

# 接枝亚麻纤维的工业性试验(二)

徐宏伟<sup>(1)</sup> 严 迅<sup>(3)</sup> 严 伟<sup>(2)</sup> 封 冰<sup>(4)</sup> 巫拱生<sup>(5)</sup>

(黑龙江中天纺织有限公司, 齐齐哈尔, 161041) (齐齐哈尔亚麻纺织厂) (青岛大学理工学院)

摘 要: 以  $K_2S_2O_8 - NaHSO_3$  为引发体系, 丙烯酸乙酯为单体, 实现了亚麻纤维接枝共聚的工业性规模试验, 得到接枝率在 6% ~ 14% 范围的接枝改性亚麻纤维, 可满足纺制新型接枝改性亚麻纱的工艺要求, 为接枝亚麻纤维的工业化开创了一条新路。

关键词: 亚麻 丙烯酸乙酯单体  $K_2S_2O_8 - NaHSO_3$  引发体系 接枝共聚

中图分类号: TS 102.221 文献标识码: A

亚麻及其他麻类纤维与乙烯基类单体接枝共聚改性的实验室基础研究成果, 在国外文献中已有不少报道<sup>[1-9]</sup>, 在国内近 20 年来在亚麻、苧麻、罗布麻等纤维与丙烯酸酯类单体接枝共聚的基础研究上, 开始了一系列工作<sup>[10-16]</sup>。然而, 在国内外诸多文献报道中, 迄今为止, 均未见到与亚麻纺织厂工业生产直接相关的接枝亚麻纤维工业性试验研究成果中报道。这是由于从实验室用少量麻纱作接枝共聚反应研究过渡到工业性试验, 要克服重重困难, 在接枝工艺条件上, 既要满足高分子接枝共聚反应规律的特殊要求, 又要与亚麻纺织厂原麻的前处理及纺纱后处理工艺紧密结合。在国家计委、黑龙江省科技厅的得力资助下, 企业与院校科研人员通力合作下, 我们经历多年的准备与 5 年的由小至大的工业性试验, 终于获得了接枝改性亚麻纤维的工业性试验研制成果, 为工业化生产开创了一条新途径。在前文<sup>[17]</sup>报道的基础上, 详细地报道和探讨接枝共聚工艺配方和影响接枝率的诸因素。

试验部分与前文<sup>[17]</sup>相同, 不再重复。

## 1 结果与讨论

在有关文献<sup>[10-16]</sup>长期开展研究的条件下, 选择了合适的化工产品、优良的原料配方及工艺操作条件, 在各类反应釜上, 从小到大, 进行了各种探索与对比性试验, 获得了大量数据和经验, 一些结果列于表 1、2 和 3。对影响接枝率的诸多因素, 作了详细的讨论。

### 1.1 单体与纯亚麻用量比 ( $M/F$ ) 对接枝率的影响

选用亲油性单体丙烯酸乙酯 (EA) 作为接枝单体, 从高分子结构与性能的关系的理论分析可知, 聚丙烯酸乙酯接枝亚麻纤维后, 对提高亚麻纤维的弹性、柔顺性、抗折皱性均有利, 小试产物的性能测试也证实了这一预测。本项研究因属工业性试验, 因此,  $M/F$  比值上我们作重点研究而对单性的种类不再选择。从表 1~表 3 的结果可以看出, 接枝率  $G$  值

随  $M/F$  的增加而上升, 在二管纱、四管纱、十八管纱反应釜中的试验结果均有相同的规律, 这与巫拱生

表 1 亚麻纤维接枝共聚工艺条件

序号	$F$ (g)	$M$ (ml)	$M/F$	$K_2S_2O_8$ (mol)	$NaHSO_3$ (mol)	反应 温度 ( $^{\circ}C$ )	反应 时间 (h)	接枝率 (%)
2-1	340	190	0.5	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	6	6.2
2-2	580	290	0.5	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	6	6.5
2-3	600	390	0.6	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	6	7.0
2-4	588	392	0.6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	7.1
2-5	500	327	0.6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	7	7.2
2-6	500	385	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	8.1
2-7	727	565	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	70	6	7.5
2-8	609	541	0.8	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	6	9.0
2-9	570	507	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	7	9.8
2-10	556	500	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	70	6	9.6

\* 二管纱反应釜,  $F$  为原麻纤维,  $M$  为单体,  $M/F$  为重量比。

表 2 亚麻纤维接枝共聚工艺条件

序号	$F$ (g)	$M$ (ml)	$M/F$	$K_2S_2O_8$ (mol)	$NaHSO_3$ (mol)	反应 温度 ( $^{\circ}C$ )	反应 时间 (h)	接枝率 (%)
4-1	1580	1032	0.6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	7.5
4-2	2064	1346	0.6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	7	7.0
4-3	1826	1389	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	8.5
4-4	2012	1531	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	7	8.7
4-5	2202	1675	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	8.0
4-6	1784	1551	0.8	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	70	6	9.5
4-7	1802	1602	0.8	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	7	9.7
4-8	1573	1368	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	10.2
4-9	1592	1389	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	7	10.5
4-10	1590	1388	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	70	6	10.0

\* 四管纱反应釜,  $F$  为原麻纤维,  $M$  为单体,  $M/F$  为重量比。

表 3 亚麻纤维接枝共聚工艺条件

序号	$F$ (g)	$M$ (ml)	$M/F$	$K_2S_2O_8$ (mol)	$NaHSO_3$ (mol)	反应 温度 ( $^{\circ}C$ )	反应 时间 (h)	接枝率 (%)
18-1	7002	4645	0.6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	8.5
18-2	9208	6056	0.6	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	7	8.8
18-3	9052	6948	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	10.2
18-4	9909	6895	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	7	10.5
18-5	9459	7610	0.7	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	70	6	10.0
18-6	8019	6992	0.8	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	6	11.4
18-7	8109	7209	0.8	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	60	7	11.8
18-8	8012	6989	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	6	14.2
18-9	8120	7219	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	60	7	14.5
18-10	8310	7389	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	70	6	13.8

\* 十八管纱反应釜,  $F$  为原麻纤维,  $M$  为单体,  $M/F$  为重量比。

等人的小试实验结果一致。完全符合高分子接枝共聚的反应规律。但  $M/F$  过高时,  $G$  值也过高, 且与接枝相反的均聚反应机率增大, 生成较多的均聚物,  $G$  值过高, 既不利于纺纱, 也影响纤维的特有的风格; 而均聚物较多, 对后处理不利, 且提高了成本, 对工业化不利。按研究指标  $G$  值在 8% ~ 12% 范围,  $M/F$  值定在 0.5 ~ 0.8 范围, 从列表有关数据可知, 各次试验所得  $G$  值均在要求范围, 在十八管纱反应釜中的试验,  $G$  值更为理想。

### 1.2 引发剂用量对接枝率的影响

巫拱生等人研究亚麻、苧麻、罗布麻等纤维与丙烯酸酯类单体接枝共聚反应的规律基础实验时, 选用了各种引发体系对比研究。在此成果的基础上, 选择引发效果甚好、工业成本较低且毒性又极低的过硫酸钾与亚硫酸氢钠组成氧化还原引发体系, 表 1 ~ 表 3 的数据表明, 上述两种无机化合物在体系中的摩尔浓度相等, 其值在  $1.2 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1}$  时, 所得接枝亚麻的  $G$  值都达到予计的要求指标。

### 1.3 反应温度对接枝率的影响

反应温度较高时, 引发剂分解产生初级自由基的速度快, 且利于麻纤维分子的膨胀, 有利于单体扩散至麻纤维大分子上, 有利于接枝全过程反应的进行, 但温度过高时, 高分子接枝链活性易被终止, 从而降低了接枝支链的分子量, 对接枝亚麻纤维的力学性能, 如强度等都有影响, 且温度高, 对工业化成本也不利, 在小试实验结果基础上, 在 60°C、70°C 范围作工业性试验, 都可得到较理想的结果。

### 1.4 反应时间对接枝率的影响

所用氧化还原引发体系为自由基型的引发剂, 属链锁聚合反应范畴, 一旦链引发之后, 大量单体与亚麻纤维大分子链上的接枝活性中心反应, 从链增长至终止, 是瞬间快速完成的, 反应时间对接枝支链长度影响不大, 但对体系中单体的转化率及接枝率有影响。在工业性试验中, 6h ~ 7h 可以完成接枝反应, 得到预期的试验结果。

### 1.5 接枝共聚体系介质酸度对接枝纤维的影响

反应介质应呈弱酸性, 对氧化还原引发接枝较为有利。但酸性过大时, 会导至亚麻纤维大分子链的裂解, 且经煮漂工艺处理后有意保留下来的果胶分子也可能被酸破坏, 从而降低了麻纱的抱合力, 因此, 介质酸度应控制在 pH 值为 6 ~ 7 范围。

### 1.6 介质中 $O_2$ 及杂质对接枝共聚的影响

自由基型引发剂接枝共聚反应, 介质中的  $O_2$  及某些杂质, 如  $Fe^{3+}$  等, 对接枝起阻聚作用, 从而降低接枝率及支链长度。因此, 反应前必须用纯  $N_2$  反复

排除介质中的  $O_2$  气。以水为介质, 经离子交换树脂处理。

### 1.7 搅拌方式对接枝共聚的影响

接枝共聚反应如同其他高分子化学反应一样, 为使反应物充分接触, 必须有良好的搅拌, 但又不能按化工厂的反应装置要求, 而应按亚麻厂生产设备的特点及接枝后所得产品可以直接转入下一道工序——纺纱的直接操作要求, 否则, 纵使接枝成功, 接枝亚麻也不能用于纺纱工序纺纱。从试验开始, 就选用圆柱型立式反应釜, 在换向电机驱动下, 反应物随介质的上下流动、纱管内外流动, 使它们充分与亚麻纤维分子接触, 使接枝共聚反应在较好的动态体系中进行。试验结果表明, 利用国内亚麻纺纱厂现行的先进的煮漂反应釜, 其搅拌方式及控温手段, 基本上可满足亚麻接枝工业性试验的要求, 得到项目要求达到的接枝率指标。

## 2 结 论

1. 在亚麻纤维接枝改性工业性试验研究中, 确认丙烯酸乙酯为最优单体,  $K_2SO_8 - NaHSO_3$  为最佳引发体系。

2. 当  $M/F$  为 0.5 ~ 0.8 时, 引发剂浓度为  $1.2 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1}$ , 60°C, 反应介质显弱酸性, 在纯  $N_2$  保护及有效的搅拌下, 接枝共聚反应 6h, 可以得到接枝率在 6% ~ 14% 范围, 适于纺纱的接枝改性亚麻纤维, 为实施工业化开辟了新途径。

### 参 考 文 献

- 1 P · Ghosh. et al. J. Macromol. Sci - chem., 1983(2): 169.
- 2 M · M · Hugue et al. J. Polym. Sci; Polym. Chem. Edi., 1980(18): 1447.
- 3 N · Y · Aou - Zeid, et al. Angew. Makromol. Chem, 1984(69): 121.
- 4 M · Misra, J. Appl. Polym. Sci., - chem, 1987(4): 473.
- 5 J. C. Arthor. et al. J. Appl. Polym. Sci, 1987(33): 2809.
- 6 Belgacem MN et al. J. Appl. Polym. Sci, 1994: 53379.
- 7 A · K · Bledzki et al. J. Appl. Polym. Sci, 1996(59): 1329.
- 8 Gessam J. et al. Angew. Makromol. Chem. 1996: 236, 129.
- 9 A · S · Sarae, Prong, Polym, Sci, 1999(24): 1149.
- 10 巫拱生等. 钾离子引发甲基丙烯酸甲酯与苧麻纤维的接枝共聚反应. 纺织学报, 1986(7): 20 ~ 22.
- 11 巫拱生等. 亚麻纤维接枝共聚反应及产物性能. 纺织学报, 1988(1): 17 ~ 18.
- 12 巫拱生等. 甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯与麻类纤维的接枝共聚反应规律. 吉林大学自然科学学报, 1988(1): 107 ~ 120.
- 13 Chinese Journal of Textile Research, 1988(1): 40 ~ 44.
- 14 巫拱生等. 丙烯酸酯类与亚麻纤维接枝共聚反应的研究. 高等学校化学学报, 1991(6): 849 ~ 852.
- 15 巫拱生等. 罗布麻纤维与丙烯酸乙酯的接枝共聚——引发剂效率的比较. 纺织学报, 1991(3): 4 ~ 6.
- 16 巫拱生等. 罗布麻纤维与丙烯酸酯类接枝共聚物结构和性能研究. 高分子学报, 1993(4): 463 ~ 468.
- 17 严伟等. 接枝亚麻纤维的工业性试验(一). 纺织学报, 2003(1): 43 ~ 45.