

以硝酸鉍鉈为引发剂的纖維素与 丙烯腈的接枝共聚*

刘克静 刘鑫業 高 潔 齐慶蕙 崔尙琥

(中国科学院应用化学研究所)

制备纖維素接聚产物的方法很多,我們曾分別利用硝酸鉍鉈、过硫酸鉍和硫酸亚鉄鉍氧化还原体系与蔥醌 2,7-二磺酸鈉盐的光敏效应等引发作用,制得了纖維素与丙烯腈的接聚产物。关于从鉍盐所制得的纖維素与丙烯腈的接聚产物的一些結構特性,見前文^[1]。本报告介紹以硝酸鉍鉈为引发剂的纖維素与丙烯腈的接聚产物的制备。

G. Mino 和 S. Kaizerman^[2] 曾用鉍盐为引发剂使丙烯酰胺以及其他乙烯基单体在聚乙烯醇上接聚,作者并提到本方法亦适用于溶解状态或成乳液的纖維素。但在本工作結束前,文献上尙未見有具体研究結果报导**。

我們在工作中,除对影响本方法的一些主要参数进行了研究之外,尙对所得产物的一些性能作了初步探索。

实 驗 部 分

原料

所用纖維素試料有:(1)棉紗系北京棉紡二厂供应,用前經稀碱煮、漂白;(2)粘胶絲系保定粘胶絲厂产品,用前經 Na_2SO_3 脫硫。

絲光化处理所用条件为:氫氧化鈉溶液浓度 20%,温度 20℃,浸漬時間 60 分,其中紧张絲光化系將試料繞在不銹鋼架上处理。

液氨处理系在干冰和酒精混合浴的温度下进行 4 小时。

所用丙烯腈系吉林化学工业公司产品,經碱洗、溴化处理、分餾等步驟純制后使用。

接聚方法

將試料放在反应瓶内,用水浸,抽真空以除去纖維素纖維中所含的气泡;加入硝酸鉍鉈溶液,浸 15 分鐘后,再加入单体(反应時間从加入单体后开始計算)。試驗均在氮氛下进行,用硝酸調节酸度。反应完毕,用大量水洗。試料干燥后,并用 55% ZnCl_2 和 5% NH_4Cl 的混合液(其抽提效果見前文^[1])或二甲基甲酰胺抽提夹杂在纖維素試料中的均聚物。过滤反应溶液和洗滌水中的均聚物,干燥,称重。这里所得的均聚物重与接枝产品在抽提中的失重之和即消耗于均聚反应的丙烯腈重。測定試料的氮含量从而計算接枝量%。

* 本文曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

参加本工作的还有唐子章、苑学竞、宋玉春、褚有栋等。产品的強伸度和彈性恢复由本室王朝鳳同志等測定。

** 本工作于 1961 年 1 月結束后,曾先后看到以下有关文献: H. Kamogawa, T. Sekiya, Textile Research J. **31**, 585 (1961); G. N. Richards, J. Appl. Polymer Sci. **5**, 539 (1961); 井手文雄,工业化学杂志(日本) **65**, 82 (1962); S. Kaizerman, G. Mino, L. F. Meinhold, Textile Research J. **32**, 136 (1962)。

结果与讨论

接聚试验

(一) 一些影响接聚的主要参数的研究

一些影响接聚的主要参数的研究结果如表 1—5 和图 1。从这些结果可以看出:

表 1 反应时间与接聚的关系

反应时间 分	棉 紗		粘 胶 絲	
	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量
10	—	—	23.1	0.0
15	16.1	0.0	—	—
20	—	—	28.4	0.0
30	23.5	0.2	34.8	—
60	26.6	0.7	36.5	0.6
90	26.8	0.9	39.4	—
120	28.2	1.3	39.5	1.0

聚合条件: 硝酸铈铵浓度, 0.0012M; 丙烯腈浓度, 3%;

硝酸浓度, 0.03M; 温度, 30°C;

溶液: 试料, 50:1。

表 2 温度对接聚的影响

温 度 °C	棉 紗		粘 胶 絲	
	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量
0	0.5	0.0	37.1	0.0
10	10.8	0.1	37.4	0.0
20	29.9	—	37.0	—
30	32.9	1.4	36.6	0.6
40	33.6	—	31.9	—
50	36.3	2.0	23.7	0.5

聚合条件: 硝酸铈铵浓度, 0.0012M; 硝酸浓度, 0.03M;

丙烯腈浓度, 5%(棉紗), 3%(粘胶絲); 时间, 60 分;

溶液: 试料, 50:1。

表 3 单体浓度对接聚的影响

丙烯腈浓度 %	棉 紗		粘 胶 絲	
	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量
1	8.8	0.0	15.8	0.0
2	19.6	0.0	31.5	0.0
3	26.6	0.7	38.2	0.6
5	32.9	1.4	42.3	1.4

聚合条件: 硝酸铈铵浓度, 0.0012M; 温度, 30°C;

硝酸浓度, 0.03M; 时间, 60 分;

溶液: 试料, 50:1。

表 4 硝酸浓度对接聚的影响

硝酸浓度 M	棉 紗		粘 胶 絲	
	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量
0.003	25.6	0.73	36.3	0.2
0.007	—	—	39.1	—
0.01	27.3	—	—	—
0.03	32.9	1.38	42.3	1.4
0.05	31.2	—	—	—
0.07	29.9	—	36.9	—
0.1	—	—	27.6	0.8

聚合条件: 硝酸鉍鈉浓度, 0.0012M; 温度, 30℃;
丙烯腈浓度, 5%; 时间, 60 分;
溶液: 試料, 50:1。

表 5 引发剂浓度对接聚的影响

硝酸鉍鈉浓度 M	接 枝 量, %	
	棉 紗	粘 胶 絲
0.00037	1.1	—
0.00064	29.0	16.3
0.0012	32.9	42.3
0.0025	32.5	48.8
0.0054	29.9	50.3

聚合条件: 硝酸浓度, 0.03M; 温度, 30℃;
丙烯腈浓度, 5%; 时间, 60 分;
溶液: 試料, 50:1。

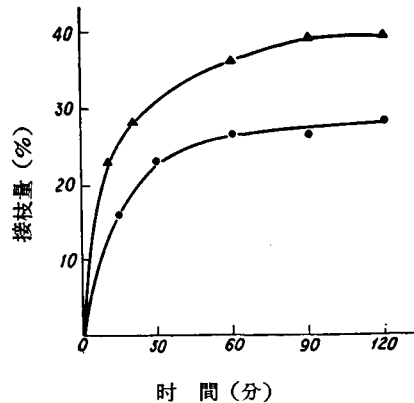


图 1 接聚量与反应时间的关系
(聚合条件同表 1)
▲ 粘胶絲; ● 棉紗。

(1) 以鉍盐为引发剂, 丙烯腈在纖維素上的接聚是比較容易进行的。在所用的接聚方法和条件下, 接聚反应在开始阶段进行甚快, 半小时后即逐渐变慢而趋于一定的限度; 在反应初期均聚反应比接聚为慢。粘胶絲比棉紗更易进行接聚。

(2) 在聚合温度变化試驗中, 棉紗和粘胶絲的表现并不相同。在所試驗的温度范围内, 棉紗的接枝量随着温度的升高而增加, 但当温度升至 20℃ 以上, 变化即逐渐变慢; 而粘胶絲的接枝量当温度从 0℃ 升到 30℃ 并未起显著的变化, 而在 30℃ 以后即随着温度的升高反而下降。所得結果并表明降低温度可以使均聚反应受到充分的抑制。

(3) 单体浓度对控制均聚物的生成亦起較大的作用, 随着溶液中单体浓度的下降, 均聚物的减少速度远較接枝量的降低为大。

(4) 在其他条件固定下, 接枝量在硝酸浓度变化中出現一最高值。当引发剂浓度高于一定数值之后, 浓度的繼續增加对接枝量并不起显著的影响。

(二) 不同前处理对棉紗与丙烯腈接聚的影响

曾根据参数研究的結果选择固定的条件, 进行不同前处理棉紗与丙烯腈接聚的比較。

所得一些主要结果如表 6。从表上结果可以看出所用各种能使纤维素序态结构疏松的前处理均能使棉纱在接聚中的反应能力有不同程度的提高。经松弛丝光化的棉纱的接枝量与粘胶丝在相同条件下所得的结果甚接近。但液氨处理的效果不很显著, 虽则一般均认为液氨是纤维素的溶胀剂。从表上结果, 还可以看出, 随着纤维素序态结构的疏松, 与接聚反应增加的同时, 均聚反应有减少的趋势。这里的结果也说明, 适当选择反应条件可以使均聚反应受到充分抑制。

表 6 不同前处理对棉纱接聚的影响

试 料	I		II	
	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量	接枝量, %	均聚丙烯腈量 接聚丙烯腈量
棉 纱	28.4	1.9	20.1	均聚物量甚少
棉纱, 经松弛丝光化	43.3	0.7	37.9	均聚物量甚少
棉纱, 经紧张丝光化	38.6	1.2	33.2	均聚物量甚少
棉纱, 经液氨处理	30.3	0.5	21.9	均聚物量甚少
粘 胶 丝	44.0	0.6	37.1	均聚物量甚少

聚合条件: 硝酸铈铈浓度, 0.0025M; 时间, 60 分; 硝酸浓度, 0.05M; 溶液: 试料, 50:1。

I: 温度 30℃, 丙烯腈浓度 5%。

II: 温度 20℃, 丙烯腈浓度 3%。

从接聚试验结果可以看出本方法的过程比较简单, 同时可以通过一些条件如反应温度、时间和单体浓度等的控制, 使均聚反应受到抑制。所研究的接聚反应的进展与纤维素的序态结构有很大关系。

接聚试验结果中, 有许多地方都说明, 在一定阶段, 所研究的接聚反应的进行远较均聚反应为快。作者曾观察当硝酸铈铈溶液与纤维素接触时, 溶液中 $[Ce^{4+}]$ 的变化情况有如图 2。单从图上结果虽不能对铈盐对纤维素的氧化作用作出全面的估计, 但从这里可以看出, 纤维素本身能与铈盐很快地作用而使溶液中 $[Ce^{4+}]$ 不断下降, 同时其下降速度随着纤维素序态结构的疏松程度的增加或温度的提高而加快。从以上所述情况可以看出, 在所用的条件下, 铈盐对纤维素的引发, 与其他氧化还原体系不同, 不是依靠转移作用, 而是通过铈盐直接与纤维素作用在纤维素上生成活性中心。过去 F. R. Duke

和 R. F. Bremer^[3] 与 M. Ardon^[4] 曾先后证明在铈盐氧化 2, 3-丁二醇和乙醇的反应中, 首先是铈盐与二醇或醇生成络合物, 然后络合物即分解在醇分子上生成自由基, 同时络合物的分解是反应的速度决定步骤。因此, 似乎可以假定铈盐引发纤维素的过程与文献上

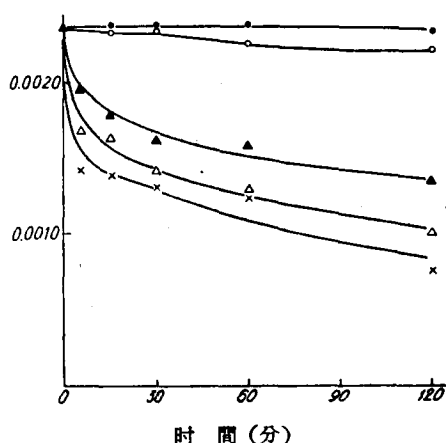


图 2 与纤维素试料接触后硝酸铈铈溶液浓度的变化

硝酸浓度 0.047M; 溶液: 试料, 15:1。

● 硝酸铈铈溶液 (20℃);

○ 同上 (30℃);

▲ 硝酸铈铈溶液 + 棉纱 (20℃);

△ 同上 (30℃);

× 硝酸铈铈溶液 + 粘胶丝 (20℃);

所提的銻盐氧化一些醇类的机构相似。

所得引发剂浓度和硝酸浓度的影响的結果与 H. Kamogawa 和 T. Sekiya^[5] 利用銻盐引发使丙烯酸胺在纖維素上接聚的結果相似。G. Mino 等^[6]研究硝酸銻-氯丙醇氧化还原体系引发丙烯酸胺聚合时,也发现聚合速度与銻盐浓度无关。这說明了銻离子在体系中同时可能起終止作用。但这里的結果也說明序态結構松紧程度不同的纖維素試料,其所需的引发剂各有一定的限度。

对硝酸浓度的影响,还不能作出比較滿意的解释。H. Kamogawa 和 T. Sekiya 曾认为接枝量最高点的出現是由于在此酸浓度前后, K_i 和 K_t 的增加速度的快慢对比起了改变。这种解释好象不很理想。过去,对銻盐溶液曾有过不少的研究^[7,8]。随着所含阴离子組分,酸浓度和銻盐浓度的不同,在溶液中銻离子可以生成各种不同状态的絡合物。可以想象这些絡合物的生成或各种絡合物含量的改变均会对銻盐的引发或終止起着不同程度的影响。M. Ardon 研究过氯酸銻氧化乙醇时,曾証明酸浓度对乙醇氧化的影响是由于酸浓度的改变可以使溶液中能与乙醇生成絡合物的 Ce^{4+} 浓度起变化,而銻盐与乙醇所生成的絡合物的分解速度常数并不受酸度的影响。S. Venkatakrishnan 和 M. Santappa^[9] 研究銻离子引发丙烯酸甲酯的聚合所得的結果也說明銻盐溶液中的不同状态銻离子中只是 Ce^{4+} 与单体起引发作用。因此,考虑硝酸浓度的影响时,必須估計到它对銻离子的状态所起的改变。酸浓度在所研究的接聚反应中的作用尚有待进一步的研究。

不同状态纖維素材料的結果說明,所研究的接聚反应的进展受着单体和引发剂向纖維素内部渗透的影响。因此,反应开始进行甚快;但随着接聚或均聚的聚丙烯腈在試料表面的生成,单体和引发剂的渗透即受到了阻碍,不同纖維素材料因其大分子間排列松紧程度的不同,其所产生的接聚反应亦分别达到不同的限度。

上述結果中,棉紗和粘胶絲对温度变化的不同表現,其序态結構的差异很可能是比較重要的影响因素之一。棉紗的接枝量的提高可以认为是由于它的活化程度随着其所在的稀酸溶液的温度上升而提高;当温度升至一定程度之后,其变化之所以逐漸变慢,可能是由于溶液中 $[Ce^{4+}]$ 下降对反应所起的影响逐漸增加。序态結構比較疏松的粘胶絲在温度較高时接枝量的下降,则可能是由于它容易与溶液中的 Ce^{4+} 作用,使溶液中 $[Ce^{4+}]$ 很快下降而影响反应。这种解释也同样能說明,为何在粘胶絲的試驗中,当温度升至一定程度后均聚物的生成并不随温度的升高而繼續增加。

此外,根据以上的推論,曾嘗試成功,通过連續处理(使試料連續通过硝酸銻溶液和丙烯酸腈的水溶液,然后进入保持一定温度的反应管)制得接聚产品。在过程中由于减少了銻盐与丙烯酸腈的接触,均聚物的生成量可以大为減少。这一結果亦初步証实了以上所作的一些估計。

产品的初步鉴定

所得产品在測定接枝量前均經二甲基甲酰胺或 55% $ZnCl_2$ 和 5% NH_4Cl 的混合液抽提以除去均聚物。抽提过的接聚試料在显微镜下观察不溶于銅乙二胺溶液(0.1%),而在相同的条件下,未接聚的試料和氰乙基化产品(氮含量 5%)均很快溶解。在接聚試驗中,往往观察到反应溶液一直保持清晰,虽則接聚反应已接近完成;这亦說明单体本身聚合較慢。这些現象均說明所制得的确系接聚产品。

一些产品的强度和伸度测定结果说明, 经接聚后, 产品的纤度均增加, 强力除粘胶丝有明显的增加之外, 其他试料变化不大, 但一般而言强度均有不同程度的下降。接聚对伸度并未发现有何明显影响。

接聚后, 产品的弹性恢复有提高的趋势。兹举一棉纱和一粘胶丝的结果为例, 如图 3。其中棉纱的结果系从强伸度变化测出, 而粘胶丝则系通过蠕变测定。

产品曾通过埋土试验, 证明其耐菌性显著提高。所得试验结果如表 7。未经接聚的试料埋土一周, 其强度已不能测定, 而接聚的棉纱和粘胶丝埋土 2 个月均维持原来的强度 (未进行更长时间的试验)。从接聚的棉纱的结果可以看出只需要在棉纱上接上少量的丙烯腈就可以使产品的耐菌性能大为提高。

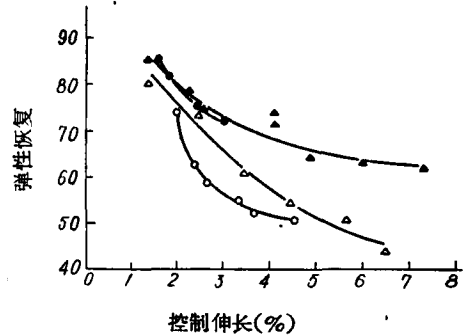


图 3 接枝产品的弹性恢复

○未接枝棉纱;
●棉纱 (接枝量 26.1%);
△未接枝粘胶丝;
▲粘胶丝 (接枝量 44.0%)。

表 7 一些接聚产品的耐菌性能

试料	接枝量 %	埋土时间, 月	强力 克	纤度 公支	断裂伸长 %	强度 克/公支	备 注
接枝棉纱*	12.1	0	255.7	219.0	6.4	1.2	未接聚棉纱和粘胶丝埋土一周, 强度已不能测定
接枝棉纱*	12.1	1	261.9	221.0	6.8	1.2	
接枝棉纱*	12.1	2	266.0	227.0	6.6	1.2	
接枝粘胶丝**	44.0	0	18.9	11.3	29.3	1.7	
接枝粘胶丝**	44.0	1	18.0	10.4	—	1.7	
接枝粘胶丝**	44.0	2	18.0	10.3	29.0	1.7	

聚合条件: 硝酸鉍鉈浓度, 0.0025M; 时间, 60分; 硝酸浓度, 0.05M。

* 丙烯腈浓度, 2%; 温度, 20℃;

** 丙烯腈浓度, 5%; 温度, 30℃。

此外, 尚应用本方法处理棉布, 然后测定其耐平磨性能, 发现接枝量为 25% 的产品, 其耐平磨性能为未接枝产品的 3 倍以上。同时亦发现所得产品发脆 尚有待进一步的改进。

摘 要

以棉纱和粘胶丝为试料, 研究了利用硝酸鉍鉈为引发剂的纤维素与丙烯腈的接枝共聚。研究各种影响反应的主要参数的结果说明所研究的接聚反应比较容易进行, 同时可以选择适当条件使过程中的均聚反应受到抑制。可以认为, 接聚反应的发生主要是通过鉍离子与纤维素作用在纤维素上生成活性中心。所研究的接聚反应受着反应溶液向纤维素渗透的影响。反应开始进行甚快, 但随着接聚或均聚的聚丙烯腈在纤维素表面上生成, 使渗透受到阻碍, 不同纤维素材料因其精细结构的不同, 其接聚反应亦分别达到不同限度。此外, 尚曾对所得产品的性能作了初步鉴定。

参 考 文 献

- [1] 周杏茂、余仲元、刘克静, “中国科学院高分子学术会識会刊(1961)”, 科学出版社, 1963, 390 頁。
- [2] G. Mino, S. Kaizerman, J. Polymer Sci. **31**, 242 (1958).
- [3] F. R. Duke, R. F. Bremer, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5179 (1951).
- [4] M. Ardon, J. Chem. Soc. **65**, 1811 (1957).
- [5] H. Kamogawa, T. Sekiya, Textile Research J. **31**, 585 (1961).
- [6] G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci. **38**, 393 (1959).
- [7] T. J. Hardwick, E. Robertson, Can. J. Chem. **29**, 818 (1951).
- [8] B. D. Blaustein, J. W. Gryder, J. Am. Chem. Soc. **79**, 540 (1957).
- [9] S. Venkatakrishnan, Santappa, Makromol. Chem. **27**, 51 (1958).

THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE ONTO CELLULOSE WITH CERIC AMMONIUM NITRATE AS INITIATOR

LIU KE-CHING, LIU HSIN-YEH, KAO CHIEH,

CHI CH'ING-HUI AND TSUI SHUNG-HU

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The graft copolymerization of acrylonitrile onto cotton yarn and viscose rayon with ceric ammonium nitrate as initiator has been studied. It was shown that the grafting occurred readily and the homopolymerization could be inhibited under proper experimental conditions. The grafting is believed to take place principally through the active centers which are formed on the cellulose substract by the action of ceric ion. It was also shown that the grafting was controlled by the diffusion of the solution to cellulose. The grafting proceeded very rapidly at the begining and then leveled off to a limiting value, depending on the fine structure of the cellulosic material, as a result of the retardation of diffusion by the formation of polyacrylonitrile on the surface of the cellulose. A preliminary estimation was made on the properties of the grafted products.