

2-(dimethylamino)ethyl methacrylate 光化学 接枝真丝绸的 pH 效应研究

刘瑞芹¹ 谢雷东² 盛康龙²

1 (上海交通大学机械与动力工程学院 上海 200240)

2 (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 本工作用低压汞灯作为光源,以 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate 为单体,详细研究了真丝绸紫外光光化学接枝的 pH 效应,用差示扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)、差示热分析(DTA)、接触角等测定对不同条件下光接枝丝绸进行了表征,用激光散射粒径仪(PCS)测定了不同 pH 条件下的单体溶液的自组装粒径,探讨了不同粒径单体对接枝真丝绸性能的影响规律。

关键词 真丝绸,光化学接枝,接枝共聚,pH

中图分类号 O636, O629.73, O631.3⁺1

蚕丝与丝织品接枝共聚加工研究,始于使用苯乙烯单体,用化学引发剂作为接枝共聚手段,探讨了过甲基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、单甲基丙烯酰胺二甘醇酯和甲基丙烯酸 2-羟乙酯等^[1]对其的接枝效应,多数报道只是涉及接枝共聚条件(pH、单体浓度、引发剂浓度等)和接枝率间的关系^[2-3]。此外,还进行了丝织物接枝后各项物理性能(收缩性、强伸度、弹性、吸湿性、热性能等)的测试,接枝方法主要集中在化学引发接枝和少量的 γ 射线辐射接枝共聚^[4-11]。

近年来,聚合物光接枝表面改性研究越来越受到重视,但是光引发真丝绸接枝共聚的研究报道很少。传统的光化学反应须用光敏剂或光引发剂,紫外线接枝则可不添加引发剂,能选择性地直接引发接枝单体自由基实现对高聚物的接枝反应。我们曾详细报道了使用低压汞灯和高功率碘镓灯作为紫外光源,丙烯酸羟丙酯作为单体在真丝绸上进行接枝共聚反应,讨论了各种反应条件(pH、单体浓度、光照时间、温度、溶剂、多官能团单体等)对接枝率的影响,并测定了接枝共聚物的性质^[12]。

2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)为长链阳离子型单体,本文研究其在真丝绸物上的光化学接枝聚合行为以及各种条件对接枝率的影响规律,探讨了 pH 值对接枝率和接枝共聚物性能的影响。结果表明,不同 pH 值条件对真丝绸的接枝率影响不大,但是不同 pH 条件对真丝绸的性能起到关键性的作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

真丝绸:02 练白双绉,使用前用甲醇提取 24 h,以去除表面的少许油污和杂质。

DMAEMA, ACROS 公司(美国),纯度>99.9%;其他试剂均为分析纯级试剂,未经纯化直接使用。

1.2 光化学接枝聚合反应过程

按照浴比为 1:40,将真丝绸样品在一定浓度的 DMAEMA 单体的去离子水溶液中浸泡一定的时间,取出,轧液,称量,计算浸轧率,浸轧率保持在 100%±1%。将样品置于平板式石英玻璃反应器内,样品平行于石英玻璃板,不断通入氮气以排除氧气,在紫外光源照射下进行接枝聚合反应。紫外光源为四根平行排放的直管型低压汞灯,每根功率为 20W,其紫外光的主要波长为 185 nm 和 254 nm,但 185 nm 的光为真空紫外,通常条件下无法利用,真丝绸距离光源 5 cm。接枝后的真丝绸用大量去离子水充分洗涤,用丙酮索氏提取 24 h,以去除吸附在真丝绸表面的单体和均聚物,再用去离子水充分洗涤后低温烘干至恒重。接枝液组成为 DMAEMA 单体和溶剂。接枝率 $Y_g = (W - W_0) / W_0 \times 100\%$,其中, W_0 、 W 分别为真丝绸接枝前后的质量。

为考察所得到接枝真丝绸的性能与 pH 值的关系,设置三种条件: a) 用去离子水配成单体溶液,

第一作者:刘瑞芹,女,1976年8月出生,2004年于中国科学院上海应用物理研究所获博士学位,现从事核反应堆材料研究

收稿日期:2007-06-29

马上用稀盐酸调节 pH 值至 4.50 左右, 将真丝绸浸泡其中, 浸轧, 辐射接枝聚合, 得到的接枝真丝绸称为 SF-A; b) 先将真丝绸浸泡于去离子水单体溶液中, 再用稀盐酸调节 pH 值至 4.50 左右, 浸轧, 接枝聚合, 得到的接枝真丝绸称为 SF-B; c) 单体溶液放置 24 h, 用稀盐酸调节 pH 值至 4.50 左右, 真丝绸浸泡其中一周, 浸轧, 接枝聚合, 得到的接枝真丝绸称为 SF-C。

1.3 接枝真丝绸的性能测试

1.3.1 单体溶液的 pH 值测试 pH 计: Model pH 868 型酸度计, Thermo Orion 公司。

1.3.2 DSC 测定 DSC 仪, 德国 Mettler Toledo 公司, DSC822^e 型, In 校正温度和热焓, 样品量为 11 mg 左右, 升温速率为 10°C/min, 氮气流量为 50 mL/min, 最高温度为 420°C。

1.3.3 TGA-DTA 测定 TGA-DTA 仪, 德国 Mettler Toledo 公司, TGA-DTA822^e 型, 氮气氛围, 样品量为 11 mg 左右, 升温速率为 20°C/min, 最高温度为 700°C。

1.3.4 动态光散射测试 单体溶液凝胶粒径测试在 MALVERN Instruments LTD. 公司的 Zetasizer 3000HSA 光谱仪上完成。激光波长 532 nm, 散射角为 90°, 测试温度为室温。由 Stokes-Einstein 公式求得质点的平均流体力学直径 D_h , $D_h = kT/3\eta\pi nD_T$, 式中, k 为 Boltzman 常数, T 为实验温度, η 为溶剂粘度, D_T 为平动扩散系数。

接触角测定: 接触角测试仪。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对接枝影响因素讨论

2.1.1 pH 值对真丝绸接枝率的影响 配置单体 DMAEMA 的溶液, 溶剂为乙醇和水(体积比为 1:4), 单体浓度为 0.24 mol/L, 浸泡真丝绸, 取出, 轧液, 置于紫外灯下照射 10 min; 再在各自的单体溶液中浸泡, 轧液, 用紫外灯照射真丝绸的另一面。进行后处理, 称量。

图 1 不同 pH 值单体溶液得到的真丝绸接枝率, pH 值对接枝率影响较大。单体溶液的 pH 值在近中性时, 真丝绸接枝率最大, 低于 pH 7, 随酸度的变化, 接枝率变化缓慢, 高于 pH 7, 接枝率迅速降低。这是因为真丝绸丝素是两性蛋白质, 其等电点在 3.5~5.2 范围, 对于一般的单体, 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, 有利于接

枝共聚反应, 此处的接枝率最高^[1,11]。但对于阳离子型的长链单体 DMAEMA, 其碱性较强, 浓度为 0.24mol/L 的单体溶液的 pH 值在 9.4 左右, 若不调节 pH 值, 接枝率相当低, 呈一定碱性状态的单体对真丝纤维的亲合力较弱; pH 值低于 7, 单体以季铵盐的形式存在, 易与真丝上的氨基结合, 对呈两性的真丝纤维具有较强的亲合力, 在紫外光作用下, 很易发生接枝聚合反应。考虑到酸度对真丝纤维强度等性质的影响, 一般使接枝溶液的 pH 值为 4~7。

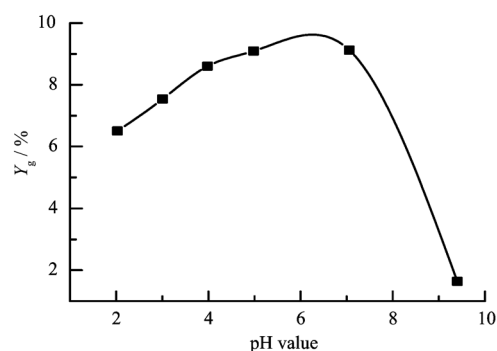


图 1 接枝率与溶液 pH 值之间的关系

Fig.1 Graft yields from monomer solution of different pH values

2.1.2 单体浓度对真丝绸接枝率的影响 配置不同浓度的单体溶液, 调节 pH 值为 4.50, 进行真丝绸的接枝共聚, 光照 20min, 所得接枝率见图 2。接枝率随单体浓度迅速增大, 这一趋势符合自由基聚合反应规律。光照时间一定, 光子数一定, 在真丝绸上产生的自由基数目基本一致, 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, 单体浓度越大, 自由基浓度越高, 反应速率加快, 此时, 接枝率与单体浓度成正比。

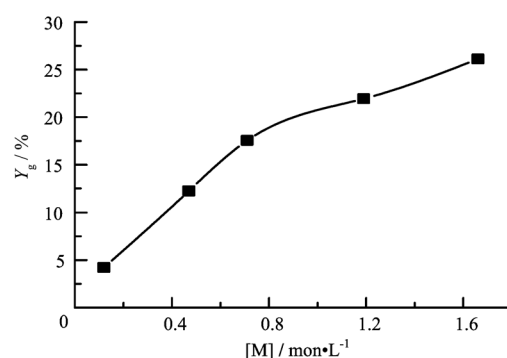


图 2 接枝率与单体浓度之间的关系

Fig.2 Graft yields from monomer solution of different concentrations

2.1.3 pH 值调节顺序对真丝绸接枝率的影响 图 3 给出了 SF-A、SF-B 和 SF-C 接枝率随浓度的变化关系。如图所示, 其他条件相同, 真丝绸接枝率仅

与单体浓度有关, 而与酸度的调节顺序和真丝绸浸泡时间几乎无关, 这是因为光照时间一定, 在真丝绸上产生的自由基数目基本一致, 同一浓度和同一

浸轧率条件下, 真丝绸上的单体含量基本相同, 单体和真丝绸上的自由基发生接枝聚合反应达到饱和, 而与单体的存在形式几乎没有关系。

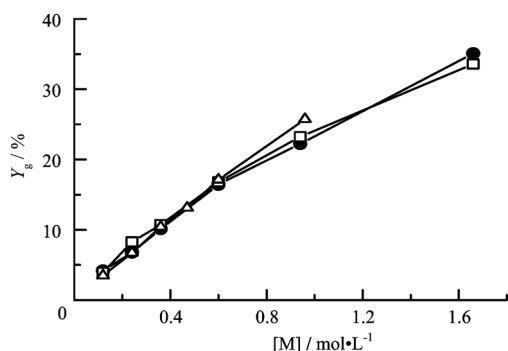


图3 接枝率与 pH 值调节顺序之间的关系

- 程序 A: 溶液调节 pH4.5, 浸泡真丝绸
- 程序 B: 浸泡真丝绸, 后溶液调节 pH4.5
- △ 程序 C: 溶液放置 24 小时, 调节 pH4.5, 浸泡真丝绸 7d

Fig.3 Graft yields from monomer solutions (pH4.5) prepared in different procedures

- Procedure A, the solution was adjusted to pH 4.5 before immersing the silk fabrics into it.
- Procedure B, the solution was adjusted to pH 4.5 after immersing the silk fabrics into it.
- △ Procedure C, the solution was adjusted to pH 4.5 after placing it for 24 h, and the silk fabrics was immersed in it for 7days

2.2 pH 对接枝真丝绸性能的影响

2.2.1 差示扫描量热法(DSC)

DSC 可测定真丝绸聚集态随温度的变化情况, 以此分析真丝绸的性质。在 DSC 图中, 众多组分的吸热峰重叠在一起形成一个温度范围较宽的吸热峰, 峰的大小、位置反映了真丝绸的微观性质变化。吸热峰大, 即吸热峰包围的面积大, 说明真丝绸在该温度区间发生变化的组分多, 其中既有结晶组分的熔融也有非晶组分的相变化, 在宏观上必然会对真丝绸的物理性质产生较大的影响, 因此吸热峰大, 吸热量大表明真丝绸加热后物理性质改变程度大, 即表现为热稳定性差。

如图 4 和表 1 所示, 三种类型的接枝真丝绸样品的 DSC 分析结果有相同点。首先它们和未接枝真丝绸 (有三个吸热峰) 相比, 多了一个较为明显的吸热峰(Peak II), Peak I 在 110°C 附近, 且较宽, 这是由真丝绸吸附水分蒸发时的汽化热所产生的, 也包含部分微晶结构的变化; Peak III 在 320°C 左右, 是真丝绸蛋白质纤维开始熔融时发生 β -折叠结构丝素热分解所引起^[13,14]。

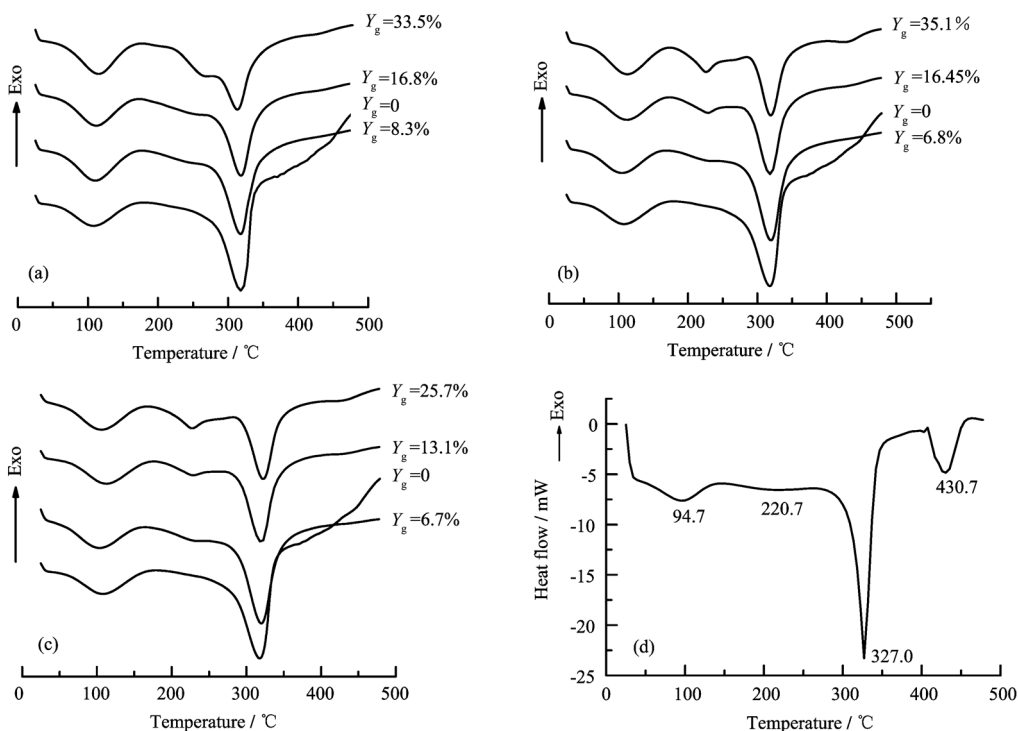


图4 接枝丝绸的 DSC 曲线 (a) SF-A, (b) SF-B, (c) SF-C, (d) 均聚物

Fig.4 DSC of grafted silk fabrics. (a) SF-A, (b) SF-B, (c) SF-C, (d) homopolymer

表 1 接枝真丝绸的 DSC 分析

Table 1 DSC analysis of grafted silk fabrics

试样 Samples	接枝率 $Y_g / \%$	吸热峰 I Peak I / $^{\circ}\text{C}$	热焓 Energy / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	吸热峰 II Peak II / $^{\circ}\text{C}$	热焓 Energy / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	吸热峰 III Peak III / $^{\circ}\text{C}$	热焓 Energy / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
The control	0	108.14	117.85	—	—	319.02	383
SF-A	8.3	110.95	135.45	240.60	4.21	318.55	253.78
	16.8	111.44	136.81	243.91	8.25	319.21	212.93
	33.5	112.22	147.53	260.917	17.32	314.33	108.58
SF-B	6.8	104.95	113.28	225.49	4.34	320.42	308.18
	16.4	111.44	119.03	227.76	27.16	318.57	230.67
	35.1	112.22	138.20	225.47	33.70	319.60	167.98
SF-C	6.7	102.41	116.08	229.21	4.92	320.63	284.11
	13.1	112.46	117.70	227.79	22.89	320.24	283.05
	25.7	105.61	122.49	226.54	29.93	323.12	178.58

SF-A、SF-B、SF-C 的 Peak III 温度和未接枝真丝绸相比, 变化都不大, 而且热焓随着接枝率的升高而大幅度降低, 这可能是因为真丝蛋白在接枝真丝绸中的相对含量逐渐降低所致, 同时在接枝过程中蛋白纤维发生了 β -折叠向 α -螺旋或无轨线团的构象转变所致; 既然 Peak III 是真丝蛋白的 β -折叠结构热分解所引起, 接枝真丝绸的 DSC 曲线中多出的 250°C 左右的 Peak II, 推测属于存在于接枝真丝绸中单体聚合物分子的分解吸热峰, 随着接枝率的升高, 单体的聚合物在真丝绸中的含量升高, 所以热流量也相应升高。Peak II 的出现说明链较长的 DMAEMA 聚合物和丝蛋白分子的相容性较差。

但相对 SF-B、SF-C 而言, SF-A 的 Peak I 的温度随接枝率升高, 热焓升高也较大, 说明接枝真丝绸吸附水份和真丝蛋白的相互作用随接枝率增大; Peak II 和 Peak III 的温度相差较小, 且随着接枝率的升高, 两吸热峰的温度就越接近, 说明 SF-A 中真丝蛋白和单体低聚物的相容性好于 SF-B 和 SF-C, 且低聚物和临近的丝蛋白分子的相互作用也较强。

在 420°C 附近, 和对照样品的 DSC 比较, 接枝真丝绸的热流量大大降低, 而且随着接枝率的增加降低程度越大, 当接枝率高至一定程度(SF-A: $Y_g=33.5\%$, SF-B: $Y_g=35.1\%$, SF-C: $Y_g=25.7\%$)时, 在该温度附近有微弱强度的吸热效应, 虽然较小, 我们认为该峰可以归属于接枝单体形成的较高分子量均聚物的热分解(吸热反应), 如图 4(d)所示, 是 DMAEMA 均聚物的 DSC 曲线, 在 430.7°C 有较弱的吸热分解反应发生, 可引证上述推断。

2.2.2 差热(DTA)和热重(TG)分析

如图 5 和表 2、表 3 所示, DTA 在 100°C 附近有一个明显的吸热峰, 该区段变化和 TG 曲线的第一个台阶相对应, 主要是丝纤维中以物理吸附或化学吸附形式结合水的释放所引起, 计算其失重率为 4% 左右。但从未接枝真丝绸的 DTA 曲线上 76°C 的吸热峰和 TG 曲线上 50°C 的拐点到 118.0°C 的微变, 可以认为伴随着吸附水的释放殆尽, 丝蛋白也发生了部分结构变化, 估计是结构疏松的非晶部分分子间结合力减弱, 链段运动增加, 诱发分子间重新排列所致。SF-C 的吸热峰温度和未接枝真丝绸比较, 相差不大, 但是失重率增加, 说明其亲水性较好, 能够和较多的水份结合, 但是非晶部分的分子间结合力变化和未接枝真丝绸相差不大, 说明接枝后的真丝绸的非晶部分几乎没有变化。SF-A 和未接枝真丝绸的吸热峰温度比较而言, DTA 曲线上 101.75°C 的吸热峰和 TG 曲线上 50°C 的拐点到 165.44°C 产生的微变, 表明其失重率有所增加。但是, 有可能发生非晶部分分子间的结合力减弱, 链段运动增加, 诱发分子间发生重新排列, 说明 SF-A 和未接枝真丝绸相比, 其内部非晶结构有很大不同。推测接枝主要发生在非晶部分, 而且接枝低聚物也以非晶形式存在。在该区段, SF-B 和 SF-A 比较相似, 而且真丝绸接枝后非晶部分的变化更甚于 SF A。主要是因为调节 pH 值前, 真丝绸浸泡在单体溶液中, 单体溶液呈现较强的碱性, 真丝纤维的原纤在碱液中受到侵蚀, 形成扫帚状分割, 其晶体结构发生重大变化, 导致单体分子更容易渗透到纤维内部, 而且接枝低聚物也以非晶形式存在, 所以其真丝纤维本身的非晶部分发生较大变化。

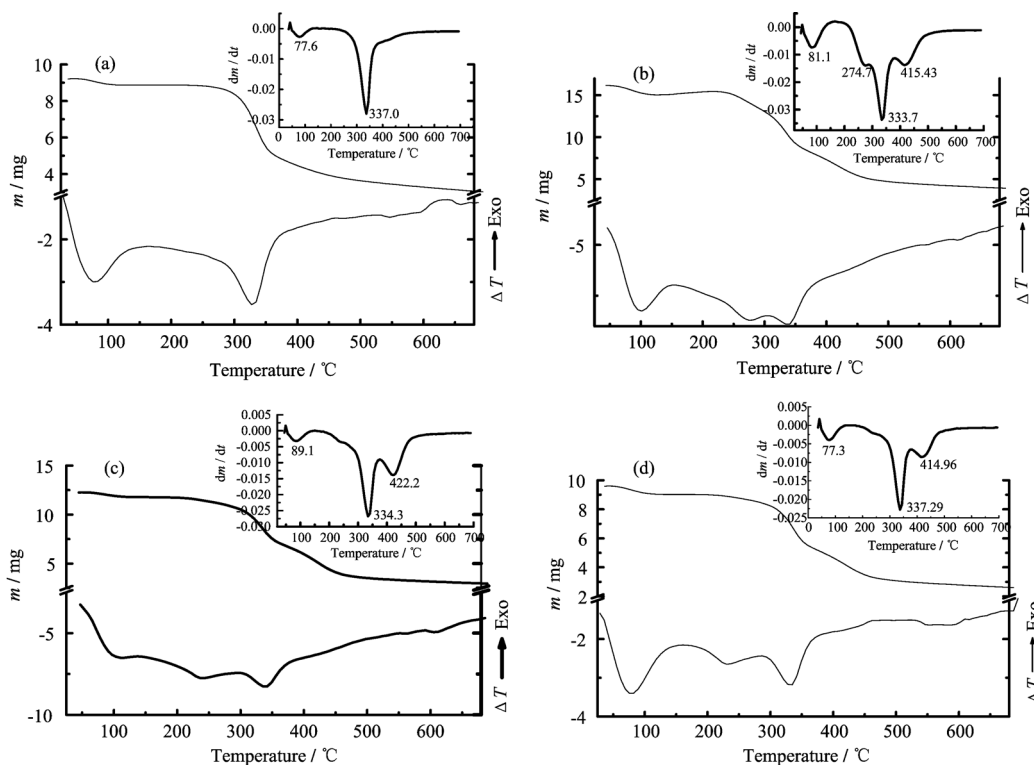


图 5 接枝真丝绸 TG/DTA/DTG 曲线

(a) 未接枝真丝绸, (b) SF-A, $Y_g=33.5\%$, (c) SF-B, $Y_g=35.1\%$, (d) SF-C, $Y_g=25.7\%$

Fig.5 TG/DTA/DTG of grafted silk fabrics

(a) The control, (b) SF-A, $Y_g=33.5\%$, (c) SF-B, $Y_g=35.1\%$, (d) SF-C, $Y_g=25.7\%$

表 2 接枝真丝绸的 DTA 分析

Table 2 DTA analysis of grafted silk fabrics

试样 Samples	接枝率 Graft yield / %	吸热峰 I Peak I / °C	吸热峰 II Peak II / °C	吸热峰 III Peak III / °C
The control	0	76.00	—	327.46
SF-A	33.5	101.75	274.63	334.43
SF-B	35.1	110.16	242.24	341.72
SF-C	25.7	75.59	230.34	334.81

表 3 接枝真丝绸的 TGA 分析

Table 3 Thermogravimetric analysis of grafted silk fabrics

试样 Samples	吸热峰 I Peak I / °C	失重率 Weight loss / %	吸热峰 II Peak II / °C	失重率 Weight loss / %	吸热峰 III Peak III / °C	失重率 Weight loss / %	吸热峰 IV Peak IV / °C	失重率 Weight loss / %	残留量 Residual / wt%
The control	76.00	3.55	—	—	337.00	63.02	—	—	32.86
SF-A	81.10	3.94	274.70	12.45	333.70	32.82	415.40	23.10	27.69
SF-B	82.82	3.90	236.31	3.71	334.30	37.78	422.10	29.30	25.31
SF-C	77.27	5.83	234.37	4.57	337.30	35.70	414.96	25.27	28.63

SF-A、SF-B、SF-C 的 TG、DTA 曲线都比未接枝真丝绸多出一个 250°C 左右的吸热峰, 接枝真丝绸的 DSC 曲线中多出的 250°C 左右的 Peak III, 应该也属于接枝真丝绸中单体聚合物分子的分解吸热峰。和 DSC 曲线结果相同, SF-A 的 Peak III 的

温度和 Peak IV 的温度的差值比 SF-B、SF-C 的相应差值小得多, 说明 SF-A 中低聚物和临近的丝蛋白分子的相互作用较强, 真丝蛋白和单体的低聚物的相容性比 SF-B、SF-C 要好得多。同时 SF-A、SF-B、SF-C 的 TG 曲线都比未接枝真丝绸多出一

个 420℃左右的吸热峰,这是单体的均聚物或者是交联共聚物的热分解造成的热失重现象。

2.3 接触角测定

真丝绸的亲水性是一个重要的物理参数,它会严重影响真丝绸的其他性能,如舒适感、抗皱性、染色性等。本研究工作对真丝绸的亲水性进行了测试,未接枝真丝绸是一种蛋白质,亲水性非常好,水滴滴在表面上很快就渗透消失,无法测定其表面接触角,而 SF-A 和 SF-B 的测试结果如表 4 所示。接枝真丝绸的亲水性随着接枝率的上升,先增强后降低,这是因为单体上的双键打开,和真丝绸上的自由基反应,其中的胺基和真丝绸上的羟基或氨基上的氢以氢键形式结合,从而较长的疏水基团暴露在外面,导致亲水性下降。而当接枝率较高时,接枝链和真丝绸表面的羟基或氨基结合的机会大大降低,接枝链上的胺基具有亲水性,所以亲水性反而又上升。但是不管接枝率如何,一旦有少量水份渗透到接枝真丝绸内部,由于类似毛细管现象,水滴很快就会渗透消失。

表 4 接枝真丝绸的亲水性比较

Table 4 Hydrophilicity of grafted silk fabrics

试样 Samples	接枝率 Graft yield/ %	接触角 Contact angle / °	水滴消失时间 Time of drip disappearance / s
SF-A	3.96	122.32	3.0
	8.28	117.19	7.0
	10.73	112.36	8.0
	16.78	124.96	2.0
	23.23	88.09	2.0
	33.51	87.86	1.0
	4.17	106.96	3.5
SF-B	6.79	106.26	9.4
	10.13	97.00	1.1
	16.45	115.50	3.0
	22.21	126.41	5.0
	35.09	76.78	1.0

SF-C 的亲水性类似于未接枝真丝绸,亲水性良好,接触角比较难以测定,水滴滴在表面上很快就渗透消失。

2.4 动态光散射测试

单体溶液的配置方法在很大程度上影响了接枝真丝绸的物理化学性能, DMAEMA 是一个较长链的大分子,系既有亲水段、又含亲油段的双亲大分子,具有较强的形成分子有序体的自组装能力,有可能在醇水体系中形成自组装纳米尺寸的胶束,本文使用光散射粒径测定仪研究了 0.96 mol/L 的单体水溶液。测试结果如表 5 所示,调节 pH 的时间和不同的调节顺序都会影响单体溶液中形成的胶束粒径。单体溶液配置好后马上调节 pH,其平均粒径为 615 nm 左右,真丝绸浸泡其中,胶束粒径较小,很易渗透到真丝纤维内部,在紫外光作用下和真丝蛋白发生接枝聚合反应,接枝单体在真丝 SF A 内的分散趋于均一,使真丝绸纤维内部的非晶部分发生较大变化的同时,使部分丝蛋白 β -折叠向 α -螺旋或无轨线团的构象转变,最终导致非晶部分增大。所以如 DSC、TG、DTA 测定结果所示,接枝单体分子和真丝蛋白分子的相容性比较好,使得热分析中的 Peak I 的温度和未接枝真丝绸的相应温度产生了较大差别。对于配置好溶液放置一段时间后再调节 pH 体系,其溶液中的胶束粒径超过 1000 nm,此时将真丝绸浸泡于其中,单体以这种较大粒径胶束的形式吸附在真丝绸的表面,在紫外光作用下,有一些双键打开和真丝绸发生接枝共聚反应,同时大粒径的胶束内部也发生均聚反应,在丝绸表面呈大小不等的粒子均聚物,两相界面清晰,分散不均一,呈现典型的相分离状态,得到的 SF-C,其接枝单体和真丝蛋白的相容性较差,且单体较难以深入到真丝绸纤维的内部,所以接枝聚合物不会影响到真丝绸纤维的内部非晶部分,所以 TGA、DTG、DTA 中 Peak I 的温度和未接枝真丝绸的相差不多。由于它呈现粒子均聚物(这可以从该均聚物的 DSC 曲线

表 5 溶液配置程序对单体溶液中平均胶束粒径(单位: nm)的影响
Table 5 Average particle size (in nm) in the monomer solution at different times

溶液配置,未 调节 pH As prepared solution	溶液配置,未调节 pH,放置 10min 10 min after preparation	配置溶液,即 刻调节 pH Just after pH adjusting	溶液配置,9 天 后调节 pH 9 days after preparation	配置溶液,调节 pH,放置 9 天 9 days after adjusting pH	溶液配置,放置 8 天,调节 pH 值放置 1 天 1 day after adjusting pH value of the solution that had been placed for 8 days
194.5	1153.8	616.6	1805.9	614.6	1166.4

* 蒸馏水为溶剂 Distilled water as solvent, [M]=0.96 mol/L

中看出), 该均聚物的亲水性较强, 所以在和真丝蛋白呈现相分离状态的均聚物也表现为较强的亲水性。因此可从单体溶液中胶束粒径的测定, 表明通过控制不同的单体溶液胶束粒径, 使接枝真丝绸表面具有不同的物理化学性能, 从而满足不同的用途。

本文详细研究了阳离子单体光化学接枝真丝绸的规律, 改变接枝单体溶液 pH、真丝绸浸扎单体浓度及光照剂量可以改变单体接枝率。研究发现, 不同 pH 调节顺序可以对接枝真丝绸的表面物理化学性质产生大的影响。研究结果为真丝绸的接枝改性提供了有益启示。

参考文献

- 1 何中琴. 国外丝绸, 2001, 4: 22—30
HE Zhongqin. Foreign silk, 2001, 4: 22—30
- 2 Nrusingha C. Pati, Subasini Lenka, Padma L N. J Macromol Sci Chem, 1979, A13(8): 1157—1169
- 3 Gadadhar Panda, Nrusingha C. Pati, Padma L N. Journal of Applied Polymer Science, 1980, 25: 1479—1489
- 4 Masuhiro Tsukada. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35: 2133—2140
- 5 Masuhiro Tsukada. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39: 1289—1297
- 6 Masuhiro Tsukada, Giuliano Freddi, Masaaki Matsu-mura, *et al.* Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44: 799—805
- 7 Kawahara Y, Shioya M, Kikutani T, *et al.* J Text Inst, 1997, 88 part 1, (1): 5—11
- 8 Masuhiro Tsukada, Takayuki Arai, Steean Winkler, *et al.* Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 1764—1770
- 9 陈国强, 姜建华, 邢铁玲, 等. 苏州丝绸工学院学报, 2000, 20(1): 30—36
CHEN Guoqiang, JIANG Jianhua, XING Tieling, *et al.* Journal of Suzhou Institute of Silk Textile Technology, 2000, 20(1): 30—36
- 10 卓敦文, 钟光祥, 靳小燕. 丝绸, 1991, 12: 17—20
ZHUO Dunwen, ZHONG Guangxiang, JIN Xiaoyan, Silk, 1991, 12: 17—20
- 11 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. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1997, 15(3): 155—158
- 12 刘瑞芹, 王会勇, 谢雷东, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, 22(1): 27—31
LIU Ruiqin, WANG Huiyong, XIE Leidong, *et al.* Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2004, 22(1): 27—31
- 13 Ishikawa H, Tshkada M, Doizume T, *et al.* Sen-I Gakkai-shi, 1972, 28: 91—93
- 14 陈国强, 赵建平, 邢铁玲, 等. 高分子学报, 2003, 6: 902—905
CHEN Guoqiang, ZHAO Jianping, XING Tieling, *et al.* Acta Polymerica Sinica, 2003, 6: 902—905

Effect of pH value on graft copolymerization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto silk fabrics initiated by UV rays

LIU Ruiqin¹ XIE Leidong² SHENG Kanglong²

¹ (School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

² (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Effect of pH value on graft yield (Y_g) of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) onto silk fabrics initiated by ultraviolet rays are investigated in this paper. Three kinds of grafted silk fabrics obtained in different pH adjustment processes were characterized by DSC (differential scanning calorimetry), TGA/DTG (thermogravimetry analysis and derivative thermogravimetry, differential thermal analysis (DTA) and contact angel measurement. The thermal analysis results indicated that the grafted silk fabrics showed different compatibility between the silk fibroin molecules and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate polymers. And the crystalline structure of the grafted silk fabrics remained unchanged, or changed due to the pH adjustment process. It was found that the gel particles sized differently in solutions with the pH value adjusted in different ways and this might lead to different grafted effects of the silk fabrics.

Key words Silk fabrics, Photo-grafting, graft copolymerization, pH

CLC O636, O629.73, O631.3⁺1