。

表 3-1 原料及试剂

原料及试剂	生产厂家
甲基丙烯酸丁酯(BMA)	分析纯, 天津市福晨化学试剂厂
苯乙烯(St)	分析纯, 天津市光复精细化工研究所经减压蒸馏精制, 低温保存
聚乙烯醇(PVA)	聚合度为 2099
过氧化苯甲酰(BPO)	分析纯, 北京化学试剂公司 经重结晶精制, 低温保存
N, N-二甲基乙酰胺(DMAC)	分析纯, 天津市光复精细化工研究所

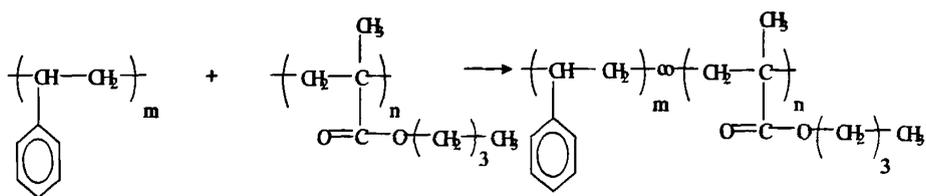
3.1.2 实验装置及仪器

表 3-2 实验装置及仪器

实验装置及仪器	生产厂家
D-8401 型多功能搅拌器	天津市华兴科学仪器厂
ZDHW 型调温电热套	河北中兴仪器有限公司
TG32B 型电光分析天平 (0.0001g)	上海天平仪器厂
ZK-82B 型真空干燥机	上海实验仪器总厂
BRUKER TENSOR 37 傅立叶变换红外光谱仪	德国 BRUKER 公司
乌氏粘度计	实验室设计定制

3.1.3 BMA/St 共聚物合成

将定量的去离子水及聚乙烯醇加入四口瓶中, 溶解分散均匀, 在氮气保护下, 将 BMA、St 和引发剂按配比混合均匀后加入四口烧瓶中, 加热搅拌反应后, 得到白色颗粒, 将其水洗并真空干燥得到 BMA/St 共聚物。其聚合反应方程式如下:



本实验悬浮聚合反应装置如图 3-1 所示。

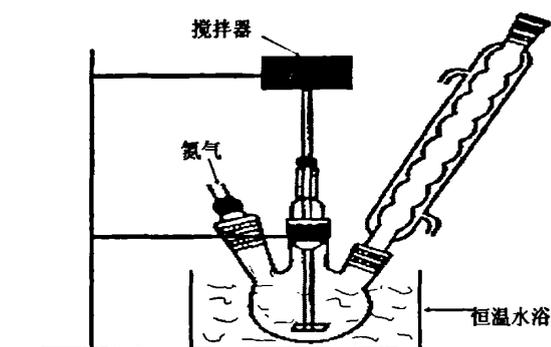


图 3-1 悬浮聚合反应装置图

3.1.4 BMA/St 共聚物结构与性能分析

3.1.4.1 BMA/St 共聚物产率

用式 $w = \frac{m}{m_0} \times 100\%$ 计算 BMA/St 共聚物产率^[46]，其中 m 为 BMA/St 共聚物质量； m_0 为两种单体总质量。

3.1.4.2 BMA/St 共聚物粒径

BMA/St 共聚物粒径通过目测选出较大、较小共聚物颗粒各 20 颗，用游标卡尺分别测量后求出较大、较小共聚物颗粒各自的平均值，即得到 BMA/St 共聚物平均粒径范围。

3.1.4.3 BMA/St 共聚物粘均相对分子质量

将 BMA/St 共聚物溶于甲苯中配置成一定浓度的溶液，用乌氏粘度计测出

BMA/St 共聚物特性粘度, 再利用 MH 方程 $[\eta]=K M^{\alpha}$ 计算出 BMA/St 共聚物粘均相对分子质量。其中 K 和 α 是依赖于溶剂和温度的经验常数。温度为 $30 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 时: $K=13.2 \times 10^{-3}$ $\alpha=0.71^{[41]}$ 。

3.1.4.4 BMA/St 共聚物傅立叶变换红外光谱分析

用 BRUKER TENSOR 37 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测试 BMA/St 共聚物结构。

3.1.4.5 BMA/St 共聚物吸附性能测试

称取定量 BMA/St 共聚物, 浸于被测油品(弱极性液态有机溶剂)中, 每隔 1h 取出, 滴滴 10 min 后称重。如此连续测定 10h^[33]。经 24h 浸泡充分溶胀后, 经充分溶胀后取出滴滴 10min; 根据吸油前后 BMA/St 共聚物质量变化, 计算饱和和吸附率, 被测油品为石油醚、煤油和庚烷。

准确称取一定质量吸油后 BMA/St 共聚物, 在转速为 1000r/min 的离心机中离心脱油 5min 后称取质量^[54]。

$$\text{保油率} = (\text{离心后质量} / \text{离心前质量}) \times 100\%$$

3.1.4.6 BMA/St 共聚物 ^1H 核磁共振波谱仪分析

用瑞士 BRUKER 公司 AVANCE AV 300MHz 型 ^1H 核磁共振波谱仪对 BMA/St 共聚物的化学结构进行研究, 化学位移范围为 $-2\text{ppm} \sim 9\text{ppm}$ 。

3.2 结果与讨论

3.2.1 单体比对 BMA/St 共聚物影响

在其他条件恒定下, 改变单体配比, 考察单体比例对共聚物产率、平均粒径范围及外观形状的影响, 所得结果见表 3-3。

由表 3-3 可见, 随单体中苯乙烯含量增加, BMA/St 共聚物产率呈下降趋势, 而 BMA/St 共聚物外观性状及平均粒径随单体比例改变并无明显变化。这是因为 BMA/St 共聚物平均粒径受分散剂用量和搅拌速率的影响, 而 BMA/St 共聚物外观性状则主要受反应温度影响^[65]。故改变单体比对 BMA/St 共聚物外观性状及平均粒径无明显影响。

表 3-3 单体对比对 BMA/St 共聚物影响

单体比例 m (BMA) / m (St)	BMA/St 共聚 物产率 (%)	BMA/St 共聚物 平均粒径范 围 (mm)	BMA/St 共聚物外观性状
90/10	96.2	0.5-2	粒径小, 珠状产物均匀且硬度大, 有少量结块
70/30	81.2	0.5-2.5	珠状产物粒径小, 且产物均匀, 有少量结块
50/50	80.5	1-2.5	珠状产物粒径有所增加, 产物均匀且柔 软, 有少量结块

3.2.2 PVA 含量对 BMA/St 共聚物影响

在其他条件恒定下, 改变 PVA 含量, 考察其对悬浮液稳定性及平均粒径影响, 结果见表 3-4。

表3-4 PVA 含量对BMA/St共聚物平均粒径及悬浮液稳定性影响

PVA/g · (100gH ₂ O) ⁻¹	1.0	0.8	0.5	0.4	0.2	0.1
悬浮液稳定性	稳定	稳定	稳定	不稳定	不稳定	不稳定
平均粒径/mm	0.2-5	0.5-4	0.5-2.5	少量结块	少量结块	成块

分散剂的主要作用为使 BMA/St 共聚物在悬浮聚合过程中形成稳定的、均匀的液滴, 是影响 BMA/St 共聚物粒径大小和分布的重要因素^[56]。由表 3-4 可以看出, 分散剂含量为水量的 0.5%, 分散效果良好。当分散剂含量较高时, 虽分散效果好, 但是共聚物颗粒粒径范围较大。分散剂水溶液浓度为 0.1% 时, 体系出现明显的粘附性。结果表明分散剂 PVA 水溶液浓度为 0.5% 最佳。

3.2.3 聚合温度对 BMA/St 共聚物影响

在其他条件恒定下, 改变温度, 考察聚合温度对共聚物外观的影响。所得结果见表 3-5。

表3-5 聚合温度对BMA/St共聚物外观影响

聚合温度/℃	90-95	80-85	70-75	60-65
BMA/St 共聚物外观	结块	珠状颗粒	部分颗粒粘结	粘稠体

由于选用 BPO 为引发剂, 聚合温度(60-65 ℃)较低, 引发剂分解缓慢, 单位体积内活性中心数目下降, 反应 6 h 后体系中仍有大量单体残留, 而不能得到共

聚物颗粒；温度（90-95 °C）较高，引发剂分解加速，加快了聚合反应速率的同时共聚物的分子量下降，最终共聚物粒子在高温下仍有较大粘性，容易粘合成块状。故聚合温度应控制在 80-85 °C。

3.2.4 BMA/St 共聚物特性粘度及粘均相对分子质量

由表 3-6 可以看出，单体配比 90/10 时所得 BMA/St 共聚物特性粘度及粘均相对分子质量较大，而单体配比 50/50 时所得 BMA/St 共聚物特性粘度及粘均相对分子质量较小。这是由于 St 与 BMA 共聚时链增长阶段速率常数 k_{12} 、 k_{21} 远大于 St 或 BMA 均聚时链增长阶段速率常数 k_{11} 、 k_{22} ，而且链终止阶段以 $\sim\text{St}\cdot$ 与 $\sim\text{BMA}\cdot$ 交叉偶合终止为主，增大共聚单体中 St 比例，也就减小了 St 或 BMA 均聚几率，降低了聚合物分子链长度，从而使 BMA/St 共聚物分子质量减小^[47]。

表3-6 BMA/St共聚物特性粘度及粘均相对分子质量

单体配比 $m(\text{BMA})/m(\text{St})$	特性粘度 ($[\eta]$) dl/g	粘均相对分子质量
90/10	0.64391	156574
70/30	0.50684	111765
50/50	0.30510	54682

3.2.5 BMA/St 共聚物 FTIR 分析

图 3-2 为 BMA/St 共聚物 FTIR 图谱。由图可见，2800~3000 cm^{-1} 处吸收峰为 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2$ 价键振动峰；1720 cm^{-1} 处吸收峰为 BMA/St 共聚物中 C—O 价键振动峰；1650~1500 cm^{-1} 处吸收峰为苯环价键振动峰；1377 cm^{-1} 、1496 cm^{-1} 处吸收峰为 $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2$ 变形振动峰；1290~1360 cm^{-1} 处吸收峰为 BMA/St 共聚物 C—O 价键振动峰，990~1150 cm^{-1} 处吸收峰为 C—C 键振动峰，750, 700 cm^{-1} 处为苯环单取代=CH 面外弯曲振动峰。

由图 3-2 可知，甲基丙烯酸丁酯与苯乙烯在分散剂 PVA 水溶液浓度为 0.5%、BPO 占单体总质量 0.5%，聚合温度为 80-85°C、聚合时间为 6h 的条件下实现共聚。随共聚单体中苯乙烯含量增加，1240 cm^{-1} 处甲基丙烯酸丁酯中 C—O 伸缩振动峰逐渐减小，而 750 及 700 cm^{-1} 处苯乙烯中苯环单取代吸收峰则逐渐增大。

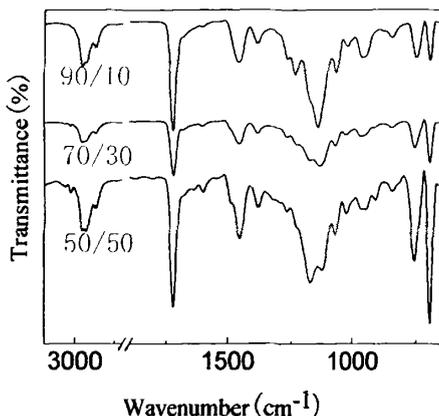


图 3-2 BMA/St 共聚物 FTIR 谱图

3.2.6 BMA/St 共聚物吸附性能

BMA/St 共聚物对油品具有一定的吸附能力,这是由于 BMA/St 共聚物分子间的烷基侧链相互缠结,形成了一定的物理交联,同时 BMA/St 共聚物分子间存在一定的空隙。共聚物对油品的吸附主要是油品分子渗入 BMA/St 共聚物,利用共聚物内部的亲油基和油品分子的相互作用力作为推动力,使共聚物溶胀^[67]。图 3-3 为由共聚单体中不同 St 含量得到的共聚物对煤油的吸附速率曲线。由图 3-3 可知,当共聚单体中 St 含量较高时,共聚物内部相互缠结形成联结点与链段之间的接触紧密,相互作用力也较高,使得油品分子在共聚物中扩散的粘度系数较大,同时共聚物的弹性模量也较大,从而减小平衡吸附量。当共聚单体中 St 含量较少时,共聚物内部相互缠结形成的网络结构不完善,由于刚开始是分子扩散控制,可活动链段数较多,联结点之间的分子链长度也较大,链段之间的相互作用力减小,于是油品分子的扩散的粘度系数减小,吸附速度上升。但联结点与链段之间的联结点减少,则弹性模量下降,因而扩散系数减小,到达平衡吸附的时间延长。

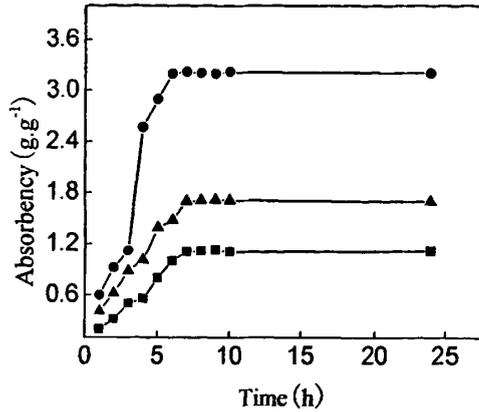
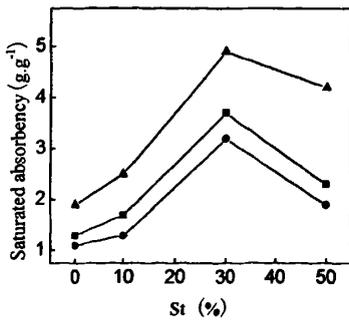


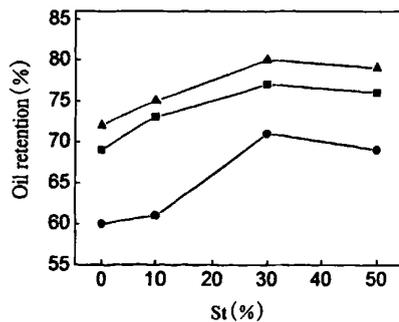
图3-3 BMA/St共聚物对煤油吸附速率曲线

—■—10%St; —●—30%St; —▲—50%St

由图 3-4 可知, 当共聚单体中 St 含量为 30% 时, BMA/St 共聚物对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达 3.2 g/g 共聚物、4.9 g/g 共聚物和 3.7 g/g 共聚物。当共聚单体中 St 含量较少时, BMA/St 共聚物内部相互缠结形成的网络结构不完善, 使共聚物中可溶部分较多, 饱和吸附率和保油率都较低。随着共聚单体中 St 含量逐渐增大, BMA/St 共聚物内部网络结构逐步趋于完善, 可溶部分含量下降, 共聚物对浸入其内部的油品分子握持能力增强, 饱和吸附率和保油率增大, 同时增加了共聚物吸油后的刚性。当共聚单体中 St 含量进一步增大时, BMA/St 共聚物内部缠结程度继续增大, 抑制油品分子渗入到共聚物而使饱和吸附率下降, 同时共聚物内部分子与分子间结合紧密, 油品分子扩散变得困难, 保油率较高。



(a) 饱和吸附率



(b) 保油率

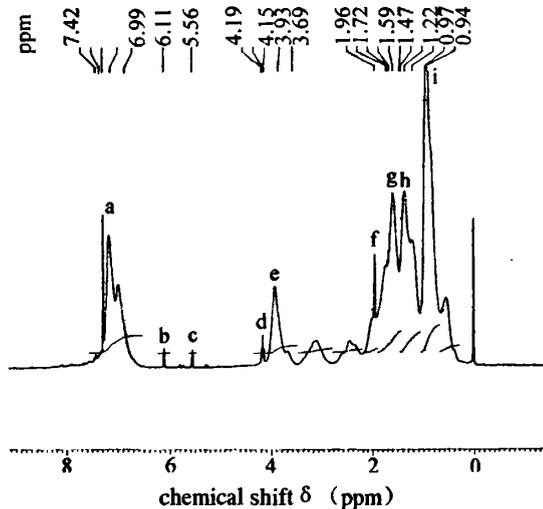
图3-4 共聚单体中St含量与共聚物吸附性能的关系

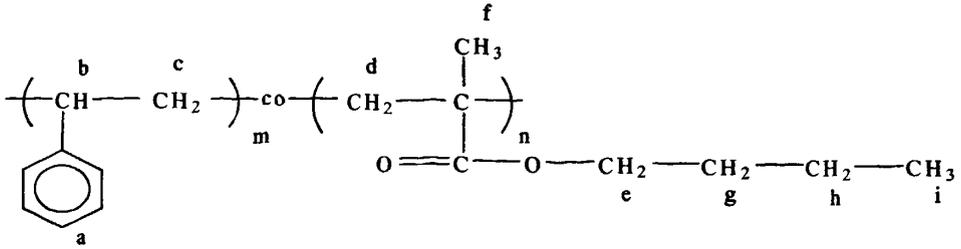
—■—庚烷； —●—煤油； —▲—石油醚

3.2.7 BMA/St 共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 分析

$^1\text{H-NMR}$ 是一种用于高聚物的结构分析和结构鉴定的有效方法。利用不同化学环境下氢的化学位移值不同，从而确定高聚物的化学结构。本实验选取共聚单体比例为70/30的BMA/St共聚物作为研究对象，研究其化学结构。以氘代氯仿为溶剂，TMS为内标，对BMA/St共聚物进行核磁共振表征，得到的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及其归属如图3-5所示。6.99~7.42ppm为苯环的氢裂解峰；6.11ppm为 H_b 的裂解峰；5.56ppm为 H_c 的裂解峰；4.15~4.19ppm为 H_d 的裂解峰；3.69~3.93ppm为 H_e 的裂解峰；1.96ppm为 H_f 的裂解峰；1.59~1.72ppm为 H_g 的裂解峰；1.22~1.47ppm为 H_h 的裂解峰；0.94~0.97ppm为 H_i 的裂解峰。

据文献报道^[58]，聚苯乙烯(PS)的苯环峰共有两个峰(δ_{H} :6.7~7.5)；聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA) ^1H 谱化学位移3.8处有一尖锐的单峰，归属于 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 峰。当BMA与St共聚时，相邻接的BMA使苯环高场侧的 ^1H 峰逐渐重合。而归属于 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 的单峰发生分裂，这是由于苯乙烯的苯环进入共聚物中，环电流产生的各向异性强烈影响邻接的BMA单元的 ^1H 核共振，使 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 上的 ^1H 的化学位移向高场位移。由BMA/St共聚物的FTIR谱图和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析表明，所得到共聚物即为BMA/St共聚物。

图 3-5 BMA/St 共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 谱图



3.3 本章小结

采用悬浮聚合法制备出 BMA/St 共聚物，由上述分析和讨论，可得到如下结论：

(1) 悬浮聚合最优工艺参数为：共聚单体配比 m (BMA) / m (St) 为 70/30、分散剂 PVA 水溶液浓度为 0.5%、BPO 占单体总质量 0.5%，聚合温度为 80-85℃、聚合时间为 6h。

(2) 用乌式粘度计法测定 BMA/St 共聚物的特性粘度及粘均相对分子量，发现其随共聚单体中 St 含量的增加而逐渐减小；利用 FTIR 和 ¹H-NMR 确定了 BMA/St 共聚物化学结构；

(3) 通过最优工艺参数合成出的 BMA/St 共聚物，对煤油、石油醚、庚烷不同油品的饱和吸附率分别可达 3.2g/g 共聚物，4.9g/g 共聚物，3.7g/g 共聚物。

第四章 甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物溶液流变行为

4.1 引言

流变学是研究材料流动与变形规律的一门科学，它是介于物理、化学、力学和工程技术之间的一门边缘科学。高分子流变学是研究高分子熔体和高分子溶液在流动状态下的非线性粘弹行为，它已成为高分子加工成形工艺条件的制定和工艺设备选择的依据。通过研究 BMA/St 共聚物溶液的流变性能，讨论其流变性能与浓度、温度和剪切速率等条件的关系，为 BMA/St 共聚物纺丝奠定理论基础^[59, 60]。

4.2 实验部分

4.2.1 BMA/St 共聚物溶液制备

将定量 BMA/St 共聚物与 DMAc 在一定温度下，经搅拌至 BMA/St 共聚物完全溶解，制成 BMA/St 共聚物溶液，其浓度分别为质量分数 35%，40%。

4.2.2 BMA/St 共聚物溶液流变性能测定

在 40℃ 和 60℃ 下，利用 AR-1000 型流变仪测定 BMA/St 共聚物溶液的稳态流变性能(剪切速率的范围: 0.1-200.0s⁻¹)。然后用 Ta Data Analysis 和 Origin 7.0 系统进行数据处理。

4.3 结果与讨论

4.3.1 剪切速率对 BMA/St 共聚物溶液流动曲线影响

为表征非牛顿流体的流变性质，可以用幂率函数来描述其流动行为(见式 4-1)：

$$\eta_a = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4-1)$$

式中 η_a 是流体的表观粘度， σ 是剪切应力， $\dot{\gamma}$ 是剪切速率，K 是粘度系数，n 是流体的非牛顿指数，K 和 n 为常数。对于牛顿流体来讲，n=1；对于假塑性流体而言 n<1。

由图 4-1 可以看出，40℃ 时不同单体配比的 BMA/St 共聚物含量为 40% 的溶

液表现出明显的切力变稀现象,即随着剪切速率的增大,液体的表观粘度迅速下降。其原因是 BMA/St 共聚物溶液浓度一定时,溶剂中分子交联点很多,体系在低剪切速率情况下表现为粘度很高,但随剪切速率的增大,分子之间的缠结结构被破坏,且来不及恢复,导致表观粘度下降,溶液表现为切力变稀流体。

此外,还应看到时间的因素。当剪切速率增大时,缠结点间链段中的应力还来不及松弛,链段在流动中发生取向。链段取向效应导致大分子链在流层间传递动量的能力减小,因而流层间的牵曳力也随之减小,表现为表观粘度的下降,这是切力变稀的另一种原因。

由图 4-1 还可以看出随共聚物单体配比中苯乙烯含量的增加, BMA/St 共聚物溶液表观粘度降低,粘度范围减小。这是由于 St 与 BMA 共聚时链增长阶段速率常数 k_{12} 、 k_{21} 远大于 St 或 BMA 均聚时链增长阶段速率常数 k_{11} 、 k_{22} ,而且链终止阶段以 $\sim\text{St}\cdot$ 与 $\sim\text{BMA}\cdot$ 交叉偶合终止为主,增大单体中 St 比例,也就减小了 St 或 BMA 均聚几率,降低了聚合物分子链长度,从而使共聚物分子量减小,故 BMA/St 共聚物溶液粘度降低。

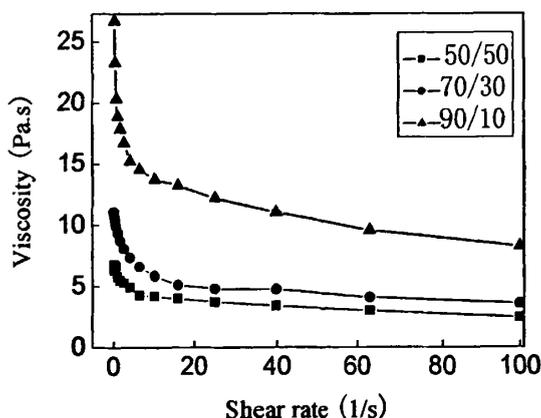


图4-1 BMA/St共聚物溶液表观粘度与剪切速率曲线

4.3.2 温度对 BMA/St 共聚物溶液流动曲线影响

温度是影响高聚物流体流动性质的重要因素之一,了解稳态流动行为随温度的变化,可以对高聚物流体纺丝成形温度的选择提供参考。

图4-2、图4-3和图4-4表明,不同共聚单体配比BMA/St共聚物溶液在相同浓度(40%)、相同的剪切速率下,随温度升高,表观粘度、剪切应力均有降低。这是因为溶液的流动主要是由于分子链重心沿着流动方向发生了位移和链间的相互滑移,实现链段运动需要一定的能量。温度升高,可为分子链段滑移提供更充足的能量,溶液流动性增加,在一定剪切速率下,温度对粘度影响很大,粘度

随温度下降很快。

由图 4-2、图 4-3 和图 4-4 的 (a) 还可看出, BMA/St 共聚物溶液表现出明显的切力变稀现象, 即随剪切速率增大, 溶液的表观粘度迅速减小。其原因是 BMA/St 共聚物溶液浓度一定时, 溶剂中分子交联点较多, 在低剪切速率下溶液表现为粘度较高, 而随剪切速率增大, 分子之间的缠结结构被破坏, 且来不及恢复, 导致表观粘度减小, 溶液表现为切力变稀流体。此外, 还应考虑时间的因素, 当剪切速率增大时, 分子缠结点之间链段中的应力来不及松弛, 链段在流动中发生取向, 取向效应导致分子链在流层间传递动量的能力减小, 因而流层间的牵电力也随之减小, 表现为表观粘度的减小, 这也是切力变稀的另一原因。

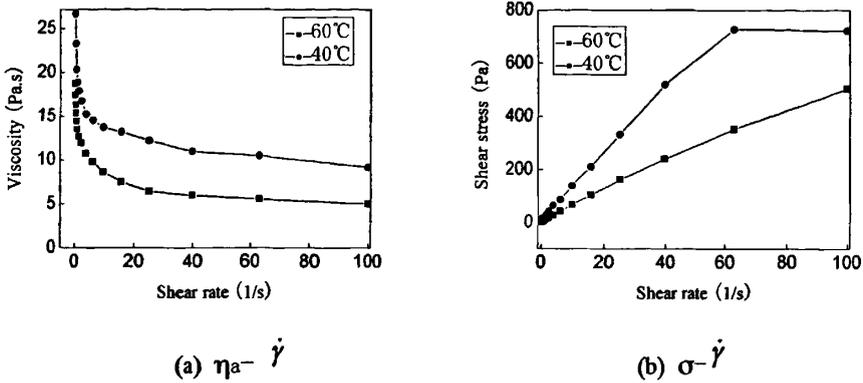


图 4-2 BMA/St_{90/10} 共聚物溶液流动曲线

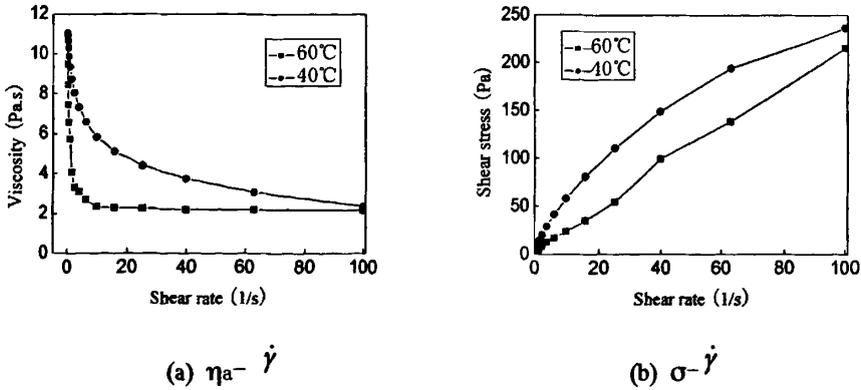
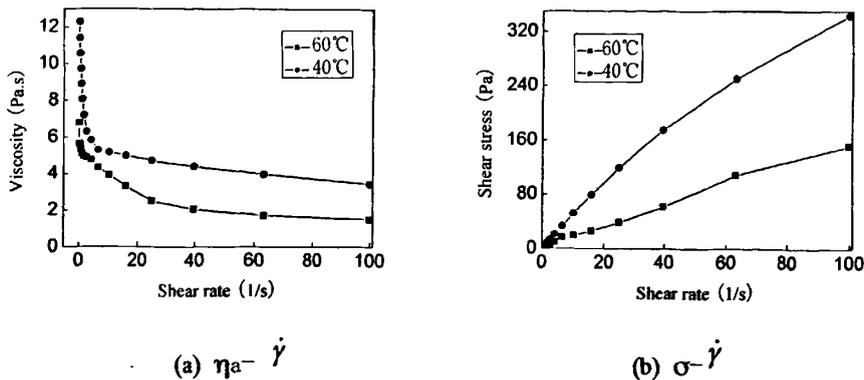


图 4-3 BMA/St_{70/30} 共聚物溶液流动曲线

图 4-4 BMA/St_{50/50} 共聚物溶液流动曲线

4.3.3 浓度对 BMA/St 共聚物溶液流动曲线影响

在共聚物溶液的纺丝成形过程中,除温度外,溶液中共聚物含量对纺丝工艺条件选择和产品性能也有很大影响。浓度高低影响纺丝溶液流动性,并最终影响到产品性能。因此,纺丝溶液中共聚物含量选择对于得到高性能的产品也是一个重要因素。

由图4-5、图4-6和图4-7可以看出,不同共聚单体配比BMA/St共聚物溶液在相同温度(40°C),相同剪切速率下,随溶液浓度升高,表观粘度增大。这是因为随溶液浓度的升高,溶液中含固量增加,溶液中分子链物理交联点数目及分子间的内摩擦力都增大,分子链缠结密度亦越大。由于链缠结作用引起流动单元变大,相对滑动比较困难,阻力增加,溶液流动性减弱,表观粘度增大。

从图中还可看出,BMA/St 共聚物溶液表观粘度随剪切速率的增大而减小。这是因为溶液中分子链段在流动时各液层之间总存在一定的速度梯度,一个BMA/St 共聚物分子若同时穿过几个流速不等的流层时,同一个分子的不同部分就要以不同速度前进,这种情况显然是不能持久的。因此,在流动时,每个BMA/St 共聚物分子都试图使自己全部进入同一流速的流层,不同流层的平行分布就导致了分子在流动方向上的取向。剪切力增大实质上更多地抵消了分子链向外力相反方向的热运动,提高了链段沿外力方向跃迁的几率,使分子链的重心有效地发生位移^[61]。当分子的分子量足够大时(大于十万),分子链之间可能会因相互纠缠绞结或因范德华相互作用而形成物理缠结点。这些物理缠结点在BMA/St 共聚物分子热运动的作用下,处于不断解体和重建的动态平衡中,使整个溶液具有瞬变的交联空间网络结构,或称为拟网状结构。当剪切速率逐渐增加时,缠结点的破坏速度大于重建速度,缠结点密度下降,粘度也开始下降,溶液开始出现假塑性。在假塑性区中粘度下降的程度可以看作是剪切作用下缠结结构被破坏程度的反映。

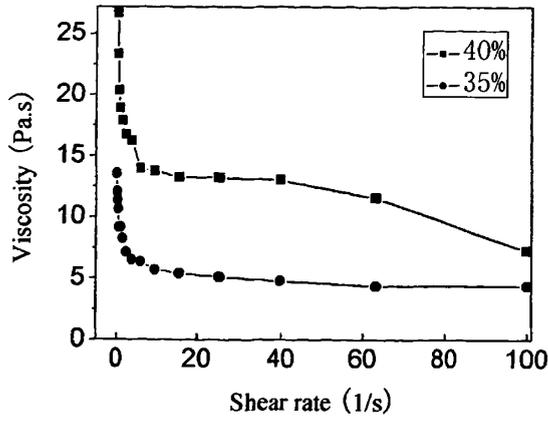


图 4-5 BMA/St_{90/10} 共聚物溶液表观粘度与剪切速率曲线

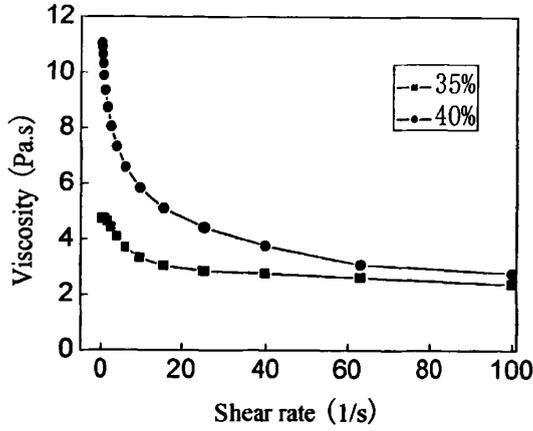


图 4-6 BMA/St_{70/30} 共聚物溶液表观粘度与剪切速率曲线

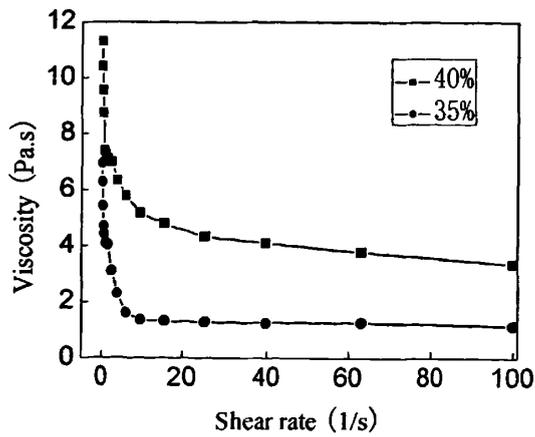


图 4-7 BMA/St_{50/50} 共聚物溶液表观粘度与剪切速率曲线

4.3.4 BMA/St 共聚物溶液非牛顿指数

非牛顿指数 n 是用来描述流体流动行为与牛顿流体流动行为之间差异的指数。

由(4-1)式两边取对数可得到:

$$\lg \sigma = \lg K + n \lg \dot{\gamma} \quad (4-2)$$

用 $\lg \sigma$ 对 $\lg \dot{\gamma}$ 做图,直线的斜率即是非牛顿指数 n 。

由表4-1、表4-2和表4-3可以看出,溶液浓度一定时,随温度升高,溶液非牛顿指数 n 增大。这是因为温度升高后,供给体系的能量增加,分子链运动加剧,削弱了分子间作用力,使缠结点数目减少,松弛时间变短,使溶液表现出更多牛顿性,表观粘度对剪切速率依赖性下降,流动性增加。而当温度一定时,随溶液浓度增加,分子链之间缠结点增多,分子运动困难,流动性减弱,故溶液非牛顿指数 n 减小^[62]。

对于假塑性流体而言, $n < 1$ 。 n 越小,说明流体偏离牛顿流体的程度越大; n 越小,随切变速率增加,溶液表观粘度下降越剧烈,切力变稀现象越显著,可纺性越好。

表4-1-a 35%, BMA/St_{90/10}共聚

物溶液非牛顿指 (n)		
温度 (°C)	40°C	60°C
n	0.86191	0.88522

表4-1-b 40%, BMA/St_{90/10}共聚

物溶液非牛顿指数 (n)		
温度 (°C)	40°C	60°C
n	0.63417	0.87546

表4-2-a 35%, BMA/St_{70/30}共聚

物溶液非牛顿指 (n)		
温度 (°C)	40°C	60°C
n	0.89544	0.90083

表4-2-b 40%, BMA/St_{70/30}共聚

物溶液非牛顿指数 (n)		
温度 (°C)	40°C	60°C
n	0.6807	0.89423

表4-3-a 35%, BMA/St_{50/50}共聚

物溶液非牛顿指数 (n)		
温度 (°C)	40°C	60°C
n	0.85896	0.90287

表4-3-b 40%, BMA/St_{50/50}共聚

物溶液非牛顿指数 (n)		
温度 (°C)	40°C	60°C
n	0.74127	0.89653

4.3.5 BMA/St 共聚物溶液结构粘度指数

结构粘度指数 $\Delta\eta$,在一定程度上表征了体系结构化程度的大小,溶液的结

构化程度与溶解工艺密切相关，即溶液制备条件影响结构粘度的变化情况。

$$\Delta\eta = -(d \lg \eta_a / d \dot{\gamma}^{1/2}) \cdot 10^2 \quad (4-3)$$

由 $\lg \eta_a$ 对 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 作图，由直线的斜率可计算出结构粘度指数 $\Delta\eta$ 。

由图4-8、图4-9和图4-10可以看出，对于浓度一定的溶液来说，温度升高会导致结构粘度指数 $\Delta\eta$ 下降。这是因为，当溶液的温度升高时，溶液中分子之间的作用力减弱，缠结逐渐被打开，缠结点密度随之减小，溶液流动性变好，使溶液的结构粘度指数变小。当温度一定时，随溶液浓度增加，结构粘度指数 $\Delta\eta$ 升高。这是因为随溶液浓度增加，溶液中分子链缠结越严重，分子链进行流动移位越困难，溶液表现出较强的粘弹性，故结构粘度指数 $\Delta\eta$ 升高。

对于切力变稀流体，在非牛顿区内 $\Delta\eta > 0$ ， $\Delta\eta$ 越大，表明溶液的结构化程度越高，溶液可纺性越差。而 $\Delta\eta$ 太小，溶液结构化程度太低，不利于纺丝成形。

溶液可以看作是一个瞬变交联的立体网状结构，或称为拟网状结构。当受到外力作用时，存在两种运动，一是小范围内分子链段的旋转运动，二是分子链段间的伸展运动。当溶液在一定的剪切应力作用下作稳定流动时，如在通常纺丝成形加工的范围内，溶液的结构发生较大的变化，瞬变交联网结构的动态平衡相应移动，表观粘度随温度的增大而逐渐变小。剪切应力一定时，切力变稀倾向的大小主要是和溶液中分子之间作用力的大小有关。溶液中分子之间的作用力越弱，则切力变稀倾向越大，结构粘度指数 $\Delta\eta$ 越小，溶液可纺性越好。因此在温度升高、浓度减小和共聚物特性粘度降低的情况下，溶液中分子之间的作用力变弱或者缠结点密度减少，从而使得溶液结构粘度指 $\Delta\eta$ 变小^[62]。

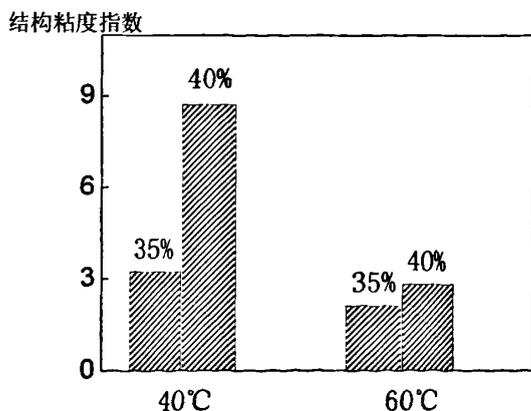
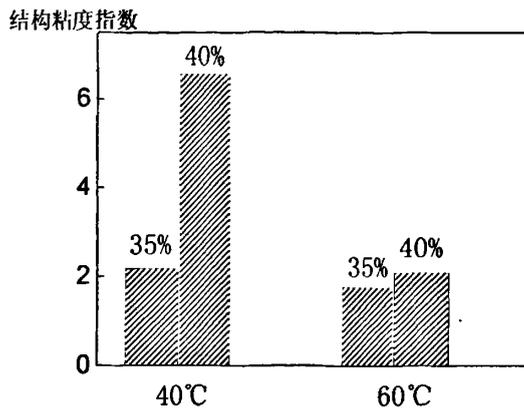
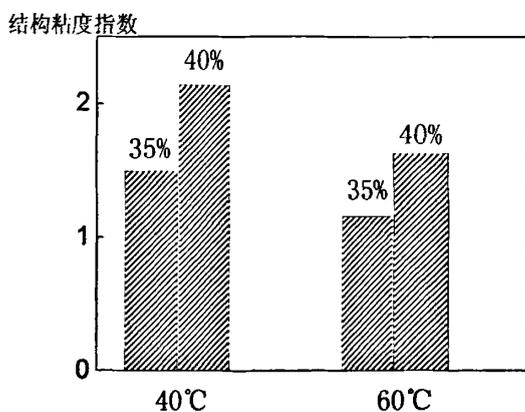


图4-8 BMA/St_{90/10}共聚物溶液结构粘度指数 $\Delta\eta$

图4-9 BMA/St_{70/30}共聚物溶液结构粘度指数 $\Delta\eta$ 图4-10 BMA/St_{50/50}共聚物溶液结构粘度指数 $\Delta\eta$

4.3.6 BMA/St 共聚物溶液粘流活化能

粘流活化能 E_η 是描述材料粘-温依赖性的物理量。 E_η 定义为流动过程中，流动单元（对高分子材料而言即链段）用于克服位垒，由原位置跃迁到附近“空穴”所需的最小能量（单位： $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）。 E_η 既反映着材料链段流动的难易程度，更重要的是反映了材料粘度变化与温度敏感性。 E_η 越大则温度对粘度的影响越大。

一般来说，在温度间隔不大的范围内，溶液的粘度随温度升高按指数关系下降，即符合Arrhenius方程：

$$\eta_0 = A \exp E_\eta / RT \quad (4-4)$$

式中A为常数； E_η 为粘流活化能；T为绝对温度。

对式(4-6)两边取对数得:

$$\lg \eta_0 = \lg A + \frac{E_\eta}{2.303RT} \quad (4-5)$$

在一定温度范围内,以 $\lg \eta_0$ 对 $1/T$ 作图可以得到一条直线,由直线斜率可以求出不同共聚单体配比BMA/St共聚物溶液的粘流活化能 E_η 。但由于 η_0 不容易求出,因此一般不用此办法来求粘流活化能 E_η 。

E_η 的大小显著地受剪切速率的影响,为研究剪切速率对 E_η 的影响,可以将(4-5)式中的 η_0 用 η_a 代替,可以求出某一剪切速率下的粘流活化能,记为恒剪切速率活化能 $E_\eta^{(\dot{\gamma})}$ 。

由表4-4可见,随剪切速率增大,溶液粘流活化能减小。说明在低剪切速率下,溶液粘度对温度比较敏感,在工艺上可以通过控制溶液温度来调节其粘度。

表4-4 浓度为40%BMA/St_{70/30}共聚物溶液 $E_\eta^{(\dot{\gamma})}$ 随 $\dot{\gamma}$ 的变化

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	1.586	6.310	25.13	63.13	158.6
E_η (kJ/mol)	40.6	33.4	27.4	20.9	12.7

4.3.7 BMA/St 共聚物溶液动态流变行为

高聚物流体在交变应力作用下,可表现出明显的粘弹性。从动态实验不仅能表征粘弹性流体的频率依赖性粘度(动态力学粘度),而且能表征其弹性。测定值是复数模量 G^* 或复数粘度 η^* 。前者的实部称为储能模量或动态模量 G' ,是弹性的表征,相当于稳态测定中的法向应力差;虚部是损耗模量 G'' 。后者的实部动态粘度 G' 是非牛顿粘度的表征;虚部虚数粘度 G'' 是弹性的表征。这些参数之间的关系可用式子描述为:

$$\lg \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (4-6)$$

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (4-7)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G'}{\omega} - i \frac{G''}{\omega} \quad (4-8)$$

式中 ω 为角频率。

4.3.7.1 储能模量和损耗模量随角频率的变化

由图4-11可以看出, 随BMA/St_{70/30}共聚物溶液浓度增加, 其储能模量G' 和损耗模量G'' 均增大。说明浓度增加, 溶液的弹性和粘性均随浓度的增加而增大。这是因为随着溶液含固量增加, 溶液中分子链缠结会越严重, 从而阻碍小振幅剪切, 表现出较强的粘弹性。损耗模量G'' 大于储能模量G', 说明溶液的粘性效应大于弹性效应。

图4-12反映出, 同一浓度BMA/St_{70/30}共聚物溶液储能模量G' 和损耗模量G'' 随温度升高均下降, 这是因为温度升高, 链段活动能力增强, 缠结点的密度减小, 溶液的弹性减小; 同时温度的升高助于分子链段的活动, 使分子间相互作用减弱, 粘度下降, 这和静态分析的结论是一致的。由于储能模量是代表共聚物的弹性部分, 可以说升高温度, 可以降低共聚物的弹性。这是因为温度升高时, 一方面可以提高各运动单元的热运动能; 另一方面由于热膨胀, 分子间距离增加, 即共聚物的空隙体积(称为自由体积)增加, 这就提供了运动单元的空间, 因而有利于分子运动, 弛豫时间下降。而弛豫时间正是共聚物克服分间次价键作用力这种内摩擦所需的时间^[63]。

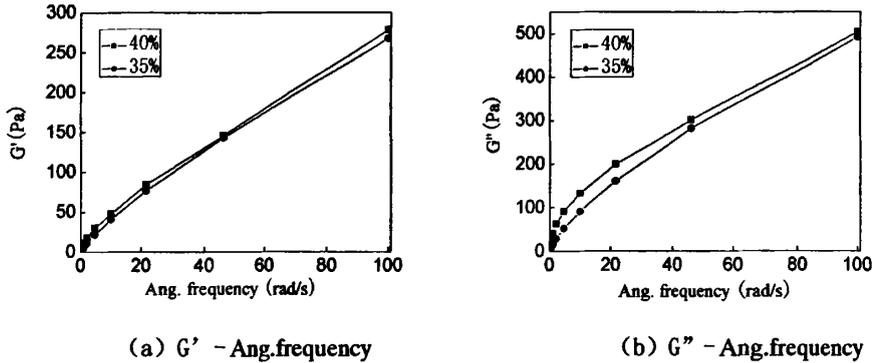


图 4-11 40℃下 BMA/St_{70/30} 共聚物溶液溶液动态流变曲线

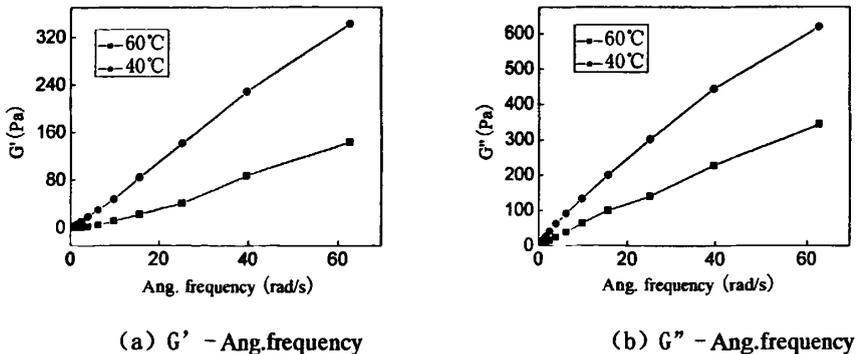
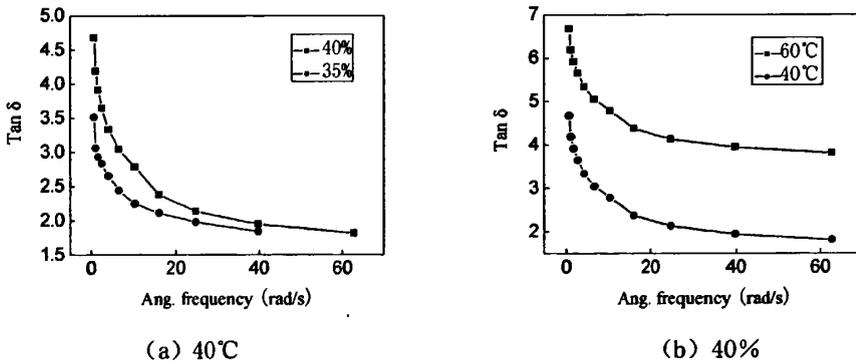


图 4-12 浓度 40%BMA/St_{70/30} 共聚物溶液动态流变曲线

4.3.7.2 损耗因子随角频率的变化

损耗因子 ($\tan \delta$), 是BMA/St共聚物溶液损耗模量与储能模量的比值, 通过研究 $\tan \delta$ 随频率变化规律, 可以看出BMA/St共聚物溶液的内耗情况。由图4-13 (a) 可以看出, 随角频率增大, $\tan \delta$ 值即损耗因子逐渐减小, 且随溶液浓度增加, $\tan \delta$ 值增加, 表明浓度提高, 损耗模量 G'' 减小幅度小于储能模量 G' 减小幅度, 即随溶液浓度升高, 溶液体系粘性成为主导地位。由图4-13 (b) 可见, 随角频率增大, $\tan \delta$ 值逐渐减小, 且随着温度上升, $\tan \delta$ 值增加, 表明温度提高, 损耗模量 G'' 减小幅度小于储能模量 G' 减小幅度, 即随温度升高, 溶液体系粘性成为主导地位。溶液在低频下 $\tan \delta$ 值很大, 随频率增加, 分子链发生构象重排, $\tan \delta$ 值变小且趋向于稳定值。温度对 $\tan \delta$ 值影响很明显; 虽然温度升高 G' 和 G'' 都有所下降, 但 $\tan \delta$ 是二者的比值。从图4-13 (b) 中可以看出, 温度的升高导致 $\tan \delta$ 值增大。

图 4-13 BMA/St_{70/30} 共聚物溶液 $\tan \delta$ 值与角频率关系曲线

4.4 本章小结

本章对 BMA/St 共聚物溶液的流变行为进行了研究与讨论, 结果表明:

(1) BMA/St 共聚物溶液表观粘度随溶液温度升高而降低, 随溶液浓度升高而升高。溶液呈现出切力变稀的非牛顿流体性质。

(2) 溶液温度的升高、浓度的降低均使得BMA/St共聚物溶液呈现切力变稀行为的临界剪切速率变大, 同时使溶液非牛顿指数增大, 也就是溶液的假塑性下降。

(3) 溶液的结构粘度指数随温度升高而减小, 随溶液浓度升高而增大。

第五章 甲基丙烯酸丁酯 / 苯乙烯共聚物纤维

5.1 实验部分

5.1.1 原料及试剂

表 5-1 原料及试剂

原料及试剂	生产厂家
甲基丙烯酸丁酯(BMA)	分析纯, 天津市福晨化学试剂厂
苯乙烯(St)	分析纯, 天津市光复精细化工研究所经减压蒸馏精制, 低温保存
N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)	分析纯, 天津市光复精细化工研究所
二乙烯基苯(DVB)	分析纯, 天津市光复精细化工研究所

5.1.2 实验设备

表 5-2 实验设备

实验设备	生产产家
D-8401 型多功能搅拌器	天津市华兴科学仪器厂
ZDHW 型调温电热套	河北中兴仪器有限公司
TG32B 型电光分析天平	上海天平仪器厂
ZK-82B 型真空干燥机	上海实验仪器总厂
800 型离心沉淀机	上海手术器械厂
DSC-7 型差示扫描量热仪(DSC)	美国 PERKIN-ELMER 公司
STA409 型热天平(TG)	德国 NETZSCH 公司
QUANTA200 型环境扫描电子显微镜(SEM)	捷克 FEI 公司

5.1.3 BMA / St 共聚物纤维制备

5.1.3.1 纺丝溶液的配制

称取定量干燥的 BMA/St 共聚物置于三口瓶中, 以 DMAc 为溶剂在 70℃溶解和脱泡, 调制成一定浓度纺丝溶液。

5.1.3.2 纺丝试验

本研究采用湿法纺丝工艺纺制 BMA/St 共聚物纤维，图 5-1 为纺丝设备图。纺丝溶液于反应釜中保温静置脱泡 24h 后，氮气加压 (0.4Mpa) 使纺丝溶液经计量泵计量后由喷丝板 (喷丝孔直径 $d=0.5\text{mm}$) 均匀挤出，挤出温度为 40°C 。初生纤维进入凝固浴固化成形，凝固剂为水/DMAc 混合液。再导入牵伸辊拉伸后卷绕。将所得初生纤维在 60°C 水浴中拉伸 4 倍后，置于水中 24h，除去残余溶剂，室温干燥后制得 BMA/St 共聚物纤维。

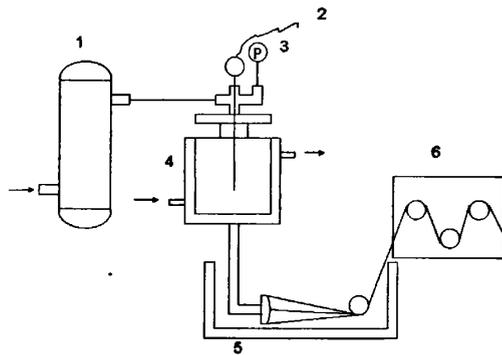


图 5-1 湿法纺丝示意图

- 1 空压机 2 温度计 3 压力表
4 反应釜 5 凝固浴槽 6 卷绕辊

5.1.3.3 DSC 测试

用 DSC-7 型差示扫描量热仪测定不同共聚单体配比 BMA/St 共聚物纤维的玻璃化转变温度 (T_g)，样品质量 5mg，测试范围 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，氮气保护。

5.1.3.4 TG 测试

用 STA409 型热天平测定 BMA/St 共聚物纤维热失重曲线，测试范围 $30\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，氮气保护。

5.1.3.5 DMA 测试

采用德国 NETZSCHDMA 242 型动态热机械分析仪测试 BMA/St 共聚物纤维动态力学行为；采用纤维常用拉伸模式，频率为 5Hz，温度范围为 $-150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

5.1.3.6 力学性能测试

用莱州电子仪器有限公司 PCL/LY-06 型电子单纤维强力仪测定 BMA/St 共聚物纤维的力学性能。

5.1.3.7 吸附性能测试

称取定量 BMA/St 共聚物纤维，浸于被测液态有机物（油品）中，每隔 1h 取出，滴滴 10 min 后称重。如此连续测定 10h^[33]。纤维经 24h 浸泡充分溶胀后，根据吸油前后纤维质量变化计算饱和吸附率。被测油品为分别为液态石油醚、煤油和庚烷。

5.1.3.8 表面形貌

用捷克 FEI 公司 QUANTA200 型环境扫描电子显微镜（SEM）观察 BMA/St 共聚物纤维的表面形貌。

5.2 结果与讨论

5.2.1 BMA / St 共聚物纤维纺丝成形

5.2.1.1 纺丝温度

研究发现，若纺丝温度太低，纺丝溶液粘度较大，溶液流动性差，甚至呈冻胶状，难以形成均匀的纺丝细流，不利于纺丝成形；若纺丝温度太高，则随温度升高纺丝溶液粘度下降，经喷丝头挤出后易形成液滴型或漫流型流体，无法形成连续丝条，难以进行正常纺丝。因此，本研究中纺丝温度控制在 40℃，此时纺丝溶液粘度适当，可纺性较好，纺丝成形能顺利进行。

5.2.1.2 纺丝溶液浓度

为考察纺丝溶液中总固含量对纺丝成形的影响，分别配制质量浓度为 25%，35%，40%以及 50%的纺丝溶液进行纺丝成形试验，得到纤维样品 1、样品 2，样品 3 和样品 4。

当纺丝溶液中含量较低时，则纺丝细流的凝固过程缓慢，凝固后初生纤维的力学性能差，容易出现断丝等，所得纤维实用价值较小当纺丝溶液浓度为 35%和 40%时，纺丝过程可顺利进行，所得纤维具有较好的力学性能，能满足后处理及加工要求。因此，本研究中纺丝溶液中的浓度选取为 40%。

5.2.1.3 凝固浴组成

在溶液纺丝过程中,凝固剧烈易造成初生纤维内部产生大空洞或毛细孔。对于本研究的纤维而言,虽然纤维中存在一定微孔结构有利于油品分子浸入纤维内部,提高纤维对油品的吸收性能,但微孔尺寸过大或数量过多势必会影响纤维的力学性能。因此,在纺丝过程中应适当提高凝固浴中溶剂含量,减缓凝固速率,使初生纤维具有比较均匀和致密的结构,避免产生大量空洞。当凝固浴液中不含溶剂时,水的凝固作用强度大,加剧了双扩散过程,使初生纤维中产生较多尺寸较大的空洞,甚至形成缺陷。当凝固浴中加入一定量溶剂后,纤维中可观察到的空洞数量减少,尺寸减小,表明凝固缓慢有利于改善纤维结构的均匀性,但加入量过高时,由于纺丝细流凝固过于缓慢,纤维成形速率减小,在一定的停留时间内,纤维不能充分凝固,导致卷绕时纤维之间发生粘连或并丝等,使纺丝过程无法正常进行。因此,我们将凝固浴组成控制在 $H_2O/DMAc$ 为 90/10,此条件下所得纤维具有较好的力学性能,且纤维中存在一定的微孔结构,有利于吸收油品。

5.2.1.4 卷绕速度

虽然提高喷丝头拉伸比可强化纤维的卷绕拉伸取向效果,但由于线性BMA/St共聚物是一种柔性较强的大分子,大分子之间及自身容易缠绕,在本研究条件下难于仅通过提高喷丝头拉伸比达到强化其力学性能的目的,而卷绕速度过快,纺丝过程不稳定,容易出现断丝等现象,所以本研究中控制卷绕速度在28-37m/min,使纺丝过程能够顺利进行。

5.2.2 DSC 测试

热分析是研究聚合物分子运动及其有效的手段,可用于观察高分子固体的多重转变。这种转变指本体高聚物在某一温度从一种状态到另一种状态的转变,是某一结构单元如高分子链的基团、链节、链段、整链、链团等在该温度时的分子运动的直接表现,伴有能量吸收或比热容的改变,因此,也就或多或少地伴有热效应的产生。可用相应的转变温度表征该高聚物,如结晶熔融温度 T_c 、玻璃化转变温度 T_g 以及化学分解温度 T_d 等。

由图5-2可知,BMA/St_{70/30}共聚物纤维 T_g 最高为61℃;BMA/St_{90/10}共聚物纤维 T_g 最低为42℃;而BMA/St_{50/50}共聚物纤维 T_g 居中为50℃。这是由于主链中苯基含量增加,分子链刚性增加,位阻效应增加,分子链内旋转受阻程度增加,故 T_g 升高。而甲基丙烯酸丁酯中丁酯基为柔性基团,由于柔性侧基使分子间距离增大,相互作用减弱,增加了自由体积,使 T_g 下降。综合影响下,BMA/St_{70/30}共聚物纤维的 T_g 比BMA/St_{90/10}要高。然而共聚物 T_g 随分子质量降低而降低。因为BMA/St_{50/50}共聚物纤维的分子质量远远小于BMA/St_{70/30}的分子质量。且由于BMA/St_{50/50}共聚物聚合

度较低，其中存在大量低聚物，这些低聚物起了内增塑的作用，也使得 T_g 降低。所以BMA/St_{50/50}共聚物纤维的 T_g 反而比BMA/St_{70/30}要小，而比BMA/St_{90/10}要大^[64]。

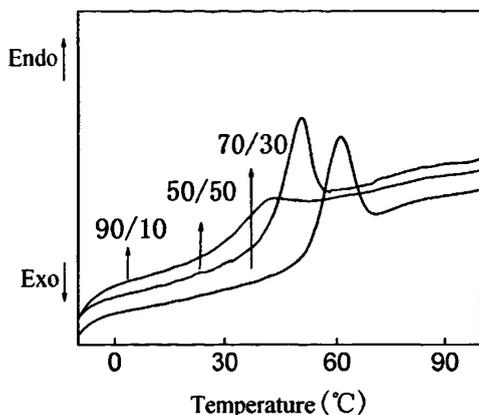


图 5-2 BMA/St 共聚物纤维 DSC 曲线

5.2.3 TG 测试

从图5-3的TG曲线可以看出，BMA/St_{90/10}共聚物纤维在120℃前基本无失重，在(180~440)℃失重为98.19%。而BMA/St_{70/30}共聚物纤维在250℃左右基本无失重；在(290~450)℃，失重为98.23%；BMA/St_{50/50}共聚物纤维在250℃前基本无失重；在(296~450)℃失重为98.87%。比较三条热失重曲线可知，BMA/St_{90/10}共聚物纤维分解温度最低，热稳定性最差；而相对于BMA/St_{70/30}共聚物纤维热失重曲线，BMA/St_{50/50}共聚物纤维热失重曲线斜率更大，其分解速率更快，稳定性也相对较差^[65]。

共聚物热稳定性主要决定于键能。而键能与共轭效应和位阻效应有关。甲基丙烯酸丁酯中含有较多叔碳，而叔碳较易形成自由基。所以当BMA/St共聚物纤维中甲基丙烯酸丁酯含量较高时，共聚物中分子键易断裂，故其热稳定性降低。而芳环的特殊结构，使其同时具有共轭效应和位阻效应，在芳环含量不多时，共轭效应占主导，而芳环含量较多时，位阻效应占主导。共轭效应使分子键难断裂，位阻效应使分子键易断裂。故BMA/St_{90/10}共聚物纤维分解温度最低，BMA/St_{70/30}共聚物纤维分解温度比BMA/St_{50/50}共聚物纤维高。

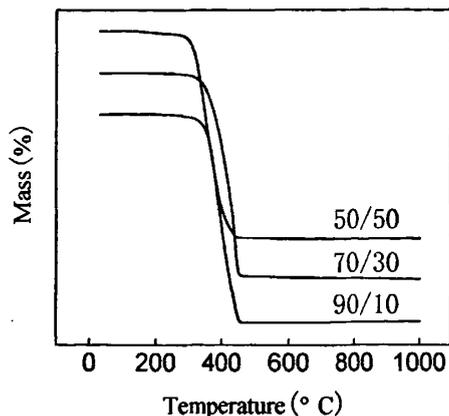


图 5-3 BMA/St 共聚物纤维 TG 曲线

5.2.4 DMA 测试

图5-4为BMA/St共聚物纤维动态粘弹内耗比较曲线。损耗峰位置与无定形区分子链取向度及充填密度有关。取向度高，分子链排列规整、堆积密度大，分子间相互作用力大，链段不仅柔性降低，而且自由运动困难，移动所需要的能量就比较大^[66]。由图5-4的 $\text{Tan } \delta - T$ 关系曲线可知，三种BMA/St共聚物纤维内耗峰峰值温度，即玻璃化转变温度 (T_g) 存在如下顺序： $(T_g)_{90/10} < (T_g)_{50/50} < (T_g)_{70/30}$ 。这表明BMA/St_{70/30}共聚物纤维无定形区分子链取向度和填充密度最大，分子链的活动能力最小；而BMA/St_{90/10}共聚物纤维的无定形区分子链取向度和填充密度最小，分子链的活动能力最好。BMA/St_{50/50}共聚物纤维无定形区链段活性和堆积密度居中^[67]。

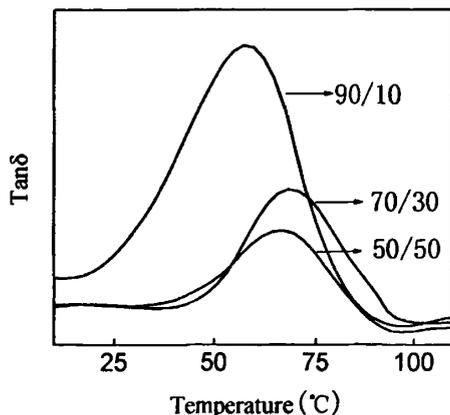


图 5-4 BMA/St 共聚物纤维 DMA 曲线

实验中,以 BMA/St_{70/30} 共聚物纤维为例,研究了纤维的理论 T_g 值与实测值的区别。图 5-5 为 BMA/St_{70/30} 共聚物纤维损耗角正切随温度变化的谱图。由图 5-5 可知, BMA/St_{70/30} 共聚物纤维玻璃化转变温度 (T_g) 为 68℃, 且玻璃化转变温区较窄, 共聚物均一性良好。这表明两种共聚物单体在链中的分布平均。

由于 BMA/St_{70/30} 共聚物为无规共聚物, 两种聚合物组分的序列长度都很短, 不能分别形成各自的链段, BMA/St_{70/30} 共聚物纤维只能出现一个介于两种组分各自均聚物玻璃化转变温度之间的 T_g。对于无规共聚物纤维 T_g, 可以通过 Fox 方程^[68]进行计算:

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

式中 T_g, T_{g1}, T_{g2} 分别为共聚物及两组份均聚物 T_g 值; W₁, W₂ 分别为共聚物中两组份质量分数。

通过计算得到 BMA/St_{70/30} 共聚物纤维理论 T_g 为 59℃, 比实测 T_g 值低 9℃。这是由于用 Fox 方程计算 T_g 时并未考虑其他因素对 T_g 值的影响, 而实验制得的 BMA/St_{70/30} 共聚物纤维存在交联结构, 这种交联结构阻碍了链段的运动, 使共聚物纤维的实测 T_g 值比理论值高。在本实验中, 共聚物的合成过程未加入交联剂, 因此共聚物纤维交联结构是由于其内部分子链段之间内相互缠结形成的^[69]。BMA 具有烷基侧链, 由于交联节点拓扑限制^[70], 此侧链易发生链缠结, 共聚物纤维 T_g 上升。

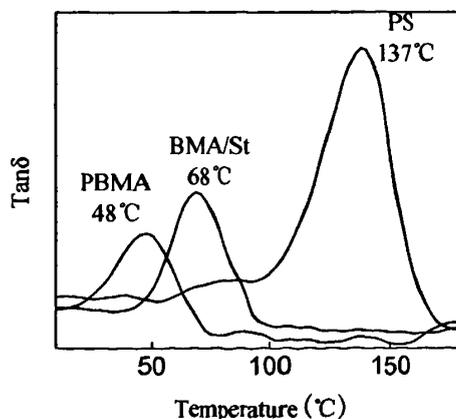


图 5-5 BMA/St 共聚物 DMA 曲线

5.2.5 力学性能

为满足后加工需要, 纤维必须具备一定的物理机械性能。纤维主要力学性能指标如表 5-6 所示。从图 5-6 及表 5-3 可以看出, 共聚物纤维中断裂强度最大的

为 BMA/St_{70/30} 共聚物纤维, 断裂伸长率最大的为 BMA/St_{90/10} 共聚物纤维。这是由于酯基为柔性基团, 苯环为刚性基团, 随共聚单体中苯乙烯含量逐渐增加, 共聚物中分子链柔性减小, 断裂伸长率逐渐减小。而纤维的断裂强度随共聚单体中苯乙烯含量增加, 呈现先增大后减小的趋势。这是苯乙烯含量的增加使纤维刚性增强, 故断裂强度增大; 而 BMA/St_{50/50} 共聚物聚合度较低, 其中的低聚物较多, 起到了内增塑作用, 使分子链柔性增加, 故纤维的断裂强度有所减小。

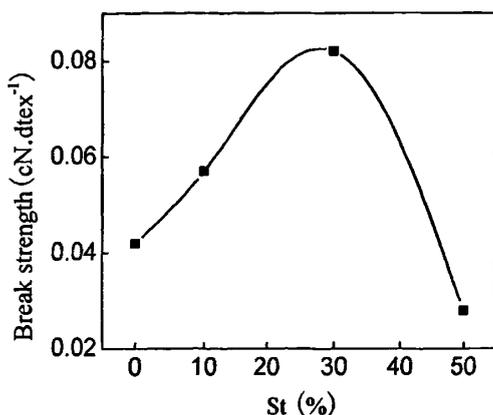


图 5-6 共聚单体中 St 含量与共聚物纤维强度的关系

表 5-3 BMA/St 共聚物纤维主要力学性能

纤维种类	断裂强度 cN/dtex	断裂伸长率 %	断裂比功 mJ/tex	屈服伸长率 %	初始模量 N/dtex
BMA/St _{90/10} 共聚物纤维	0.057	274.89	4.928	49.822	1.202
BMA/St _{70/30} 共聚物纤维	0.082	112.73	1.114	4.959	0.45
BMA/St _{50/50} 共聚物纤维	0.028	27.52	0.814	3.73	1.697

5.2.6 吸附性能

图5-7为由共聚单体中不同St含量得到的纤维对煤油的吸附速率曲线。由图可知, 所以当共聚单体中St含量较高时, 纤维内部相互缠结形成联结点与链段之间的接触紧密, 相互作用力也较高, 使得油品分子在纤维中扩散的粘度系数较大, 同时纤维的弹性模量也较大, 从而减小平衡吸附量。当共聚单体中St含量较少时, 纤维内部相互缠结形成的网络结构不完善, 由于刚开始是分子扩散控制, 可活动链段数较多, 联结点之间的分子链长度也较大, 链段之间的相互作用力减小, 于是油品分子的扩散的粘度系数减小, 吸附速度会上升; 但联结点与链段之间的联结点减少, 则弹性模量下降, 因而扩散系数减小, 于是到达平衡的时间延长。BMA/St共聚物纤维对弱极性液态有机物具有一定的吸附能力是因为BMA/St共聚物分子间的烷基侧链相互缠结, 形成了一定的物理交联, 同时BMA/St共聚物分子

间存在一定的空隙。纤维对油品的吸附主要是油品分子渗入BMA/St共聚物纤维，利用共聚物纤维内部的亲油基和油品分子的相互作用力作为推动力，使纤维溶胀^[71]。

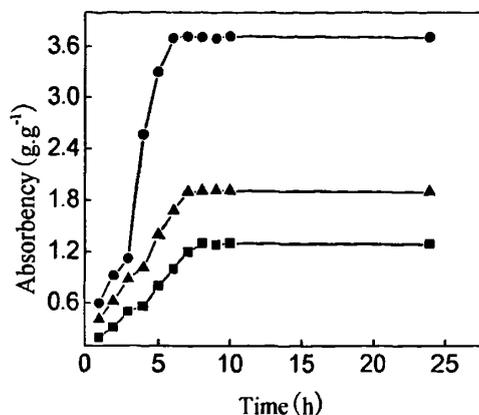
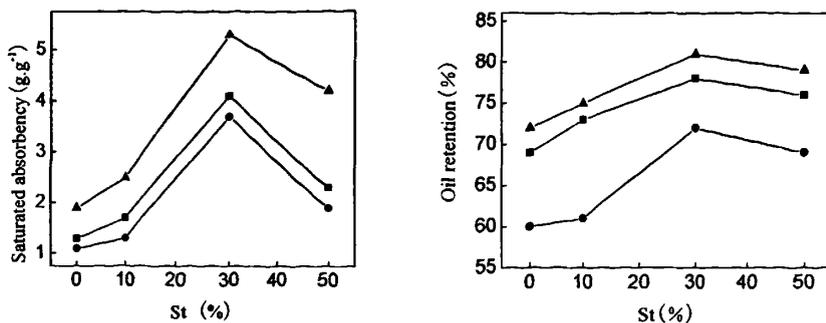


图5-7 BMA/St共聚物纤维对煤油的吸附速率曲线

—■—10%St; —●—30%St; —▲—50%St

由图5-8可知，当共聚单体中St含量为30%时，BMA/St共聚物纤维对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达3.7g/g纤维、5.3g/g纤维和4.1g/g纤维。当共聚单体中St含量较少时，BMA/St共聚物纤维内部相互缠结形成的网络结构不完善，使共聚物中可溶部分较多，饱和吸附率和保油率都较低；随着共聚单体中St含量逐渐增大，BMA/St共聚物内部网络结构逐步趋于完善，可溶部分含量下降，共聚物对浸入其内部的油品分子握持能力增强，饱和吸附率和保油率增大，同时增加了纤维吸油后的刚性；当共聚单体中St含量进一步增大时，BMA/St纤维内部缠结程度继续增大，抑制油品分子渗入到纤维而使饱和吸附率下降，同时纤维内部分子与分子间结合紧密，油品分子扩散变得困难，保油率较高。



(a) 饱和吸附率

(b) 保油率

图5-8 共聚单体中St含量与共聚物吸附性能的关系

—■—庚烷； —●—煤油； —▲—石油醚

5.2.7 形貌结构

图 5-9 是 BMA/St_{70/30} 纤维 SEM 图。由图(b)可以看出, 纤维表面比较光滑, 具有比较均匀和致密的结构; 图(c)是纤维的横断面 SEM 图, 可以看出纤维中存在一定微孔结构。

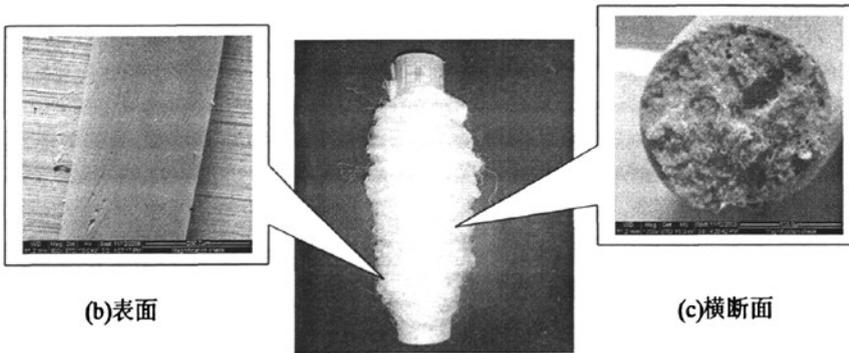
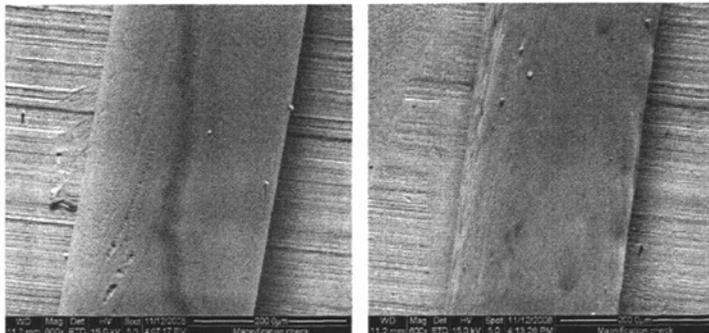


图 5-9 (a) 纤维外观形貌

实验中我们使用扫描电子显微镜对所得纤维的表面形貌进行了观察, 结果如图 5-10 所示。a, b 两图分别为 BMA/St_{70/30} 纤维吸收庚烷前后的结果。可见, 吸附庚烷前纤维分子链处于卷曲状态, 在吸附庚烷后纤维中分子链段充分伸展, 网络溶胀, 宏观上表现为纤维体积增大, 径向长度增大, 纤维变粗。在纤维周围的油品分子首先接触纤维表面并部分浸入纤维内部, 使分子网络开始溶胀, 但此时油品分子尚未完全浸入网络内部, 当纤维达到饱和吸油状态时, 分子网络内部完全被油品分子充满, 网络充分溶胀^[72]。



(a) 吸油前 (b) 吸油后

图 5-10 BMA/St_{70/30} 纤维的形貌

5.3 本章小结

采用悬浮聚合法成功制备了 BMA/St 共聚物, 湿法纺丝制得 BMA/St 共聚物纤维。

(1) 利用 DMA, TG 对 BMA/St 共聚物纤维的性能进行测试, 研究表明, 当共聚单体配比 $m(\text{BMA})/m(\text{St})$ 为 70/30 时, 纤维玻璃化转变温度最高, 热稳定性最佳;

(2) 利用 DMA 对 BMA/St 共聚物纤维的玻璃化转变温度 (T_g) 进行测定, 并将实测值与理论值相比较, 表明共聚物中分子链段之间内相互缠结使 T_g 提高。

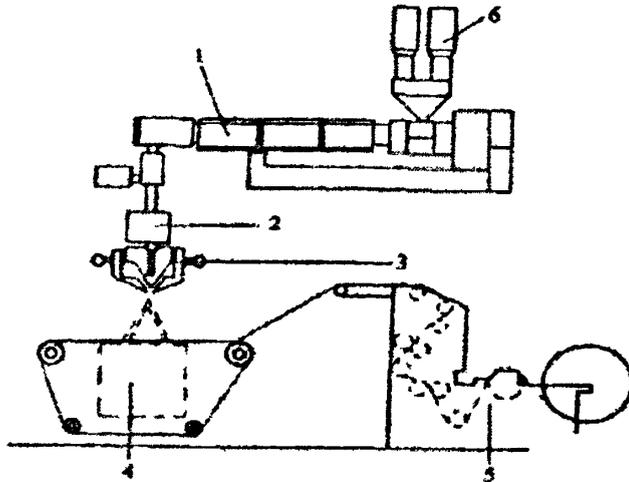
(3) BMA/St 共聚物纤维力学性能也得到了改善, 共聚单体中 St 含量为 30% 时, BMA/St 共聚物纤维断裂强度最高;

(4) BMA/St 共聚物纤维对弱极性有机溶剂 (如煤油、庚烷、石油醚等) 有一定的吸附能力, 且当共聚单体中 St 含量为 30% 时, 纤维对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达 3.7g/g 纤维、5.3g/g 纤维和 4.1g/g 纤维。

第六章 甲基丙烯酸丁酯 / 苯乙烯共聚物纤维非织造布

6.1 吸油非织造布

近年来,非织造布行业得到迅速发展,各种新型非织造布品种不断出现,如可用于吸收油品的非织造布等。目前用聚丙烯(PP)熔喷非织造布处理海水中油品泄露等已有报道^[73, 74]。它具有良好的疏水亲油性,原材料密度小($0.91\text{g}/\text{cm}^3$),比水轻,几乎不吸水,也不溶于油类和强酸强碱,吸油量较大,吸油速度较快,且吸油后能浮于水面而不下沉,水油置换性能好,能反复使用和长期存放,但其吸油后受载荷作用时保油能力差,影响了其广泛应用^[73]。图 6-1 为熔喷非织造布生产工艺流程示意图。



1. 螺杆挤出机 2. 计量泵 3. 熔喷模头 4. 接收网 5. 卷绕装置 6. 喂料装置

图 6-1 熔喷非织造布工艺流程示意图

PP 切片经螺杆挤出机熔融后由熔喷模头的喷丝孔挤出,在高速热气流的喷吹下受到牵伸,形成极细的短纤维,被吸附凝聚在接收网上。在熔喷非织造布制备过程中,纤维直径和纤维材料蓬松度是影响制品吸油量和吸油速率的主要因素。纤维直径越小,比表面积越大,吸附能力越强,毛细管力效应越显著,饱和吸油率和吸油速率均较快;而吸油纤维材料越蓬松则越有利于油品的浸入分散和驻持,因此可改进非织造布的吸油性能。在实际生产中,减小纤维纤度和提高纤维材料蓬松度主要有以下几种方法:(1)提高熔体温度或适当降低熔体挤出量,即强化熔体的流动性能;(2)加大热气流的喷吹速度,对熔体进行充分拉伸;(3)加长喷丝孔到接收网之间的距离接收距离,使纤维分布无序或杂乱化;

随着热气流喷吹速度提高及纤维纤度减小,则易出现部分纤维随空气飞散或

漂浮,影响非织造布外观且易掉毛,为此可采用减小非织造布定量(指单位面积内非织造布的质量)的方法加以改善。

1998年,金凤非织造布制品有限公司^[73]开发出吸油性PP熔喷非织造布品种,其生产工艺为:熔喷模头区熔体温度 270℃,热气流喷吹速度 1500m³/h,气流温度 290℃,接收距离 430mm,计量泵转速挤出量约为 10.6rpm,产品定量 150g/m²。以此工艺制成的制品,其主体纤维直径约 3μm,纤维材料结构蓬松,外观好。根据不同的需要,该公司开发出可分别用于围油栏、吸油枕和吸油垫等的PP熔喷非织造布品种。在吸油材料的基础上,金凤非织造布制品有限公司还开发了工业用揩布,先在熔喷生产线上制成纤维细且蓬松柔软的基布,再在热轧机上热轧,处理后的揩布有很好的吸油性能,不掉毛,而且强度较高,是揩拭机器的理想揩布。

美国Kimberly-clark公司于2003年开发出一种由两种材料组合而成的新型吸油材料,这种新材料以纤维素纤维为填料,外层包裹可透液的熔喷非织造布制成。外层非织造布可吸收油品并将油品转移至纤维素纤维填料层中,而水被挡在外层,由于纤维素纤维是可更换的材料,而则为不易更换的材料,所以这种结构可大大节省熔喷非织造布的消耗。这种新型吸油材料由两片外层材料之间夹裹吸收填料而组成,面向水面的一面经凸凹轧纹处理后形成方形截面或其它形截面的凸凹结构,这种结构可提高材料与油面的接触面积,有助于提高非织造布层的吸油速率。两外层的搭边向外延伸一段并缝合好以形成良好的接缝,保证内层吸收材料不会向外透出。在两片外层材料间充填芯材后,整体吸收体呈圆柱形,由一系列内连的段节组成,每个部段为两端闭合的圆柱形结构,各段节沿搭接区固定,外层由捆扎线封闭,形成一段如同香肠状的产品。与同类清洁材料相比,这种新型吸油材料在设计和制备方面具有简单易得的特点,且使用后处理费用较低。

封严等^[74]将共聚甲基丙烯酸酯纤维干燥后,按适当比例与聚丙烯短纤混合物作为填充材料,两边用熔喷非织造布包裹,采用针刺法加工固定,制得复合非织造布,而后将此非织造布置于烘箱中于 150℃热交联 20min,使其中共聚甲基丙烯酸酯纤维内的潜交联剂大分子交联,制得具有吸油功能的复合非织造布。复合非织造布对不同油品的吸收性能不同,共聚甲基丙烯酸酯纤维与聚丙烯短纤混合比例为 2:1(质量比)、成纤聚合物中甲基丙烯酸十二酯含量为 10%时,所得非织造布对氯仿、甲苯、煤油的饱和吸油率分别为 9g/g、6.5g/g、4g/g,且具有较快的吸油速率,在 30-45min内均可达到饱和。复合非织造布在较短时间内即可将水面上的煤油完全吸收,具有较好的水面浮油吸收性能。经次脱附和再吸收后,复合非织造布对甲苯和煤油的饱和吸油率分别下降至初始值的 82%和 80%,表现出较好的可重复使用性。

6.2 实验部分

6.2.1 非织造布原料及加工设备

非织造布原料及加工设备如表 6-1 所示。

表 6-1 原料及加工设备

原料及设备名称	生产厂家
BMA/St 共聚物纤维	实验室纺制
小型实验梳毛机	自制
高密针刺机	江苏常熟非织造仪器设备厂

6.2.2 非织造布加工过程

将纤维放置 12h 后, 采用小型实验梳毛机将纤维团梳理成网。将所得多层单网铺叠在一起, 采用高密针刺机将纤网加固成布。

6.2.3 非织造布性能测试

6.2.3.1 饱和吸附率

准确称取一定质量的非织造布, 浸于油品中 (本研究采用的油品为庚烷、煤油及石油醚), 吸收直至达到饱和吸收, 取出滴淌 10min, 称取吸附凝胶质量, 计算其饱和吸附率, 非织造布饱和吸附率 $Q(g/g)$ 按下式计算:

$$Q = (W_1 - W_0) / W_0 \quad (6-1)$$

式中: W_1 为吸附后非织造布质量 (g); W_0 为吸附前非织造布质量 (g)。

6.2.3.2 水面浮油吸收

在 2500ml 水浴锅内 ($\phi=18\text{cm}$, 表面积 254cm^2), 加入 1500ml 水和面积为 9cm^2 的非织造布及定量油品, 浮着吸收一定时间, 考察油品残留情况。

6.3 结果与讨论

6.3.1 针刺非织造布加工原理

针刺法是一种典型的机械加固方法。其基本原理是^[75]: 利用具有三角形或其他形状截面、且在棱边上带有刺钩的刺针对铺设好的纤维网反复进行穿刺, 其工艺原理示意图如图 6-2 所示。

铺好的纤维网在针刺之前十分蓬松，当刺针刺入纤维网时，刺针上的刺钩就会带动纤维网表面及次表面的纤维，由纤维网的平面方向沿垂直方向运动，使纤维产生上下位移，而产生上下移位的纤维对纤维网产生一定挤压作用，使纤维网中纤维靠拢而被压缩。当刺针到达一定的深度后，开始回升，由于刺钩顺向的缘故，产生位移的纤维脱离刺钩，以几乎垂直状态留在纤维网中，从而使纤维网产生的压缩不能恢复，通过反复穿刺，相当于将大量纤维束刺入纤维网，使得纤维网内纤维与纤维之间的摩擦力加大，纤维网强度升高，密度加大，形成具有一定强力、密度和弹性的针刺非织造布。加工所得针刺非织造布如图 6-3 所示。

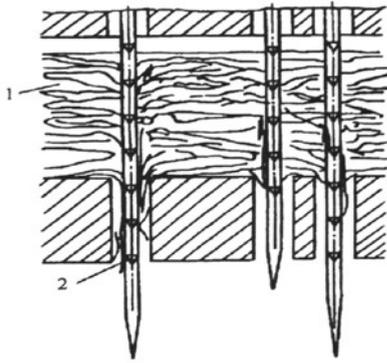


图 6-2 针刺法基本工艺原理示意图^[72]
1—纤网 2—刺针

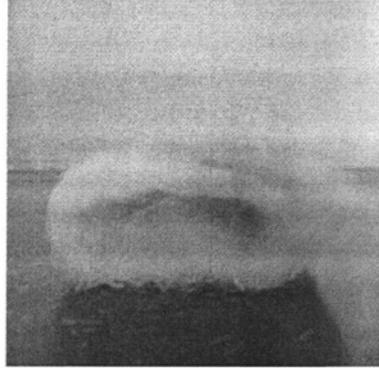


图 6-3 针刺非织造布

6.3.2 吸附性能

由图 6-4 可知，非织造布对油品的饱和和吸附率较纤维有所下降，对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和和吸附率分别可达 3.5g/g 非织造布、5.0g/g 非织造布和 3.7g/g 非织造布，但下降幅度不大，表明本研究制备的非织造布具有较好的吸油性能，大量被吸收的油品只是驻持在纤维之间的间隙中，在外力作用下极易漏溢，故大部分被吸收的油品在测试非织造布饱和和吸附率前的滴滴过程中流失，所以非织造布的饱和和吸附率较纤维有所降低。

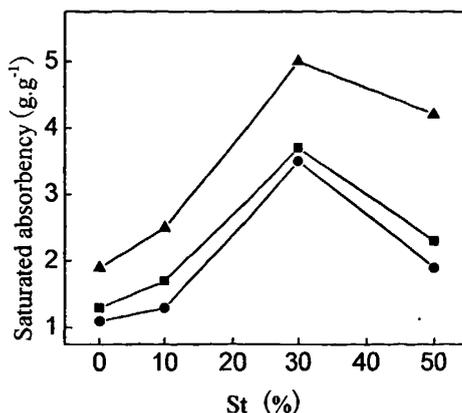


图6-4 共聚单体中St含量与非织造布吸附性能的关系

—■—庚烷； —●—煤油； —▲—石油醚

6.3.3 非织造布对水面浮油的吸收能力

非织造布对水面浮油吸收能力的研究结果如表 6-2 所示。由表可见,经 40min 后非织造布可将水面上石油醚完全吸收,表现出对水面石油醚较快的吸收速率,有利于用于实际处理水中漂浮的石油醚等。

表 6-2 非织造布水面石油醚吸收能力

吸收时间 (min)	0	10	15	20	30	40
残留情况	10g	大部分	约一半	少量	微量	无残留

6.3.4 非织造布脱附及再吸附性能的研究

吸油树脂所吸收油品的脱附过程实质上是吸油的逆过程,即树脂的放油过程,研究这一过程中树脂的结构与性能评价、树脂的再回收利用等具有重要意义,然而有关吸油树脂的放油理论研究几乎还是空白。吸油树脂的放油过程实质是吸油的逆过程,所以这两个过程的机理有相似之处,如推动力、热力学、动力学理论等,但表征的形式可能有所不同。

吸油树脂是低交联度聚合物,依靠树脂分子与油品分子间的范德华力作用吸油,油品分子与树脂结构单元间的相互作用力及树脂交联度决定了树脂的饱和吸油率,因而它的放油过程就是溶剂分子借浓度梯度和交联网络的弹性回缩力,克服分子间范德华力和各种扩散阻力扩散出材料的过程,也就是油品小分子从大分子网络中脱附的过程,是一个比较复杂的行为。影响吸油树脂放油性能的因素很

多,如吸油体系的温度及压力、油品分子的大小等,它们之间的关系很难定量描述,而且树脂聚合物的化学组成、聚集态结构等都是影响吸油树脂放油性能的因素。虽然有关小分子在共聚物分子中的扩散行为已有较多的研究报导,但至今尚未见到有关吸油树脂脱附行为的研究报导。如果将油品分子在吸油树脂中的扩散看成通常小分子在共聚物中的扩散,则可以借鉴相关理论分析吸油树脂的脱附行为。

本研究所制备的非织造布,可形成吸附凝胶。因此,本研究仅从非织造布的回收及再利用的角度,选择非织造布吸收能力较弱的溶剂(如乙醇)及对所吸收的煤油有萃取作用的小分子(如汽油)对非织造布的油品脱附及再吸附性能进行初步研究和讨论。

将一定质量饱和吸收石油醚和煤油的非织造布分别浸入乙醇和汽油中 48h 后取出,30℃下抽真空使乙醇和汽油完全挥发,重新进行吸附试验并测定其饱和吸附率,重复 3 次,测试结果如表 6-3 所示。由表可见,经过 3 次脱附和重复吸收,非织造布对石油醚和煤油的饱和吸附率有所下降,但下降幅度不大,分别为降至初始状态的 85%和 80%,表明本研究制备的非织造布具有较好的重复吸附性能,有利于其重复使用。经过吸附-脱附过程后,非织造布中残留下较多尺寸较大的空洞。从理论上讲,这种残留的大尺寸空洞有利于提高非织造布的饱和吸附率,而研究发现,由于空洞尺寸较大,大部分被吸收的油品在测试非织造布饱和吸附率前的滴滴过程中流失,所以重复吸附时非织造布的饱和吸附率有所降低。

表 6-3 非织造布连续吸附能力

实验次数	1	2	3
煤油饱和吸附率 (g/g)	3.5	3.0	2.8
石油醚饱和吸附率 (g/g)	5.0	4.7	4.3

6.4 本章小结

1. 采用针刺法将 BMA/St 共聚物纤维加工固定,制成具有吸附功能的非织造布。该非织造布对不同油品的吸收性能不同对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达 3.5g/g 非织造布、5.0g/g 非织造布和 3.7g/g 非织造布。

2. 非织造布在较短时间内即可将水面上的石油醚完全吸收,具有较好的水面浮油吸收能力。

3. 经三次脱附和再吸收后,非织造布对石油醚和煤油的饱和吸附率分别下降

至初始值的 85%和 80%，表现出较好的可重复使用性。

第七章 结论

(1) 本文采用悬浮聚合法制备出 BMA/St 共聚物, 实验得到悬浮聚合最优工艺参数为: 共聚单体配比 $m(\text{BMA})/m(\text{St})$ 为 70/30、分散剂 PVA 水溶液浓度为 0.5%、BPO 占单体总质量 0.5%, 聚合温度为 80–85℃、聚合时间为 6h。BMA/St 共聚物的特性粘度及粘均相对分子质量随共聚单体中 St 含量的增加而逐渐减小; BMA/St 共聚物对煤油、石油醚、庚烷不同油品的饱和吸附率分别可达 3.2g/g 共聚物, 4.9g/g 共聚物, 3.7g/g 共聚物。

(2) BMA/St 共聚物溶液表观粘度随溶液温度升高而降低, 随溶液浓度升高而升高。溶液呈现出切力变稀的非牛顿流体性质; 溶液温度的升高、浓度的降低均使得 BMA/St 共聚物溶液呈现切力变稀行为的临界剪切速率变大, 同时使溶液非牛顿指数增大, 即溶液的假塑性下降; 溶液的结构粘度指数随温度升高而减小, 随溶液浓度升高而增大。

(3) 采用湿法纺丝工艺制得 BMA/St 共聚物纤维。当共聚单体配比 $m(\text{BMA})/m(\text{St})$ 为 70/30 时, 纤维玻璃化转变温度最高, 热稳定性最佳; 共聚物中分子链段之间内相互缠结使 BMA/St 共聚物纤维的 T_g 提高; BMA/St 共聚物纤维力学性能也得到了改善, 共聚单体中 St 含量为 30% 时, BMA/St 共聚物纤维断裂强度最高; BMA/St 共聚物纤维对弱极性有机溶剂 (如煤油、庚烷、石油醚等) 有一定的吸附能力, 且当共聚单体中 St 含量为 30% 时, 纤维对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达 3.7g/g 纤维、5.3g/g 纤维和 4.1g/g 纤维。

(4) 采用针刺法将 BMA/St 共聚物纤维加工固定, 制成具有吸附功能的非织造布。该非织造布对不同油品的吸收性能不同对煤油、石油醚和庚烷等油品的饱和吸附率分别可达 3.5g/g 非织造布、5.0g/g 非织造布和 3.7g/g 非织造布; 非织造布在较短时间内即可将水面上的石油醚完全吸收, 具有较好的水面浮油吸收能力; 经三次脱附和再吸收后, 非织造布对石油醚和煤油的饱和吸附率分别下降至初始值的 85% 和 80%, 表现出较好的可重复使用性。

参考文献

- [1]Hansell, David, Huizinga, et al.Proceedings of the AESF. Annual Technical Conference. 1999, 1: 185
- [2]H.Omisian, S. A.Hashemi.Modifying acrylic-based superabsorbents. J. Polym Sci, 1994, 54(2): 241-249
- [3]Ranby B, Chen Y L, Qu B J, al.Photoinitiated Crosslinking of Polyethylene and Unsaturated Polyesters[J], in Lewin M ed.Polymers for Advanced Technology, New York: VCH Publish.1988.162-181
- [4]吕洪久译. 高吸油性聚氨酯泡沫[J]. 化工新型材料, 1994, 6: 18-22
- [5]吴波, 周美华.高吸油树脂[J].现代塑料加工应用, 2006, 18 (2): 62-64
- [6]蔺海兰, 廖建和, 廖双泉等.丙烯酸酯系共聚物高吸油树脂的合成及性能研究[J].弹性体, 2006, 16(5): 34-39
- [7]俊滕隆清.高吸油性树脂的开发与应用[J].机能材料, 1990, 10 (11): 43-47
- [8]Bertrand. Oil absorption into cotton-phenolic material[J] .Journal of Materials Research , 1993 ,8(7) : 1749-1757
- [9]Anthony WS. Absorption of oil with cotton products and kenaf [J].Applied Engineering in Agriculture, 1994, 10(3):357-361
- [10]黄歧善, 黄志明, 方仕江, 翁志学. 高吸油性树脂的合成和应用[J].塑料工业, 1996 (4) : 55-57
- [11]陆晶晶, 吴美华.吸油材料的发展[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(1):126-130
- [12]韩立宏, 马涛声.高吸油树脂研究现状[J].农产品加工·学刊, 2006 (1) :22-25
- [13]Blaney, Carol Ann. Oil-absorbing article and methods for making and using same[P].United States Patent, 5, 834, 385. 1998-11-10
- [14]Takeuchi Hideaki , Furusawa Takashi.Oil absorbing sheet. JP 11, 90222. 1999, 6, 4
- [15]Flory P J. Principle of chemistry Polymer swelling of network structures[M].New York: Cornell University Press, 1953. 576-580
- [16]单国荣, 徐萍英, 翁志学, 等.单一化学交联与物理-化学复合交联高吸油树脂的比较[J].高分子学报, 2003, (1): 52-55
- [17]李芸芸, 舒武炳, 蔺福强.高吸油树脂的研究及应用现状[J], 2007, 15(20): 1-3
- [18]徐萌, 李彦锋, 杨艳等.高吸油树脂材料的研究进展[J].化工新型材料, 2006, 34 (11): 11-13
- [19]朱斌, 张兵, 生辉.快速高吸油树脂的合成及吸油性能研究[J].华南理工大学学报(自然科学版), 1999 , 27(12):100-105
- [20]朱秀林, 徐冬梅, 庞爱东.高吸油性树脂的合成及性能研究[J].高分子材料科学与工程, 1995, 11(1): 19-23

- [21]路建美,朱秀林,陈良. 甲基丙烯酸酯高吸油性树脂的研究[J]. 石油化工, 1995, 24 (3): 176-179
- [22]蒋必彪,朱亮,陈小彦. 高吸油性树脂的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (6): 25-28
- [23]李春萍,杨伟,郝继军等. 甲基丙烯酸酯合成高吸油性树脂[J]. 内蒙古工业大学学报, 2001, 20 (4): 267-271
- [24]Jang J, Kim B S. Studies of crosslinked. Styrene-alkyl acrylate copolymer for oil absorbency application H. Effects of polymerization conditions on absorbency [J]. Appl Polym Sic, 2000, 77(4):914-920
- [25]Hashimoto Kazumass Matswamoto Yukio. Oil-absorbing resin comption for spill clean up. 1992. JP 04 330934
- [26]Shimizu T, Koshiro S, Yamada Y, et al. Effect of cell structure on oilabsorption of highly oil absorptive polyurethane foam for on-site use[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(1):179-186
- [27]Alan W Maki. The Exxon Valdez Oil Spill: Imitial Environmental Impact Assessment[J]. Environ Sci Techrol, 1991, 25(1):24-29
- [28]马希晨,宋辉,王春俏等. 改性纤维素合成高吸油树脂的工艺条件及吸油效果[J]. 大连轻工业学院学报, 2003, 22(4): 256-258
- [29]曹亚峰,刘兆丽,马希晨等. 丙烯酸酯改性棉短绒高吸油性材料的研制与性能[J]. 精细石油化工. 2004, 3: 20-22
- [30]Nish mura akd, hayakywa tsutomu, takane tomd. Oil-absorbing resin blended beater sheet JP, 04359083[P]. 1992-12-11
- [31]Antti Pasila. A biological oil adsorption filter[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 49: 1006-1012
- [32]周群贵,戴云信,刘建强等. 微乳聚合制备高吸油性树脂[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2005, 2(2):101-106
- [33]王仪凤,封严,葛兆刚等. 聚甲基丙烯酸十八酯的制备及吸油性[J]. 塑料工业. 2006, 34(10):7-10
- [34]机能材料市场数据. 吸油性材料的市场动向[J]. 机能材料, 1991, 11(7): 41-47
- [35]杨俊华. 高吸油树脂[J]. 合成树脂及塑料, 1991, 4: 39-43
- [36]赵育. 高吸油性树脂[J]. 化工新型材料, 1993, 10: 23-27
- [37]Berrigan, Michael R. Oil absorbent fibrous granules [P]. United States Patent, 5763083. 1998-06-09
- [38]曹亚峰,刘兆丽,韩雪等. 丙烯酸酯改性棉短绒高吸油性材料的研制与性能[J]. 精细石油化工, 2004, (3): 20-23
- [39]钟海山,温和瑞,李蕾等. 木浆纤维素交联聚合复合高吸油性材料性能研究[J]. 林业科技, 2005, 30(2): 31-33
- [40]鲁新宇,路建美. 多孔性高吸油性树脂的合成及性能[J]. 南京化工学院学报, 1995, 19(2): 43-47

- [41]姚伯龙,石海英,蒋敏海. UV 聚合新型功能吸油性树脂研究[J]. 湖南轻工业高等专科学校学报, 2001, 3(4): 18-21
- [42]叶先邮, 李晓, 张卫英等. 快速高吸油性丙烯酸酯树脂的合成研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(7): 7-9
- [43]张金生, 代孟元, 李丽华等. 高吸油性树脂的研究进展与展望[J]. 化学与粘合, 2006, 28(6): 11-13
- [44]王克信, 陈江平. 甲基丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物分子量的测定-粘度法[J]. 广西化工. 1989, 3: 35-37
- [45]邹友思, 邱志平, 庄荣传等. 甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯的原子转移自由基共聚[J]. 高分子学报. 1999, 21(2): 21-25
- [46]李芸芸, 舒武炳, 咎丽娜等. 二元共聚高吸油树脂的合成工艺[J]. 化工进展. 2007, 26(6): 842-844
- [47]潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合[M]. 化学工业出版社. 北京. 1983, 2-20
- [48]王善琪. 高分子化学原理[M]. 北京航空航天大学出版社 1993, 21-41, 63-68
- [49]潘祖仁, 翁志学, 黄志明. 悬浮聚合[M]. 化学工业出版社. 2001, 126-145
- [50]David E, Henton, Cynthia Powell et al. The decomposition of sodium persulfate in the presence of acrylic acid. J. Appl. polym. Sci. 1997, 64(3): 591-560
- [51]Sergio S. Cutie, David E Henton et al. The effects of MEHQ on the Polymerization of acrylic acid in the Preparation of superabsorbent gels. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64(3): 577-589
- [52]Z. S. Liu, G. L. Rempel. Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64(7): 1345-1353
- [53]Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G et al. Modified acrylic-based superabsorbent polymers. Effect of temperature and initiator concentration. Polymer. 1998, 39(15): 3459-3466
- [54]M D Li, Y Y Zhou. Influence of suspension parameters on water absorbency of starch-g-poly(sodium acrylate) synthesized by inverse suspension polymerization. J. of Donghua University(Eng.). 2002, 19(1): 1-4
- [55]Mei Hua Zhou. Won-Jei Cho. Synthesis and properties of high oil-absorbent-butylstyrene-EPDM-divinylbenzene graft terpolymer [J]. J Appl Poly Sci, 2002, 85(10): 2119-2129
- [56]Honda Tomoji et al. Oil-absorptive resin. JP 05, 17537. 1993, 2, 11
- [57]潘祖仁, 翁志学, 黄志明. 悬浮聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 185
- [58]Wu S H. predicting chain conformation and entanglement of polymers from chemical structure. Dlubek. Polymer Engi. Sci. 1992, 32(12): 823-830
- [59]陆志豹, 吴平平, 韩哲文. 核磁共振法测定苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯竞聚率的研究[J]. 高分子学报. 1996, 1: 47-53

- [60]徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 化学工业出版社. 1996:57-60
- [61]L. E. 尼尔生, 范庆荣, 宋家琪(译). 聚物流变学[M], 科学出版社. 1990:22-26
- [62]孙俊芬, 王夏琴, 王朝生. 聚醚砜溶液流变性的研究[J]. 功能高分子学报. 2005, 9:469-473
- [63]杨新革, 于俊荣, 李焱等. 聚酰胺酸纺丝溶液的流变性能研究[J]. 合成纤维. 2007, 9:26-29
- [64]梁伯润. 高分子物理[M]. 上海: 中国纺织出版社, 2001: 97
- [65]张美珍, 柳百坚等. 聚合物研究方法[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 146-147
- [66]顾军渭, 张广成, 董善来等. 聚酯树酯防火涂料阻燃体系的热分析研究. 中国涂料. 2005, 20(9):26-28
- [67]Guo Junmin, Yan Guoliang, Wang Shuangyan, et al. Analysis of the structure of amorphous area in polyester fibers with DMA method [J]. Petrochemical technology in Jinshan. 2004, 23 (5): 11-14
- [68]郭俊敏, 严国良, 王双燕等. DMA 法分析聚酯纤维无定形区结构[J]. 金山油化纤. 2004, 23 (2): 6-9
- [69]金日光, 华幼卿. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2000: 127-128
- [70]G R Shan, P Y Xu, Z X Weng. Synthesis and properties of oil absorption resin filled with polybutadiene. J. Polymer. Sci. 2003, 89(12): 3309-3314.
- [71]徐萍英, 单国荣, 黄志明等. 含物理交联高吸油树脂的合成和吸油性能[J]. 化学反应工程与工艺. 2002, 18 (2) :133-137
- [72]Omidian H, Hashemi S A, Sammers P G. A model for the swelling of superabsorbent polymers. Polymer, 1998, 39(26): 6697-6704
- [73]陈顺勇. 熔喷法非织造布的应用与开发. 产业用纺织品. 1998, 11: 29-31
- [74]封严, 肖长发. 半互穿网络共聚甲基丙烯酸酯纤维制备及其交联结构研究[J]. 天津工业大学学报. 2005, 26 (4) :5-7
- [75]郭秉臣. 非织造布学. 中国纺织出版社. 北京. 2002, 77-94

攻读硕士学位期间发表论文和参加科研情况

一、发表论文及专利

1. 张玉婷, 肖长发. 甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物纤维的研究. 材料研究学报 (已投稿)。

2. 张玉婷, 肖长发. 甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯共聚物的研究. 合成树脂及塑料 (已接收)。

3. 张玉婷, 肖长发, 张燕, 葛兆刚. 二元共聚物纤维的研究. 天津工业大学 2008 年首届全国纤维新材料与现代纺织技术研究生学术论坛。

4. 张玉婷, 肖长发. 聚(甲基丙烯酸丁酯/苯乙烯)/N, N-二甲基乙酰胺溶液流变行为研究. 天津工业大学学报 (已接收)。

5. 一种有机物吸附纤维的制造方法, 发明人: 肖长发, 张玉婷, 安树林, 贾广霞, 申请号: 200810053442.7(申请日 2008-6-6), 天津工业大学。

二、参加研究

参加项目: 国家自然科学基金项目, 共聚甲基丙烯酸长链酯纤维及其与油性有机化合物的相互作用 (批准号: 50673077)

致 谢

在本论文完成之际，作者衷心地向肖长发老师致以真诚的感谢！感谢肖长发老师在论文期间的悉心指导和亲切关怀，老师严谨求实、精益求精的治学态度，广博而精深专业理论知识，活跃的学术思想和积极的创新精神对作者产生了极其深刻的影响。作者深深地感到从老师那里不仅学到了科研方法，更重要的是学到了对科学事业的热爱和忘我的敬业精神。在论文的选题、具体实验和论文整理过程中，导师付出了辛勤的汗水和无私的帮助。在此向导师致以衷心的感谢和深深的敬意。

论文的完成还得益于张燕、葛兆刚、刘文正、梅硕和李广龙等同学的热情帮助和慷慨支持，在此对他们表示诚挚的感谢。

同时，课题完成过程中得到了多位老师热情无私的帮助，安树林老师、贾广霞老师、周晓峰老师、吴世臻老师、边栋材老师、吕彤老师、张涛老师都给予了我极大的帮助，再此向他们表示诚挚的谢意！

此外，在课题完成期间得到了实验室各位师兄、师姐的许多帮助，在生活中给予了我很多关心与支持，在此一并向他们表示感谢！

最后，作者再次真诚地感谢所有在作者攻读硕士学位期间曾经提供过帮助、理解、支持和鼓励的人们。