

交联季铵化纤维素膜的制备及其溶胀性能研究

张 冬, 刘海清*

(福建师范大学 化学与材料学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007)

摘要:研究和开发多功能、高性能与高附加值的纤维素衍生物是综合利用我国纤维素资源的重要途径。本实验合成了 5 种不同取代度的季铵化纤维素(QC),并以戊二醛为交联剂制备出交联季铵化纤维素膜(c-QCM)。通过红外光谱、核磁共振、元素分析及热重分析对 QC 结构和热性能进行表征。溶胀实验结果为不同取代度的 c-QCM 在非酸性溶液中的平衡溶胀率范围为 66%~98%。结果表明,c-QCM 能够在中性和碱性溶液中稳定存在,是一种潜在的抗菌及湿度敏感材料。

关键词:季铵化纤维素膜;交联;溶胀率

中图分类号:O 636.1

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2011)S-0061-05

纤维素是地球上数量最多的天然高聚物。由于其具有良好的机械性能、生物相容性及生物降解性,纤维素已发展成许多类型的环境友好材料,如纤维素纤维、纤维素膜和纤维素粉末等,同时纤维素材料也广泛地应用于纺织、透析过滤、食品添加剂和化妆品等领域^[1-2]。因此,纤维素基材料的研究和发展对于可持续发展是非常重要的。本实验制备出一种潜在抗菌及湿度传感器材料——交联季铵化纤维素膜(c-QCM),并研究了其在不同 pH 溶液中的稳定性。

多年来,由霉菌所引起的污染和疾病一直严重困扰着食品包装、食品储存以及建筑材料等领域。抑霉唑和邻苯基苯酚钠等传统抗菌剂已经得到了广泛的应用,但是它们存在着对自然环境有毒副作用和使用周期短等问题。由于聚合物型抗菌剂对自然环境毒性低以及更长的有效抗霉菌周期,已经得到研究和发展,如含有季铵盐基团和 N-卤代物(halamine)基团的聚合物。

Sun 等合成了 N-halamines 聚合物,并将其作为抗菌剂研究,通过抗菌测试,该聚合物表现出有效的抗菌、霉菌和病毒性能^[3]。鹿桂乾等^[4]通过三元共聚将马来酸酐活性基团引入大分子链中,制备了两种高分子抗菌剂:聚(甲基丙烯酸二甲胺基乙酯苄基氯化铵/丙烯酸酰胺/马来酸酐)(poly(DMAEMA-BC/AAm/MAn))和聚(甲基丙烯酸二甲胺基乙酯十二烷基溴化

铵/丙烯酸酰胺/马来酸酐)(poly(DMAEMA-DB/AAm/MAn))。毛健康等^[5]以对氯甲基苯乙烯和十二烷基二甲基叔胺为原料,合成了一种可聚合型季铵盐(PQA),并采用自由基溶液聚合法制备了季铵盐-丙烯腈二元共聚物(PQA-co-AN)。但是,上述这些聚合物抗菌剂存在着废弃物难以生物降解等问题。天然壳聚糖和纤维素的季铵化衍生物具有抗菌活性且可生物降解。Ignatova 等^[6]制备出可抗菌的壳聚糖季铵盐衍生物(N-butyl-N,N-dimethyl chitosan iodide)。牛华等^[7]以十二烷基二甲基叔胺盐酸盐和环氧氯丙烷为原料合成中间体 N-(3-氯-2-羟丙基)-N,N-二甲基-N-十二烷基氯化铵(ChPDDAC),然后与非离子烷基糖苷(APG)进行季铵化反应生成烷基糖苷季铵盐(APGQAS)。左华江等^[8]采用硝酸铈铵为引发剂,在棉纤维表面引发甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)接枝聚合,并用溴代正丁烷使接枝的 DMAEMA 季铵化,赋予棉纤维良好的抗菌性能。Sun 等^[9-10]报道了将 2-氨基-4-氯-6-羟基均三嗪(ACHT)和甲基丙烯酰胺(MAA)接枝到纤维素上,然后将 ACHT 基团和 MMA 基团氯化成季铵盐基团,这两种季铵化纤维素衍生物表现出较好的抗菌活性。Zhou 等^[11-12]制备季铵化纤维素(QC),其抗菌实验表明 QC 对革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌均表现出有效的抗菌活性。

阳离子聚电解质是一类潜在的湿度敏感材料,且被应用于工业、湿度控制等领域。Lv 等^[13]应用 UV 照射交联的方法制备出一种不溶于水的电阻型湿度敏感膜(聚二甲基-正丁基-(2-甲基-丙烯酸乙酯基)溴化铵交联膜),这种膜表现出很高的湿度敏感性(在相对湿度为 22%~97% 间时其阻抗变化范围为 $10^3 \sim 10^7$)。

收稿日期:2011-05-15

基金项目:国家自然科学基金项目(50973019,50843030);福建省自然科学杰出青年科学基金项目(2010J06017)

* 通信作者:haiqing.liu@gmail.com

Ω), Li 等^[14]用聚二甲氨基-甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯制备出一种具有相互贯穿的空间网状结构(IPN)的湿度传感器,该传感器在湿度范围为 20%~97% 时,其阻抗变化范围为 $10^3 \sim 10^6 \Omega$,且反应时间小于 30 s. QC 是一种季铵盐型聚合物,属于阳离子聚电解质,因此可用于制备湿度传感器材料.

本实验报道在 NaOH/urea 水溶液中合成 QC,以戊二醛为交联剂制备出交联季铵化纤维素膜(c-QCM),通过红外、核磁等对 QC 结构和热性质进行了表征,通过溶胀实验研究 c-QCM 在不同 pH 溶液中的稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂

纤维素粉末(CF11, $M_w: 3.46 \times 10^4$),英国沃特曼公司;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC),陕西大生化学科技有限公司;戊二醛(GA,质量分数 25% 溶液),天津市福晨化学试剂厂;透析袋(MWCO: 7000),上海绿鸟科技发展有限公司;其他试剂均为分析纯级,且均未预处理.

1.2 QC 的合成

应用张等^[15-16]所报道的方法制备纤维素/(氢氧化钠-尿素-水)溶液.将氢氧化钠/尿素溶液预冻至 -12°C ,快速将称量好的一定量的纤维素粉末加入该溶液中并快速搅拌 10 min,即可得到透明的质量分数 5% 纤维素/(氢氧化钠-尿素-水)溶液.将一定质量的 CHPTAC 缓慢加入纤维素溶液中,在 19°C 下磁力搅拌 24 h 进行季铵化反应.反应完成后用质量分数 10% 的盐酸溶液中和,将中和后的溶液在蒸馏水中透析 6 d,将透析好的溶液用旋转蒸发仪去除部分水.最后将剩下的溶液用冷冻干燥机(FD-1c-50,上海博医康实验仪器公司)冷冻干燥,即可得到 QC 产物.通过控制 CHPTAC 与葡萄糖单元(AGU)的摩尔比,得到了 5 种季铵化纤维素(表 1).

1.3 c-QCM 的制备

将 0.5 g QC 加入 14.5 g 蒸馏水中制成质量分数 3.3% 的 QC 水溶液,在 26°C 下流延成膜、干燥即可得到季铵化纤维素膜(QCM).将 QCM 放入质量分数 7% GA/甲醇交联溶液中,在 25°C 下交联 4 h.然后将 QCM 从交联剂中取出并放入鼓风干燥箱中, 50°C 干燥 10 h,之后用甲醇洗涤,去除残留的 GA 杂质,即可得到 c-QCM.

1.4 测试与表征

采用 AVANCE III 共振仪对 QC 样品进行 ^{13}C -NMR 测试(500 MHz , 25°C , CDCl_3 作溶剂),采用 Bruker-ARX 500 共振仪对 QC 样品进行 ^1H -NMR 测试(400 MHz , 22°C , D_2O 作溶剂).

采用 Nicolet 5700 型红外光谱仪测试 QC 样品的红外吸收,样品制备采用 KBr 压片法.利用 Vario EL III 元素分析仪(德国)测试 QC 样品中氮含量(N%,质量分数),应用以下公式计算出 5 种 QC 样品的取代度(DS),并列于表 1 中.

$$\text{DS} = \frac{162 \times w(\text{N})}{14 - 151.5 \times w(\text{N})}$$

表 1 季铵化纤维素的氮含量及取代度

Tab. 1 Nitrogen content, DS value of quaternized cellulose

样品	$n(\text{CHPTAC}):$ $n(\text{AHG})$	$w(\text{N})/\%$	DS
QC-1	1 : 1	0.61	0.08
QC-2	3 : 1	1.35	0.18
QC-3	5 : 1	1.73	0.25
QC-4	7 : 1	2.40	0.38
QC-5	10 : 1	2.37	0.37

表 1 显示出随着 CHPTAC 与 AGU 的摩尔比升高, QC 的 DS 也升高.

采用 TA5200/MDSC291 型热失重分析仪对 QC 样品进行热失重分析,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测量温度 $30 \sim 600^\circ\text{C}$,氮气保护.

1.5 c-QCM 溶胀率测定

将预先称量的干燥交联膜(c-QCM)分别浸泡在 pH 为 9.7 和 7.2 的溶液中.一定时间后,将 c-QCM 取出并用滤纸去除其表面的水分,然后再次称量. c-QCM 未在酸性溶液中测试溶胀率,因为半缩醛结构在酸性溶液中极易水解.按照下式计算溶胀率:

$$Q = \frac{(m_s - m_e)}{m_e} \times 100\%$$

式中: Q 为溶胀率, m_e 和 m_s 分别为溶胀前后 c-QCM 的质量.

2 结果与讨论

QC-5 样品的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 图谱如图 1 所示.在 ^1H -NMR 图谱中, $\delta 2.96$: C_2 上的 H 的吸收峰;

δ 3.15: 连接在 N 上的甲基质子的吸收峰; δ 3.28~4.44: 葡萄糖环上其他 H 的吸收峰^[17-18]. 在¹³C-NMR 图谱中 δ 54.2: C₁₀; δ 73.0: C₇; δ 68.1: C₉; δ 65.0: C₈; δ 59.7: C₆; δ 102.8 处为 C₁、C₁' 的吸收峰^[11,19].

图 2 为纤维素与 QC-2、QC-3、QC-5 试样的红外图谱. 纤维素的 IR 谱图中, 3 400 cm⁻¹ 是—OH 的伸缩振动峰, 2 901, 1 372, 1 058 cm⁻¹ 处是—CH₂—的伸缩振动峰. 相对于纤维素的 IR 谱图, QC 试样的 IR 谱图中: 出现了两个新的特征吸收峰, 1 481 cm⁻¹ 处是季铵基团的甲基特征峰, 1 417 cm⁻¹ 处则是季铵基团的 C—N 伸缩振动峰; QC 试样的—OH 振动峰出现红移, 并且振动峰变窄, 谱峰变窄的原因是, QC 试样中季铵基团取代羟基, 减少了羟基和氢键, 因此 QC 试样的羟基伸缩振动峰变窄.

图 3 是 QC-2、QC-3 和纤维素的热重(TG)和微商热重(DTG)曲线图. 纤维素在 30~300 °C 间热失重约为 5%, 这是由于纤维素吸附水被蒸发引起的, 其最快失重温度为 365.4 °C. QCs 在 30~225 °C 间热失重约为 10%, 同样也是由于其吸附水被蒸发引起的, QCs 最快失重温度约为 295 °C, 比天然纤维素低了约 70

°C, 表明 QCs 的热稳定性低于纤维素. 同时, 图 3 还显示出 QCs 最后剩余的残渣要比纤维素残余的多, 这主要是因为 QCs 的碳含量比纤维素的高, 导致其在 TG 测试过程中, 产生更多的焦炭等残余物.

图 4 显示了 c-QCM 在 pH 为 7.2 和 9.7 的溶液中的溶胀率随时间变化曲线. 交联膜在 100~280 min 间达到溶胀平衡, 其主要取决于季铵基团的 DS 值和溶液的 pH 值. 如在 pH 为 9.7 的溶液中, c-QCM-2 (DS=0.18)、c-QCM-3 (DS=0.25) 和 c-QCM-5 (DS=0.37) 的溶胀平衡时间分别为 280, 150 和 100 min, 表明 DS 值越高达到溶胀平衡的时间越短. c-QCM-2, 3, 5 在 pH 为 7.2 的溶液中平衡溶胀率分别为 77.3%、84.6% 和 98.3% (均为质量分数), 在 pH 为 9.7 的溶液中平衡溶胀率分别为 66.4%、72.1% 和 96.4% (均为质量分数). 在两种溶液中, c-QCMs 的平衡溶胀率均随着 DS 的升高而升高. 但是, 同一种交联膜在 pH 值高的溶液中其平衡溶胀率却更小, 这可能是因为氢氧根正离子的屏蔽效应削弱了 QC 分子链上季铵基团中的 N⁺ 间的静电作用, QC 分子链收缩, 降低了溶胀能力.

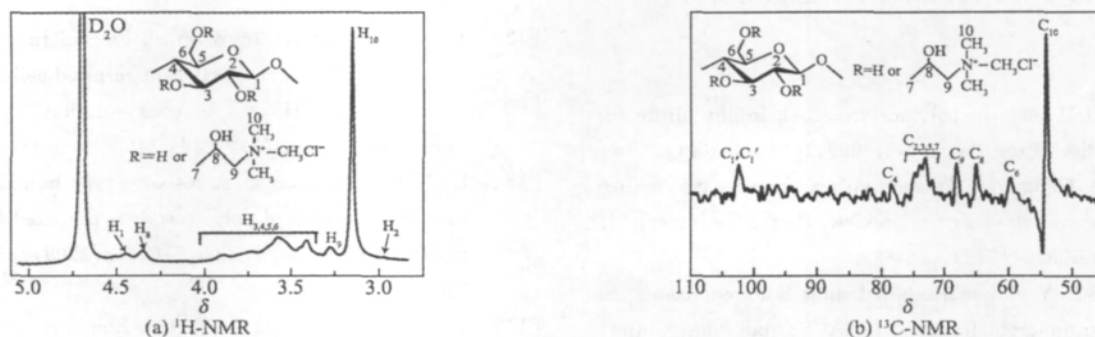


图 1 QC-5 样品的¹H-NMR(D₂O, 22 °C)和¹³C-NMR(CDCl₃, 25 °C)图谱

Fig. 1 ¹H-NMR(D₂O, 22 °C) and ¹³C-NMR(CDCl₃, 25 °C) spectrum of QC-5

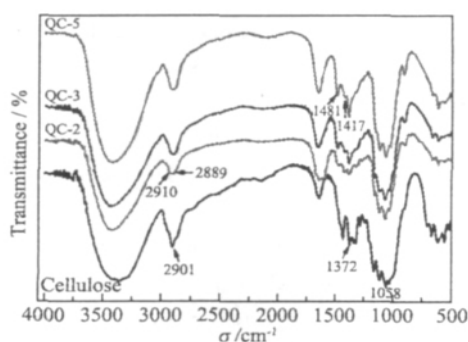


图 2 纤维素和 QC-2,3,5 的红外图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of cellulose and QCs

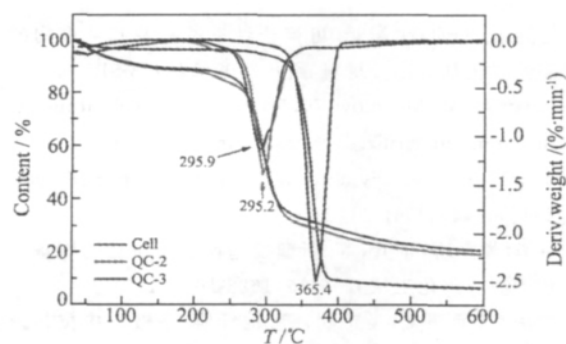


图 3 QC-2,3 和纤维素的 TG、DTG 图谱

Fig. 3 TG and DTG spectra of cellulose and QCs

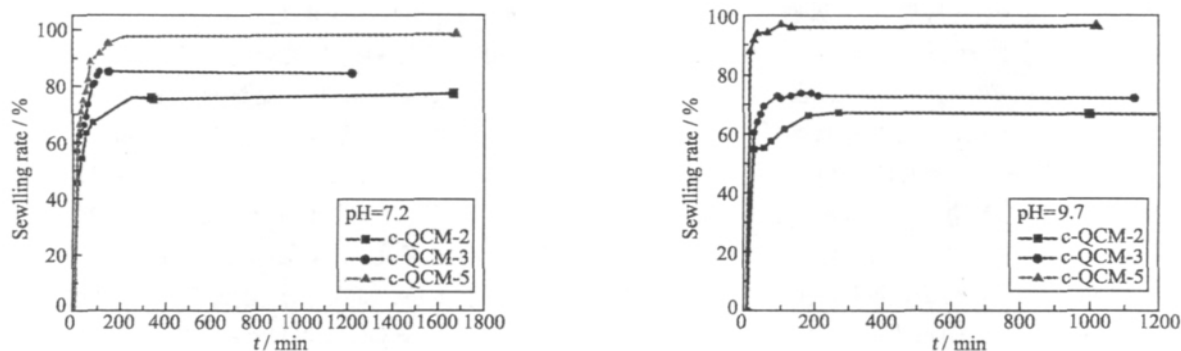


图4 c-QCM在pH为7.2和9.7的溶液中的溶胀性能

Fig. 4 Swelling properties of c-QCM in pH=7.2 and 9.7 solutions

3 结 论

本实验成功合成了5种不同取代度的QC,应用流延成膜法使其成膜,然后以戊二醛为交联剂制备出c-QCM.通过FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、元素分析和TG对QC结构和热性能进行了表征.溶胀性能实验结果表明,c-QCM能够稳定地存在于非酸性溶液中,是一种潜在的可用于抗菌及湿度传感器的材料.

参考文献:

- [1] Schurz J. Trends in polymer science: a bright future for cellulose[J]. Prog Polym Sci, 1999, 24(4): 481-483.
- [2] Cunha A, Gandini A. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1: cellulose[J]. Cellulose, 2010, 17(5): 875-889.
- [3] Cao Z, Sun Y. Polymeric N-halamine latex emulsions for use in antimicrobial paints[J]. ACS Appl Mater Inter, 2009, 1(2): 494-504.
- [4] 鹿桂乾,董卫民,左华江,等.反应性高分子抗菌剂的合成及对棉织物的抗菌整理[J].离子交换与吸附, 2010(4): 289-299.
- [5] 毛健康,王灿,沈新元.可聚合性季铵盐及其共聚物的制备与性能研究[J].材料导报, 2009(10): 48-51.
- [6] Ignatova M, Manolova N, Rashkov I. Novel antibacterial fibers of quaternized chitosan and poly(vinyl pyrrolidone) prepared by electrospinning[J]. Eur Polym J, 2007, 43(4): 1112-1122.
- [7] 牛华,姜平均,丁微,等.新型烷基糖苷季铵盐的制备及性能[J].应用化工, 2010(11): 1628-1631, 1634.
- [8] 左华江,罗照文,吴丁财,等.棉纤维/季铵盐接枝共聚物的合成及抗菌性能研究[J].中山大学学报:自然科学版, 2010, 49(5): 61-66.
- [9] Chen Z, Luo J, Sun Y. Biocidal efficacy, biofilm-controlling function, and controlled release effect of chloromelamine-based bioresponsive fibrous materials[J]. Biomaterials, 2007, 28(9): 1597-1609.
- [10] Luo J, Sun Y. Acyclic N-halamine-based fibrous materials: preparation, characterization, and biocidal functions[J]. J Polym Sci Pol Chem, 2006, 44(11): 3588-3600.
- [11] Song Y, Sun Y, Zhang X, et al. Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(8): 2259-2264.
- [12] Song Y, Zhang J, Gan W, et al. Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/urea aqueous solution[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 49(3): 1242-1246.
- [13] Lv X, Li Y, Li P, et al. A resistive-type humidity sensor based on crosslinked polyelectrolyte prepared by UV irradiation[J]. Sensor Actuat B: Chem, 2009, 135(2): 581-586.
- [14] Li Y, Chen Y, Zhang C, et al. A humidity sensor based on interpenetrating polymer network prepared from poly(dimethylaminoethyl methacrylate) and poly(glycidyl methacrylate)[J]. Sensor Actuat B: Chem, 2007, 125(1): 131-137.
- [15] Cai J, Zhang L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions[J]. Macromol Biosci, 2005, 5(6): 539-548.
- [16] Cai J, Zhang L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution[J]. Biomacromolecules, 2005, 7(1): 183-189.
- [17] Burchard W. Solubility and solution structure of cellulose derivatives[J]. Cellulose, 2003, 10(3): 213-225.
- [18] Heinze T, Liebert T F, Pfeiffer K S, et al. Unconventional cellulose esters: synthesis, characterization and structure-property relations[J]. Cellulose, 2003, 10(3): 283-296.

- [19] Wang Z M, Xiao K J, Li L, et al. Molecular weight-dependent anticoagulation activity of sulfated cellulose derivatives[J]. Cellulose, 2010, 17(5): 953-961.

Preparation and Swelling Property Research of Quaternized Cellulose Membrane with Cross-linking Structure

ZHANG Dong, LIU Hai-qing*

(Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Materials Science,

Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Study of novel functional cellulose derivatives of the multi-purpose, high performances and the high added value is vital to the development of sustainable society. In this study, five kinds of quaternized cellulose (QC) with different degree of substitution (DS) values were synthesized, and cross-linked quaternized cellulose membranes (c-QCM) were prepared by casting from QC aqueous solution, followed by crosslinking with glutaraldehyde. structures and thermal property of QC were characterized by FTIR, NMR, elemental analyzer and TG. The results of swelling measurement were that The equilibrium swelling ratios (ESR) of c-QCM with different DS values were in the range of 66-98%, the c-QCM could keep stability in neutral and mild basic solutions. It was a potential antibacterial and humidity sensor material.

Key words: quaternized cellulose membrane; crosslinking; swelling ratio