

辐射接枝甲基丙烯酰胺对蚕丝织物服用性能的影响

刘陶, 许云辉, 胡凤霞, 黄晨, 戴小丽, 鲍小倩

(安徽农业大学轻纺工程与艺术学院, 合肥 230036)

摘要: 以甲基丙烯酰胺为单体, 在钴 60 辐射条件下对蚕丝织物进行接枝改性, 并对改性后的织物各项性能指标进行测试, 分析测试结果, 探索辐照剂量、单体质量分数、溶液 pH 值等对接枝率及织物各项性能的影响。结果表明, 接枝改性后, 织物干缓弹性回复角增大, 织物的抗皱性能获得较大的改善, 织物的吸湿性变化不大, 断裂强力和白度有所下降。通过 3 因素 4 水平的正交试验综合考虑得出最佳的处理工艺为: 单体质量分数 20%, 溶液 pH 值 4, 辐照剂量 40 kGy。并采用红外光谱法对接枝后的蚕丝织物进行了表征。

关键词: 蚕丝织物; 钴 60 辐射; 甲基丙烯酰胺; 接枝

中图分类号: TS195.6

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2012)06-1008-05

Effects of radiation-induced graft copolymerization of methacrylamide on properties of silk fabric

LIU Tao, XU Yun-hui, HU Feng-xia, HUANG Chen, DAI Xiao-li, BAO Xiao-qian

(School of Light-Textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: In this paper, we studied graft copolymerization of methacrylamide monomer onto the silk fabrics by radiation of ^{60}Co γ -ray and investigated the influence of radiation dose, monomer mass fraction and pH value of the treatment solution on the graft yield. Properties of the grafted fabric were tested and the results indicated that after graft modification, the silk fabric exhibited significant improvement in delayed elastic recovery and crease resistance, little change in moisture absorption, and slight fall in breaking strength and whiteness. The optimal graft rate treatment process conditions were determined by orthogonal experiments through observing the delayed elastic recovery angles: monomer mass fraction, 20%; pH value, 4; radiation dose, 40 kGy. Furthermore, the radiation grafted silk with methacrylamide was characterized by the infrared spectrum.

Key words: silk fabric; radiation of ^{60}Co γ -ray; methacrylamide; copolymerization

真丝素有纤维“皇后”的美誉, 由真丝制成的织物, 具有非常独特的质地, 具有许多其它纤维无法比拟的优良性能, 一直受到消费者的喜爱。但真丝织物也有不足之处, 柔软度逊于棉, 蓬松度不如羊毛, 易泛黄。且真丝织物脱胶后由于失重大而显得轻薄, 弹性差, 在穿着和洗涤的过程中易产生皱折, 给消费者在使用和保养中带来不便。接枝共聚法是改善蚕丝纤维粘弹性、染色性、尺寸稳定性等性能的有效方法。接枝共聚就是采用较活泼的单体, 在引发剂引用下, 形成游离基, 在丝素大分子上接上支链化合物, 以提高丝织物的服用性能^[1-3]。

而接枝的方法主要有 2 种: 化学接枝和辐射接枝^[4]。辐射接枝便于控制, 产品纯度高, 可进行连续生产, 产品均匀性高, 无微孔^[5], 具有广阔的研究前景。一些乙烯基单体已用于对纤维的接枝共聚改性, 其中甲基丙烯酰胺是最具吸引力的乙烯基单体之一, 因为甲基丙烯酰胺的亲水性能导致加入大量的该单体的聚合物^[6]。作者利用甲基丙烯酰胺为接枝剂, 以过硫酸钾为引发剂, 用钴 60 射线辐照方式对蚕丝织物进行整理, 探讨对整理后织物性能的影响。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1.1.1 药品 甲基丙烯酸酰胺、无水乙醇、过硫酸钾、氢氧化钠、氯化氢、去离子水、丙酮。

1.1.2 设备 钴 60 射线辐照装置、GZX-GFC·101-3-S 电热恒温鼓风干燥箱、JA3003N 型电子天平、HH-S 恒温水浴锅、SBDY-1 数显白度仪、YG(B)026D-250 型电子织物强力机、YG541-B 织物折皱弹性仪、索氏提取器等。

1.2 试验方法

将精练后蚕丝织物先以质量分数为 2% 的引发剂过硫酸钾溶液浸渍 1 h 时,再浸渍甲基丙烯酸酰胺溶液后晾干,经钴 60 辐照,再经丙酮萃取,去离子水充分洗涤,烘干并进行性能测试。

1.3 性能测试

1.3.1 接枝率的计算 接枝增重率是指接枝改性前

后样品干重变化的程度,其计算公式为:

$$\text{接枝率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

式中: W_0 为接枝前样品的干重; W_1 为接枝后样品的干重^[6]。

1.3.2 吸湿性测定 参照 GB/T 14341-1993 进行回潮率的测定。回潮率计算公式:

$$\text{回潮率} = (\text{湿态质量} - \text{干态质量}) / \text{干态质量} \times 100\%$$

1.3.3 折皱回复角、断裂强力、白度测试 断裂强力和折皱回复角分别用 YG(B)026D-250 织物强力测试仪和 YG541-B 织物折皱弹性仪进行测试;织物的白度用 SBDY-1 数显白度仪测试。

1.4 正交试验因素及水平的确定

主要考虑接枝时单体的质量分数、溶液的 pH 值、辐照剂量 3 个因素对整理后织物性能的影响,通过预试验并参考有关资料,设计试验方案如表 1。

表 1 正交试验因素水平表
Table 1 Orthogonal experiment

	A 单体的质量分数/% Monomer mass fraction	B 溶液的 pH 值 Solution pH value	C 辐照剂量 (kGy) Radiation dose
1	15	3	30
2	20	4	35
3	25	5	40
4	30	6	45

1.5 红外光谱测试

美国尼高力仪器公司 NEXUS-870 型红外光谱仪。测试条件: KBr 压片法,恒温 20℃,湿度 65%。

2 结果与分析

2.1 正交试验结果分析

通过正交试验得到的实验结果如表 2 所示。

2.1.1 接枝率的分析 通过分析数据可知,经过辐照处理的织物重量增加,与单体产生了接枝。氨基酸的羟基、氨基和羧基在不同条件下均可作为接枝反应的活性中心,接枝聚合反应主要发生在蚕丝无定形区的羟基氨基酸 TYR 和碱性氨基酸 ARG、酸性氨基酸 GLU 等氨基酸残基上^[7]。

3 个因素中对织物接枝增重率影响的大小顺序为 A>C>B,即单体质量分数>辐照剂量>溶液 pH 值。

单体的质量分数在水平 2 即 20% 时织物接枝率最大。从扩散动力学的角度看,在接枝反应过程中,单体质量分数越高,单体小分子向蚕丝大分子的扩散越容易进行,单体与丝蛋白活性中心碰撞的机会

增加,因而接枝率增加。但当单体质量分数增加到一定的程度后,由于活性中心浓度限制,单体质量分数增加对接枝率没有贡献,相反,由于单体与单体之间相互发生聚合反应,生成均聚物,使接枝率有下降的趋势^[8]。

蚕丝织物中自由基的含量随辐照剂量的增大而增大,辐照接枝反应中自由基的含量直接关系到接枝反应的诱发速率,进而影响到接枝反应总速率^[9],表现在反应的最终结果上就是接枝率的增加。所以当辐照剂量在水平 4 即 45 kGy 时接枝率最大。

pH 值对接枝率的影响较小,丝素的等电点为 pH 3~5,而在酸性条件下丝素膨化程度增加,质子存在也是过硫酸钾引发反应的必要条件^[10],可使单体顺利进入反应,所以,pH 值较低时有利于接枝共聚反应。

2.1.2 白度的分析 根据数据分析可知,经处理后织物白度与未处理相比有所下降,三因素对白度的影响作用是 B>C>A,即溶液 pH 值>辐照剂量>单体的质量分数。

表 2 正交试验结果
Table 2 Orthogonal testing results

实验号 Tested No.	A	B	C	接枝率/% Grafting percent			白度/% Whiteness	回潮率/% Moisture content	拉伸断 裂强力/N Tensile failure strength	干缓弹性 回复角/ $^{\circ}$ Delayed elastic recovery angle
				接枝前/g Before graft	接枝后/g After graft	接枝率/% Grafting percent				
CK				1.85	1.85	0	76.00	8.11	346	110
1	1	1	1	1.92	2.05	6.77	68.50	7.71	247	132
2	1	2	2	1.93	2.06	6.74	72.50	7.98	239	118
3	1	3	3	1.92	2.07	7.81	70.00	7.84	220	122
4	1	4	4	1.90	2.04	7.37	67.70	7.02	281	132
5	2	1	2	1.94	2.10	8.25	67.40	7.66	280	124
6	2	2	1	1.92	2.12	10.42	71.60	7.43	258	132
7	2	3	4	1.92	2.14	11.46	64.90	7.43	274	131
8	2	4	3	1.93	2.09	8.29	68.20	7.56	264	125
9	3	1	3	1.97	2.16	9.64	65.50	7.56	264	120
10	3	2	4	1.94	2.14	10.31	69.60	7.52	268	124
11	3	3	1	1.87	1.99	6.42	68.50	7.58	282	120
12	3	4	2	1.89	2.03	7.41	67.30	7.64	248	128
13	4	1	4	1.94	2.11	8.76	65.80	7.68	238	130
14	4	2	3	1.92	2.07	7.81	70.40	7.07	283	126
15	4	3	2	1.87	2.01	7.49	70.50	7.45	277	120
16	4	4	1	1.95	2.06	5.64	69.00	7.66	244	114

表 3 正交试验极差分析
Table 3 Result of orthogonal experiments

指标 Index		A	B	C
接枝率/% Grafting percent	K_1	7.173	8.355	7.312 5
	K_2	9.605	8.820	7.472 5
	K_3	8.445	8.295	8.387 5
	K_4	7.425	7.178	9.475 0
	R	2.432	1.642	2.162 5
	白度/% Whiteness	K_1	69.675	66.800
K_2		68.025	71.025	69.425
K_3		67.725	68.475	68.525
K_4		68.925	68.050	67.000
R		1.950	4.225	2.425
回潮率/% Moisture content		K_1	7.638	7.653
	K_2	7.520	7.500	7.683
	K_3	7.575	7.575	7.508
	K_4	7.465	7.470	7.413
	R	0.173	0.183	0.270
	拉伸断裂强力/N Tensile failure strength	K_1	246.75	257.25
K_2		269.00	262.00	261.00
K_3		265.50	263.25	257.75
K_4		260.50	259.25	265.25
R		22.25	6.00	7.50
干缓弹性回复角/ $^{\circ}$ Delayed elastic recovery angle		K_1	126.00	126.25
	K_2	128.00	125.00	122.50
	K_3	123.00	123.20	123.25
	K_4	122.50	124.70	127.25
	R	5.50	3.05	4.75

蚕丝织物主要由丝素组成, 而丝素蛋白质主要由 18 种氨基酸组成。当蚕丝织物经过钴 60 射线辐照后, 所含的芳香族氨基酸多肽的肽链断裂产生了含有黄色素的裂解产物^[6], 所以使接枝后织物的白度下降。

真丝织物经处理后, 丝素膨润、结晶度下降, 在这种状态下进行辐射处理, 则蚕丝蛋白质的侧链、末端容易反应, 促进泛黄, 而溶液 pH 值在水平 2 即 4 时白度下降幅度影响的最小, 同时此水平下接枝率最高, 接枝的侧链增加了分子间的交联, 彼此间形成的分子间力较大, 不易裂解, 故其白度降幅较小。

随着辐照剂量的增加, 蚕丝织物所含的芳香族氨基酸多肽的肽链断裂增强, 产生了更多的含有黄色的裂解产物, 所以, 织物的白度呈下降趋势。

2.1.3 对断裂强度的影响 从试验结果可以看出, 经辐射接枝后织物的拉伸断裂强力减小, 三因素对织物拉伸断裂强力的影响作用是 $A > C > B$, 即单体的质量分数 $>$ 辐照剂量 $>$ 溶液 pH 值。

单体的质量分数在水平 2 即 20% 织物拉伸断裂强力降幅最小, 这也与接枝率相对应, 此水平下接枝率最大。由于较高的接枝率, 纤维大分子中引入了极性的酰胺基, 从而形成了更多的氢键, 增强了大分子之间作用力; 而真丝大分子侧链增多, 大分子链变长, 且反应主要发生在无定形区, 从而使无定形区的结构变得紧密, 使织物强度损失较小^[11]。

辐照剂量和溶液 pH 值对织物断裂强度的影响作用较小。

2.1.4 对折皱回复角的影响 通过辐射接枝, 蚕丝织物的抗皱性能得到提高。从数据分析可知, 三因素对织物缓弹性回复角的影响作用是 $A > C > B$, 即单体的质量分数 $>$ 辐照剂量 $>$ 溶液 pH 值。

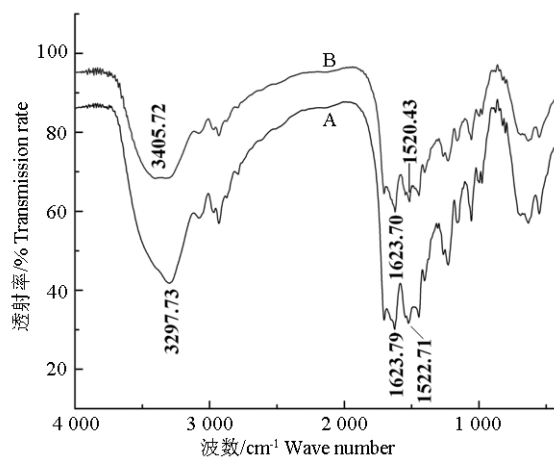
通过钴 60 射线辐照使蚕丝与单体产生接枝, 在蚕丝纤维表面层引入长短不一的甲基丙烯酰胺支链, 在纤维内部形成网状结构, 限制了纤维大分子链段的位移, 因而折皱回复角增大, 抗皱性增强。各因素对折皱回复角的影响趋势基本和接枝率的变化趋势一致, 当接枝率较低时, 随着接枝率的增长, 织物的干缓弹性回复角增大。

2.1.5 对回潮率的影响 从试验结果可以看出, 织物回潮率略有下降, 但影响较小, 三因素对回潮率的影响作用是 $C > B > A$, 即辐照剂量 $>$ 溶液 pH 值 $>$ 单体的质量分数。

接枝后蚕丝纤维的吸湿性能略有下降, 这可能是因为接枝单体甲基丙烯酰胺上的甲基能降低织物

的亲水性, 且聚合物封闭了丝素大分子上的部分亲水基团, 并降低了水分的可及区域, 使吸湿性降低; 而另一方面, 丙烯酰胺中的酰胺基是亲水性基团, 对蚕丝的吸水性有部分补偿。接枝率对回潮率有一定影响, 接枝率较高时, 织物的回潮率下降较大。

综合考虑 3 个因素对各性能的影响作用规律, 选取最佳处理工艺为 $A_2B_2C_3$, 即单体质量分数为 20%, 溶液 pH 值为 4, 辐照剂量为 40 kGy。



A. 普通蚕丝织物; B. 辐射接枝甲基丙烯酰胺蚕丝织物
A. Original silk fabric; B. Silk fabric radiation grafted by methylacrylamide

图 1 蚕丝织物接枝甲基丙烯酰胺红外光谱图
Figure 1 FT-IR spectra of silk fabric grafted by methylacrylamide with ⁶⁰Co radiation

2.2 接枝蚕丝织物的红外光谱表征

图 1 是蚕丝织物接枝甲基丙烯酰胺前后的 FT-IR 红外曲线。辐射后的蚕丝羟基伸缩振动峰由 3297.73 cm^{-1} 变为 3405.72 cm^{-1} , 明显向高波数移动, 表明蚕丝经钴 60 辐照后内部大分子肽链间的部分氢键作用遭到破坏, 分子结构变得疏松, 使蚕丝纤维分子中活性基团暴露出来, 有利于和甲基丙烯酰胺发生接枝反应。普通蚕丝织物分别在 1623.79 cm^{-1} 和 1522.71 cm^{-1} 处出现了酰胺 I 和酰胺 II 的 β 折叠峰, 而接枝甲基丙烯酰胺后, 酰胺 I 的 β 折叠特征峰强度增大, 且酰胺 II 的 β 折叠峰对应的波数变为 1520.43 cm^{-1} , 向低波数方向偏移, 这说明蚕丝织物辐射接枝甲基丙烯酰胺后丝素蛋白内部的部分大分子链各原子周围化学环境发生变化。

3 结论

钴 60 辐照接枝甲基丙烯酰胺能有效改善真丝织物的抗皱性, 产生增重, 改进织物的服用性能。

钴 60 辐射接枝甲基丙烯酰胺改性真丝织物最

佳处理工艺为：单体质量分数为 20%，溶液 pH 值为 4，辐照剂量为 40 kGy。

经钴 60 辐射接枝甲基丙烯酸胺改性后，蚕丝织物白度及断裂强度略有下降。吸湿性变化较小。

红外测试显示钴 60 辐照接枝甲基丙烯酸胺后丝素蛋白内部的部分大分子链各原子周围化学环境发生变化。

参考文献：

- [1] 杨栋樑. 壳聚糖在织物功能性整理中的应用(一)[J]. 印染, 2003, 29(4): 34-36.
- [2] 黄燕萍, 狄群英. 蚕丝织物无甲醛防皱整理工艺[J]. 丝绸, 2001(6): 15-17.
- [3] 屠永坚, 沈一峰, 王景景. 真丝丝线的 MAA 接枝增重工艺研究[J]. 现代纺织技术, 2010(6): 8-11.
- [4] 向正瑜, 万代蓉. 蚕丝织物辐射接枝甲基丙烯酸胺改性研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, 15(3): 155-158.
- [5] 黄晨, 王红, 许云辉, 等. 蚕丝织物辐射接枝丙烯酰胺的改性[J]. 纺织学报, 2008, 29(3): 59-62.
- [6] 任煜, 朱新生. 蚕丝纤维的非晶区溶胀性对甲基丙烯酸胺改性的影响[J]. 国外丝绸, 2002(1): 35-39.
- [7] 周春晓, 陈国强. 甲基丙烯酸十二氟庚酯接枝蚕丝纤维的结构[J]. 纺织学报, 2008, 29(3): 56-58.
- [8] 王衡东, 邱士龙, 叶寅, 等. 辐射接枝丙烯酸改善真丝绸抗皱性能研究[J]. 丝绸, 2002(1): 18-19.
- [9] 胡盼盼, 张丽艳, 吴嘉麟. 真丝织物预辐照接枝 N-N' 亚甲基双丙烯酰胺的研究[J]. 印染, 2000(2): 7-8.
- [10] 柯贵珍. 甲基丙烯酸羟乙酯接枝改性真丝织物的研究[J]. 武汉科技学院学报, 2005, 18(10): 4-7.
- [11] 邢铁玲, 陈国强. 烯类硅氧烷单体对家蚕丝的接枝改性[J]. 印染助剂, 2004, 21(4): 46-49.