

纖維素的高分子化學轉化及其變性的研究

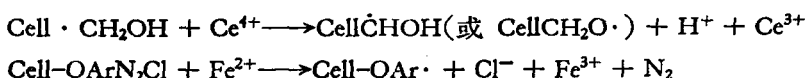
XIV. 水-鈰鹽-丙烯酸腈-纖維素接聚系統中 的均聚反應和汽相接聚法*

孫 桐 周涵新 郭曼麗 張淑煥**

(華東紡織工學院)

文獻中關於纖維素-聚丙烯腈接枝共聚物合成方法的研究已有一些記載。有人曾用鏈轉移的方法合成了乙基纖維素-聚丙烯腈的接枝共聚物^[1],也有通過氧化和輻射而接枝的^[2-9]。但是,所有上述接聚方法的共同缺點是:(1)系統中有大量均聚物生成,不但使單體過多地消耗在副反應上,同時也增加了接聚物分離的困難;(2)纖維素大分子在引發和接枝過程中受到相當程度的裂解。因此避免以上兩個缺點來合成纖維素-碳鏈高分子的接枝共聚物是一個有興趣的研究課題。不久前 Mino 等利用鈰鹽-纖維素氧化還原系統所引發而得的纖維素大分子自由基使烯類單體接聚^[10-14],據報導可不生成均聚物。其後孫桐等首先建議利用纖維素含芳香重氮鹽的酯或醚與亞鐵鹽生成的氧化還原系統進行丙烯酸腈和其他烯類單體接枝,可以完全避免均聚物的生成^[15-18],他們並对接枝共聚物的紅外光譜和某些性質進行了研究^[19-21]。

上述的鈰鹽法和重氮鹽法引發纖維素使成大分子自由基的反應可用下式表示:



顯然, Mino 的鈰鹽法由於直接利用了纖維素大分子中羥基來形成氧化還原系統,所以較為簡便優越。但是,由於兩種方法都在有水介質中進行,重氮鹽法中 $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}$ 系統不可能生成低分子自由基,但在 Mino 法中,由於存在着 $\text{H}_2\text{O}-\text{Ce}^{4+}$ 氧化還原系統,這系統能生成 $\text{HO}\cdot$ 基却是早已熟知的事實,因此, Mino 關於其反應系統中不生成均聚物的說法 and 所提的反應機理都是令人懷疑的。迄今為止,文獻上尚未看到過研究 Mino 接聚系統中均聚反應的工作,雖然這是有理論和實際意義的。

因此,本文的研究目的是:

- (1) 研究 Mino 接聚系統中均聚物生成的可能性和反應條件對均聚物產率的影響,從而考核 Mino 的有關均聚反應的結論和接枝機理。
- (2) 研究系統中均聚物生成的原因。
- (3) 以 Mino 方法為基礎,設計一種汽相接枝法使均聚物的生成量降低。

* 曾在 1962 年 11 月在第四次全國高分子論文報告會(成都)上宣讀。工作完成後,看到 G. Mino and S. Kaizerman 在 *Textile Reserch J.* 32, 136 (1962) 所發表的文章,故該文未列入文獻。

** 馬彩娥,姚美琪參加了部分工作。

(4) 研究所得到的接聚物的某些性质。

结 果 与 讨 论

一、关于 Mino 接聚系统中均聚反应的研究

Mino 所使用的是水-铈盐-丙烯酸-纤维素(或其他含羟基化合物)四元系统(作为调节 pH 值的酸暂不考虑), 他业已证实受铈盐氧化所生成的大分子自由基能引发烯类型单体而接聚。为了查明这一系统中均聚物的生成情况, 应当分别对水-铈盐、水-铈盐-丙烯酸以及水-铈盐-丙烯酸-纤维素这三个系统分别进行考察。

水-铈盐氧化还原系统的行为早在 1908 年已由 Baur 研究过^[22], 他指出, 该系统能逸出氧并有光敏作用。1937 年 Weiss 和 Porret^[23] 认为氯酸铈溶液之所以能通过产生 HO·基而逸出氧气是因为吸收紫外光所致, 测得其量子收获为 0.5, 并指出硫酸铈水溶液不具有消光区域, 故即使在光的照射下亦不能生成 HO·基。1945 年 Rabinowitch 指出, Ce^{4+} 即使在黑暗中亦能从水中逸出氧^[22]。1956 年 Saldick 进而研究了水-铈盐-丙烯酸系统^[24], 发现即使在黑暗中亦能使丙烯酸受自由基引发而聚合, 但未给出单体聚合转化率随时间变化的数据。

因此, 文献中对水-铈盐系统光敏性质的看法是不一致的。为了弄清这个问题, 我们也研究了水-铈盐-丙烯酸三元系统聚合反应中单体的转化率。从表 1 可以看出, 即使在空气存在和黑暗条件下, 在一定的诱导期之后, 随着时间的增长, 聚合反应的单体转化率也是相当可观的, 如果在系统中加入对苯二酚, 则聚合即被阻抑。

表 1 水-铈盐-丙烯酸在黑暗中的聚合*

反 应 时 间 (分)	10	20	30	60	120
系统中无对苯二酚时单体聚合转化率%	0	0	0	13.8	34.2
系统中加入对苯二酚时单体聚合转化率%	0	0	0	0	0

* 硝酸铈铵浓度: 0.050M; 反应温度: $25 \pm 0.01^\circ C$; 丙烯酸浓度: 7%。

如果在可见光下, 可以发现聚合反应被显著加速。例如, 在其他条件完全相同时, 反应 60 分钟时单体转化率高达 32.5%, 如向系统中添加 2% 对苯二酚, 即使有光照射在 4 小时后亦未发现聚合现象。

从以上实验可知, 水-铈盐-丙烯酸系统中在黑暗时能发生自由基型的聚合反应, 光可以使反应加速, 这与 Saldick 的结果相符合。

Mino 等在文章中^[10]虽曾提及 Saldick 的工作, 但是在他们的实验中据云未发现均聚物生成。在以后发表的几篇研究这一系统的反应机理的文章中^[11-13], Mino 认为单体捕获初级自由基的效率是 100%, 在分析机理的动力学处理中也没有考虑到 Saldick 所指出的水-铈盐系统中能生成 HO·自由基, 从而引起单体均聚合的可能性。

因此, 除非有实验证明由于纤维素的引入能使水-铈盐-丙烯酸三元系统中所固有的均聚反应被抑制, 否则, Mino 对其接聚系统内反应图景的描述就不够全面了。

直接研究 Mino 系统中均聚反应的情况, 文献中尚未见到。我们在相当程度上改变了接枝反应的条件, 证明在所有情况下都有均聚物生成, 纤维素的引入并不能抑制均聚反

应。从表 2 和表 3 可以看出,当銻盐浓度提高和反应时间延长时,随着接枝量的增加,系统中均聚物亦有所增加。(均聚物生成量的数据可参看表 5)

表 2 水-銻盐-丙烯腈-纤维素系统中銻盐浓度对聚合的影响*

硝酸銻铵浓度(M)	接枝量(%)	均聚物生成量
0.006	8.35	+
0.010	12.68	++
0.050	56.87	+++
0.100	73.05	+++

* 反应温度 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$; 丙烯腈浓度 7%; 反应时间 30 分钟; 浴比 1:25。

表 3 水-銻盐-丙烯腈-纤维素系统中时间对聚合的影响*

反应时间(分)	接枝量(%)	均聚物生成量
0.5	18.54	痕迹
1	24.54	+
2	32.83	+
5	33.60	++
30	56.87	+++
60	57.90	+++

* 反应温度 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$; 丙烯腈浓度 7%; 硝酸銻铵溶液浓度 0.050M; 浴比 1:25。

值得指出的是,所有这些实验均在有空气存在下和黑暗中进行,曾经在惰性气体和可见光下进行了对比,发现当其他条件相同时,均聚物生成得更快。

综上所述,我们在研究了 Mino 的接聚系统后,得到如下的结论:

(1) 与 Weiss 和 Porret 的结果不同,我们认为,銻盐与水作用生成 HO·基的反应不一定必须通过光能的吸收,这与 Saldick 的结果相一致。

(2) 实验表明,无论在黑暗中或可见光下,以相当大的程度改变接聚反应条件, Mino 接聚系统中均聚物总是会生成的。因此, Mino 系统中分别存在着两个氧化还原系统,即銻盐-纤维素与水-銻盐。前者能产生纤维素大分子自由基而接聚;后者能生成 HO·低分子自由基而均聚。

二、銻盐法汽相接枝

上面已经说明用 Mino 的方法接枝,均聚物是不能避免的。诚然,尽量减少反应时间,均聚物的生成量就会急剧下降。兹设想把 Mino 的方法用于连续生产,虽然纤维素制品在接聚浴中通过的时间可以控制得很短,但这对降低均聚物的生成量并无济于事,因为单体和銻盐的水溶液还是长时间接触的。如果在氮流和可见光中进行反应,均聚物的生成量就会更多,这些都使 Mino 法的优越性和实用价值降低。

我们把 Mino 的系统改成在汽相中接枝,把纤维素的引发和接枝分开进行,这就为避免单体与銻盐水溶液不必要的接触和阻抑均聚合提供了条件。法先将纤维素在不含有单体的銻盐水溶液中引发,此时纤维素与銻盐作用生成大分子自由基,同时水中也产生 HO·自由基,将纤维素在氮流下吸滤,则大部分低分子自由基被除去,活化纤维素被悬挂在充有氮流的丙烯腈蒸气中接聚。由于被引发的纤维素中还含有少量的低分子自由基,它们

或者就在纖維素中聚合而生成少量的均聚物，或者随丙烯腈蒸气回流于单体液相中。我們在液相单体內加入适量的高沸点阻聚剂（如对苯二酚），这样既可避免液相单体的均聚又不至于妨碍在汽相中的接聚。仪器装置见图 1。

为了說明阻聚剂的不同添加方式所引起的不同后果，我們作了某些对比，所得結果列于表 4 內。

从表 4 可以看出，用 Mino 液相法接枝时有均聚物生成，如加入阻聚剂，則均聚和接聚均被阻抑，已不能达到接枝目的。不添加阻聚剂的汽相法虽能接聚，但液相中仍能生成少量均聚物，只有在单体液相中加入对苯二酚的汽相接枝法才能在保証接聚的情况下把均聚反应較大地抑制。

表 5 比較了液相法和汽相法在接聚時間相同情况下单体消耗于均聚和接聚的重量百分率（对纖維素的重量而言）。从表中可以看出，在液相接枝法中，虽然在短時間內，消耗于均聚反应的百分率并不很大，但是如果延长作用時間均聚物对纖維素重量百分率就大大增加。在汽相法中由于单体和鈉盐水溶液不在同一浴中存在，随着引发和接枝時間的延长，所生成的均聚物量按单位重量纖維素計算一直維持在很低的百分数上，如果考虑到前文所述的用 Mino 法进行連續生产时所具有的特点，那么汽相接枝法的优点就很明显了。

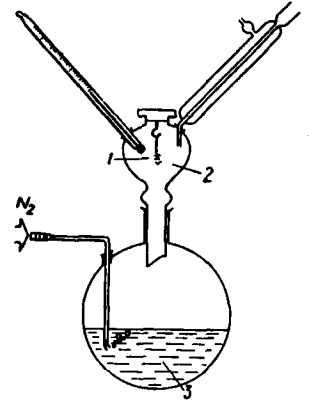


图 1

表 4 不同接聚方法中均聚和接聚情况的比較

接聚方法	单体液相中加入的对苯二酚量%	接聚反应	均聚反应
汽相法	2	+*	-*
汽相法	0	+	+
液相法	2	-	-
液相法	0	+	+

* + 反应发生；- 反应不发生。

表 5 二种接聚方法中接聚量和均聚量的比較

接聚方法	反应時間(分)		均聚的聚丙烯腈 纖維素 %	接聚的聚丙烯腈 纖維素 %
	引发	接聚		
液相法	10		2.7	9.1
液相法	30		3.2	36.5
液相法	60		199.9	55.0
汽相法	10	10	2.4	2.6
汽相法	30	30	4.7	23.6
汽相法	60	60	5.3	—

三、纖維素-聚丙烯腈接聚纖維的性質

我們研究了用強力粘胶帶子綫接聚了聚丙烯腈后纖維的性質，在測定接聚物机械性

質時,我們認為,應該以單纖維為對象,而不應該採用紗綫和織物,唯有如此,才能消除紗綫和織物本身的結構對於機械性質的影響,顯示出接聚本身的變性效果。

接枝纖維的一些性質分別列於表 6, 7, 8 中。

表 6 纖維素-聚丙烯腈接枝纖維的溶解及溶脹性質

溶解性質 溶劑	接枝量%	0	8.35	13.11	63.53
銅氨溶液		溶解	溶脹	溶脹	不溶脹
10% NaOH		部分溶解	部分溶解	部分溶解	不溶
37% HCl		溶解	部分溶解	溶脹	不溶
40% H ₂ SO ₄		溶解	不溶	不溶	不溶
70% H ₂ SO ₄		溶解	溶解	一小時後溶解	二小時後溶解
二甲基甲酰胺		不溶	不溶	溶脹	溶脹

表 7 纖維素-聚丙烯腈接枝纖維的接枝量與比容的關係

接 枝 量 (%)	0	12.68	18.54	24.50	32.83
實測比容值 毫升/克	0.655	0.671	0.683	0.702	0.704
從接枝量及均聚物比容算出的比容值* 毫升/克	0.655	0.678	0.688	0.697	0.707

* 聚丙烯腈的比容為 0.870 毫升/克。

表 8 纖維素-聚丙烯腈接枝纖維的接枝量對纖維干強度、濕強度、耐腐性質、耐光性質的影響*

接枝量 (%)	干強度 (克)	濕強度 (克)	濕態時強度損失 (%)	耐 腐 性 質		耐 光 性 質	
				腐後強度 (克)	強度損失 (%)	紫外光照射後強度(克)	強度損失 (%)
0	5.63	—	—	0	100	0.42	92.59
12.68	5.71	5.51	3.50	4.80	15.76	1.09	80.91
18.54	6.12	5.95	2.77	5.57	8.97	1.45	73.30
24.54	6.24	6.09	2.43	5.74	8.01	2.18	65.77
32.83	6.53	6.42	1.69	6.08	6.89	2.27	65.24
56.87	6.84	6.78	0.88	6.39	6.58	2.70	60.51

* 表中所列的強度均為單纖維的絕對強度。

從這些表可以看出,接枝纖維的溶解和溶脹性能介於纖維素和聚丙烯腈之間。接聚物的實測比容值與從纖維素和聚丙烯腈二種均聚物的比容接枝量計算出來的理論值相近,因而是具有加和性的。

接聚纖維的干態絕對強度隨接枝量增加而有所增加,這顯然是纖維變粗的結果。如所周知,粘膠纖維的濕強度損失大約在 30—40% 左右,在接以 12.68% 的聚丙烯腈後濕強度損失大大下降,雖然進一步提高接枝量能把這項損失繼續降低,但已不如初期顯著。濕強度的提高很大的可能是與纖維的吸濕性降低相聯系的,因此在較低的接枝量時就已顯現了效果。聚丙烯腈所特有的優良耐光和耐腐性質通過接枝可以賦予纖維素纖維,這種性質的改善在較低的接枝量時就能達到很高的程度。

此外,纖維素纖維接枝後,在強力提高的同時,抗撓折性有所下降,接枝量高時尤甚。

看来,这是由于纖維素纖維中的低側序部分为聚丙烯腈支鏈所填充而引起的。这种推断进一步为我們的另一实验所支持,即接聚纖維不能被直接染料染着,当然后一事实也可能是因为纖維素大分子的羥基被聚丙烯腈支鏈所取代。

实 驗 方 法

原料和试剂

纖維素纖維是本院化学纖維研究室自行紡制的強力粘胶帘子綫,該綫未經加燃,使用前經過充分脫硫、酸洗和水洗,然后在油脂萃取器內以苯和乙醇萃取之。丙烯腈系试剂純級,临用前在除去阻聚剂后蒸餾二次。三蒸蒸餾水系将市售蒸餾水再依次以高錳酸鉀、氫氧化鈉和硫酸处理并蒸餾之。硝酸銻銨系试剂純級,用前在五氧化磷上干燥。

丙烯腈在銻盐溶液中聚合的轉化率

在暗室中于棕色瓶內加入 50 毫升三蒸蒸餾水,使在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 的恆温器中恆温之,加入定量的硝酸銻銨以配成 0.05M 的溶液,搖动下加入丙烯腈。聚合一定時間后(時間以单体加入后开始計算),加入为单体重 1% 的对苯二酚以阻聚之。以上全部操作均在完全黑暗中进行。过滤后用蒸餾水多次洗滌,烘干称重。

銻盐法液相接枝

接枝在黑暗中和不排除空气的条件下进行(反应条件参看表 2, 3, 4),反应時間达到后,即向反应混合物中加入为单体重 1% 的对苯二酚以阻止均聚和接聚的繼續进行。將纖維用冷水、热水多次洗滌,再用丙酮及乙醚各洗二次,干燥称重。称重后将纖維多次用无水二甲基甲酰胺(D M F, 70°C)萃取游离的聚丙烯腈,每次历时 30 分钟,在加水于萃取液不发生混浊后再萃取二次。繼以水、丙酮、乙醚充分洗滌,烘干称重。由二次称重即可計算均聚物的重量和接枝量。接枝量除用称重法測定外,同时亦用定氮法測定,以資互相驗証。

銻盐法汽相接枝

纖維素样品在 0.05M 硝酸銻銨水溶液中于 25°C 时(浴比 1:100)进行引发,引发結束后在氮流下吸滤,再在氮流下以 0°C 蒸餾水(浴比 1:100)洗滌吸滤。随即在充有氮流的丙烯腈蒸气中进行接聚。接聚温度即丙烯腈的沸点。阻聚、洗滌、萃取和称重的手續与液相接枝法相同。

接聚纖維性能的測定^[25]

- (1) 比容測定——見文献[25]。
- (2) 干強度測定——在水压式单纖維強力試驗机上进行。
- (3) 湿态強度測定——將纖維于水中浸漬一昼夜后在潮湿状态下測定。
- (4) 耐腐性能測定——將纖維埋于在太阳直接照射時間較短的 30 厘米深的土壤中,測得土壤的 pH 值为 7,埋藏時間为二星期(上海的黄梅季节),室外平均温度約为 24°C ,二星期后取出纖維測其強度損失。
- (5) 耐光性能測定——將纖維置于 500 瓦紫外光下照射(无滤色片),照射距离为 25 厘米,時間为 3 小时,然后測其強度損失。

摘 要

本文首先研究了水-銻盐-丙烯酸系統在黑暗及有空气存在的条件下的聚合速度,指出水与銻盐生成 $\text{HO}\cdot$ 基的反应不一定必須通过光能的吸收。与 Mino 的报导不同,在研究水-銻盐-丙烯酸-纖維素系統中的接聚反应时发现,虽然在很大程度上改变反应条件,均聚物总是会生成的。这说明,纖維素的加入并不能抑制水-銻盐-丙烯酸系統中所固有的均聚反应。因此, Mino 的接聚系統中实际上存在着二个氧化还原系統,即銻盐-纖維素与水-銻盐,前者能产生纖維素大分子自由基而接聚,后者能生成 $\text{HO}\cdot$ 低分子自由基而均聚。由于 Mino 沒有充分考虑到后者,所以他对反应机理的描述,是不够全面的。

在研究了該系統均聚反应的基础上,我們提出了把引发和接聚分离进行,并在单体汽相中接枝,使均聚物生成量大为减少,这在反应時間延长时表现得更为显著。

我們还研究了強力粘胶帘子綫在接聚丙烯酸后的纖維性質。实验表明变性纖維在耐光、耐腐、抗化学试剂、湿态强度等性能方面有很大改善。

参 考 文 献

- [1] U.S.P. 2865872 (1958).
- [2] E. H. Gleason, V. Stannett., J. Polymer Sci. **36**, 267 (1959).
- [3] E. H. Gleason, V. Stannett., J. Polymer Sci. **44**, 183 (1960).
- [4] В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомол. Соед. **1**, 114 (1959).
- [5] В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомол. Соед. **1**, 149 (1959).
- [6] N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson, Makromol. Chem. **36**, 52 (1959).
- [7] N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson, J. J. Hermans, J. Appl. Polymer Sci. **3**, 54 (1960).
- [8] Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомол. Соед. **1**, 1570 (1959).
- [9] Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, сб. «Международный симпозиум по макромолек. химии» Москва секц. **3**, 344—351 (1960).
- [10] G. Mino, S. Kaizerman, J. Polymer Sci. **31**, 242 (1958).
- [11] G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci. **38**, 393 (1959).
- [12] G. Mino, S. Kaizerman, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1494 (1959).
- [13] G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci. **39**, 523 (1959).
- [14] G. Mino, S. Kaizerman, U.S.P. 2922768.
- [15] 孙桐, В. А. Деревницкая, З. А. Роговин, Высокомол. Соед. **2**, 1768 (1960).
- [16] 孙桐, Диссертация (1961).
- [17] З. А. Роговин, 孙桐, А. Д. Верник, Н. М. Хвостинко, описание изобретения к авторскому свидетельству № 148234.
- [18] З. А. Роговин, 孙桐, А. Д. Верник, Н. М. Хвостинко, Высокомол. Соед. **4**, 571 (1962).
- [19] 孙桐, 李瑞, З. А. Роговин, Высокомол. Соед. **5**, 18 (1963).
- [20] 孙桐, С. С. Гусев, И. Н. Ермоленко, З. А. Роговин, Высокомол. Соед. **3**, 1688 (1961).
- [21] С. С. Гусев, 孙桐, И. Н. Ермоленко, З. А. Роговин, Высокомол. Соед. **3**, 1684 (1961).
- [22] E. I. Rabinowitch, "Photosynthesis and Related Processes" Interscience, New York, 1945, p. 74.
- [23] J. Weiss, D. Porret, Nature **139**, 1019 (1937).
- [24] J. Saldick, J. Polymer Sci. **19**, 73 (1956).
- [25] Hermans, "Contribution to the Physics of Cellulose Fibres", Elsevier, 1946.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

XIV. ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ: ВОДА-СОЛЬ ЦЕРИЯ Ce(4+)-АКРИЛОНИТРИЛ-ЦЕЛЛЮЛОЗА И МЕТОД ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПАРУ МОНОМЕРА

СУНЬ Тун, ЧЖОУ Хан-Син, ГО Мань-Ли, ЧАН Шу-Хуан

(Текстильный институт Восточного Китая)

Резюме

В данной работе вначале исследована скорость полимеризации акрилонитрила (АН), находящегося в системе: вода-соль церия Ce(4+)-АН в темноте и в присутствии воздуха. Показано, что реакция между водой и солью церия с образованием свободного радикала HO· обязательно обусловлена поглощением кванта световой энергии. В отличие от данных Мино при исследовании привитой сополимеризации в системе: вода-соль церия-АН-целлюлоза обнаружено, что хотя и в широком диапазоне изменяли условия реакции, гомополимер всё же образовался. Это говорит о том, что прибавление целлюлозы и не сможет ингибировать гомополимеризацию, характерную для системы: вода-соль церия-АН. Поэтому в системе привитой сополимеризации Мино фактически имеется две окислительно-восстановительной системы, т.е., соль церия-целлюлоза и вода-соль церия. Первая образует макрорадикал целлюлозы, который инициирует привитую сополимеризацию, а последняя образует низкомолекулярный радикал, инициирующий гомополимеризацию. Недостаточно обратив внимание на последнюю, Мино и не всесторонне описывал механизм реакции в вышеуказанной системе.

На основе исследования гомополимеризации в данной системе мы впервые предложили метод привитой сополимеризации, заключающийся в отдельном проведении инициирования и привитой сополимеризации, осуществляемой в пару мономера, и в ингибировании гомополимеризации в жидкой фазе последнего. Этим удалось в большой степени снизить количество образующегося гомополимера, что показалось ещё заметнее при удлинении времени реакции.

Нами исследованы и свойства привитого сополимера целлюлозы (в виде вязкого корда) с ПАН. Опыты показали явные улучшения свойств модифицированного волокна по светостойкости, устойчивости к действиям микроорганизмов и химических реагентов, прочности в мокром состоянии и по другим показателям.