

烯类单体与羊毛纤维的接枝共聚改性研究

孟祥英

(青岛大学化工系,青岛,266071)

摘要:研究烯类单体与羊毛纤维接枝共聚反应,分别制得 Wool-MMA, Wool-EtMA, Wool-BuMA, Wool-BzMA 系列接枝共聚物,讨论反应条件与接枝率的关系。

关键词:接枝共聚 甲基丙烯酸酯 羊毛纤维 研究

中图法分类号:TS 195.54 文献标识码:A

工业化国家消费者正在摒弃羊毛制品只适用于秋、冬季的旧观点,树立羊毛是四季皆宜的新观念,随之机可洗羊毛内衣裤的市场份额在全球及区域性经济不景气之时仍呈上升之势^[1-3]。

毛织物在加工服用过程中会因羊毛纤维结构上的鳞片层相互缠结、咬合而发生严重的缩水和毡缩现象^[4],限制了高档机可洗羊毛内衣的开发。羊毛纤维的改性处理,采用传统的加工方法,无论是以“减法”为前提的“卤化”或“氧化”法处理工艺,还是以“加法”为前提的聚合物表面沉积处理工艺,都将在一定程度上损害羊毛纤维的天然品质,使其强力降低或手感粗糙,使毛织物失去其美学意义上的优良风格。

以甲基丙烯酸酯类与羊毛纤维进行接枝共聚改性可使羊毛纤维的防缩及增强整理成为可能。国内外近年来这方面的研究时有报道^[5-12],但至今未有工业化产品。

1 实验

1.1 试样、试剂及处理

试样:散羊毛,单纤维细度 0.26 ~ 0.3 tex(品质支数为 80 支),青岛第二毛纺厂提供,将散羊毛在索氏萃取器中用丙酮萃取 4 h,真空干燥至恒重备用。
试剂:甲基丙烯酸甲酯(CP)、甲基丙烯酸乙酯(CP)、甲基丙烯酸丁酯(CP)、甲基丙烯酸苯酯分别进行试剂处理,先用 5% NaOH 水溶液洗涤以除去阻聚剂,

再用水洗,分离出单体后用无水氯化钙干燥,截取减压蒸馏的中间馏份备用。引发剂组分:过硫酸钾,三氯化钛,硫酸亚铁,醋酸钴,过硫酸铵,亚硫酸氢钠均为 AR 级,使用前以无离子水配成所需浓度待用。

1.2 接枝共聚反应操作步骤

将盛有定量处理过的羊毛纤维的反应瓶通入氮气(N_2),时间为 2 min,用反口胶塞塞紧反应瓶口,然后注入所需引发剂溶液及一定浓度的单体,将反应瓶置于电动振荡器中进行接枝共聚反应,达到预定反应时间后,以 1% 氢醌水溶液终止反应。所得粗产物用蒸馏水冲洗多次,烘干后在索氏萃取器中以苯为溶剂经 48 h 萃取以除去均聚物。

1.3 单体转化率,接枝率,接枝效率的测定

将洗去均聚物的接枝纤维真空干燥至恒重,单体转化率 C ,接枝率 G 和单体的接枝效率 E 分别按下式计算:

$$C = [(W_2 - W_1) / W_4] \times 100 \%$$

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

$$E = [(W_2 - W_1) / W_3] \times 100 \%$$

式中, W_1 为试样羊毛纤维重量; W_2 为接枝改性羊毛纤维重量; W_3 为反应中消耗的单体总量; W_4 为反应中所形成的均聚物重量。

2 结果与讨论

2.1 氧化-还原体系的选择

分别选用不同种类的水溶性氧化-还原引发剂进行羊毛纤维与 MMA 单体的接枝共聚反应,其反应结果列于表 1。

表 1 不同种类的引发体系对 Wool-MMA 接枝共聚反应的影响

样品	引发体系	C %	G %	E %
1	PPS-TC	72.50	30.07	18.66
2	PB-FS	85.61	41.60	18.90
3	PB-CA	82.12	43.30	20.72
4	APS-SBS	85.34	40.20	18.61

反应条件:氧化剂浓度为 10.0 mmol/L;还原剂浓度为 8.5 mmol/L;单体浓度为 18.0 mmol/L;反应时间为 180 min;反应温度为 $(32 \pm 1) ^\circ C$ 。

由表 1 中看出,所选 4 种不同的氧化-还原引发体系引发的羊毛纤维 MMA 的接枝共聚反应均有较高的单体转化率和接枝率,这是因为本反应采取以水为介质的非均相反应,即使反应进行到后期,体系粘度的降低也不足以严重妨碍单体扩散。所以反应进行比较完全。

特别值得指出的是,引发剂体系 $KBrO_3 - Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 所引发的接枝共聚反应,单体转化率

C 与其它几种引发剂引发的聚合反应相比并不是太高,但其反应接枝率 G 和单体的接枝效率 E 却有较大的提高,分别达到 43.3% 和 20.7%。对这一现象的可能的解释有两种:首先是因为本反应所使用的引发剂中的还原剂部分为醋酸钴,而其中的羧酸根阴离子与羊毛纤维的肽链中的酰胺键通过静电吸引力而产生很好的吸附作用,使接枝聚合反应变得容易,另外,可能在纤维内部的某些“自由体积”内形成了一些均聚物,而这些均聚物的除去是比较困难的。Douglas M Bass^[12] 也曾有过类似的解释。从实验过程中的表现现象也容易观察到 $KBrO_3 - Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 所引发的聚合反应,在反应进行到后期时,羊毛纤维有卷曲成团的趋势,而包埋在其中的均聚物不宜彻底除去,使接枝率和单体的接枝率升高。

大量的实验数据表明,用于 Wool-MMA 接枝共聚反应的 4 种不同的引发体系能有效的引发 EtMA 与羊毛纤维的接枝共聚反应,只是产物接枝率略低于 Wool-MMA。但在相同的反应条件下,Wool-BuMA 和 Wool-BzMA 的聚合反应的接枝率明显降低。这可能有两方面的原因,首先 BuMA 上的丁氧基取代基 $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 和 BzMA 上的苯氧基取代基 $-OC_6H_5$ 有较大的空间位阻效应,使单体 BuMA 及 BzMA 与羊毛纤维骨架肽链上的活性点反应的几率降低,生成 PbuMA 和 PbzMA 均聚物的几率增加。另外,均聚物及侧基基团 PbuMA 和 PbzMA 的生成使得体系的凝胶化现象加重,从而使产物接枝率和单体接枝率明显降低。

从反应的总单体转化率看,所用的 4 种引发剂体系均能有效的引发甲基丙烯酸酯类单体进行聚合反应,但是以工业化生产为目的的纤维改性聚合反应,还应考虑处理工艺及产品的性能价格比。Wool-BuMA 及 Wool-BzMA 聚合产物因其在以上 4 种引发剂所引发的聚合反应中有较低的接枝率和单体接枝率,工业化前景不是太好,除非开发出活性更高的引发剂体系。

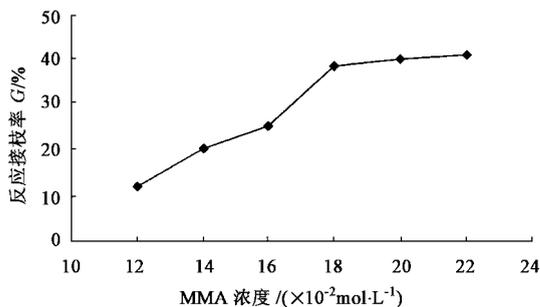
以引发剂 PB-FS 所引发的接枝聚合反应虽然能得到较高接枝率的 Wool-MMA 和 Wool-EtMA 产物,但这种引发剂存在一个不容忽视的现象,所处理纤维泛黄严重。而以引发剂 PB-CA 引发的聚合反应,产物手感较为枯槁,且易卷曲成团,给后处理加工工艺带来困难。

综上所述,所选用的 4 种氧化-还原引发剂中,APS-SBS 有最好的工业化应用前景。

2.2 单体浓度对聚合反应接枝率 G 的影响

当保持其它反应条件不变,单体浓度的大小对

聚合反应接枝率 G 有不同的影响。图 1 清楚地显示了接枝率 G 随单体浓度增加而增加,并且在单体浓度较低的情况下,这种增加几乎呈线性关系。而当单体 MMA 浓度大于 $18.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, G 与单体浓度的曲线出现平台,这可能是随聚合反应的进行,所形成的聚合物原位沉积于羊毛纤维的表层,阻碍了单体向骨架大分子上可利用接枝点的进一步扩散,而在高单体浓度的情况下,这种影响变得愈发显著。



反应条件: [APS] = 10.0 mmol/L, [SBS] = 8.5 mmol/L,
时间 = 180 min, 温度 = (32 ± 1) °C。

图 1 反应接枝率随 MMA 浓度的变化

3 结 论

1. 所选 4 种高活性氧化—还原引发体系均能有效引发甲基丙烯酸酯类单体与羊毛纤维的接枝共聚反应,制得接枝改性羊毛纤维。高活性氧化—还原引发体系的引入,可使羊毛纤维与甲基丙烯酸酯类单体的接枝共聚反应在较低温度(0 ~ 50 °C)下进行,从而保证了羊毛纤维不受损伤,毛织物可保

持其优良的服用性能。

2. 从反应实施方法及接枝共聚产物综合性能方面考虑,四种氧化—还原引发体系中,APS—SBS 最具开发价值。

3. 单体浓度对接枝共聚反应也有一定影响。单体接枝率随单体浓度增加而上升,当单体浓度大于 $18.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,增加值趋于平台。

参 考 文 献

- 1 Isaacs M. Trade Agreements: How They Effect US Textiles. Text. World, 2000(3): 50 ~ 54.
- 2 Masako N. Fashion Science. Text. Asia, 2000(2): 27 ~ 28.
- 3 Carpio L. 2000/2001 Autumn/ Winter Fashions Toward Sex Appeal. A. I. A. J., 2000(6): 57 ~ 58.
- 4 刘曾贤. 精纺毛织物机可洗整理方法综述. 1996(2): 2 ~ 6.
- 5 Jang J et al. The Application of UV-Curable Polymers to Wool Fabric to Impart Machine-Washability. J. Text. Inst., 1999(3): 412 ~ 413.
- 6 Tsukada M et al. Graft Copolymerization of Benzyl Methacrylate onto Wool Fibers. J. Appl. Polym. Sci., 1997(2): 343 ~ 350.
- 7 Elangovan V J et al. J. Appl. Polym. Sci., 1992(45): 1 823 ~ 1 825.
- 8 Elangovan V J et al. Chemical and Mechanical Properties of Methyl Methacrylate Grafted Wool Fiber. J. Appl. Polym. Sci., 1992(44): 2 179 ~ 2 183.
- 9 Liouni M et al. Graft Copolymerization of Methacrylates onto Wool Fibers. J. Appl. Polym. Sci., 1992(45): 2 199 ~ 2 205.
- 10 Liouni M et al. Modification of Woolen Fabrics Through Grafting With Methacrylic Esters. J. Appl. Polym. Sci., 1997(64): 2 399 ~ 2 407.
- 11 Garnett J L et al. Novel Additive Including Charge Transfer Complexes in Graft Copolymerization of MMA to Polypropylene, Cellulose and Wool. Polym. Int., 1999(48): 1 016 ~ 1 026.
- 12 Douglas M Barr. An Investigation into the Effects of Graft Polymerization of Vinyl Monomers to Wool. J. Soc. Dyers Colorists, 1995(80): 31 ~ 37.

2004 年《上海纺织科技》征订启事

《上海纺织科技》是纺织工业类全国中文核心期刊,由上海市纺织科学研究院主办,国内外公开发行,入编《中国学术期刊(光盘版)》和《万方数据资源系统数字化期刊群》。主要报道全国纺织科研、生产技术、产品开发、技术经济及国内外纺织科技动态等文章。是纺织行业联系产、学、研,沟通科、工、贸的桥梁和纽带。是业内人士掌握纺织信息,提高技术水平,拓宽相关知识面的理想读物。

《上海纺织科技》主要栏目有:专论与综述、纤维、纺纱、机织、针织、染整、计算机应用、产业用纺织品、服装、测试分析等。2004 年将进一步面向全国纺织企业,对栏目作适当调整,强调实践性和实用性,侧重介绍企业新技术、新工艺、新产品、新设备、新理念。欢迎纺织企事业单位、科研单位、大专院校、纺织行业各级管理人员、科技人员、经营人员订阅。

本刊国内统一刊号 CN31-1272/TSI, 国际标准刊号 ISSN1 001-2044, 邮发代号 4-397, 双月刊, 大 16 开, 公开发行, 每期定价 8.00 元, 全年 48 元。订阅办法: 今年 11 月份前全国各地邮局订阅(邮发代号 4-397), 若漏订可向《上海纺织科技》发行部零星订阅(上海市纺织科学研究院资料室, 联系人: 金玉川, 电话: 021-55210011 转 246)。

地址: 上海市平凉路 988 号(上海纺织科技工业园内)

邮编: 200082

单位: 《上海纺织科技》编辑部

E-mail: shfzsj@sh163.net

电话: (021) 55211341, 55210011 转 373

传真: (021) 55214335