

纤维素醋酸酯和聚乳酸接枝共聚物的结构与热性能研究

邓文键 庄旭品 (天津工业大学纺织学院, 天津 300160)

摘要: 纤维素熔融纺丝技术是纤维素纤维加工的新思路。以二醋酸纤维素(CDA)为接枝骨架, L-丙交酯(L-LA)为接枝单体, 在辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)的催化下, 通过 L-LA 的开环聚合反应, 合成了纤维素醋酸酯和聚乳酸的接枝共聚物(CDA-g-PLAs), 并利用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、DSC、和 TG-DTG 对其结构和热性能进行表征。结果表明, 产物为纤维素醋酸酯与 PLA 的接枝共聚物, 相对于 CDA, 不同接枝结构的接枝共聚物的熔点在 $135 \sim 145^\circ\text{C}$ 范围内, 热分解温度高于 200°C , 具有较好的热加工性能, 可为纤维素的熔融加工提供基础原料。

关键词: 纤维素醋酸酯 聚乳酸 接枝共聚物 热塑性

中图分类号: TQ352.712; TQ316.343

文献标识码: A

文章编号: 1004-7093(2011)01-0007-05

纤维素是自然界中最丰富的可再生天然资源, 纤维素纤维具有吸湿性好、抗静电、透气性强、染色性好、穿着舒适、易于纺织加工、可以生物降解等优良性能, 具有化学纤维难于比拟的特点。纤维素纺丝技术经历了由粘胶纤维、铜氨纤维、醋酯纤维等高污染的生产工艺到低污染的 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)法纺丝、离子液体纺丝、无机碱液法纺丝工艺的发展。然而, 通过干湿法工艺加工的方法生产流程长, 能源消耗大, 生产成本低, 环境污染压力大^[1]。

以纤维素为原料, 制取可生物降解热塑性纤维素衍生物, 通过熔融纺丝工艺制造纤维素纤维, 将可能部分取代化学纤维的生产, 为纺织工业开拓一条新的原料渠道。目前短链的纤维素酯或混合酯, 如纤维素醋酸酯(CA)、纤维素乙酸丙酸酯(CAP)、纤维素乙酸丁酸酯(CAB)等已得到广泛应用, 如用于薄膜、片材和纺织等领域^[2]。从资源利用 and 环境保护角度来看, 这类热塑性纤维素基生物降解材料具有广阔的发展前景。但该类材料存在一个

内在缺点, 即其熔融温度和分解温度之间的温度间隔较小, 大多数情况下都要使用增塑剂来加宽其加工温度。然而, 增塑剂在材料的加工和使用过程中容易渗漏或挥发, 导致材料的性能发生改变。纤维素的内塑化是通过接枝或化学修饰引入柔性基团使其内部塑化, 可抑制或克服在材料加工和使用过程中增塑剂迁移的问题, 从而可提高材料的加工性能, 因此关于纤维素内塑化改性研究的报道很多^[3-7]。日本东丽公司研究了热塑性纤维素衍生物组合物以及熔融纺丝工艺, 并推出了商业化产品“佛莱赛”^[6]。聚乳酸(PLA)是一种生物降解材料, 具有优良的生物相容性和降解性, 热稳定性好, 热加工温度 $170 \sim 230^\circ\text{C}$, 经接枝聚合可改善纤维素醋酸酯的热加工性能。本文以二醋酸纤维素(CDA)和 L-丙交酯(L-LA)为原料, 通过接枝共聚制备了醋酸纤维素接枝聚乳酸(CDA-g-PLAs), 并利用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、DSC、TG-DTG 等研究了其结构和热性能, 为实现纤维素熔纺加工提供了依据。

1 实验部分

1.1 原料

CDA 取代度 $DS = 2.2$, 上海天莲精细化工有

收稿日期: 2010-09-06

作者简介: 邓文键, 男, 1984 年生, 在读硕士研究生。主要研究方向为纤维素热塑性纺丝。

限公司,使用前充分干燥;

L-LA 济南岱罡生物科技有限公司,使用前充分干燥;

辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$, 国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇 天津市风船化学试剂科技有限公司;

氯仿、甲苯 天津市化学试剂三厂。

所用原料均为分析纯。

1.2 CDA-g-PLAs 的合成

按一定的投料配比称量 CDA 与 L-LA; 先将

L-LA 置于反应器中, 100°C 油浴加热至 L-LA 熔融; 加入 CDA, 升温至 140°C 至 CDA 完全溶解; 加入相对于 CDA 质量分数为 1% 的 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 搅拌反应一定时间后停止加热, 冷却至室温, 整个过程在氮气保护下进行; 加入氯仿使反应物溶解, 再用过量无水乙醇进行沉淀析出, 抽滤, 上述操作重复两次; 60°C 真空干燥 24 h 即可得到淡黄色固体粗产物。以甲苯为溶剂, 将粗产物在索氏抽提器中回流抽提 24 h, 干燥得 CDA-g-PLAs 共聚物, 将其研磨成粉末备用。其反应过程如图 1 所示。

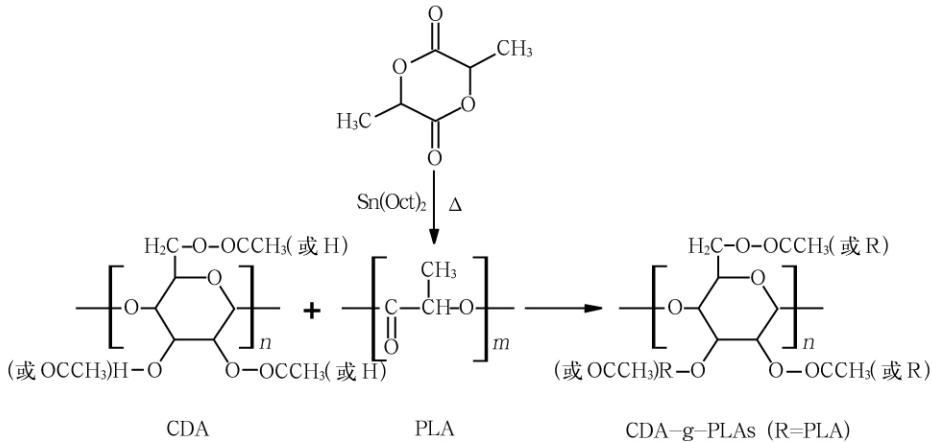


图 1 CDA 与 PLA 的接枝反应式

1.3 表征和测试

PI-R 测试采用德国 BRUKER 公司制造的 TENSOR37 红外光谱仪进行, 采用 KBr 压片法; $^1\text{H-NMR}$ 测试采用瑞士 AVANCE AV 300 MHz 核磁共振谱仪进行, 溶剂为氘代氯仿; 采用德国 DSC200F3 测定其热性能, 测试温度范围在 $0 \sim 300^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品量约 5 mg, 在氮气保护下测试; 采用德国耐驰热分析仪 STA 409 PC/PG 测定样品的热失重性能, 测定条件为: 氮气流速 $30 \text{ ml}/\text{min}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围为 $30 \sim 600^\circ\text{C}$, 样品量 $5 \sim 10 \text{ mg}$ 。

反应过程产物接枝率 (G) 按式 (1) 计算:

$$G(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: W_0 ——CDA 投料量 (g);

W_1 ——接枝共聚物质量 (g)。

CDA 接枝共聚物中摩尔取代度 (MS)、PLA 侧

链接枝密度 (Lactyl DS) 和侧链聚合度 (DP_s) 根据 $^1\text{H-NMR}$ 测试结果计算^[8]:

$$MS = \frac{2.2(Ia + Ic)}{Ie} \quad (2)$$

$$\text{Lactyl } DS = \frac{2.2 Ic}{Ie} \quad (3)$$

$$DP_s = \frac{MS}{\text{Lactyl } DS} \quad (4)$$

式中: Ia ——PLA 循环单元中的 $-\text{CH}_3$ 积分强度;

Ic ——PLA 循环单元含羟基末端基团的 $-\text{CH}_3$;

Ie ——CDA 上醋酸基的 $-\text{CH}_3$ 积分强度;

2.2 为 CDA 取代度。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

CDA 和不同接枝率 CDA-g-PLAs 的红外光谱如图 2 所示。

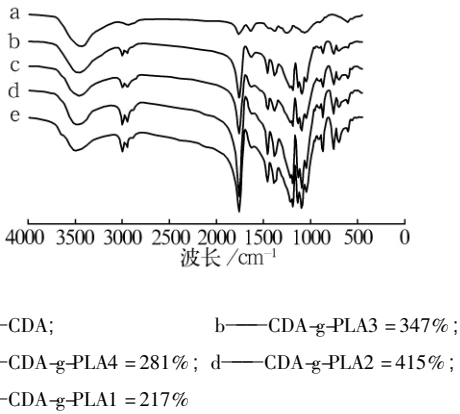


图2 CDA和不同接枝率CDA-g-PLAs的红外谱图

由图2可以看出,与CDA相比,CDA-g-PLAs除了具有 3491.33 cm^{-1} 处—OH、 2998.90 cm^{-1} 处—CH₃、 1758.12 cm^{-1} 处C=O伸缩振动峰, 1457.03 和 1384.54 cm^{-1} 处—CH₃的弯曲振动峰, 1235 cm^{-1} 处的醋酸酯中C—O—C不对称伸缩振动峰, 1045.8 cm^{-1} 处的纤维素环醚键的特征峰外,在 1092.10 、 1133.04 与 1187.18 cm^{-1} 处出现了新的酯基中的C—O—C不对称伸缩振动峰和 755.87 cm^{-1} 处亚甲基弯曲振动峰,并且在 2948.21 cm^{-1} 处由—CH引起的伸缩振动峰明显增强。结果表明,L-LA发生了开环聚合,接枝到纤维素醋酸酯大分子上,产物为CDA与PLA的接枝共聚物。

CDA-g-PLAs的¹H-NMR谱图如图3所示。采用样品CDA-g-PLA1,接枝率为217%。

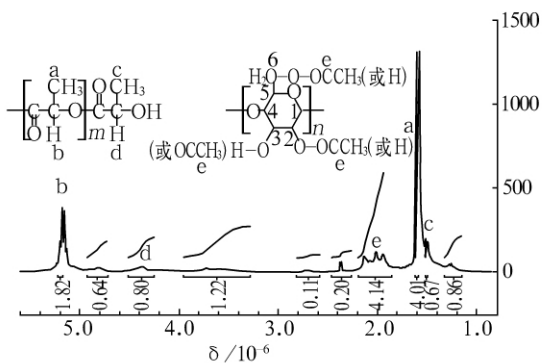


图3 CDA-g-PLA1的核磁共振谱图

由图3可知, $\delta = 1.9 \sim 2.1$ 是CDA上醋酸基的—CH₃(e); $\delta = 3.5 \sim 5.1$ 为纤维素环上的—CH和C6上的—CH₂; $\delta = 1.6$ 、 5.2 处,分别为PLA单

元中的—CH₃(a)、—CH(b); $\delta = 1.5$ 、 4.4 处,分别为PLA单元含羟基末端基团的—CH₃(c)、—CH(d),表明L-LA发生了开环聚合,得到了CDA-g-PLAs接枝共聚物;同时 $\delta = 1.3 \sim 1.4$ 和 $\delta = 4.9 \sim 5.0$ 没有出现线性PLA的含羧基的端基峰^[9],可知产物中已经没有均聚物存在。

由公式(2)~(4)可以计算出不同接枝率CDA-g-PLAs的PLA *DP*_s和接枝密度(*DS*),如表1所示,说明在不同反应条件下获得了不同接枝结构的产物。

表1 CDA-g-PLA接枝共聚物的接枝链结构

项 目	样 品 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
接枝率 <i>G</i> /%	217	220	229	264	281	309	347	415
<i>DP</i> _s	5.59	6.26	6.65	7.0	8.14	8.5	11.5	12.8
<i>DS</i>	1.04	1.49	1.21	0.35	0.68	0.58	0.22	0.75

2.2 热性能分析

图4为CDA和不同接枝结构的CDA-g-PLAs的DSC曲线。图中CDA在 74.8°C 前后出现一个较大的吸热峰,为样品自由水的挥发吸热; 236.1°C 处为其熔融峰。由DSC曲线可以看出,经PLA接枝后的CDA-g-PLAs在 $135 \sim 145^\circ\text{C}$ 附近出现吸热峰,为接枝共聚物的熔融吸热。CDA和表1中CDA-g-PLAs样品1~8的熔融温度分别为 236.1 、 144.5 、 136.7 、 148.9 、 142.0 、 145.2 、 144.7 、 148.4 和 137.5°C ,可见接枝共聚物的熔融温度有较大幅度的降低。这是由于开环接枝聚合使纤维素分子链上的一OH被进一步取代,同时柔性PLA侧链的引

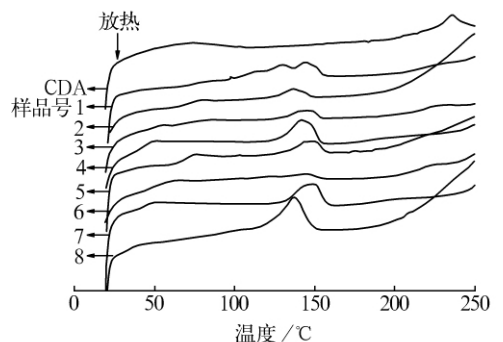


图4 CDA和CDA-g-PLAs的DSC曲线

入使得骨架分子链的刚性降低,起到了内增塑作用,减弱了分子间作用力,熔点降低。其中样品 5 和样品 8 在 284.1℃ 和 269.4℃ 出现第二个熔融峰,此峰可解释为主链的熔融行为。

图 5 为 CDA 和 CDA-g-PLAs 于氮气中在不同的升温速率下的 TG-DTG 曲线。

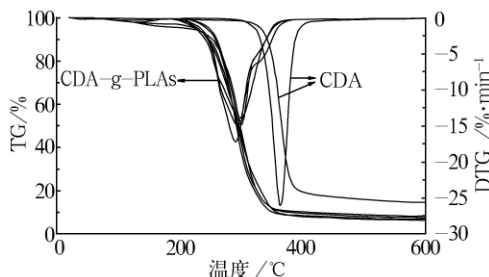


图 5 CDA 和 CDA-g-PLAs 的 TG-DTG 曲线

由图 5 可知,CDA 的初始分解温度为 346℃,热分解终止温度约为 420℃,此时质量保持率约为 17.5%;CDA-g-PLAs 的初始分解温度、热分解终止温度和最终质量保持率均低于 CDA。这主要是由于接枝共聚物中 PLA 侧链的引入破坏了纤维素醋酸酯分子链的有序性,刚性减弱,从而导致其热稳定性下降。但总体来看,熔融温度仍高于 130℃,且最大热失重温度仍维持在 290℃ 左右,可见接枝共聚物具有较好的热稳定性。

TG 曲线上有一缓慢的热失重阶段和一较大的热失重阶段,不同接枝链结构 CDA-g-PLAs 具有相似的热分解过程。该过程可分为三个阶段^[10]:第一阶段是 90~200℃,主要是吸附水、残留溶剂和少量杂质的挥发分离过程,没有热解反应;第二阶段是 200~370℃,当温度超过 200℃ 时,纤维素衍生物羟基和亚甲基之间进行缩合反应发生分子内脱水后,与次甲基结合,形成醚键结构,而大分子链内的醚键分解导致失重严重,至 370℃ 基本炭化完全;第三阶段是 370~600℃,在这个温度区间主要发生的是炭化残余物的缓慢氧化分解过程。温度高于 600℃ 时的热分解比例差异主要是残余物中不可降解的灰分等的富集所造成的。

3 结论

以 CDA 为接枝骨架,L-LA 为接枝单体,在

Sn(Oct)₂ 的催化下,制备了 CDA-g-PLAs 接枝共聚物。结果显示:共聚物在 1 092.10、1 133.04 与 1 187.18 cm⁻¹ 处出现了新的酯基中的 C—O—C 不对称伸缩振动峰和 755.87 cm⁻¹ 处亚甲基弯曲振动峰,并且在 2 948.21 cm⁻¹ 处由—CH 引起的伸缩振动峰明显增强,说明产物为 CDA 与 PLA 的接枝共聚物;与 CDA 相比,不同接枝结构的接枝共聚物的熔点在 135~145℃ 范围内,热分解温度高于 200℃,具有较好的热加工性能,可为纤维素熔融纺丝提供基础原料。

参 考 文 献

- [1] 武红艳,林其凌. Lyocell 纤维的纺丝生产工艺、性能和发展前景[J]. 纺织科学研究,1999(1):25-33.
- [2] BUCHANAN C M, GARDNER R M, KOMAREK R J. Aerobic biodegradation of cellulose acetate [J]. J Appl Polym Sci,1993,47:1710-1719.
- [3] LONNBERG H, ZHOU Qi, BRUMER H. Grafting of cellulose fibers with poly(ε-caprolactone) and poly(L-lactic acid) via ring-opening polymerization [J]. Biomacromolecules,2006,7(7):2178-2185.
- [4] 杨莉燕,柴淑玲,谭惠民. 纤维素醋酸酯接枝己内酯的聚合研究[J]. 精细化工,2004,7(21):553-556.
- [5] YOSHIKUNI Teramoto, YOSHIYUKI Nishio. Cellulose diacetate-graft-poly(lactic acid)s: synthesis of wide-ranging compositions and their thermal and mechanical properties [J]. Polymer,2003(44):2701-2709.
- [6] 荒西义高,山田博之. 热塑性纤维素衍生物组合物以及由其构成的纤维:中国,1462324A [P]. 2003-12-17.
- [7] 于晓琳,苏志锋,王小俊,等. 纤维素醋酸酯与聚乳酸接枝共聚物的结构与性能表征[J]. 应用化工,2008,3(37):260-265.
- [8] DING Jing, CHEN Sichong. Synthesis and properties of thermoplastic poly(vinyl alcohol)-graft-lactic acid copolymers[J]. Ind Eng Chem Res., 2009,48:788-793.
- [9] MO C M, ZHANG L, YUAN Z. Optical absorption of nanostructured Al₂O₃ [J]. Nanostructured Materials, 1995,5(1):95-99.
- [10] 许玉芝,储富祥. 内塑化纤维素酯的制备、性能和结构研究[D]. 北京:中国林业科学研究院,2009.

Study on structure and thermal properties of cellulose acetate and PLA graft copolymer

Deng Wenjian , Zhuang Xupin (Tianjin Polytechnic University)

Abstract: Cellulose melt-spinning technology is a new idea of cellulose fiber processing. Basing on CDA as graft frame and L-LA as graft monomer , graft copolymer of cellulose acetate and PLA was synthesized by ring-opening polymerization using $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ as catalyst , and be characterized on its structure and thermal property adopting FT-IR , $^1\text{H-NMR}$, DSC and TG-DTG. The results showed that the melting point range of graft copolymer of CDA and PLA was 135 ~ 145°C basing on various graft structures. While thermal decomposition temperature was over 200°C , CDA-g-PLAs had good thermal processing performance and would be foundation of melt processing of cellulose.

Keywords: cellulose acetate , poly(lactic acid) , graft copolymer , thermoplastic

(上接第 6 页)

[25] 周少余 徐水凌 王晓湊 等. 纳米银与纳米氧化锌纺织材料抗菌作用的研究 [J]. 棉纺织技术 ,2008(3) : 27-29.

[26] NanoHorizons 公司开发出新型纳米级抗臭/抗菌添加剂 SmartSilver [J]. 钟少锋译 . 公司塑料助剂 ,2006

(4) :49.

[27] 李雪莲. 抗菌及抗菌防臭纤维的研究(续) [J]. 上海丝绸 ,2005(4) :7-9.

[28] 王建平. 抗菌纤维的最新进展 [J]. 针织工业 ,2000(5) :27-29.

Development status of textile material used for dust filtration

Zhou Huan¹ Li Congju^{1,2} (1. College of Materials Science and Engineering , Beijing Institute of fashion; 2. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment)

Abstract: The characteristic of dust and its harm were analyzed. The application situation of various textile materials for filtering dust was introduced and the key performance of the functional dust filtration materials and their development status in domestic and overseas were demonstrated. The developing trend of the dust filtration textile material was pointed out in the paper.

Keyword: dust , filtration textile material , development status

欢迎订阅《非织造布生产技术》

欲订阅者请与上海希达科技有限公司联系

联系地址: 上海市中山西路 1525 号

上海技贸宾馆 118 室

邮 编: 200235

传 真: 021 - 64812993

联系电话: 021 - 54591836 021 - 64286002