

柞丝绸等离子体接枝甲基丙烯酸羟乙酯研究

谢洪德 王红卫 管新海 李 宁 张卫东

(苏州大学,苏州,215021)

(河南开封丝织印染厂)

摘要:研究等离子体条件下甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)对柞丝绸的接枝反应,讨论影响接枝反应的因素,确认氧等离子体具有高选择性接枝共聚的优点。

关键词:柞蚕丝织物 甲基丙烯酸羟乙酯 等离子体 接枝共聚 研究

中图法分类号:TS 195.54 文献标识码:A

柞蚕丝织物通过接枝处理,可增加其重量和体积,还可提高其耐用性。据资料报道,真丝绸经甲基丙烯酸羟乙酯(以下简称 HEMA)接枝整理后有防霉和抑制泛黄效果^[1],尤可抑制由紫外线引起真丝绸的脆性和泛黄。研究表明用 HEMA 接枝真丝绸物后,抗皱性、湿弹性、吸湿性、真丝的抗泛黄性等均提高显著^[2]。但不管是化学接枝还是微波接枝^[3],由于均采用了过硫酸铵或过硫酸钾作为引发剂并且要求升温到接枝温度,使 HEMA 除了与真丝绸接枝共聚之外,还进行自聚反应,其结果不仅仅是接枝率不高,而且 HEMA 的自聚物粘附在绸面及接枝设备上,给工业化生产带来困难。为改善这种状况,本文首先对真丝绸物进行等离子体处理,再在 HEMA 水溶液(接枝液)中进行接枝增重加工,研究表明,该方法不仅接枝液中 HEMA 不发生自聚反应,而且接枝液象“染液”一样可重复使用。在不影响真丝绸原有风格的基础上,控制接枝程度恰到好处,可赋予真丝绸物厚实、增弹的效果。

等离子体引发聚合是指利用等离子体产生的活性物种引发特定单体聚合的一种新的聚合方法,它可以分为引发本体、溶液、乳液及悬浮聚合和引发单体在其它被处理材料的表面进行接枝聚合两大类^[4,5]。其中,对天然纤维进行接枝改性以拓展其应用,提高其性能的等离子体引发接枝聚合方法吸引了众多研究者的兴趣。与等离子体聚合及等离子体表面改性技术相比,等离子体引发接枝聚合的一个显著优点是能在材料表面及内部产生的活性自由基的同时,不引入整个溶液,接枝聚合反应仅限在纤维表面及内部发生。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

柞丝织物:经密每厘米 36 根,纬密每厘米 29 根

(河南开封丝织印染厂提供)。主要药品:HEMA 进口分装。甲酸、醋酸、丙酮、乙醇,均为分析纯。平平加 O、丝光皂,为工业品。精练剂(含丝素保护成份)盐溶液自制。工作气体:纯氧气(99.99%)。

1.2 接枝增重操作

用精练液盐溶液调节 pH 值,对柞丝织物进行膨化、复练,以去掉少量的丝胶和油污,然后于 100℃烘干,在干燥器中冷却、干燥平衡 24 h 后称重。将柞丝织物置于等离子体处理腔中,在不同条件下进行等离子体处理,然后取出放入接枝液中升温到所需温度,保温一定时间,取出织物,皂煮、热水洗、温水洗、冷水洗,然后于 100℃烘干,在干燥器中冷却、干燥平衡 24 h 后称重,计算接枝增重率。

接枝增重率 = (反应后布料重 - 反应前布料重) / 反应前布料重 × 100%。

通过索氏提取器提取,以丙酮为溶剂在 55~60℃回流 24 h 除尽单体和自聚物。待丙酮挥发后在干燥器中干燥平衡 24 h 后称重,计算失重率,方法同上。

1.3 试验设备

HD1B 型等离子体处理仪(苏州英泰等离子体技术有限公司)。DZKW-2 型电子温控不锈钢水浴锅。

1.4 性能测试

用 YG026 型电子织物强力仪(常州市第二纺织机械厂制造)测定预处理前后、等离子体处理前后、增重前后柞丝织物的断裂强度和断裂伸长率。样品宽 5 cm,长 20 cm。

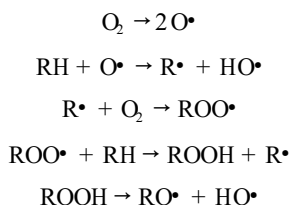
纤维结构形态观察,用 S-570 型扫描电镜观察增重前后丝素蛋白纤维的侧面形态并摄影。

按照国家标准,参照 GB411-78 法进行皂洗试验,洗涤 50 次,计算接枝增重率的失重率,失重率愈小,耐抗性愈好。

2 结果与讨论

2.1 织物与 HEMA 接枝共聚反应的特点

在外加电场的作用及高真空环境下,气体中少量自由电子被加速,获得较高的能量,这些高能电子与气体分子或原子发生弹性及非弹性碰撞,电子、分子的碰撞改变粒子的动能,使之发生激发电离、碎裂等反应,获得较高能量,产生电离。本研究采用氧等离子体,其作用机理如下^[4,5]:



由于氧离子的轰击作用,使织物表面及内部产生自由基活性基团 $\text{RO}\cdot$,当该织物放入含 HEMA 的溶液时,在一定条件下 HEMA 即可在织物表面也可在内部连接有 $\text{RO}\cdot$ 处发生接枝共聚反应,而溶液中的 HEMA 由于无活性基团则不发生共聚反应。因为常规的化学接枝需引发剂过硫酸钾或过硫酸铵才能起聚合反应,无引发剂时 HEMA 还是很稳定的,因此原接枝液添加部分 HEMA 后可多次重复使用。而增重率的大小可通过 HEMA 的浓度调节。

2.2 接枝增重工艺诸因素的影响

2.2.1 前处理对接枝增重率的影响 柞丝绸由于其纤维结构等方面的原因,柞蚕丝横截面是扁平形,单纤又比桑蚕丝单纤粗。柞蚕丝的色素大部分与丝胶相结合而一部分渗入丝质中,牢固结合;不易精练,所以直接影响染色的鲜艳度,造成膨化性能差,助剂达及度低。因此首先对柞丝绸用一定浓度的盐溶液作浸泡预处理,经过适当温度与时间处理,使之膨化后不能完全恢复到原状态,即产生不可逆膨化。使柞丝的结构形态发生变化,充分膨化后的柞丝绸,可增加织物的蓬松性,使纤维的比表面积增加,经等离子体产生的活性点增加,接枝增重率明显提高。预处理对接枝增重率的影响见表 1。

表 1 预处理对接枝增重率的影响

处理条件	接枝增重率(%)
预处理	27.03
未处理	10.22

2.2.2 不同的等离子体放电功率、时间对接枝增重率的影响 由图 1(固定某一放电功率)可知,增重率随放电时间的增长而增大,到 15 min 时达到最大,形成波峰,后又随时间的增加而减小。这是因为

等离子轰击时间越长,织物表面产生的自由基越多,故增重率越大,而时间过长,等离子体刻蚀作用越大,织物表面交联过多,反而导致自由基密度下降,增重率下降。

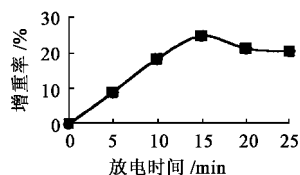


图 1 等离子体放电时间和接枝增重率的关系

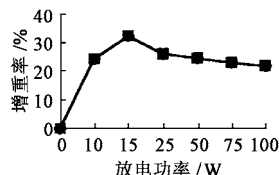


图 2 放电功率与增重率的关系

增重率和放电功率的关系曲线与增重率和放电时间的关系曲线相似,情况类似,本实验证明 15 W 时效果最好,如图 2。

2.2.3 失重率与放电条件的关系 放电时间和功率对失重率的影响曲线分别见图 3、图 4。由图 3、图 4 可见,随处理时间及功率的增加,失重率也增加。这是由于织物在较高能量粒子轰击下,表面分子上较弱的键断裂,形成挥发性小分子引起的质量损失,这就是等离子体的刻蚀作用。随处理时间及功率的增加,刻蚀作用明显增加,因而失重率也增加。

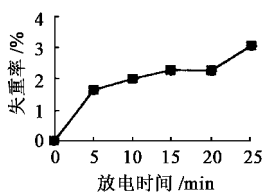


图 3 放电时间对失重率的影响曲线

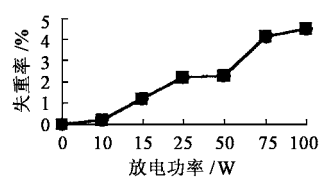


图 4 放电功率对失重率的影响曲线

2.3 接枝率与反应温度的关系

接枝反应必须突破一能垒才能进行,因此温度对接枝反应有较大的影响。

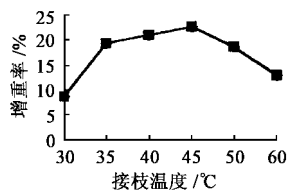


图 5 接枝温度对增重率的影响曲线

图 5 表示了反应温度对接枝增重率的影响。反应温度在 25 °C 以下,几乎不进行反应,以后继续升温,接枝共聚反应显著。在 45 °C 时接枝率最大。

后随温度上升,接枝率反而下降。这是因为温度越高越容易突破能垒,故接枝率越高。但在较高的温度下,因为纤维表面均聚物的增加起到了阻碍作用,HEMA 无法进入纤维内部“孔穴”进行接枝。而纤维表面均聚物在以后的皂煮过程中将去除,导致织物接枝率下降。而真正起接枝共聚反应的,尽管通过索氏提取器提取以及经过皂洗 50 次,失重率

≤3 %。

2.4 等离子体处理对织物强度和伸长率的影响

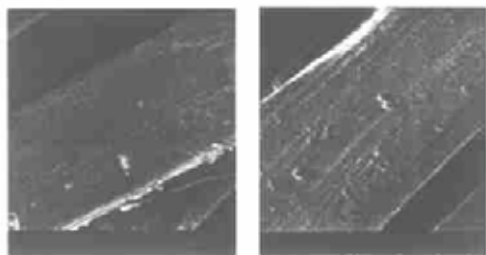
表 2 为不同处理条件对织物强度和伸长率的影响数据。由表 2 看出,等离子体处理后,由于交联作用使强力有所上升,伸长率纬向有所上升,经向略有下降。而接枝后纬向有所下降,经向明显有下降,伸长率纬向有所下降,经向明显有上升,这和文献[2]的结论相同。

表 2 不同处理条件对织物性能的影响

处理条件	强度(N)		伸长率(%)	
	纬向	经向	纬向	经向
等离子体处理前	550.5	353.5	29	35.9
等离子体处理后	573.5	355	31.2	34.1
等离子体处理后加接枝增重	567	340.5	27.5	37.5

2.5 柞丝纤维的形态结构

从图 6 看出,膨化浸泡预处理后,纤维的横截面积增大,直径变粗。从图 7(a) 看出,纤维表面有极少量均聚物沉积,纤维内、外主要发生的为接枝共聚反应。图 7(b) 表面均聚物较多,在皂煮中将被除去,因此反映出增重率下降。而图 7(c) 中纤维表面有不规则颗粒状物质出现。“孔穴”内无接枝单体,因此增重率较低。

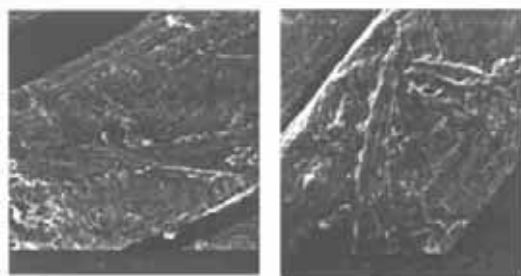


(a) 膨化浸泡预处理前 (b) 膨化浸泡预处理后

图 6 膨化浸泡预处理前后纤维电镜扫描照片

3 结 论

1. 用 HEMA 为接枝单体,用氧等离子体处理



(a) 40 °C 接枝 (b) 50 °C 接枝



(c) 60 °C 接枝

图 7 不同接枝温度下处理的纤维电镜扫描照片

后,可对柞丝织物进行低温接枝增重,在 45 °C 时纤维内、外主要发生接枝共聚反应,而 HEMA 自聚反应较少,接枝液中无 HEMA 自聚体。

2. 摸索出用氧气作为工作气体,底压为 5 Pa、工作压力为 30 Pa,放电功率为 15 W,放电时间为 15 min 为最佳等离子体处理条件。

参 考 文 献

- 1 叶金兴编译.日本在真丝接枝整理方面的研究和开发.丝绸,1988(10):49~52.
- 2 邓金华等.用 HEMA 接枝增重丝绸物性能的研究.浙江丝绸工学院学报,1996(1):34~39.
- 3 包建军等.丝绸物微波接枝甲基丙烯酸羟乙酯研究.纺织学报,2001(5):46~48.
- 4 H. Yasuda. Plasma Polymerization. New York: Dekker, 1984: 135~155.
- 5 H. Yasuda et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977(15): 991~1019.

欢迎订阅《纺织科普》报

《纺织科普》报是由中国纺织工程学会主办和编辑出版的科普性内部刊物。为四开半月刊,全年 24 期,订费 24 元。需订阅者,请与我报联系。

地 址:北京朝外延静里中街 3 号六层

邮 编:100025

电 话:010-65017772/3/4/5/6-8008

传 真:010-65016538

帐 户:中国纺织工程学会

开户银行:工商银行八里庄分理处

帐 号:02000038090144201-10