

KPS-TU体系引发丙烯酸乙酯与亚麻纤维接枝共聚反应及产物的性能

巫拱生 胡玉洁

(吉林大学) (齐齐哈尔轻工学院)

【摘要】 本文以过硫酸钾—硫脲(KPS-TU)为引发体系,研究了丙烯酸乙酯与亚麻纤维的非均相接枝共聚反应。[KPS]为0.015mol/L, [TU]为0.002mol/L, [EA]为0.2159mol/L, [H⁺]为0.01mol/L, 60℃, 反应2小时, 可得到较高的接枝率, 接枝纤维的断裂伸长比纯纤维有所改善, 杨氏模量降低, 柔顺性提高, 对成纱品质和可纺性均有利, 但断裂强度低于纯纤维。

近年来, 我们以过硫酸钾-硫脲(KPS-TU)为引发剂研究了丙烯酸乙酯(EA)与亚麻纤维在酸性水相介质中的非均相接枝共聚反应, 探讨了各种因素对接枝率的影响, 并对纤维的结构及物性做了初步研究。

一、实验部分

1. 试样试剂及其处理

(1) 亚麻纤维: 吉林敦化亚麻纺织厂提供的脱酯纤维, 用前再用丙酮萃取24小时, 真空干燥至恒重。

(2) 丙烯酸乙酯: 上海化学试剂总厂产, 化学纯, 先用5%NaOH水溶液洗涤以除去阻聚剂, 再用无水硫酸钠干燥, 在N₂保护下减压蒸馏, 取中间馏分置冰箱中备用。

(3) 过硫酸钾、硫脲、硫酸: 均为化学纯, 用二次蒸馏水配成0.1M溶液, 置于冰箱中待用。

2. 仪器、设备

(1) 50毫升三角反应瓶; (2) 恒温水浴振荡器(SHZ-82型±0.5℃); (3) YG001型单纤维电子强力仪。

3. 接枝共聚反应

将定量的亚麻纤维浸入盛有二次蒸馏水的三角反应瓶中; 停放1小时, 使纤维膨化。加入需要量的TU, H₂SO₄, 塞紧瓶口, 固定在SHZ-82水浴恒温振荡器中, 调节到所需的反应温度。用长针头伸至瓶底通(N₂)氮气20分钟, 然后用注射器加入KPS, 10分钟后注入

单体, 连续振荡至给定的反应时间。反应后粗产物用自来水冲洗数次后晾干, 用丙酮萃取24小时, 除去均聚物, 最后把得到的纯接枝纤维放入真空烘箱中在40℃下干燥至恒重。求出接枝率:

$$G(\%) = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

式中: G为接枝率; W₁为纯亚麻纤维重(克); W₂为接枝后经丙酮萃取的接枝纤维重(克)。

4. 结构测试方法

取纯亚麻纤维, 接枝后纤维和经酸解得到的支链沉淀物, 将其研细成粉末, 分别用溴化钾压片, 用Perkin-Elmer 783型红外光谱仪测定上述三个样品的红外吸收光谱, 结果如图1。取烘干的纯亚麻纤维及提纯后的接枝亚麻纤维, 用X-650型扫描电镜扫描, 所得电镜图片如图2所示。

5. 机械物理性能的测试

取六种不同接枝率的接枝纤维各若干根, 在YG001型单纤维电子强力仪上测其物理性能。每个样品取30个数据的平均值(在夹持器上口或下口处断裂的除外)。纤维拉伸速率2mm/min, 强力量程100克, 纤维特数用微量天平称重法测得。结果见下表。

二、结果与讨论

1. 接枝证明

收稿日期: 1989年3月15日。

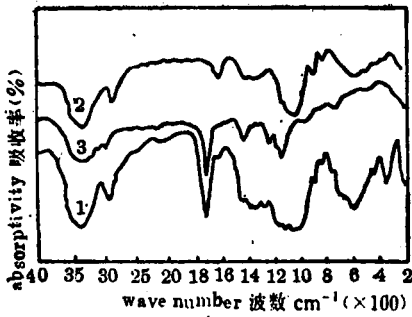


图 1 红外吸收光谱图

Fig 1 The infrared spectrum absorpti-on spectrum of flax fibre

1. 接枝亚麻纤维; 2. 纯亚麻纤维; 3. 接枝支链
1. grafted flax fibre, 2. pure flax fibre, 3. grafted side-chain.

从图 1 可知, 纯亚麻纤维在 1720 厘米⁻¹处没有吸收峰, 接枝亚麻纤维在 1720 厘米⁻¹处有明显的 >C=O 基特征吸收峰, 在 900 厘米⁻¹处有纤维素的特征吸收峰, 证明样品确为 EA 与亚麻纤维的接枝共聚物。酸水解后的支链在 1720 厘米⁻¹处有明显的 >C=O 基特征吸收峰, 在 900 厘米⁻¹处不出现吸收峰, 这也证明了支链确为 EA 的均聚物。从扫描电镜图 2(A)、(B) 比较可见, 接枝后的亚麻纤维表面形态有很大的改变, 亚麻纤维原有的纵向缝隙和孔洞基本消失, 表面显现出光滑的凸凹表面, 象一些接枝点, 如涂了一层覆盖物, 这与 Simionescu 等人^[1]得到的粘胶纤维接枝产物的电镜结果非常相似。

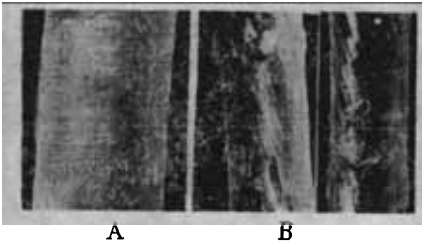


图 2 未接枝(A)与接枝(B)亚麻纤维电镜图
Fig 2 The electrophoto of ungrafted (A) and grafted flax fibre

2. 单体浓度对接枝率的影响

保持 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{TU}]$ 、 $[\text{KPS}]$ 不变, 在三个不同温度下单体浓度的变化对接枝率的影响见图 3, 单体浓度 $[M]$ 在 0.2159—1.0795 mol/l

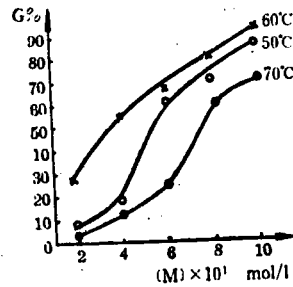


图 3 单体浓度对接枝率的影响

Fig. 3 The effect of the of concentration monomer to grafting percentage

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0.015 \text{ mol/l}$;
 $[\text{TU}] = 0.00016 \text{ mol/l}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.0064 \text{ mol/l}$;
 $t = 2 \text{ hr}$.

范围内变化, 当 $[M]$ 较低时, G 随 $[M]$ 的增加而增加, 但当 $[M]$ 继续增加时, G 的增加变缓。这是因为共聚反应体系中存在接枝共聚与单体均聚的竞争反应, 在低单体浓度时共聚反应占主导, 而随 $[M]$ 增加均聚反应的几率增加, 因此接枝率趋于稳定。

定。

3. 过硫酸钾浓度对接枝率的影响

$[\text{KPS}]$ (过硫 G% 酸钾浓度) 在三个不同温度下对接枝率的影响如图 4 所示, 在三个不同温度下接枝率都随 $[\text{KPS}]$ 的增加而增加。在 0.015 mol/l 时达到极大值, $[\text{KPS}]$ 再增加, G 反而下降, 这是由于 $[\text{KPS}]$ 再增加均聚反应较为明显的缘故, 从而导致 G 的下降。当 $[\text{TU}]$ 固定时 $[\text{KPS}]$ 增加使得由 TU

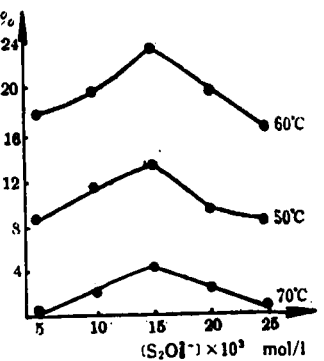
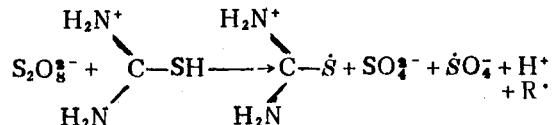


图 4 过硫酸钾浓度对接枝率的影响

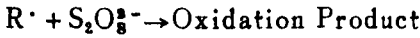
Fig. 4 The effect of the concentration of potassium pyrosulfate to grafting percentage

$[\text{MO}\cdot] = 0.2159 \text{ mol/l}$;
 $[\text{TU}] = 0.0012 \text{ mol/l}$;
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.0064 \text{ mol/l}$;
 $t = 2 \text{ 小时}$.

生成的初级自由基增加^[2], 即:



这有利于接枝共聚, 但 $[\text{KPS}]$ 过大时, 按照 M. Misra^[3] 的看法, 由于产生如下反应:



影响支链的继续增长，从而导致了G的下降。

4. 硫脲浓度对接枝率的影响

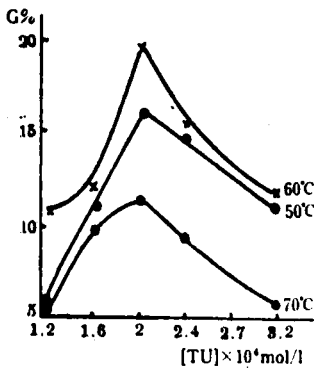


图5 硫脲浓度对接枝率的影响

Fig 5 The effect of the concentration of urea sulfate to the grafting percentage

[MO·] = 0.2159 mol/l,
[S₂O₈²⁻] = 0.015 mol/l,
[H₂SO₄] = 0.01 mol/l.

[TU] 在三个不同温度下对G的影响如图5所示，在三个不同温度下G都随[TU]增加而增加，在0.0002 mol/l时达到极大值，然后又迅速下降。这是因为[TSU]的增加使得异硫脲以及由它生成的初级自由基的数目有所增加，在一定程度上有利于接枝共聚反应，但浓度过大时活性

链的双基偶合终止反应也会加速，故导致接枝率下降。另外，在接枝共聚中接枝共聚反应和单体的均聚反应是一对竞争反应，随着[TU]上升，引发活性中心随之增加，还会有利于均聚反应，因而使接枝率下降。

5. 体系酸度对接枝率的影响

反应体系的酸度在接枝共聚中起着重要作用。在三个不同温度下酸浓度对接枝率的影响如图6所示，在三个不同温度下接枝率都随酸度增加而增加，在0.01 mol/l时达到极大值后，随[H₂SO₄]增加而下降。接枝率随

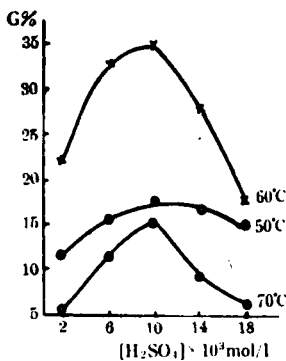
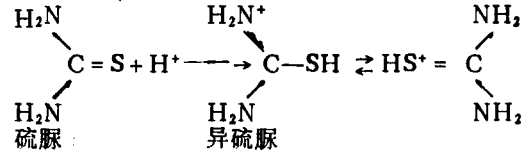


图6 硫酸浓度对接枝率的影响

Fig 6 The effect of the concentration of sulfuric acid to the grafting percentage

[MO·] = 0.2159 mol/l,
[S₂O₈²⁻] = 0.015 mol/l,
[TU] = 0.00016 mol/l.

酸度的增加而增加是因为酸可以促使硫脲向异硫脲转化^[3]即：



而异硫脲是形成反应活性中心的主要形式。这可能是由于酸度增加到一定值后，亚麻纤维的化学键被破坏，使亚麻纤维部分水解以致部分地溶于介质中，使接枝纤维量变少。

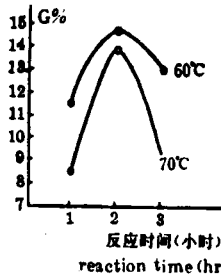


图7 反应时间对接枝率的影响

Fig. 7 The effect of reaction time to the grafting percentage

[MO·] = 0.1259 mol/l,
[S₂O₈²⁻] = 0.015 mol/l,
[TU] = 0.0002 mol/l,
[H₂SO₄] = 0.01 mol/l.

6. 反应温度及时间对接枝率的影响

温度对接枝率的影响如图3至图7所示，在所有的反应条件下最大接枝率均在60°C，它的反应温度高于蚕丝^[4]是因为其结构较紧密。若将温度升高，引发剂被破坏。由图7可见最佳反应时间为2小时，时间过长，亚麻纤维被酸解得就较多，因而G下降。

7. 接枝纤维的物理机械性能

接枝纤维的物理性能和纯麻纤维的机械性能测试结果如前表，从前表可见：

(1) 纤维的断裂强度：接枝亚麻纤维的断裂强度低于纯亚麻纤维，并且随接枝率的提高，强度逐渐下降，平均下降29.46%左右。这可能是由于在接枝过程中，纤维分子受酸的局部破坏或其它损伤所致。

(2) 断裂伸长率：接枝亚麻的断裂伸长率高于纯亚麻纤维，这是因为乙酯的弹性比较好，这表明丙烯酸乙酯接枝亚麻后，提高了亚麻纤维的耐磨性。

(3) 杨氏模量：聚丙烯酸乙酯玻璃化温度低，分子链柔顺，因此，丙烯酸乙酯接枝亚麻纤维，接枝物的柔顺性必将得到改善。实验结果

接枝纤维与纯麻纤维的机械物理性能比较表

The comparison of physical properties between grafted and pure flax fibre

项 目		断裂强度 (厘牛/分特)	断裂强度 变异系数 (%)	断 裂 伸 长 率 (%)	断裂伸长率 变异系数 (%)	杨氏模量 (厘牛/分特)	断 裂 功 (焦)
吉林亚麻纤维		3.52	30.85	2.60	30.35	135.39	15.288×10^{-6}
接枝亚麻							
No.	G%						
88-17-b	9.70	3.20	50.47	5.38	36.02	59.54	28.812×10^{-6}
88-17-a	20.20	3.12	39.77	4.84	30.19	65.45	25.578×10^{-6}
88-4-5	24.52	2.24	57.78	4.81	30.44	46.65	17.934×10^{-6}
88-15 ^{II} -5	54.94	2.50	36.75	4.16	22.42	60.08	17.346×10^{-6}
88-15 ^{II} -6	69.90	1.96	38.28	3.67	25.69	53.47	12.054×10^{-6}
88-4-8	90.82	1.86	50.33	4.31	30.38	43.08	13.328×10^{-6}

表明接枝亚麻纤维的杨氏模量比纯亚麻纤维降低了56%左右,因此,亚麻纤维接枝后,刚性变小,比较柔软,对提高可纺性和成纱品质有利。

(4) 断裂功: 亚麻纤维接枝后,其断裂功有少量提高。这对于亚麻纤维的抗冲击载荷的性能是有利的。

参 考 资 料

- [1] C. J. Sionescu et al, «ACS Cymp. Ser» 182, p.65(1981).
- [2] «吉林大学自然科学学报», № 1, 108(1988).
- [3] M. Misra, J. Appl. Polym. Sci, Vol. 33 (1987)2809.
- [4] N. P. Padihi et al J. Appl. Polym. Sci, Vol. 28 (1983)1811.