

研究简报

超声-微波共辐射法合成纤维素-MMA
接枝共聚物

张广志, 孙晨雅, 蒋 学, 黄 丹

(江南大学纺织服装学院生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

关键词: 超声波; 微波; 甲基丙烯酸甲酯; 微晶纤维素; 热稳定性

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.08.046

中图分类号: TQ 352

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 08-2661-06

Synthetic MCC-MMA graft copolymer under ultrasound-microwave
collaborative irradiation

ZHANG Guangzhi, SUN Chenya, JIANG Xue, HUANG Dan

(Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Grafting of methyl methacrylate (MMA) onto microcrystalline cellulose (MCC) using ceric ammonium nitrate (CAN) as a redox initiator was carried out under ultrasound and microwave synergistic irradiation. The effects of varying monomer concentration, initiator, and reaction time of graft polymerization were studied by determining the grafting parameters, such as grafting percentage. The optimized reaction conditions which resulted in maximum graft ratio of 93% were monomer concentration of $3 \text{ ml} \cdot (\text{g MCC})^{-1}$, initiator concentration of $0.25 \text{ mmol} \cdot (\text{g MCC})^{-1}$ and exposure time of 9 min. The graft copolymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermo gravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimeters (DSC), which elucidated the structure changes in comparison with MCC. The crystallinity of the graft copolymers decreased in comparison with that of MCC, and TGA and DSC revealed that copolymer had more thermal stability.

Key words: ultrasound; microwave; methyl methacrylate; microcrystalline cellulose; thermal stability

引 言

纤维素作为一种天然的可再生高分子材料, 存在于丰富的绿色植物中, 是自然界取之不尽用之不

竭的清洁资源。因此, 在煤、石油、天然气的储量日益减少的今天, 纤维素可作为一种可持续发展的绿色资源来研究和开发。而且天然植物纤维资源丰富、价格低廉, 并且具有较好的生物可降解性, 在

2011-11-02 收到初稿, 2012-04-09 收到修改稿。

联系人: 黄丹。第一作者: 张广志 (1988—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 江苏省高校科研成果产业化推进项目 (JHB2011-27); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (苏政办发 2011-137 号); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (20111753)。

Received date: 2011-11-02.

Corresponding author: Prof. HUANG Dan, huangdan6@163.com

Foundation item: supported by College Industrialization Project of Jiangsu Province (JHB2011-27), PAPD (2011-137) and the Scientific Innovation Research of College Graduate in Jiangsu Province (20111753).

解决人类所面临的能源、资源和环境问题方面有重要意义^[1]。然而纤维素作为一种天然高分子化合物,在性能上存在诸多缺陷,如不耐化学腐蚀、热稳定性差等。如果在纤维素大分子链上接枝上特定基团,可以有效克服此类缺点并使其获得热塑性、高吸水性等优良性能从而用于复合材料、生物降解塑料、离子交换树脂、吸水树脂、絮凝剂等领域^[2]。

近年来国内外对丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯接枝纤维素及其衍生物的研究进行了报道^[3-6],但多是常规加热条件下反应,反应进程缓慢。进入 21 世纪,由于微波技术的引入,使该反应具有快速、均匀及无滞后效应等优点。使反应时间由十几个小时缩减至 1 h 以内^[7-9]。同时超声波辅助纤维素与丙烯酸的固相接枝的研究也有所开展,与常规反应方式相比具有较大优势^[10-11]。而超声-微波协同作用促进甲基丙烯酸甲酯接枝纤维素的研究尚未见报道。

本文对超声-微波协同作用下微晶纤维素(MCC)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)固相接枝技术进行了研究。着重通过 IR、XRD、¹H NMR、TGA、DSC 等测试手段在结构上表征 MCC 与 MMA 的固相接枝,并对影响接枝效率的各因素进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

微晶纤维素 MCC: J&K 公司;硝酸铈铵(AR): 上海跃龙有色金属公司生产;甲基丙烯酸甲酯(CP): 国药集团化学试剂有限公司;丙酮(AR): 国药集团化学试剂有限公司。

XO-SM50 超声波微波组合反应系统(超声频率 25 kHz,微波频率 2450 MHz): 南京先欧仪器制造有限公司。

1.2 微晶纤维素/甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物的合成

在装有回流冷凝管的特制三口烧瓶中加入 MCC 和一定量去离子水,通入氩气一段时间,先用超声波 360 W 预处理一定时间,使纤维素充分溶胀。然后用针孔注射器加入一定量 0.1 mol · L⁻¹ 的硝酸铈铵水溶液和 MMA,在超声(360 W)-微波(160 W)协同作用下进行接枝反应,待反应一定时间后终止反应。待其自然冷却后,取得出接

枝共聚物粗产物。将所得的 MCC 接枝粗产物在 250 ml 索氏提取器中以丙酮为溶剂,80℃抽提 8 h 以去除 MMA 及其均聚物,然后在真空烘箱中 65℃干燥至恒重,即得接枝聚合物^[11](记作 MCC-g-MMA)。根据式(1) 计算实验接枝率。

$$G = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100\% \quad (1)$$

式中 G 为接枝共聚物的接枝率,%;W_o 为接枝前纤维素的质量,g;W_g 为接枝共聚物的质量,g。

1.3 接枝共聚物的表征

1.3.1 接枝产物的红外表征测试 将干燥至恒重后的 MCC 和 MCC-g-MAA 用溴化钾压片,采用 Thermo Fisher 公司生产的型号为 Nicolet iS10 的傅里叶变换红外光谱仪进行光谱分析,波数范围在 500~4000 cm⁻¹。

1.3.2 接枝产物的 X 衍射表征测试 样品的 X 射线衍射分析在德国 Bruker AXS 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行。采用铜靶 CuK_α(λ=0.15406 nm),功率为 1600 W (40 kV × 40 mA),采用 NaI 晶体闪烁计数器(scintillation counter)测量 X 射线的强度,扫描范围为 3°~60°,扫描速度 4 (°) · min⁻¹,步长 0.02°。DS-SS-RS 设置分别为 1 mm-1 mm-0.1 mm [发散狭缝(DS),防散射狭缝(SS),接受狭缝(RS)]。

1.3.3 接枝产物的核磁表征测试 采用 AVANCE III 400 MHz 全数字化核磁共振谱仪,用氘代氯仿作溶剂进行测试。

1.3.4 接枝产物的热性能测试 DSC: 采用 TA Instruments-Waters LLC 公司生产的型号为 Q200 的示差扫描量热仪,以氮气作为保护气,以 20 °C · min⁻¹ 从 20℃ 升温到 110℃,恒温 5 min,快速降温至 80℃再以 20 °C · min⁻¹ 从 80℃ 升温到 500℃进行测试。

TGA: 采用 METTLER TGA/DSC1,以氮气作为保护气,以 10 °C · min⁻¹ 从 50℃ 升温到 600℃ 进行热失重的测定。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对接枝率的影响

2.1.1 超声波预处理时间的影响 由表 1 可知,当其他反应条件不变时,接枝率随着预处理时间的延长而增加。当预处理时间为 6 min 时,接枝率达到最大值,以后逐渐下降。原因是超声波作用使纤

表 1 不同反应条件及其相对产物接枝率

Table 1 Effect of pretreatment time, consumption of monomer, initiator and grafting time on graft ratio

No.	Pretreatment time ^① /min	Consumption of monomer/ml	Consumption of initiator/mmol	Grafting time ^② /min	Grafting ratio/%
1	0	2.0	0.20	12	8.0
2	2	2.0	0.20	12	16.6
3	4	2.0	0.20	12	38.3
4	6	2.0	0.20	12	41.8
5	8	2.0	0.20	12	41.7
6	10	2.0	0.20	12	38.4
7	6	1.0	0.20	12	18.5
8	6	1.5	0.20	12	26.7
9	6	2.5	0.20	12	54.5
10	6	3.0	0.20	12	74.2
11	6	3.5	0.20	12	76.1
12	6	3.0	0.05	12	24.6
13	6	3.0	0.10	12	38.2
14	6	3.0	0.15	12	51.3
15	6	3.0	0.25	12	91.6
16	6	3.0	0.30	12	92.8
17	6	3.0	0.25	3	12.4
18	6	3.0	0.25	5	43.8
19	6	3.0	0.25	7	61.0
20	6	3.0	0.25	9	93.0
21	6	3.0	0.25	11	93.4
22	6	3.0	0.25	15	90.7

① Ultrasound power is 360 W.
② Ultrasound power is 360 W, microwave power is 160 W.
Note: The consumption of monomer and initiator specific to 1 g MCC.

纤维素分子间的氢键受到一定程度的破坏，MCC 表面产生一定数量的裂痕，从而使纤维素大分子的可及度增大，反应活性提高^[12]。但超声波作用时间过长，空化区域的局部高温高压可导致分子间强烈的相互碰撞和聚集，使比表面积下降，同时纤维素可能裂解为自由基，使活性羟基的数量减少。因此过分增加超声波预处理时间，反而会使 MCC 与 MMA 的反应活性下降^[13]。

2.1.2 单体添加量的影响 在控制其他反应条件不变的情况下，MMA 相对于 MCC 的用量对接枝反应的影响如表 1 所示。由表 1 可知，随 MMA 用量的增加，接枝率开始出现较大的增加，接枝率在 MMA 添加量在 3 ml 时出现最大值，这可能是当 MMA 从 1 ml 增加至 3 ml 时，使纤维素分子活性中心周围的 MMA 浓度增大，有效碰撞增加，因而接枝上去的单体较多，而随着 MMA 的继续增加，MCC 上的接枝点逐渐接近饱和而难以继续进行接枝反应，单体均聚的概率超过接枝的概率，单体均聚反应与接枝反应竞争活性链而发生链的终止，导致聚合反应不完全，故当 MMA 用量超过 3 ml · (g MCC)⁻¹ 时，接枝率稍有增大，综合考虑

单体的利用率，确定单体最佳用量为 3ml · (g MCC)⁻¹。

2.1.3 引发剂用量的影响 引发剂用量对 MCC 接枝反应的影响如表 1 所示。由表 1 可知，随着引发剂用量的增加，接枝率呈上升的趋势，且在引发剂的用量达到 0.25 mmol · (g MCC)⁻¹ 后接枝率趋于恒定。这是由于在较低的引发剂浓度范围内，引发剂与 MCC 相互作用生成自由基占主导地位，因此随引发剂浓度增加，MCC 与引发剂接触的机会增加，在大分子上引发的自由基浓度也随之增加，引起接枝率提高；当引发剂浓度进一步增加时，自由基浓度也随之变大，过多自由基会发生屏蔽效应，导致引发剂的自我消耗，并且使 MMA 单体的均聚概率增大，不利于接枝支链的增长，以至于接枝率不再明显增加。

2.1.4 超声波-微波协同作用时间的影响 如表 1 所示，考查了在其他反应条件不变的情况下超声波-微波协同作用时间（3~15 min）对接枝反应的影响，在一定反应时间内接枝率随反应时间的延长而显著增加，至 9 min 后，增加趋势变缓。这是超声波-微波、引发剂和 MMA 单体综合作用的结果。

反应开始时, 单体及引发剂浓度较大, 且在微波的强烈作用下容易产生较多的自由基, 反应速率较高, 故接枝率随反应时间的增加而增大。随着反应的进行, 体系中单体浓度和引发剂浓度均相应降低, 反应速率降低。一段时间后 MCC 上的接枝点已减少很多, 其与剧烈运动着的 MMA 分子碰撞的机会大大减少并最终达到一个平衡值, 故反应到后期接枝率基本保持稳定, 因此, 较适宜的反应时间是 9 min 左右。

此外, 本文还考查了在单体用量、引发剂、反应最高温度等条件不变时, 超声波或微波单独作用对接枝实验的影响。由于 MCC 结晶度较高, 在单独使用超声波或微波的条件下, MMA 很难顺利接枝到 MCC 上。

2.2 接枝产物的结构表征

2.2.1 接枝产物的红外光谱研究 图 1 显示了 MCC 和不同接枝率的 MCC-g-MMA 的红外谱图。在微晶纤维素的红外谱图上, 3400 cm^{-1} 处有较强的一OH 伸缩振动峰, 2921 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动峰, 在 1436 cm^{-1} 和 1155 cm^{-1} 分别为 C—C、C—O 伸缩振动峰。

相对于 MCC 的红外谱图, 接枝产物 MCC-g-MMA 在 1436 cm^{-1} 和 1155 cm^{-1} 处出现了较强的吸收谱带, 而且在 1727 cm^{-1} 处出现了非常明显的羰基伸缩振动特征吸收峰。此外谱图显示, 随着 MCC-g-MMA 接枝率的提高, 羰基吸收峰明显增强。这一结果表明, 在微晶纤维素表面成功地接枝上了甲基丙烯酸甲酯支链^[9]。

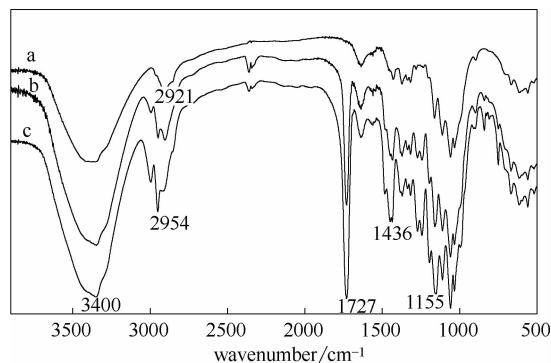


图 1 MCC 与接枝产物 MCC-g-MMA 的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of MCC and MCC-g-MMA

a—MCC; b—MCC-g-MMA ($G=60\%$);

c—MCC-g-MMA ($G=93\%$)

2.2.2 接枝产物的核磁谱图研究 图 2 所示为接枝率 93% 的 MCC-g-MMA 的 ^1H NMR 谱图, 化学位移 $\delta=3.62$ 的峰为甲基丙烯酸甲酯支链上—OCH₃中质子峰, 化学位移 $\delta=0.8\sim 1.05$ 的峰为甲基丙烯酸甲酯支链上甲基的质子峰, 化学位移 $\delta=1.8\sim 2.0$ 的多重峰为甲基丙烯酸甲酯支链上 C₇ 等亚甲基质子峰, 化学位移 $\delta=2.64$ 的峰是纤维素脱水葡萄糖环上 C₁ 上的质子峰^[14]。此外谱图中化学位移 $\delta=1.58$ 的峰为溶剂里水的质子峰^[15]。接枝共聚物比纯纤维素 (未列出) 的 ^1H NMR 谱图多出 C₈ 等位置的化学位移, 即甲基丙烯酸甲酯基团的化学位移。由此说明接枝共聚物上已成功接枝上了甲基丙烯酸甲酯基团。

根据积分面积, 将 C₈ 的峰面积与 C₁ 的峰面积相除, 计算得纤维素脱水葡萄糖单元与 MMA 单元

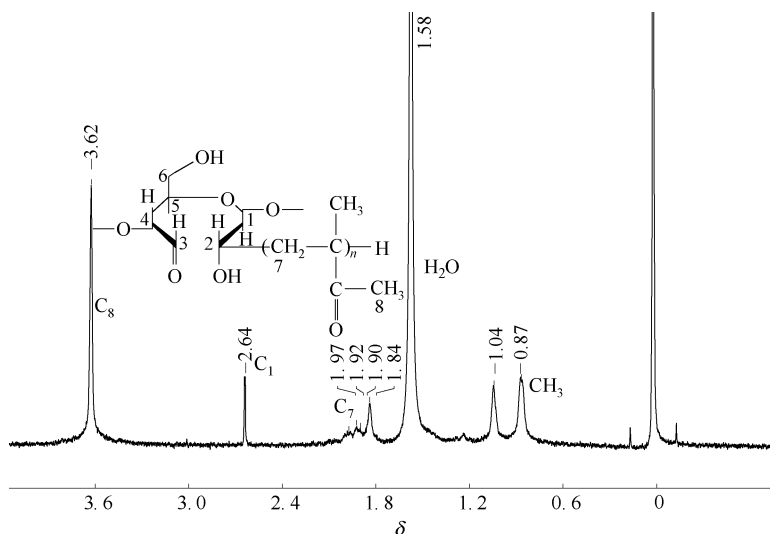


图 2 接枝产物 MCC-g-MMA ($G=93\%$) 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR pattern of MCC-g-MMA ($G=93\%$)

的摩尔比为 1.75 : 1, 这在误差范围内与由实验数据计算得出的摩尔比率 1.5 : 1 相吻合。

2.2.3 接枝产物的 XRD 谱图研究 图 3 展示了 MCC 和接枝产物 MCC-g-MMA 的 XRD 衍射图。与原始 MCC 的衍射谱图相比, 接枝产物的衍射谱图在 $2\theta=22.6^\circ$ 时衍射峰明显变弱变宽。同时, 经计算可知接枝产物的结晶度 ($G=60\%$ 时 $X_c=73.19\%$, $G=93\%$ 时 $X_c=53.19\%$) 比原始 MCC 的结晶度 (78.90%) 明显降低。这可能是由于 MMA 链段的引入增强了接枝产物非晶区大分子的无序排列进而使分子链段间距变大造成的。

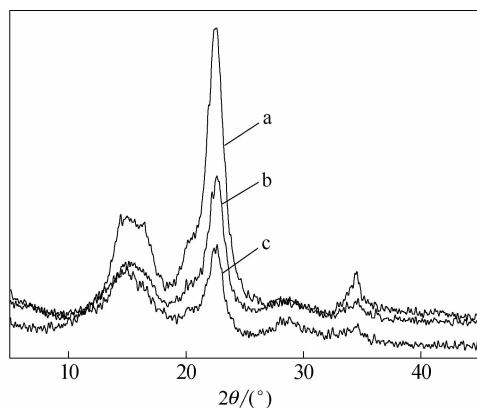


图 3 MCC 与 MCC-g-MMA 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of MCC and MCC-g-MMA

a—MCC; b—MCC-g-MMA ($G=60\%$);
c—MCC-g-MMA ($G=93\%$)

2.2.4 接枝产物的热性能研究 图 4、图 5 分别展示了 MCC 和接枝产物 MCC-g-MMA 的 DSC、TGA 测试谱图。由图 4 可以看出, 接枝率为 93% 的 MCC-g-MMA (c) 的 DSC 谱图在 180°C 附近出现了一个区别于 MCC (a) 的缓坡, 这是由于较大接枝率的纤维素接枝产物因较长聚甲基丙烯酸甲酯链段的存在而在此温度区间出现了玻璃化转变。然而接枝率为 60% 的 MCC-g-MMA (b) 并没有出现此缓坡。这可能是较短的聚甲基丙烯酸甲酯支链在受热时运动尚不能影响到整个纤维素大分子使之产生玻璃化转变。

由图 4 中较完整的 DSC 曲线可知, 原始 MCC 的分解放热峰在 345°C 左右, 接枝 MMA 基团后其放热峰随着 MMA 支链的增加或变长向高温移动, 当 MCC 的接枝率为 93% 时, 放热峰移至 380°C 左右。而且出现了一个两级放热的现象。这可能是在放热峰低温段以纤维素主链热降解放热为主, 在高温段转为 MMA 支链的分解为主造成的。结合图 5

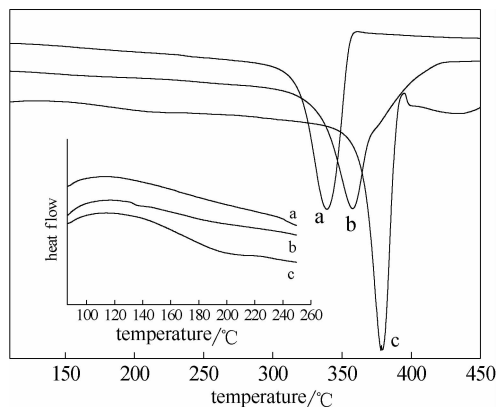


图 4 MCC 与 MCC-g-MMA 的 DSC 谱图

Fig. 4 DSC curves of MCC and MCC-g-MMA

a—MCC; b—MCC-g-MMA ($G=60\%$);
c—MCC-g-MMA ($G=93\%$)

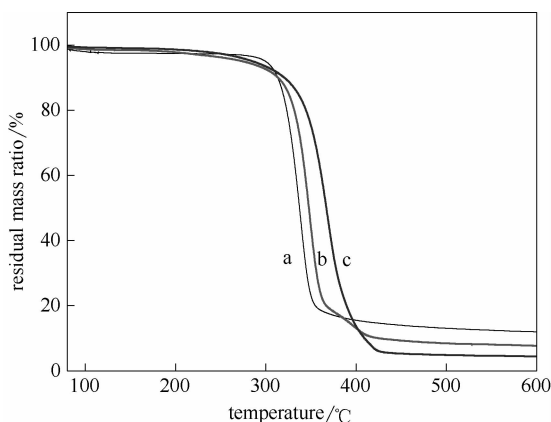


图 5 MCC 与 MCC-g-MMA 的 TG 谱图

Fig. 5 TG curves of MCC and MCC-g-MMA

a—MCC; b—MCC-g-MMA ($G=60\%$);
c—MCC-g-MMA ($G=93\%$)

可知, MCC-g-MMA (c) 的残重率在 20% 和 50%, 以及基本分解完毕时的温度都比 MCC (a) 及 MCC-g-MMA (b) 高。这可能是由于 MMA 支链的引入使接枝共聚物拥有了更多的共价键造成的^[8]。由此可知, 接枝改性后获得的 MCC-g-MMA 比原始 MCC 具有了更好的耐热稳定性。

3 结 论

通过超声-微波共辐射技术, 在硝酸铯铵的引发下, 有效地实现了纤维素与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚。当 MMA 用量为 $3\text{ ml} \cdot (\text{g MCC})^{-1}$, 硝酸铯铵用量为 $0.25\text{ mmol} \cdot (\text{g MCC})^{-1}$, 超声波-微波反应时间为 9 min 时, 可得到 93% 接枝率的接枝共聚物。通过接枝改善了纤维素的溶解性, 接枝共聚物的结晶度也较原纤维素明显降低, 且热稳

定性有了较大提高。该方法具有高效、节能等清洁生产工艺的特点,可降低生产成本以实现可再生资源纤维素的高附加值利用。

References

- [1] Yang Y L, Zhang P D, Zhang W L. Quantitative appraisal and potential analysis for primary biomass resources for energy utilization in China [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**: 3050-3058
- [2] Qin Lijun, Qiu Jianhui, Liu Mingzhu, Ding Shenglong, Shao Liang, Lv Shaoyu, Zhang Guohong, Zhao Yang, Fu Xie. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **166**: 772-778
- [3] Wu Gongsheng (巫拱生), Lei Xinjian (雷新建). Graft copolymerization of methyl methacrylate onto ramie fiber with Ce^{4+} as initiator [J]. *Journal of Textile Research* (纺织学报), 1986, **7** (7): 404-407
- [4] Su Maoyao (苏茂尧), Ding Xinying (丁新颖). Mechanism of grafting copolymerization for acrylic acid on cellulose initiated by cerium ion [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science* (华南理工大学学报: 自然科学版), 1994, **22** (6): 119-125
- [5] Yang Jiamo (杨嘉谟), Li Shirong (李世荣), Yu Faquan (喻发全), Bi Yafan (毕亚凡), Chen Xiaoyan (陈小嫣). Study on modified of hydroxypropyl cellulose by graft copolymerization [J]. *J. Wuhan Inst. Chem. Tech.* (武汉化工学院学报), 2000, **22** (4): 7-9
- [6] Wen Guohua (温国华), Wen Guoyong (温国永), Wang Huanling (王奂玲), Xu Huizhen (许慧珍), Li Chunrong (李春荣). Synthesis and properties of carboxymethyl cellulose graft sodium acrylate copolymer [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Neimongol* (内蒙古大学学报), 2002, **33** (2): 158-160
- [7] Zhao Baoxiu (赵宝秀), Wang Peng (王鹏), Zheng Tong (郑彤), Shu Jing (舒静). Preparation of high water-absorbent resin with cellulose under microwave radiation and performances [J]. *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2005, **21** (4): 133-136
- [8] Amar Singh Singha, Raj K Rana. Microwave induced graft copolymerization of methacrylate onto lignocellulosic fibers [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2010, **15**: 370-386
- [9] Wan Zhenlong, Xiong Zhouyi, Ren Heling, *et al.* Graft copolymerization of methyl methacrylate onto bamboo cellulose under microwave irradiation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, **83**: 264-269
- [10] Zheng Tihe (郑梯和), Fan Liren (范力仁), Dong Xiaona (董晓娜), Pan Yaping (潘亚平), Duan Yun (段运). Study on solid phase grafting copolymerization of cellulose and acrylic acid under ultrasonic waves [J]. *Journal of Hefei University of Technology* (合肥工业大学学报), 2007, **30** (10): 1323-1326
- [11] Li Xionghui (李雄辉), Gu Ju (古菊), Xie Dong (谢东), Lu Hecheng (陆合承), Luo Yuanfang (罗远芳), Jia Demin (贾德民). Preparation and characterization of microcrystalline cellulose-g-methylmethacrylate by solid-state method [J]. *China Elastomerics* (弹性体), 2008, **18** (5): 1-5
- [12] Wang Xianling (王献玲), Fang Guizhen (方桂珍), Hu Chunping (胡春平). Influence of ultrasonic wave-activating treatment on structure and oxidation reactivity of microcrystalline cellulose [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2007, **28**: 565-567
- [13] Peng Huafeng (彭华锋), Wang Shaoming (汪少明), Huang Guanbao (黄关葆). Changes in structure of cellulose pretreated by ultrasonic and rheological properties in NMMO • H₂O [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology* (纤维素科学与技术), 2008, **16** (4): 48-52
- [14] Xu Zushun (徐祖顺), Yi Changfeng (易昌凤), Cheng Shiyuan (程时远), Feng Linxian (封麟先), Wu Qi (吴奇). Study on solution properties of amphiphilic graft copolymer PMMA-g-PEO [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2000 (6): 701-706
- [15] Wang Dongshan (王东山), Li Guokang (黎国康), Shen Jiarui (沈家瑞). Synthesis and characterization of graft copolymer of cellulose diacetate with polycaprolactone monoaerylate [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology* (纤维素科学与技术), 2006, **14** (3): 6-12