

·研究简报·

甲基丙烯酸双酯改性真丝的热性质*

陈国强¹ 赵建平¹ 邢铁玲¹ 周翔²

(¹ 苏州大学丝绸研究院 苏州 215021) (² 东华大学化学化工学院 上海 200051)

关键词 真丝, 接枝改性, 一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯, 热性质

众所周知,真丝绸因具有柔和的光泽、细腻的手感、良好的舒适性和保健性而素有“纤维皇后”的美称.但其极易起毛起皱,尤其是湿态下更为严重,这大大影响了它的实用价值.

70年代以来,人们就开始用化学整理的方法提高和改善真丝绸的各种性能,但所用整理剂含有游离甲醛,或经其整理后织物会释放对人体有害的甲醛.随着人们生活水平的提高,人们对“绿色纺织品”的需求越来越迫切,要求整理向低甲醛、无甲醛方向发展.近年来,人们对用单烯类和环氧化合物对真丝进行改性的研究作了大量的工作^[1-4],这些改性在某种程度上能够改善真丝的性能.

但是关于用双官能团的单体,对真丝纤维进行改性的报道很少.本文作者已报道了用一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA-2)对真丝改性的反应性^[6]和改性真丝的结构^[6]及染色性抗皱性和耐水洗性^[7]的研究.本文用差示扫描量热曲线(DSC)热失重(TGA)和动态粘弹谱测试研究一缩二乙二醇双酯改性真丝的热性质,为能提供改性后带来的真丝的物理与化学结构的变化信息,并且为控制改性真丝的重要加工条件(干态与湿态的热处理)和最终产品使用的性质(使用和维护)提供基础.

1 试验材料与化学品

生丝,21/22D,上海染丝厂提供.甲酸、过硫酸钾(KPS)为分析纯;乳化剂OP、中性皂片,工业级.一缩二乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA-2),按报道^[8]的方法进行合成.

2 真丝改性处理

生丝按照以前的方法进行脱胶^[9],然后按文

献[5]报道的方法进行真丝改性处理.

3 测试方法

3.1 TGA与DSC曲线 在Universal V 2.6D热分析仪上进行.测试条件为氮气介质 100 mL/min;升温速度 10 K/min,温度范围 50 ~ 500℃.

3.2 动态粘弹谱 在RHEOVIBRON DDV-II-EA动态粘弹谱仪上测试.测试条件为升温速率 20 K/min,频率 110 Hz,温度范围 20 ~ 240℃.

4 结果与分析

4.1 DSC与TGA曲线 图1~图5中的点划线是不同接枝率的PEGDMA-2接枝改性真丝和PEGDMA-2聚合物的DSC曲线,原样的真丝(图1)在58.9℃和328.7℃有明显的吸热峰.在58.9℃峰是真丝上水的吸热峰,328.7℃的吸热峰是 β 折叠结构丝素热分解所引起^[10],具有较低接枝率的PEGDMA-2接枝真丝的吸热峰(见图2)明显向高温转变(333.6℃),并且随接枝率的提高(见图3和图4)热分解温度略有下降. PEGDMA-2聚合物DSC曲线图5中,在284.76℃有一明显的吸热峰,这是PEGDMA-2聚合物的分解引起的.接枝后的真丝在DSC曲线表现主峰的位置不同于原样真丝,又不同于PEGDMA-2聚合物所表现吸热峰的位置,曲线中没有体现丝素原样和PEGDMA-2聚合物的峰,并且在200~400℃范围内仅一个吸热峰,这也进一步证明了双烯与丝素发生接枝交联.对照其它烯类单体对真丝接枝后的DSC研究情况,甲基丙烯酸甲酯MMA^[11]、MAA^[12]等接枝后DSC存在二个吸热峰,并对应于其真丝和纯接枝单体聚合物的峰,所以单烯化合物接枝真丝时接枝高聚物与真丝的相容性较差,而双烯化合物由于结构上存在双烯,与纤维交联的可能性大,因

* 2003-03-21 收稿,2003-04-25 修稿

此,双烯化合物处理真丝易发生接枝交联,在 DSC 曲线上,除水的吸热峰外,反映出单一吸热峰.

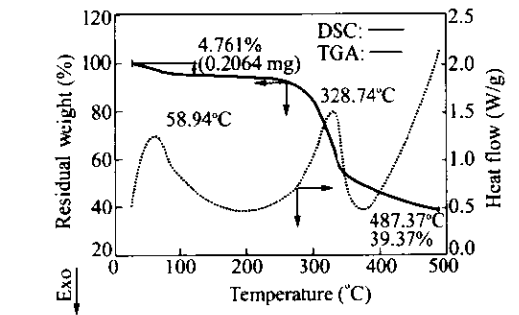


Fig. 1 DSC and TGA curves of the SF(original sample)

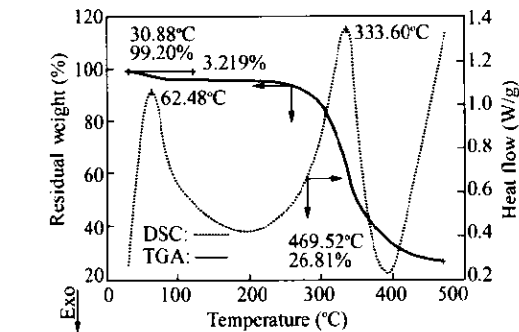


Fig. 2 DSC and TGA curves of the PEGDMA-2 grafted SF with 15.8% graft yield

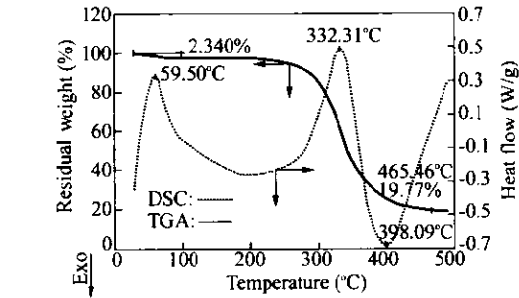


Fig. 3 DSC and TGA curves of the PEGDMA-2 grafted SF with 30.5% graft yield

Table 1 Thermogravimetric analysis results of ungrafted SF, PEGDMA-2 grafted SF and PEGDMA-2 polymer									
Sample	Graft yield (%)	T_i (°C)	T_m (°C)	Temperature of decomposition(T_D) in °C at weight loss					Residual (wt%)
				20%	30%	40%	50%	60%	
SF (control)	0	205	325	318	322	339	375	490	39.37
SF grafted with PEGDM-2	15.8	209	338	320	326	345	350	375	26.81
	30.5	214	340	315	320	330	345	352	19.77
	42	220	349	313	318	328	342	350	17.87
PEGDMA-2 Polymer	—	189	294	251	262	275	291	302	0

T_i Initial decomposition temperature; T_m Temperature of maximum rate of weight loss

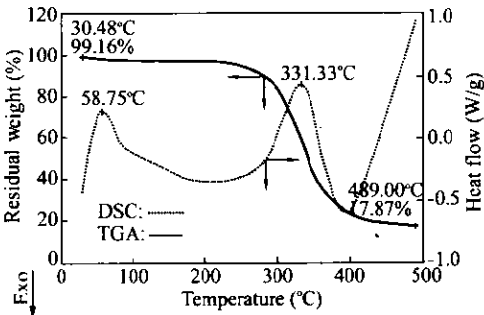


Fig. 4 DSC and TGA curves of the PEGDMA-2 grafted SF with 42% graft yield

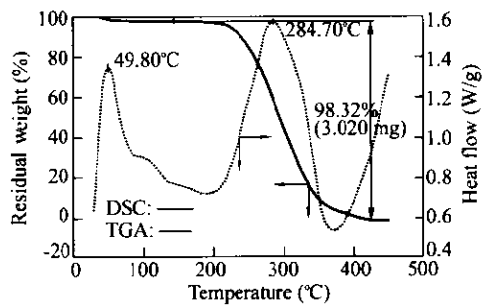


Fig. 5 DSC and TGA curves of the PEGDMA-2 polymer

丝素、PEGDMA-2 聚合物、PEGDMA-2 接枝丝素的热失重曲线是图 1 ~ 图 5 中的实线曲线,其结果见表 1. 很明显,随接枝率的增加,初始分解温度(T_i)提高,对于最大失重速率温度(T_m),接枝丝素要高于普通丝素,热分解后剩余量百分率(RW),随着接枝率的提高而减少.

4.2 动态粘弹性 蚕丝属于天然高聚物,具有高聚物的特性.高聚物分子链的结构变化,使高聚物表现出不同粘弹性.对高聚物粘弹行为的动力学性能的研究有助于了解高聚物内部结构的各个层次如:分子,分子量,立体规整度,结晶,取向,交联,共聚组成以及分子运动等等.动态粘弹谱测试了在选定频率的应变输入作用下^[13],力学阻尼 $tg\delta$, 损耗模量 E'' (统称损耗因子),弹性模量 E' 随

温度的变化。 δ 为应力与应变之间的相位角,力学阻尼大的材料具有好的吸收噪音的能力。弹性模量 E' 是指受外力作用时以位能形式储存,并在周期形变中释放出来的那部分能量,即物体形变过程中由于弹性形变而储存的能量。损耗模量 E'' 是指材料在形变时以热的形式耗散掉的那部分能量,同应变反抗外力所作的功有关。以下为丝素原样及 PEGDMA-2 不同接枝率丝素的动态粘弹谱。

由图 6 可见,未处理原样从 50℃ 到 180℃ $\text{tg}\delta$ 变化不大,此时主链冻结,分子链段不能自由运动,180℃ 后 $\text{tg}\delta$ 急速升高,分子长链段开始运动,223℃ 达到最高值,一些文献将此温度作为玻璃化温度 T_g [14]

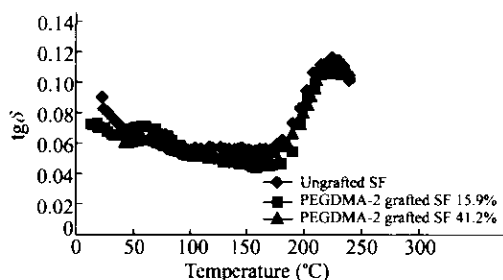


Fig. 6 Temperature dependence of the dynamic damp ($\text{tg}\delta$) for ungrafted SF, PEGDMA-2-grafted SF

图 7 为动态储能模量(也称弹性模量,用 E' 表示)随温度的变化,未处理样品 20~180℃ 时 E' 缓慢增加,这与升温时真丝失水有关。180℃ 急剧下降,此温度对应 $\text{tg}\delta$ 开始急速升高,这是由于分子链段开始运动,储能模量迅速衰减,材料由玻璃态向高弹态转变。PEGDMA-2 增重 15.9% 的样品 E' 急剧降低的温度为 185℃,PEGDMA-2 增重 41.2% 的样品则从 132℃ 时 E' 开始下降,189℃ 下降速率增加。动态模量数值强烈随结晶度的增加而增加,在玻璃化温度以上更明显,如图所示在 223℃ 以上时 E' 值 原样 > 增重为 15.9% 的 PEGDMA-2 接枝真丝 > 增重为 41.2% 的 PEGDMA-2 接枝真丝。

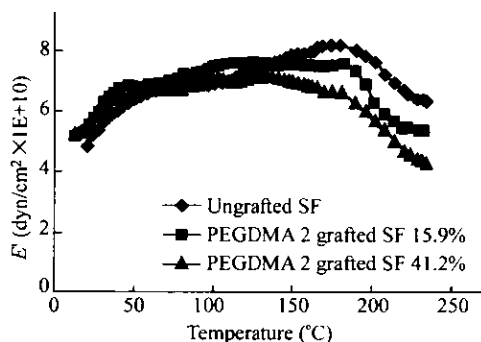


Fig. 7 Temperature dependence of the dynamic storage modulus (E') for ungrafted SF, PEGDMA-2-grafted SF

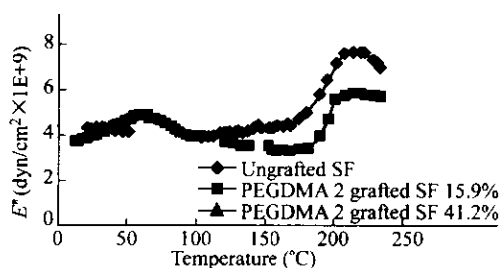


Fig. 8 Temperature dependence of the dynamic loss modulus (E'') for ungrafted SF, PEGDMA-2-grafted SF

如图 8,在比 $\text{tg}\delta$ 转变温度稍低的温度,损耗模量 E'' 开始急剧增大,出现损耗峰,在转变温度以下,分子链段不能自由运动,受力后储存较多的能量(类似硬弹簧),在转变温度以上,受力的冻结链段可自由运动,多余的能量将损耗转变成热,这种转变对应的损耗峰称主分解峰(α 峰)。由图可见接枝后的真丝的损耗峰均弱于原样的损耗峰,这是因为在丝素大分子间建立交联后,限制了分子链段的运动,使损耗能量较小。

DSC、TGA 曲线表明,真丝接枝改性后,耐热性提高,PEGDMA-2 接枝改性真丝 DSC 曲线上仅表现一个主峰,此峰位置不同于原样真丝纤维,又不同于 PEGDMA-2 聚合物,说明 PEGDMA-2 与真丝能较好接枝交联,并且 $\text{tg}\delta$ 峰温度 PEGDMA-2 接枝真丝要高于原样真丝,同样归因于双烯酯在丝素大分子链之间交联,限制了链段的运动。

REFERENCES

- 1 Tsukada M, Yamamoto T, Nakabayashi N, Ishikawa H, Freddi G. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43: 2115 ~ 2121
- 2 Freddi G, Shiozaki H, Allara G, Gto Y, Yasui H, Tsukada M. *J S D C*, 1996, 112(3): 88 ~ 94
- 3 Chen Guoqiang(陈国强). *Journal of Zhejiang Sichou Institute of Technology(浙江丝绸工学院学报)*, 1998, 4: 277 ~ 281
- 4 Tsukada M, Shiozaki H. *J Seric Jpn*, 1989, 58(1): 15 ~ 17
- 5 Chen G Q(陈国强), Xing T L(邢铁铃), Huang C R(黄才荣), Zhou X(周翔). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2002, 60(6): 1006 ~ 1110
- 6 Chen G Q(陈国强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 379 ~ 384
- 7 Chen G Q(陈国强), Zhou X(周翔). *Journal of Textile Research(纺织学报)*, 2002, 22(6): 169 ~ 171
- 8 Wang Kena(王克纳), Chen Guoqiang(陈国强), Zhang Weixin(张炜新), Wang Jianye(王建业). *Textile Auxiliaries(印染助剂)*, 2001, (1): 14 ~ 18
- 9 Chen Guoqiang(陈国强). *Journal of Suzhou Institute of Silk Textile Technology(苏州丝绸工学院学报)*, 1991, (1): 45 ~ 55
- 10 Ishikawa H, Tsukada M, Doizume T, Hirabayashi K. *Sen- I Gakkaishi*, 1972, 28: 91 ~ 93
- 11 Tarun Kumar Maji and Amar Nath Banerjee. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 1996, 21: 155 ~ 157
- 12 Tsukada M, Goto Y, Freddi G, Shiozaki H. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50: 1519 ~ 1520
- 13 He Pingsheng(何平笙). *Mechanic Properties of Polymer(高聚物的力学性能)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1997. 104 ~ 106
- 14 Magoshi J, Magoshi Y, Nakamura S, Kasai N, Kakudo M. *J Polym Sci Phs Ed*, 1977, 15: 1675 ~ 1679

THE THERMAL PROPERTIES OF SILK FIBERS MODIFIED WITH DIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE

CHEN Guoqiang¹, ZHAO Jianping¹, XING Tieling¹, ZHOU Xiang²

(¹ *Silk Research Institute, Suzhou University, Suzhou 215021*)

(² *Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Dong Hua University, Shanghai 200051*)

Abstract Silk fibers were chemically modified by grafting with polyethylene glycol dimethacrylate(PEGDMA). The structure and thermal properties of these grafted silk fibers were investigated in relation to the graft yield by using DSC, TGA and dynamic viscoelastic measurements. The DSC and TGA results showed that the decomposition peak of grafted silk fibers shifted to higher temperatures, suggesting that grafting of silk fibers with PEGDMA can improve the thermal stability. Dynamic mechanical data showed that the major loss peak became broader and its temperature shifted to lower values following the increase of the graft yield. The cross-linkage between the molecules of silk fibers and PEGDMA may limit macromolecular motion in silk fibers, so, the peak of loss modulus (E'') determined by dynamic viscoelastic measurements became lower and the initial position of this peak shifted to higher temperature, when the graft yield increased.

Key words Silk fiber, Graft modification, PEGDMA, Thermal properties