

马来酸酐熔融接枝醋酸纤维素的研究

揣成智¹, 王福强¹, 钟沿东², 徐雪梅¹

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 东莞市民兆塑料制品有限公司, 东莞 523000)

摘要: 以醋酸纤维素(CA)为基体树脂, 过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂, 马来酸酐(MAH)为接枝单体, 在双螺杆挤出机中于 175~200 °C 进行熔融接枝. 以红外光谱表征法确定了接枝反应的发生, 研究了引发剂、接枝单体用量对接枝反应的影响, 并研究了接枝单体及其用量对接枝 CA 材料热稳定性能、流变性能的影响. 结果表明: 引发剂 DCP 添加量为 0.4% 时接枝率最高; 随着 MAH 添加量的增加, 接枝率随之增加; CA-g-MAH 较纯 CA 的热稳定性有所提高, 熔体黏度下降, 熔体流动速率提高.

关键词: 醋酸纤维素; 马来酸酐; 熔融接枝

中图分类号: TQ321.22 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)04-0035-04

Study of Melt Graft Modification of Cellulose Acetate by MAH

CHUAI Cheng-zhi¹, WANG Fu-qiang¹, ZHONG Yang-dong², XU Xue-mei¹

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Dongguan Minzhao Plastic Products Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: The melt graft of maleic anhydride(MAH) onto cellulose acetate(CA) was studied. The grafting reaction was initiated by DCP in a twin screw extruder at 175~200 °C. IR spectra showed that the grafting reaction had occurred. The effects of DCP and amount of MAH on the reaction were studied. The effects of MAH and its amounts on the thermal stability and rheological behavior of grafted CA were studied. The results showed that grafting rate was highest when the amounts of DCP was 0.4%. And the grafting rate was higher when the amount of MAH was higher. The thermal stability of CA-g-MAH was better than CA's. The melt viscosity of CA-g-MAH was lower and the MFR was higher.

Keywords: cellulose acetate; MAH; melt graft

醋酸纤维素(CA)是将棉花纤维或木材纤维乙酰化而成, 又叫乙酰纤维素. 醋酸纤维素为白色固体, 呈颗粒状、片状或粉末状, 具有透明、光泽好、韧性好、易于成型加工等特点, 因此被广泛应用于制造眼镜架、涂料、喷漆、纺织纤维、香烟滤嘴、塑料、胶片、反渗透膜等, 是纤维素塑料中应用最为广泛的一种^[1-4]. 但是醋酸纤维素的热稳定性并不理想^[5], 削弱了它的原有优势. 对此, 科学工作者做了大量的研究工作. 吴秋林等^[6]与李娜等^[7]在研究中采用聚乙烯醇(PVA)对 CA 材料进行共混改性, 用相转化法制备得到 CA/PVA 共混超滤膜. 由于 PVA 具有严格的线性结构, 分子间的氢键也使其具有足够的热稳定性能, 因

此所制备得到的 CA/PVA 共混超滤膜的热稳定性能优于单纯的 CA 膜. 聚偏氟乙烯(PVDF)由于分子中的 C—F 键具有较高的键能, 因此具有较高的耐热性能. 北京工业大学的王湛等^[8]采用 PVDF 对 CA 进行改性制备得到耐热性能优异的 CA/PVDF 共混超滤膜.

对 CA 材料的共混改性多有报道, 但是对其进行熔融接枝改性却鲜有报道. 本研究以 CA 为基体树脂, 马来酸酐(MAH)为接枝单体, 过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂, 在双螺杆挤出机中于 175~200 °C 进行熔融接枝. 用红外光谱表征法确定接枝反应的发生, 研究引发剂和接枝单体用量对接枝反应的影响, 对接枝产物的热稳定性和流变性能进行考察.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

醋酸纤维素, CA30, 东莞市民兆塑料制品有限公司; 顺丁烯二酸酐、二甲苯、异丙醇、丙酮、乙醇、盐酸、氢氧化钾, 化学纯, 天津市北方天医化学试剂厂; 过氧化二异丙苯, 化学纯, 上海天莲精细化工有限公司; 酚酞, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司。

SJZ-45 型双螺杆挤出机, 河北文安化工机械厂; JY3002 型分析天平, 上海精密科学仪器有限公司; μ pxrz-400c 型熔融指数测定仪, 吉林大学科教仪器厂; Rh2100 型毛细管流变仪, $L/D = 36$, 德国柏林设备有限公司; TGA-Q500 型热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克仪器公司。

1.2 接枝物的制备、纯化及接枝率的测定

1.2.1 接枝物的制备

称取适量的 MAH 与 DCP, 将二者溶于一定量的丙酮中, 待溶解完全后与一定量的 CA 粉料一起加入高速混合机中, 混合均匀后加入双螺杆挤出机中进行熔融接枝。挤出后水冷、切粒得到 CA-g-MAH。挤出机四区温度分别为 175、190、200、190 °C。

1.2.2 接枝物的纯化

接枝物的纯化参照文献[9]进行。将接枝产物置于 85 °C 真空干燥箱中干燥 8 h, 使产物表面未反应的 MAH 单体升华。取 1 g 左右干燥处理过的接枝物样品放入烧瓶中, 加入 70 mL 二甲苯加热回流 1 h, 使其全部溶解, 将热溶液立刻倒入未加热的同样体积的丙酮中沉降过夜, 然后过滤、干燥, 滤饼以丙酮为溶剂用索氏抽提器抽提 24 h 后, 在 85 °C 下真空干燥至质量恒定。

1.2.3 接枝率的测定

采用滴定法^[10]测定接枝率。准确称取 0.5 g 纯化后的接枝物, 在 120 °C 下, 溶于 50 mL 二甲苯中。溶液冷却至 70 °C 时加入浓度为 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇溶液(已用邻苯二甲酸氢钾标准溶液标定) 2 mL, 摇 2 min 使其充分反应。以酚酞为指示剂, 用 0.05 mol/L 的盐酸-异丙醇溶液滴至无色, 30 min 不变色为终点, 记录所用的盐酸-异丙醇溶液的体积 (V_1)。接枝率 (G_d) 按以下公式计算

$$G_d = \frac{(c_2 V_2 - c_1 V_1) M}{m} \times 100\%$$

式中: c_1 为盐酸-异丙醇溶液的浓度, mol/L; c_2 为氢氧化钾-乙醇溶液的浓度, mol/L; V_1 为盐酸-异丙醇

溶液的体积, L; V_2 为氢氧化钾-乙醇溶液的体积, L; M 为 MAH 的摩尔质量, g/mol; m 为接枝物的质量, g。

1.3 性能测试及表征

将纯化干燥后的样品采用溶液法制成厚度为 50 μ m 左右的透明薄膜, 用红外光谱仪测定其特征吸收峰; 熔体质量流动速率 (MFR) 按照 GB/T 3682—2000《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》进行测试, 负载为 2.16 kg, 测试温度为 190 °C; 将 $L/D = 36$ 、 $D = 1$ mm 的毛细管加热至 190 °C 后, 称取 15 g 接枝物加入料筒, 在设定的 5 个剪切速率下测定熔体黏度; 采用热重分析仪测试产品热性能, 氮气氛围, 以 10 °C/min 升温速率升温至 500 °C。

2 结果与讨论

2.1 CA 及其接枝物的红外表征

在 CA 接枝 MAH 的改性研究中, 为确定 CA 是否与 MAH 发生了接枝反应, 将接枝物纯化并进行红外光谱测定, 然后与纯 CA 的红外谱图进行比较。纯化过程中已经除去了未反应的 MAH 单体以及单体的均聚物, 所以可以根据红外光谱中出现的接枝单体 MAH 的特征吸收峰来判定接枝单体是否已接枝到 CA 大分子链上。图 1 为 CA 及 CA-g-MAH (MAH 添加量为 CA 质量的 5%) 的红外光谱图。对比两个红外谱图可以看出, 接枝物在 1714 cm^{-1} 和 1791 cm^{-1} 都出现了顺丁烯二酸酐特征吸收峰^[9], 对应其 C=O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动, 说明已有 MAH 接枝到 CA 大分子链上。

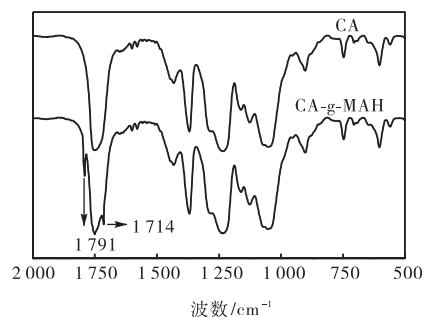


图1 CA及CA-g-MAH的红外光谱图
Fig.1 IR spectra of CA and CA-g-MAH

2.2 DCP添加量对接枝率的影响

DCP 添加量对接枝率的影响如图 2 所示。从图中可以看出, 单体用量固定时, 接枝率随着引发剂

DCP 添加量的增加呈现先上升后又有所下降的趋势. 原因在于:在 CA 的熔融接枝过程中,接枝反应和交联反应是同时存在的. 引发剂用量较少时,大分子自由基浓度较低,它们与接枝单体反应的机会大于它们自己相互反应的机会,接枝反应占主导地位,宏观表现就是接枝率随引发剂用量的增加而增加. 引发剂添加量为 CA 质量的 0.4% 时接枝率最大,为 2.08%. 当引发剂添加量超过 0.4% 时,大分子自由基浓度足够大,而单体的用量一定,造成大分子自由基之间的交联机会明显增加,使得接枝率下降.

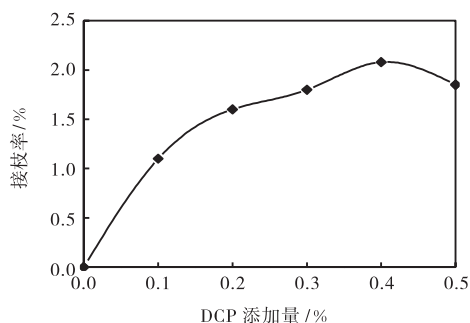


图2 DCP添加量对接枝率的影响

Fig.2 Effect of the amount of DCP on graft rate

2.3 MAH添加量对接枝率的影响

图3是MAH添加量对接枝率的影响. 从图中可以看出,DCP添加量一定时,在一定范围内,随着MAH添加量的增大,接枝率是随之上升的. 在反应体系中,适当增大MAH的添加量意味着MAH与CA大分子自由基反应的几率增加,而与其竞争的MAH自聚反应趋势相对较弱,故接枝率增加.

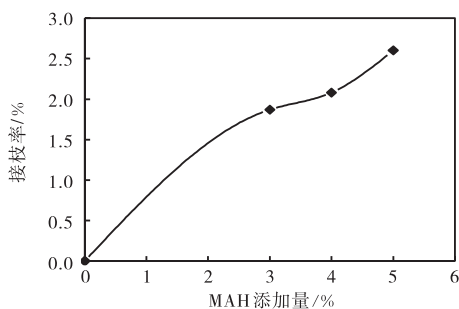


图3 MAH添加量对接枝率的影响

Fig.3 Effect of the amount of MAH on graft rate

2.4 MAH添加量对CA材料热稳定性的影响

图4是CA及其接枝物的TGA曲线,可以看出MAH的接枝CA产物在剩余物质量分数为95%时的热分解温度($T_{95\%}$)较CA的有一定提高,且MAH的添加量越大, $T_{95\%}$ 提高越多. CA的 $T_{95\%}$ 为187.78℃,

而MAH添加量为CA质量的3%、4%、5%的CA-g-MAH的 $T_{95\%}$ 分别为205.78、224.46、237.19℃.

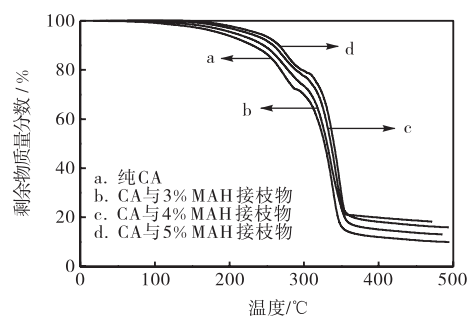


图4 CA及CA-g-MAH的TGA曲线

Fig.4 TGA curves of CA and CA-g-MAH

CA分子链上有大量的—OH,分子之间有大量的氢键存在,使得整个分子自由运动很困难,受热时很容易分解. 在分子链上引入MAH单体,降低了分子间作用力,使分子自由运动变得容易,材料受热时可以吸收相对较多的热量,提高了材料的热稳定性.

2.5 MAH添加量对CA材料流变性能的影响

图5是MAH添加量对CA材料熔体流动速率的影响,图6是CA及三种CA-g-MAH的毛细管流变性能曲线.

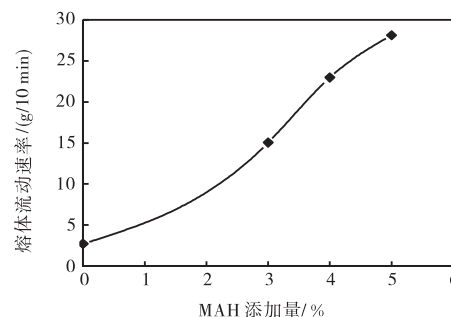


图5 MAH添加量对CA材料熔体流动速率的影响

Fig.5 Effect of the amount of MAH on the MFR of CA

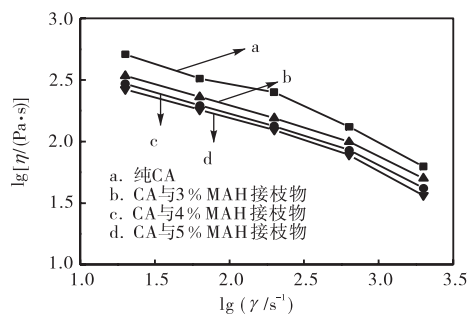


图6 MAH添加量对CA材料毛细管流变性能的影响

Fig.6 Effect of the amount of MAH on the rheological behavior of CA

从两个图中可以看出 MAH 与 CA 的接枝反应显著降低了 CA 材料的熔体黏度,提高了其流动速率,且随着 MAH 添加量的增加,体系黏度随之降低,熔体流动速率随之升高。

CA 分子链之间存在的大量而较强的氢键作用,使得分子链间范德华力较强,分子链的自由运动变得困难,体系黏度较大,熔体流动性较差. CA-g-MAH 是在 CA 大分子链上引入 MAH,降低了分子间的氢键作用,降低了分子间的相互作用,使得分子的自由运动变得容易,从而降低了体系黏度,提高熔体流动速率,改善了 CA 材料的加工性能。

3 结 论

以 CA 为基体树脂,DCP 为引发剂,MAH 为接枝单体,在双螺杆挤出机中于 175~200 °C 进行熔融接枝. 单体用量一定时,随着 DCP 添加量增加,CA-g-MAH 接枝率随之先增加后下降,在 DCP 添加量为 0.4% 时出现最大值;DCP 添加量一定时,在一定的范围内,MAH 添加量增加,CA-g-MAH 接枝率随之增加;CA-g-MAH 较 CA 的热稳定性有较大提高,且 MAH 添加量为 5% 的时候提高最大;CA-g-MAH 较 CA 的体系黏度较小,流动性有显著改善,且随着 MAH 添加量的增加使产物的体系黏度下降。

(上接第 34 页)

纸后湿环压强度的提高有一定的贡献,但氨基酸的最佳使用量还没有找到. 应通过探讨氨基酸的最佳工艺条件来寻找漆酶和氨基酸共同催化提高 OCC 纸浆成纸强度的方法。

参考文献:

- [1] Šernek M, Kamke F A, Glasser W G. Comparative analysis of inactivated wood surfaces[J]. *Holzforschung*, 2004, 58(11): 22-31.
- [2] Chandra R P, Lehtonen L K, Ragauskas A J. Modification of high lignin content kraft pulps with laccase to improve paper strength properties. 1. Laccase treatment in the presence of gallic acid[J]. *Biotechnology Progress*, 2004, 20(1): 255-261.
- [3] Suteera W, Arthur J, Ragauskas A J. Modification of

参考文献:

- [1] 梅洁,陈家楠,欧义芳. 醋酸纤维素的现状与发展趋势[J]. *纤维素科学与技术*, 1999, 7(4): 56-62.
- [2] 赵美玲. 国外二醋酸及其纤维的应用[J]. *合成纤维*, 1983(1): 21-24.
- [3] Wilbert M C, Pellegrino J, Zydney A. Bench-scale testing of surfactant-modified reverse osmosis/nanofiltration membranes [J]. *Desalination*, 1998, 115(1): 15-32.
- [4] Sivakumar M, Malaisamy R, Sajitha C J, et al. Ultrafiltration application of cellulose acetate-polyurethane blend membranes [J]. *European Polymer Journal*, 1999, 35(9): 503-506.
- [5] 张秀真,高素莲. 聚己内酰胺/醋酸纤维素合金膜材料的制备及性能表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(2): 152-155.
- [6] 吴秋林,吴照和. PVA-PE 复合亲水分相膜的研制[J]. *膜科学与技术*, 1995, 15(4): 29-32.
- [7] 李娜,刘忠洲,续曙光. 耐污染膜-聚乙烯醇膜的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 1999, 19(3): 1-7.
- [8] 周翀,王湛,姚金苗,等. 多元线性回归优化聚偏氟乙烯/乙酸纤维素共混微滤膜成膜因素[J]. *化工学报*, 2007, 58(7): 1840-1846.
- [9] 刘西文,王重,侯绍宇. PP 熔融接枝 MAH 的研究[J]. *广州化工*, 2010, 38(1): 85-87.
- [10] 王留阳,吕文华,方建波,等. PP 熔融接枝 AMPS 的研究[J]. *塑料科技*, 2009, 37(4): 43-46.

high-lignin softwood kraft pulp with laccase and amino acids[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2009, 44(3): 176-181.

- [4] 裴继诚,石淑兰,魏华丽,等. 应用漆酶改善未漂硫酸盐木浆的强度性能[J]. *中国造纸*, 2005, 24(6): 1-4.
- [5] 孔垂华,徐效华. 有机物的分离和结构鉴定[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [6] 武汉大学,厦门大学,南开大学,等. 分析化学:下册[M]. 5版. 北京:高等教育出版社,2007.
- [7] 石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003: 294.
- [8] Calcaterra A, Galli C, Gentili P. Phenolic compounds as likely natural mediators of laccase: A mechanistic assessment[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2008, 51(3/4): 118-120.