

罗布麻纤维与丙烯酸酯类接枝 共聚物结构和性能的研究*

巫拱生

胡玉洁

(青岛大学化学系, 青岛, 邮政编码: 266071)

(齐齐哈尔轻工学院化工系, 齐齐哈尔, 邮政编码 161006)

摘 要

本文以氧化还原体系引发丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)与罗布麻纤维的接枝共聚反应, 用 IR、SEM 和 X-射线衍射等手段表征了接枝纤维的结构. 与纯罗布麻纤维相比较, 接枝纤维具有较高的断裂伸长率和较低的杨氏模量, 柔顺性增加; 耐酸、碱能力随接枝率的增加而提高, 但吸湿率不降.

关键词 罗布麻纤维、丙烯酸酯、接枝共聚

罗布麻广泛生长在我国西北地区, 是具有多种功能的麻类, 年产量约150万担, 属待开发与综合利用的麻类资源. 檀亦工^[1]曾报道罗布麻脱胶和纺纱的新工艺, 巫拱生^[2]对乙烯基类单体与麻类纤维接枝共聚反应规律的研究进展作了综述. 我们用各种引发体系研究了 MA、EA^[3]、BA 分别与罗布麻纤维的接枝共聚反应规律. 本文用 IR、SEM、X-射线衍射等手段对上述接枝纤维的结构作了表征, 测定了接枝纤维的物理及化学性能.

实 验 部 分

1. 试样、试剂及其处理

罗布麻纤维为无锡市纺织品研究所提供的已脱酯纯纤维, 在索氏萃取器中用丙酮萃取24小时, 真空干燥至恒备用. MA(CP)、EA(CP)、BA(CP)均为上海化学试剂总厂产, 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 Na₂SO₄干燥, 在 N₂保护下减压蒸馏, 取中间馏份置于冰箱中备用. 所用 KPS、NaHSO₃、Na₂S₂O₃等引发剂组分均为 AR 级, 长春化学试剂厂产, 使用前以无离子水配成所需浓度待用.

2. 接枝共聚反应操作步骤

将定量的纤维浸入盛有二次蒸馏水的反应瓶中, 通 N₂1分钟, 用反口胶塞塞紧瓶口, 先后注入引发剂溶液及单体, 反应瓶固定在 SHZ-82型水浴恒温振荡器中振荡, 至预定反应时间, 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丙酮为溶剂经48小时萃取以除去均聚物, 得到纯接枝共聚物, 真空干燥至恒重, 求出接枝率 G%.

* 1991年7月29日收到; 本文部分实验工作完成于吉林大学化学系

3. 接枝支链的分离

按文献[5]采用酸裂解纤维主链的方法,取少量接枝纤维用12mol/l H₂SO₄回流48小时,将酸解后剩余的不溶物滤出,洗涤数次,晾干,用丙酮溶解,过滤,浓缩滤液,在搅拌下将其滴入95% CH₃CH₂OH中得沉淀,真空干燥后备用。

4. 用 PerKin-Elmer 783型红外吸收光谱仪测定

得纯罗布麻纤维、接枝共聚纤维及经酸裂解得到的接枝支链的红外吸收光谱,如图1所示;用X-650型扫描电镜观察纯纤维及接枝共聚纤维的表面形貌,结果如图2所示;用D/Max-ⅡA X-射线粉末衍射仪(日本理学)测得纤维的衍射谱,结果如图3所示。

5. 物理性能的测试

取不同接枝率的纤维及纯罗布麻纤维各若干根,在YG 001型单纤维电子强力仪上分别测得各项物理机械性能数据,结果列于表1中。

6. 纤维耐酸碱性的测试

将真空干燥(50℃)恒重(W₁)的纤维,放入0.1 mol/l HCl中,在65±0.5℃下恒温振荡50分钟,残留纤维用室温蒸馏水冲洗10次,真空干燥(50℃)至恒重,称重(W₂),按下式计算在酸中溶解度:

$$\text{酸溶解度}(\%) = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

用0.1 mol/l NaOH,与酸溶解度相同的条件,作碱溶解度实验,结果列于表2。

7. 纤维吸湿率的测试

将真空干燥(50℃)恒重(W₁)的纤维,放入盛有饱和(NH₄)₂SO₄的干燥器中,其相对湿度为86%,停放42小时,恒重(W₂),吸湿率按下式计算:吸湿率(%)=(W₂-W₁)/W₁×100所得结果列于表3。

结 果 与 讨 论

1. 接枝纤维的结构表征

由图1红外吸收光谱可见,纯罗布麻纤维在900 cm⁻¹附近有特征吸收峰,经与MA、EA、BA等单体接枝后,接枝共聚纤维在1720 cm⁻¹处出现 $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 的特征吸收峰;经酸裂解后所得PMA、PEA、PBA接枝支链在1720cm⁻¹处出现 $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 特征吸收峰,但在900cm⁻¹处无纯罗布麻的特征吸收峰,这均证明MA、EA、BA分别与罗布麻纤维发生了共聚反应,得到相应的接枝共聚物。而从图2扫描电镜照片可以看出,纯罗布麻纤维(a)表面平滑,而与MA(b)、EA(c)及BA(d)接枝后,纤维表面缠结着一层絮状物,表面不平整,斑纹多,这与我们研究的亚麻纤维接枝共聚物^[5]及Simionescu等人^[6]得到的粘胶纤维接枝产物的扫描电镜照片表观很相似。从图3 X-射线粉末衍射谱可见,纯罗布麻纤维在布拉格角2θ为37°及45°附近出现一低一高的较强的衍射峰,而与MA、EA及BA接枝后,在相应的位置上分别出现较弱的一低一高的衍射峰,且相应的峰高降低程度为BA>EA>MA,这表明丙烯酸酯类单体与罗布麻纤维接枝后,纤维分子链的规整性甚至晶区受到一

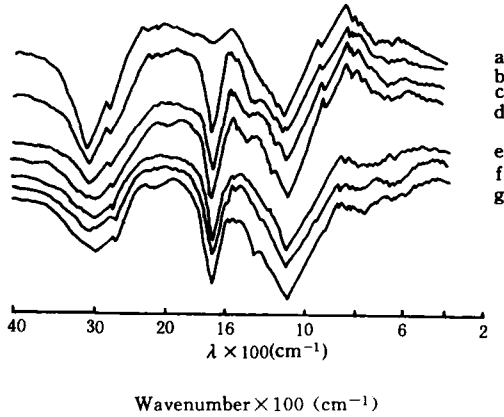


Fig. 1 Infrared spectra of samples

a. Pure Apocynum fibre; b. Apocynum fibre-g-Poly (methyl acrylate) c. Apocynum fibre-g-Poly (ethyl acrylate); d. Apocynum fibre-g-Poly (buthyl acrylate); e. Poly (methyl acrylate) grafted branches; f. Poly (ethyl acrylate) grafted branches; g. Poly (buthyl acrylate) grafted branches

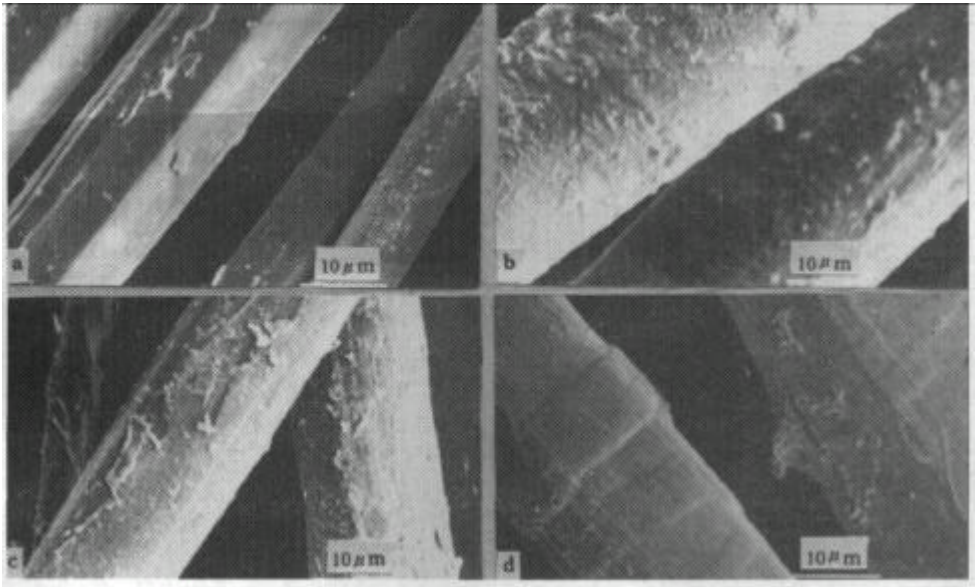


Fig. 2 Photograph of SEM

a. Pure Apocynum fibre; b. Apocynum fibre-g-Poly (methyl acrylate); c. Apocynum fibre-g-Poly (ethyl acrylate); d. Apocynum fibre-g-Poly (buthyl acrylate)

定程度的破坏;由于PMA、PEA、PBA接枝支链均为具有柔顺性的非结晶序态结构,因此与罗布麻纤维接枝后,分子排列规整性受到破坏,降低了纤维的结晶度,而PMA的 T_g 高于PEA的 T_g ,后者又高于PBA的 T_g ,所以表现出它们对纯罗布麻纤维结晶度下降的作用顺序为BA>EA>MA.

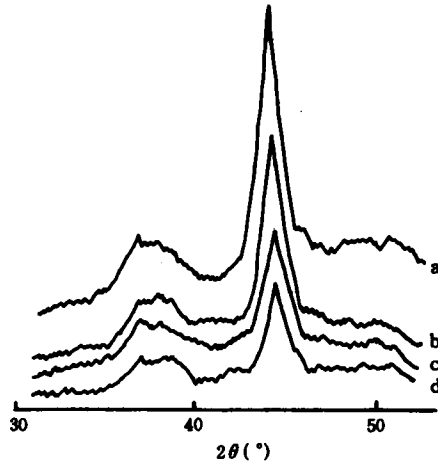


Fig. 3 X-ray diffraction pattern

a. Pure Apocynum fibre; b. Apocynum fibre-g-Poly (methyl acrylate); c. Apocynum fibre-g-Poly (ethyl acrylate); d. Apocynum fibre-g-Poly (buthyl acrylate)

Tab. 1 Physical properties of Apocynum fibre and grafted fibre

Sample No.	P-1	Percentage grafting G(%)	Break strength (N/T)	Break	Break	Young's modulus $\times 10^2$ (N/T)	Breaking power $\times 10^6$ (Nm)
				strength convert coefficient CV (%)	extension (%)		
	P-1	0	0.34	30.05	2.50	19.50	4.80
Apocynum fibre-g-Poly (MA)	1	5.06	0.13	41.20	2.51	30.55	1.61
	2	11.12	0.15	35.60	2.53	19.40	1.80
	3	21.96	0.16	26.33	2.52	25.40	2.35
	4	28.30	0.23	36.13	2.81	17.40	3.82
	5	39.07	0.25	37.15	2.68	22.28	3.03
Apocynum fibre-g-Poly (EA)	1	6.90	0.14	35.00	2.79	42.60	3.45
	2	12.95	0.15	22.38	2.74	19.50	2.30
	3	19.02	0.16	34.81	2.89	24.31	2.25
	4	28.82	0.19	38.49	2.50	26.83	2.74
	5	38.62	0.11	27.01	2.24	26.94	2.10
Apocynum fibre-g-Poly (BA)	1	6.10	0.17	55.95	2.26	33.18	2.16
	2	13.05	0.22	36.76	3.43	29.25	4.20
	3	21.05	0.29	23.76	3.04	21.73	4.99
	4	28.79	0.16	34.96	2.75	21.70	2.55
	5	39.77	0.16	38.39	3.96	26.11	3.63

2. 接枝纤维的物理机械性能

从表1列举的结果可以看出,接枝后纤维的断裂强度低于纯罗布麻纤维,这是由于与MA、EA或BA接枝后,减少了纯纤维分子间的氢键,引进接枝支链后,带许多支链的纤维分子排列不规整,改变了罗布麻纤维原有的聚态结构,部分晶区受到破坏,因此,断裂强度有所下降,而断裂伸长率则稍为增加.杨氏模量反映了纤维的刚性,纤维接枝后,降低了杨氏模量,这与伸长率上升的原因相同;而接枝后的纤维,断裂功有所提高,从而改善其耐磨性和韧性.因此,从应用角度看,可以认为,罗布麻纤维与MA、EA或BA接枝后,可适当增加纤维分子间的抱合力及弹性,这对提高罗布麻纤维的可纺性及成纱品质也许是有利的.

Tab. 2 Acid and base resisting properties of Apocynum fibre and grafted fibre

Apocynum fibre-g-Poly(MA)	Percentage grafting G (%)	0	5.67	13.99	20.15	29.66
	Weight lose in acid solution (%)	3.12	0.58	0.53	0.49	0.28
	Weight lose in base solution (%)	2.97	0.31	0.29	0.25	0.21
Apocynum fibre-g-Poly(EA)	Percentage grafting G (%)	0	6.90	12.95	20.56	25.82
	Weight lose in acid solution (%)	3.12	0.73	0.69	0.63	0.54
	Weight lose in base solution (%)	2.97	0.39	0.31	0.28	0.26
Apocynum fibre-g-Poly(BA)	Percentage grafting G (%)	0	11.90	18.36	25.12	33.87
	Weight lose in acid solution (%)	3.12	0.86	0.81	0.79	0.70
	Weight lose in base solution (%)	2.97	0.82	0.71	0.59	0.40

Tab. 3 Water absorption properties of Apocynum fibre and grafted fibre

Apocynum fibre-g-Poly(MA)	Percentage grafting G (%)	0	5.67	13.99	20.15	29.66
	Water absorption (%)	4.76	2.40	2.10	2.01	1.97
Apocynum fibre-g-Poly(EA)	Percentage grafting G (%)	0	6.90	12.95	20.56	25.82
	Water absorption (%)	4.76	2.64	2.18	2.20	2.00
Apocynum fibre-g-Poly(BA)	Percentage grafting G (%)	0	11.90	18.36	25.12	33.87
	Water absorption (%)	4.76	2.66	2.65	2.35	1.70

3. 接枝纤维的耐酸、耐碱性与吸湿性

从表2列举的结果可见,纯罗布麻与MA、EA及BA接枝后,其耐稀酸、稀碱性能有所提高,且随接枝率G%值的增加,酸或碱溶液对纤维的破坏程度明显地减弱,这可能是由于接枝支链对纤维分子的氢键起着一定程度的保护作用.从表3列举的结果可见,罗布麻纤维接枝后,吸湿性普遍下降,且G%越高,下降幅度越大,这是由于PMA、PEA和PBA

支链均为非水溶性聚合物,即它们含有大量的 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$ 或 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_4\text{H}_9$. 疏水性酯基,分布在纤维分子表面层,妨碍了纤维分子上 $-\text{OH}$ 亲水基与 H_2O 分子的接触,从而降低了纤维的吸湿率.这种效果可能有利于纤维的织造过程,防止出现所谓的“明丝紧纬”疵点.

致谢 无锡纺织品研究所檀亦工工程师提供罗布麻纤维样品,作者表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] 檀亦工, 纺织学报, 1988, 9(1), 37
[2] 巫拱生, 高分子通报, 1990, 3, 135
[3] 巫拱生, 胡玉洁, 纺织学报, 1991, 12(3), 4
[4] 巫拱生, 雷新建, 吴兴久, 吉林大学自然科学学报, 1988, 1, 107
[5] 巫拱生, 胡玉洁, 高等学校化学学报, 1991, 12(6), 849
[6] Simionescu, C. I; Patel, K. C., *ACS Symp. Ser.*, 1981, 182, 65

STUDIES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYACRYLATE-G-APOCYNUM FIBRE

WU Gongsheng

(*Department of Chemistry, Qingdao University, Qingdao, Post code: 266071*)

HU Yujie

(*Department of Chemical Industry, Qiqihar Institute of Light Industry College, Qiqihar, Post code: 161006*)

ABSTRACT

Graft copolymerizations of methyl acrylate (MA), ethyl acrylate (EA) and butyl acrylate (BA) onto apocynum fibre using redox initiation system were carried out in heterogeneous system respectively. The structure of grafted products was characterized by means of IR, SEM, and X-ray diffraction. The grafted fibres have higher breaking elongation, higher flexibility and lower Young's modulus than those of pure apocynum fiber. The acid and base resistance of grafted fiber increases with the increasing of grafting percent, but the water absorption decreases.

Key words Apocynum fibre, Acrylate, Graft copolymerization