

摘要

本文首先对罗布麻纤维进行分析,找出其不足之处,提出用改性的方法改善其不足之处。(在对国内外的研究情况进行深入研究的基础上,确立了本文的研究内容与意义。以硝酸铈铵引发剂,引发甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯与罗布麻纤维进行接枝共聚。从理论上探讨了引发机理、反应过程及单体选择的问题。)

本文通过大量的实验,得出了接枝的最佳工艺条件。研究了铈离子浓度、单体浓度、反应体系酸度、反应温度、反应时间及浴比对接枝率的影响,并从理论上进行了探讨。对改性后的罗布麻纤维进行了物理性能测试,测试了其拉伸性能、摩擦系数、吸湿率、染色性能。红外光谱证明接枝共聚确实发生了。通过扫描电镜照片,对纤维接枝前后的结构变化进行了研究,用 X 射线衍射对改性前后的纤维进行了结晶结构及取向的分析,DSC 分析表明改性后热稳定性有所提高。

研究表明,选择适宜的单体与罗布麻接枝共聚,可既保留罗布麻本身的性能,又具有某些新的性能,扩大了应用范围。

关键词: 罗布麻纤维 甲基丙烯酸甲酯 丙烯酸乙酯 接枝共聚

ABSTRACT

Based on research of bluish dogbane fiber ,the graft copolymerization of methyl methacrylate and ethyl acrylate onto bluish dogbane fiber was carried out by using ceric ion as an initiator .The effects concentration of metal ion (Ce^{4+}), monomer, PH value, temperature , time and bath ratio on graft yield have been studied. The physical properties of the modified bluish dogbane ,such as tensile property, friction coefficient , moisture absorption ratio, dying property are tested. Infrared (IR) spectra confirms the occurrence of grafting. Crystallization structure and orientation between modified bluish dogbane and bluish dogbane are compared by SEM and X-Ray diffraction. DSC analysis indicates that the thermal stability of modified bluish dogbane fiber is improved .

Keywords: bluish dogbane fiber methyl methacrylate ethyl acrylate graft copolymerization

目 录

└─┐ 文摘

└─┐ 英文文摘

└─┐ 第一章绪论

└─┐ └─┐ 1.1 罗布麻简述

└─┐ └─┐ 1.2 纤维素接枝共聚方法

└─┐ └─┐ 1.3 麻类纤维与乙烯基单体接枝共聚研究情况

└─┐ └─┐ 1.4 课题研究的内容和意义

└─┐ 第二章理论部分

└─┐ └─┐ 2.1 单体及乳化剂选择

└─┐ └─┐ 2.2 引发机理

└─┐ └─┐ 2.3 反应过程

└─┐ 第三章实验及测试

└─┐ └─┐ 3.1 原料

└─┐ └─┐ 3.2 接枝共聚物的合成

└─┐ └─┐ 3.3 罗布麻染色实验

└─┐ └─┐ 3.4 结构分析及性能测试

└─┐ 第四章结果与讨论

└─┐ └─┐ 4.1 接枝共聚物结构分析

└─┐ └─┐ 4.2 实验条件对接枝共聚的影响

└─┐ └─┐ 4.3 接枝共聚物性能测试

└─┐ 第五章结论

└─┐ 参考文献

└─┐ 致谢

第一章 绪论

1.1 罗布麻简述

在我国青海、新疆、甘肃、陕西、山东等十三个省市生长着大片大片的野生罗布麻。一般被人称为野麻、野茶叶、茶叶棵子等。因广泛生长在我国新疆罗布泊地区而得名。

据 50 年代^[1]统计全国约 600 多万亩，青海省占 500 多万亩，80 年代以来，一些数据表明，全国约有 2000 万亩，青海占 1000 万亩，新疆占 800 万亩，保守估计年产 200 万担，其资源十分丰富。

众所周知，苧麻、亚麻制作的服装具有透气性好，吸湿性强、散热快，穿着凉爽、挺括无皱缩等特点，在国际市场上，麻纺制品日趋珍贵，在香港、日本、西欧出现了麻热；麻纺制品在我国消费者中也颇受欢迎。罗布麻纤维与苧麻、亚麻相比，其透气性、伸长、强度等均与苧麻类似。

罗布麻纤维自身的优点是纤维白，柔软、光泽好，吸湿性能和透气性能突出。作为纺织纤维，罗布麻纤维的性能具有麻的挺括凉爽、棉的舒适、丝一般的光泽，另外，罗布麻纤维产品具有抑菌能力，洗涤几十次后的产品灭菌能力还是其他织物的 10—15 倍，可以辐射远红外线，加快血液循环促进新陈代谢有与远红外纤维同样的作用，罗布麻的保暖性是棉的 5 倍^[1]。其可能的原因是由于罗布麻纤维内含有相当成分的木质素，这种木质素的化学组成虽然尚未确定，但是可以知道它属于芳香族化合物，这种化合物具有抵抗微生物侵蚀的能力，促进人体微循环的作用；另外罗布麻纤维是吸湿放热性较强的纺织材料，由于在自然条件下不易产生高温高湿的状态，所以没有微生物生长和繁殖的条件，故不易发生虫蛀和霉变，有利于长期服用。在人们服用过程中，发现罗布麻服装可以降低高血压，对头晕、头疼、胸闷、心悸症的总有效率在 80% 以上，其原因可能也是促进微循环。

罗布麻挺括、凉爽、吸湿性、透气性好，可以说是冬暖夏凉。其原因一方面是纤维素大分子的葡萄糖利基上有三个羟基，这些羟基是极性很强的吸湿性官能团，它将汗液中的大部分水分子吸收后，然后通过放湿将吸收的水分子散逸到体外环境中，另一方面比电阻小，含有能降低电阻值的伴生物——胶质，使罗布麻服装穿着时不会感到气闷，不会发生服装之间捻曲、纠缠、抱合，不会使衣服与人体之间吸附，产生裹身现象，更不会发生可怕的火花等静电现象。再者从其形态结构上看，其单纤维是一种胞壁较厚而密闭的纺锤形细胞，细胞内部有狭窄的胞腔，单纤维借助胶质粘连在一起形成束纤维，这样就其结构看没有更多存留静止空气的条件，因此导热性能十分良好，在我国北部地区，夏季环境温度一般低于人体表面温度。在这种顺温差条件下，有体温引起的能量流，应迅速的经服装流向外面，这时如果服装导热性能强热能就散逸的快，故而感到凉爽。其冬暖的主要原因是辐射远红外线。

罗布麻纤维素从大分子排列到组合成为纤维，其间有许多级微观结构。罗布麻纤维的基本组成是纤维素，是由很多葡萄糖残基连结起来的大分子，线型大分子互相平行，按一定距离、一定位相、一定相对形状，比较稳定地结合在一起，成为结晶态很细的大分子束，即形成基元原纤；由若干根基元原纤平行排列结合在一起，成为粗一点的结晶态大分子束，即形成微纤；由若干根微纤基本平行排列结合在一起的更粗些的大分子束，即形成原纤，由原纤基本平行地堆砌得更粗的大分子束，为巨原纤，巨原纤是一个细胞，最后有巨原纤堆砌成纤维。其可能的纤维结构如图 1-1 所示。

在每根纤维中，存在着许多结合体的结构，其中结晶区、非结晶区以及纤维的取向度是影响纤维性质的主要因素。在纺织应用中，发现罗布麻纤维存在着伸长低，弹性差，不易染色，表面滑卷曲少可纺性差，耐磨性差等缺陷^[1]。由 X 射线衍射知其取向度、结晶度偏高。取向度偏高，纤维的拉伸强度一般较高，伸长能力较小，弹性差；结晶度高，大分子排列比较整齐，密实，缝隙孔洞较少，分子之间相近的各个基团的结合力互相饱和，造成上色率底，不易

染深，色光萎暗。由于染色主要发生在非晶态区域中，非晶态在罗布麻大分子中所占的比例小，故而出现上述染色缺陷；而可纺性差是由于摩擦系数小，抱和力差造成的。

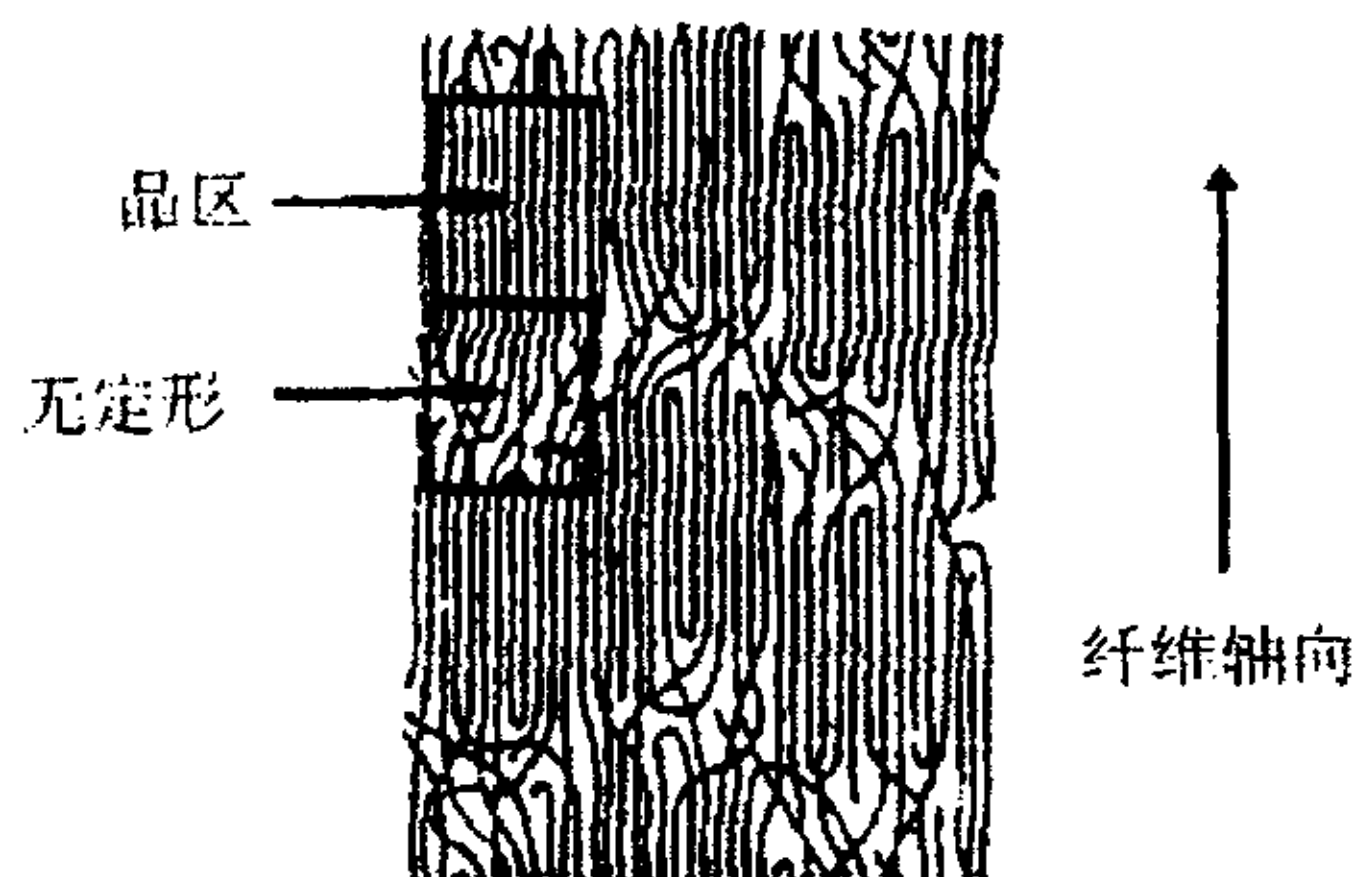
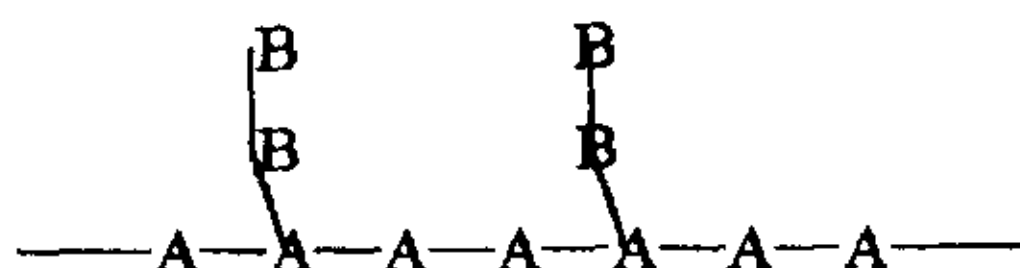


图 1—1 高取向的两相结构模型图

随着现代科学技术的进步，在分子领域，根据预定指标改进纤维素的性能是为了满足各种工业应用的一个重要准则，将两种或两种以上的结构和性能完全不同的单体高聚物进行接枝，从而得到一种具有综合性能的接枝高分子化合物，使其不仅包含原有高聚物的优良性能，而且增添了新的性能，从而改善其不足。基于这一思想，本课题采用接枝共聚以其达到对罗布麻改性的目的，希望能增加纤维的伸长和弹性，增强抱合力，并希望能改善染色性及耐磨性。

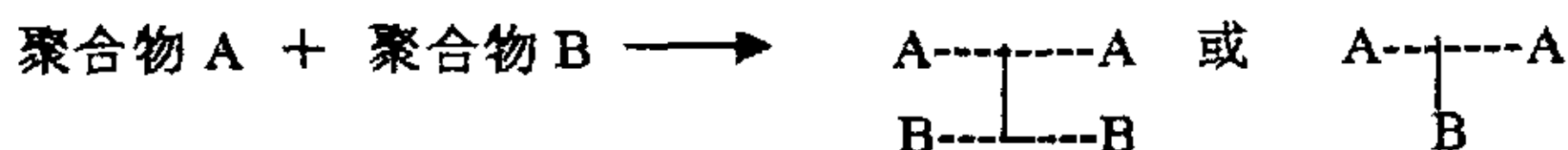
1.2 纤维素接枝共聚方法

接枝共聚是通过联接两种不同的聚合物而构成，接枝共聚物是在含有一种单体的长序列的主链上带有由第二种单体的长序列构成的一个或多个支链。接枝共聚是由一个聚合物主链同从侧面以共价键联接的支链所组成，主链和支链聚合物可以是均聚物也可以是共聚物。示意图如下：

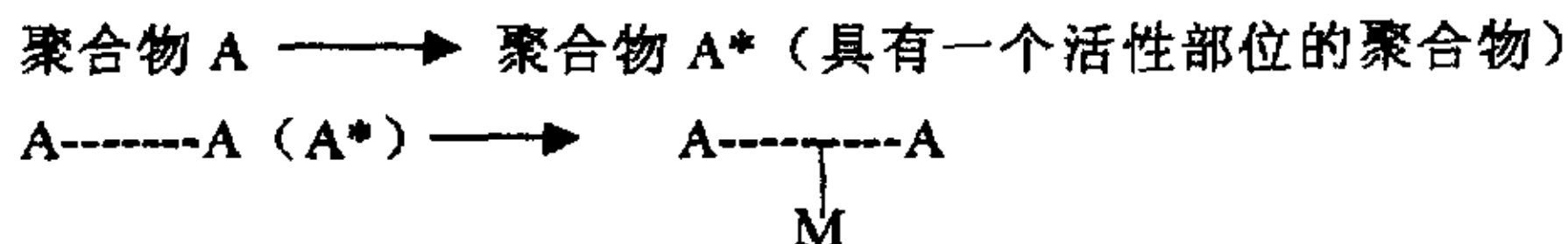


纤维素接枝共聚物，是在半刚性的纤维素（骨架）分子链上，接上一种（或若干种）柔性的合成聚合物支链而“裁制”出来的，是一种具有综合性能的接枝高分子化合物^[2]。其最大特点是在基本上不破坏纤维素材料原有结构的条件下，制备出兼具天然材料基体与支链聚合物的优点及某些特殊性能和广泛用途的新材料。通常，有两类合成接枝共聚物的方法：

第一类：两种不同类型的聚合物链的交联反应。



第二类：在聚合物主链上引发活性部位接枝单体（M）。



第一类方法研究得很少，仅有一些尝试性报道。而第二类方法旨在通过在聚合物主链上产生活性部位的中间体，从而引发接枝共聚，它可以通过高能辐射、离子辐射或传统的化学方法来实现。按其中间体类型又可分为离子型接枝、自由基型接枝。离子型接枝聚合反应可以应用在比自由基引发接枝聚合更为广泛的单体，包括链烯、羰基和环状单体，但是由于形成引发接枝聚合反应的聚合物负离子比生成聚合物自由基要困难的多，故研究较少。大多数接枝共聚的研究是通过自由基引发剂引发进行的，首先在纤维素基体上产生自由基，然后与单体反应形成期望的接枝共聚物。自由基可以通过很多方法来产生，如化学方法，机械降解，在敏化剂存在情况下的低能辐射和高能辐射。

（一）化学方法引发接枝

a) 通过氧化还原反应引发

氧化还原引发体系是应用最广泛的一种，氧化还原引发体系通

常包括各种氧化态过渡金属离子，它可直接氧化纤维素或其衍生物，引发形成自由基进行接枝。它包括：

i) 直接氧化：

如 Cr^{6+} 、 V^{5+} 、 Ce^{4+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 等直接氧化纤维素产生自由基。

ii) 链转移：

这种类型的氧化还原剂，是由于它们之间的反应产生自由基，然后从纤维素上夺取氢原子。如： $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ 。

b) 非氧化还原体系的链转移引发

这类形式的引发剂是在加热时产生自由基，它参加链转移，在纤维素底物上产生接枝所需的自由基。如：过氧化物、偶氮化合物、烷基金属、过氧化二磷酸酯。

c) 化学预处理

化学预处理纤维素主链也可以作为产生潜在的引发接枝所需自由基的部位。如：臭氧氧化，重氮化，黄原酸化。

(二) 机械降解引发接枝

当一个聚合物承受拉伸或压缩作用时，这个聚合物会吸收并储存机械能于它的分子骨架中，结果使聚合物分子发生形变。如果施加的压力足够大，在聚合物中会发生主价键的断裂，最终导致形成自由基片断，然后与单体反应生成接枝共聚物。

(三) 等离子体辐射引发接枝

等离子体聚合反应近来已变得相当重要，通过迟缓放电获得的等离子体条件提供一个与电离辐射同样可能的作用。等离子体中的加速电子具有足够的能量引起聚合物中化学键断裂，形成大分子自由基，进一步引发乙烯系单体共聚。

(四) 光引发接枝

当一个大分子吸收了光以后，其结果是形成分子的激发状态，这种能量高的分子，可以离解成反应的自由基，也可以通过荧光、磷光或碰撞减活作用而使能量消散。如果进行了前一种过程，结果会在聚合物主链上形成自由基部位，自由基共聚反应。

(五) 高能辐射引发接枝

有机高分子被辐射后, 主要导致形成自由基。

在上述各种方法中, 辐射引发过程不存在引发剂的污染, 聚合物上自由基部位的形成并不依赖于温度, 仅依赖于高能辐射对聚合物基体的穿透, 与化学引发接枝不同, 辐射导致了整个基体聚合物上活性部位的均匀分布。其局限性是需要的设备昂贵。光引发的局限性是由于光相对弱的穿透能力而使接枝共聚主要限制在聚合物表面。化学引发由于其简单易行, 可操作性强, 易于在实验室开展及工业化生产而受到广泛研究。

Ce^{4+} 引发技术其广泛的适用性, 高的引发效率是其它金属元素无法取代的。其特点是铈盐主要在纤维素上形成可以接枝乙烯基单体的自由基, 均聚物较少, 接枝率高。因此, 我们选择了硝酸铈铵作为接枝共聚的引发剂。

1.3 麻类纤维与乙烯基单体接枝共聚研究情况

1943 年纤维素接枝共聚物的合成首次被报道^[1], 最早关于纤维素接枝的综合性评述是 Krassing 和 Stannett 于 1965 年写的^[2], 而对麻类纤维的接枝共聚则始于 60 年代^[4]。国外对麻类纤维接枝共聚的研究集中在大麻纤维上, 其研究情况如下。

辐射引发接枝在麻类纤维接枝共聚方面的研究工作报道甚少, Yasuuda^[5]、Ghanem^[6]、Agarwa^[7]等人报道用醋酸乙烯酯 (VA)、苯乙烯、丙烯腈 (AN)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 单独或两种单体混合与大麻纤维接枝共聚的反应规律。Ghosh 等人^[8]报道了丙烯酰胺与漂白大麻纤维接枝共聚反应规律, 并提出了这种体系的辐射接枝反应机理。

Rajanl.K 等人^[9]用 V^{5+} 引发 AA、MMA 与大麻纤维接枝共聚反应, 研究了各因素对接枝率的影响, 测试了接枝前后纤维的吸湿性、染色性能, 指出接枝纤维保持染料颜色的能力也比纯纤维高。1989

年 Pataaik 等人^[10]研究了以硝酸铈铵为引发剂, 引发 AN 与大麻的接枝共聚反应规律, 得出最佳接枝条件, 探讨了接枝反应过程。

Moharana 等人^[11]报道了 MMA 与大麻接枝共聚反应动力学研究工作; 对接枝前后纤维的热性能进行了分析, 指出接枝后纤维的热稳定性优于未接枝纤维。Sibehdu 等人^[12]报道 Fe^{2+} — H_2O_2 氧化还原引发体系引发 MMA、AN、AA 与大麻纤维的接枝共聚反应规律, 广角 X 射线分析表明随着接枝率的增大结晶度降低, 从而导致纤维强力的丧失。Mukhopadhyay 等人^[13]指出 MMA 接枝大麻纤维后, 断裂强度增加, 而断裂伸长率变化不大, EA 接枝纤维后, 其断裂伸长率提高 50%, 但断裂强度不增加。

迄今为止, 在麻类纤维的接枝共聚反应研究领域, 各种因素对接枝共聚的影响, 均以接枝率作为接枝进行难易的衡量标准。Ghosh 等人^[14]在研究乙烯基类单体与纤维素接枝共聚反应时, 将未接枝的纤维素分子用 4% NaOH 处理后经 CS_2 作用生成黄原酸盐, 进而计算出参与反应的纤维素的真正接枝率, 但他们的方法很少有人采用。

近 10 年来, 麻类纤维的应用、改性及开发性研究工作, 已经引起国内纺织界与高分子界的广泛重视。

1988 年, 中国纺织大学的周岩等人对亚麻纤维的理化性能进行了探讨^[15]; 青岛大学的巫拱生等人对 MMA 与苧麻纤维接枝共聚规律进行了研究^[16]; 周岩等人的研究结果表明, EA 与亚麻纤维接枝后, 断裂伸长率提高 30%左右, 在接枝证明上, 巫拱生等人采用红外光谱确认接枝共聚链的存在, 并用 SEM 观察了接枝纤维的表面形貌。罗布麻纤维属于新开发的纤维, 对其研究工作较少。天津纺织工学院成立了研究小组对其进行系统的研究, 迄今为止, 对其理化性能进行了探讨^[17], 对其脱胶和纺纱工艺进行了研究, 而在接枝改性方面的研究工作不多。

1.4 课题研究的内容和意义

1.4.1 课题研究的内容

本课题通过对罗布麻纤维理化性能的分析,得出其不足之处;选用四价铈离子为引发剂,用甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯两种单体与罗布麻纤维接枝改性。研究了铈离子浓度、单体浓度、反应体系酸度、反应温度、反应时间及浴比对接枝率的影响,从理论上进行了探讨。对改性后的罗布麻纤维进行了物理性能测试,测试了其拉伸性能、摩擦系数、吸湿率、染色性能。得出了较优的改性条件。拍摄了电镜照片,对纤维接枝前后的结构变化进行了研究;用 X 射线衍射对改性前后的纤维进行了结晶结构及取向的分析;用 DSC 对接枝物进行了热分析;用红外光谱对接枝共聚进行了证明。

耐磨性及可纺性有待于进行进一步测试分析。

1.4.2 课题研究的意义

罗布麻纤维由于其不仅具有麻类纤维的优良性能,而且自身独特的保健性能使其备受瞩目。人们已经认识到罗布麻纤维的优良性能,在服装、医疗方面进行了开发。然而其伸长低、抱合力差、染色缺陷等不足,限制了其应用。本课题采用改性方法,使其兼具纤维素与单体聚合物的性能,使其在用途上性能进一步完善,染色性的改善可使罗布麻织物具有较高的上染率,同时手感也有一定程度的改善(这一点与国外的一些研究成果相似),可提高罗布麻服装、装饰织物在国际市场上的竞争力;利用罗布麻做成的粘合衬是一种高档粘合衬,用其做成的服装挺括、无皱缩,仅次于马尾衬,生产加工过程中,由于粘合剂在粘合过程中会出现粘合性不好、粘合性失效、粘合剂不匀等现象,影响粘合衬的质量,接枝粘合性良好的甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯对于粘合衬的生产具有较高经济价值;对可纺性及耐磨性的改进提供了新的思路,为后面的研究工作

作了铺垫；另外，麻类生产中数量庞大的回丝、废料加工成的席梦思床垫、沙发、汽车内壳填充材料、保健地毯等产品，可利用改性后赋予的良好性能来提高产品的质量；可用来做为其它麻类纤维接枝改性的参考。国内外对罗布麻纤维的研究较少，本课题在麻类接枝改性的基础上，对罗布麻进行了接枝改性的研究，弥补了国内研究的空白。对于罗布麻产品的开发提供了有力的支持，对于非织造罗布麻高档产品的开发提供了基础参考数据，对其可行性提供了技术上的支持。

第二章 理论部分

2.1 单体及乳化剂选择

在纤维的接枝过程中发现大量的接枝几乎不会对纤维的基本特征产生影响，但接枝的分子侧链的某些特殊性能却能赋予纤维。尽管接枝的分子链在数量上很少，却有很高的分子量，所以在百分数方面，这种改变是巨大的，因而对纤维的性能具有一定的影响。

接枝共聚是改性的一种途径，纤维素纤维的改性范围很广，包括耐热、耐微生物、耐磨损、耐酸以及提高纤维的湿强度、粘附力和对染料的吸收性，经过改性后的纤维素纤维可耐化学腐蚀、耐老化，有的可作为离子交换纤维，能从废水中捕集稀有金属，有的有止血和杀菌效果，有的还可以制成质地柔软的“人造革”。在服用方面有的可以改善纤维的弹性、抗皱性等。

接枝共聚物性能的改善主要取决于单体的种类、反应条件、接枝聚合物的分子量及分子量分布等因素。单体所含基团不同，其性能也千差万别。

纤维素纤维接枝亲水单体，可改善纤维的润湿性、粘合性、可染性及提高洗涤去油污速率；接枝疏水性单体则生成对含油污等各种液体低润湿性的产物。归纳如下^[18]：

1) 纤维素纤维上接枝丙烯酸酯, 可以改善染色性能, 也可利用它与粘合剂有良好的亲合力的物性来生产无纺织地毯制品、高级粘合衬。

2) 用含磷量为 2—3% 的磷化合物接枝, 可以得到具有耐阻燃性和不燃性的物性, 用这种方法得到的纤维织物手感不会变硬。

3) 在纤维素上引入氨基或酰胺基, 可以改善染色性。

4) 用回弹性好的化合物接枝, 可以改善织物的抗皱性及膨松性。

5) 纤维素纤维上接枝具有离子交换能力基团的单体, 可以制得具有离子交换能力的纤维, 从而能回收贵重金属, 金、汞、银等。

6) 纤维素衍生物, 如醋酸纤维素, 硝酸纤维素接枝聚合能改善这些纤维素衍生物的溶解性、耐寒性、燃烧性。

常用单体及接枝共聚物性能如表 2—1。

本课题考虑到罗布麻伸长率低、弹性差, 摩擦系数小, 抱合力差, 不利于纺织, 以及染色困难的缺陷。采用甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯来进行改性。丙烯酸系单体和甲基丙烯酸系单体是在乳液聚合工业中应用非常广泛的一类单体。丙烯酸酯类单体非常活泼, 所生成的聚合物无色透明, 并且具有很好的耐光性、耐碱性、耐酸性、耐氧性、耐臭氧性和臭味少等特点, 它与颜料的粘合力高, 回弹性好。

采用甲基丙烯酸甲酯一方面考虑罗布麻纤维中存在大量短纤维不适于纺织, 在梳理过程中梳下来, 而非织造布则可以用短纤维来生产, 接枝甲基丙烯酸甲酯后, 可提高粘合性, 有利于生产非织造地毯。同时另一方面也改善了染色性。在本课题中, 仅对接枝工艺进行了研究, 对于其在无纺织粘合衬方面的应用, 需做进一步的工业化放样研究。选用丙烯酸乙酯作为接枝单体是因为丙烯酸乙酯玻璃化温度低, 柔顺性好, 设想用其来改善伸长低、弹性差、耐磨性差的缺陷, 同时也为染色提供了有益的帮助。在本课题中, 对其改性后的性能进行了测试, 与期望基本相符。

表 2—1 常用单体及接枝共聚物性能

基体	接枝单体	接枝共聚物性能	用途
纤维素	丙烯腈	耐光、耐温、弹性好，毛感好	地毯、服装
	苯乙烯	耐氧、耐水	工作服、日用品
	氯乙烯、偏氟乙烯	耐化学腐蚀，绝缘	工业用布
	氯乙烯	耐热性、耐酸碱性好，耐磨	工作用布、工作服
	2—苯氧基—1,3,2—二磷烷亚磷酸酯	阻燃性	阻燃材料、防火工作服
	丙烯酸	弹性好，具有离子交换能力，止血	工业用滤布、绷带
	丙烯酸钙盐	抗菌性	医用过滤器和织物
	乙烯化不饱和化合物单体、二聚体、多聚体	高吸水性	医用布、绷带
	丙烯酰胺	弹性和染色性	服装
	甲基丙烯酸甲酯	粘合性好	非织造布
	含过氧碳酸或乙二醇的烷基化试剂	疏水、疏油	工作服
	2—甲基—5—乙烯吡啶	强阴离子交换性、自熄性	回收贵金属、防火工作服

乳化剂属于表面活性剂，在乳液聚合中起着重要作用。适宜的乳液聚合的乳化剂，必须是对聚合物乳液体系有着有效的稳定作用，同时又不影响聚合反应的表面活性剂。其在乳液中的作用如下：降低表面张力、乳化作用、分散作用、增溶作用等。乳化剂的种类和浓度将直接影响引发速率及链增长速率。由于 PMMA 最佳 HLB 值范围为 12.1~13.7，PEA 的最佳 HLB 值范围为 11.8~12.9。查表^[19]知，可选择的乳化剂有：

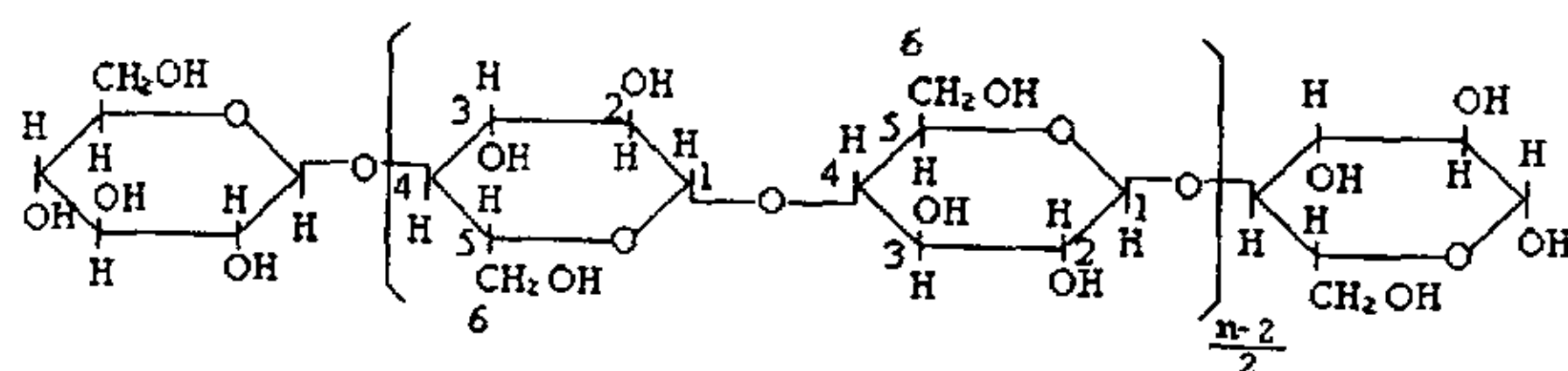
脂肪醇聚氧化乙烯醚	非离子型乳化剂	HLB	11.8
三乙醇铵油酸盐	阴离子型乳化剂	HLB	12
烷基酚聚氧乙烯醚	非离子型乳化剂	HLB	12.8

虽然在选用乳化剂时，有优先选用离子型乳化剂的原则，但由于反应体系为酸性体系，不宜加入离子型乳化剂。考虑到所选用乳化剂不应干扰聚合反应、应适用于聚合工艺及便宜易得的因素，选用烷基酚聚氧乙烯醚作为乳化剂。

2.2 引发机理

不同的引发体系，具有不同的适用性。引发剂的种类和用量会直接影响到产品的产量和质量，并影响聚合反应的速率。乳液聚合过程中所采用的引发剂不溶于单体，而溶于连续相。在本实验中即为水相。根据生成自由基的机理，可将引发剂分成两大类：热分解引发剂和氧化还原体系引发剂。对于一般的热分解型引发剂，由于低于 50°C 时，半衰期长，反应速率慢，而酸性条件下温度升高纤维素水解速率提高，故不采用热分解型引发剂。采用氧化还原引发体系大大降低了生成自由基的活化能，所以可在较低温度下，获得较高的聚合反应速率。在各种氧化还原引发体系中，铈离子引发剂在室温下可操作性强，反应速率快，特别适于丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸酯和甲基丙烯酸等乙烯基体系的单体接枝。自 1958 年 GMinio^[20]首次报道用铈离子作引发剂在纤维素上接枝共聚以来，铈离子被广泛用于引发接枝共聚。

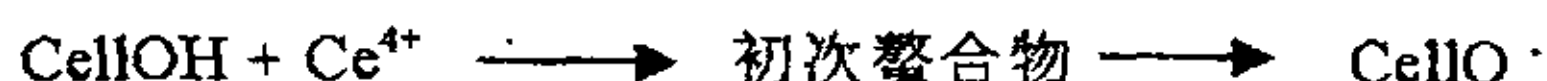
罗布麻纤维是由纤维素大分子呈伸展的线型排列而成的，纤维素分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，其分子链是由 D—六环葡萄糖剩基彼此以 β —1.4 甙键联结而成，每个结构单元为环状且有三个羟基，其中位于 C_6 位上的是伯羟基，位于 C_2 和 C_3 上的是两个仲羟基，结构单元间 1.4 甙键连接，链端有隐式醛基。其化学结构式如下：



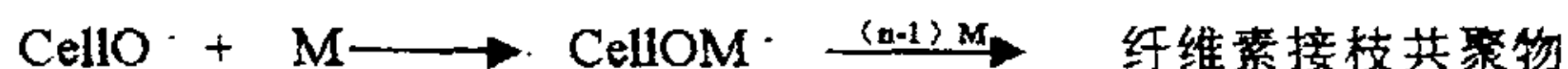
四价铈离子和醇体系是一种出色的引发体系，按如下反应：



D.S.Sood 认为在铈离子和聚多元醇（如纤维素）见形成初次螯合物：



螯合物分解产生游离基，乙烯基单体靠近它而反应：



M: 乙烯基单体

接枝共聚的关键在于骨架聚合物的大分子链上产生游离基，引发单体及链生长最终成为骨架聚合物大分子的分支。纤维素结构复杂，有多个羟基，自由基产生的位置不尽相同。纤维素首先吸附铈盐水溶液，在酸性介质中，铈盐氧化纤维素并在纤维素羟基间形成螯合物，螯合部位可位于葡萄糖单元的 C_2 和 C_3 乙二醇位上（图 1），也可能位于纤维素链端的半缩醛羟基 C_1 位和相邻的 C_2 位仲羟基之间（图 2），然后经歧化在纤维素分子链上形成自由基^[20]。也可能在 C_6 位上形成自由基（图 3）。如下图所示：

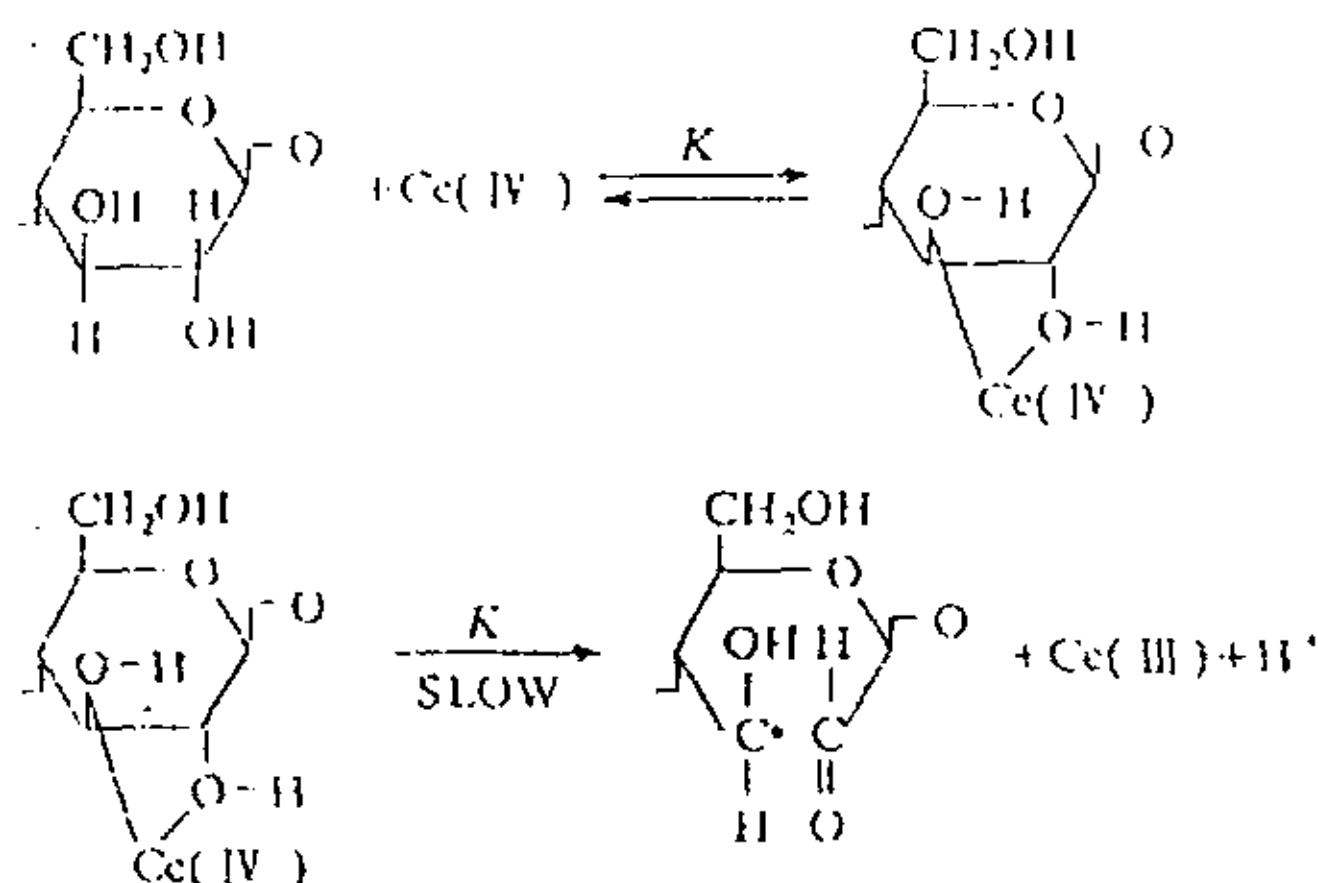


图 1 C_2 和 C_3 位自由基

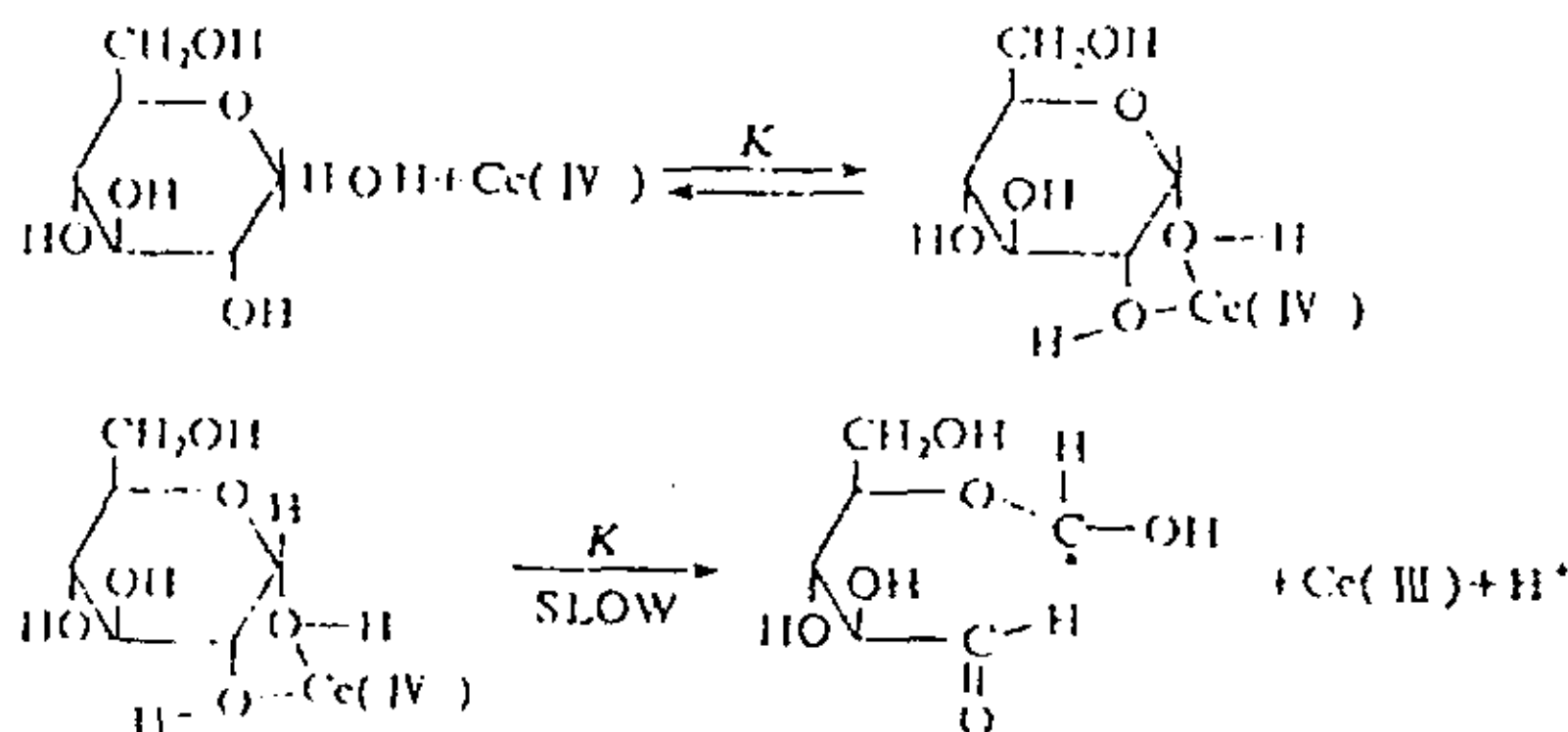


图2 C₁—C₂位自由基

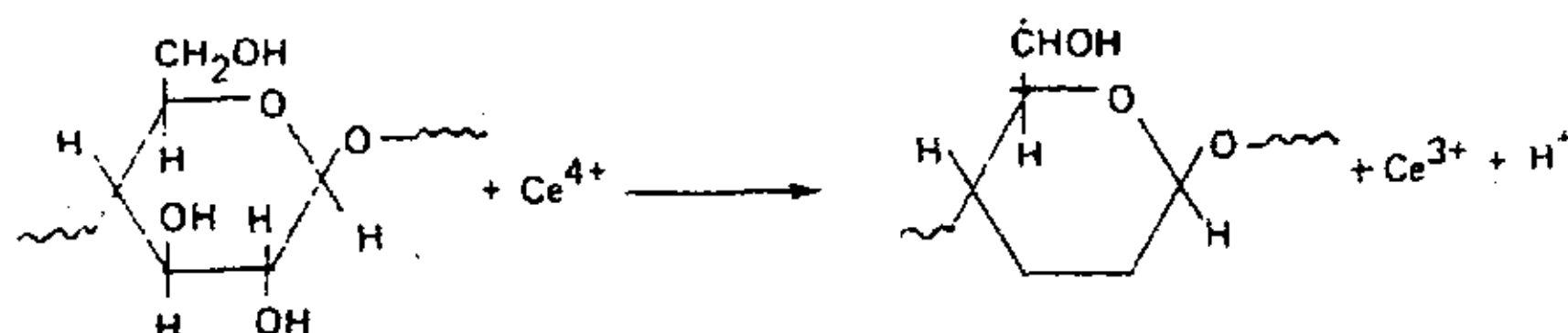


图3 C_6 位自由基

当存在乙烯基单体时，这些自由基可进行接枝。尽管半缩醛基反应 C_1-C_2 优于 C_2-C_3 仲羟基反应，但由于半缩醛位上的自由基十分不稳定，所以主要接枝部位位于纤维素链失水葡萄糖单元的 C_2-C_3 位上及部分在 C_6 位伯醇基的反应。

2.3 反应过程

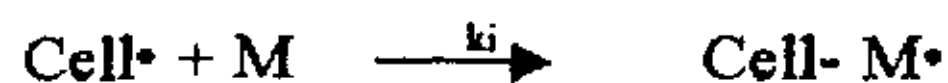
由于甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯在水中溶解度小，故而加入乳化剂，配制成乳液，使单体均匀分散，以利于接枝共聚的顺利进行。因此，该体系中，存在四个相：油相、水相、胶束相和纤维素固相。油相为乳化了的单体珠粒；水相包括水溶性铈离子、少量乳化剂和少量单体；胶束相主要是增溶胶束；纤维素固相为大分子骨架。

接枝共聚反应历程如下:

自由基产生:



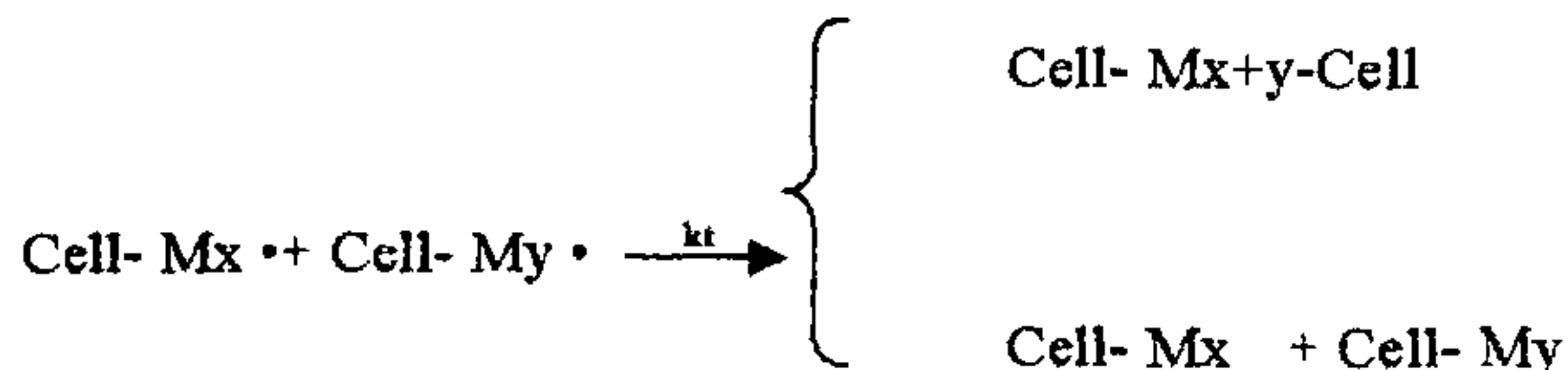
引发:



增长:



终止:



体系中还存在如下副反应:

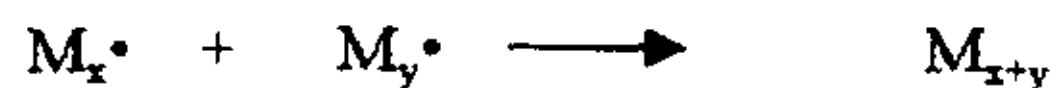


(也是一种终止反应)

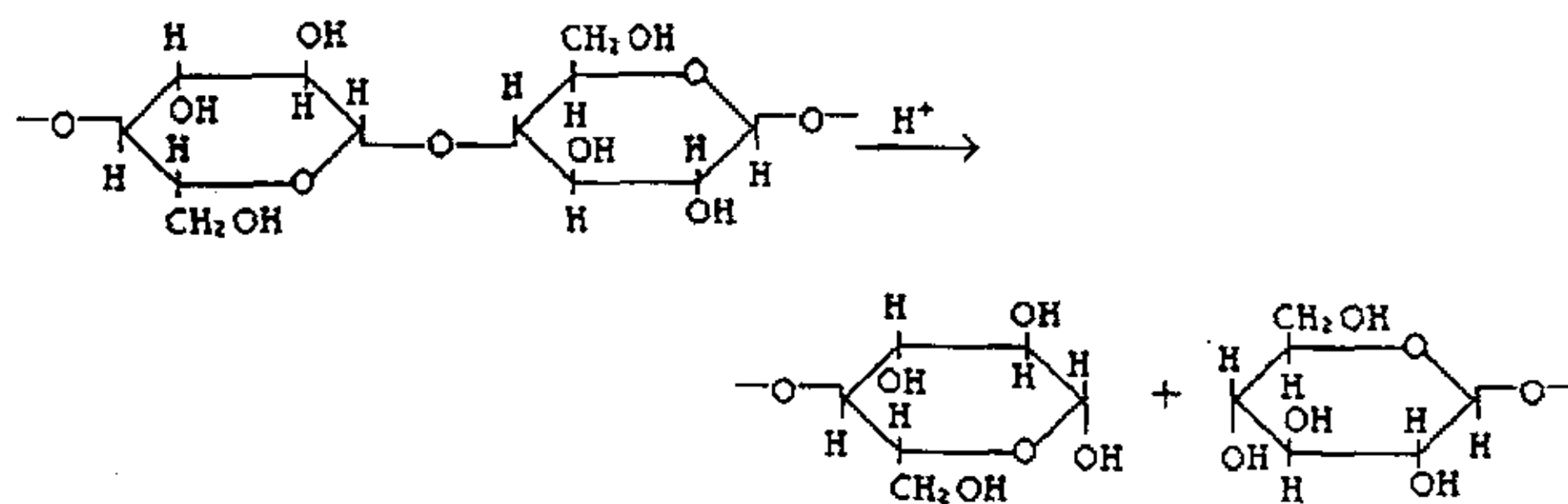


在实验中纤维变黄可能是由此反应引起的。

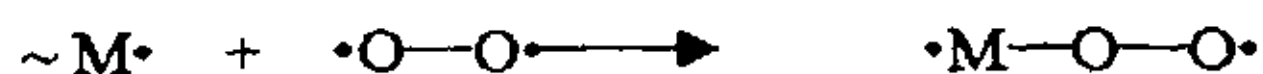
单体之间的共聚反应 (即在实验中生成粉末状的均聚物):



酸性条件下纤维素的水解:



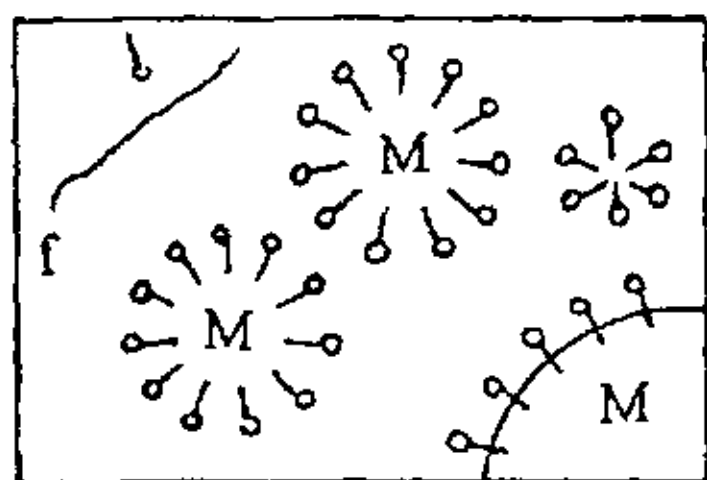
氧的阻聚反应：



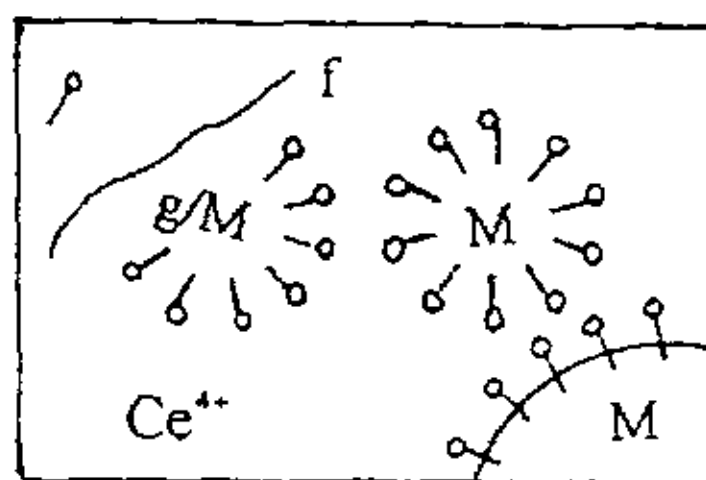
把氧看作为双游离基，它极易和增长链反应形成更稳定的过氧游离基，过氧游离基引发能力低，使聚合速率减慢，甚至阻止聚合。由于存在着上述反应，故而进行氮气保护，隔离氧气。

在乳液中的反应行为可简述如下：反应初期，水相中的铈离子主要在纤维素大分子的乙二醇位上形成络合物，进而在纤维上生成大分子自由基。而单体被乳化剂分散后，单体在单体珠滴、水相（少量单体分子由单体珠滴扩散到水相，以单分子形式存在）及胶束之间建立动平衡。在纤维表面所吸附的增溶胶束，是链增长的基地，随着接枝共聚反应的进行，液相单体逐渐转化为固相接枝支链，并形成珠状颗粒（这一推想的反应历程为接枝纤维的电镜照片图所证实）。增溶胶束中单体的减少可通过单体珠粒、水相中的单体得以补充。在纤维素接枝中，其部位主要是在纤维素的无定形区，接枝反应对结晶结构的影响较小。

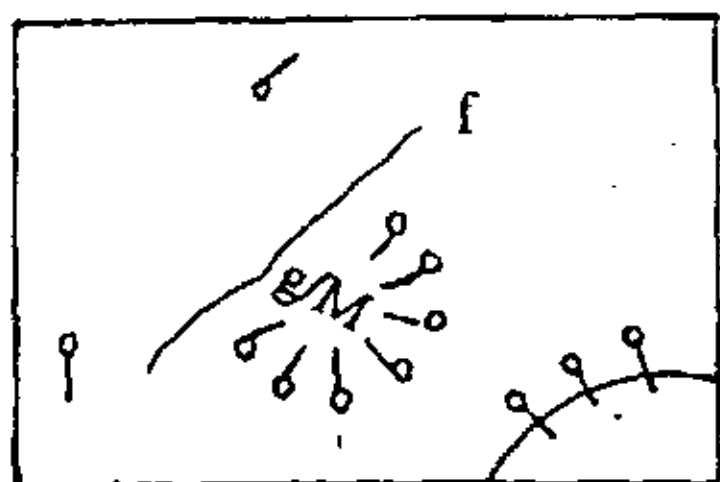
在乳液中接枝共聚历程可示意如下：



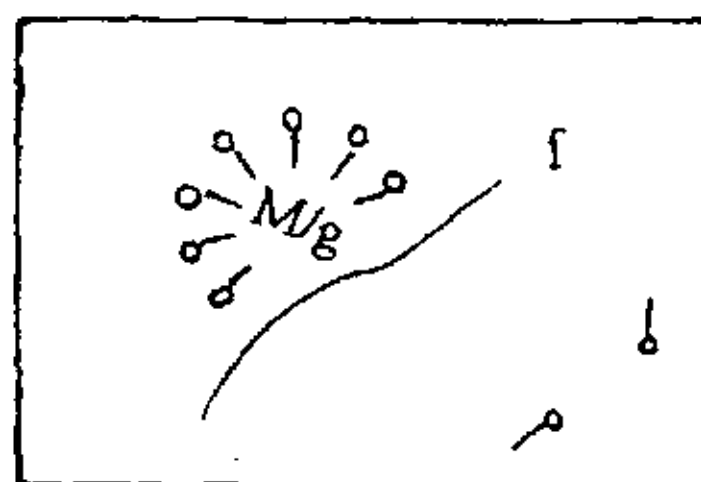
接枝反应前



接枝反应初期



接枝反应中期



接枝反应后期

第三章 实验及测试

3.1 原料

罗布麻纤维来自新疆, 对其进行化学成分分析得:

纤维素 62~72%

半纤维素 8~10%

木质素 3.6~4.5%

果胶 19~20%

灰分 0.5~1.8%

其各项物理性能如下:

单纤维长度 (mm) 20~80

平均直径 (μm) 20

单强 (牛/特) 0.29

断裂伸长率 (%) 3.33

标准回潮率 (%) 12.63

比重 (g/m^3) 1.552

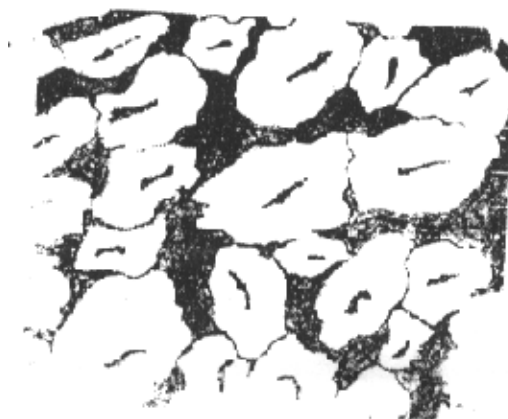
纤维比电阻 (Ω/cm^2) 1.41

μ 动 0.5547

μ 静 0.4533

由于其 μ 动、 μ 静较小, 因此纤维表面光滑, 纤维素间抱合力差, 不利于纺纱。其延伸率很小, 只有 3.33%, 造成了其弹性差。

其截面电镜照片如图 3—1。



X 射线衍射图如图 3—2 所示:

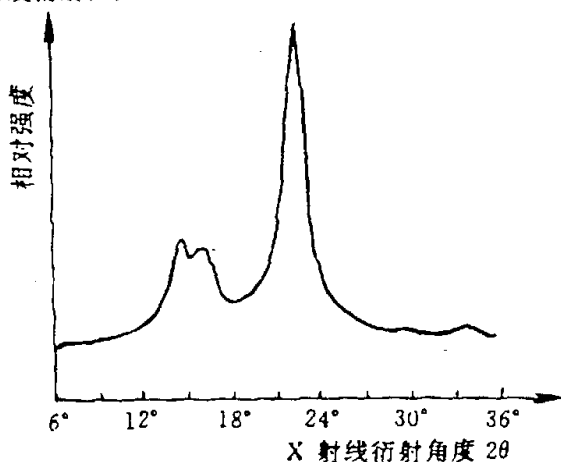


图 3—2 罗布麻广角 X 光衍射图

可以看出, 罗布麻纤维素内部分子结构紧密, 纤维大分子在结晶区中排列较整齐, 结晶度高、取向度高, 造成染色困难。

其长度和细度曲线如下:

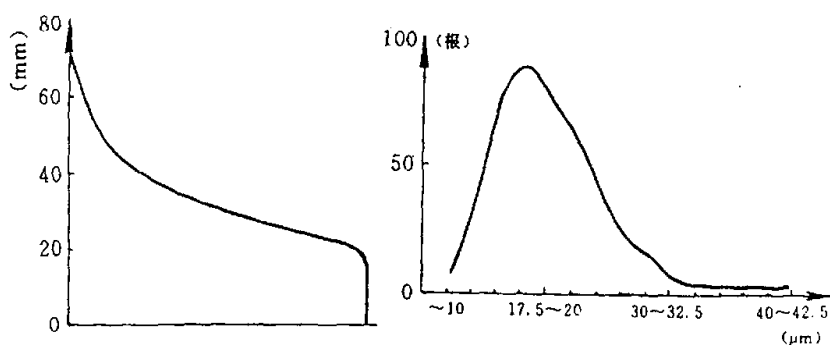


图 3-3 长度及细度曲线

长度差异率为 11%, 故而提出了用无法纺纱的短纤维来制作无纺制品的思路。

在索氏萃取器中用丙酮萃取罗布麻纤维 24 小时, 再将试样在 105°C 烘箱中烘至恒重。

甲基丙烯酸甲酯: 天津第二化学试剂厂, 化学纯, 减压蒸馏收

集中间馏分置于冰箱中备用。其主要物理性质如下：

分子式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

分子量：100.12 沸点：100.6°C 比重：0.940

溶解度：1.5 份/100 份

聚甲基丙烯酸甲酯

玻璃化转变温度：105°C 脆化点：92°C

丙烯酸乙酯：处理同甲基丙烯酸甲酯。其主要物理性能指标如下：

分子式： $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

分子量：100.12 沸点：100.6°C 比重：0.917

溶解度：1.5 份/100 份

聚丙烯酸乙酯

玻璃化转变温度：-22°C 脆化点：-24°C

从上述玻璃化温度及脆化点可以看出，聚丙烯酸乙酯比聚甲基丙烯酸甲酯的柔顺性要好的多。

硝酸铈铵：分析纯 北京新华化学试剂厂

分子式： $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 分子量：548.23

丙酮：化学纯 天津第二化学试剂厂

分子式： CH_3COCH_3

3.2 接枝共聚物的合成

乳液组成如下：

单体	2~10%
乳化剂	单体的 0.2~5.0%
罗布麻纤维	1g
引发剂	单体的 0.1~0.5%
水	80~96%

主要仪器有：试管、恒温水浴锅、索氏萃取器、烘箱、电

光天平

合成:

1) 将 1g 左右的罗布麻纤维准确称重后, 浸入盛有蒸馏水的试管中, 加入定量的引发剂, 通氮气一分钟, 进行氮气保护, 停放一小时, 使纤维膨化, 并进行预氧化, 产生自由基。

2) 加入定量的单体、乳化剂, 充分振荡, 使之乳化均匀。

3) 如需要, 加入冰醋酸、碳酸钠调节乳液的 PH 值。

4) 固定试管于恒温水浴中, 调节到所需反应温度, 通氮气一分钟, 连续振荡至给定的反应时间。

5) 取出纤维, 充分水洗, 烘干, 用丙酮在索氏萃取 24 小时, 除去均聚物, 再水洗, 105 °C 下烘至恒重, 用电光分析天平准确称重。

接枝率计算:

$$G_f\% = \frac{\text{接枝后纤维重 } W_2 - \text{纤维原重 } W_1}{\text{纤维原重 } W_1} \times 100\%$$

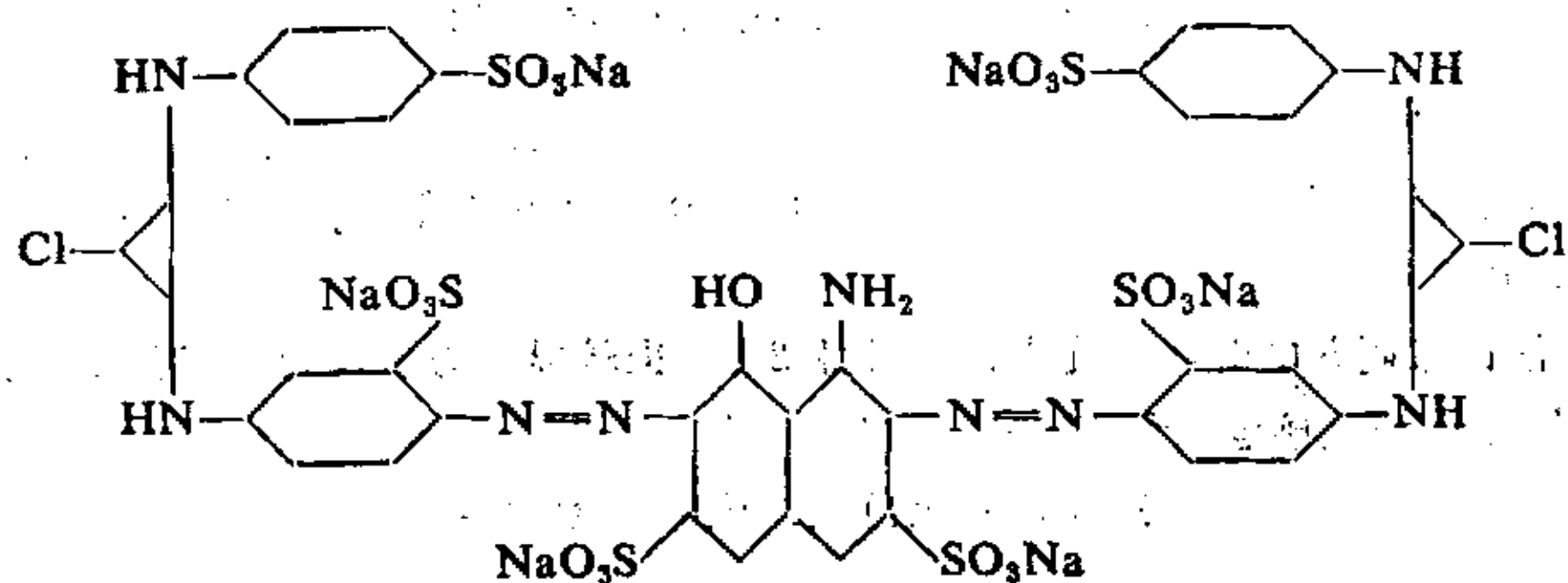
由于没有考虑纤维素的氧化降解, 以及均聚物并未完全从接枝产物中完全抽取, 这样计算的接枝率与真正的接枝百分率有相当大的差异。但是要计算真正的接枝率, 需要将表观接枝共聚物在无降解条件下进行硝化或乙酰化, 然后才能求出实际接枝率, 在实际应用中, 表观接枝率由于简单易得, 并且对科研、生产具有一定的指导意义, 因此在大多数接枝共聚的研究中, 一般都用表观接枝率来表征。

3.3 罗布麻染色实验

麻类纤维 (国内麻类纤维通常指苧麻和亚麻纤维), 由于结晶度、取向度较高, 纤维间分子作用力大, 结构规整、紧密, 纤维分子间孔道异常狭小, 染料分子难以借助水溶液经过孔道进入纤维内部, 影响纤维的表面吸附固着, 导致得色浅, 影响了织物的鲜艳度

和光泽。罗布麻纤维属于新开发的麻类纤维，其各项性能接近于苧麻，在罗布麻染色中也遇到染色速度低，匀染性差的问题。

活性染料是能与纤维素纤维分子中的羟基发生共价键结合的水溶性染料，具有色泽鲜艳、色谱齐全、工艺简单、价格低廉等优点。染色后色泽鲜艳且湿牢度好，是用于麻类纤维染色较理想的染料。不同类别的活性染料染色性能不同，其工艺条件也不同。本实验中选用反应性高的 KE 型（双—氯均三嗪型）天津染料七厂生产的 KE—4B 绿，分子式如下：



染色处方：

活性染料 2~3%（对织物重）

硫酸钠 30g/l

浴比：50 : 1 温度 $80 \pm 2^\circ\text{C}$

染色工艺如下：

按处方配制染液，并加入到染色装置中。将染色装置放再恒温水浴中加热到 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ，投入罗布麻纤维 1g。染至 40min 时，加入 0.5g 碳酸钾固色，再染 40min。

从中准确吸取染液 2ml，注入 25ml 的容量瓶中，配成待测试样。

另配空白染浴一个，从空白染浴中准确吸取染液 2ml，注入 25ml 的容量瓶中，加 12.5g/100ml 碳酸钾溶液 2ml，再加蒸馏水至刻度。

3.4 结构分析及性能测试

3.4.1 接枝共聚物结构分析

3.4.1.1. 红外光谱 (IR) 分析

任何化合物, 包括纺织纤维, 分子中的每一链节或基团、原子, 在各种运动方向上都有一定的自振频率。当均匀的、各种波长入射光照射材料时, 入射光中频率与材料中个基团的各种自振频率中某一种相同时, 将产生共振而被吸收, 这种波长的光在透射光中将减少; 这种基团越多, 透射光中这种波长的光被吸收也越多, 吸收率也越大。因而, 在记录下来的透射光谱图中, 根据各个吸收峰处的频率 (波数), 可以查找出这是由什么基团的什么键吸收所引起, 从而可以判断这种键、这种基团的存在。

取烘干的未接枝的罗布麻纤维、丙酮萃取后的接枝共聚纤维、酸水剪细分别与纯溴化钾混合均匀, 研成细末, 压成薄片, 用 SP—2000 型红外光谱分析仪测定上述四个样品的红外吸收光谱。

3.4.1.2. 扫描电镜 (SEM) 分析

每种纤维素的各级微观结构的层次、尺寸、形态等, 都可以利用扫描电镜作较深入的研究。

北京科学仪器厂 KYKY2800 型电子扫描显微镜, 观察纤维接枝前后表面形态结构。

3.4.1.3. 广角 X 光衍射分析

日本理学 D/MAX RA 衍射仪, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$, 测试纤维接枝前后的结晶结构及取向的变化。

3.4.2 接枝共聚物性能测试

3.4.2.1. 纤度

重量法测接枝前后纤维线密度, 用哈氏切片器将经过整理的纤维切成 10mm 的纤维段, 用上海第二天平仪器厂生产的 JN—A 型精密扭力天平称重, 数出纤维段的根数。从而计算出纤维线密度, 计算公式如下:

$$T_t = \frac{m_1}{L \times n}$$

T_t : 线密度 mtex

m_1 : 中段纤维质量 mg

L : 切段纤维长度 $L=10\text{ mm}$

n : 纤维根数

3.4.2.2 单纤平均强力及平均伸长

仪器: YG001 型单纤维电子强力仪, 太仓纺织仪器厂

预加张力: 200mg; 拉伸速度: 2mm/min; 隔距: 10mm

从待测样品中用夹子夹出一根纤维, 一端用夹头夹好, 垂直挂在仪器的挂钩上, 使夹子悬垂在仪器另一夹器下端, 旋紧, 开启仪器, 记录纤维拉断时的伸长和强力。每组样品测 30 个值, 求其平均值。

3.4.2.3. 切向阻抗系数

材料互相间在法向压力作用下互相接触, 当接触面互相滑动时产生的切向阻力, 与法向压力成正比, 这个比值叫切向阻抗系数。

$$\mu = \frac{F}{N}$$

式中: μ ——切向阻抗系数;

N ——接触面间的法向压力;

F ——接触面相互滑动时的切向阻力。

把法向压力等于零时的切向阻力叫做抱合力。抱合力是关系到纤维可纺性的重要因素。由于抱合力难于测定, 因此, 通过测定切向阻抗系数来表示其可纺性的难易。由于罗布麻纤维较短, 难以包覆钢轴, 故测定纤维与钢轴之间的动、静摩擦系数来进行比较。

采用上海第二天平厂生产的精密扭力天平及罗德纤维摩擦系数仪, 初始张力每边 100 mg。

3.4.2.4. 吸湿性能

试样在相对湿度为 65%, 温度 20°C 的空调室中调湿 48 小时,

用分析天平称得重量为 W_H ，再将试样在 105°C 烘箱中烘至恒重得 W_D ，则：

$$\text{吸湿率}\% = \frac{W_H - W_D}{W_D}$$

3.4.2.5. 上染率测定

采用 720 型分光光度计，测定染色前后染液的吸光度。先用分光光度计测定该染液的最大吸收波长，用最大吸收波长测定容量瓶中各染液的吸光度 A ，则染料在麻纤维上的上染百分率为：

$$\text{上染率}\% = \left[1 - \frac{A_n}{A_0} \right] \times 100\%$$

式中： A_n —— 染液的吸光度

A_0 —— 空白染浴的吸光度

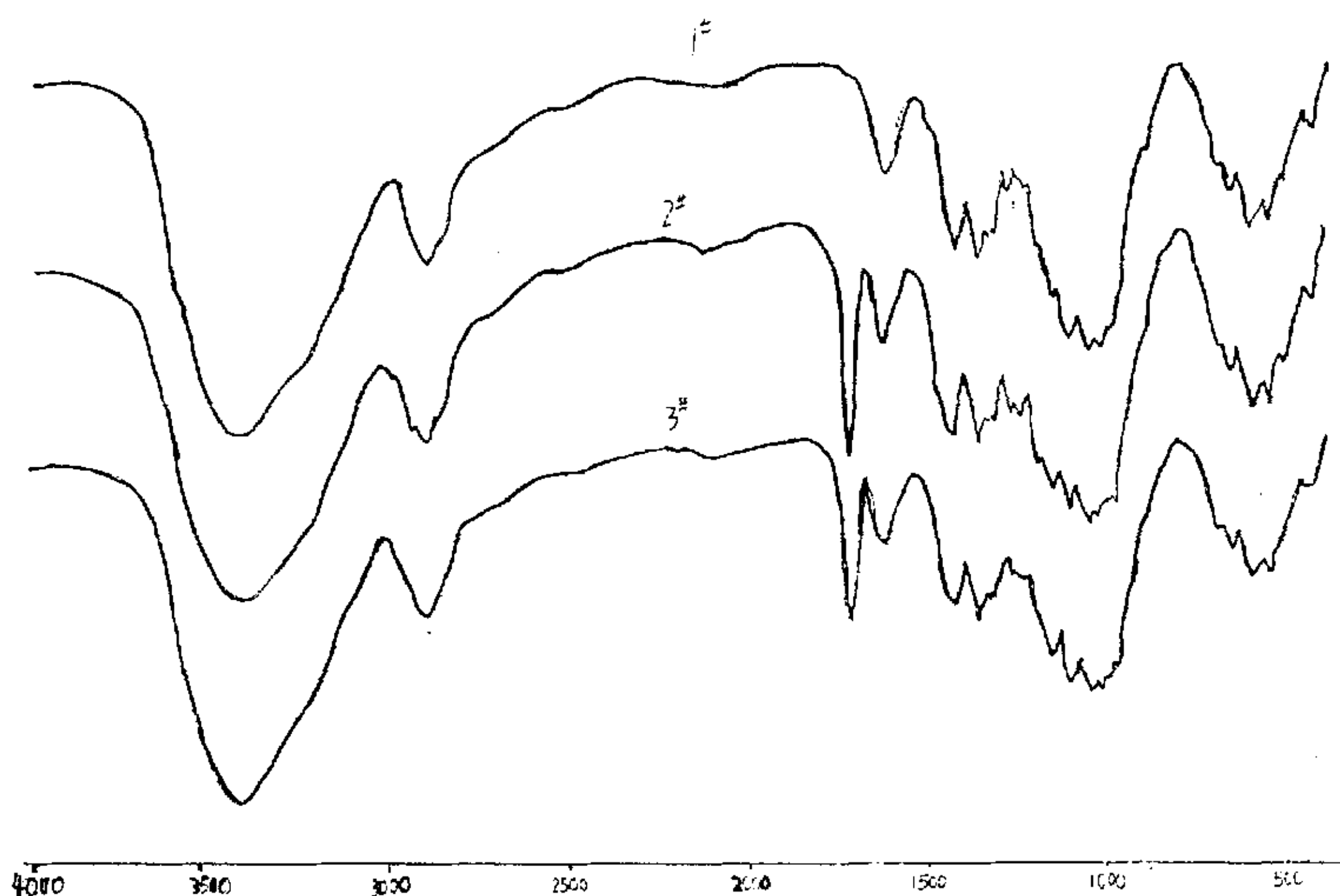
3.4.2.6. 差示扫描量热仪 (DSC)

英国 PERKIN—ELMER DSC 差示扫描量热仪，升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，温度范围 $300\text{K} \sim 650\text{K}$ 。

第四章 结果与讨论

4.1 接枝共聚物结构分析

4.1.1. 红外光谱图



1) 罗布麻纤维 2) MMA 接枝共聚物 3) EA 接枝共聚物

图 4—1 : 红外光谱图

由图 4—1 知, 纯罗布麻纤维在 2900 cm^{-1} 、 3425 cm^{-1} 处有纤维素的特征吸收峰, 在 1735 cm^{-1} 处没有吸收峰。接枝的罗布麻纤维在 1735 cm^{-1} 处有明显的羰基特征吸收峰, 即 MMA、EA 的羰基吸收峰, 在 2900 cm^{-1} 、 3425 cm^{-1} 处有纤维素的特征吸收峰, 证明样品确为 EA、MMA 与罗布麻纤维的接枝共聚物。

4.1.2. 接枝共聚物的广角 X 光衍射分析

广角 X 光衍射所得的结晶与取向图如图 4—2a、4—2b、4—3a、4—3b。

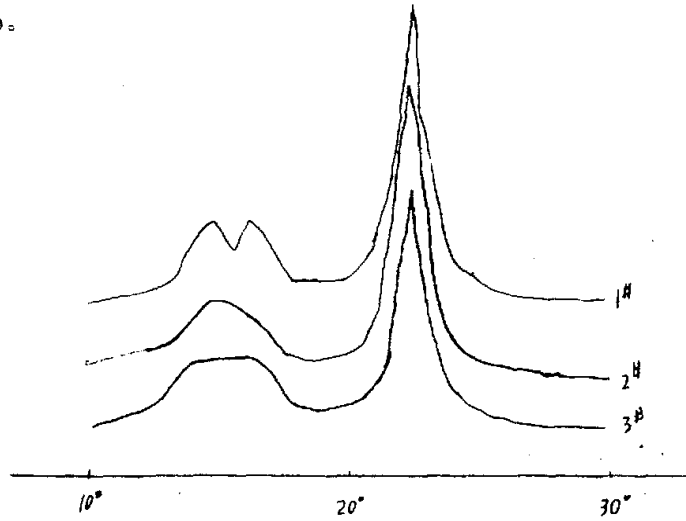


图 4—2a 广角 X 光衍射结晶图

1# 原样 2# 24% 接枝-PMMA 3# 64% 接枝-PMMA

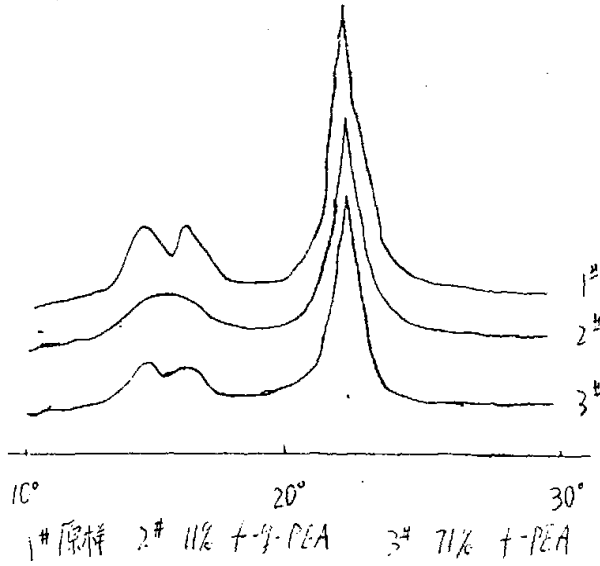


图 4—2b 广角 X 光衍射结晶图

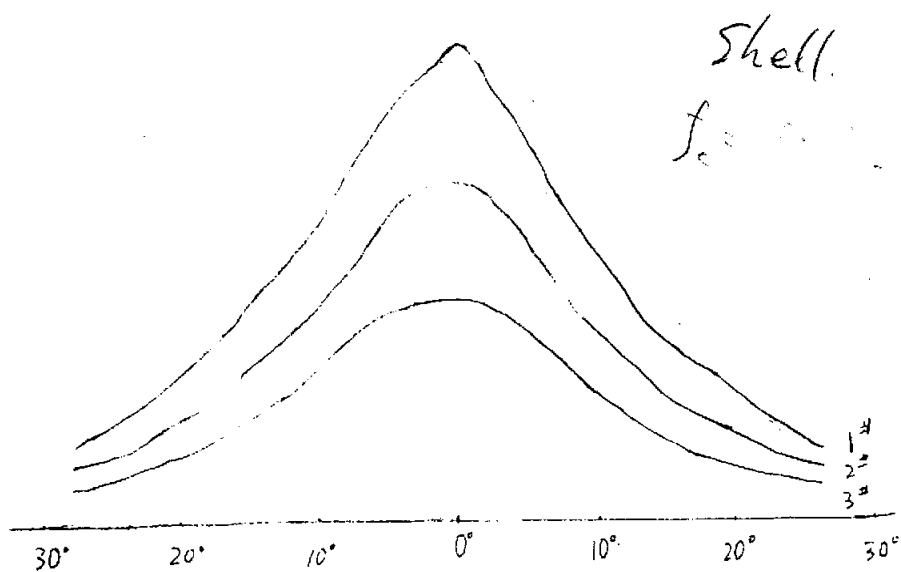


图 4—3a 取向图

1# 原样 2# 24% f-g-PMMA 3# 64% f-g-PMMA

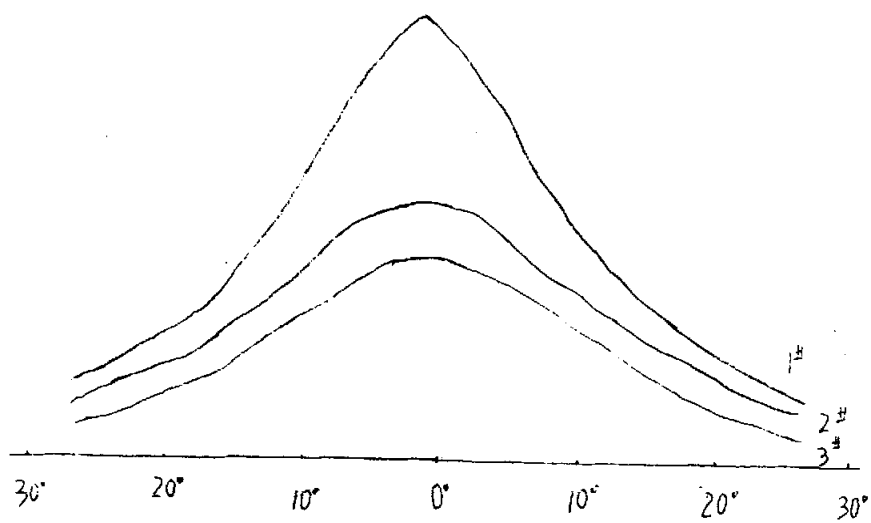


图 4—3b 取向图

1# 原样 2# 11% f-g-PEA 3# 71% f-g-PEA

从图 4—2 X 射线衍射图可见, 纯罗布麻纤维在布拉格角 2θ 为 15° 及 22.5° 附近出现一低一高的较强的衍射峰, 而与 MMA、EA 接枝后, 在相应的位置上出现较弱的衍射峰, 并随接枝率的增大趋于减弱, 这说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定程度的破坏; 由于 PMMA、PEA 接枝支链均为具有柔顺性的非结晶结构, 因此与罗布麻接枝后, 分子排列规整性受到破坏, 降低了纤维的结晶度, 并出现随接枝率增大结晶度也随之降低。而接枝丙烯酸乙酯比接枝甲基丙烯酸甲酯结晶度降的多是因为 PMA 的 T_g (105°C) 高于 PEA 的 T_g (-22°C), 故而表现出对罗布麻纤维结晶度下降的作用顺序为丙烯酸乙酯高于甲基丙烯酸甲酯。同时, 从侧面也反映出丙烯酸乙酯的接枝频率高于甲基丙烯酸甲酯。

由图 4—3 计算其相对取向度, 数据如表 4—1 所示。公式如下:

$$\text{结晶区相对取向度} = \frac{180^\circ - H^\circ}{180^\circ} \times 100\%$$

II: 半高宽所对应的角度

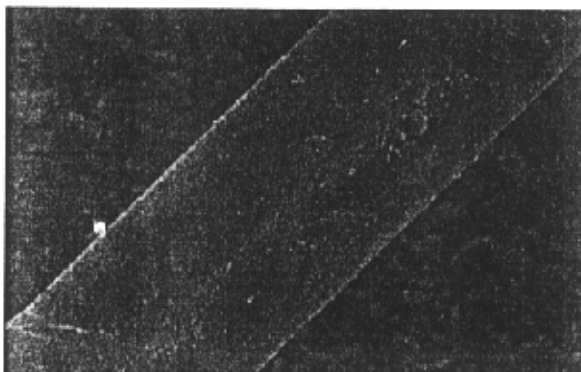
表 4—1: 不同接枝率的纤维的相对取向度

	纯罗布麻纤维	PMMA 接枝率 24%	PMMA 接枝率 64%	PEA 接枝率 11%	PEA 接枝率 71%
相对取向度	94.66%	93.89%	93.33%	93.44%	92.39%

由表 4—1 知, 随接枝率的增大, 取向度随之降低, 其原因同结晶度的改变。

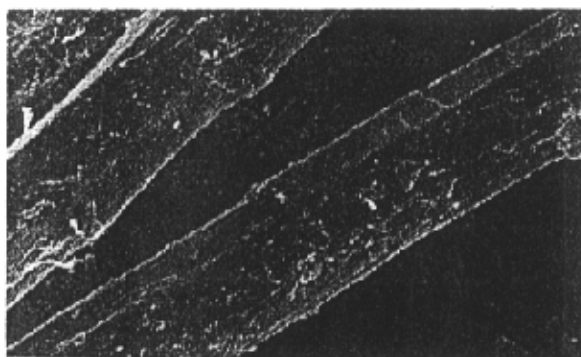
4.1.3. 接枝共聚物的纵向形态

从图 4—4 的扫描电镜照片可以看出, 纯罗布麻纤维表面平滑, 而与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯接枝后, 纤维表面缠结着一层鳞片状包覆物, 表面不平滑, 斑纹多。且随接枝率的增大, 包覆物增多。



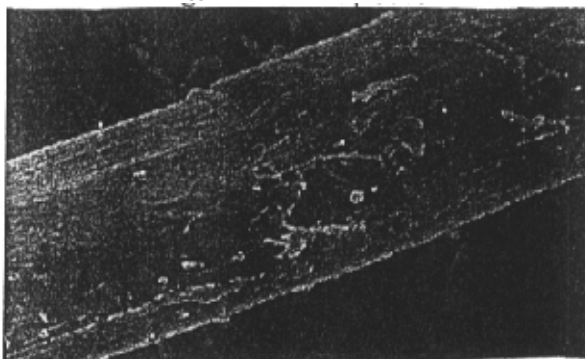
KYKY---2800 HV=15.0KV MAG=955 uscale=100um

纯罗布麻纤维电镜照片



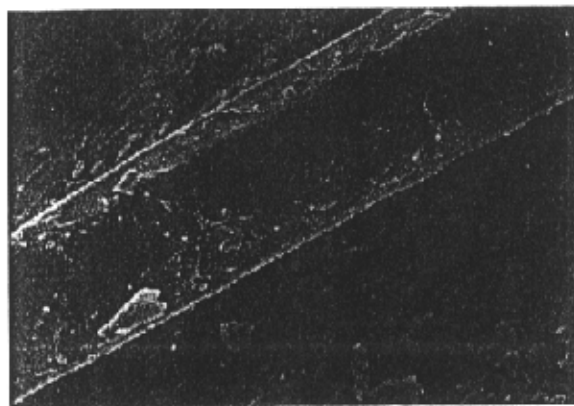
KYKY---2800 HV=15.0KV MAG=975 uscale=100um

f-g-PMMA $G_f=35\%$

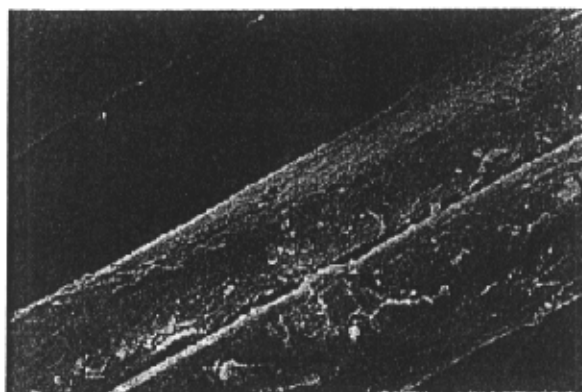


KYKY---2800 HV=15.0KV MAG=968 uscale=100um

f-g-PMMA $G_f=86\%$



KYKY---2800 HV=15.0KV MAG=809 uscale=100um
f-g-PEA $G_f=28\%$



KYKY---2800 HV=15.0KV MAG=1000 uscale=100um
f-g-PEA $G_f=71\%$

图 4—4 电镜照片

4.2 实验条件对接枝共聚的影响

4.2.1. 引发剂浓度对接枝共聚的影响

保持单体浓度、反应温度、浴比、反应时间、PH 值及其

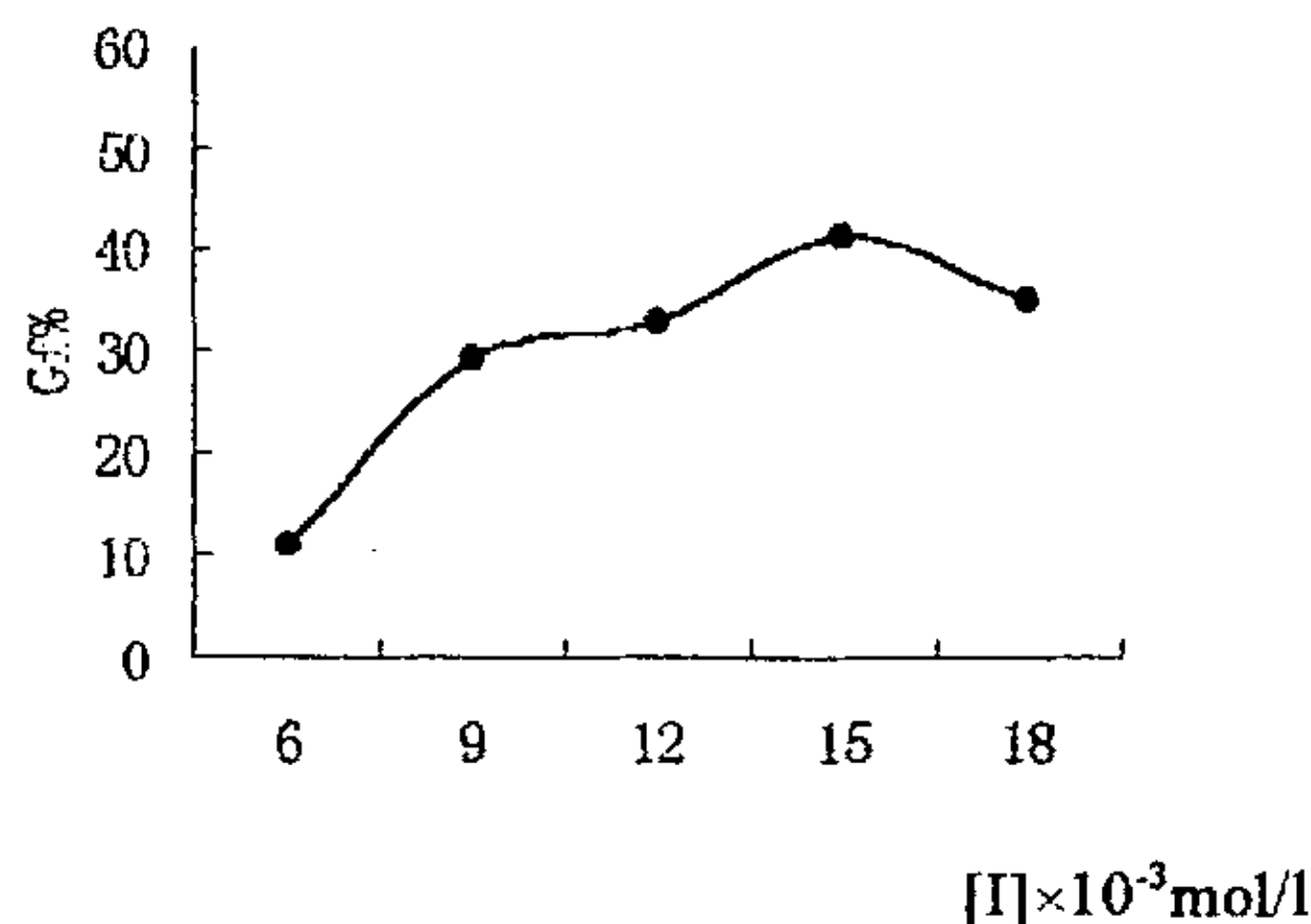


图 1a 铈离子浓度对接枝率的影响 (EA 单体)

PH=4.79 浴比=1/100 T=25°C

t=3hrs [EA]=0.014mol/l

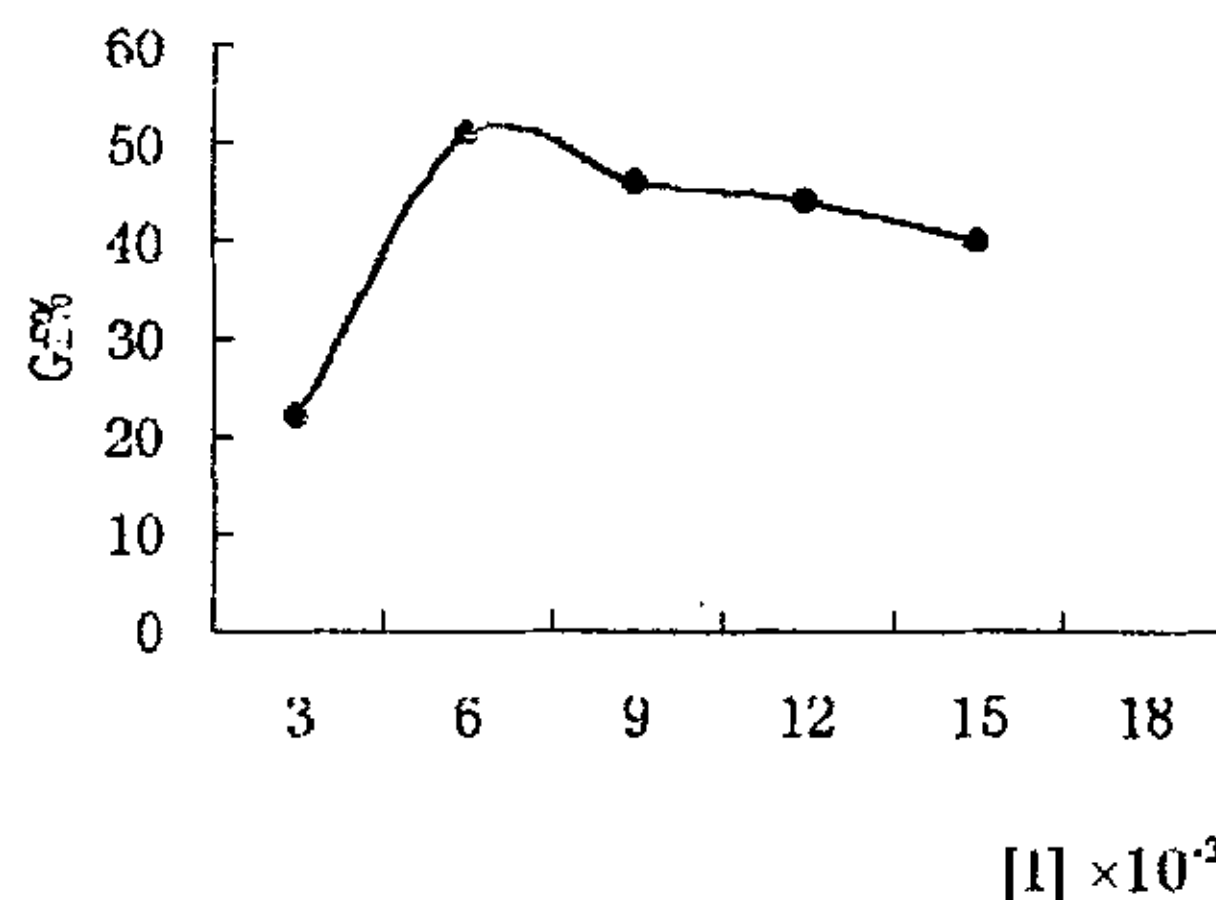


图 1b 铈离子浓度对接枝率的影响 (MMA 单体)

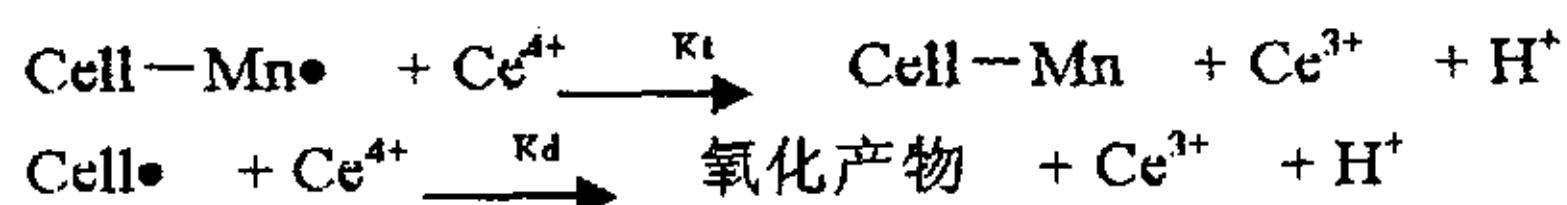
PH=4.79 浴比=1/100 T=25°C

t=3hrs [MMA]=0.014mol/l

它条件不变,当单体为 MMA 时,引发剂在 $3 \times 10^{-3} \sim 14 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 范围内变化,当单体为 EA 时,引发剂在 $3 \times 10^{-3} \sim 24 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 范围内变化;研究引发剂对接枝率的影响。结果如图 1 所示。

由图 1a、1b 可见,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯与纤维素接枝共聚反应接枝率均随引发剂浓度增加而上升,但当达到某一浓度后,接枝率随引发剂浓度增加而下降。

引发剂浓度增加,可能会出现以下三种情况:一种是在纤维素大分子骨架上生成的活性接枝中心数目增多;一种是有利于均聚反应速度的加快;另一种情况是增加铈离子与活性纤维素大分子反应的机会,如下式:



这是因为在较低浓度时,随引发剂浓度增加,第一种情况居主导地位,因而接枝率增大。但当引发剂浓度大到一定程度,游离基浓度增至一定程度,会使链终止速度大于链增长速度,在高引发剂浓度下,链游离基碰撞几率增加;链终止反应占优势,而链增长反应受抑制;同时均聚反应速度也增加,因此接枝率下降。

比较图 1a、1b,可以看出相同条件下, MMA 的接枝率大于 EA 的接枝率,这是因为 MMA 的反应活性高于 EA。这可由两种单体的 Q-e 值说明之,单体的一般反应活性的量度以 Q 值表示,游离基极性的大小由 e 值表示。

表三:两种单体的 Q 和 e 值

	Q	e
甲基丙烯酸甲酯	0.74	0.40
丙烯酸乙酯	0.52	0.25

4.2.2. 单体浓度对接枝率的影响

保持 $[\text{Ce}^{4+}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 其它条件不变, $[\text{MMA}] = 0.03 \sim 0.24 \text{ mol/l}$ 其对接枝率的影响如图 2a。

保持 $[\text{Ce}^{4+}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ，其它条件不变， $[\text{EA}] = 0.03 \sim 0.18 \text{ mol/l}$ ，其对接枝率的影响如图 2b。

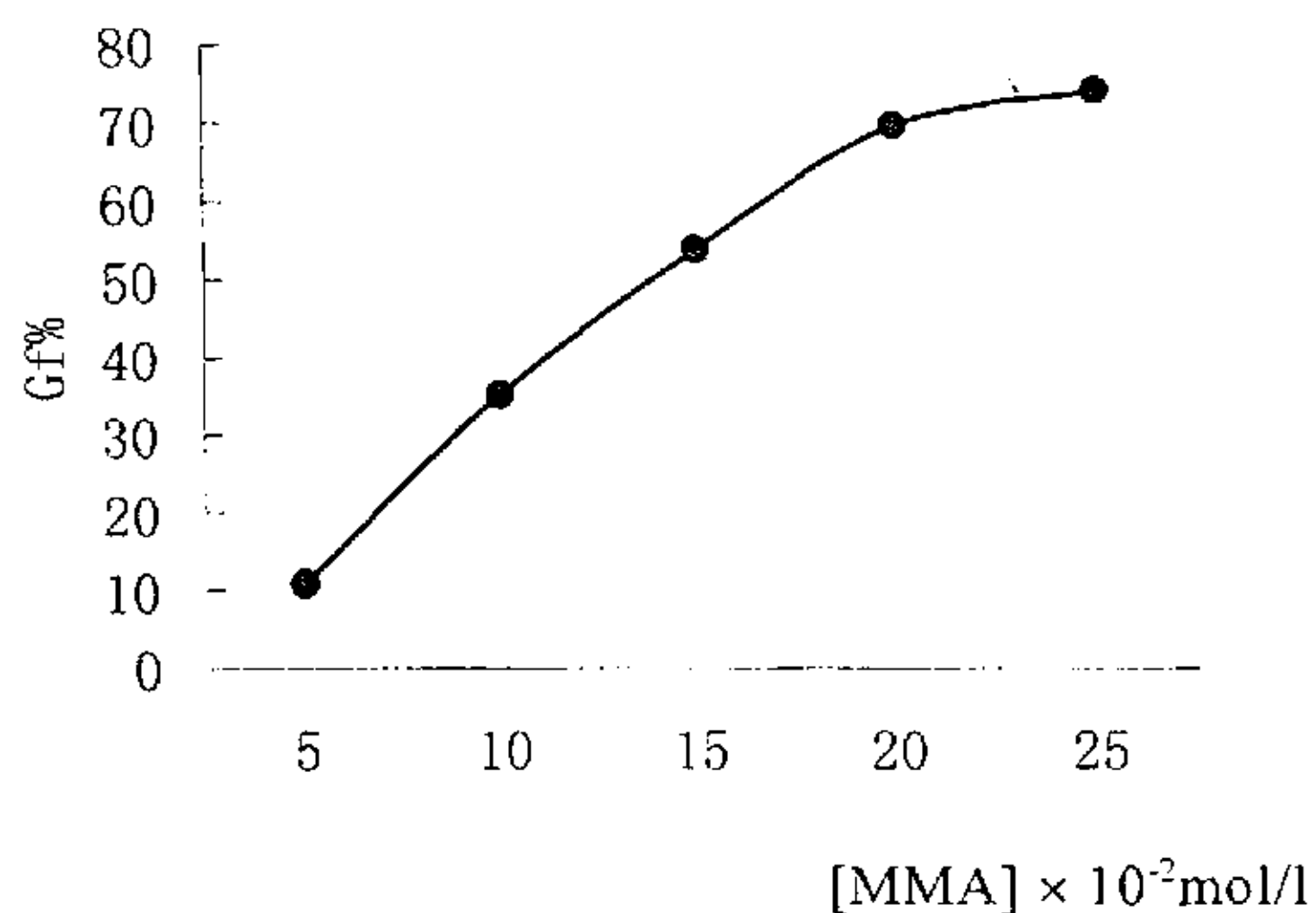


图 2a: MMA 单体浓度对接枝率的影响
 $[\text{I}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ $\text{S} : \text{L} = 1/100$ $\text{PH} = 4.79$
 $\text{T} = 25^\circ\text{C}$ $t = 3 \text{ hrs}$

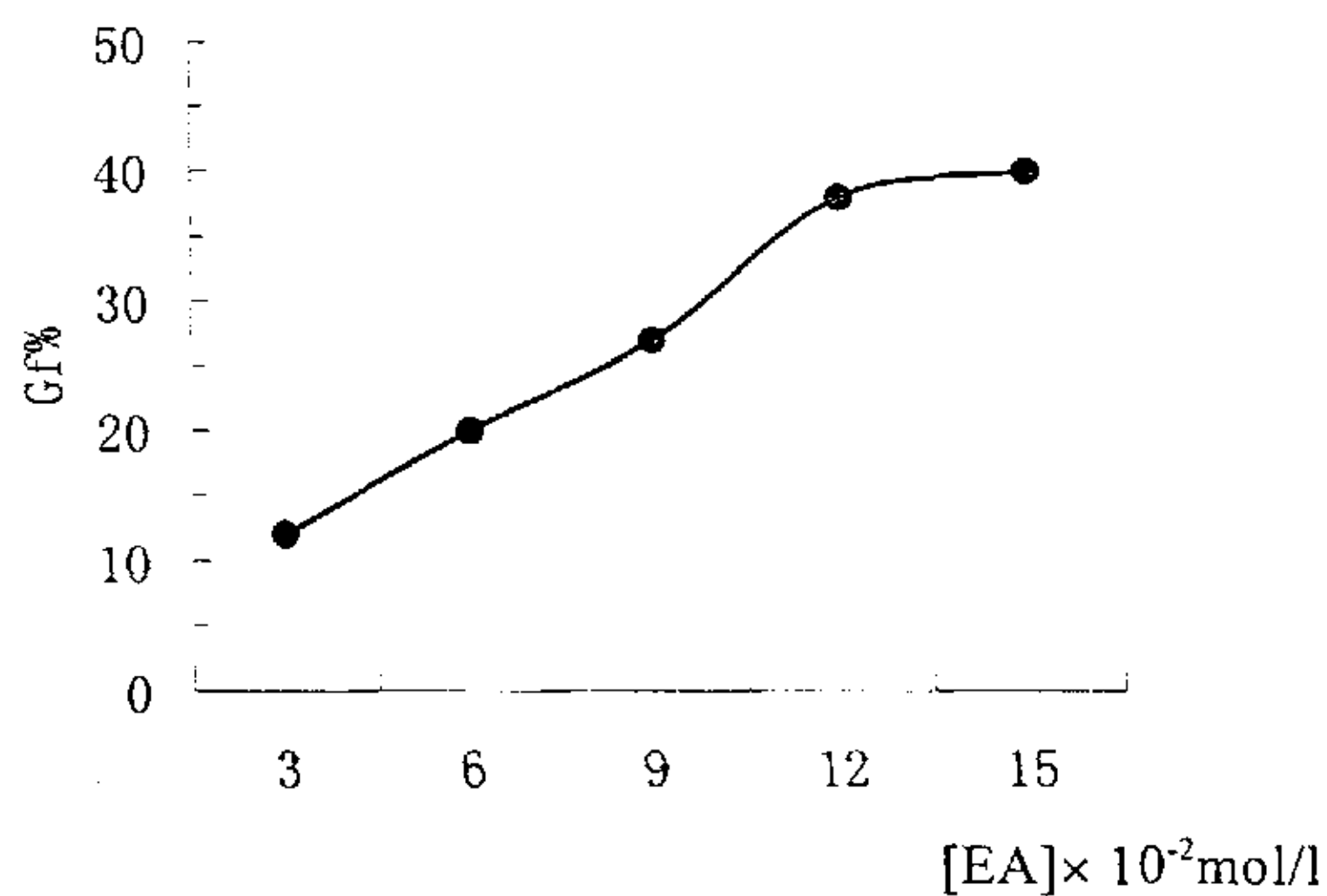


图 2b: EA 单体浓度变化对接枝率的影响
 $[\text{I}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ $\text{S} : \text{L} = 1/100$ $\text{PH} = 4.79$
 $\text{T} = 25^\circ\text{C}$ $t = 3 \text{ hrs}$

当 MMA 单体浓度较低时, 接枝率随单体浓度增加而增加, 但当单体浓度继续增加时, 接枝率的增加变缓, 这是因为共聚反应体系中存在着接枝共聚与均聚的竞争反应, 在低单体浓度时, 共聚反应占主导。恒定温度下, 对聚合反应来说, 系统中单体体积的活化分子数和反应物分子总数成正比, 随单体浓度的增加, 单位体积内活化分子数增加, 接枝单体与主链的有效碰撞次数也增加, 链的增长速度和聚合反应速度随单体浓度增加而增加。但单体浓度不能无限制地增加, 因在高单体浓度下, 随接枝聚合物增加, 会产生凝胶现象, 即介质粘度相应增加, 以至于单体浓度增至某一值时, 体系中有凝胶出现, 这是均聚物增多的结果。聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯均难溶于水, 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯大分子间形成交联, 形成立体形结构, 与纤维素接枝物凝结在一起, 难以分离。这也是实验中纤维上附着白色粉末状固体的原因。单体浓度增加到一定程度, 而纤维素自由基数目基本上是固定的, 因而主要是均聚反应的几率增加, 因此接枝率趋于稳定。

而图 2b 则说明, 随单体浓度的增加, 接枝率几乎线性地上升, 但直线的斜率不大。出现与 2a 不同的情形也说明了丙烯酸乙酯比甲基丙烯酸甲酯反应活性小。

作为接枝共聚改性, 应保持原有接枝骨架即罗布麻纤维的特性而适当附加接枝率的性能, 接枝率过高反而对接枝纤维改性不利。

4.2.3. 温度对接枝共聚的影响

保持单体浓度、铈离子浓度、介质的酸度、反应温度及反应时间不变, 改变反应温度, 实验结果如图 3a、3b 所示。

由图可见, 随温度升高, 接枝率增大; 但接枝率增大到一定程度, 反而随温度的增高而降低。从反应动力学观点分析, 温度升高, 反应活化能降低, 增加体系的引发和增长速率, 有利于加速反应的进行; 并且罗布麻纤维随温度升高溶胀也较好, 有利于单体向罗布麻纤维分子间的扩散, 而温度升高, 单体的溶解性和扩散性也变大, 从而使接枝速度加快; 另一方面, 由于罗布麻在酸性条件下的水解是吸热反应, 温度升高, 有利于水解; 同时温度升高增加了终止速

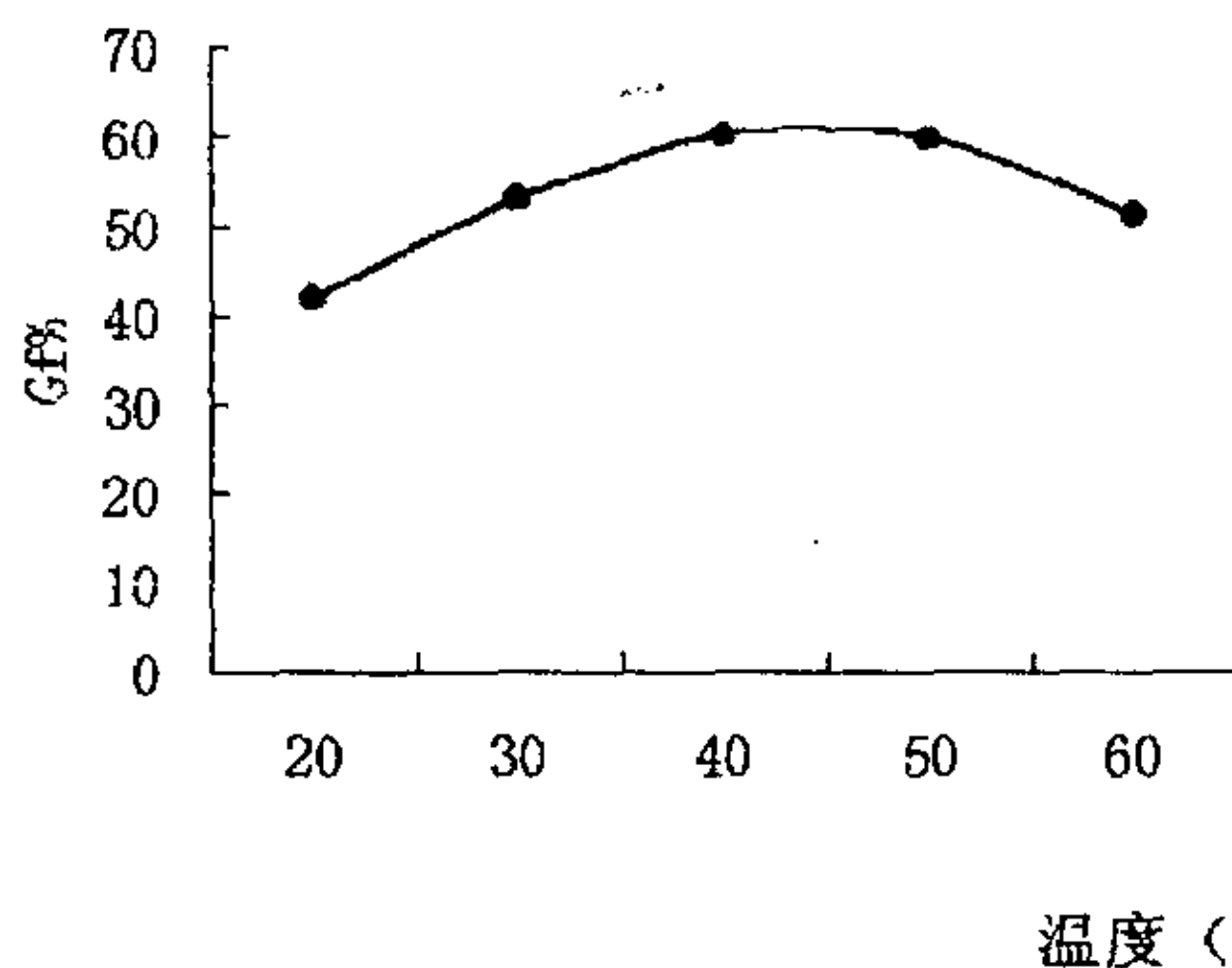


图 3a: 温度变化对接枝率的影响 (MMA 单体)
 $[I]=8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ $S: L=1/100$ $PH=4.79$
 $[MMA]=0.014 \text{ mol/l}$ $t=3 \text{ hrs}$

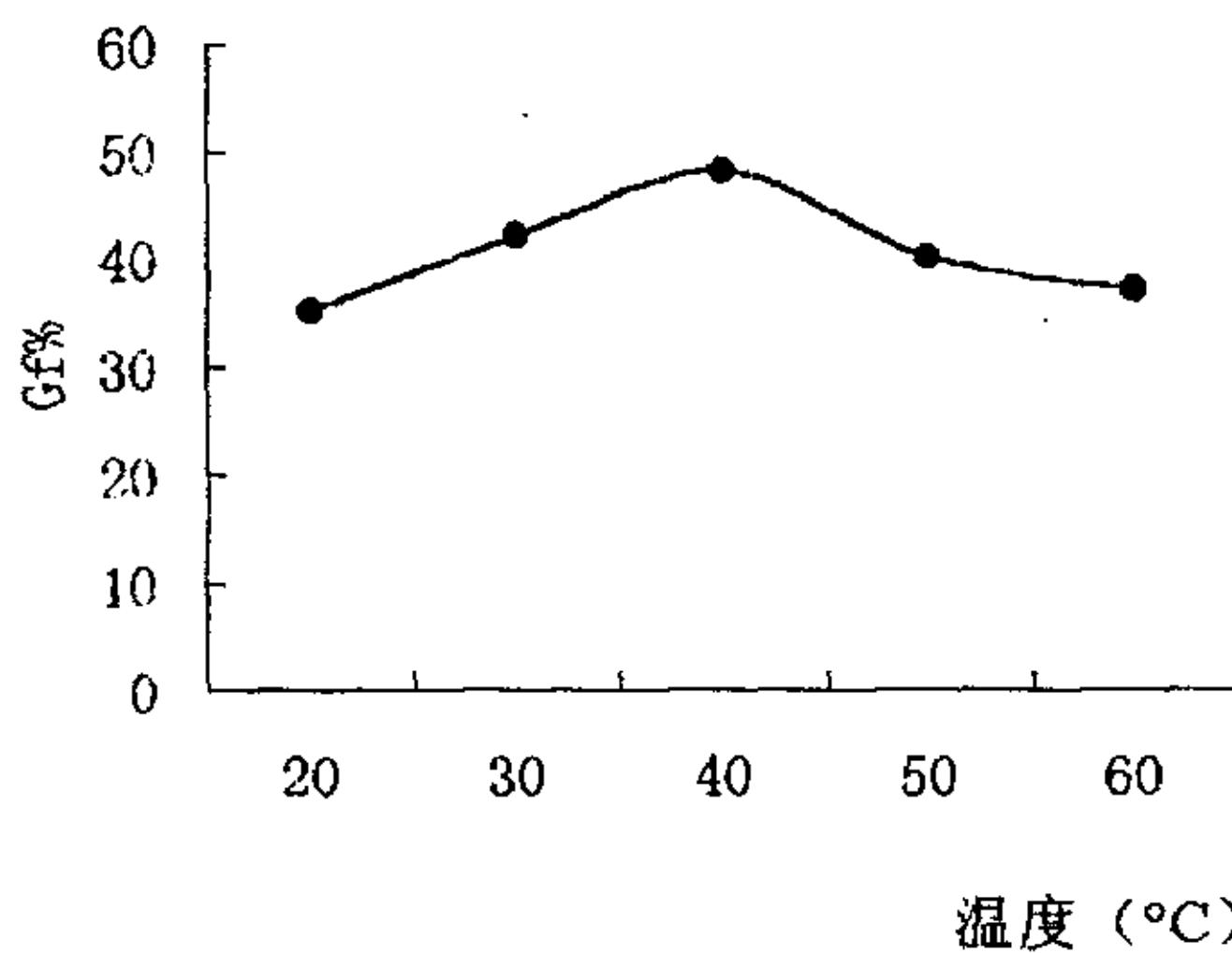


图 3b: 温度变化对接枝率的影响 (EA 单体)
 $[I]=1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ $S: L=1/100$ $PH=4.79$
 $[EA]=0.014 \text{ mol/l}$ $t=3 \text{ hrs}$

率。几种因素综合作用, 表现为, 在低于某一温度时升温有利于接枝率的增大, 超过这一温度, 水解反应占主导地位, 从而导致接枝

率的下降。

图 3a 与 3b 的不同是由于 MMA 的活化能为 8.2 千卡/摩尔, EA 的活化能为 8.5 千卡/摩尔。两者相差不大, 在其他条件类似的情况下, 两者反应曲线类似。

4.2.4. 反应时间的影响

保持其它条件不变, 改变反应时间, 对接枝率的影响如图 4a、4b 所示。

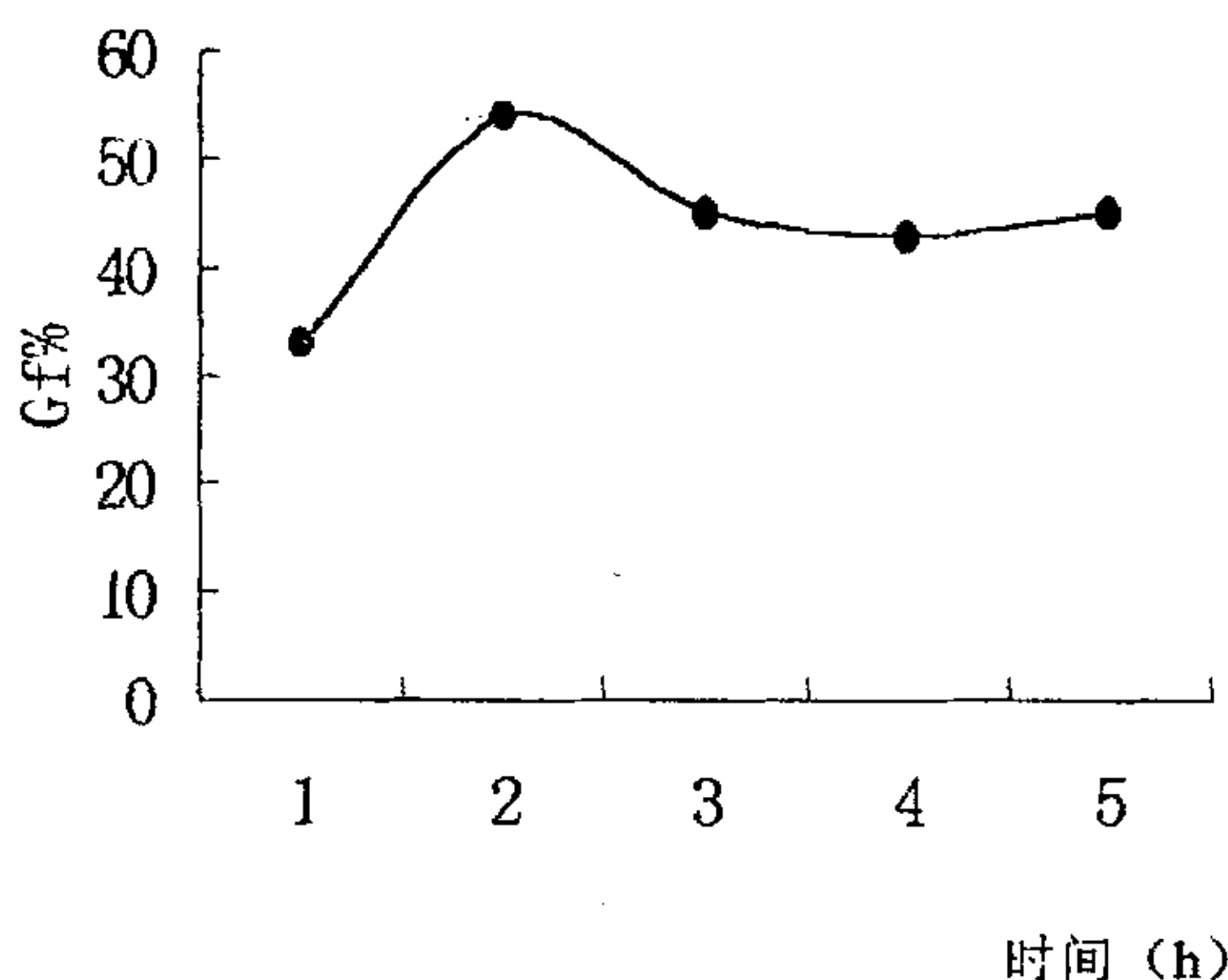


图 4a: MMA 单体反应时间变化对接枝率的影响

$[I]=8.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ S: L=1/100 PH=4.79

T=25°C [MMA]= $1.4 \times 10^{-2} \text{mol/l}$

随反应时间的增长, 在初期接枝率增长较快, 而后趋于平衡。这是因为在预氧化阶段已产生大量的纤维素大分子自由基, 在加入单体后, 迅速反应, 产生接枝支链, 在反应初期, 链增长反应居主导地位, 故接枝率呈增长趋势, 随着时间的延长, 大分子链有充分的时间进行链增长, 可使更多的单体接到纤维素分子链上, 但随反应时间的延长, 链终止及均聚反应几率也增多, 接枝率逐渐趋于平衡。

而图中接枝率的下降可能是酸性条件下，纤维素水解所致。

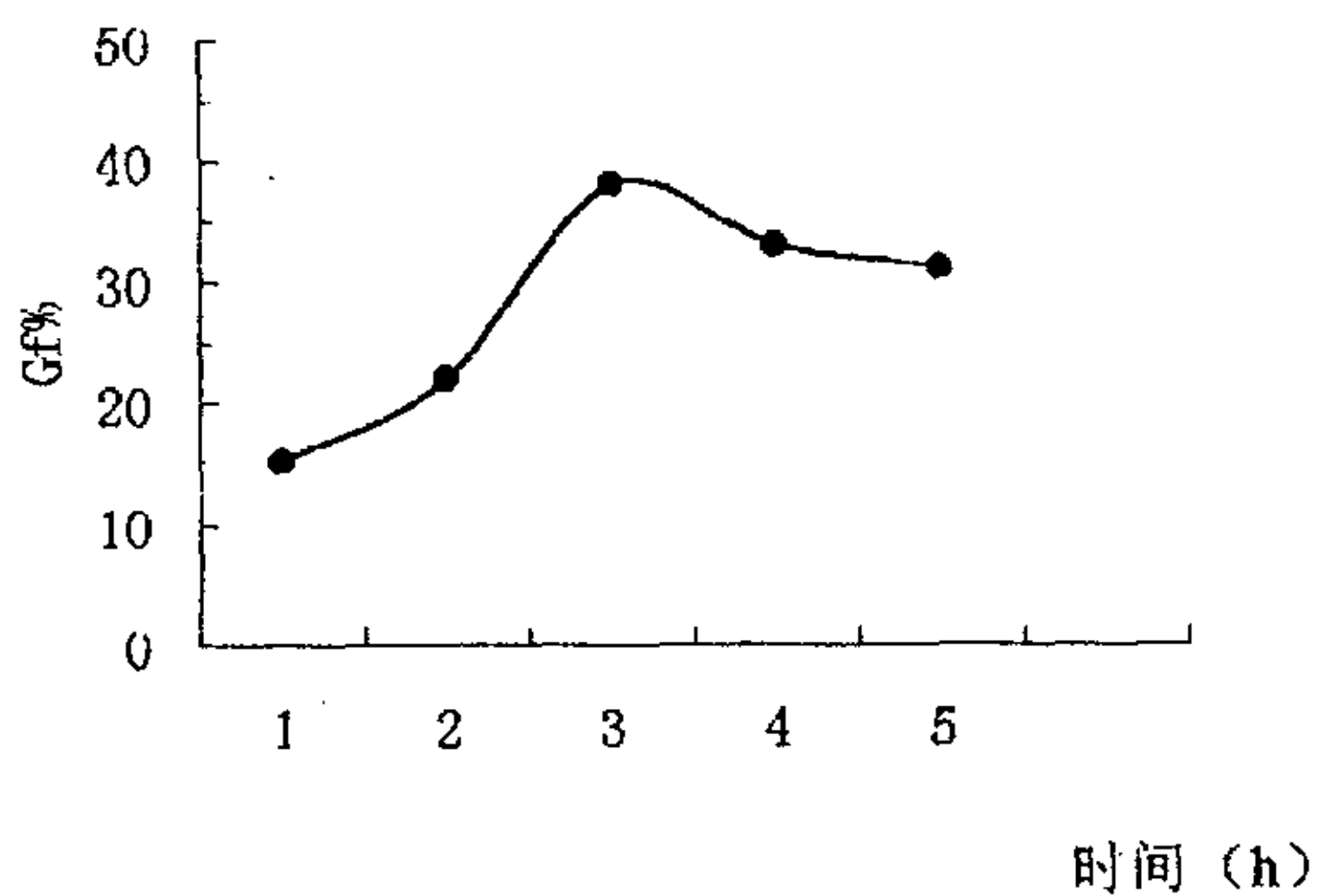


图 4b: EA 单体反应时间变化对接枝率的影响

$[I]=1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ $S: L=1/100$ $PH=4.79$

$T=25^{\circ}\text{C}$ $[EA]=1.4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

4.2.5. 浴比对接枝共聚的影响

保持其它条件不变，改变浴比，结果如图 5a、5b。

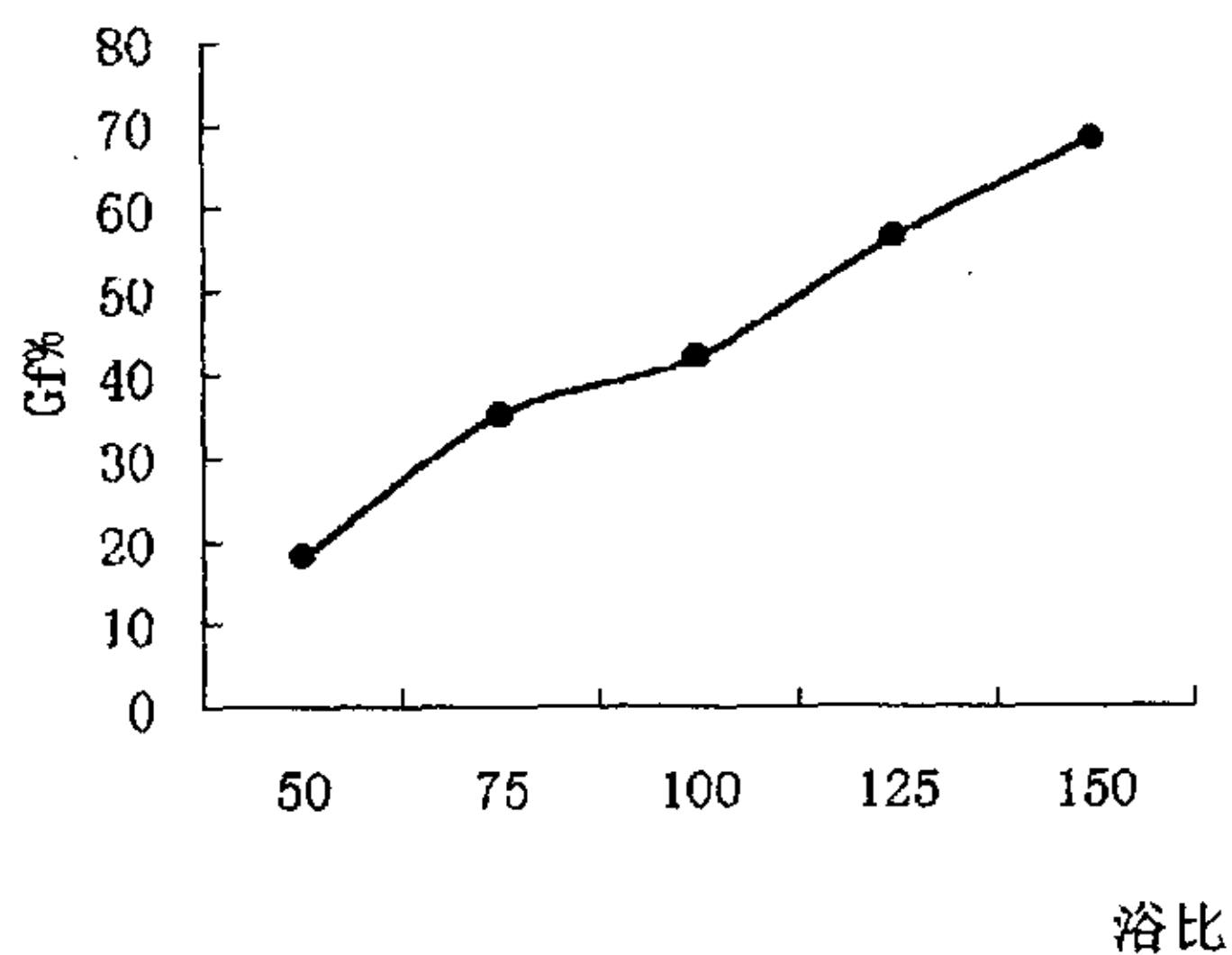


图 5a: MMA 单体 浴比变化对接枝率的影响

$$[I]=8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad t=3\text{hrs} \quad \text{PII}=4.79$$

$$T=25^{\circ}\text{C} \quad [\text{MMA}]=0.014 \text{ mol/l}$$

由图可见，接枝率随浴比增大而增大，这是因为在同样条件下，浴比小，单体含量少，即乳化单体的颗粒数少，反应中不能向接枝大分子链及时补充单体，接枝率低；另外，浴比小，不利于纤维的膨化及单体向纤维内部渗透，影响接枝聚合反应的顺利进行。

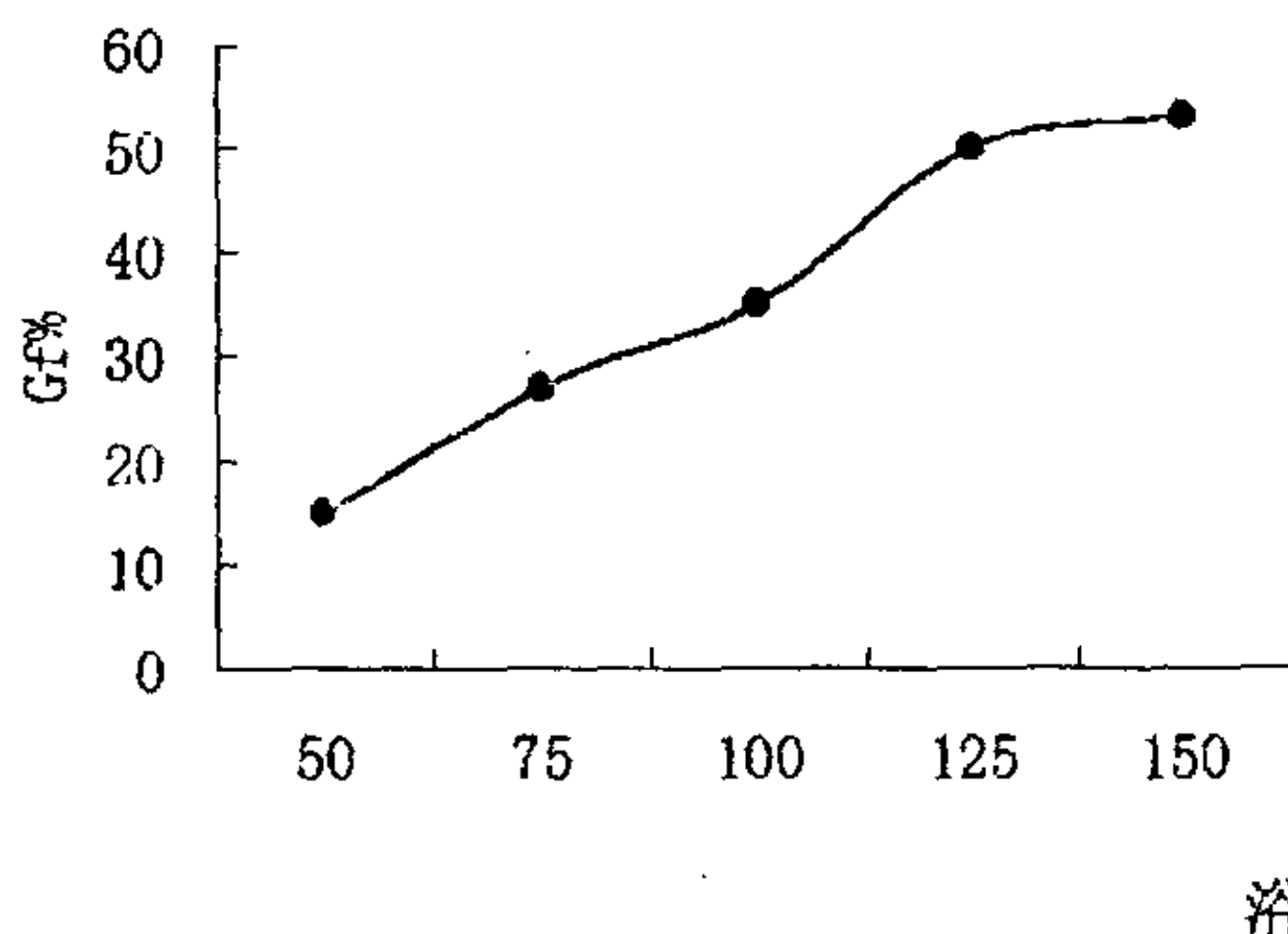


图 5b: EA 单体 浴比变化对接枝率的影响

$$[I]=1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \quad t=3\text{hrs} \quad \text{PH}=4.79$$

$$T=25^{\circ}\text{C} \quad [\text{EA}]=0.014 \text{ mol/l}$$

4.2.6. 反应介质的酸度对接枝共聚的影响

反应介质的酸度对接枝共聚的影响见图 6a、6b。

由图可见，随着介质 H^+ 浓度的上升，接枝率上升，尔后增加的趋势减慢，当 $[\text{H}^+]$ 超过某一值后，接枝率稍有下降。

这是由于在反应体系中， Ce^{4+} 存在以下两种平衡关系：



Ce^{4+} 和 $[\text{Ce}(\text{OH})_3]^{3+}$ 的催化活性比 $[\text{Ce-O-Ce}]^{6+}$ 高的多，当酸度增加时，上式两式平衡均向左移，使 $[\text{Ce}^{4+}]$ 、 $[\text{Ce}(\text{OH})_3]^{3+}$ 增加，对生成络合物及其分解后的接枝率活性中心有利，使接枝率提高。

但当 $[H^+]$ 浓度超过某一值后, 罗布麻分子的甙键有可能被酸破坏, 使纤维素水解其反应式如前所示, 以至部分溶于介质中, 且其溶解量随 $[H^+]$ 增加而增加, 导致纤维素自身重量的下降, 表面上是接枝率下降。

从铈离子引发机理来看:



碱性介质有利于在纤维素大分子上形成初级自由基, 从而有利于接枝反应的进行。其氧化还原电位如下:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{H}^+]}$$

$[H^+]$ 离子浓度小, 氧化还原电位大, Ce^{4+} 氧化能力强, 容易形成自由基, 对接枝有利。

综合上述因素, $\text{PH}=4.79$ 左右时, 为最佳条件。

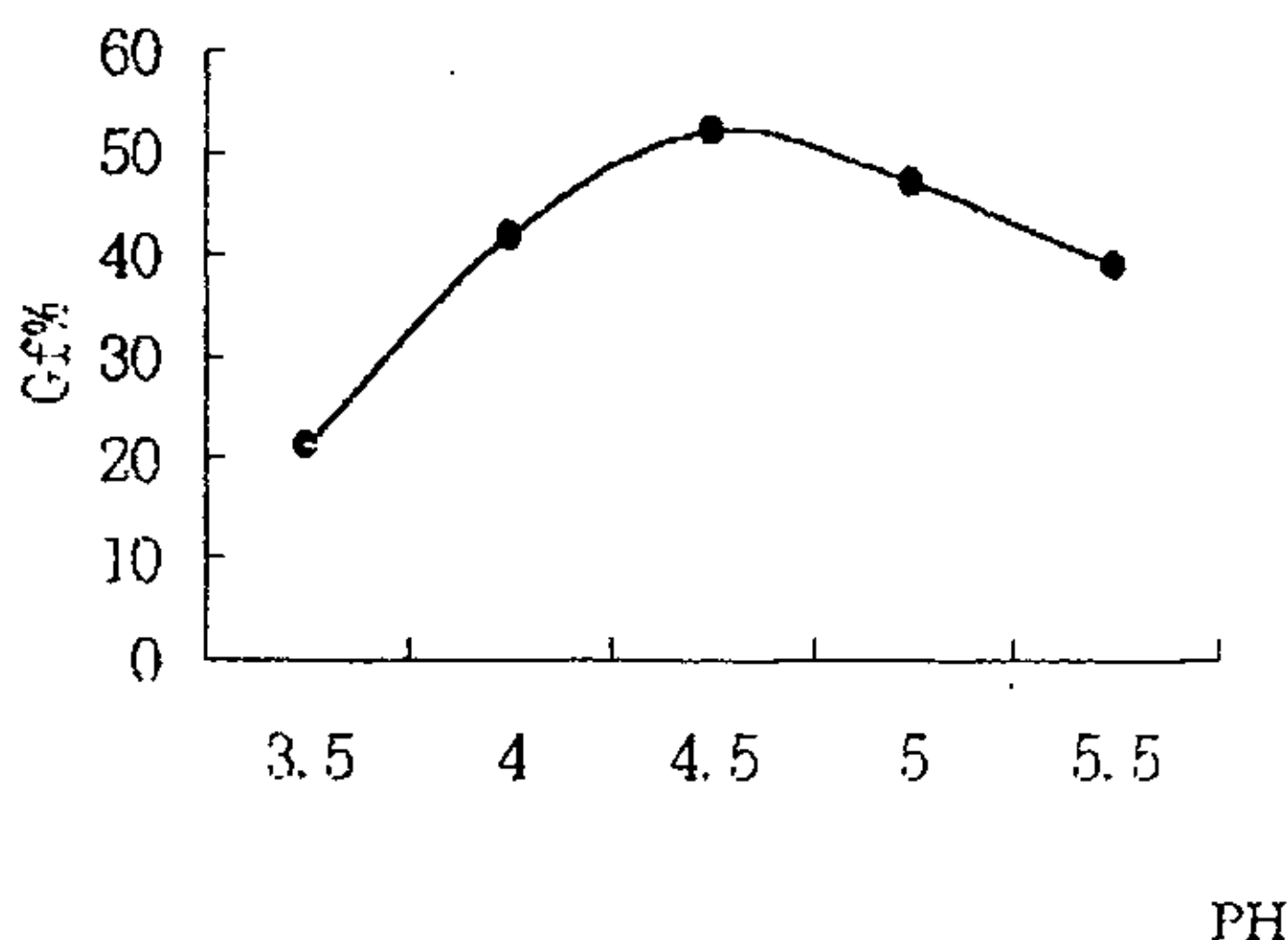


图 6a: MMA 单体 PH 变化对接枝率的影响

$[I]=1.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ $t=3\text{hrs}$ $S: L=1/100$

$T=25^\circ\text{C}$ $[\text{MMA}]=0.014 \text{mol/l}$

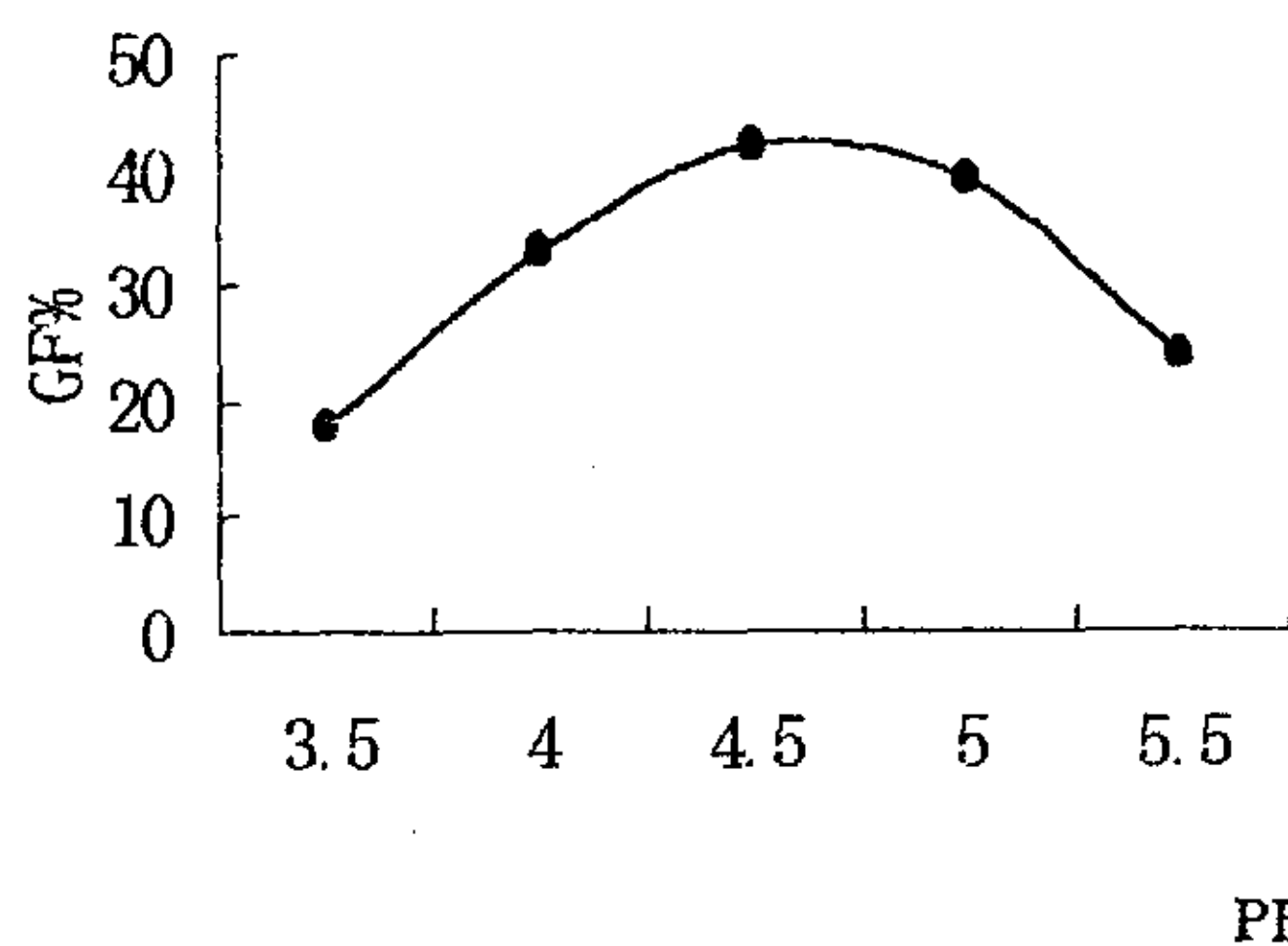


图 6b EA 单体 PH 变化对接枝率的影响

$[I]=1.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ $t=3\text{hrs}$ $S: L=100$

$T=25^{\circ}\text{C}$ $[EA]=0.014\text{mol/l}$

4.3 接枝共聚物性能测试

4.3.1 纤维线密度

用特克斯米计量纤维线密度。

所测得线密度与接枝率关系如表 4—1 所示：

表 4—1：线密度与接枝率的关系

MMA 接枝率%	线密度 (dtex)	EA 接枝率%	线密度 (dtex)
0	5.53	0	5.53
11.06	5.45	4.55	4.20
24.65	5.67	10.09	4.69
38.68	5.79	16.45	4.98
53.02	6.01	22.32	5.34
62.40	6.20	33.90	5.78

由表知，随接枝率增大，纤维线密度增大，但在低于某一接枝率时，其纤维线密度比未接枝纤维线密度小，其原因是酸性条件下，

纤维素降解所致；在较高接枝率下，接枝的支链重量远大于了酸解的损失，故线密度有所增加。同时，从侧面也反映出了接枝甲基丙烯酸甲酯时其接枝频率比接枝丙烯酸乙酯低，因为随着接枝率的增加其线密度增加远超过接枝丙烯酸乙酯，其接枝率的增长主要是导致接枝支链的增长，而接枝丙烯酸乙酯接枝率的增加带来的是产生更多的接枝点，主要是接枝频率的增加。这一点可以从扫描电镜照片中得以验证，从扫描电镜图上可以看出，相同的接枝率，丙烯酸乙酯的接枝点比甲基丙烯酸甲酯多。二者不同的原因可做如下解释，各种丙烯酸酯与纤维素接枝时单体的接枝效率顺序如下：

丙烯酸甲酯 > 丙烯酸乙酯 > 丙烯酸丁酯 > 甲基丙烯酸甲酯

接枝效率的降低被归结为由于空间和极性效应的影响。

纤维线密度的增加对摩擦性能有一定的影响，同时由于纤维上包覆有耐磨性及耐酸性能良好的丙烯酸酯，从理论上讲，使纤维的应用性能得到了一定程度的提高。

4.3.2 拉伸性能

接枝纤维的单根纤维拉伸测试数据如表 4—2：

表 4—2：不同接枝率的罗布麻与拉伸的关系

MMA 接枝率%	断裂伸长率 (%)	强度 (N/T)
0	3.02	0.29
11.06	3.04	0.26
24.65	2.90	0.25
38.68	3.12	0.27
53.02	2.98	0.21
63.46	2.54	0.19
EA 接枝率%	断裂伸长率%	强度 (N/T)
0	3.02	0.29
4.55	3.04	0.10
10.09	3.11	0.15
16.24	3.12	0.23
22.32	3.33	0.19
38.73	3.52	0.25

由表可以看出, 经接枝后, 断裂强度比未接枝纤维有所下降。这可认为是接枝组分的颗粒实际上不承受伸长的轴向作用, 应力仅发生在纤维素的结构元素之中, 正是后者决定了纤维的强度。罗布麻纤维在接枝过程中, 虽存在纤维素的部分裂解和纤维序态结构的改变, 即分子链的堆砌密度减小, 取向度稍有下降, 但接枝与简单的机械混合不同, 在纤维素与 PMMA、PEA 支链之间存在着一种压缩力, 它将引起总的序态增加, 并在接枝期间发展成纤维的结构, 二者共同作用的结果, 使得纤维强力略有下降。因为接枝对纤度的影响, 使得断裂强度有所下降。断裂强度的下降, 可以从结晶与取向的变化得到解释。

断裂伸长的增加则是由于接枝开始时, 单体进入无定型区, 纤维素大分子间作用力减弱, 侧序降低, 分子链易于活动, 发生纤维收缩, 在纤维拉伸过程中, 这些弯曲的分子链伸直, 致使断裂伸长增加。

从应用角度看, 与其它天然纤维相比, 罗布麻(麻类)纤维的断裂伸长率较小, 纱线和织物的弹性和耐磨性较差, 接枝后, 其断裂伸长率有一定程度的提高, 这对提高可纺性与成纱性能是有利的。

4.3.3 吸湿性能

不同接枝率的纤维吸湿率数据如下表 4—3 :

表 4—3: 接枝率与吸湿率的关系

MMA 接枝率%	吸湿率%	EA 接枝率%	吸湿率%
0	12.63	0	12.63
11.06	12.02	4.55	12.31
22.65	11.78	10.79	11.74
38.68	11.23	16.45	11.24
53.02	10.87	22.65	10.82
68.40	9.02	33.90	9.45

由表知, 罗布麻纤维接枝后, 吸湿性普遍下降, 且接枝率越高, 下降幅度越大。这是由于 PMMA、PEA 支链均为非水溶性聚合物,

即含有大量的 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--OCH}_3$ 疏水性酯基，分布在纤维素分子表面层，妨碍了纤维素分子上 --OH 亲水基与 H_2O 分子的接触，从而降低了纤维吸湿率。

由表知，在接枝率 20% 左右，吸湿性能仍高于棉纤维，仍可保持了罗布麻纤维的优点。

4.3.4 摩擦性能

测得的纤维与钢轴的摩擦系数与接枝率的关系如表 4—4 所示。

表 4—4：接枝率与摩擦系数关系

MMA 接枝率%	μ 静	μ 动
0	0.45901	0.43017
11.06	0.50260	0.44554
24.65	0.52204	0.45630
38.68	0.54159	0.46707
53.02	0.59715	0.53286
62.40	0.60559	0.56002
EA 接枝率%	μ 静	μ 动
0	0.45901	0.43017
4.55	0.34013	0.31193
10.79	0.42259	0.32423
16.45	0.42333	0.36520
22.32	0.44980	0.44552
33.90	0.51233	0.47653

由上表知，对于 MMA 接枝共聚而言，随着接枝率的增大，动、静摩擦系数均随之增大，且幅度较大。其原因可能是甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚的链增长导致接枝率增大，接枝的这部分支链对摩擦的贡献，使得摩擦系数增大。

对于 EA 接枝而言，在接枝率较低时，其动、静摩擦系数均低于未接枝纤维，当接枝率增大到一定程度后，其动、静摩擦系数方高于未接枝的罗布麻纤维。低于未接枝纤维，一方面可能是因为丙烯酸乙酯接枝频率高，接枝支链短，另一方面可能是由于丙烯酸乙酯柔顺性好，接枝的进行反而弥补了罗布麻的不平滑。高于未接枝

的罗布麻纤维可能是支链增长的贡献。

摩擦系数的增大对罗布麻可纺性是有利的。

4.3.5. 染色性能

不同单体其上染率如表。

表 4—5: 接枝前后上染率变化

MMA 接枝率%	上染率%	EA 接枝率%	上染率%
0	10.4	0	10.4
11.36	11.2	4.55	10.8
27.84	14.5	16.42	14.3
44.32	18.7	22.67	16.7
67.31	20.1	33.09	19.4

造成上染率提高的因素有二：一是因为结晶度及取向度的降低，使得染料的可汲区大，更多的染料分子进入纤维，二是因为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯对染料的亲和力高，增加了上染。结晶度及取向度的降低一方面是部分酸解造成的，另一方面是由于接枝共聚破坏了纤维素的葡萄糖环。在相同接枝率下，接枝丙烯酸乙酯比接枝甲基丙烯酸甲酯的纤维上染率高，是因为丙烯酸乙酯接枝频率比甲基丙烯酸甲酯高，同一接枝率下，接枝丙烯酸乙酯的纤维的结晶度及取向度比甲基丙烯酸甲酯要降低的多。也可能是丙烯酸乙酯对染料的亲和力高于甲基丙烯酸甲酯。染色后，接枝丙烯酸乙酯的试样手感最好，可能是因为丙烯酸乙酯的柔顺性所至。

6.DSC 分析

选取 f-g-PMMA 接枝率为 11% 69%、f-g-PEA 接枝率 23% 71%及纯罗布麻纤维五个样品，作 DSC 曲线如图 4—5 所示：

由图可见，随样品接枝率的增大，其热分解温度后移，说明其热稳定性能优于纯罗布麻纤维。

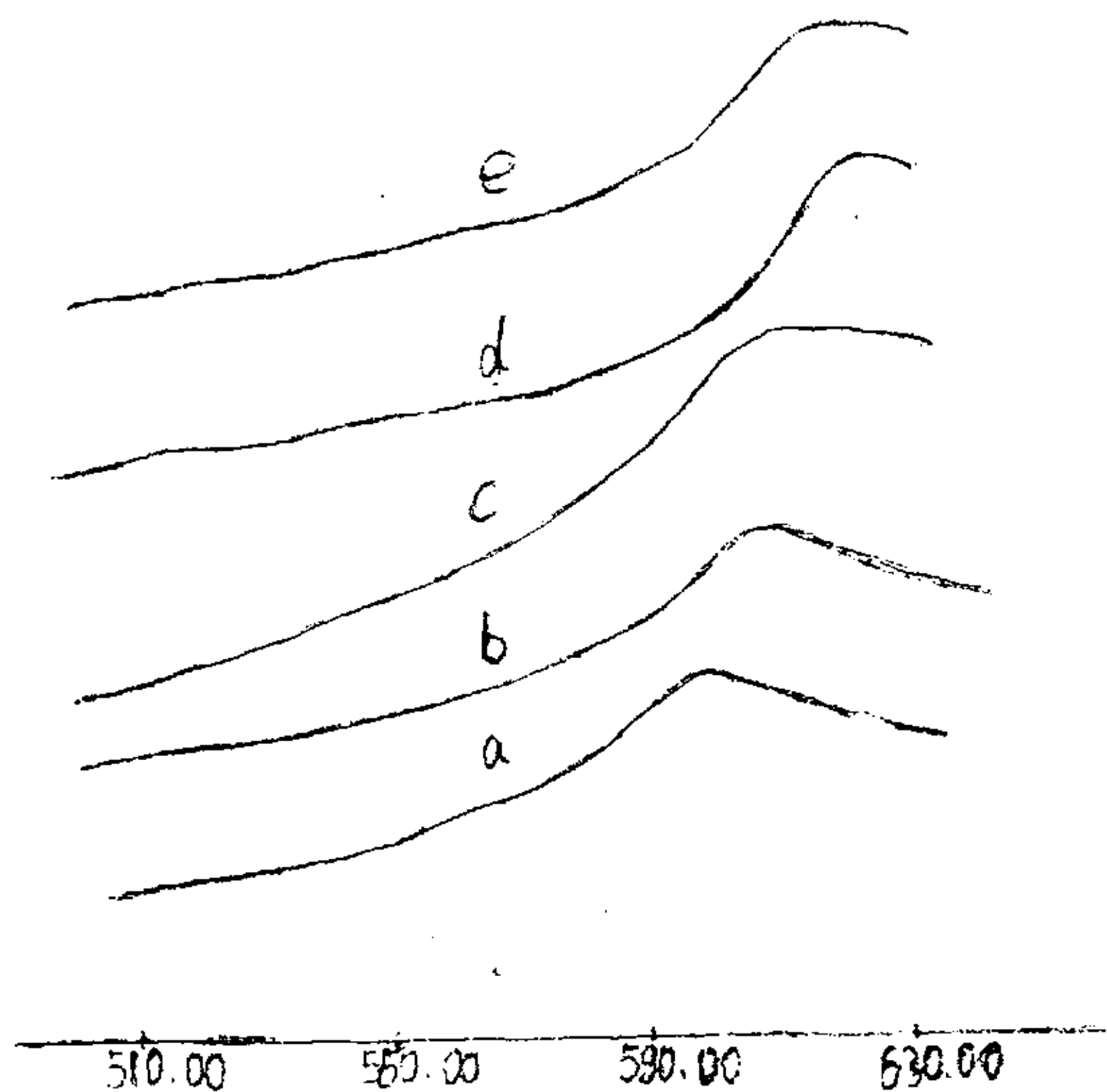


图 4-5 DSC 扫描图

a: 纯罗布麻纤维 b: 11% f-g-PEA c: 23% f-g-PMMA
 d: 69% f-g-PMMA e: 71% f-g-PEA

第五章 结论

- 1、通过接枝工艺实验及性能测试，可以看出，当 $[\text{Ce}^{4+}] = 8.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ $\text{PH} = 4.79$ $T = 25^\circ\text{C}$ $t = 3\text{hrs}$ $[\text{MMA}] = 0.020 \text{mol/l}$ 时，为接枝 MMA 的较优条件；当 $[\text{Ce}^{4+}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ $\text{PH} = 4.79$ $T = 25^\circ\text{C}$ $t = 3\text{hrs}$ $[\text{EA}] = 0.014 \text{mol/l}$ 时，为接枝 EA 的较优条件。
- 2、红外光谱分析表明接枝确实发生，在扫描电镜图上可见接枝后的罗布麻纤维上有鳞片状包覆物。
- 3、X 射线分析表明接枝后结晶度及取向度略有降低。
- 4、以甲基丙烯酸甲酯为接枝单体时，接枝率的增大主要是支链的增长，而以丙烯酸乙酯为接枝单体时，接枝率的增大则主要是接枝频率增大所致。
- 5、随接枝率的增大，纤维细度略有增大，吸湿性能略有降低，断裂强度有所下降，上染率有较大的提高，热稳定性略有提高。接枝 EA 后，纤维弹性有所增大，接枝 MMA 的罗布麻纤维摩擦系数有较大的提高。
- 6、综合考虑各因素，接枝 EA 单体时，当接枝率在 22% 左右时，即可保持罗布麻的优良性能，又可使罗布麻纤维有较好的弹性及染色性能；接枝 MMA 单体时，在 20% 左右，可以改善摩擦性能，为可纺性创造有利条件，也可提高染色性能，并兼顾了罗布麻自身的性能。接枝工艺简单易行，可操作性强，为工业生产提供了基础数据。

参考文献

- [1] 郭秉臣等 天津纺织工学院学报, 1991, 10 (2), 29
- [2] 黄继木 黄义芳 (译) 化学通报, 1983 (3), 75
- [3] 朱玉琴 汤烈贵 化学通报, 1995 (9), 18
- [4] Krassing J. Polym. Sci., 1961 (3), 487
- [5] Yasuada J. Polym. Sci., Part C, 1963, 387
- [6] Gnanem, N.H. Eur. Polym. J., 1979, 1007
- [7] Agarwal, S.R. Indian. J. Technol., 1974 (12), 450
- [8] Ghosh, P. J. Macromol. Sci.—Chem. A., 1983, 19 (8), 1165
- [9] Rajanl.K. J. Appl. Polym. Sci., 1990, 41, 195
- [10] Pataaik J. Appl. Polym. Sci., 1989, 37, 2099
- [11] Moharana J. Appl. Polym. Sci., 1990, 40, 345
- [12] Sibehda J. Appl. Polym. Sci., 1991, 42, 1001
- [13] Mukhopadhyay, A.K. J. Appl. Polym. Sci., 1982, 27, 4525
- [14] Ghosh, P. J. Macromol. Sci.—Chem. A., 1982, 18 (4), 607
- [15] 周岩等 纺织学报, 1988, 19 (1), 17
- [16] 巫拱生等 纺织学报, 1986, 20 (7), 40
- [17] 张毅等 纺织学报, 1993, 24 (2), 24
- [18] 李延钢 人造纤维, 1991 (5), 22
- [19] 曹同引 聚合物乳液合成原理性能及应用, 化学工业出版社, 1997
- [20] G Mino J. Polym. Sci., 1958 (6), 879

致谢

本文是在导师郭秉臣教授、程博文副教授的悉心指导下完成的，谨在此对两位导师的辛勤工作和关怀致以深深的谢意。

感谢焦晓宁副教授、张毅副教授、刘建忠老师、周强老师和刘延波老师对本课题的研究工作提供的通力协助。

天津纺织工学院研究生部的各位老师、纺织工程系的诸位老师以及我的许多同学也给予了我无私的支持和帮助，借此一并表达我诚挚的谢意。