

亚麻等麻类纤维与乙烯基类单体 接枝共聚反应的研究进展

巫拱生

(青岛大学化学系, 青岛, 266071)

摘要 近年来, 乙烯基类单体与亚麻、大麻、苧麻等麻类纤维的接枝共聚反应已得到关注。本文着重总结接枝的引发方法, 包括: 1. 辐射引发接枝; 2. 光引发接枝; 3. Ce(IV) 离子引发接枝; 4. 锰盐引发接枝; 5. V(V) 离子引发接枝; 6. Fenton's 试剂 ($\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$) 引发接枝; 7. 过硫酸盐氧化还原引发体系接枝。上述各类引发体系及接枝纤维的结构与性能表征均在本文中作了述评。

关键词 接枝共聚、乙烯基类单体、亚麻纤维

麻类纤维在纺织业中占有重要的位置, 为了适应世界市场的多种要求, 80年代以来, 印度、巴基斯坦、埃及等国对麻类纤维的改性与开发应用研究工作相当重视。麻纺织品有其特殊的风格, 颇受欢迎, 但也存在一些缺陷, 改性后可改善其纺纱品质、提高产品档次。众所周知, 高分子接枝共聚反应技术对诸如蚕丝、羊毛、棉花及木纤维等类天然高分子的改性已得到广泛的重视, 许多研究成果已经应用于生产, 这些领域的研究进展已有不少报道及评论^[1~8]。我国南北方盛产各类麻纤维, 麻纤维的应用、改性及开发性研究工作, 10多年来, 国内纺织界与高分子界已不断引起重视, 株洲苧麻纺织研究所等单位早就主编与出版专业刊物, 交流这类纤维的科研与技术革新经验。最近, 周岩等人^[9]作了亚麻等纤维的理化性能探讨, 檀亦工^[10]报道了罗布麻纤维的微生物与化学相结合的脱胶和多种纺纱工艺。本文主要评述亚麻、大麻、苧麻等类纤维与乙烯基单体接枝共聚改性的研究进展。

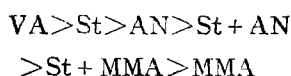
一、辐射引发接枝

乙烯基类单体与纺织纤维(羊毛、蚕丝、全纤维素纤维及尼龙等)的辐射引发接枝已有许多报道^[11~15], 但在麻类纤维接枝共聚方面的研究工作报道甚少。Majumdar^[16]和Rapson^[17]曾在60年代报道用同时



巫拱生 副教授, 广东梅县人, 1933年生, 1958年毕业于吉林大学化学系, 即留校从事教学与科研工作。1981~1984年以访问学者赴美, 在G. B. Butler教授领导下的佛罗里达大学(University of Florida)高分子研究中心从事聚酯与丙烯酸酰胺接枝共聚反应和环化共聚反应规律的研究工作。1988年调青岛大学化学系工作。80年代初至今, 一直从事天然高分子(羊毛纤维、蚕丝纤维、纤维素、淀粉、明胶、壳聚糖等)与乙烯基类单体接枝共聚反应规律的研究工作。在国内外杂志上发表有关论文40多篇。

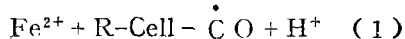
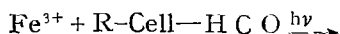
辐射或预辐照的技术,研究了 ^{60}Co γ 射线引发苯乙烯(St)与漂白的大麻纤维接枝共聚反应规律,他们发现加入甲醇、乙醇、甲酸、乙酸、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等膨胀剂时,能加速接枝反应,膨胀剂的加入量有一最佳值,同时,接枝率随纤维的含水量增加而上升,含水量为80~100%时,接枝率最高。Yasuda^[18]、Ghanem^[19]、A-garwal^[20]等人报道用醋酸乙烯酯(VA)、苯乙烯、丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)单独或两种单体混合与大麻纤维接枝共聚的反应规律,他们发现,要使接枝率达到同一水平时,不同的单体所需的辐射剂量都不同,从而总结出单体与大麻纤维接枝的反应活性顺序为:



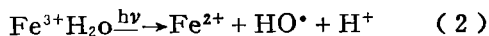
最近, Ghosh等人^[21]报道了丙烯酰胺与漂白大麻纤维接枝共聚的反应规律,加入少量的 Fe^{2+} 或 Co^{2+} 离子对接枝反应有明显的影 响, Ghosh等人还提出了这种体系的辐射接枝反应机理。

二、光引发接枝

棉花或纤维素与乙烯基类单体光引发接枝的研究工作已有不少报道^[22~24],但是关于麻类纤维光引发接枝的研究报道甚少。最近, Ghosh等人^[25]报道了以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为引发剂,在可见光的作用下MMA与漂白大麻纤维的接枝共聚反应规律,研究了漂白条件,引发剂、单体浓度、麻纤维用量、反应时间等因素对接枝率的影响,最佳条件下接枝率可达80%左右。Ghosh等人认为,在可见光作用下, Fe^{3+} 存在时,在麻纤维上按下式生成大分子自由基:



当合适的单体存在时,在大分子自由基上引发接枝共聚反应。由于反应是在有限的水相中进行的, Fe^{3+} 与 H_2O 在光作用下生成 $\text{HO}^\bullet$ 自由基



$\text{HO}^\bullet$ 能引发单体的均聚反应,从而降低了接枝效率。

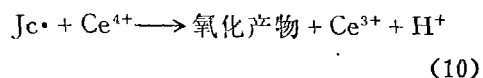
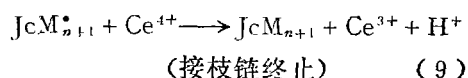
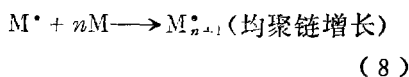
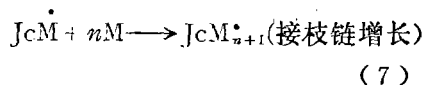
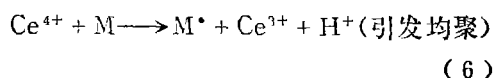
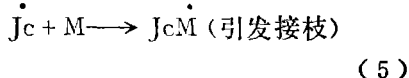
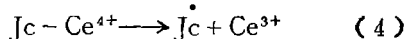
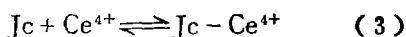
三、化学引发接枝

在天然高分子与乙烯基单体的接枝共聚反应研究领域,已广泛采用某些高价金属离子、金属或非金属化合物与还原剂组成的氧化还原引发体系引发接枝共聚反应。近年来,麻类纤维的接枝共聚反应,许多研究者均采用化学引发接枝技术。

1. 铈离子(Ce^{4+})引发接枝

Trivedi等人^[26]曾报道 Ce^{4+} 引发AN与大麻纤维的接枝共聚反应,研究了引发剂、单体浓度、木质素含量、反应温度与时间等因素对接枝率的影响。他们发现,对于棉花接枝最为合适的 Ce^{4+} 浓度(0.005~0.006 mol·L⁻¹),用于大麻接枝时,接枝率却非常低。而 $[\text{Ce}^{4+}]$ 为0.03~0.05 mol·L⁻¹,在30℃反应6小时,脱脂大麻的接枝率可达18~30%,当木质素含量从14%降至1.8%时,接枝率可增加至45%。经漂白处理后,去除了麻纤维表面附着的杂质及木质素,使引发剂及单体能有效地与纤维分子骨架发生反应,从而提高接枝率。Huque等人^[27]以硫酸铈铵为引发剂,研究了MMA与脱脂及漂白大麻的接枝共聚反应规律,考察了引发剂、单体浓度、麻纤维所含木质素的百分含量,反应温度及时间对接枝共聚的影响, $[\text{Ce}^{4+}]$ 从0.03~0.05 mol·L⁻¹增加时,接枝率有明显增加的趋势,但当 $[\text{Ce}^{4+}]$ 从0.05 mol·L⁻¹继续增加至0.07 mol·L⁻¹时,接枝率仅上升1%。反应温度与时间对接枝率影响成正比关系。漂白大麻纤维在30℃,反应4小时,可得最佳接枝率,但脱脂大麻则要

在40℃反应5小时才能得到最佳接枝率。但不论脱脂或漂白大麻纤维,其接枝效率却随温度上升而有所降低,作者所得的最高接枝率和接枝效率分别为132%和71%。脱脂麻纤维(木质素含量为15.7%)和漂白麻纤维(木质素含量为10%)接枝反应活化能分别为32.30和21.42 kJ/mol。他们提出了如下的接枝反应机理:



Jc、Jc-Ce⁴⁺、M分别表示大麻、大麻与Ce⁴⁺络合物及单体。

我们^[28]以硝酸铈铵为引发剂,研究了MMA与苧麻纤维的接枝共聚反应,当[Ce⁴⁺]为4.5×10⁻³mol·L⁻¹, [M]为4×10⁻¹mol·L⁻¹, [H⁺]为6.8×10⁻²mol·L⁻¹, 30℃~40℃,反应3小时,接枝率可达到60%。我们还报道了MMA、丙烯酸乙酯(EA)^[29~30]分别与亚麻纤维、苧麻纤维的接枝共聚反应规律,得到接枝共聚反应总的反应速度方程为:

$$R_p = k_p \frac{k_i k_a}{k_t} [\text{M}] \quad (11)$$

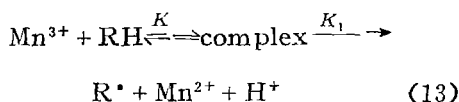
当[Ce⁴⁺]较大时

$$R_p = k_p \cdot \frac{k_i k_a}{k_t} \cdot \frac{[\text{M}]^2}{k_i [\text{M}] + k_a [\text{Ce}^{4+}]} \quad (12)$$

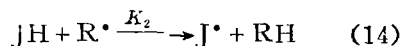
最近,我们还总结了Ce⁴⁺离子引发罗布麻纤维与丙烯酸酯类单体的接枝共聚反应规律^[31],当[M]在0.2×10⁻¹~1.2×10⁻¹mol·L⁻¹范围内、[Ce⁴⁺]在6.5×10⁻³~14×10⁻³mol·L⁻¹范围内、[H⁺]在(7~10)×10⁻²mol·L⁻¹范围内变化时,均可得到较高的接枝率。

2. 锰离子引发接枝

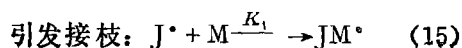
Pati^[32]曾报道以KMnO₄为引发剂MMA与棉纤维的接枝共聚反应,Ranby等人^[33]报道以Mn³⁺离子与H₂P₂O₇²⁻组成的络合物在酸性水相介质中AN与木纤维的接枝共聚反应规律。最近,Tripathy等人^[34]报道了KMnO₄-丙二酸引发体系引发MMA与化学改性大麻纤维的接枝共聚反应动力学研究工作。考察了各种因素对接枝率的影响,在50~70℃内反应,6小时之前,接枝率与时间同步增长,6小时后,接枝率却呈下降趋势,2小时接枝率最高。外加中性盐,对接枝率的影响顺序为:MnSO₄>NaCl>空白>K₂SO₄>CuSO₄;外加溶剂对接枝率的影响顺序为:DMF>空白>乙醇>丙酮>二氧六环。在这一引发体系中,作者认为,MnO₄⁻溶解于反应介质中,经Mn⁴⁺而变为Mn³⁺,由于Mn³⁺离子的高反应活性而引发接枝共聚,作者提出了如下反应机理:

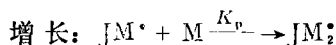


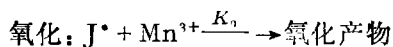
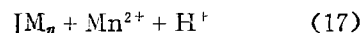
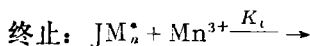
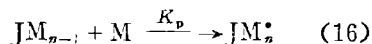
式中,RH代表丙二酸。



式中,JH代表参予反应的麻纤维分子,J[•]代表麻纤维大分子自由基。





$$\vdots$$


用稳定态假定, 导出接枝速度方程为:

$$R_G = \frac{K_p K_i K_1 K [\text{RH}] [\text{M}]^2}{K_t (K_1 [\text{M}] + K_o [\text{Mn}^{3+}])} \quad (19)$$

整理 (19) 式得到:

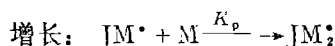
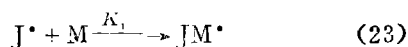
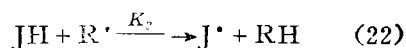
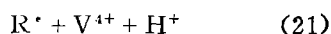
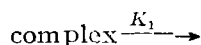
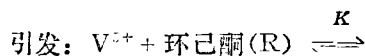
$$\frac{[\text{M}]^2}{R_G} = \frac{K_t [\text{M}]}{K_p K_1 K [\text{RH}]} + \frac{K_t K_o [\text{Mn}^{3+}]}{K_p K_1 K_1 K [\text{RH}]} \quad (20)$$

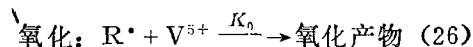
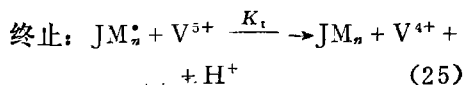
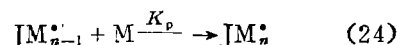
$[\text{M}]^2/R_G$ 对 $[\text{M}]$ 应为直线关系, 作者的实验结果与机理相符合。

3. 钒离子引发接枝

钒离子引发乙烯基类单体与纤维素的接枝共聚反应, 已有一些报道^[35~36], 不久前, Mohanty 等人^[37]报道了 V^{5+} -环己酮氧化还原引发体系引发 MMA 与大麻纤维的接枝共聚反应规律, 考察了各种因素对接枝率的影响, 在实验条件下, 麻纤维用量从 0.025 增至 0.125 g 时, 接枝率也随之而上升, 在 50℃、60℃、70℃ 情况下, 环己酮浓度从 0.048 至 0.193 mol·L⁻¹ 范围变化时, 接枝率也随之上升而至最大值, 之后则下降。接枝率亦随 $[\text{M}]$ 、 $[\text{V}^{5+}]$ 增加而上升, 当 $[\text{M}] > 0.561 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{V}^{5+}] > 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 接枝率则呈下降趋势。反应介质的 pH 值亦起着重要作用, 外加有机溶剂、无机盐对接枝率也有影响。作者对这类引发体系的反应

机理进行了讨论, 认为 V^{5+} 与环己酮首先生成络合物, 进而络合物离解生成自由基, 后者从麻纤维分子上抽提出氢而生成麻纤维大分子自由基, 在单体存在下引发接枝共聚反应如下列各式所示:



$$\vdots$$


用稳定态假定, 得到接枝反应速度方程:

$$\frac{1}{R_G} = \frac{K_t}{K_p K_1 K [\text{M}] [\text{R}]} \left\{ 1 + \frac{K_o [\text{V}^{5+}]}{K_2 [\text{JH}]} \right\} \quad (27)$$

Mohanty 等人^[38]用上述引发体系, 研究了 MMA 与经化学改性后的麻纤维的接枝反应规律, Singh 等人^[39]还比较了采用上述引发体系时, MMA 与不同类型的化学改性麻纤维接枝共聚反应时, 所得接枝率均不同, 按改性麻纤维类型, 其活性顺序为:

乙酰化改性大麻纤维 > 化学改性大麻纤维 > 脱木质素大麻纤维 > 乙酰化脱脂大麻纤维 > 脱脂大麻纤维

4. Fe^{2+} - H_2O_2 氧化还原引发接枝

Fenton's 试剂 (Fe^{2+} - H_2O_2) 常用于天然高分子的接枝共聚反应, Misra 等人^[40]曾

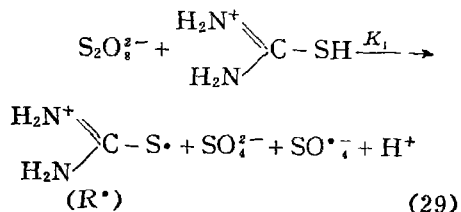
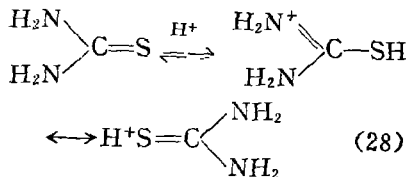
报道 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 引发体系引发丙烯酸乙酯(EA)与纤维素粉末接枝共聚的研究工作。Abou-Zeid等人^[41]详细报道了St、MMA、AN与大麻纤维接枝共聚的反应规律,在80℃,改变引发剂浓度、单体浓度、反应时间,研究这些因素对接枝率的影响。他们发现,麻纤维中所含水溶性物质、果胶、木质素在反应起始阶段能加速接枝共聚反应而在后期却又阻碍终止反应,这3类单体的反应活性顺序为:



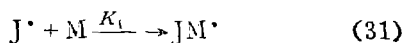
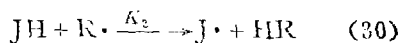
5. 过硫酸盐引发接枝

过硫酸盐单独或与还原剂组成氧化还原引发体系,能有效地引发乙烯基类单体与天然高分子的接枝共聚反应。Gaylord等人^[42]曾报道以过硫酸盐引发乙烯基类单体与纤维素接枝共聚反应的工作。不久前, Misra 等人^[43]以过硫酸钾(KPS)与硫脲(TU)组成氧化还原引发体系,研究了MMA与化学改性大麻纤维接枝共聚的反应规律,考察了引发剂、单体浓度、反应温度、时间、介质性质、有机溶剂、无机盐性质等因素对接枝率的影响, $[\text{M}]$ 为 $0.5645 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{KPS}]$ 为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{TU}]$ 为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{H}^+]$ 在 $0.05 \sim 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 60℃, 反应2小时,可得到最高的接枝率。他们探讨了这类氧化还原引发体系接枝共聚的反应机理:

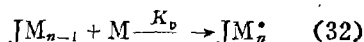
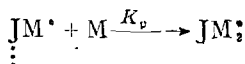
自由基的生成:



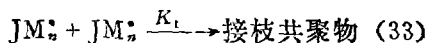
引发反应:



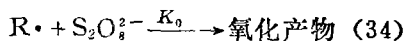
增长反应:



终止反应:



氧化作用:



应用稳定态假定,由以上各式得到:

$$\frac{1}{R_d^2} = \frac{K_t}{K_p^2 K_1 [\text{M}]^2 [\text{R}]} \times \left\{ \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} + \frac{K_0}{K_2 [\text{JH}]} \right\} \quad (35)$$

实验结果与上式一致。

最近,我们^[44]报道了KPS-TU体系引发丙烯酸乙酯与亚麻纤维接枝共聚反应及产物性能的研究工作,用红外光谱及电镜证实了产物为接枝共聚物。当 $[\text{KPS}]$ 为 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{TU}]$ 为 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{EA}]$ 为 $0.2159 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{H}^+]$ 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、60℃,反应2小时,接枝率可达35%。最近,李济根等人^[45]还报道了以KPS- NaHSO_3 为氧化还原引发体系为引发剂EA接枝罗布麻纤维的研究工作,反应在酸性水相介质中进行,当 $[\text{M}]$ 在 $1.2 \times 10^{-1} \sim 1.8 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{KPS}]$ 在 $1.2 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{NaHSO}_3]$ 在 $8.0 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围,30℃,反应2~3小时,可以得到较高的接枝率。

四、接枝纤维的结构与性能表征

迄今为止,在麻类纤维的接枝共聚反应研究领域,各种因素对接枝共聚情况的影响,均以接枝率(即接枝共聚反应后将均聚

物用适当的溶剂萃取后所增加的重量与起始反应时所用纯纤维的重量之百分比)作为接枝进行难易的衡量标准, Ghosh等人^[46]在研究乙烯基类单体与纤维素接枝共聚反应时, 将未接枝的纤维素分子用4%NaOHaq处理而后经CS₂作用生成黄原酸盐, 进而计算出参予反应的纤维素的真正接枝率, 但他们的方法很少有学者采用。在结构分析上, 常采用红外吸收光谱法确认接枝共聚链的存在, 在我们的工作中^[28-31, 44], 还用SEM观察接枝纤维的表面形貌。Mohanty等人^[39]用TGA和DTG方法研究了MMA接枝大麻纤维的热性能。Tripathy等人^[34]的研究结果表明, 纯大麻纤维的分解温度(T_D)约310℃, 与MMA接枝后, T_D 提高至375℃, Mohanty等人也得到相近的 T_D 。他们还指出, 大麻纤维与MMA接枝后, 接枝纤维保持染料颜色的能力也比纯纤维高。不同种类的单体与麻纤维接枝后, 对力学性能的影响也不同, Mukhopadhyay等人^[47]以化学引发方法分别得到MMA、EA、AN与大麻纤维的接枝共聚物。他们指出, MMA接枝纤维后, 断裂强度增加, 而断裂伸长率变化不大; EA接枝纤维其断裂伸长率提高50%, 但断裂强度不增加; 而AN接枝纤维其断裂伸长率提高70%。周岩等人^[9]的研究结果表明, EA与亚麻纤维接枝后, 断裂伸长率提高30%左右, 但杨氏模量有所下降。李济根等人^[45]的研究结果表明, EA与罗布麻纤维接枝后, 接枝罗布麻的断裂伸长率亦得到提高。上述研究者所得结果证明, 由于MMA的均聚物为硬性高分子链, 而EA均聚物为柔性高分子链, 因此, 后者对提高麻纤维的断裂伸长率有利, 与PEA等类柔性高分子链接枝后, 刚性变小, 对提高麻纤维的可纺性与成纱性能是有利的。可见, 选择不同性能的单体与各类麻纤维接枝共聚, 控制适宜的接枝率, 对麻纤维的力学性能、纺织性能, 染色及耐光性能、吸湿性及耐酸、碱

性、防霉性能等, 都会得到不同程度的改善, 这对各类麻纤维纺织品性能的提高, 开发各类麻纤维的用途都是很有作用的。

五、结束语

乙烯基类单体与各类麻纤维的接枝共聚反应, 是改性的有效方法, 化学引发接枝技术较简便, 受到普遍的重视, 近10年来, 国外学者已先后开展了这一领域的研究工作。我国各类麻纤维资源相当丰富, 纺织界及高分子界在麻类的脱胶条件、纺纱工艺、纤维的基本性能研究方面, 已在不同程度地开展了研究工作, 但在化学改性, 尤其是接枝共聚改性方面的研究工作, 尚待深入开展。

参 考 文 献

- [1] Nayak, P., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.*, 1976, C14(2), 193.
- [2] Mishra, M. K., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.*, 1980, C19(2), 193.
- [3] Lenk, S., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1982-83, C22(2), 303.
- [4] Mishra, M., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1982-83, C22(3), 471.
- [5] Samal, R. K., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1986, C26(1), 82.
- [6] 巫拱生, 纺织学报, 1984, (5), 59.
- [7] 巫拱生, 纺织学报, 1986, (11), 57.
- [8] Mohanty, A. K., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1987-88, C27(3&4), 343.
- [9] 周岩、姜繁昌、叶诚铮、巫拱生、吴兴久, 纺织学报, 1988, (1), 18.
- [10] 檀亦工, 纺织学报, 1988, (1), 37.
- [11] Usmanov, Kh. U., Vulehibayev, A. A., Valiev, A., Saidaliev, T. and Murutov, A., *Vysokomol. Soedin., Ser. A.*, 1978, 20(6), 1214.
- [12] El-Azmily, M. A., Zahran, A. H. and Barakat, M. F., *Eur. Polym. J.*, 1975, 11, 19.
- [13] Bhattacharya, S. N. and Aboobaker, V. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 939.
- [14] Bhattacharya, S. N., Tawari, K. K. and, Aboobaker, V. S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 3291.
- [15] 巫拱生, 合成纤维, 1985, (4), 33.
- [16] Majumdar, S. K. and Rapson, W. H.,

- Text. Res. J.*, 1964, 34(12), 1007.
- [17] Majumdar, S. K. and Rapson, W. H., *Text. Res. J.*, 1964, 34(12), 1015.
- [18] Yasuda, H., Nakano, T. and Saha, T., *J. Polym. Sci. Part. C.*, 2, 1963, 387.
- [19] Ghanem, N. H., Abdullah, N. A. and Huckrby, T. N., *Eur. Polym. J.*, 1979, 1007.
- [20] Agarwal, S. R. and Sreenivasan, A., *Indian. J. Technol.*, 1974, (12), 450.
- [21] Ghosh, P., Bandyopadhyay, A. R. and Das, S., *J. Macromol. Sci. - Chem. A.*, 1983, 19(8 & 9), 1165.
- [22] Guthrie, J. T., Ryder, M. and Abdel-Hay, F. I., *Polym. Bull.*, 1979, (1), 501.
- [23] Lenka, S., Nayak, P. L. and Mishra, M. K., *Angew. Makromol. Chem.*, 1981, 99, 45.
- [24] Lenka, S., Nayak, P. L. and Tripathy, A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 3665.
- [25] Ghosh, P. and Panl, S. K. *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A, 1983, 20(2), 169.
- [26] Trivedi, I. M. and Mehta, P. C., *Cellul. Chem. Technol.*, 1973, 7, 401.
- [27] Huque, M. M., Habibuddowla, M., Mahmood, A. J. and Jabbarman, A., *J. Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 1447.
- [28] 巫拱生, 雷新建, 纺织学报, 1986, (7), 20.
- [29] 巫拱生, 吴兴久, 周岩, 姜繁昌, 叶诚铮, 纺织学报, 1988, (1), 17.
- [30] 巫拱生, 胡玉洁, 李济根, 高分子学术论文报告会(预印集), 第3册, 中国, 成都, 1989, 11, 1079.
- [31] 巫拱生, 雷新建, 吴兴久, 吉林大学自然科学学报, 1988, (1), 107.
- [32] Pati, N. C., Pradhan, A. K. and Nayak, P. L., *J. Macromol. Sci. - Chem. A*, 1982, 17(3), 501.
- [33] Ranby, B. and Sundström, H., *Eur. Polym. J.*, 1983, 19(10/11), 1067.
- [34] Tripathy, S. S., Jena, S., Misra, S. B., Padhi, N. P. and Singh, B. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 1399.
- [35] Nayak, P. L., Lenka, S. and Mishra, M. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 1325.
- [36] Nanak, P. L. KAR, S. and Sahu, G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 1581.
- [37] Mohanty, A. K., Singh, B. C. and Misra, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31, 1763.
- [38] Mohanty, A. K. and Banerji, P. K., *Angew. Makromol. Chem.*, 1987, 147, 185.
- [39] Mohanty, A. K. and Singh, B. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 34, 1325.
- [40] Misra, B. N., Dogra, R. and Mehta, I. K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 749.
- [41] Abou-Zeid, N. Y., Higazy, A. and Hebeish, A., *Angew. Makromol. Chem.*, 1984, 121, 69.
- [42] Gaylord, N. G. and Anand, L. C., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1972, 10, 285.
- [43] Misra, M., Mohanty, A. K. and Singh, B. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 23, 2809.
- [44] 巫拱生, 胡玉洁, 纺织学报, 1989, (10), 4.
- [45] 李济根, 胡玉洁, 孙妍红, 巫拱生, 高分子学术论文报告会(预印集), 第3册, 中国, 成都, 1989, 11, 1077.
- [46] Ghosh, P. and Ghosh, T. K., *J. Macromol. Sci. - Chem. A*, 1982, 18(4), 607.
- [47] Mukhopadhyay, A. K. and Nagaty, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 4525.

Recent Advances in Graft Copolymerization of Vinyl Monomers onto Flax and Allied Fibres

Wu Gongsheng

(Department of Chemistry, Qingdao University, Qingdao, 266071)

Summary Graft copolymerization of vinyl monomers onto flax and allied fibers (include jute, ramie and apocynum fibres) has received considerable attention in recent years. Various initiation systems have been used in the research field. The most important ones are: 1. Radiation initiation. 2. Photoinitiation. 3. Ce(IV) ion initiation. 4. Permanganate initiation. 5. V(V) ion initiation. 6. Fenton's reagent (Fe^{2+} - H_2O_2) initiation. 7. Peroxydisulfate redox system initiation. All graft initiation methods as well as the characterization of structure and properties of grafted fibres have been reviewed in the paper.

Key words Graft copolymerization, Vinyl monomer, Flax fibre, Jute fibre, Ramie fibre, Apocynum fibre