

蚕丝绸与N-羟甲基丙烯酰胺的 γ 辐照固相接枝共聚

卓敦文 钟光祥 靳小燕

(四川省原子核应用技术研究所, 成都)

摘要 研究了N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)在蚕丝绸上的常温 γ 辐照固相接枝共聚的机理和反应动力学。结果表明经50℃鼓风干燥过的蚕丝绸同NMA的固体混合物,可以发生 γ 辐照固相接枝。其反应由自由基型聚合和离子型聚合两部分组成。当辐照剂量率 $I \geq 2.524 \text{ kGy/h}$ 、固体混合物中NMA含量 $[M] < 17\%$ 、含水率 $[X] \leq 0.93\%$ 、室温时,这种固相接枝共聚的速度 R_g 可以用如下方程式描述 $R_g = 1.373 \times 10^{-2}[M] I^{1/2} + 3.209 \times 10^{-4}[M][X]^{-1} I$ 。

关键词 蚕丝绸, 辐照接枝, N-羟甲基丙烯酰胺

蚕丝绸的抗皱性是近年来希望解决的一个突出问题。Nasr等人报道了NMA在羊毛高分子蛋白纤维上的辐射接枝^[1]。日本人则研究了NMA在真丝绸上用常规化学接枝^[2]。本文将研究蚕丝绸与NMA的 γ 辐照固相接枝。

实 验

1. 材料与试剂

真丝绸为经过炼白待染色的09电力纺,使用前分别经40—50℃0.1%肥皂液、40—50℃热水和大量冷水洗涤后,于45—50℃鼓风干燥至恒重待用。

NMA为含量 $\geq 95\%$ 的市售产品;二甲基甲酰胺(DMF)为AR级;肥皂为市售日用品。

2. 试验方法

通过在浸轧时改变溶液中NMA的浓度,或改变浸轧率来达到试验要求的丝绸中,NMA的含量16%或25.5%,浸轧率=(浸轧后试样湿重-浸轧前试样干重)/浸轧前试样干重 $\times 100\%$ 。浸轧后的试样于 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 鼓风干燥至恒重(含水率约0.93%),立即装袋密封,置于 ^{60}Co γ 点源辐照场常,温辐照至一定剂量。然后,经大量冷水洗、DMF萃取48h,再大量冷水洗、40—50℃0.1%肥皂液洗、40—50℃热水洗和再大量冷水洗。最后,于45—50℃鼓风干燥至恒重。按下式计算接枝率:

$$g = (w_g - w_0) / w_0 \times 100\%$$

式中, g 为接枝率, w_0 、 w_g 分别为接枝前后丝绸试样的干重。

结 果 与 讨 论

1. 蚕丝绸的 γ 辐照固相接枝

试验发现,用NMA水溶液浸轧后不经烘干的湿丝绸样直接辐照接枝,不仅接枝率低,而且接枝后试样的手感、光泽、柔软性、透气性等性能都不佳,当浸轧率 $\geq 100\%$ 后,有时在丝绸表面

会产生明显的均聚物斑点, 严重恶化丝绸的表面特性。而用浸轧后经自然阴干和在室温至 50℃ 温度下鼓风干燥过的丝绸浸轧样辐射接枝, 不仅接枝率高, 而且接枝后的试样基本上可保持丝绸原有外观特性。

将单体溶液通过浸轧充分、均匀地渗入丝绸后, 经自然干燥或烘干进行的 γ 辐照接枝, 称为真丝绸的 γ 辐照固相接枝。

2. 蚕丝的 γ 辐照固相接枝机理

文献报道^[3], 一个体系在辐照时, 如同时发生自由基聚合和离子聚合, 则其总聚合速率 R_p 为自由型聚合速率 R_r 和离子型聚合速率 R_i 之和

$$R_p = R_r + R_i = B_r I^{1/2} + B_i [X]^{-1} I \quad (1)$$

$$\text{或} \quad R_p / I^{1/2} = B_r + B_i [X]^{-1} I^{1/2} \quad (2)$$

式中, I 为辐照剂量率, $[X]$ 为试样含水率, B_r 、 B_i 分别为自由型聚合和离子型聚合的速度常数, $B_r = k_r [M]$, $B_i = k_i [M]$, $[M]$ 为单体的浓度, k_r 、 k_i 分别为自由型聚合速度和离子型聚合速度的常数。

试验结果如图 1 所示。 $R_g / I^{1/2} - I^{1/2}$ 关系为良好直线, 说明该接枝反应包括自由型聚合和离子型聚合两部分。

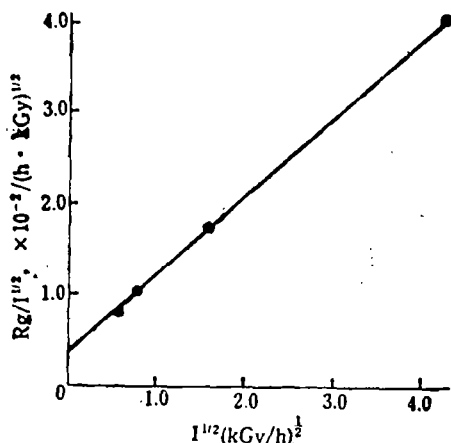


Fig 1. The relation of $R_g/I^{1/2}$ VS $I^{1/2}$
Grafting temperature: $10 \pm 3^\circ\text{C}$,
Monomer content 25.5%,
Moisture: 0.93%, Dose: 15 kGy

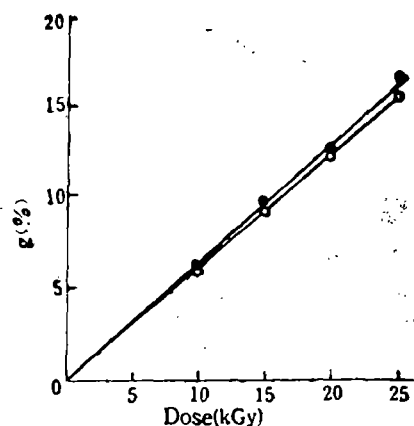


Fig 2. The effect of dose on graft yield
Grafting temperature: $25 \pm 3^\circ\text{C}$,
Monomer content 16%, Moisture:
0.93%, Dose rate 8.845 kGy/h
(○) Calculated (●) Measured

3. 蚕丝的 γ 辐照固相接枝速度

由图 1 直线的截距和斜率可知, $B_r = 3.510 \times 10^{-3}/(\text{h kGy})^{1/2}$, $B_i[X]^{-1} = 8.8 \times 10^{-3}/\text{kGy}$, 代入方程式(2)可以得到接枝速度与辐照剂量率的关系

$$R_g / I^{1/2} = 3.5 \times 10^{-3} + 8.8 \times 10^{-3} I^{1/2} \quad (3)$$

在丝绸中 NMA 的百分含量 $[M] = 25.5\%$ 和含水率 $[X] = 0.93\%$ 时, 接枝速度方程式为

$$R_g = 1.373 \times 10^{-2} [M] I^{1/2} + 3.209 \times 10^{-4} [M] [X]^{-1} I \quad (4)$$

4. 辐照剂量对接枝率的影响

辐照剂量对接枝率 g 的影响如图 2 所示。与按方程式(4)计算的结果十分接近, 证明方程(4)是正确的。

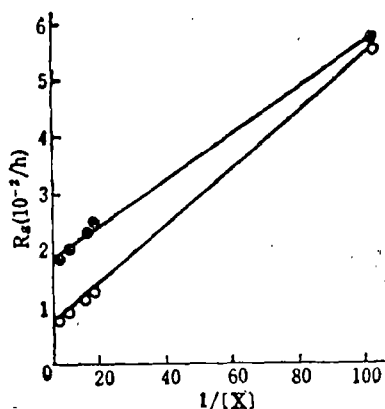


Fig 3. The effect of moisture on graft yield
Grafting temperature: $25 \pm 3^\circ\text{C}$,
Monomer content, 16%, Dose
rate 8.845 kGy/h, Dose 10 kGy
(○) Calculated (●) Measured

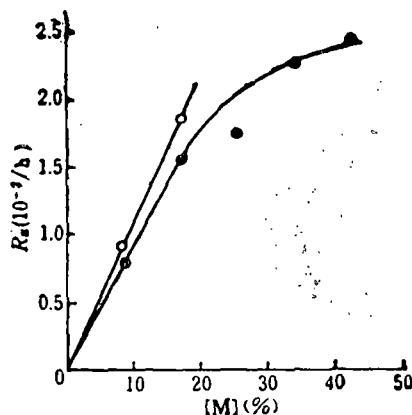


Fig 4. The effect of monomer content on the
graft yield Grafting temperature:
 $10 \pm 3^\circ\text{C}$, Dose rate 2.524
kGy/h, Dose: 12 kGy, Moisture, 0.93%
(○) Calculated (●) Measured

5. 蚕丝绸中含水率对接枝速度的影响

蚕丝绸中含水率对接枝速度的影响测定结果和按方程(4)计算结果示于图3。表明接枝速度与丝绸含水率的倒数 $1/[X]$ 呈直线关系。

从图3可见, 经 50°C 鼓风干燥过的试样 ($1/[X] = 107$) 的接枝速度 ($R_g = 5.562 \times 10^{-2}/\text{h}$) 比浸轧后的湿样 ($1/[X] = 1.56$) 的接枝速度 ($R_g = 1.815 \times 10^{-2}/\text{h}$) 高2倍以上。文献[4]把干样比湿样接枝速度高的原因, 解释为湿样中存在水份通过赠送氢原子清除试样上的自由基, 或促进试样上的自由基再结合而使自由基衰亡, 从而影响了接枝速度, 另外体系中可能出现离子型聚合也许是一个主要原因。

从图3可见, 当含水率低时, 如 $[X] \leq 0.93\%$ (即 $1/[X] \geq 107$), 接枝速度的实测值与按方程(4)的计算值十分接近。随着含水率的增高, 二者相差逐渐增大。换句话说, 方程(4)更适用于干燥样品的固相辐照接枝。其原因尚待进一步研究。

6. 蚕丝绸中单体含量对接枝速度的影响

所谓丝绸中单体的含量 $[M]$ 是指每100克丝绸中所含的单体的克数。 $[M]$ 对接枝速度的影响实验结果和按方程(4)计算的结果示于图4。

由图4可知, 在单体含量较低时, 如 $[M] < 17\%$ 时, 实测结果基本符合方程(4)的线性关系, 但当 $[M] \geq 17\%$ 后, $R_g - [M]$ 为曲线, 且 $[M]$ 越大, 实测结果偏离计算值越大。故方程(4)只适用于丝绸中单体含 $< 17\%$ 量的固相接枝。其原因有待进一步证实是否随着丝纤中单体含量的增加, 使单体的均聚作用逐渐增加和使丝纤表面接枝活性位置逐渐减少, 因而使接枝速度逐渐减慢。

结 论

1. 在真丝绸-NMA 固体混合物中, 可以发生 γ 辐照固相接枝共聚。在 50°C 鼓风干燥过的这种固体混合物中, γ 辐照固相接枝共聚由自由基型聚合和离子型聚合两部分组成。

2. 在室温下, 当辐照剂量率 $I \geq 2.524 \text{ kGy/h}$ 、含水率 $[X] \leq 0.93\%$ 、单体含量 $[M] < 17\%$ 时, 蚕丝绸 γ 辐照固相接枝 NMA 的接枝速度符合下列方程式

$$R_g = 1.373 \times 10^{-2} [M] I^{1/2} + 3.209 \times 10^{-4} [M] [X]^{-1} I$$

参 考 文 献

- 1 Nasr H I et al., Textile Res. J., 1980, 50(4): 249
- 2 叶金兴. 丝绸, 1988, (10): 49
- 3 Takezaki J et al., J. Appl. Polym. Sci., 1977, 21(10): 2683
- 4 Needles H L, Textile Res. J., 1978, 48(9): 506

(稿件收到日期: 1991年3月20日)

THE SOLID PHASE RADIATION GRAFT COPOLYMERIZATION OF N-METHYLOLACRYLAMIDE ONTO SILK FABRIC

Zhuo Dunwen Zhong Guangxiang Jin Xiaoyan

(Sichuan Province Institute of Applied Nuclear Technology, Chengdu)

ABSTRACT The mechanism and kinetics of the solid phase radiation graft copolymerization of N-methylolacrylamide (NMA) onto silk fabric have been studied. The results showed that the graft copolymerization may take place in the solid mixture of silk fabric and NMA dried by air blast at 50°C. The graft copolymerization consists of two parts, i. e. radical and ionic polymerization. Under the conditions of the dose rate $I \geq 2.524$ kGy/h, NMA content $[M] < 17\%$ and moisture $[X] \leq 0.93\%$ in the solid mixture, and at room temperature, the rate R_g of solid phase graft copolymerization may be described as following equation

$$R_g = 1.373 \times 10^{-2} [M] I^{1/2} + 3.209 \times 10^{-4} [M] [X]^{-1} I$$

KEYWORDS Silk fabric, Radiation graft, N-methylolacrylamide