

纤维素醋酸酯接枝己内酯的合成与表征

杨莉燕 柴淑玲 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:以冰醋酸为溶剂,浓硫酸为催化剂,将三醋酸纤维素水解为不同取代度的醋酸纤维素(CA),再用此醋酸纤维素同 ϵ -己内酯(ϵ -CL)接枝共聚合成醋酸纤维素/聚己内酯接枝共聚物(CA-g-PCL)。研究了醋酸纤维素取代度和原料配比对单体转化率(C)、接枝率(G)、接枝效率(E_G)的影响,结果表明在醋酸纤维素取代度为 0.7 时接枝共聚反应 C 、 G 、 E_G 可分别达到 46%、238.6%、88.5%; $m(\epsilon\text{-CL}):m(\text{CA})=5:1$ 时可分别达 48.3%、140.553%、58.2%,并对相应的接枝共聚物进行了 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的表征分析。

关键词:取代度;醋酸纤维素;己内酯;接枝共聚;表征

中图分类号:TQ323.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0150-04

Study on graft polymerization of ϵ -caprolactone onto cellulose acetate

YANG Li-yan, CHAI Shu-ling, TAN Hui-min

(School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing University of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Several cellulose acetates with varying degrees of substitution were firstly prepared by hydrolyzing cellulose triacetate in solvent of glacial acetic acid with concentrated sulfuric acid as a catalyst, then copolymers were obtained from ring-opening graft copolymerization of ϵ -Caprolactone with different degrees of substitution of cellulose acetates. The influences of substitute degree of cellulose acetate and feed ratio on monomer conversion (C , %), grafting (G , %) grafting efficiency (E_G , %) have been studied. The C , G , E_G could approach 46%, 238.6%, 88.5%, respectively, while the substitution degree of cellulose acetate is 0.7, it could reach 48.3%, 140.553%, 58.2%, respectively, while the weight ratio of ϵ -caprolactone and cellulose acetate is 5:1. The graft copolymers of cellulose acetate with ϵ -Caprolactone (CA-g-PCL) were characterized by using FT-IR and $^1\text{H-NMR}$.

Key words: degree of substitution; cellulose acetate; ϵ -caprolactone; graft copolymerization; characterization

以纤维素为基本原料可开发出新型的生物降解高分子材料^[1],比如醋酸纤维素就是将棉花纤维或木材纤维乙酰化而成的。研究发现对醋酸纤维素来说,取代度(DS)是影响其生物降解性的重要因素,随取代度的降低,生物降解性将增强^[2]。接枝聚合作为纤维素改性的一种手段,已有许多研究成果^[3]。聚己内酯(PCL)由于其独特的性能如生物降解性、生物相容性及渗透性,可用作生物材料和低分子量药物的缓释剂^[4],具有较强的应用价值,已引起广泛关注。利用纤维素衍生物醋酸纤维素和可生物降解的聚己内酯,有可能制备出可完全降解的塑料。笔者首先将三醋酸纤维素水解得不同取代度醋酸纤维素,然后以此为接枝骨架,使其和己内酯发生接枝共聚,合成一种可生物降解的新型接枝共聚物,对影响

接枝共聚反应的一些因素进行了研究,并对相应的接枝共聚物进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 ^1H 核磁共振($^1\text{H-NMR}$)的表征分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三醋酸纤维素(取代度 2.9),自制; ϵ -己内酯(ϵ -CL),Acros 化学公司,纯度大于 99%, CaH_2 干燥 2 天后,在 N_2 保护下减压蒸馏,收集 82°C (200 Pa) 馏分;异辛酸亚锡, Sigma 化学公司,质量分数大于 95%,直接使用; N,N -二甲基乙酰胺, CaH_2 干燥后,在 N_2 保护下减压蒸馏;三氯甲烷,分析纯,阿托兹精细化工有限公司;甲苯,分析纯,阿托兹精细化工有限公司;无水甲醇、冰醋酸、浓硫酸、醋酸镁,均为分

收稿日期:2003-10-27

作者简介:杨莉燕(1978-),女,硕士生;谭惠民(1936-),男,教授,博士生导师,主要从事功能材料领域的研究,通讯联系人,010-68911396, hmltan@bit.edu.cn。

析纯,北京化工厂。

红外光谱仪, Nexus-470 型, Nicolet 公司, KBr 压片法; 超导核磁共振仪; JNM-AL300NMR 型, 日本 JEOL 公司, 溶剂 CDCl_3 , 定标物四甲基硅烷。

1.2 不同取代度醋酸纤维素的制备

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 1 000 mL 三口瓶中加入 40 g 三醋酸纤维素, 在 60℃、搅拌条件下使其溶解于 800 mL 冰醋酸, 升温到 80℃, 滴加 16 g 浓硫酸, 缓慢加入 88 mL 水, 反应一定时间后, 向体系中加入含 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 质量分数为 21% 的溶液 433.6 g 以中和硫酸, 过滤产生的 MgSO_4 沉淀。将滤液倾入沉淀介质中沉淀, 过滤、洗涤至中性, 55℃ 下真空干燥 24 h, 得白色粉末状物质, 按文献[5]的方法进行取代度的标定。

1.3 醋酸纤维素/聚己内酯接枝共聚物的合成

将一定量严格干燥过的醋酸纤维素、 ϵ -己内酯和 N,N-二甲基乙酰胺置于聚合管中, 然后减压、通氮, 反复操作 5 次, 在氮气保护下磁力搅拌, 油浴加热, 直至物料全部溶解, 在设定的反应温度下加入一定量的引发剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 至所需时间停止反应。反应产物用氯仿稀释后用无水甲醇沉淀、过滤、干燥, 得黄色固体粗产物。

1.4 共聚物的提纯

以甲苯为溶剂, 将聚合物在索氏提取器中回流提取 24 h, 除去未反应的单体和 PCL 均聚物, 得纯

CA-g-PCL 接枝共聚物。

1.5 参数的计算

单体转化率(C)、接枝率(G)、接枝效率(E_G)各参数(均为百分数)按参考文献[6]给出的下列公式计算:

$$C = \frac{m_1 - m_0}{m_M}, G = \frac{m_2 - m_0}{m_0}, E_G = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

其中, m_0 、 m_M 、 m_1 、 m_2 分别为醋酸纤维素投料量、 ϵ -CL 投料量、粗产物的重量、纯接枝共聚物的质量。

2 结果与讨论

2.1 三醋酸纤维素的水解反应

对于 CA, 它的物理化学性质主要依赖于取代度和取代度的分布, 经水解和未经水解得到的具有相同的取代度的 CA 由于结晶性和取代基分布的不同, 使其在性质(如溶解性)上大有差异, 例如同样是取代度为 2.5 的 CA, 一个直接从乙酰化得到, 而另一个从三醋酸纤维素水解得到, 前者不溶于丙酮, 后者溶于丙酮并可纺丝成型^[7]。为使接枝反应的原料具有一定的溶解性, 有利于均相聚合反应的发生, 笔者选择由水解反应来制备低取代度醋酸纤维素。

水解反应的主要作用是从纤维素醋酸酯上除去若干乙酰基, 降低其取代度。以浓硫酸作催化剂, 在一定条件下可使三醋酸纤维素发生水解, 产物取代度的大小取决于水解的温度、催化剂浓度、水的加入的结晶生长和成核过程均表现为表面反应控制。

参考文献

- [1] 王胜春, 尹秋响, 王静康, 等. [J]. 化学工业与工程, 2002, 19(1): 89-95.
- [2] Smirnov N Y U, Strel'tsov V V, Zarutskii V V. [J]. Izv Vyssh Ucheln Zaved Khim Tekhnol, 1975, 18(1): 26-29.
- [3] Matynia A, Wierzboska B, Bechtold Z, et al. Nucleation of vitamin C [A]. IN: 14th International Symposium of Industry Crystallization [C]. Cambridge: Institution of Chemical Engineers, 1999, 802-808.
- [4] Matynia A, Wierzboska B, Bechtold Z. [J]. Inz Apar Chem, 1998, 37(6): 3-7.
- [5] Halasz S, Bodor B. [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 128: 1212-1217.
- [6] Bodor B, Lakatos B G. [J]. Hung J of Ind Chem, 1999, 27(4): 297-300.
- [7] 徐靖. 维生素 C 结晶过程研究[D]. 天津: 天津大学, 1996.
- [8] Chen H P, Wang J K. [J]. Chinese J Chem Eng, 2000, 8(2): 95-99.
- [9] Abegg C F, Stevens J D, Larson M A. [J]. AIChE J, 1968, 14: 118-122.
- [10] 王胜春. 小粒度维生素 C 结晶过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2002. ■

(上接第 149 页)

面反应控制; 二是两者使用的粒度分析仪的精度不同, 文献[8]报道测定常规粒度 Vc 结晶过程动力学时使用的是 TA II 型 Coulter Counter 粒度分析仪, 该仪器可采集的粒子数最大为 5 000 个, 能检测的粒子粒度范围为 33 ~ 2 000 μm , 并将其分为 16 个区间, 而笔者使用的是 Malvern Mastersizer 粒度分析仪, 该仪器采集的粒子数可达 50 000 个, 可检测的粒子粒度范围为 0.05 ~ 2 000 μm , 并分成了 64 个区间, 其精度比 Coulter Counter 度分析仪高得多, 更能满足对小粒子分析的精度要求。

4 结论

在百目 Vc 结晶过程中, 晶体的聚结和破碎的影响可以忽略。成核速率随搅拌速度、悬浮密度、温度的增加而增大, 搅拌速度对晶体生长速率没有显著的影响, 随着温度的升高, 晶体生长速率明显加快, Vc 晶体的成核与生长过程均为吸热过程。百目 Vc

量及水解时间等因素。保持其他条件不变,考察了水解时间对产物取代度及沉淀介质的影响,结果见表 1。可看出,随着水解时间的延长,产物的取代度逐渐降低,且当醋酸纤维素取代度低于 1.5 时,由于产物开始具有水溶性,沉淀介质由水转变为异丙醇。

表 1 水解时间对 CA 取代度和沉淀介质的影响

水解时间/min	20	30	40	50	60	120	140
取代度	2.5	2.2	2.0	1.7	1.5	1.0	0.7
沉淀介质	水	水	水	水	水	异丙醇	异丙醇

注:CTA 40 g,冰醋酸 800 mL,浓硫酸 8.7 mL,水 88 mL,温度 80℃。

2.2 醋酸纤维素取代度对接枝共聚反应参数的影响

用不同取代度的醋酸纤维素与 ϵ -己内酯进行共聚反应, C 、 G 和 E_C 的变化情况如图 1 所示。

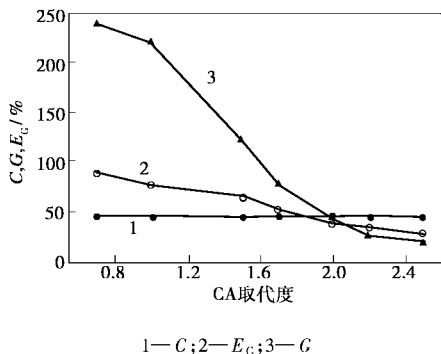


图 1 CA 取代度对 C 、 G 和 E_C 的影响

由图 1 可知,在给定反应条件下,随着醋酸纤维素取代度的增加, C 基本保持不变,而 G 和 E_C 迅速减小, G 减小得更快。由于醋酸纤维素取代度的增加,使其分子中羟基数目减少,基团屏蔽效应增加,同 ϵ -己内酯反应几率减小,导致 G 和 E_C 减小。 C 变化不大,其原因是己内酯虽然同羟基反应的机会减小,但其生成均聚物的量增大,所以对其值并无明显影响。

2.3 原料比对参数的影响

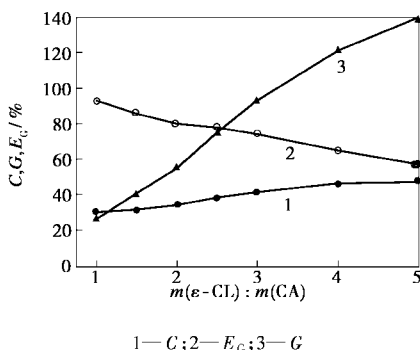


图 2 原料比对 C 、 G 和 E_C 的影响

从图 2 可知,在给定的反应条件下,随着 ϵ -己

内酯用量的增加, C 和 G 均逐渐增大,其中 G 的变化最为显著。这是由于随着原料配比的增加,单体浓度增大,从而使醋酸纤维素与 ϵ -己内酯接枝共聚的几率增加,因而使 C 和 G 增大,而接枝效率则出现先增加后下降的现象,原因是由于当单体浓度过大时,均聚反应的几率增加,从而导致 E_C 的降低。

2.4 红外光谱分析结果

从图 3 IR 谱中可以看出,醋酸纤维素接枝聚己内酯除了具有醋酸纤维素中羰基的 1739 cm^{-1} 、甲基的 1374 cm^{-1} 、纤维素环醚键的 1050 cm^{-1} 的特征峰外,在 2900 cm^{-1} 左右由 C—H 伸缩振动引起的吸收峰明显增强,同时在 735 cm^{-1} 处出现亚甲基 CH_2 的平面摇摆振动的特征吸收峰。这表明接枝共聚物中有聚己内酯支链的存在,表明该产物为醋酸纤维素与聚己内酯的接枝共聚物。

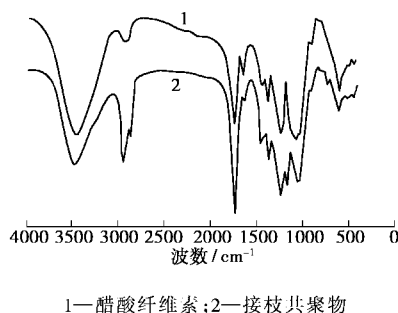


图 3 醋酸纤维素和接枝共聚物的 IR 谱图

2.5 ^1H -NMR 分析结果

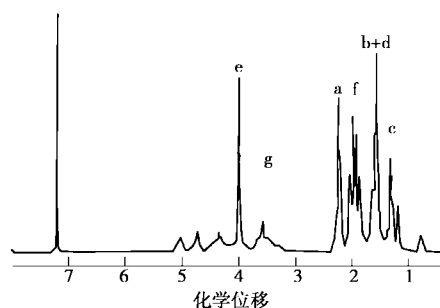
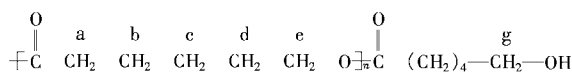


图 4 CA-g-PCL 的 ^1H -NMR 谱图

图 4 为取代度为 2.4 的醋酸纤维素和己内酯反应所得接枝共聚物 CA-g-PCL 的 ^1H -NMR 谱,从 ^1H -NMR 谱上,可知 $\delta = 1.9 \sim 2.1$ 是醋酸纤维素中醋酸基甲基(f)的化学位移, $\delta = 3.5 \sim 5.1$ 为纤维素环上的 C—H 和 C_6 上 CH_2 的化学位移,此外还出现了聚己内酯的化学位移,根据 PCL 的结构单元式,可由 Schoolery 经验公式近似对其 CH_2 基团的化学位移初步估算:



$$H_a: \delta = 1.25 + \sum \sigma_i = 1.25 + 0 + 0.9 = 2.15$$

$$H_e: \delta = 1.25 + \sum \sigma_i = 1.25 + 0 + 2.7 = 3.95$$

可知谱图中 $\delta = 2.2$ 的三重峰是与羰基相连的亚甲基(a)的化学位移; $\delta = 4.0$ 的三重峰则是与酯键中的氧相连的亚甲基(e)的化学位移;而在结构单元的末尾处的亚甲基由于所连的羟基比酯基的吸电性弱,使其化学位移移向高场,因此 $\delta = 3.57$ 处为与羟端基相连的亚甲基(g)的化学位移;中间位置的亚甲基(c)处于低的化学位移 $\delta = 1.33$,并为多重峰; $\delta = 1.60$ 处的多重峰则是(b)、(d)位亚甲基的重叠。从相应的峰面积的比值(2:2:4:2)得到验证。由此可以看出醋酸纤维素和己内酯接枝共聚物中己内酯发生了开环聚合且通过酯键连接到醋酸纤维素上,与醋酸纤维素生成接枝型聚合物。

2.6 定量分析

由¹H-NMR可估算出每个醋酸纤维素的纤维素环上含有的聚己内酯接枝侧链的平均聚合度(D_p),从接枝产物的分子式可知其值为与酯键中的氧相连的亚甲基(e)的化学位移和与羟端基相连的亚甲基(g)的化学位移二者之间的比值。以取代度为2.4的醋酸纤维素接枝己内酯为例, $\delta = 4.0$ 为与酯键中的氧相连的亚甲基(e)的化学位移,其积分强度为1.8793, $\delta = 3.5$ 为与羟端基相连的亚甲基(g)的化学

位移,其积分强度为0.916。可以按下式计算: $D_p = I_e/I_g = 1.8793/0.916 = 2.05$,即每个醋酸纤维素的纤维素环上含有的聚己内酯接枝侧链的平均聚合度为2.05。

3 结论

首先将三醋酸纤维素水解为不同取代度的醋酸纤维素(CA),再用此醋酸纤维素同 ϵ -己内酯(ϵ -CL)接枝共聚合成醋酸纤维素/聚己内酯接枝共聚物(CA-g-PCL)。研究了醋酸纤维素取代度和原料配比对单体转化率、接枝率、接枝效率的影响,并对相应的接枝共聚物进行了FT-IR和¹H-NMR的表征分析。结果表明己内酯发生了开环聚合,与醋酸纤维素生成接枝型聚合物。

参考文献

- [1] 张元琴,黄勇.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(5):25-29.
- [2] Buchanan C M, Gardner R M, Komarek R J.[J].J Appl Polym Sci, 1993,47:1709-1719.
- [3] 高洁,汤烈贵.纤维素科学[M].北京:科学出版社,1996.
- [4] Dubois Ph, Jérôme R, Teyssié Ph.[J].Polymer Bulletin, 1989, 22(5-6):475-482.
- [5] Carson J F, Maclay W D.[J].Journal of the American Chemical Society, 1946,68:1015-1017.
- [6] Goni I M, Gurruchaga M, Valero M, et al.[J].J of Polym Sci, Polym Chem Ed,1983,21(1):2573-2580.
- [7] 梅洁,欧义芳,陈家楠.[J].纤维素科学与技术,2002,10(1):12-19. ■

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订通知

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于2001年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》已于2003年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的1041家增加到1651家,同时收录了100多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液

分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、烧结、送料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价100元人民币。

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室

联系人:杨瑞影

单位:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街53号(100029)

电话:010-64444095、64444090 转分机842

传真:010-64437104