

羊毛辐射接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯研究

王会勇 刘瑞芹 谢雷东 盛康龙

(中国科学院上海原子核研究所辐射技术应用研究中心 上海 201800)

陈亚力 唐欣

(上海二毛爱斯纺织实业有限公司 上海 200090)

摘要 对甲醇溶液中甲基丙烯酸缩水甘油酯在羊毛纤维上的 γ 射线辐射接枝反应作了系统研究。考察了气氛、剂量、剂量率、单体浓度等实验条件对接枝反应的影响,发现气氛对接枝反应的影响很小,而接枝率随辐照剂量和单体浓度的增大而提高,接枝效率则随单体浓度的增大而减小。在剂量大于11kGy后接枝率达到平稳状态。用红外吸收谱仪(IR)和扫描电镜(SEM)分析发现单体均匀地接枝在羊毛上。

关键词 羊毛, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 共辐射接枝

中图分类号 TS13

羊毛接枝改性具有现实意义。实验表明,羊毛经一定的接枝处理后,能保持其原有的光泽和柔软性,但其织物的抗皱性、染色性、抗静电性等实用性能可得到不同程度的改善。已有研究者分别对羊毛与甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯腈等单体的接枝共聚反应做了研究^[1-4]。对于新的接枝单体的探索,将有助于羊毛接枝改性研究。因此,开展了甲基丙烯酸缩水甘油酯的羊毛辐射接枝研究。介绍了接枝后羊毛的红外吸收谱仪(IR)和扫描电镜(SEM)分析结果,以及羊毛与甲基丙烯酸缩水甘油酯辐射接枝共聚反应的反应条件及影响因素。

1 实验

纯羊毛样品由上海二毛股份有限公司提供;甲基丙烯酸缩水甘油酯(MAGE, Methacrylic Acid Glycidyl Ester)为分析纯,来自东京化工株式会社。

将样品用石油醚萃取24h除掉羊毛脂,再分别用蒸馏水和丙酮洗涤数次后干燥。称取萃取后的羊毛0.05g,放入甲基丙烯酸缩水甘油酯的甲醇溶液的接枝瓶中,吹入高纯氮5min脱氧,然后置于 3.7×10^{15} Bq ^{60}Co 源中辐照。

接枝后的羊毛用丙酮在索氏提取器中提取24h,除掉附在羊毛上的共聚物和未反应单体。取出样品,用蒸馏水洗涤数次,干燥恒重后称量。

样品的接枝率与接枝效率由下式计算

$$\text{接枝率 } g(\%) = [(W_g - W_0) / W_0] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{接枝效率 } g'(\%) = (W_g - W_0) / (W_g - W_0 + W_m) \quad (2)$$

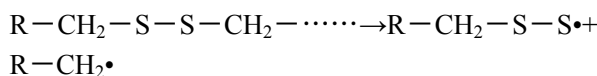
式中, W_0 为未接枝羊毛重量; W_g 为接枝后羊毛重量; W_m 为产生共聚物的重量。

对接枝样品进行了仪器分析用如下设备进行:IR(Nicolet AVATAR370)、SEM(LEO 1530VP)。

2 结果和讨论

2.1 接枝机理

羊毛辐照的电子自旋共振(ESR)研究表明,能被检测到的自由基主要产生在胱氨酸和酪氨酸色氨酸上^[5,6]。而在羊毛的鳞片层中胱氨酸含量最高,易被引发产生自由基:



所以, γ 射线引发羊毛接枝甲基丙烯酸甘油酯的机理为:

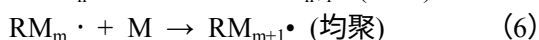
链引发



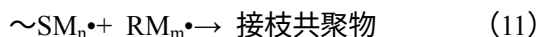
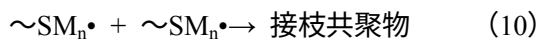
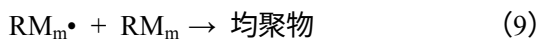
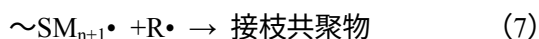
第一作者:王会勇,男,1977年月1月出生,2000年7月毕业于山东师范大学化学系,现为中国科学院上海原子核研究所读硕士

收稿日期:初稿 2003-02-14,修回 2003-03-18

链增长



链终止



式中, $\sim\text{SH}$ 为羊毛蛋白质, M 为单体。

2.2 接枝后羊毛红外分析

图 1 为羊毛样品的 IR 谱图, 上方 (b) 为未接枝羊毛, 下方 (a) 为接枝后羊毛。可以看出, 接枝后在 1250 出现环氧基的强吸收, 在 1750 有脂肪族的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团强的特征吸收, 这些特征吸收峰都是甲基丙烯酸甘油酯所特有的。

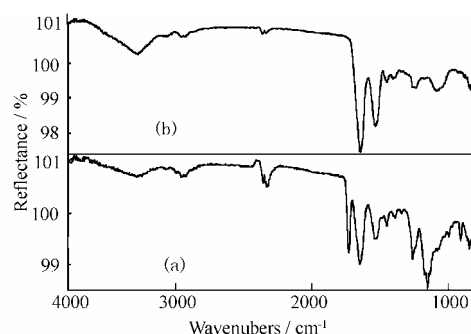


Fig.1 IR graph of wool samples, (a) MAGE-grafted wool, graft rate=6.3%, (b) The control

图 2 为羊毛样品的 SEM 照片, (a)为辐射接枝羊毛, (b)为未接枝羊毛。两相对比, 羊毛经辐射接枝后, 其表面明显变得光滑, 羊毛表面的鳞片层已被接枝链粘附于羊毛主干上。

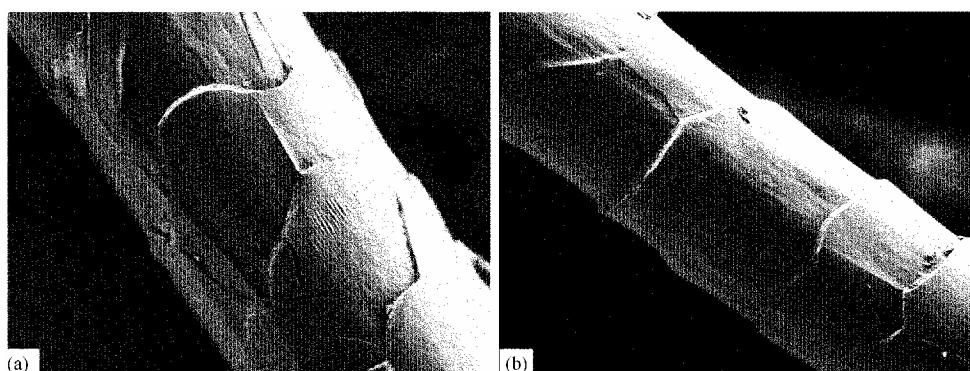


Fig.2 SEM images of wool samples, Mag.=3000, (a) The control, (b) MAGE-grafted wool, graft rate= 6.3%.

2.3 反应氛围的影响

将羊毛样品置于单体与甲醇体积比为 1 : 20 的溶液中, 分别在空气和氮气氛围中、室温下共辐照接枝。辐照剂量率为 0.96kGy/h, 接枝率的实验结果见表 1。从表 1 中可以看出, 在本实验的限定条件

下, 空气和氮气气氛对接枝率的影响不大。但是, 空气中含有水分, 可能对试验产生影响, 为了得到稳定的实验结果, 以下实验均在室温下的氮气氛围中进行。

2.4 辐照剂量与接枝率关系

图 3 为羊毛接枝率与辐照总剂量的关系, 单体与甲醇体积比为 1 : 20, 剂量率为 0.96kGy/h (见图 3)。接枝率在 4.1—10kGy 范围内随剂量的增加而呈线性增加。大于 10kGy 后, 曲线上升明显趋缓, 出现一平稳状态, 这是因为此时射线引发的自由基浓度渐趋于饱和, 同时单体均聚反应使体系粘度增大, 降低了单体扩散速度。另外, 单体浓度降低也是一个影响因素, 使得接枝反应达到平衡状态。继续增加剂量, 单体均聚物增多, 接枝效率减小, 可见在大剂量情况下, 产生的各种自由基在接枝链上相互

Tab.1 Effect of reaction atmosphere on graft rate

Dose / kGy	Graft rate / %	
	Air	N ₂
4.1	6.0	6.3
7.2	13.1	12.0
11.9	15.6	16.1
20	17.0	17.7

猝灭，均聚反应成为主要反应。

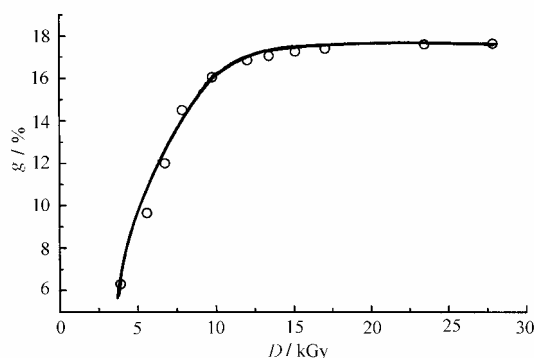


Fig.3 Graft rate of MAGE on wool samples irradiated to different doses at 0.96kGy/h dose rate

2.5 单体浓度与接枝率的关系

图4为羊毛接枝率与单体浓度的关系，剂量为11kGy，剂量率为0.96kGy/h。接枝率随着单体浓度的增加而呈线性上升。但单体浓度大于15%时，射线引发过量的共聚物使单体的接枝率上升趋缓，甚而下降。表2为接枝效率与单体浓度的关系，其变化趋势也是如此。上述结果表明，当单体体积比大于15%时，单体吸收辐射能增加且单体间的碰撞几率增加，发生反应式(3)和反应式(4)。产生大量

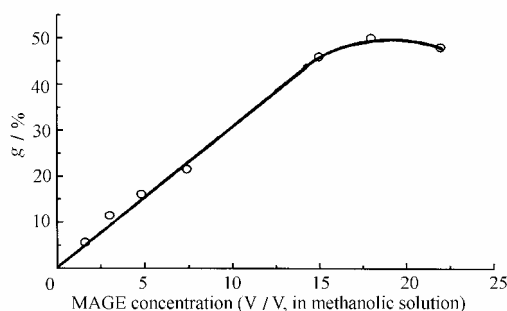


Fig.4 Effects of monomer concentration on graft rate. The wool samples were irradiated to 11kGy at 0.96kGy/h dose rate and room temperatures.

Tab.2 Effect of MAGE concentration on grafting efficiency

Volume percent age of MAGE / %	Grafting efficiency / %	
	11kGy	20kGy
0.5	43	45
1.6	22	25
7.4	16	17
15	8.6	11
18.3	5.7	6.1

MAGE concentration (V/V, in methanolic solution), irradiated at room temperatures

单体的自由基，从而引发本身的均聚反应式(8)和反应式(9)，体系内单体与羊毛的接枝反应成为次要反应。

2.6 剂量率与接枝率的关系

在总剂量为11kGy，单体与甲醇体积比为1:20的溶液中，剂量率与接枝率的关系如表3所示。

Tab.3 Graft rate at different dose rate

Dose rate / kGy · h ⁻¹	0.35	0.54	0.72	0.96	1.1
Graft rate / %	20.3	20	18.7	16.3	15.7

随着剂量率的升高，单位时间内产生的自由基浓度就高，反应速度快，但接枝率反而降低，这表明接枝反应主要由单体的扩散速度控制。同时，剂量率高使接枝链的分子量降低。从理论上讲，接枝链分子量主要取决于链增长反应式(5)和链终止反应式(7)， $M_n \propto k_5[M]/k_7[R\cdot]$ ，剂量率增加 $[R\cdot]$ 增加，从而 M_n 下降。

3 结论

通过对羊毛辐射接枝甲基丙烯酸甘油酯研究，可以看到羊毛的接枝反应受到剂量、剂量率、单体浓度等各方面的影响，而且其影响并不呈现线性关系，接枝率在剂量为9.5—5kGy时变化较平稳。考虑到单体的接枝效率和接枝反应动力学的原因，我们选择在11kGy下进行实验。剂量率对接枝率影响不大，但是它对接枝链的长度有影响。接枝效率随单体浓度的增大而减小，增加剂量可以使接枝效率增加。

参考文献

- 1 Manmohan Kumar, Rao M H. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1987, 152: 1333-1479(Nr.2482)
- 2 Arai K, Negishi M, Komine S *et al.* J Appl Polym Symp, 1971, 18(2): 545-557
- 3 Varma D S, Sadhir R K. J Appl Polym Sci, 1979, 23(2): 393-400
- 4 Varma D S, Sadhir R K, J Appl Polym Sci, 1978, 22(3): 883-888
- 5 Keighley J H. Electron-spin-resonance Spectroscopy, 1968, 7(2): 470-484
- 6 Burke M, Nicholls C H. Textile Research Journal, 1968, 23(4): 891-896

RADIATION GRAFT-COPOLYMERIZATION OF WOOL WITH ETHACRYLIC ACID GLYCIDYL ESTER

WANG Huiyong LIU Ruiqin XIE Leidong SHENG Kanglong

(Radiation Application Center, Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

CHEN Yali TANG Xin

(Shanghai No.2 Ace Worsted Textile Industrial Co. Ltd, Shanghai 200090)

ABSTRACT A systematic study was done on radiation graft-copolymerization of wool samples irradiated by γ -rays with methanol solution of methacrylic acid glycidyl ester monomer. It was found that reaction atmosphere did not cause great effects to the graft-copolymerization reaction. The graft rate increased with increasing dose, reaching a status of equilibrium at 11kGy. With increasing monomer concentrations, the graft rate increased, too, whereas the graft efficiency decreased. Results of IR and SEM characterizations of the grafted samples showed that monomer had been grafted uniformly onto the wool fibers.

KEYWORDS Wool, MAGE, Gamma ray radiation graft-copolymerization

CLC TS13