

等离子体引发丙烯酸在亚麻织物上的接枝聚合

任忠海 郭雅琳 刘德钧 刘学

(哈尔滨纺织科学研究所 哈尔滨 150070)

摘要 以低温等离子体引发丙烯酸对亚麻织物进行接枝,用红外光谱法或扫描电镜观察都表明发生了接枝聚合反应。研究了等离子体引发条件对接枝反应的影响,以及接枝反应条件对接枝率的影响。其结果是最佳的等离子体处理功率为200W,照射时间为150s,接枝温度为60℃,单体的质量分数为40%。

关键词 亚麻,丙烯酸,等离子体,接枝聚合

中图分类号 O636, TS1

等离子体接枝共聚是利用等离子体中各种高能粒子轰击材料表面,产生活性基物引发与特定单体接枝聚合的一种新的聚合方法^[1,2]。这种方法的优点在于接枝工艺简单且接枝率高,可广泛用于各种天然、合成大高分子材料的表面接枝改性。接枝共聚法由接枝单体赋予材料以新的性能,且其原有性能可保持不变。

亚麻的主要成分是纤维素,是一种重要的纤维原料。但是,亚麻纤维的手感粗硬、可染性差,从而制约了高档亚麻产品的开发。文献[3]中研究了利用化学方法改善亚麻纱的染色性能,文献[4]探讨了亚麻与聚丙烯腈(AN)接枝提高吸附性能,这些研究为亚麻利用等离子体方法接枝改善其服用性能奠定了理论基础,文献[5]、[6]研究了利用等离子体接枝改善聚酯织物的性能,文献[7]研究了棉纤维预辐射接枝丙烯酸,从而为亚麻织物利用等离子体引发接枝丙烯酸提供了实践基础。本工作主要研究利用等离子体方法引发丙烯酸在亚麻织物上的接枝聚合反应,讨论等离子体引发条件、接枝聚合反应条件对接枝聚合反应的影响,从而为开辟等离子体引发亚麻接枝改性的研究提供理论与实践基础。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与试样

亚麻织物(20⁵×20⁵×210×190)哈尔滨亚麻集团生产;经精练、漂白半丝光。丙烯酸(AA),分析纯,密度1.059×10³kg/m³(20℃),沈阳化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器设备

DK-P290型低温等离子体发生器(上海先锋电磁研究所生产);Impect 410型傅立叶红外光谱仪(美国Nicolet公司生产);XL30型ESEM环境扫描电镜(德国PHILIPS公司生产);三颈烧瓶;SHZ-82型±0.5℃恒温水浴振荡器。

1.3 实验方法

1.3.1 亚麻织物等离子体引发接枝聚合 将亚麻织物试样置于DK-D290型低温等离子体设备中,在一定的功率和真空度下处理一定时间。取出试样,迅速置于盛有丙烯酸(AA)水溶液的250mL三颈烧瓶中,三颈烧瓶放入设定温度的恒温水浴振荡器中,进行接枝聚合反应。进行设定时间的反应后,取出试样,用蒸馏水冲洗数遍后,在蒸馏水中煮沸多次,直至煮液pH值不再变化,表示亚麻织物上的均聚物已除净。将试样在空气中晾干。

1.3.2 接枝率的测定 采用称重法,接枝前后的试样均在烘箱中于90℃烘干至恒重,称重,并用下式计算接枝率:

$$G(\%) = (M_2 - M_1) \times 100 / M_1 \quad (1)$$

式中,G为接枝百分率(%);M₁为亚麻织物接枝前重量(mg);M₂为亚麻织物接枝后的重量(mg)。

1.3.3 红外光谱(FTIR)表征 将接枝前后亚麻织物剪成碎末,与溴化钾(KBr)混合物压制成片,上机得谱图。

1.3.4 表面微观形貌的扫描电镜(SEM)观察 将织物表面喷金后,用XL30型ESEM扫描电镜观察并记录打印出表面形态。

国家重大基础研究前期专项(2002CCC01200)资助

第一作者:任忠海,男,1963年10月出生,2001年在哈尔滨工业大学获硕士学位,复合材料专业,研究员

收稿日期:初稿 2003-11-13,修回 2004-02-03

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

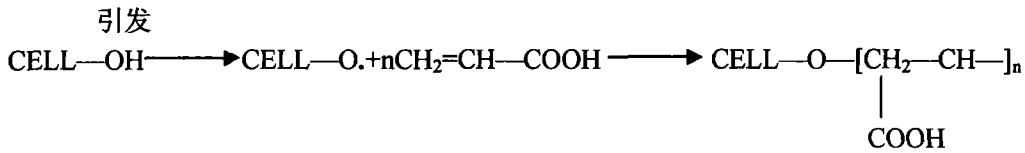


图 1、图 2 分别为亚麻织物利用等离子体引发与丙烯酸接枝前后的 FTIR 谱图，将其进行对比可见，接枝后亚麻的 FTIR 谱图上在 1730cm^{-1} 处有羧基的吸收峰，表明丙烯酸已被接枝到亚麻纤维的大分子上。

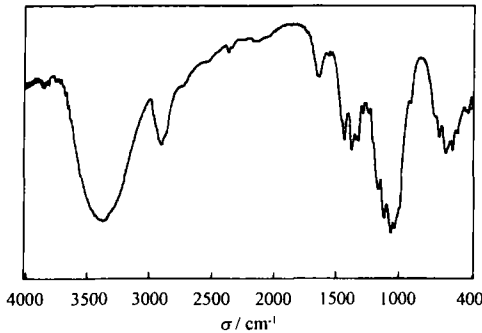


Fig.1 FTIR spectrum of ordinary flax

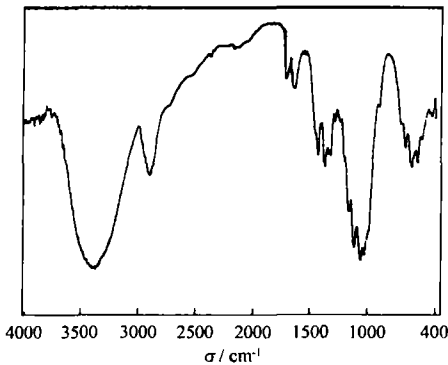


Fig.2 FTIR spectrum of grafted flax

2.2 SEM 图象分析

亚麻织物与 AA 接枝前后的 SEM 图象如图 3、图 4 所示，从 SEM 图象上可观察到，接枝前后的

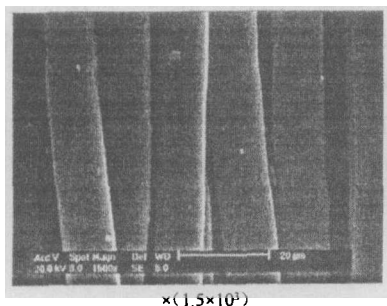


Fig.3 SEM photo of flax

引发亚麻纤维大分子与丙烯酸的接枝反应如下：

亚麻织物表面形态发生变化，接枝前亚麻织物表面比较光滑，接枝后的亚麻织物，由于 PAA 接枝层覆盖在纤维表面上，织物表面变得粗糙。

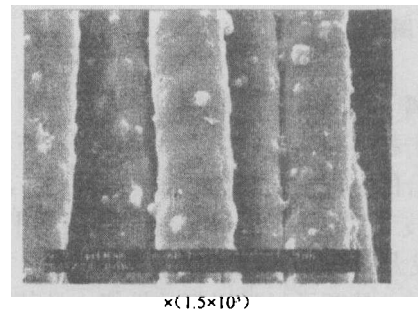


Fig.4 SEM photo of grafted flax

2.3 等离子引发条件对接枝率的影响

2.3.1 放电功率的影响 取等离子体处理时间为 3min，抽真空后的压力为 30Pa，接枝温度为 60°C ，接枝时间为 60min，反应液中丙烯酸的质量分数为 20%，等离子体放电功率与试样接枝率的关系如表 1 所示。

Table 1 Effect of discharge power on graft yield

| Power/W | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
|----------------|-----|-----|------|------|------|------|
| Graft yield/ % | 6.8 | 9.7 | 14.8 | 15.6 | 14.7 | 11.5 |

由表 1 可见，亚麻织物的接枝率先随处理功率增大而增大，至 200W 后逐渐随功率的增大而降低。

2.3.2 等离子体照射时间的影响 等离子体照射时间对自由基产生的量有一定的影响。取等离子体处理功率为 150W，抽真空后的压力为 30Pa，反应温度为 40°C ，反应液中丙烯酸的质量分数为 20%，等离子体照射时间与接枝率的关系如表 2 所示。

Table 2 Effect of irradiation time on graft yield

| Irradiation Time/s | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 240 |
|--------------------|-----|-----|------|------|------|-----|------|
| Graft yield / % | 5.6 | 8.9 | 10.4 | 12.6 | 15.4 | 4.8 | 11.2 |

由表2中数据可以看出,在其它条件不变的情况下,试样的接枝率在照射时间为150s时,达到最大值,照射时间继续延长,接枝率反而下降。这是因为试样的接枝率取决于放电过程中表面自由基的生成数。低温等离子体对亚麻表面的作用有两种:一是使亚麻分子上子键断裂,形成表面自由基;二是对亚麻表面分子产生刻蚀作用,连同刚形成的表面自由基,这类似于“逐层剥离”效应^[7]。在照射初期,最外层分子上因断键而生成自由基的速度大于表面刻蚀作用,此时自由基数量随反应时间的增加而增加;在反应后期,刻蚀速度大于自由基的生成速率,因此随时间地增加,自由基数量减少。从而使接枝率出现极值,可见,应确定合适的照射时间。

2.4 接枝反应条件对接枝反应的影响

2.4.1 接枝温度的影响 取等离子体处理的条件为:抽真空压力为30Pa,放电功率为200W,照射时间为3min,接枝时间为60min,反应液中丙烯酸的质量分数为20%,接枝反应的温度对接枝率的影响如表3所示。

Table 3 Effect of graft reaction temperature on graft yield

| Temperature / °C | 25 | 40 | 60 | 80 |
|------------------|-----|-----|------|------|
| Graft yield / % | 3.6 | 9.8 | 14.8 | 15.2 |

由表3可见,随接枝温度的增加,亚麻织物的接枝率增加。在接枝聚合反应中,一般反应速度常数与温度的关系符合 Arrhenins 方程^[5]:

$$K = Ae^{-E/RT}$$

可见体系在其它条件不变时, T 值越大,反应速度常数 K 值越大,反应速度越快。但实际上这是一个相当复杂的过程,温度改变的同时,式中反应的活化能 E 也会变化,使反应速度常数 K 值与温度 T 之间的变化处于不稳定的状态。对于亚麻织物接枝体系,接枝率随接枝温度升高而增加,但增加的幅度越来越低。在本实验中考虑到亚麻不耐高温,所以取接枝反应温度为60°C。

2.4.2 接枝单体的浓度的影响 其它条件不变,取不同浓度的丙烯酸反应液进行接枝反应,亚麻织物的接枝率与丙烯酸的浓度之间的关系如表4所示。

Table 4 Effect of the concentration of AA on graft yield

| Concentration of AA / % | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|-------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Graft yield / % | 1.8 | 3.4 | 6.8 | 11.4 | 14.8 | 15.4 | 14.4 |

由表4可知,AA单体水溶液的浓度对亚麻织物接枝率的影响非常明显。在其他条件不变,开始时随着单体浓度地增加,接枝率增加,但增加幅度越来越小,最后趋于定值。这是因为在“液相单体-固相基材”之间进行的接枝共聚非均相反应过程中,扩散包括两个方面,一是单体在反应液内部扩散。固相材料周围的单体随反应的进行不断消耗,浓度不断减少,于是单体从附近的高浓度区不断扩散过来;二是单体向固体材料内部扩散。接枝反应之初,单体与固相材料的最表层分子反应,接枝链增长,表层渐为接枝链所覆盖,其后,单体须通过接枝链覆盖层向材料内部扩散从而与亚表面的活性自由基或使被某些接枝链覆盖,另外一些短链增长。显然,随着单体浓度增大,单体这两方面的扩散也随之增大,从而接枝率增大。当单体浓度增大到一定程度,纤维表面和接枝液之间的浓度差逐渐减少,上述两种扩散逐渐达到平衡,因此合适的单体浓度是必要的。根据实验结果,亚麻织物接枝取AA单体浓度为30%。

3 结论

(1)用低温等离子体引发丙烯酸接枝亚麻织物是可行的。

(2)FTIR谱图分析可知,接枝后谱图上有一COO—吸收峰,表明丙烯酸已接枝到亚麻纤维上。

(3)从SEM照片可知,接枝后的亚麻与未接枝亚麻相比,表面有凸起,纤维变粗而且表面粗糙,说明丙烯酸已接枝到亚麻上。

(4)低温等离子体引发亚麻接枝丙烯酸的最佳工艺条件为:放电功率为200W,照射时间为150s,接枝反应温度为60°C,单体浓度为30%。

参考文献

- 1 H.Yasuda plasma polymerization [J]. Dekker, New York, 1984
- 2 张菁. 纺织学报, 1996, 8(17): 8-10
ZHANG Jing. J Text Res, 1996, 8(17): 8-10
- 3 吴拱生, 胡玉洁. 纺织学报, 1989, 10(10): 4-7
WU Gongsheng, HU Yujie. J Text Res 1989, 10(10): 4-7
- 4 胡玉洁, 苏敏. 齐齐哈尔轻工学院学报, 1999, 4(9): 37-41
HU Yujie, SU Min. J Qiqihar Inst Light Ind, 1999,4(9): 37-41
- 5 克勤飞, 李云. 中国纺织大学学报, 2000, 1(26): 32-26
KE Qinfei, LI Yun. J China Text Univ, 2000, 1(26): 32-26

- 6 顾彪, 彭静, 张砚臣等. 大连理工大学学报, 1999, 6(39): 726-729
GU Biao, PENG Jing, ZHANG Yanchen *et al.* J Dalian Univ Technol, 1999, 6(39): 726-729
- 7 张正国, 哈鸿飞. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 4(12): 220-223
ZHANG Zhengguo, HA Hongfie. J Radiat Res Radiat Process, 1994, 4(12): 220-223

Study on grafting copolymerization of AA onto flax fabrics initiated by plasma

REN Zhonghai Guo Yalin LIU Dejun LIU Xue

(Harbin Research Institute of Textile Science, Harbin 150070)

ABSTRACT Grafting copolymerization of acrylic acid onto flax fabrics initiated by plasma has been studied. FTIR spectrum indicate that —COO— group in the grafted flax increase. SEM image shows that grafted flax surface is rougher and heavier. The effects of plasma power, initiating time, grafting temperature and monomer concentration on graft yields are investigated. It is found that the flax surface grafting can be optimized by the following processing conditions: 200W of plasma power, 150s of initiating time, 60°C of grafting temperature, and 40% of monomer concentration.

KEYWORDS Flax, Acrylic acid, Plasma, Polymerization

CLC O636, TS1