

文章编号 : 0253-9721(2007)02-0001-04

等离子体处理亚麻接枝混合单体的研究

李淳,任亮,王迎,于娜

(大连轻工业学院 纺织工程系,辽宁 大连 116034)

摘 要 采用介质阻挡放电低温等离子体对亚麻织物进行处理,引发接枝改性,采用混合丙烯酸和苯乙烯为接枝单体来减少均聚产物,以提高接枝率,改善亚麻织物的染色性能。确定了最佳工艺条件:等离子体处理时间为 4 min,处理频率为 3 kHz,处理电压为 13 kV,接枝温度为 60 ℃。采用红外光谱和 X 射线衍射对接枝共聚物进行表征,同时对反应机制进行了探讨。结果表明,亚麻大分子上接枝了丙烯酸和苯乙烯的混合单体,接枝亚麻对阳离子染料的上染率有所提高。

关键词 亚麻;低温等离子体;混合单体;接枝聚合

中图分类号:TS1 02. 61 文献标识码:A

Research on grafting of mixed monomer onto linen by plasma treatment

LI Chun, REN Liang, WANG Ying, YU Na

(Department of Textile Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract The grafting of mixed monomer of acrylic acid and styrene onto linen fabric was carried out by dielectric barrier discharge low temperature plasma treatment, aiming at reducing homopolymer, increasing graft yield and improving the dyeability of the treated linen fabric. The optimum conditions were defined: plasma treatment time 4 min, discharge voltage 13 kV, frequency 3 kHz, grafting at 60 ℃. Infrared spectrum and X-ray diffraction were used to characterize the grafted substrate, and the reaction mechanism was also researched. The results showed that the acrylic acid and styrene mixed monomer is grafted onto the linen macromolecule, and the dye-uptake of the grafted linen fabric for cationic dyestuff is improved.

Key words linen; low temperature plasma; mixed monomer; graft polymerization

等离子体处理在纺织材料接枝改性的应用已有许多报道^[1-2],但多数研究所使用的接枝单体是单一的一种单体,由于乙烯类单体在一定温度条件下易产生均聚现象,使得单体在与纤维接枝的同时,自身发生均聚,形成均聚物,大大降低了接枝率,使接枝单体的利用率很低。为了改善这种现象,可以考虑采用混合单体接枝。所谓混合单体接枝是指采用 2 种或 2 种以上的单体按照不同的体积含量混合后制成接枝溶液进行接枝。在接枝反应的初期,不同的单体首先发生反应,这样可以阻止一种单体的均聚反应,而且所需要的官能团并没有被破坏,然后这种混合的单体再接枝到材料基体上,完成接枝反应。

有关混合单体接枝的研究已有报道^[3],这些接枝大都是作用于膜类制品以改善其性能,而应用于亚麻织物改善其染色性能的报道极少。为此,本文探讨了使用混合接枝单体改善亚麻织物染色性能的可行性,即采用混合丙烯酸和苯乙烯,使 2 种单体发生共聚作用增加,减少单一接枝单体发生均聚反应的几率,以提高接枝效率,进而改善亚麻织物的染色性能。

1 实验部分

1.1 材料与设备

漂白亚麻布,丙烯酸,苯乙烯,阳离子蓝。

收稿日期:2006-05-23 修回日期:2006-10-08

基金项目:辽宁省教育厅高等学校科学技术研究项目(2004D055)

作者简介:李淳(1951—),男,教授。主要研究方向为纺织品等离子体改性及产业用纺织品的开发。E-mail:li_chun@126.com。

介质阻挡放电装置(电压变化范围 10 ~ 14 kV, 频率变化范围 2 ~ 4 kHz, 处理时间变化范围 0.5 ~ 8 min, 采用大气压空气放电); 721 型分光光度计; 日本理学公司 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪; Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪; JSM 6460LV 型扫描电镜。

1.2 实验方法

将试样置于等离子体发生装置中, 在一定条件下处理一定时间, 然后将试样浸于丙烯酸和苯乙烯单体的混合溶液进行接枝反应。

将试样烘干称重, 质量统一于一个标准, 用稀醋酸(2.5%)溶解阳离子染料 2%(o.w.f), 并调节 pH 值至 4 ~ 4.5, 加入少量缓染剂 1227, 40 °C 入染, 以 1 °C/min 的速度升温至 85 °C, 续染 45 min 后, 缓慢降温, 将样品取出, 以同样染色工艺对未经接枝处理的亚麻进行染色以作对比。

1.3 测试

采用 721 型分光光度计测定接枝前后亚麻织物的上染率, 并用上染率的变化间接反映接枝率。用 X 射线衍射(XRD)和红外光谱(IR)对接枝共聚物进行表征。

2 结果与讨论

2.1 影响因素

2.1.1 处理时间对上染率的影响

图 1 为等离子体处理时间对上染率的影响。可以看出, 随着等离子体处理时间的增加, 染料上染率逐渐增加, 当处理时间为 4 min 时, 上染率达到最大值 54.20%, 而原布的上染率仅为 22.4%, 此后处理时间继续增加, 上染率反而逐渐降低。这主要是由于随着等离子体对织物刻蚀作用的继续加强, 产生的自由基大都与接枝单体结合, 达到饱和状态, 同时由于氧气的存在, 长时间处理会使亚麻大分子链发

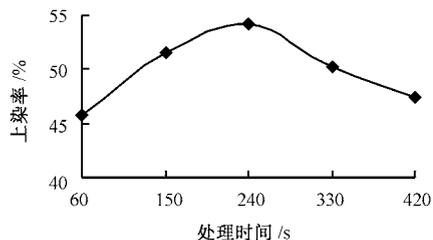


图 1 等离子体处理时间对上染率的影响

Fig.1 Effect of plasma treat time on dye-uptake

生氧化, 不但减少了羟基, 还生成较多的羰基, 纤维表面形成较多的氧化纤维素, 降低了对染料的亲和力, 长时间处理还会引起亚麻纤维无定形区刻蚀, 纤维发生交联, 导致结晶度增加, 所以处理时间以 4 min 为最佳。

2.1.2 处理电压、频率对上染率的影响

图 2 为等离子体处理频率、电压对上染率的影响。可以看出, 在同一电压(频率)条件下, 染料上染率随频率(电压)的增加而增加, 在频率为 3 kHz(电压为 13 kV)时达到最大值, 频率(电压)继续上升, 上染率反而下降。上染率的提高主要是由于等离子体处理对亚麻表面产生了刻蚀, 处理过程中粒子的能量增加, 电子轰击试样的能量增加, 使试样产生越来越多的刻痕, 这些刻痕有利于吸附染料, 提高上染率; 当能量过大时, 粒子轰击对纤维的结构产生了一定的破坏, 引起无定形区刻蚀, 纤维发生交联, 导致结晶度增加, 从而使得染料吸附量及向纤维内的扩散量减少, 使上染率下降, 有些甚至低于原布的上染率。

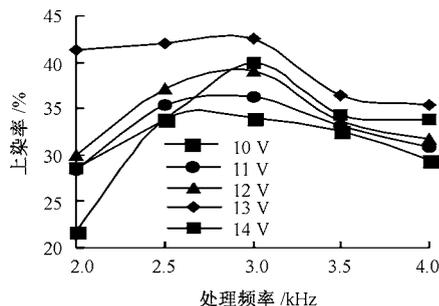


图 2 等离子体处理频率、电压对上染率的影响

Fig.2 Effect of frequency and voltage on dye-uptake

2.1.3 接枝温度对上染率的影响

图 3 为接枝温度对上染率的影响。可以看出, 随着接枝温度的升高, 但上染率逐渐提高, 当温度达到 60 °C 时, 上染率达到最高值 57.74%, 之后温度继续升高, 上染率反而下降。根据 Arrhenius 方程

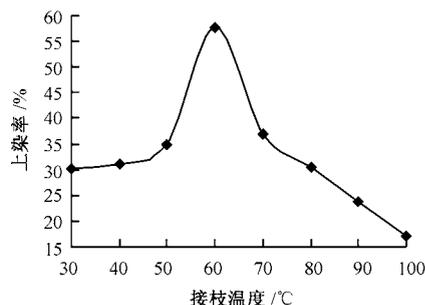


图 3 接枝温度对上染率的影响

Fig.3 Effect of grafted temperature on dye-uptake

$k = A \cdot \exp(-E/RT)$, 上染率始终随温度的升高而增加, 与实际情况有所不同, 这主要是因为接枝聚合反应是一个相当复杂的过程, 在温度改变的同时, 反应的活化能 E 也会变化, 使反应速度常数 k 与温度 T 之间的变化处于不稳定的状态, 所以上染率并不是简单地随温度升高而提高。综合考虑, 60 °C 为最佳温度。

2.2 结构分析

2.2.1 红外光谱分析

图 4 为接枝前后亚麻的红外谱图。对比图 4(a) 与 (b) 发现, 接枝后的试样在 1748.02 cm^{-1} 处增加了一 C=O 的特征吸收峰, 该峰属于丙烯酸中的碳氧双键伸缩振动峰, 在 1159.35 cm^{-1} 处增加了一 C—O—的特征吸收峰, 该峰属于丙烯酸中碳氧单键伸缩振动峰。因为接枝后的亚麻试样是经纯化处理的试样, 不存在未反应的单体及单体的均聚物, 因此可确定亚麻主链上接枝了丙烯酸。同时试样在 3108.25 cm^{-1} 处有一苯环的 C—C 骨架振动引起的特征吸收峰, 这说明苯乙烯已接枝到亚麻大分子上。

2.2.2 X射线衍射分析

图 5 是等离子体处理前后亚麻试样的 XRD 谱图。可以看出, 2 条谱线衍射峰出现的位置是一致的, 但处理后试样的衍射峰强度低于未处理试样, 说明等离子体处理使织物表层大分子结构变得松散, 分子间各个基团的结合力减弱, 易在织物表面产生自由基, 有助于提高织物的接枝率, 从而使上染率增加。

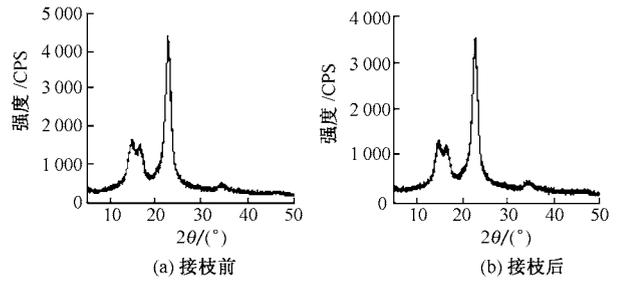
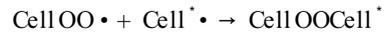
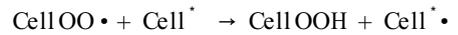
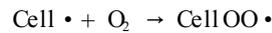


图 5 接枝前后亚麻的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of untreated (a) and treated (b) linen

2.2.3 亚麻大分子自由基的产生

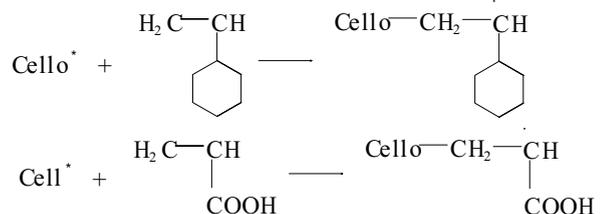
亚麻试样经等离子体处理后, 由于高能粒子轰击试样表面, 使试样表面亚麻大分子的某些化学键发生断裂, 产生自由基, 等离子体可能会打掉 C_6 所接羟基的氢原子, 也可能打掉 C_2 上所接羟基的氢原子, 可能打断 1, 4 糖苷键, 或者可能打掉 C_6 上的羟基^[4], 生成自由基。大分子自由基引发接枝单体反应, 使单体接枝到亚麻大分子上。自由基接触空气被氧化的过程为^[5]:



上述反应式中 Cell 、 Cell^{\cdot} 代表亚麻大分子。

2.2.4 接枝反应机制

在接枝反应体系中, 等离子体引发的亚麻大分子自由基又引发 2 种单体分别产生新的自由基。反应过程如下:



在混合接枝单体体系中, 用竞聚率 r_1 、 r_2 来判断 2 种单体发生共聚反应或自聚反应的倾向。其中 r_1 表示以一种单体 $M_1 \cdot$ 为结尾的活性链加本身单体

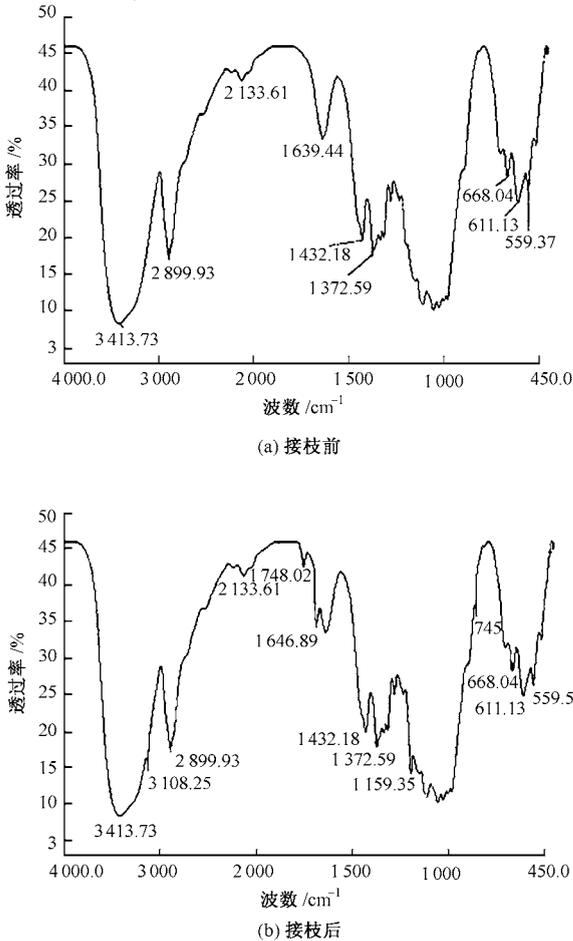
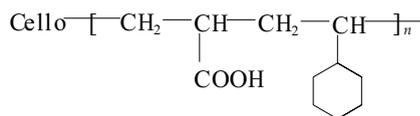
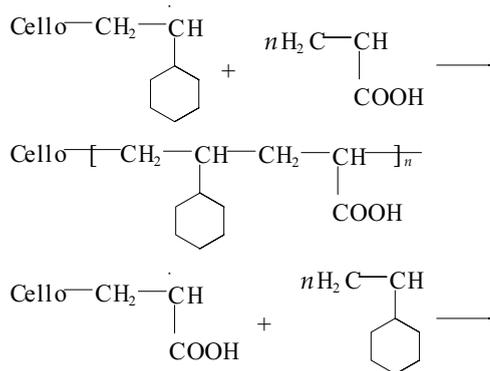


图 4 接枝前后亚麻的红外谱图

Fig. 4 IR spectra of untreated (a) and treated (b) linen

M_1 与加另一个单体 M_2 的反应能力的比值。 $M_1 \cdot$ 加 M_1 的能力即为均聚能力, 而加 M_2 的能力即为共聚能力, 2 种反应互为竞争反应, 故称 r_1 为单体 M_1 的竞聚率, 也称为单体 M_1 的活性比, 即 r_1 是单体 M_1 和 M_2 分别与末端为 $M_1 \cdot$ 的增长活性链的相对活性。同理, r_2 为单体 M_2 的竞聚率^[6]。当 r 介于 0~1 之间时, 共聚倾向大于自聚倾向, 而苯乙烯和丙烯酸的 r 均介于 0 与 1 之间, 所以二者混合后, 在体系中大都发生共聚反应, 减少了均聚物的产生, 又因为当活性端基为丙烯酸自由基时, 由于取代基(羧基)的共轭稳定效应, 使活性端基变得相对稳定, 自由基活性变小, 而单体的反应活性大, 故二者之间容易发生共聚反应。同时因丙烯酸是一种极性单体, 羧基的吸电子效应和苯环的推电子效应共同作用, 使得 2 种单体进行反应时易形成一种电荷转移络合物, 体系中发生共聚反应。其过程如下:



反应后由于亚麻大分子带有易与染料分子结合的染座, 使染料更易上染, 同时色牢度有所提高。

3 结 论

1) 通过 XRD 和 IR 分析可以看出, 应用等离子体处理亚麻织物引发其接枝混合单体的方法是可行的。

2) 通过对比上染率发现, 使用混合接枝单体能够抑制单体自身的均聚反应, 提高接枝率, 更好地改善亚麻织物的染色性能。

3) 最佳处理工艺为: 等离子体处理时间 4 min, 频率 3 kHz, 电压 13 kV, 接枝温度 60 °C。 FZXB

参考文献:

- [1] 张晓林, 马晓光. 丙烯酸微波低温等离子体引发 PET 接枝改性的研究[J]. 纺织学报, 2005, 26(5) : 16 - 19 .
- [2] 李永强, 刘今强, 叶华萍. 氩等离子体引发涤纶纤维表面丙烯酸接枝[J]. 纺织学报, 2005, 26(4) : 29 - 32 .
- [3] 张莹, 许志立, 谭春红. 预辐照聚乙烯膜共接枝丙烯酸和苯乙烯单体的研究[J]. 华东理工大学学报, 1996 (4) : 227 - 231 .
- [4] 周其凤, 胡汉杰. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001 : 76 .
- [5] 李淳, 王晓. 等离子体引发亚麻接枝丙烯酸的表征和机理[J]. 纺织学报, 2005, 26(4) : 41 - 44 .
- [6] 夏炎. 高分子科学简明教程[M]. 北京: 科学出版社, 2002 : 134 .