

高取代度高结晶度醋酸纤维素酯的制备与表征^{*}



王 能, 恩 勇^{*}

(中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650)

摘 要: 在减压蒸馏的多相体系条件下对微晶纤维素进行醋酸酯化改性, 制得一种新型的高取代度高结晶度的醋酸纤维素酯, 其取代度为 1.85 结晶度为 67%。利用 FT-IR、X 射线和 TGA 对其进行了表征。结果表明: 与在以往体系下制得的高取代度的醋酸纤维素酯相比, 这种新型的醋酸纤维素酯不但具有很高的结晶度, 而且基本维持了纤维素的晶形, 且其热稳定性也有很大提高。

WANG N

关键词: 高结晶度; 高取代度; 醋酸纤维素酯

中图分类号: TQ352.712

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2005)01-0049-04

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE ACETATE WITH HIGH DEGREE OF SUBSTITUTION AND HIGH CRYSTALLINITY

WANG Neng, DING En-yong

(Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract The new cellulose acetate of high degrees of substitution and crystallinity was prepared by acetylation of microcrystalline cellulose (MCC) in the heterogeneous system through distillation under reduced pressure. The degrees of substitution and crystallinity of the cellulose were 1.85 and 67%, respectively. The characteristics of this cellulose acetate was analyzed by FT-IR, X-ray and TGA. The results show: of high degree of substitution, the cellulose acetate prepared in heterogeneous system not only has much higher crystallinity than those prepared in quasihomogeneous system, but also keeps the crystal form of cellulose I and has high thermal stability.

Key words high crystallinity; high degree of substitution; cellulose acetate

高效和高值化利用我国丰富的森林资源是林产资源开发的一个重要方面, 纤维素作为重要的林业资源之一, 对其进行改性, 可得到高值化的产品, 例如纳米微晶纤维素^[1]; 也可对纤维素进行物理或化学改性^[2-3], 以拓宽其用途。在纤维素衍生物中, 纤维素醋酸酯是目前纤维素塑料中应用最广泛的一种, 已广泛应用于制造喷漆、涂料、纺织纤维、香烟滤嘴、包装材料、胶片和反渗透膜等^[3-5]。

微晶纤维素是一类重要的化工产品, 在医药、食品、化妆品等精细化工领域有广泛的应用^[6]。在减压蒸馏条件下, 于多相体系中对微米级的微晶纤维素 (MCC) 进行醋酸酯化改性, 制得醋酸纤维素酯。利用高取代度、较高结晶度的醋酸纤维素酯可作为塑料填料加以利用, 来制造可降解塑料。

作者就此研究了在减压蒸馏条件下制备这种醋酸纤维素酯并就其可能的反应机理和其产物的晶体结构、结晶度、晶形等表征的影响因素进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料

* 收稿日期: 2004-02-19

作者简介: 王能 (1977-), 男, 四川达州人, 硕士生, 从事微晶和超细 (纳米) 微晶纤维素改性研究

* 通讯作者: 丁恩勇, 博士生导师。

工业微晶纤维素 (MCC); 醋酸酐、冰醋酸、二甲苯、硫酸皆为分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 多相体系下 MCC 醋酸酯化表面改性 二甲苯为稀释剂, 硫酸为催化剂, 40 °C 水浴, 醋酸酐与 MCC 反应 2 h, 液固比为 15:1。

1.2.2 减压蒸馏多相体系下 MCC 醋酸酯化深度改性 二甲苯为稀释剂, 硫酸为催化剂, 减压蒸馏, 醋酸酐与 MCC 反应 2 h, 反应温度为 39~41 °C。

1.2.3 准均相体系下 MCC 醋酸酯化改性 冰醋酸为稀释剂, 硫酸为催化剂, 40 °C 水浴, 醋酸酐与 MCC 反应 2 h, 液固比为 15:1。

1.3 仪器

广角 X 射线衍射分析 (WAXD): 日本 Rigaku D/max-1200 型 X 射线衍射仪, Cu K α 射线, Ni 片滤波, 结晶度用分峰法计算; 红外光谱分析 (FT-IR): 美国 Nicolet 760 型傅立叶红外变换光谱仪; 热失重分析 (TGA): 美国 TA Instruments 公司出品的 TGA 2050 热重分析仪, 高纯氮气保护, 升温速率为 20 °C/min, 扫描温度范围 25~500 °C。取代度 D_s 的计算^[7]:

$$\begin{aligned} \text{结合醋酸含量} &= [(D - C) \times N_{\text{HCl}} + (A - B) \times N_{\text{NaOH}}] \times 6.005 / W \\ &= 6.000X / (162 + 42X) \end{aligned}$$

式中: A —样品消耗的 NaOH 溶液的体积, mL; B —空白样消耗 NaOH 溶液的体积, mL; D —样品消耗的 HCl 溶液的体积, mL; C —空白样消耗 HCl 溶液的体积, mL; N_{HCl} —HCl 溶液的浓度, mol/L; N_{NaOH} —NaOH 溶液的浓度, mol/L; W —样品的绝干质量, g; X —取代度。

2 结果与讨论

纤维素在减压蒸馏多相体系下的醋酸酯化, 因生成的醋酸纤维素酯并不能溶解于稀释剂中, 所以纤维素始终保持纤维状结构, 是一种完全的多相体系反应。使得化学试剂很难进入内部结晶区, 导致纤维素局部区域的不可及性, 妨碍了多相反应的均匀进行^[3]。这也使得纤维素的结构得到了最大的维持, 提高了产物的结晶度。

2.1 红外表征

从图 1 中样品的红外谱图曲线可以看出, 样品 I、II 的谱图是典型的高取代度的醋酸纤维素酯的谱图: 在 1740 cm^{-1} 附近有很强的 C=O 的伸缩振动吸收峰; 在 1235 cm^{-1} 附近有很强的 C—O—C 的伸缩振动峰; 在 1370 cm^{-1} 处有很强的 CH₃ 变形振动峰, 且吸收强度大于 1430 cm^{-1} 的峰。在对 MCC 进行表面改性时, 由于只引入了很少的乙酰基, 所以样品 III、IV 只在 1740 cm^{-1} 附近有一个很微弱的 C=O 的伸缩振动吸收峰^[8]。通过测量其取代度可以验证: 样品 I 的取代度为 0.0156, 而样品 II 的取代度仅为 0.00991, 证实样品 I、II 中 MCC 的羟基的确只有很少一部分被乙酰基取代了。样品 III 的取代度为 0, 而样品 IV、V 的取代度就高很多, 分别为 1.85 和 2.34, 所以 III 和 IV 在红外谱图上的特征峰基本一致。

2.2 X 射线分析

如图 2 所示, 对 MCC 醋酸酯化表面改性时, 无论是在多相体系下还是在准均相体系下, 由于加入的醋酸酐的量很少, 所以反应基本上都是在 MCC 表层进行, 还没有深入到内部结晶区就终止了。破坏 MCC 表面的无定形区, 但内部的结晶区不受影响, 故纤维素的晶形和内部晶体结构并没有被破坏^[9]。

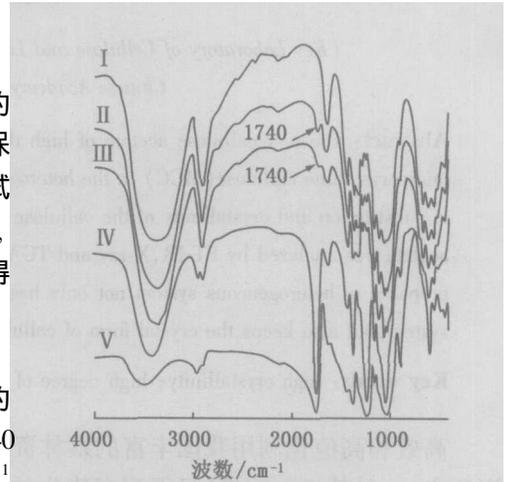


图 1 微晶纤维素和醋酸酯化改性后的 IR 谱图
I. 未改性的 MCC unmodified MCC; II. 准均相体系下表面改性 surface modified in quasi-homogeneous system; III. 多相体系下表面改性 surface modified in heterogeneous system; IV. 减压蒸馏多相体系下深度改性 deeply modified in heterogeneous system with reduced pressure distillation; V. 准均相体系下深度改性 deeply modified in quasi-homogeneous system (图 2 同 same as in Fig. 2)

图 1 微晶纤维素和醋酸酯化改性后的 IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectra for MCC and its acetylation products

所以样品 、 、 的 X 射线光谱图形状基本相同, 其结晶度分别为 84.84 和 81。但深度改性后的样品 、 的结晶度就降低很多, 分别为 67 和 25。

同是高取代度的醋酸纤维素酯, 样品 、 的 X 射线光谱图则有很大区别: 样品 基本上是纤维素 晶形结构; 而样品 的晶形则介于纤维素 和纤维素 之间^[10]。进一步利用分峰法计算出的结晶度也同样相差很大。样品 、 晶形和结晶度的差别, 主要是由于反应体系的不同而导致的。

在准均相体系下 MCC 的酯化反应, 生成的醋酸纤维素酯在醋酸中膨润, 分子链不断被醋酸酯化, 从而脱离 MCC 溶解于体系中。醋酸酯化改性使纤维素氢键作用减弱, 同时醋酸酯基团的引入, 使纤维素结晶结构受到一定破坏, 从而导致纤维素结晶度变低。

多相体系条件下 MCC 的醋酸酯化反应, 在反应过程中也会有醋酸生成, 但在减压蒸馏条件下, 生成的醋酸被稀释剂二甲苯从体系中带出。体系中残余的醋酸与生成的纤维素醋酸酯链段先发生溶剂化作用, 使得醋酸纤维素酯膨润, 分子链间的距离扩大, 有利于未反应的醋酸酐通过这个区域向内部的结晶区渗透, 进一步反应。伴随反应的进行, 醋酸分子不断与生成的醋酸纤维素酯链段发生溶剂化作用, 使其不断膨润; 但由于残余在体系中的醋酸很少, 又被分散于整个体系中, 所以这种膨润是有限的。其作用只能使结晶区的晶胞膨胀, 晶面间距增大, 但结晶区的分子链还是保持整列状态, 所以纤维素的晶形和晶体结构得到了很大的维持^[11]。过滤时, 随着干燥过程的进行, 残余在体系中的醋酸不断挥发, 以前膨润的醋酸纤维素酯链段因去溶剂化作用而重新聚集、进行重排并形成稳定的结构状态, 故其基本维持了纤维素的晶形和较高的结晶度。

2.3 TGA 分析

由图 3 可知, 样品 、 都有两个主要裂解区间, 而且两个主要裂解区间的温度范围很宽。样品的第一个主要裂解区间的温度为 117.6~250.4℃, 在区间内失重 21.9%, 其失重极值温度为 212.8℃; 第二个主要裂解区间为 250.4~470.6℃, 失重 56.7%, 其失重极值温度为 349.9℃。而样品 的第一个主要裂解区间则是为 115.2~283.3℃, 其失重高达 44.3%, 失重极值温度为 197.7℃; 第二个主要裂解区间为 283.3~471.5℃, 仅失重 30.8%, 失重极值温度为 352.8℃。这说明样品 比样品 具有更高的热稳定性^[12-14]。

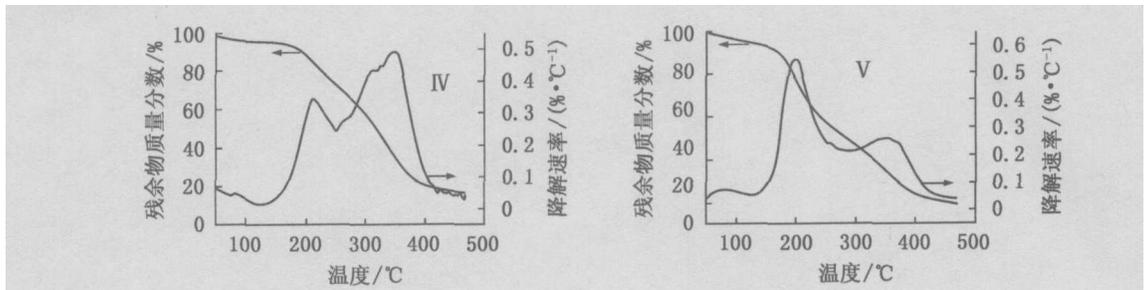


图 3 样品 IV 和 V 的 TGA 谱图

Fig 3 TGA curves of samples and

这是由于在减压蒸馏多相体系下制得的高取代度的醋酸纤维素酯, 基本保持了纤维素 晶形和较高的结晶度, 所以相对于准均相体系下制得的高取代度的醋酸纤维素酯, 纤维素分子链排列更加紧密, 分子链之间的作用力也更强。从而导致分子链的自由活动空间减小, 分子链所受的束缚更多, 因此需要提高更多的能量才能使其裂解, 所以其热稳定性有很大提高^[13-15]。

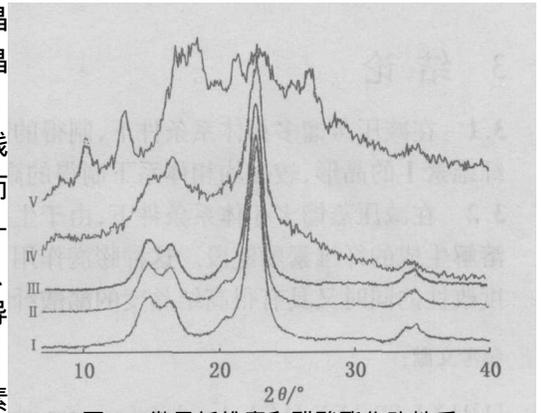


图 2 微晶纤维素和醋酸酯化改性后的 X 射线谱图

Fig 2 X-ray diffraction curves for MCC and its acetylation products

3 结论

3.1 在减压蒸馏多相体系条件下, 制得的高取代度的醋酸纤维素酯不但具有高结晶度, 同时还维持了纤维素的晶形, 较准均相体系下制得的高取代度的醋酸纤维素酯具有更好的热稳定性。

3.2 在减压蒸馏多相体系条件下, 由于生成的大部分醋酸被带出, 体系中残余的醋酸只能膨润而不能溶解生成的纤维素酯链段。这种膨润作用, 有利于醋酸酐的渗透, 促使反应进一步进行。由此可得到深度改性的同时又具有很高结晶度的醋酸纤维素酯。

参考文献:

- [1] LIX F, DING E Y, LIU K. A method of preparing spherical nano-crystal cellulose with mixed crystal forms of cellulose I and II [J]. Chinese Journal of Polymer Science 2001, 19(3): 291-296.
- [2] 沈兆邦. 我国森林资源化学利用的发展前景 [J]. 林产化学与工业, 1999, 19(4): 75- 80
- [3] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999 66- 70 90- 95
- [4] HOLGER W, ROLF M, JOACHIM S. Thermoplastic cellulose acetate and cellulose acetate compounds prepared by reactive processing [J]. J Appl Polym Sci 1997, 64(2): 231-242
- [5] 余权英, 谭向华. 化学转化木材为热塑性塑料 [J]. 林产化学与工业, 1996, 16(1): 75- 81
- [6] ARDIZZONE S, DUCUARDIF S, MUSSNIT, *et al*. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability [J]. Cellulose 1999, 6(1): 57- 69.
- [7] American Society for Testing and Material ASTM Designation [M]. Reapproved 1983 D871- 176
- [8] JOSE A, TRED O, JEAN Y C. The surface chemical modification of cellulose fibers in view of their use in composite materials [J]. Cellulose 1997, 4(4): 305- 320
- [9] SADAYOSHI W, JISUKE H. Molecular chain conformation and crystallite structure of cellulose . Fine structure of rayon fibers [J]. Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition 1974, 12(5): 1 065- 1 087
- [10] MAJANAC L D, POLETI D, TEODOROVIC M. J Determination of the crystallinity of cellulose samples by X-ray diffraction [J]. Acta Polymer 1991, 42 351- 357
- [11] 杨之礼, 蒋听培, 王庆瑞, 等. 纤维素与粘胶纤维 (中册) [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981 88- 90
- [12] SULTAKULOVA A, SARYBAEVA R I, AFANASEV B A. Thermal analysis of powder celluloses modified by Lewis acids [J]. Cellulose Chem Technol 1995, 29 3- 9.
- [13] ROY A K, SEN S K, MATHEW M D, *et al*. Thermal behaviour of jute stick and alkali treated jute sticks [J]. Cellulose Chem Technol 1994, 28(2): 219- 231
- [14] TANH N, EUGENE Z, EDWARD M B . J Thermal analysis of lignocellulosic materials Part . Unmodified materials [J]. Macromol Sci- Rev Macromol Chem, 1981, 20(1): 1- 65.
- [15] MOHAMED A Y, MAGDIZ S, SAMIRAF E. Thermal behavior of cellulose acetate [J]. Thermochim Acta 1989, 150 33- 38