DMAc/LiCl 体系下均相接枝纤维素的制备与表征

陈萍莉[1]，孙中华[2]
（1. 武汉信息传播职业技术学院，武汉 430223；2. 曲阜师范大学，日照 276826）

摘要：目的 研究均相条件下纤维素接枝甲基丙烯酸甲酯的较佳制备条件。**方法** 用 DMAc/LiCl 体系作为纤维素溶剂，过硫酸铵作为引发剂，将纤维素与甲基丙烯酸甲酯进行均相接枝聚合。**结果** 最终确定了纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯的较佳条件，反应时间为 2 h，单体与纤维素的质量比为 1∶1，引发剂与纤维素质量比为 6∶50，反应温度为 80 ℃。**结论** 在此接枝条件下，纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝率为 76%，通过 FTIR，SEM 和 TG-DTA 表征，确认了均相接枝产物的存在。

关键词： 均相接枝；纤维素；N，N-二甲基乙酰胺/氯化锂；甲基丙烯酸甲酯；膜
中图分类号： TQ352.4 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3563(2014)05-0088-04

Preparation and Characterization of Homogeneous Grafted Cellulose in DMAc/LiCl System

CHEN Ping-li[1], *SUN Zhong-hua*[2]
(1. Wuhan Vocational College of Communications and Publishing, Wuhan 430223, China;
2. Qufu Normal University, Rizhao 276826, China)

ABSTRACT: Objective To study the efficient reaction conditions of the homogeneous grafting of methyl methacrylate (MMA) onto cellulose under homogenous conditions. **Methods** DMAc/LiCl was used as the solvent for the dissolution of cellulose and the media for the homogeneous graft polymerization of MMA onto cellulose, using ammonium persulfate as an initiator. **Results** The results showed that the efficient reaction conditions were as follows: reaction time, 2 h; mass ratio of MMA/cellulose, 1∶1; mass ratio of initiator/cellulose, 6∶50; and reaction temperature, 80 ℃. **Conclusion** Under these conditions, the GP of homogeneous grafted cellulose reached 76%. The grafted polymer was characterized and confired by FTIR, SEM and TG-DTA.

KEY WORDS: homogeneous grafting; cellulose; N,N-dimethylacetamide/lithium chloride; methyl methacrylate; membrane

纤维素是地球上最古老和最丰富的天然高分子之一，主要来源于树木、棉花、麻、谷类植物和其他高等植物，是自然界取之不尽、用之不竭的可再生资源。由于纤维素具有成本低、强度高、生物可降解能力等优点，因此在不同领域中受到广泛应用，如水处理[1]，印染和造纸工业[2]，复合增强材料[3]等领域。为了进一步扩展纤维素的工业应用范围，很多人对纤维素进行了各种物理和化学改性，以获得相应的性能[4—8]。

DMAc/LiCl 纤维素溶剂体系具有可溶解大分子量（M_w>10^6）纤维素，纤维素在溶液中不发生降解，溶液黏度在室温下随时间变化小，溶剂易回收，而且在 DMAc/LiCl 纤维素溶剂体系中反应具有更易控制、反应更均匀、反应率更高等优点[9]。DMAc/LiCl 溶剂体系对纤维素的溶解能力能达到 13%[10]。随着 DMAc/LiCl 体系作为纤维素稳定良溶剂的发现和研究的发展，纤维素在 DMAc/LiCl 体系中进行均相衍生

收稿日期： 2013-11-19
作者简介： 陈萍莉（1977—），女，湖北武汉人，硕士，武汉信息传播职业技术学院讲师，主要研究方向为印刷包装材料及数字媒体技术。

化的研究越来越多。均相衍生化不但大大提高了纤维素分子参与反应的效率,而且提高了产物分子量分布的均匀性。纤维素与烯类单体(如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等)进行接枝聚合可以改善并发展纤维素的性能。纤维素非水溶剂体系可以制得纤维素均相溶液,这使得纤维素表征更为简便,衍生化反应效率更高,无论在研究还是应用中都具有操作便利的优势,因此成为一个持续发展的领域。

1　实验

1.1　原料

实验原料:无水氯化锂,分析纯,天津广成化学试剂有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津广成化学试剂有限公司;过硫酸铵,分析纯,天津博迪化工股份有限公司。

1.2　仪器

实验仪器:红外光谱仪(TENSOR27)、SEM 扫描电镜(JSM-6700F)、TG-DTA 热分析仪 (STA449C/3/F)、DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱、HH-S 型恒温水浴锅、FA214 电子天平、CL-2 型恒温加热磁力搅拌器。

2　方法

1) 纤维素活化[11—13]。采用 DMAc 活化方法,在 160 ℃下活化 30 min。

2) 纤维素溶解。先配制好 DMAc/LiCl 体系溶液,将活化好的纤维素溶解于该溶液,然后在 100 ℃下加热搅拌至形成均匀透明溶液。

3) 纤维素接枝。在引发温度下加入过硫酸铵引发剂,搅拌 10 min 后加入单体甲基丙烯酸甲酯,反应一定时间后用去离子水反复抽滤洗涤,在去离子水中浸泡 24 h。然后把抽滤好的反应物用丙酮抽提,去除均聚物,烘干,称重,进行数据处理。该实验通过重量法确定了纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝聚合参数(接枝率和接枝效率)。接枝率和接枝效率计算如下:

$$接枝率=(m_2-m_0)/m_0\times100\% \quad (1)$$

$$接枝效率=(m_2-m_0)/m_1\times100\% \quad (2)$$

式中:m_0,m_1 和 m_2 分别为原纤维素、单体和接枝产物的质量。

4) 纤维素膜制备。在确定的较佳接枝条件下进行接枝反应,然后利用相转化法制备接枝纤维素膜[14—15]。用缠有一定厚度铜丝的玻璃棒铸涂成膜,然后放入去离子水中凝固,并放置 24 h 进行溶剂交换,以去除溶剂,然后置于去离子水中存放待测。

3　结果与讨论

3.1　纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯

3.1.1　反应时间的影响

反应时间对接枝率和接枝效率的影响见图 1a,随着反应时间的延长,接枝率和接枝效率都先增加后减少。在反应开始时,单体和引发剂浓度较大,反应速度快,因此随反应时间的延长,接枝率和接枝效率增大。反应后期,单体浓度和引发剂浓度减少,反应速度降低,均聚物含量增加,接枝率和接枝效率下降,然后基本稳定[16],因此较佳的反应时间是 2 h。

3.1.2　单体用量的影响

单体用量对接枝率和接枝效率的影响见图 1b。随着单体用量的增加,接枝率逐渐增加,但接枝效率逐渐减少。单体浓度较低时,主要发生单体在纤维素上的接枝反应。当单体浓度较高时,会出现单体自聚反应,与接枝反应竞争活性链[17]。可以看出,在单体和纤维素的质量比为 1∶1 时,接枝率和接枝效率均相对较理想,因此较佳的单体与纤维素的质量比为 1∶1。

3.1.3　引发剂用量影响

引发剂用量对接枝率和接枝效率的影响见图 1c。随着引发剂用量的逐渐增加,接枝率和接枝效率都先增加后减少。这是因为引发剂用量增加后,自由基数目增多,接枝共聚反应加快。随着引发剂量的进一步增加,自由基数目的增加会使链转移和链终止的速度增加,因此造成均聚物增加,使接枝率和接枝效率下降[18]。可以看出,引发剂与纤维素质量比为 6∶50 时,接枝率和接枝效率达到最大值。

3.1.4　反应温度的影响

反应温度对接枝率和接枝效率的影响见图 1d。随着温度的增加,接枝率和接枝效率先增加后降低。低温时,自由基数量较少,反应慢,接枝率和接枝效率都较小;高温时的自由基数量增多,黏度减小,单体更

容易扩散到纤维素附近,因而接枝反应顺利进行;反应温度超过 80 ℃后,接枝活性中心变得不稳定,而且引发剂活性下降,均聚反应加剧,因此接枝率和接枝效率下降[19]。可以看出,纤维素与甲基丙烯酸甲酯在 LiCl/DMAc 体系中接枝的较佳温度为 80 ℃。

综上所述,纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯较佳的接枝条件:反应时间为 2 h,单体与纤维素的质量比为 1∶1,引发剂与纤维素质量比是 6∶50,反应温度为 80 ℃。在此接枝条件下,纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝率为 76%。

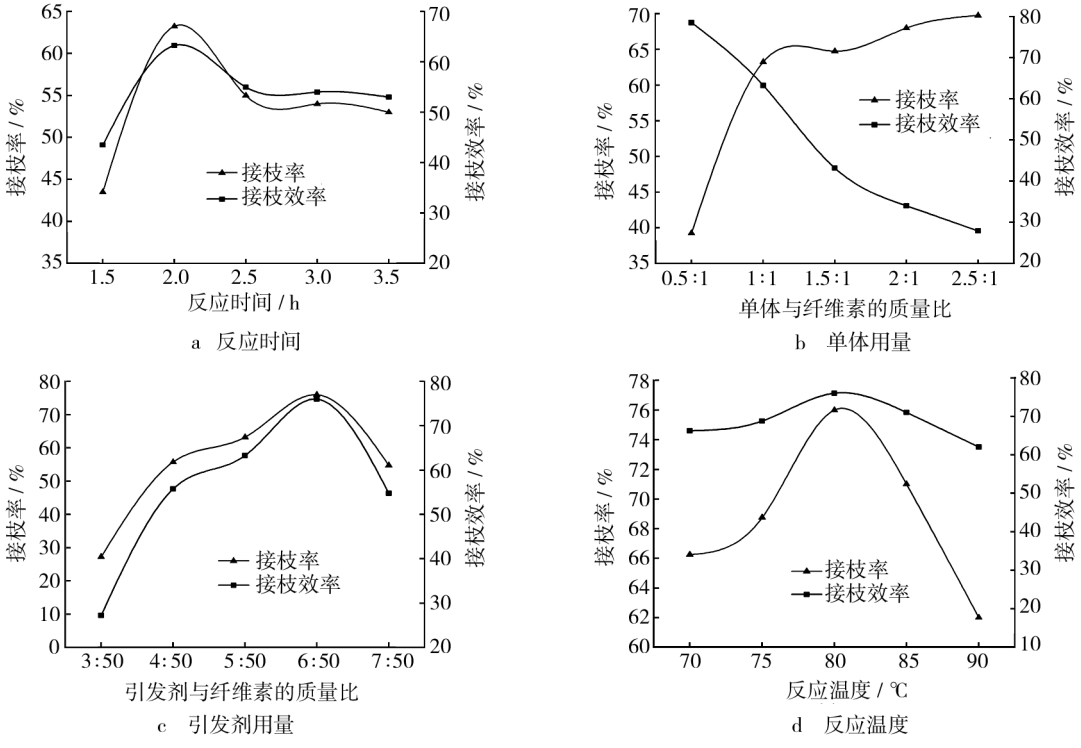


图 1 反应时间、单体用量、引发剂用量和反应温度对接枝反应的影响

Fig. 1 Effect of reaction time, monomer amount, initiator dosage , and reaction temperature on grafting

3.2 红外光谱 FTIR 分析

原纤维素和纤维素接枝产物的红外谱图见图 2。由图 2 可以看出,在 3423.58 cm^{-1}处的宽强吸收是羟基的伸缩振动,1061.78 cm^{-1}是纤维素的 C—O 特征吸收峰,1629.34 cm^{-1}附近是吸附水的吸收,1377.62 cm^{-1}为 CH—O 中 CH 的弯曲振动。从图 2 也可以看出,接枝产物红外光谱在 1734.86 cm^{-1}波峰处出现酯键的 C═O 吸收峰,这表明甲基丙烯酸甲酯成功地接枝到了纤维素的骨架上。

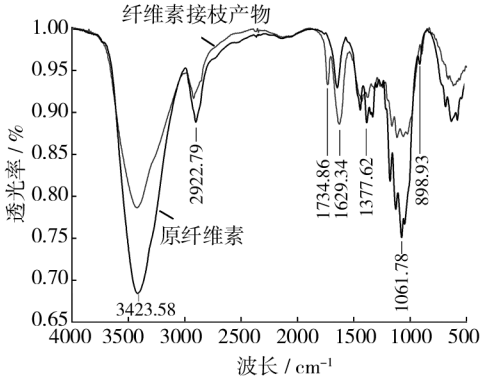


图 2 原纤维素和纤维素接枝产物的红外谱图

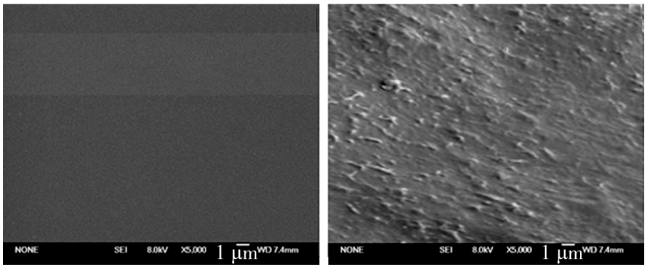
Fig. 2 FTIR spectra of the native cellulose and its graft copolymer

3.3 扫描电镜 SEM 分析

原纤维素膜和接枝共聚物膜的 SEM 图见图 3。从图 3 可以看出,接枝共聚物膜表面比原纤维素膜表面更粗糙,产生了很多粗糙的小集群。

3.4 纤维素均相接枝产物的 TG-DTA 表征

原纤维素和均相接枝产物的 TG-DTA 图见图 4,由图 4 可以看出,由于轻微的脱水,在低温区,纤维素失重率为 7.06%,而接枝产物的失重率为 8.98%。纤维素在 290 ℃时开始裂解,失重率为 66.81%,接枝

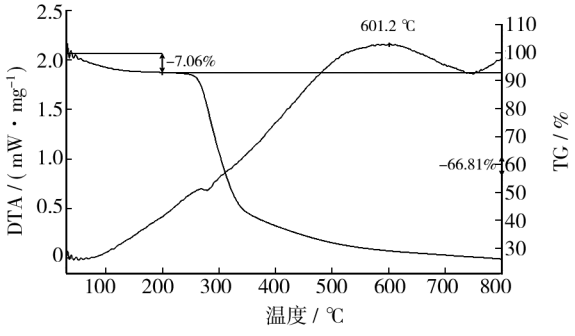


a　原纤维素膜　　b　接枝共聚物膜

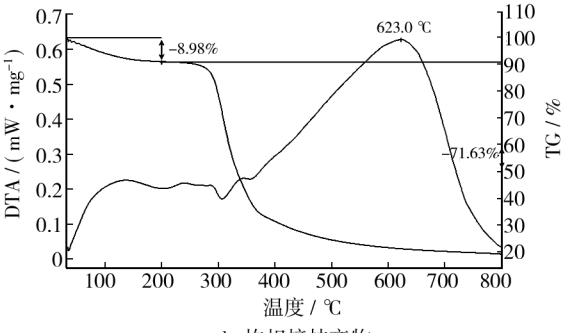
图 3　原纤维素膜和接枝共聚物膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM of the native cellulose membrane and the graft copolymer membrane

纤维素在 300 ℃时开始裂解,失重率为 71.63%。可以看出,不论在低温区还是在高温区,接枝产物的失重率要高于原纤维素的失重率。从图 4 中也可以看出在 601.2 ℃和 623 ℃,分别出现一个纤维素的 DTA 放热峰和接枝纤维素的 DTA 放热峰。



a　原纤维素



b 均相接枝产物

图 4　原纤维素和均相接枝产物的 TG-DTA 图

Fig. 4 The thermograms of native cellulose membrane and grafted cellulose membrane

4　结语

在均相的 DMAc/LiCl 体系中,甲基丙烯酸甲酯被成功地接枝到了纤维素骨架上。文中通过重量法确定了纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯的较佳条件:反应时间为 2 h,单体与纤维素的质量比为 1∶1,引发剂与纤维素质量比为 6∶50,反应温度为 80 ℃。在此接枝条件下,纤维素均相接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝率为 76%。最后通过 FTIR,SEM 和 TG-DTA 表征,确认了均相接枝产物的存在。

参考文献:

[1]　JAIN V, XIAO H, NI Y. Grafting of Poly (Methyl Acrylate) onto Sulfite Pulp Fibers and Its Effect on Water Absorbance[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 105: 3195.

[2]　BIERMANN C J. Handbook of Pulping and Papermaking [M]. San Diego: Academic Press, 1996.

[3]　BELGACEM M N, GANDINI A. The Surface Modification of Cellulose Fibres for Use as Reinforcing Elements in Composite Materials[J]. Compos Interface, 2005, 12: 41.

[4]　GOSH P, DEV D. Graft Copolymerization of Mixtures of Acrylamide and Methyl Methacrylate on Dialdehyde Cellulose (DAC) from Cotton in a Limited Aqueous System[J]. Eur Polym J, 1996, 32: 165.

[5]　OKIEIMEN F E, OGBEIFUN D E. Graft Copolymerizations of Modified Cellulose: Grafting of Methyl Acrylate, Ethyl Acrylate and Ethyl Methacrylate on Carboxy Methyl Cellulose[J]. Eur Polym J, 1996, 32: 311.

[6]　GAWISH S W A, KANTOUCH A, EL-NAGAR M A, et al. Characterization and Thermal Stability of Cellulose-graft-polyacryloniytrile Prepared by Using $KMnO_4$/Citric Acid Redox System[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 45.

[7]　DESSARKI A M, TOHER N H, EL-ARNAUTY M B. Gamma Ray Induced Graft Copolymerization of N-vinylpyrrolidone, Acrylamide and Their Mixtures onto Polypropylene Films[J]. Polym Int, 1998, 45: 67.

[8]　GUPTA K C, SUJATA S. Grafting of N, N′-methylenebisacrylamide onto Cellulose Using Co(III)-acetylacetonate Complex in Aqueous Medium[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 906.

[9]　孙中华,陈夫山. DMAc/LiCl 体系下纤维素/聚醚砜共混膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2013, 34(5): 34—36.
SUN Zhong-hua, CHEN Fu-shan. Preparation and Characterization of Cellulose/PES Blend Membrane in DMAc/LiCl System[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 34—36.

[10]　POTTHAST A, ROSENAU T, BUCHNER R, et al. The Cellulose Solvent System N, N-dimethylacetamide/Lithium Chloride Revisited: the Effect of Water on Physicochemical Properties and Chemical Stability[J]. Cellulose, 2002, 9: 41—53.

(下转第 96 页)

particles without Any Post-Treatments[J]. Applied Materials & Interfaces,2012,4:3293—3299.

[11] LI X Y,HE J H. Insitute Assembly of Raspberry and Mulberry-like Silica Nanospheres toward Antireflective and Antifogging Coatings [J]. Applied Materials & Interfaces, 2012,4:2204—2211.

[12] ZHOU G,HE J H,XU L G. Antifogging Antireflective Coatings on Fresnel Lenses by Integrating Solid and Mesoporous Silica Nanoparticles[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2013,176:41—47.

[13] LEE H,ALCARAZl M L,RUBNER M F,et al. Zwitter-Wettability and Antifogging Coatings with Frost-Resisting Capabilities[J]. American Chemical Society,2013,7(3): 2172—2185.

[14] ZHANG L,LU C L,LI Y F. Fabrication of Biomimetic High Performance Antireflective and Antifogging Film by Spin-coating[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2012, 374:89—95.

[15] 沙鹏宇,刘岩,谢雷,等. 亲水性有机硅杂化防雾涂料的制备及性能[J]. 高等学校化学学报,2011,28(11): 2205—2209.
SHA Peng-yu,LIU Yan,XIE Lei,et al. Preparation and Properties of Hydrophilic DEA/Organosilane Hybrid Antifogging Coating[J]. Chemical Journal of Chinese University,2011,28(11):2205—2209.

[16] HUANG Y,ZHOU J M,SU B,et al. Colloidal Photonic Crystals with Narrow Stopbands Assembled from Low-adhesive Superhydrophobic Substrates[J]. Journal of the American Chemical Society,2012,134(41):17053—17058.

[17] WANG J X,ZHANG Y Z,WANG S T,et al. Bioinspired Colloidal Photonic Crystals with Controllable Wettability [J]. Accounts of Chemical Research,2011,44(6):405—415.

[18] 张金枝,程时远,李小琴,等. 单体加料方法对 St/BA/DBMPA 功能性复合阳离子乳液的影响[J]. 高分子材料与工程,2002,18(6):70—73.
ZHANG Jin-zhi,CHENG Shi-yuan,LI Xiao-qin,et al. Effect of Feeding Monomer Method on St/BA/DBMPA Functional Composite Emulsion[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2002,18(6):70—73.

[19] TIAN D L,SONG Y L,JIANG L. Patterning of Controllable Surface Wettability for Printing Techniques[J]. Chemical Society Reviews,2013,42:5184—5209.

[20] 余明光. 单分散功能性聚合物共聚微球的制备研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.
YU Ming-guang. Preparation of Monodisperse Functional Polymers Microspheres[D]. Guangzhou: South China University of Technology,2013.

(上接第 91 页)

[11] 张春峰,王建清,张宇瑶,等. 利用 LiCl/DMAc 技术制备纤维素包装膜的研究[J]. 包装工程,2008,29(1):29—31.
ZHANG Chun-feng,WANG Jian-qing,ZHANG Yu-yao,et al. Research on Cellulose Packaging Films Prepared by LiCl/DM Ac Process[J]. Packaging Engineering,2008,29 (1):29—31.

[12] 成培芳,王建清,王秋利. NMMO 工艺条件对纤维素包装膜性能影响的研究[J]. 包装工程,2007,28(4):14—15.
CHENG Pei-fang,WANG Jian-qing,WANG Qiu-li. Study of Properties of Cellulose Packaging Films Prepared by NMMO[J]. Packaging Engineering,2007,28(4):14—15.

[13] 高珊珊,王建清,刘冰,等. LiCl/DMAc 法纤维素保鲜膜对鲜切马铃薯保鲜效果研究[J]. 包装工程,2008,29 (11):24—26.
GAO Shan-shan,WANG Jian-qing,LIU Bing,et al. Research on the Fresh-keeping Effect of Cellulose Film from LiCl/DMAc Process to Fresh-cut Potato[J]. Packaging Engineering,2008,29(11):24—26.

[14] 孟卿君,李新平. 刮膜速度对 NMMO 法纤维素包装膜结构的影响[J]. 包装工程,2008,29(3):8—10.
MENG Qing-jun,LI Xin-ping. Effect of Casting Speed on the Structure of the Cellulose Packaging Membrane Prepared by NMMO Technology[J]. Packaging Engineering,2008,29 (3):8—10.

[15] SIVAKUMAR M,MALAISAMY R,SAJITHA C J,et al. Preparation and Performance of Cellulose Acetate-polyurethane Blend Membranes and Their Applications-II[J]. J Membr Sci,2000,169:215.

[16] EARLE M,SEDDON K R. Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids[C]//ACS Symposium Series 819 American Chemical Society,Washington,2002: 10.

[17] WELTON T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. Chem Rev,1999,99:2071.

[18] HOLBREY J D,SEDDON K R. Ionic Liquids[J]. Clean Prod Processes,1999(1):223.

[19] GORDON C M. New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids[J]. Appl Catal A Gen,2001,222:101.