

研究简报

## 以四价锰为引发剂纤维素与丙烯腈接枝共聚的研究\*

齐庆蕙 赵汉强 高 浩 曾 汉 民

(中国科学院广州化学研究所) (中山大学高分子研究所)

对天然高分子纤维素进行接枝改性可以获得一系列新型高分子材料<sup>[1-4]</sup>。但是,在接枝共聚过程中往往产生大量的均聚物,阻碍了该法的工业应用。此外,对接枝共聚产物的结构尚缺乏深入的研究,因此寻找不形成或少形成均聚物的简便接枝共聚方法,及研究纤维素接枝共聚物的结构是有意义的。近年的研究报道表明,锰块是一种较为有效的引发剂<sup>[5-7]</sup>。我们根据高锰酸钾可被还原成二氧化锰并牢固的吸附在纤维素上的实验事实,采取将纤维素用高锰酸钾水溶液预处理,然后引发烯类单体接枝共聚,获得了使均聚物被控制在极小范围内的满意结果。并用 X-射线、光学显微镜和扫描电镜研究了接枝共聚物的结构。现将部分结果简介如下。

### 实 验 部 分

#### 原料

上海第四化纤厂粘胶长丝,经苯:乙醇(3:1)混合溶剂抽提 6 小时。试剂均为化学纯。丙烯腈在使用前经蒸馏纯化。

#### 接枝方法

将 1 克净化的粘胶纤维用 50 毫升规定浓度的高锰酸钾水溶液进行预处理。到达预定时间后吸滤并用水洗去残留的高锰酸钾。然后将试料移入盛有一定配比的水、硫酸和丙烯腈溶液(液比 1:50)反应瓶中。在空气存在下进行接枝共聚反应。反应后过滤、水洗、烘干、恒重。用二甲基甲酰胺反复抽提均聚物。最后用水洗、干燥、恒重。接枝增重和均聚率按下式计算:

$$\text{接枝增重}(I_g\%) = \frac{\text{接枝后纤维重量}(g) - \text{原始纤维重量}(g)}{\text{原始纤维重量}(g)} \times 100\%$$

$$\text{均聚率}(R_h\%) = \frac{\text{均聚物重量}(g)}{\text{加入单体的重量}(g)} \times 100\%$$

### 结 果 与 讨 论

粘胶纤维在  $\text{KMnO}_4$  的预处理过程中,由于  $\text{MnO}_2$  的沉积而逐渐变为棕色或深棕色。然后,随接枝共聚反应的进行颜色由深变浅,直至消失。

\* 1980 年 11 月 21 日收到。

我们曾在较广范围内变更反应条件，均得到了令人满意的实验结果。不仅在低接枝量范围内，均聚物极少，甚至接枝增重高达 90% 以上时，均聚率也只有 1% 左右。一般情况下，通过调整反应参数，可使均聚量控制在 0.3% 以下。实验结果表明，接枝增重与单体浓度、引发剂及酸浓度有密切关系，如图 1。图 1 表明，接枝量随单体浓度增加而直线上升。单体浓度相同，引发剂、酸浓度较高时，接枝量为高。引发剂浓度比酸浓度有更大的影响，这种差别随单体浓度增加而更加明显。

实验中发现，当实验在空气中不断振荡条件下，接枝共聚与均聚反应均不会发生。但在每隔 5—10 分振荡一次或静置条件下，则接枝共聚反应均可顺利进行，并且二者接枝量也基本相同。实验在氮气下进行，振荡作用对接枝反应无影响。显然空气中氧的阻聚作用是一个重要因素。以四价铈为引发剂，未发现有类似现象，实验的部分结果见表 1。

用 X-射线、光学显微镜和扫描电镜对接枝共聚物的研究结果分别见图 2、3、4。

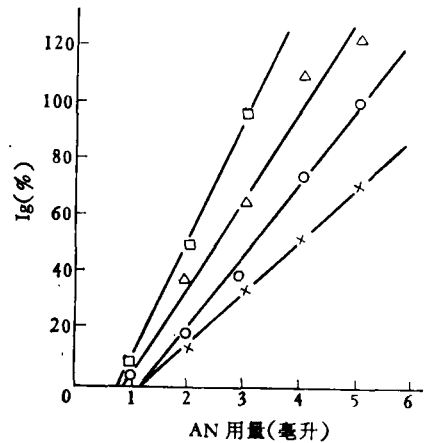


图 1 丙烯腈浓度与接枝增重的关系

× KMnO<sub>4</sub> 0.02N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N; ○ KMnO<sub>4</sub> 0.02N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N; △ KMnO<sub>4</sub> 0.05N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N; □ KMnO<sub>4</sub> 0.05N, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N; 预处理温度 50°C、时间 15 分; 接枝共聚温度 50°C、时间 60 分

表 1 振荡对接枝增重的影响\*

振荡方式	高锰酸钾浓度 (N)	硫酸浓度 (N)	接枝增重 (%)
静 置	0.05	0.05	106.0
	0.025	0.03	70.7
每隔 10 分钟振荡一次	0.05	0.05	110.9
	0.025	0.03	68.3
每隔 5 分钟振荡一次	0.05	0.05	113.8
	0.025	0.03	71.9
不停振荡	0.05	0.05	0
	0.025	0.03	
	0.04	0.04	
在氮气下不停振荡	0.04	0.04	106.3

\* 预处理：50°C，15 分钟；聚合：50°C，60 分钟；丙烯腈用量 3 毫升

对比图 2 a 和 b 可以看出，纤维素接枝共聚物除保持典型的纤维素 II 的特征环外，还出现聚丙烯腈特征环。这表明接枝共聚反应对原试样的结晶结构并无明显影响。

在光学显微镜下可见，粘胶纤维横断面形状在接枝前后无明显变化。原料纤维的锯齿形状(图 3a) 经接枝后几乎大部消失。

扫描电镜研究接枝前后纤维表面和断口的形态结果表明，未接枝粘胶纤维的表面呈

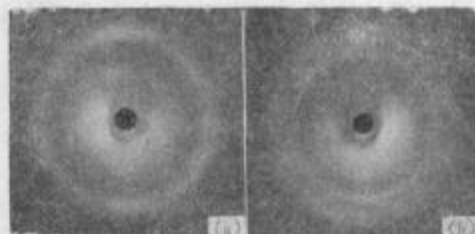


图2 X-射线衍射图

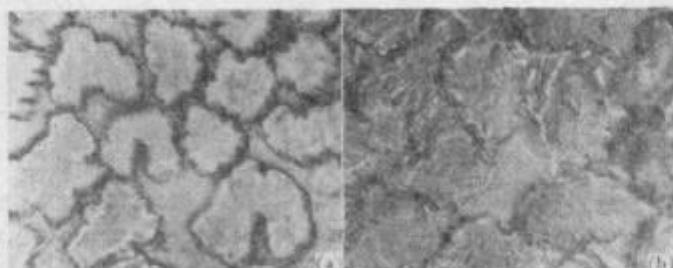
a 未接枝粘胶纤维; b 接枝粘胶纤维 ( $I_g = 83.01\%$ )

图3 纤维横截面图

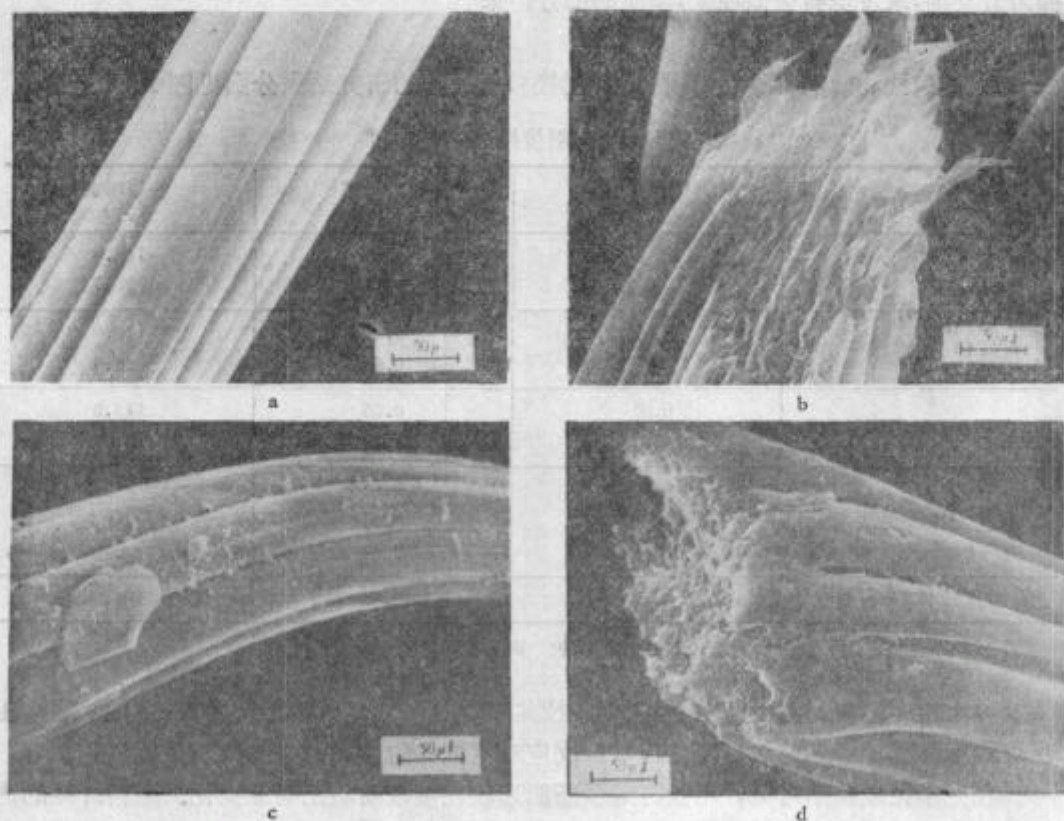
a 未接枝粘胶纤维; b 接枝粘胶纤维 ( $I_g = 83.01\%$ )

图4 扫描电子显微镜图

a,b 分别为未接枝粘胶纤维表面及断口; c,d 分别为接枝粘胶纤维表面及断口 ( $I_g = 83.01\%$ )

折叠状(图 4a), 断口表现有明显的原纤和原纤分离结构(图 4b)。接枝后粘胶纤维的表面出现聚丙烯腈链的聚集体分布状态, 而且在纤维的折叠处有被接枝链“缝合”的迹象(图 4c)。从接枝后纤维的断口可看到接枝的聚丙烯腈链填充在多重原纤之间, 其断口形态与熔纺纤维相似(图 4d)。

### 参 考 文 献

- [1] 高洁, 科学通报, 12, 1092 (1964).
- [2] Nakamura, Y. and Shimada, M., "Cellulose Chem. Technol." Edited by T. C. Aurther, A. C. S. Symposium Series, 48, p. 298 (1977).
- [3] Brickman, W. J., "Cellulose Chem. Technol." Edited by A. F. Turbak, A. C. S. Symposium Series, 10, p. 9 (1974).
- [4] Simionescu, C. I., De'nes, F., Macoveanu, M. M., Cazacu, G., Totolin, M., Popescu, Fl. and Perces, S., *Cellulose Chem. Technol.*, 13, 463 (1979).
- [5] Singh, H., Thampy, R. T., and Chipalkatti, Y. B., *J. Polym. Sci.*, 3, 4289 (1965).
- [6] Uhlig, E., *Faserforschung und Textiltechnik*, 22, 610 (1971).
- [7] EL-Shinnawy, N., Allam, E., and Heibeish, A., *Cellulose Chem. Technol.*, 13, 565 (1979).

## GRAFTING OF ACRYLONITRILE ONTO CELLULOSE BY USING MANGANESE(IV) AS INITIATOR

Qi Qinghui, Zhao Hanqiang, Zeng Hanmin\* and Gao Jie  
(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

A new method of grafting acrylonitrile onto viscose filament with manganese (IV) as initiator has been developed under proper conditions, higher graft increment could be obtained by keeping homopolymerization at its minimum. The results obtained from X-ray diffraction, microscopic and SEM studies showed that copolymerization mainly occurs in low ordered region.

\* Research Institute of Polymer, Zhongshan (Sun Yatsen) University