

CNIC-00943
SUINST-0010

CN9502570

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE
AND TECHNOLOGY REPORT

蚕丝绸辐射接枝化学单体的研究

A STUDY ON RADIATION-INDUCED
GRAFT COPOLYMERIZATION OF MONOMER
ONTO NATURAL SILK FABRIC

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

VOL 04 China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press



向正瑜：四川大学副研究员，1964年毕业于四川大学核物理专业。

Xiang Zhengyu: Associate professor of Sichuan University. Graduated from Sichuan University in 1964, majoring in nuclear physics.

CNIC-00943

SUINST-0010

蚕丝绸辐射接枝化学单体的研究^{*}

向正瑜 万代蓉 何 倩

(四川大学原子核科学技术研究所, 成都)

摘 要

为了提高丝绸产品的质量,对蚕丝绸辐射接枝化学单体的原理和方法进行了研究。首先根据接枝加工的要求选择了丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和羟甲基丙烯酰胺等三种单体进行接枝试验。摸索了浸渍化学单体的工艺条件。研究了辐射接枝的机理。最后对接枝样品的性能进行了测试,接枝增重率为10%~29%,增厚率为5%~20%,急弹性提高30%,缓弹性提高12%,湿弹性提高40%,色泽鲜艳度提高3%~10%。结果表明,经辐射接枝的真丝绸除保持原有风格外,在增重、增厚、弹性和染色性能等方面均有改善和提高,更显丰满、厚实,获得更好的服用性。

* 本课题为国家自然科学基金资助项目

A STUDY ON RADIATION-INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION OF MONOMER ONTO NATURAL SILK FABRIC*

(In Chinese)

Xiang Zhengyu Wan Dairong He Qian
(INSTITUTE OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY
OF SICHUAN UNIVERSITY, CHENGDU)

ABSTRACT

In order to improve the properties of natural silk fabric, the mechanism and method of the radiation induced graft copolymerization of monomers onto natural silk fabric were studied. Three monomers, acrylamide, methylacrylamide and hydroxymethyl acrylamide, were selected for grafting test according to requirements of graft processing. The processing conditions of monomer infusion were studied. The properties of grafted samples were measured. The results are as follows: the rate of weight increasing is 10%~29%; the rate of thickness increasing is 5%~20%; the abrupt elasticity rose by 30%; the retarded elasticity rose by 12%; wet elasticity rose by 40%; and the brightness of colour and lustre were improved. It is concluded that while the radiation grafted silk kept its natural characteristics, other properties were improved. It became even chubby and thicker.

* The subject Supported by National Natural Science Foundation of China

引言

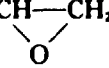
我国是丝绸生产大国,其产量占世界总量的60%以上。我国也是丝绸第一大出口国。因为染整工艺落后,我国的丝绸产品多以原料和半成品出口。就是成衣出口,在国际市场上的售价也很低。利用电子束照射丝绸,引发蚕丝纤维与合适化学单体接枝,使得到的接枝聚合物既保留真丝绸独特的风格和优良性能,又由于接枝化学单体而增加了新的性能,提高和改善了丝绸的质量和服用性。

国外辐射接枝技术应用于纺织行业的研究已有二十多年的历史,但仅局限于化学纤维和棉布生产中,在丝绸上尚属空白。近年来,真丝绸化学接枝技术被广泛研究和推广使用,日本、美国和西欧生产的丝绸外衣、领带一般都要经过化学接枝处理。国内也有从事化学接枝工作的,但至今还有不少问题,没能投入工业生产。把常规的化学接枝与辐射接枝相比较,辐射接枝具有在常温下进行、能耗低、无污染、作用均匀、反应效率高、可以实现任意量、任意深度的接枝、操作简便、能连续批量处理等优点。

为了提高丝绸产品的质量,我们对丝绸辐射接枝化学单体进行了研究:选择合适的化学单体,摸索浸渍化学单体的方法以及辐照条件和辐照工艺,并对试验样品作了理化性能检验。辐射改性的丝绸样品可增重10%~30%、增厚5%~20%,使之显得更加丰厚、平挺、弹性提高、洗可穿性能改善、染色性能也大有好转,并保持了真丝绸原有风格。

1 接枝化学单体的选择

一般根据接枝加工的要求来选择合适的化学单体,接枝真丝绸会增加哪些优良性能,须视所用单体来决定^[1]。世界上已试验过三十多种单体,比较好的单体有十种:

- (1) 苯乙烯, $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$
- (2) 丙烯腈, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$
- (3) 羟乙基甲基丙烯酸 (HEM)
- (4) 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
- (5) 甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$

- (6) 甲基丙烯酸乙氧基乙酯 (ETMA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
- (7) 丙烯酰胺 (AM), $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$
- (8) 甲基丙烯酰胺 (MAA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$
- (9) 羟甲基丙烯酰胺 (M-AM), $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OH}$
- (10) 羟甲基甲基丙烯酰胺 (M-MAA), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{OH}$

我们希望辐射改性后的丝绸能增重、增厚,并富有膨松性、柔软性和吸湿性,使真丝绸有更好的服用性、洗可穿性能、染色性。因此选择了丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和羟甲基丙烯酰胺三种单体来进行接枝试验,探索其辐射接枝条件及工艺过程,并进一步作辐射接枝机理研究。

2 丝绸浸渍化学单体工艺

2.1 从丝纤维的结构^[1]考虑化学单体的浸渍

丝纤维由 18 种氨基酸组成, 其中甘氨酸为 40.55%, 丙氨酸 32.52%, 丝氨酸 13.74%, 酪氨酸 11.78% 等。丝素结构中有的部分结合紧密, 称为结晶部分, 结晶区约占丝素总量的 40%~60%。丝素的另一部分为无定形区, 它的结构比较疏松, 支链上的活泼基团较多。单体溶液主要浸渍在无定形区。浸渍织物时, 溶剂首先深入织物纤维的空隙, 然后向纤维纵深扩散渗透。为了提高丝织物的抗皱能力, 增加弹性, 希望把化学单体渗透到丝纤维内部, 实现整体均匀的接枝。为此我们反复研究了丝织物辐射接枝率与浸泡单体时间的关系, 研究了浸渍单体的方法。

结果表明, 蚕丝绸浸泡 1~2 h 就不会影响接枝率。若提高浸泡溶液的温度, 浸泡时间还可缩短。配制单体溶液的方法为: 对于溶于水单体, 可仅用水溶液浸渍; 在单体不溶于水或难溶于水的情况下, 可加入象月桂硫酸钠那样的阴离子或非离子系表面活性剂作乳化剂。加入的乳化剂数量一般为单体重量的 1%~5%。

2.2 浸渍溶液中化学单体的浓度

单体的浓度与预计的丝绸浸轧率和接枝率有关。浸轧率和接枝率的定义如下。

$$\text{浸轧率} = \frac{\text{丝绸浸轧后的湿重} - \text{浸轧前的干重}}{\text{浸轧前的干重}} \times 100\%$$

$$\text{接枝率} = \frac{w_s - w_0}{w_0} \times 100\%$$

(w_s 、 w_0 分别为丝绸试样接枝前后的干重)

试验中让浸轧率为 80%, 估计接枝效率为 90%, 这样即可从预计的接枝率计算出所配溶液中单体的浓度。

2.3 软水及 pH 值

处理丝绸的用水应为软水, 因为硬水中含钙、镁、铁等金属离子, 若与肥皂作用生成不溶性钙皂和镁皂, 它们会沾污织物而造成斑渍, 还会影响染色印花质量。所以丝绸浸渍化学单体及洗涤等过程宜用软水, 即用离子交换软水法处理的自来水。

单体溶液的 pH 值应调在 3.8 附近, 这时蚕丝对酸碱的吸附能力最弱, 且处于等电域, 有利于整个接枝共聚反应。试验中也证实了此时的接枝率最大。

2.4 浸渍化学单体

丝绸浸渍化学单体除了考虑浸泡时间、温度等条件外, 还要合适的浴比, 即织物与溶液的比例, 试验认为 1:30 为宜。为了让单体渗入丝纤维内部, 常采用二浸二轧的方法。轧去多余的溶剂, 以减少单体间发生辐射均聚, 影响丝绸的质量。浸轧率为 70%~80% 较好。

浸渍单体溶液的丝绸经烘干或自然凉干除去水分, 然后进行辐照接枝。

3 辐照技术及辐射接枝机理

辐照是在我校电子加速器上进行的。电子束能量 400 keV, 束流强度 1 mA, 电子束扫描宽度 1.4 m。一个专用的辐照装置可将样品匀速地送入电子束下进行辐照。传送样品的速度是按所需的辐照剂量调节的。

我们研究了丝绸样品浸渍化学单体后含水量对接枝率的影响; 研究了空气对辐射接枝的影响; 研究了辐射剂量和剂量率对接枝率的影响; 研究了接枝过程中应如何减少单体均聚物的形成等。

3.1 样品含水量对接枝率的影响

利用高能电离辐射引发高分子材料与化学单体接枝聚合是一种奇特而有效的方法。因为物质与射线相互作用，产生各种自由基和正负离子等活性粒子，由于能量吸收与温度无关，也与分子结构无关，因此物质被射线均匀地“活化”。按照不同的接枝条件，辐射接枝过程可分为自由基机理和离子机理两种类型。大多数辐射接枝是按自由基机理进行的。离子型辐射接枝要求接枝体系为极端干燥的体系和高真空。但同自由基接枝相比，离子接枝的反应速率高，所用的辐照剂量低。对于不能做到极端干燥的体系（含有水分），实际上存在两种机理的接枝，亦称混合机理接枝。在一定剂量率下，随着接枝体系含水量的变化，离子型接枝的贡献相应变化，含水量愈少，愈利于离子型接枝。另外样品中存在水分也影响自由基机理接枝。因为水分的存在会极大地降低辐照自由基的产率，减少辐照中产生的自由基浓度^[2]。

我们在一定的剂量率和剂量不变的情况下实验测量了丝绸接枝单体的接枝率与它浸渍单体后的含水量之间的关系。丝绸样品浸渍了一定浓度的化学单体后，经自然凉干或烘干，精确称量其含水量，然后进行电子束辐照。辐照接枝后的样品经过萃取、皂洗和水洗充分除去未接枝的单体，再进行烘干，直至恒重，准确称量、计算接枝率，结果见图1。总的说来丝绸样品含水量对接枝率影响很大。

3.2 空气或氧对辐射接枝的影响

氧气会破坏论陷自由基，它将自由基 $P\cdot$ 转变成过氧化自由基 $PO_2\cdot$ ，而 $PO_2\cdot$ 可以从周围的聚合物分子中夺取氢，这样就造成自由基活点的扩散。 O_2 常称为自由基清除剂，实验发现，辐照在无氧的情况下进行，接枝体系的自由基产额就高得多。因此氧的存在必然降低以自由基机理接枝体系的接枝率。

我们作了空气对蚕丝绸辐射接枝影响的实验。有两组样品，即烘干样（含水量0.9%），和自然凉干样品（含水量8%）。有三种辐照条件，即绝氧（充 N_2 ）、限氧（用塑料袋密封）和在空气中辐照。所有样品浸渍同一种单体，即MAM，浸渍单体的量为21%。实验中，每个样品均受同一剂量的辐照，即20 kGy。最后得到的接枝率，各样品差别很大，结果见表1。从表中可见，烘干样品氧的存在对接枝率影响不大。因为这时离子型机理接枝占主要部分。

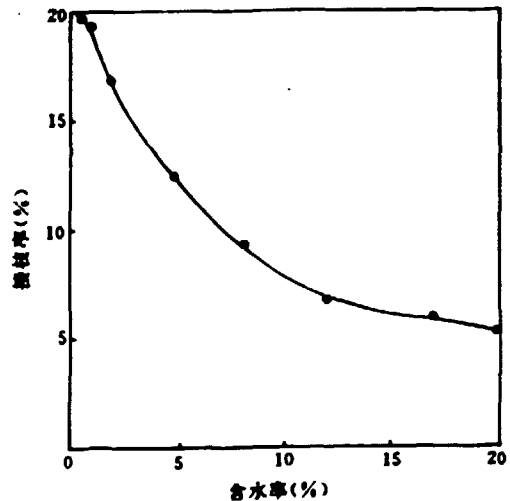


图1 丝绸样品含水量与接枝率的关系曲线
条件：浸渍单体量23%，辐照剂量20 kGy

表1 空气对蚕丝绸辐射接枝的影响

样品号	样品含水量 (%)	辐照条件	接枝率 (%)
1	0.9	充 N_2	20
2	0.9	限氧	20
3	0.9	在空气中辐照	18
4	8	充 N_2	12
5	8	限氧	7
6	8	在空气中辐照	3

3.3 辐照剂量和剂量率对接枝率的影响

我们两组样品，即烘干样品（含水量 0.9%）和自然凉干样品（含水量 8%），各个样品浸渍的单体量均为 21%。在不同的辐照剂量照射下，得到不同的接枝率，结果见表 2 和图 2、3。

表 2 辐照剂量对接枝率 (%) 的影响

样品	剂量 (kGy)					
	5	10	15	20	30	40
烘干样	6	11	16	20	20	(%)
凉干样	4	7	9	11	14	15 (%)

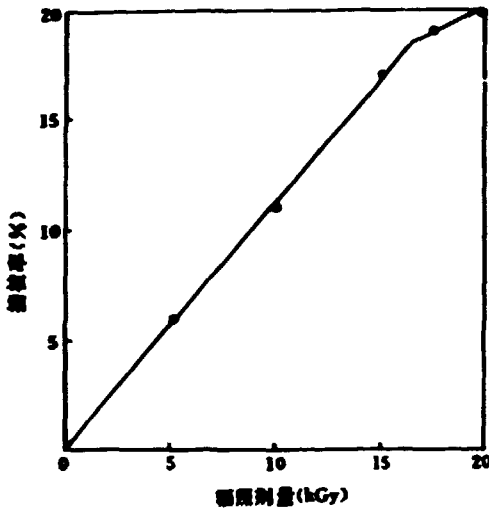


图 2 烘干样品接枝率与辐照剂量关系图

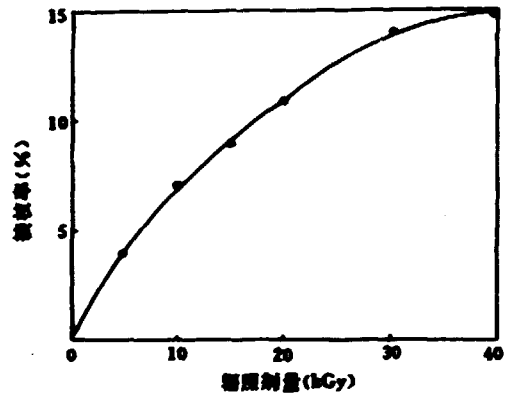


图 3 凉干样品接枝率与辐照剂量关系图

对烘干样品，接枝率与辐照剂量有线性关系，具有离子型接枝机理的特点。对自然凉干的样品，接枝率近似地与剂量的平方根成比例，具有自由基接枝机理的特点⁽⁶⁾。

另外，在一定的辐照总剂量（约 20 kGy）下，测量了蚕丝绸辐射接枝率与剂量率的关系。这时样品浸渍单体量均为 21%，结果见表 3。

表 3 辐照剂量率对接枝率的影响

样品号	辐射源	剂量率	辐照时间	接枝率 (%)
烘干样 1	电子束	2.8 kGy/s	7 s	20
烘干样 2	γ 射线	10 kGy/h	2 h	18
烘干样 3	γ 射线	5 kGy/h	4 h	17

可见，在辐照剂量一定的情况下，接枝率随剂量率的变化不大。

3.4 蚕丝绸辐射接枝过程中应避免单体均聚

接枝中常发生化学单体的均聚。因为蚕丝绸 (Ap) 和单体 (B) 在辐照条件下均会产生自由基，产生自由基的两个辐射化学反应速率可写成如下形式：



其中 G_{A_p} 、 G_B 分别为聚合物和单体的自由基辐射化学产额； (A_p) 、 (B) 分别为聚合物和单体数量； I 为剂量率。若满足下面两个条件：

$$G_{A_p} \gg G_B; (A_p) \gg (B)$$

则对接枝是很有利的。否则就容易产生化学单体的均聚。实际上，应采用各种措施来减少单体的均聚，提高接枝率。第一，我们的接枝体系是用单体溶液来溶胀蚕丝纤维，使单体均匀分布在纤维的无定形区，有利于接枝，不易产生单体均聚。第二，蚕丝绸浸渍单体时，轧去了多余的单体溶液，也可减少均聚。第三，在接枝体系中添加一种敏化剂。当敏化剂受到辐照时，会产生大量不稳定的 H 原子，在聚合物中抽取 H 原子，从而在 A_p 中生成新的可用来引发接枝反应的活性点，起到间接提高聚合物自由基产额的作用。第四，向接枝体系添加选择性阻聚剂，阻止单体均聚。

实验中，根据具体情况采取了部分措施。利用萃取方法，估算了蚕丝绸接枝中产生单体均聚的量小于 0.2%。

4 蚕丝绸辐射接枝合适化学单体后性能的测试

在外单位的配合下，我们对蚕丝绸辐射接枝样品的性能主要进行了三方面的测试研究。

4.1 蚕丝绸辐射接枝增重率的测量

在蚕丝绸精练整理过程中，因为脱去了丝纤维中的丝胶，而损失重量约 25%，不少国家都先后采用各种方法对脱胶蚕丝进行增重（或称回重）处理，如金属盐增重法，鞣革和树脂增重法等。在蚕丝绸上辐射接枝化学单体的方法也能使蚕丝绸增重、增厚，使织物更挺括、丰满和厚实。测量接枝增重的方法为精确称量法。称量样品时，先将试样进行鼓风干燥至恒重，干燥箱的温度为 50℃。称量后按接枝率公式（见前）计算接枝增重率。从多次辐射接枝样品的测试中，接枝增重率为 10%~29%，厚度增加 5%~20%。接枝增重率可用改变浸渍单体数量和辐照条件进行控制。另外，经 10 次反复洗涤试验，接枝单体的牢固性为 97%~99%。

4.2 辐射接枝丝绸的折皱弹性测试

织物的折皱弹性是反映织物抗皱性、洗可穿和服用性的主要指标之一。测试的项目有干折急弹、干缓弹和湿弹。主要使用的仪器为 ZST-80 织物折皱弹性仪。测试结果：接枝样品与对照样品相比较，急弹可提高 30%，缓弹可提高 12%，湿弹提高 40%。

4.3 辐射接枝绸的染色性能测试

首先用接枝整理绸和未整理的绸同时进行直接染料、活性染料和酸性染料的染色，然后测定其得色深度、鲜艳度和色牢度。结果为：用直接、酸性染料染得的色泽深度，（整理绸与对照样品相比）提高半级到一级。用活性染料染得的色泽深度提高 2~4 级。色泽鲜艳度提高 3%~10%。染色牢度（与对照样品相比）相差不大。

本工作对蚕丝绸辐射接枝化学单体的原理和方法进行了深入的研究。经辐射接枝的蚕丝绸除保持原有的风格外，在增重增厚、弹性和染色性能方面均有改善和提高，更显丰满、厚实，获得更好的服用性。

衷心感谢我所 400 kV 高压倍加器组全体同志为本工作提供电子束流及大力支持。衷心感谢成都海蓉丝绸厂技术室的同志对本工作的帮助。

参 考 文 献

- [1] 周宏刚. 真丝绸改性加工的发展. 丝绸, 1993, 7: 54~55
- [2] 浙江丝绸科学研究所真丝绸超微纤维研究组. 丝纤维无定形区形态结构研究. 丝绸, 1994, 1: 14~17
- [3] 黄光琦等编. 高分子辐射化学基础. 四川大学出版社, 1993
- [4] Zhong Guangxiang, et al. Radiat. Phys. Chem., Vol. 40, No. 1, 1992, 71~74

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

**蚕丝铜辐射接枝化学单体的研究—A STUDY ON
RADIATION-INDUCED GRAFT COPOLYMERIZA-
TION OF MONOMER ONTO NATURAL SILK FAB-
RIC/向正瑜等著. —北京: 原子能出版社, 1995. 2**

**I. 蚕… I. 向… II. 蚕丝-辐射处理-化学单体 IV.
TL991**



原子能出版社出版发行

责任编辑: 李乾坤

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷



开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 12 千字

1995 年 2 月北京第一版·1995 年 2 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.