

文章编号:1674-2974(2016)12-0104-06

二醋酸纤维素酯接枝聚乳酸的制备及性能研究*

黄凯兵[†], 姚异渊, 杨秀文

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以辛酸亚锡为催化剂,二醋酸纤维素酯为接枝骨架,在真空熔融条件下通过 meso-丙交酯的开环聚合反应,制备了二醋酸纤维素酯接枝聚乳酸的共聚物(PLA-g-CDA)。使用 FTIR, DSC 和拉伸实验等多种表征手段对接枝共聚物的性质进行了表征。重点研究了原料用量、催化剂用量、反应温度、反应时间和反应氛围对单体转化率和接枝率的影响,并对接枝共聚物的成膜性、相容性和力学性能进行了评估。结果表明:真空反应环境下,原料 meso-丙交酯与二醋酸纤维素酯的投料比为 4:1,催化剂辛酸亚锡用量为二醋酸纤维素酯质量的 5%,反应温度 140 °C,反应时间 30 min 时,产物的接枝率达到 72%。随着 PLA 接枝率的升高,PLA-g-CDA 更容易成膜,相容性得到改善,力学性能也得到增强。

关键词: meso-丙交酯;二醋酸纤维素酯;接枝率;相容性;力学性能

中图分类号: O636.1

文献标识码: A

Preparation and Properties of Graft Copolymer of Cellulose Diacetate with Polylactic Acid

HUANG Kai-bing[†], YAO Yi-yuan, YANG Xiu-wen

(College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract: The grafting copolymer (PLA-g-CDA) was prepared by using Sn(Oct)₂ as catalyst and grafting meso-lactide onto the cellulose diacetate in the vacuum melting environment. The copolymer was characterized using FTIR, DSC and stretching test. The effects of feed weight ratio, catalyst content, reaction temperature, reaction time and reaction atmosphere on the monomer conversion and grafting ratio were examined. The film compatibility and mechanical properties of the grafting copolymer were then evaluated. The results showed that in the vacuum reaction environment, feed weight ratio of meso-lactide and cellulose acetate was 4:1, catalyst content was 5%, reaction temperature was 140 °C, reaction time was 30 min, and grafting rate of the product was higher. With the increase of PLA grafting rate, PLA-g-CDA was filmed more easily, and the compatibility as well as the mechanical properties was improved.

Key words: meso-lactide; cellulose diacetate; grafting ratio; compatibility; mechanical properties

聚乳酸(PLA)是一种可完全生物降解的新型环境友好型材料,使用后能被自然界中微生物完全降解,最终生成二氧化碳和水,无环境污染^[1]。但它同

时存在着性脆、力学性能差、热稳定性差、成本高等一系列问题,限制了其应用范围。因此,需要对 PLA 进行改性,以克服以上缺点,提高其性能。

* 收稿日期:2016-03-03

基金项目:湖南省科技计划重点研发项目(2016WK2004)

作者简介:黄凯兵(1966-),湖南双峰人,湖南大学副教授

[†] 通讯联系人, E-mail: huangkaibing8888@163.com

纤维素是世界上最丰富的天然高分子化合物,在地球上存在量大且来源广泛,在自然环境中能被微生物完全降解,也是一种绿色环保材料.但它存在塑性差、耐化学腐蚀性差、高温易分解等缺点,不利于其成型加工.因此,需要对纤维素进行改性,其中关于纤维素的接枝改性已经有了大量的报道^[2-4].二醋酸纤维素酯(CDA)是最早商业化生产的纤维素衍生物,在塑料、烟草、包装、纺织和制药领域有着广泛的应用^[5].但是 CDA 的流动温度高,熔融温度与分解温度过于接近,导致其热加工性能受到限制.因此降低该材料的熔融温度成为提高 CDA 性能的关键^[6].传统的共混改性虽然可以在一定程度上改善材料性能,但仍存在共混体系相容性不佳、增塑剂析出和分解等问题.

本文以辛酸亚锡为催化剂,二醋酸纤维素酯为接枝骨架,真空熔融条件下通过 meso-丙交酯的开环聚合反应,制备了一种新型二醋酸纤维素酯接枝聚乳酸的共聚物(PLA-g-CDA),研究了原料用量、催化剂用量、反应温度、反应时间和反应氛围对单体转化率和接枝率的影响,并对接枝共聚物的成膜性、相容性和力学性能进行了评估.

1 实验部分

1.1 实验原料

二醋酸纤维素酯(CDA,取代度 2.2,工业级); meso-丙交酯(分析纯,美国 Natureworks 提供);辛酸亚锡(CP, Sn(Oct)₂, 国药集团化学试剂有限公司);甲苯(AR,天津市进丰化工有限公司);氯仿(AR,天津市进丰化工有限公司);无水乙醇(AR,天津市进丰化工有限公司).

1.2 实验方法

将 meso-丙交酯和二醋酸纤维素酯置于真空干燥箱中干燥 24 h,完全去除水分后按所需的投料比置于真空耐压瓶中,抽真空后油浴加热搅拌至 140 °C,待瓶内原料全部熔融且混合均匀后,用注射器加入定量的催化剂 Sn(Oct)₂ 的甲苯溶液,二次抽真空后继续搅拌反应 30 min,停止加热.冷却至室温后加入氯仿,待反应产物全部溶解后加入无水乙醇进行沉淀,隔夜析出后将白色沉淀物抽滤,置于 55 °C 真空干燥箱中干燥 24 h 后得到淡黄色粗产物.将粗产物置于索氏抽提器中,以甲苯为溶剂,抽提 24 h 后干燥产物,即可得到纯 PLA-g-CDA 接枝产物.

1.3 表征与测试

傅里叶红外光谱(FTIR)测试采用 Nicolet 6700 型红外光谱仪进行检测,KBr 压片法.

差示扫描量热分析(DSC)采用 STA449C 型德国耐驰同步综合热分析仪,将样品在 Ar₂ 氛围中以 5 °C/min 从室温升至 220 °C,再以 10 °C/min 降至室温,最后再以 5 °C/min 升至 220 °C,取上述二次升温曲线.

力学测试采用 LWK-250 型微控电子拉力试验机进行,将样品制成 0.1 mm 厚的标准件后,以 5 mm/min 的速率进行拉伸强度试验.

反应过程中产物的单体转化率(C)和接枝率(G)分别按式(1)(2)进行计算.

$$C = (W_1 - W_0) / W_2 \times 100\%, \quad (1)$$

$$G = (W_3 - W_0) / W_0 \times 100\%. \quad (2)$$

式中:W₀为二醋酸纤维素酯的投料量,g;W₁为接枝粗产物的质量,g;W₂为 meso-丙交酯的投料量,g;W₃为接枝纯产物的质量,g.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

二醋酸纤维素酯(CDA)和二醋酸纤维素酯接枝聚乳酸的共聚物(PLA-g-CDA)的红外光谱如图 1 所示.

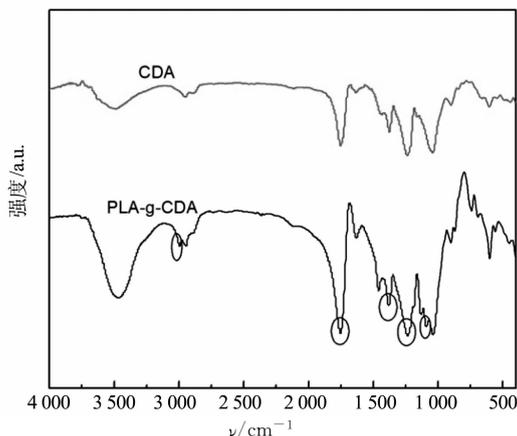


图 1 CDA 和 PLA-g-CDA 的红外图谱
Fig.1 The FT-IR spectrogram of CDA and PLA-g-CDA

由红外图谱分析可知,CDA 具有在 1 750 cm⁻¹ 处 C=O 的伸缩振动峰,1 380 cm⁻¹ 处的 -CH₃ 的伸缩振动峰,1 240 cm⁻¹ 处的醋酸酯基中的 C—O—C 的伸缩振动峰和 1 040 cm⁻¹ 处的 CDA 主链上醚键的 C—O—C 的伸缩振动峰.对比 PLA-g-CDA 接枝共聚物,不仅 1 240 cm⁻¹ 处的 C—O—C, 1 380

cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$, $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}=\text{O}$, $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}$ 伸缩振动峰的吸收峰明显增强, 而且在 $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的酯基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动峰. 以上分析表明, 接枝共聚物中存在聚乳酸支链, meso-丙交酯发生开环聚合反应接枝到二醋酸纤维素酯上, 产物为 PLA-g-CDA 共聚物^[7].

2.2 差示扫描量热分析(DSC)

图 2 所示为 PLA, CDA 和不同接枝率的 PLA-g-CDA 共聚物的二次升温 DSC 曲线图.

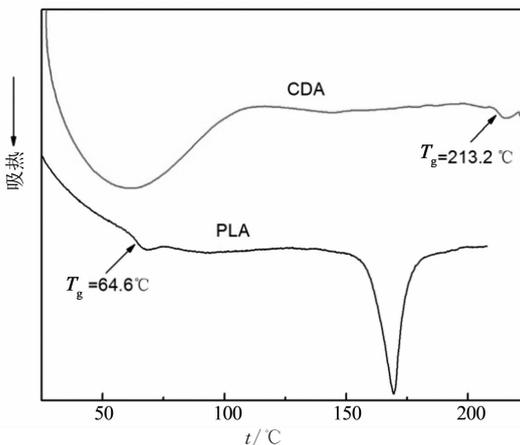
由图 2 可知, 通过 PLA 的接枝, CDA 的玻璃化转变温度 T_g 有了明显的下降, 且随着接枝率的提高, 接枝共聚物的玻璃化转变温度逐渐降低. 造成这种现象的主要原因是 PLA 的分子链段是非极性的且较柔软, 随着 PLA 短支链的引入接枝, CDA 分子间的氢键密度大大降低, 破坏其大分子链段的规整性, 使得 CDA 的刚性降低, 起到了类似内增塑的效果. 且随着更多 PLA 支链的引入或增长, 接枝共聚物的分子链柔性就越大, 因此 T_g 就呈现逐渐降低的趋势.

2.3 接枝反应的影响因素

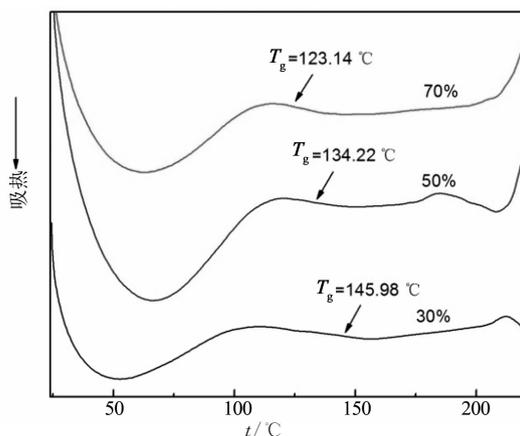
目前大多数的研究者认为, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 引发内酯开环聚合的反应体系中, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 只起到催化剂的作用, 而真正的引发剂则是体系内诸如水或其他羟基化合物等的杂质. 因此在聚乳酸接枝二醋酸纤维素酯的反应中, 水或者其他羟基化合物都有可能成为 meso-丙交酯的开环聚合引发剂, 导致聚乳酸均聚物或其他副产物的生成, 氧气的存在则会使高温熔融体系中的反应产物氧化分解. 因此该接枝反应需在无水无氧的环境中进行. 苏志锋等^[8]、于晓琳^[9] 采用全程通氮气保护的方法进行接枝反应. 该研究表明, 在原料丙交酯与二醋酸纤维素酯的投料比为 4 : 1, 催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 用量为 CDA 质量的 1%, 反应温度 $150\ ^\circ\text{C}$, 反应时间 30 min 时, 产物的接枝率最高. 本实验对实际操作过程中遇到的难点进行改进, 采用二次抽真空方法进行接枝反应, 重复实验 5 次, 取有效数据平均值. 研究了原料用量、催化剂用量、反应温度、反应时间和反应氛围对单体转化率和接枝率的影响. 结果表明: 真空环境下, 原料 meso-丙交酯与 CDA 的投料比为 4 : 1, 催化剂用量 $m[\text{Sn}(\text{Oct})_2] : m(\text{CDA})$ 为 5%, 反应温度 $140\ ^\circ\text{C}$, 反应时间 30 min 时, 产物的接枝率最高.

2.3.1 原料用量

如图 3 所示, 在真空反应环境下, 催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 用量为 CDA 质量的 2%, 反应温度 $140\ ^\circ\text{C}$, 反应时间 30 min, 研究原料用量对转化率(C)和接枝率(G)的影响.



(a) 第 1 次升温



(b) 第 2 次升温

图 2 PLA, CDA 和不同接枝率 PLA-g-CDA 的二次升温 DSC 曲线

Fig. 2 The DSC curves in the second heating of PLA, CDA and PLA-g-CDA

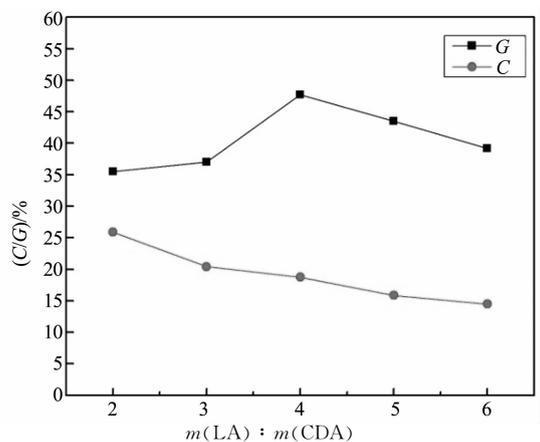


图 3 原料用量对 C 和 G 的影响

Fig. 3 Effect of feed weight ratio on C and G

由图 3 可知, 随着原料 meso-丙交酯投料量的增加, C 逐渐减小, G 先增大后减小, 并且当原料用量比 $m(\text{LA}) : m(\text{CDA})$ 为 4 : 1 时, G 为最大值. 造成这种现象的原因主要是随着原料 meso-丙交酯投料量的增加, 反应体系中 CDA 和丙交酯能够更好地混合接触, 使接枝共聚的机率更大, 因此 G 会逐渐

增大. 而 G 随后又呈现减小的趋势, 可能是由于过量的丙交酯的加入, 在催化剂用量恒定的条件下, 丙交酯自身均聚的机率大于与 CDA 接枝的机率, 从而导致接枝共聚物产量的下降. 同时由于反应体系中微量水的存在, 使得 meso-丙交酯均聚得到的 PLA 分子量偏小, 无法完全沉淀析出, 因此 C 也逐渐减小.

2.3.2 催化剂用量

如图 4 所示, 在真空反应环境下, 原料用量 $m(\text{LA}) : m(\text{CDA})$ 为 4 : 1, 反应温度 140 °C, 反应时间 30 min, 研究催化剂用量对 C 和 G 的影响.

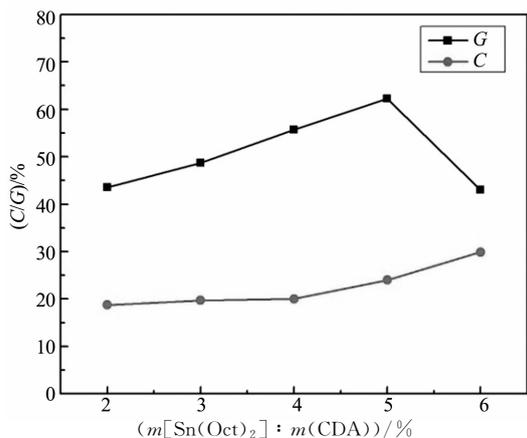


图 4 催化剂用量对 C 和 G 的影响

Fig. 4 Effect of catalyst content on C and G

由图 4 可知, 随着催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 用量的增加, C 逐渐增大, G 先增大后减小且当催化剂用量 $m[\text{Sn}(\text{Oct})_2] : m(\text{CDA})$ 为 5% 时取得最大值. 这主要是由于催化剂用量的增加产生了更多的配位活性中心, 从而使 C 和 G 增大明显. 当催化剂用量超过 5% 后, 由于原料 CDA 的用量一定, 配位活性的增加导致 PLA 接枝链的变短, 同时使得均聚的速率大于接枝的速率, 最终使 G 产生一定的下降.

2.3.3 反应时间

真空反应环境下, 原料用量 $m(\text{LA}) : m(\text{CDA})$ 为 4 : 1, 催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 用量为 CDA 质量的 5%, 反应温度 140 °C, 研究反应时间对 C 和 G 的影响, 其结果如图 5 所示.

由图 5 可知, 随着反应时间的增加, C 和 G 都呈现出先增加后减小的趋势, 并且都在反应时间为 30 min 时取得最大值. 原因是在到达 30 min 前, 反应未能完全进行, 因此 C 和 G 都是先增大. 在超过 30 min 之后, 一方面由于随着反应的进行, 反应体系的黏度不断增大和原料量减小使得反应变得难以继续, 另一方面在高温条件下, 反应体系中分子内、分子间发生酯交换等副产物的生成、原料和产物的热分解也使得反应难以进行, 熔融体系颜色逐渐变深,

最终导致 C 和 G 开始逐渐下降.

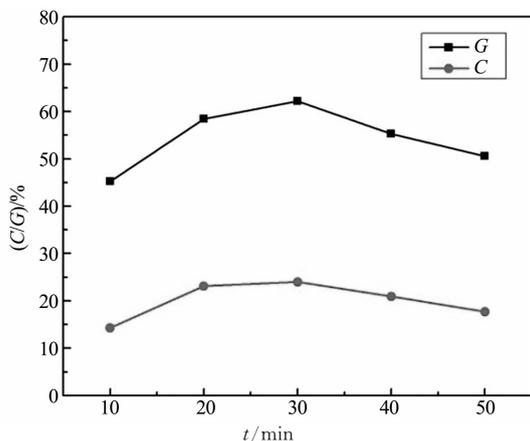


图 5 反应时间对 C 和 G 的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on C and G

2.3.4 反应温度

真空反应环境下, 原料用量 $m(\text{LA}) : m(\text{CDA})$ 为 4 : 1, 催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 用量为 CDA 质量的 5%, 反应时间 30 min, 研究反应温度对 C 和 G 的影响, 其结果如图 6 所示.

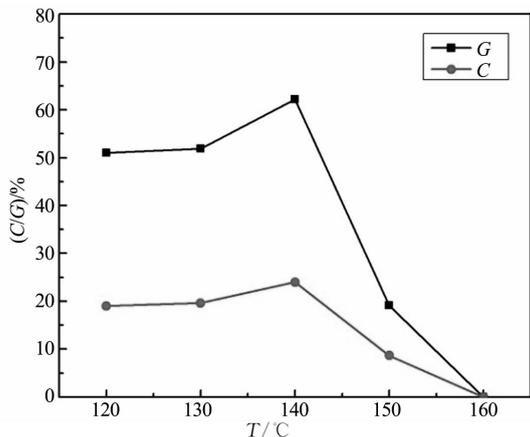


图 6 反应温度对 C 和 G 的影响

Fig. 6 Effect of reaction of temperature on C and G

由图 6 可看出, 随着温度的升高, C 和 G 都呈现出先增大后减小的趋势且在反应温度为 140 °C 时取得最大值. 造成这种现象的原因是催化剂需要在较高温度下才能有高活性, 因此在反应温度开始升高阶段会使 C 和 G 增大, 当达到一个合适的温度时, 既能使催化剂有较高的活性, 又能限制反应体系中副反应的速率. 而过高的反应温度则会使反应体系中的原料和产物发生热分解, 反应体系的颜色逐渐变深黑色, 最终使得反应完全无法进行.

2.3.5 反应氛围

原料用量 $m(\text{LA}) : m(\text{CDA})$ 为 4 : 1, 催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 用量为 CDA 质量的 5%, 反应时间 30 min, 研究反应氛围对 C 和 G 的影响.

实验结果显示,在其他实验条件相同的情况下,真空环境中的 C 和 G 要明显优于 N_2 保护氛围中. 主要原因可能是随着 N_2 的 通入,熔融体系中部分丙交酯被气流带走并在瓶口处结晶,造成原料的损失. 另一方面随着反应的进行体系黏度增大使得搅拌难以进行,反应难以完全.

2.4 成膜性与相容性

图 7 为 PLA, PLA/PLA-g-CDA/CDA 三元共混、PLA/CDA 共混的成膜效果图. 分析可知, PLA 虽然可以成膜,但是由于其自身存在性脆、韧性差等

缺点,使得 PLA 起膜困难,膜厚度分布不均匀且有一定程度的破损. 而 PLA/CDA 共混改性可改善薄膜的上述缺点,从而得到完整的半透明共混薄膜,但由于 PLA 与 CDA 存在相容性差的问题,使得共混薄膜中相分离析出比较严重. 最后将 PLA-g-CDA 接枝共聚物作为相容剂加入 PLA/CDA 二元共混物中,制备出的薄膜在相容性上有了比较明显的改善,薄膜厚度均匀且柔韧性好,并且随着 PLA-g-CDA 接枝共聚物的接枝率的提高,薄膜的透明度越高,相分离现象越不明显^[10].

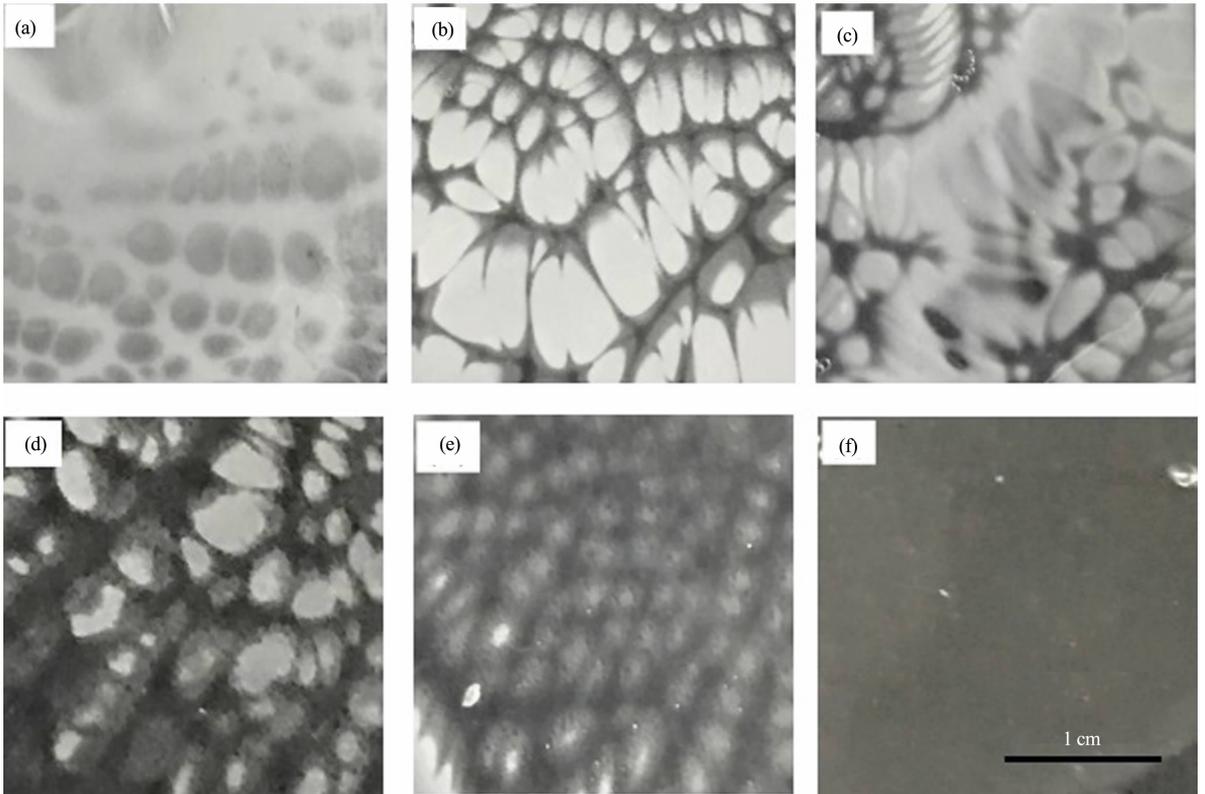


图 7 (a)PLA 膜、(b)PLA/CDA 共混膜、(c-f) $G=10\%$, 30% , 50% , 70% 的 PLA/PLA-g-CDA/CDA 共混膜的成膜图片
Fig. 7 The photographs of different components films (a)PLA, (b)PLA/CDA, (c-f)PLA/PLA-g-CDA/CDA

2.5 力学性能

图 8 所示为 PLA 和部分不同接枝率的 PLA-g-CDA 接枝共聚物的标准件,经过拉伸实验得到的材料的应力-应变曲线,表 1 为材料的拉伸强度和断裂伸长率.

由图 8 和表 1 分析可知,PLA 的拉伸断裂强度为 21.7 MPa,断裂伸长率为 31.6%;而经过接枝改性后的 PLA-g-CDA,由于 CDA 的加入使得材料的拉伸断裂强度有了比较明显的提高,而材料的韧性减小. 随着 G 的增大,接枝共聚物的拉伸断裂强度呈现出增强的趋势,而断裂伸长量则逐渐减小,材料表现为脆断,这与 CDA 材料本身的力学性能相一

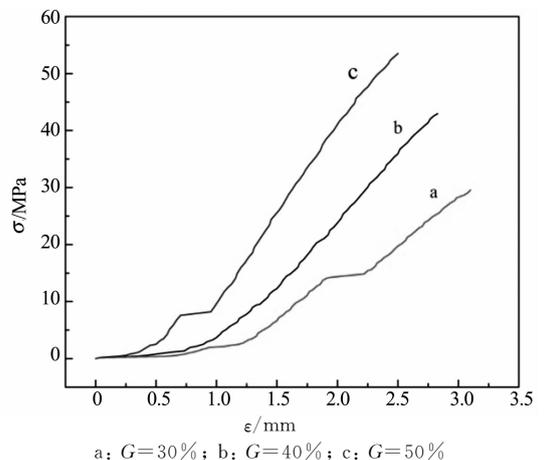


图 8 PLA-g-CDA 的应力-应变曲线
Fig. 8 The stress-stain curve of PLA-g-CDA

致.说明通过接枝 CDA 得到的 PLA 改性材料可以比较明显地改善 PLA 的力学性能.

表 1 PLA, CDA, PLA-g-CDA 的力学性能
Tab.1 The mechanical properties of PLA, CDA and PLA-g-CDA

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PLA	21.7±2.0	31.6±5.0
G=30%的 PLA-g-CDA	29.6±1.2	2.6±0.5
G=40%的 PLA-g-CDA	42.3±0.9	2.3±0.3
G=50%的 PLA-g-CDA	53.7±1.1	2.1±0.3
G=60%的 PLA-g-CDA	61.5±0.7	1.9±0.2
G=70%的 PLA-g-CDA	68.5±1.2	1.8±0.1
CDA	146.1±0.6	1.0±0.1

3 结 论

通过二次抽真空法制备了 PLA-g-CDA 接枝共聚物.原料 meso-丙交酯与 CDA 的投料比为 4:1, 催化剂用量 $m[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:m(\text{CDA})$ 为 5%, 反应温度 140 °C, 反应时间 30 min 时, 产物的接枝率达到 72%. 随着 PLA 接枝率的升高, CDA-g-PLA 的 T_g 不断降低, 以接枝共聚物为相容剂, PLA/CDA 共混体系更容易成膜, 相容性得到改善, 从而较大幅度地降低了 CDA 的熔融温度, 纺丝温度可达 150 °C 左右, 较好地实现了 CDA 的熔融纺丝加工并降低了成本, 同时产品的力学性能也得到增强. 可降解、力学性能优良、成膜及相容性好和便于加工的 PLA/CDA 二元材料在工业领域具有广阔的应用前景.

参考文献

- [1] 杨斌.绿色塑料聚乳酸[M].北京:化学工业出版社, 2007:7-10.
YANG Bin. The green plastic of polylactic acid [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007:7-10. (In Chinese)
- [2] 解光明, 宋晓青, 马宗斌, 等. 羟乙基纤维素接枝 N-异丙基丙酰胺的研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(6): 629-632.
XIE Guang-ming, SONG Xiao-qing, MA Zong-bin, *et al.* Study on the graft copolymer of hydroxyethylcellulose with N-isopropyl acrylamide[J]. Chemical Research and Application, 2007, 19(6): 629-632. (In Chinese)
- [3] 张元琴, 黄勇. 以纤维素材料为基质的生物降解材料的研究

进展[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 25-29.

ZHANG Yuan-qin, HUANG Yong. Development of re-research of cellulose-based biodegradable materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1999, 15(5): 25-29. (In Chinese)

- [4] TERAMOTO Y, NISHIO Y. Cellulose diacetate-graft- poly (lactic acid) s; synthesis of wide-ranging compositions and their thermal and mechanical properties[J]. Polymer, 2003, 44(9): 2701-2709.
- [5] BUCHANAN C M, GARDNER R M, KOMAREK R J. Aerobic biodegradation of cellulose acetate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(10): 1709-1719.
- [6] 邓文键, 庄旭品. 二醋酸纤维素接枝聚乳酸的结晶行为研究 [C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆: 国家仪表功能材料工程技术研究中心, 2010: 327-330.
DENG Wen-jian, ZHUANG Xu-pin. Study on crystalline behavior of cellulose diacetate and poly (a-ctid acid) copolymer [C]// Proceedings of the Seventh China Functional Materials and Applications Conference. Chongqing: National Instrument Materials Engineering Technology Research Center, 2010: 327-330. (In Chinese)
- [7] 周洪, 龚丽丽, 熊杉, 等. 二醋酸纤维素接枝聚乳酸增容聚乳酸/二醋酸纤维素共混体系[J]. 应用化工, 2013, 42(2): 295-298.
ZHOU Hong, GONG Li-li, XIONG Shan, *et al.* CDA-g-PLA solubilize the blends system of CDA/PLA[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(2): 295-298. (In Chinese)
- [8] 苏志锋, 于晓琳, 赵耀明, 等. 二醋酸纤维素接枝丙交酯共聚物的合成与表征[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(9): 1101-1104.
SU Zhi-feng, YU Xiao-lin, ZHAO Yao-ming, *et al.* Study of the graft copolymer of cellulose diacetate with L-lactide[J]. Chemical Research and Application, 2008, 20(9): 1101-1104. (In Chinese)
- [9] 于晓琳. 二醋酸纤维素接枝丙交酯共聚物的合成、表征及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学材料科学与工程学院, 2008: 10-16.
YU Xiao-lin. Study of the graft copolymer of cellulose diacetate with L-lactide[D]. Guangzhou: College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, 2008: 10-16. (In Chinese)
- [10] 龚丽丽. 二醋酸纤维素酯接枝聚乳酸的制备[D]. 长沙: 湖南大学材料科学与工程学院, 2013: 44-47.
GONG Li-li. Synthesis of cellulose diacetate grafting Poly (Lactic acid)[D]. Changsha: College of Materials Science and Engineering, Hunan University, 2013: 44-47. (In Chinese)