丝绸的光引发丙烯酸羟丙酯接枝研究

刘瑞芹　王会勇　谢雷东　侯铮迟　李林繁　虞 鸣　姚思德　盛康龙
（中国科学院上海应用物理研究所辐射技术应用中心 上海 201800）

摘要　以丙烯酸羟丙酯为单体，就丝绸的紫外光光化学接枝改性进行了系统研究。用红外光谱（FT-IR）和差示扫描量热法（DSC）等对光接枝产物进行了表征。探索了光照时间、单体浓度、pH 值、温度、溶剂体系对接枝率的影响规律。研究表明，该方法较辐射接枝能获得更高的接枝率，且有无污染、设备简便、易于操作、均聚物较少等优点，不失为一种更有效的丝绸改性方法。

关键词　丝绸，光化学接枝，接枝共聚，丙烯酸羟丙酯
中图分类号　O636，O629.73，O631.3^{+}1

丝绸是一种高贵的蛋白质纤维，丝绸织物具有柔软光亮、轻盈华丽、滑爽、吸湿透气等特点。但是，丝绸也存在易皱、染色性能不佳等缺陷（由此产生了丝绸与合成纤维或其他天然纤维的许多混纺丝绸织物。我国纺织业界把全真丝织物冠名为真丝绸，本文则按沿用习惯称之为丝绸）。为使丝绸织物具有良好的纺织性能与穿着性能，或为满足某些特殊用途，世界各国对丝绸改性进行了大量的研究工作。烯类单体与丝绸接枝共聚，是重要课题之一。接枝共聚不破坏蚕丝主链，接枝链分布于纤维大分子的结构中，既可保持其原有特性，又达到相应的改性目的。采用各种不同性能的单体，可使接枝丝绸织物在粘弹性、抗污性能、染色性能、尺寸稳定性、抗菌性能和热稳定性等方面都有改善。丝绸与烯类单体接枝共聚的化学方法有很多种，包括化学引发接枝和电离辐射引发接枝等[1-5]，其中化学引发接枝尤以氧化还原引发接枝更为各国研究者所重视，并且提出了各种引发反应机理。

近年来，聚合物光接枝表面改性研究受到重视，但是光引发丝绸接枝的研究报道很少。文献[1]以 $LuBr_2$ 作为光引发剂的链转移络合物研究了 MMA 与蚕丝的接枝共聚，并且提出了合理的反应机理。但是，光敏剂或光引发剂也往往导致对聚合物的污染，对丝绸织物而言，尤其应该避免这种可能有害于织物乃至消费者健康的污染。传统的光化学反应需要使用光敏剂或光引发剂相比 [6]，紫外线能选择性地直接引发高聚物和接枝单体的自由基，实现接枝反应，反应体系中无任何引发剂。本研究工作以丙烯酸羟丙酯为单体，对丝绸表面接枝改性做了系列性探索。研究结果表明，与常规方法（包括化学接枝和电离辐射接枝）相比较，该方法具有无引发剂和溶剂污染、设备简便、易于操作、均聚物较少等优点。

1　实验材料和方法

1.1　实验材料

1.1.1　真丝织物　02 练白双绉，由浙江湖州辑里丝绸公司提供，使用前用甲醇提取 24h，以去除残留丝胶以及表面油污与杂质。

1.1.2 化学试剂　丙烯酸羟丙酯及其他所用试剂均为分析纯级。

1.2　光化学接枝聚合反应过程

按浴比为 1∶40，将丝绸样品在一定浓度的丙烯酸羟丙酯单体溶液中浸泡一定的时间，取出后轧液、称量，计算浸轧率，保持浸轧率在 100%±1%。采用气密性能良好的反应器，反应器顶部配有石英玻璃，样品平行置放于石英玻璃下方。在反应器中不断通入氮气除去氧气，用紫外光源照射样品，样品距离光源 30cm。紫外光源为直管型碘镓灯，功率 3000W，波长 270—420nm。接枝样品用去离子水充分洗涤，用丙酮索氏提取 24h，以去除样品表面吸附的单体和均聚物。再用去离子水充分洗涤，低温真空烘干至恒重。按下式计算接枝率：

接枝率 $=(W-W_0)/W_0\times100\%$

式中，W_0、W 分别为样品接枝前后的质量。

第一作者：刘瑞芹，女，1976 年 8 月出生，现在中国科学院上海应用物理研究所攻读博士学位，高分子材料辐射改性研究
收稿日期：初稿 2003-07-07，修回 2003-09-17

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.3 测试仪器

pH 计，Model pH 868 型酸度计，Thermo Orion 公司；色差计，X-Rite 8200 全自动测色色差计，X-Rite 公司；FT-IR，AVATAR 370 FT-IR 型红外光谱仪，Thermo Nicolet 公司；DSC，DSC822^e，Mettler Toledo 公司，升温速度 20℃/ min。

2 结果与讨论

2.1 丝绸光接枝共聚反应的影响因素

2.1.1 光照时间和接枝率的关系 乙醇作为溶剂，单体丙烯酸羟丙酯的浓度为 0.32 mol/L，样品接枝率与光照时间的关系见图 1。光照时间增加，样品产生的自由基也随之增加，接枝率上升。但光接枝反应约 20 min 后，接枝率增长趋缓。这是因为样品上的单体量为定值，接枝反应自此时起暂趋平衡。

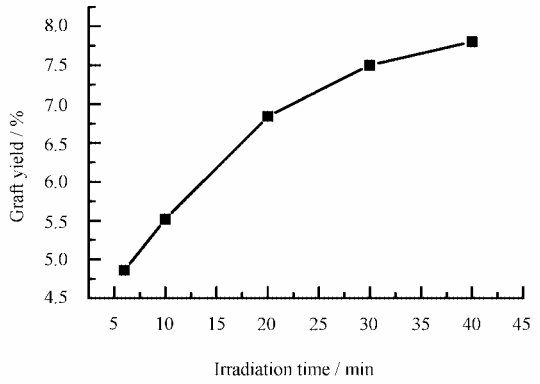

Fig.1 The effect of irradiation time on graft yield

然而，决定丝绸样品的光照时间长短不仅要考虑接枝率，还应关注紫外光对丝绸样品的光辐射损伤。紫外光辐照下丝绸易泛黄，后文将讨论与此相关的问题。

2.1.2 单体浓度和接枝率的关系 图 2 为不同环境温度条件下单体浓度和接枝率的关系。在浓度较低时，接枝率随单体浓度增加而较快增大。单体浓度增至一定值（如 20°C 时约为 0.65mol/L），接枝率则随单体浓度的增加而减小。

这一趋势符合自由基聚合反应规律。据自由基反应动力学，低接枝率时，反应时间一定，各种链自由基浓度基本一致，此时接枝反应速率大于单体自由基的均聚，接枝率与单体浓度成正比。但单体浓度过高时，单体自由基的浓度增加过快，使得单体自由基的均聚速率大于接枝速率，此时数量可观的紫外光光子引发均聚反应，单体浓度过高时单体利用率会下降。研究发现，在单体浓度较低时，反应器石英板上几乎无均聚物生成。但是，单体浓度较高时，反应器石英板上出现较多的均聚物，且浓度越高，石英板上的均聚物越多。

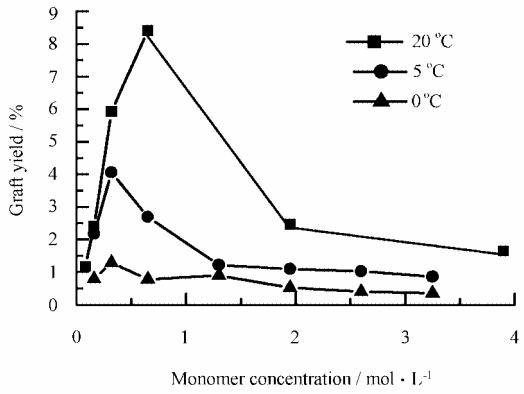

Fig.2 The effect of monomer concentration on graft yield

2.1.3 反应温度对接枝率的影响（见图 2） 在一定的反应环境温度范围内，接枝率随温度的升高而增大。可见，丝绸样品的光引发接枝反应并非仅与其吸收光强成正比，还与反应温度有关系。光接枝反应中的链增长、终止、转移以及各种扩散过程，都与温度有关[7]。温度高，则反应速率加快。同时，由于纤维膨化，单体溶解和扩散加速，接枝量也因此增加。低温下，丝绸蛋白质形成的自由基比较稳定，链的增长、转移以及单体的扩散较慢，分子碰撞速率降低，反应时间加长，不利于接枝反应。

2.1.4 反应溶剂和接枝率的关系 不同的溶剂对样品接枝率的影响差异很大，实验结果如图 3 所示。总体而言，在丙烯酸羟丙酯单体的 3 种溶液中，样品接枝率高低依次为：水，乙醇和丙酮。

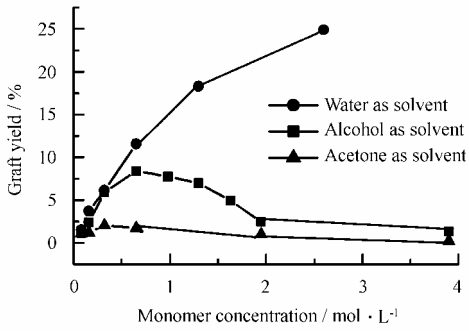

Fig.3 The effect of solvent on graft yield

我们先讨论该单体在乙醇溶液中的接枝率。在紫外光照射下，样品产生大量的丝蛋白自由基，样品的接枝率随丝蛋白自由基浓度增加而增加。但是，乙醇清除丝蛋白自由基时生成的乙醇自由基会引发均聚反应或加速链终止反应，最终导致接枝率不甚理想。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

上述溶剂对该反应体系的作用可用下式简要说明：

$$Silk \xrightarrow{h\nu} Silk\cdot \quad (1)$$

$$Silk\cdot + C_2H_5OH \rightarrow Silk + C_2H_5O\cdot \quad (2)$$

$$C_2H_5O\cdot + SilkSilk\cdot + C_2H_5OH \quad (3)$$

$$C_2H_5O\cdot + M \rightarrow C_2H_5OH + M\cdot \quad (4)$$

（3）式为乙醇与丝绸自由基反应的可逆反应，但乙醇自由基的反应性比较低，所以逆反应小于正反应，即主要以（2）反应为主，直接影响到丝绸接枝率[8]。

丙酮作为单体溶剂，对接枝反应的影响更为不利。这是因为丙酮几乎吸收了所有的紫外光，生成丙酮激发三线态，该三线态会引发单体生成单体自由基，可能会引发少量丝绸自由基，但更多的丙酮激发三线态经自猝灭失活。所以在丙酮溶液中紫外光引发接枝聚合效率很低。

在丙烯酸羟丙酯单体水溶液的丝绸样品接枝中，由于丝绸的亲水性较好，由紫外光引发的丝绸自由基能与单体自由基通过充分扩散引发接枝聚合反应，所以接枝率最高。

2.1.5　pH 值对接枝率的影响　图 4 为单体溶液 pH 值对样品接枝率的影响。由图 4 可见，pH 为 4.5 时，接枝率最大。这是因为丝纤维的等电点在 3.5—5.2 范围，在该 pH 值条件下，丝纤维处于偶极离子或不带电状态，放出质子或接受质子的能力比在其他 pH 值条件下差，从而易被紫外光引发呈游离自由基状态,有利于接枝共聚反应，实验确证此处的接枝率最高[2,9]。

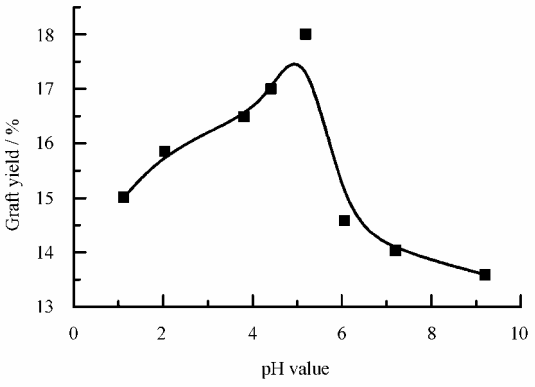

Fig.4　The effect of pH value on graft yield

2.2　接枝丝绸样品的表征

2.2.1　红外光谱分析（FT-IR）　图 5 为丝绸样品光接枝前后的典型 FT-IR 谱。比较两组谱线，可见 1730 cm^{-1} 左右的吸收大幅度增加，是 α，β 不饱和酯的羰基伸缩振动吸收。另外 1630 cm^{-1} 左右的羰基吸收增加，1300—1050 cm^{-1} 是两个碳氧的伸缩震动吸收，也增加了许多，而真丝绸上接枝单体比较明显的一个特征基团的吸收是羰基的吸收。这些都说明样品上接枝了丙烯酸羟丙酯单体[10]。

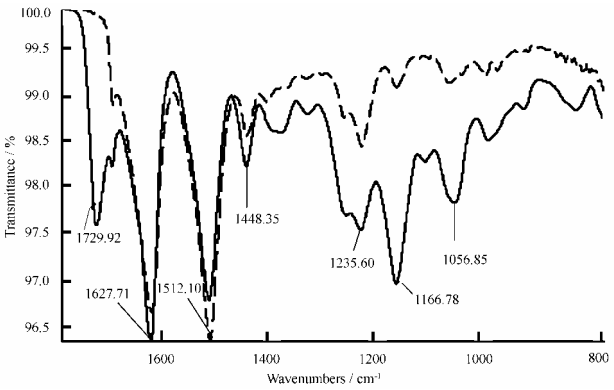

Fig.5　FT-IR spectra of a silk fabric sample grafted with 2-hydroxypropyl acrylate
--- the control　　— the grafted sample (graft yield 27%)

2.2.2　差示扫描量热法(DSC)　图 6 显示接枝丙烯酸羟丙酯前后的丝绸样品的差示扫描量热分析的比较。图中自下而上依次是样品接枝率为 0%、1.5%、6.2%、11.6%、18.3%、24.9%的丝绸 DSC 曲线。从图中可以发现，未接枝丝绸和接枝丝绸相比，其热行为具有明显的差别。丝绸样品的热行为分成两个阶段：第一阶段到 120°C 左右，主要是吸附水分的释放，同时伴随着部分微晶结构变化。样品接枝率不同，其水分的释放和微晶结构的变化温度也有所不同；第二阶段从 220°C 左右开始，在 330°C 左右出现明显的分解吸收峰。吸热峰的峰顶温度（T_p）与丝绸的接枝率（R_p）之间存在明显的关系[11]。如图 6 所示：在本文考察的 R_p（0%—24.9%）范围内，随着 R_p 的增加，T_p 缓慢的升高。说明特征吸热效应和接枝蚕丝中的丙烯酸羟丙酯的含量有密切的关系。R_p 愈大，单位重量试样中所含丙烯酸羟丙酯支链的量愈大，特征吸热效应变化也就越强。这种现象不仅表现在 T_p 向高温端移动，且 DSC 曲线中的吸热峰面积随 R_p 的增大而减小。这些 DSC 测定从

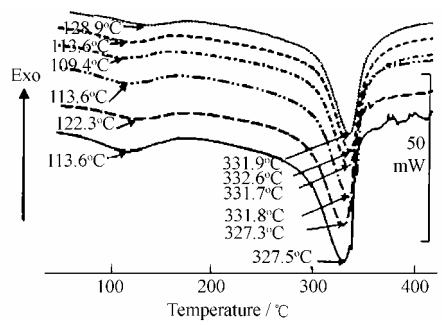

Fig.6　DSC curves of silk fabrics with the different graft yield

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

另一角度证明样品上接枝了丙烯酸羟丙酯。

通过上述实验，我们可确定，在无引发剂或光敏剂条件下，可实现丝绸的紫外光接枝共聚。而且，接枝了丙烯酸羟丙酯单体的丝绸的热稳定性，有较为显著的提高。

3 泛黄程度的测定

我们测定了光照时间对丝绸样品的色变影响，结果见图 7。其中，DE*表示接枝丝绸和未接枝丝绸之间的色差。随着紫外光照射时间的增加，丝绸的接枝率固然会相应提高。但是，其泛黄程度也随之增加，且出现样品变脆、无定形构造增加等现象。根据文献[4]、[12]提出的光化学裂解机理，可推测丝绸光照泛黄与基团 RCOCONH－的生成有关，且与样品中氧浓度有直接关系。为保持丝绸的原有特性，应在适当的接枝率前提下，尽可能减少紫外光照射时间，同时，在光照过程中必须降低反应体系中的氧含量。

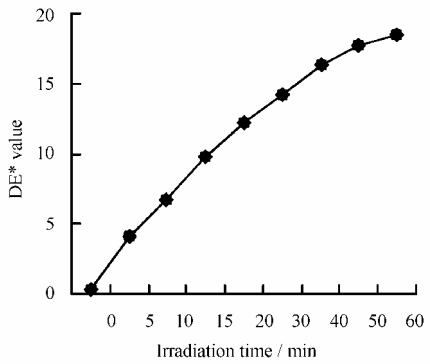

Fig.7 The effect of irradiation time on theyellownes index of silk fabric

4 结论

丝绸在无引发剂或光敏剂条件下经紫外光照射可以直接与单体发生接枝共聚改性反应。这是因为：丝绸蛋白质纤维在一定波长的紫外光照射下，可产生大量的自由基，引发单体在丝绸纤维大分子上的接枝共聚反应。

研究发现，光照时间、单体浓度、反应温度、溶剂及其pH值等会影响紫外光引发丝绸接枝共聚。接枝率随光照时间的增加而增加，但到一定时间时接枝率增加趋缓，最后接枝反应趋于平衡。单体浓度对接枝率的影响因溶剂的不同而不同，乙醇和丙酮作为溶剂时，接枝率随单体浓度的增加而上升，当单体浓度超过一定限度时，接枝率反而下降；水作为单体溶剂时，接枝率随着浓度的增加而上升。丝纤维处于偶极离子或不带电状态时，有利于接枝共聚反应。

丝绸在进行光表面接枝改性后，表面的泛黄程度会随着光照时间的延长而增加，接枝后丝绸的热稳定性却有较大程度提高。

紫外线仅能用于丝绸表面光接枝，但此法能获得较高的接枝率，且具有无污染、设备简便、易于操作、均聚物较少等优点，是一种更为有效的丝绸改性方法。

参考文献

1 巫拱生. 纺织学报, 1984, **5**(5): 315-320
WU Gongsheng. J Textile, 1984, **5**(5): 315-320

2 向正瑜，万代蓉. 辐射研究与辐射工艺学报，1997, **15**(3): 155-158
XIANG Zhengyu, WAN Dairong. J Radiat Res Radiat Process, 1997, **15**(3): 155-158

3 LIU R Q, XIE L D, TU T C *et al*. Nuclear Research and Technique (China), 2002, **13**(2): 110-114

4 Stela Baltova, Violeta Vassileva, Eva Valtcheva. Polymer Degradation and Stability, 1998, 60: 53-60

5 王衡东，邱士龙，叶寅等. 丝绸, 2002, **1**: 18-19
WANG Hengdong, QIU Shilong, YE Yin *et al*. Silk, 2002, **1**: 18-19

6 郭锴，李军，伊敏. 今日化学. 高等教育出版社,《大学化学》编辑部, 2002. 177-182
GUO Kai, LI Jun, YI Min. Chemistry today. Higher Education Press, 2002. 177-182

7 喻发全，刘艳萍，黄世英等. 高分子材料科学与工程, 1999, **15**(5): 62-65
YU Faquan, LIU Yanping, HUANG Shiying *et al*. Polym Mater Sci Eng, 1999, **15**(5): 62-65

8 喻发全，杨嘉谟. 武汉化工学院学报,1997, **19**(2): 22-25
YU Faquan, YANG Jiamo. J Wuhan Inst Chem Technol, 1997, **19**(2): 22-25

9 何中琴. 国外丝绸, 2001, 4: 22-30
HE Z Q. Foreign silk, 2001, 4: 22-30

10 陈国强. 浙江丝绸工学院学报, 1998, **15**(4): 277-281
CHEN Guoqiang. J Zhejiang Sichou Inst Technol, 1998, **15**(4): 277-281

11 刘冠峰，王晓玲，胡萃. 浙江丝绸工学院学报，1993, **10**(1): 2-5
LIU Guanfeng, WANG Xiaoling, HU Cui. J Zhejiang Sichou Inst Technol, 1993, **10**(1): 2-5

12 王璧人, 侯东风, 广怡超等. 分析化学, 1989, **17**(9): 769-773
WANG Biren, HOU Dongfeng, GUANG Yichao *et al*. Analytical Chemsitry, 1989, **17**(9): 769-773

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Graft copolymerization of 2-hydroxypropyl acrylate onto silk fabrics initiated by ultraviolet rays

LIU Ruiqin　WANG Huiyong　XIE Leidong　HOU Zhengchi　LI Linfan
YU Ming　YAO Side　SHENG Kanglong
(Shanghai Institute of Applied Physic, the Chinese Academy of Sciences,　Shanghai 201800)

ABSTRACT　Silk fabric samples were grafted with 2-hydroxypropyl acrylate monomer by ultraviolet rays, and a light-initiated graft copolymerization system without any additives or co-additives has been established. Experiments were performed to study the effects of monomer concentration, irradiation time, pH value, and reaction temperature on the grafting rate. FT-IR and DSC characterizations of the grafted silk samples were carried out to study the property changes in the silk fabrics. With advantages of fairly high graft rate, simpler equipment and operation, free of additives, and less homopolymer, the method can be an effective technique to improve the properties of silk fabrics.

KEYWORDS　Silk, Graft copolymerization, UV-irradiation, 2-hydroxypropylacrylate
CLC　O636, O629.73, O631.3^{+}1

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net