

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.024

聚丙烯酸甲酯接枝改性纳米纤维素^{*}

巩桂芬¹, 胡雪娇¹, 王晓惠¹, 孙举涛²

(1. 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东青岛 266045)

摘要:利用羰基二咪唑(CDI)的高活性活化纳米纤维素(NCC),使NCC表面带有高反应活性的碳碳双键。再以2-溴异丁酸乙酯为引发剂,铜丝为催化剂,制备出低分子量的聚丙烯酸甲酯(PMA)。然后采用活性自由基聚合将PMA接枝到活化的NCC表面,制备出PMA接枝改性的NCC。采用凝胶渗透色谱测定合成的PMA的分子量及分子量分布;通过傅立叶变换红外光谱及X射线衍射分析等测试方法对改性前后的NCC的结构和性能进行了分析。实验结果表明,通过单电子转移活性自由基聚合法合成的PMA分子量为2000,分子量分布窄(分布指数为1.14),并且其成功接枝到NCC表面。

关键词: 纳米纤维素; 聚丙烯酸甲酯; 表面改性

中图分类号: TQ352.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0101-03

Modification of Nano-Crystalline Cellulose by Grafting with Poly(methyl acrylate)

Gong Guifen¹, Hu Xuejiao¹, Wang Xiaohui¹, Sun Jutao²

(1. School of Materials Science and Engineering Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education of Rubber Materials and Engineering, Qingdao 266045, China)

Abstract : Nano-crystalline cellulose(NCC) was activated by CDI to make NCC surface covered with high active double bonds. ---Poly(methyl acrylate)(PMA) with low molecular weight was synthesized by using EBiB as a initiator, Cu as a catalyst. Then PMA was grafted onto the surface of activated NCC, and modified NCC was obtained. The molecular weight and its distribution of PMA were measured by GPC; FTIR and XRD were used to characterize the structure and properties of NCC and modified NCC. The results show that the molecular weight of PMA is 2000 with the distribution being 1.14, and PMA is grafted to the surface of NCC successfully.

Keywords : nano-crystalline cellulose; poly(methyl acrylate); surface modification

纤维素是由D-吡喃型葡萄糖单元(AGU)通过 β -1,4-糖苷键连接而成的线型高分子^[1]。纤维素AGU单元上有3个活泼的—OH基:一个伯—OH基(C-6位)和两个仲—OH基(C-2和C-3位),可以发生与—OH基有关的一系列化学反应,如氧化、交联、醚化、酯化、接枝共聚反应等^[2-4]。纳米纤维素(NCC)也被称为纤维素纳米晶体,具有类似于晶须的特性,是一种直径为1~100 nm之间,长度为几十到几百纳米的棒状纤维素。它不但具有纤维素的基本结构与性能,同时还具有纳米粒子的一些特性,比如:它的强度非常高,拉伸弹性模量约为150 GPa,张应力约为10 GPa^[5-7]。由于NCC的高纯度、高结晶度、高拉伸弹性模量、高强度等特性,加之其具有生物材料的轻质、可降解、生物相容及可再生等特性,使其在复合材料中显示出巨大的应用前景^[8]。

通常情况下,由于纤维素表面羟基的亲水性,使得其与高分子基复合材料的疏水性基质不相容,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等^[9]。在不破坏纤维素本身高结晶、高强度等特性的前提下,通过表面改性的方法降低其亲水性,增加其作为填料与疏水性基质之间的化学相容性,使纤维素在基质中良好地分散并在两相之间形成良好的粘附力,使得作为增强剂的NCC和基质之间的共价键以近乎完美的界面应力传递,并赋予复合材料特殊的力学性能^[10-12]。

笔者利用羰基二咪唑(CDI)的高活性使NCC表面的羟基变成碳碳双键,然后通过单电子转移活性自由基聚合法制备出低分子量的聚丙烯酸甲酯(PMA),再将低分子量的PMA接枝到活化的NCC

^{*} 国家自然科学基金项目(51372128)

联系人: 巩桂芬,教授,博士,主要从事纳米纤维素改性的研究

收稿日期: 2014-11-21

表面,以 PMA 取代活化的 NCC 表面的碳碳双键,制备出 PMA 接枝改性的 NCC。

1 实验部分

1.1 原材料

NCC: 中国国旅贸易有限责任公司;

丙烯酸(AA)、二氯甲烷、二甲基亚砜(DMSO): 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

CDI: 苏州纳美特生物科技有限公司;

丙烯酸甲酯(MA): 分析纯、铜丝,天津市兴复精细化工研究所;

2-溴异丁酸乙酯(EBiB): 分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

五甲基二乙烯三胺(PMDETA): 分析纯,成都贝斯特试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: AVATAR370 型,美国 Thermo Nicolet 公司;

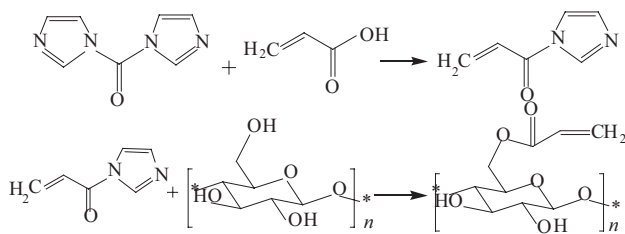
凝胶渗透色谱(GPC)仪: 1100 型,美国安捷伦公司;

X 射线衍射(XRD)仪: X' Pert PRO 型,荷兰帕纳科公司。

1.3 聚丙烯酸甲酯接枝改性的 NCC 制备

(1) NCC 的活化。

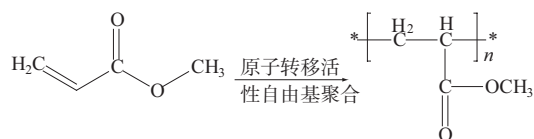
以二氯甲烷作溶剂,将 AA 溶解在二氯甲烷中,置于三口瓶中搅拌,称取定量的 CDI 分批加入到 AA 的二氯甲烷溶液中,室温反应 4 h。称取 0.5 g NCC 倒入试管中,加 10 mL DMSO 涡旋混合 20 min,至 NCC 均匀分散在 DMSO 中,然后将溶剂置换为二氯甲烷,再将 NCC 的溶液倒入 AA-CDI 中,室温反应 20 h。反应结束后将产物透析数天,每 12 h 换一次水。反应式如下:



(2) PMA 的合成。

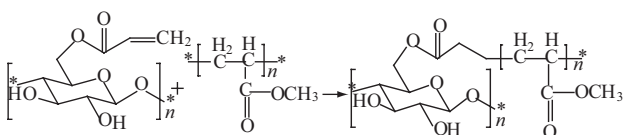
反应在 100 mL 三口瓶中进行,按计算的配比分别加入催化剂、单体、配体、溶剂、引发剂 EBiB。然后真空抽气,充氮气,如此反复 3 次,使体系在氮气氛围下反应。反应结束后将聚合物溶液转移到装有大量蒸馏水的烧杯中,搅拌出现沉淀,将沉淀物分

离出来置于真空干燥箱中干燥至恒重。反应式如下:



(4) 接枝共聚反应。

将活化后的 NCC 溶于 DMSO 中,然后将其加入到 PMA 的合成体系中,室温反应 20 h,反应结束后产物用四氢呋喃洗涤离心,得到目标产物。反应式如下:



1.4 分析与测试

(1) FTIR 分析。

将提纯后的 PMA 接枝改性 NCC 在真空中干燥,研磨制成粉末,与 KBr 粉末混合研磨,经压片后在红外灯下加热除去吸附的水分,然后放入 FTIR 分析仪中进行分析测试。

(2) GPC 分析。

采用 GPC 仪测定 PMA 相对分子质量,四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为标准,测试温度为 30℃。

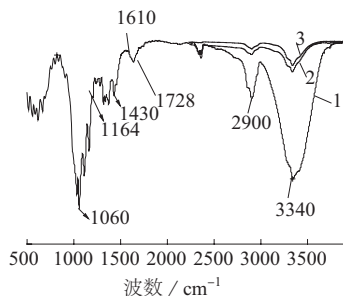
(3) XRD 分析。

采用 XRD 仪分析产物结晶结构,电压为 40 kV,电流 40 MA, Cu 靶,步长 0.013 13°。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 NCC、活化的 NCC 及 PMA 接枝改性的 NCC 的 FTIR 谱图。



1—NCC; 2—活化的 NCC; 3—PMA 接枝改性的 NCC

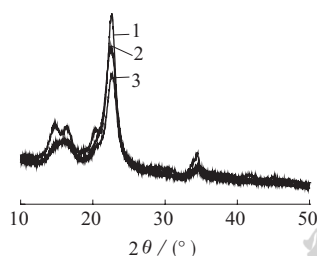
图 1 NCC、活化的 NCC 及 PMA 接枝改性的 NCC 的 FTIR 谱图

图 1 中谱图 1 在波数为 3 300~3 500 cm⁻¹ 左右为羟基吸收峰,2 900 cm⁻¹ 左右是 C—H 吸收峰; 1 430 cm⁻¹ 左右是纤维素葡萄糖上—CH₂ 吸收峰。图中谱图 2 在波数为 1 600~1 680 cm⁻¹ 左右为—CH=CH₂ 的吸收峰,1 740 cm⁻¹ 左右为羰基的吸收

峰,由此可知 NCC 表面已成功接上碳碳双键(丙烯酰氧基)。谱图 3 为 PMA 接枝改性后的 NCC 的 FTIR 谱图,1 730 cm^{-1} 处是酯的羰基的强吸收峰,而 1 000~1 300 cm^{-1} 处是酯的 C—O 吸收峰,由此可知在 NCC 表面已成功接枝上 PMA。

2.2 XRD 分析

图 2 为 NCC,活化的 NCC, PMA 接枝改性的 NCC 的 XRD 图。由图 2 可知,未改性的 NCC 的结晶度较高;活化的 NCC 与空白 NCC 的强衍射峰位置相同,说明两者具有相似的结晶结构;由图中对比可以看出,接枝改性后的 NCC 与原 NCC 也具有相似的结晶结构,但结晶度有所下降,这可能是由于在 NCC 表面上接枝了无定形的 PMA 链,从而使得结晶度在一定程度上降低。



1—NCC; 2—活化的 NCC; 3—PMA 接枝改性的 NCC

图 2 NCC,活化的 NCC, PMA 接枝改性的 NCC 的 XRD 图

2.3 PMA 的 GPC 测试结果分析

合成得到的 PMA 的 GPC 色谱分析结果如表 1 所示。

表 1 PMA 的 GPC 分析结果

项目	数均相对分子质量	重均相对分子质量	峰位相对分子质量	均相对分子质量	多分散性
结果	1937	2222	2147	2521	1.14

由表 1 可以看出,合成的 PMA 的相对分子质量在 2 000 左右,相对分子质量分布指数为 1.14,其分子量分布比较窄,基本符合单电子转移活性自由基聚合的特征。

3 结论

(1) 采用 CDI 活化了 NCC 素,使 NCC 表面带有高反应活性的碳碳双键。

(2) 以 EBiB 为引发剂,制备出分子量低、分子量分布窄的 PMA。

(3) 采用活性自由基聚合将此低分子量的 PMA 成功地接枝到 NCC 表面。

参考文献

[1] 叶代勇. 纳米纤维素的制备 [J]. 化工进展, 2007, 19(10): 1 568—1 575.

Ye Daiyong. Preparation of nano-crystalline cellulose[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 19(10): 1 568—1 575.

[2] 李伟,王锐,刘守新. 纳米纤维素的制备 [J]. 化学进展, 2010, 22(10): 2 060—2 070.

Li Wei, Wang Rui, Liu Shouxin. Preparation of nanocrystalline cellulose[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(10): 2 060—2 070.

[3] Roy D, Semsarilar M, James T G, et al. Cellulose modification by polymer grafting a review[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 5: 2 046—2 064.

[4] 陈红莲,高天明,黄茂芳,等. 纳米纤维素晶体的制备及其在聚合物中应用的研究进展 [J]. 热带作物学报, 2010, 31(11): 2 051—2 058.

Chen Honglian, Gao Tianming, Huang Maofang, et al. Preparation research of nano-crystalline cellulose and its application progress on polymer[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2010, 31(11): 2 051—2 058.

[5] 袁晔,范子千,沈青. 纳米纤维素研究及应用进展 [J]. 高分子通报, 2010, 38(2): 75—79.

Yuan Ye, Fan Ziqian, Shen Qing. Recent development in nanocellulose research and application[J]. Polymer Bulletin, 2010, 38(2): 75—79.

[6] 杨洁,叶代勇. 纳米纤维素晶须表面接枝及其液晶性能研究进展 [J]. 化工进展, 2012, 31(9): 1 990—1 997.

Yang Jie, Ye Daiyong. Progress of surface grafted nano-cellulose whiskers and their liquid crystals[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(9): 1 990—1 997.

[7] Lin Ning, Huang Jin, Chang P R, et al. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid) [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1 834—1 842.

[8] 李培耀,宋国君,元峰,等. 纳米纤维素晶须及其在纳米复合材料中的应用进展 [J]. 现代化工, 2006, 26(9): 96—99.

Li Peiyao, Song Guojun, Qi Feng, et al. Nanocellulose whisker and its application in nanocomposites[J]. Modern Chemistry Industry, 2006, 26(9): 96—99.

[9] Siqueira G, Bras J, Dufresne A, et al. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with along chain isocyanate[J]. Langmuir, 2010, 26: 402—411.

[10] Morandi G, Heath L, Thielemans W. Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through surface-initiated atom transfer radical polymerization(SI-ATRP)[J]. Langmuir, 2009, 25: 8 280—8 286.

[11] Zoppe J O, Habibi Y, Rojas O J, et al. Poly(N-isopropylacrylamide) brushes grafted from cellulose nanocrystals via surface-initiated single-electron transfer living radical polymerization[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(10): 2 683—2 691.

[12] Krouit M, Bras J, Belgacem M N. Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(12): 4 074—4 081.