

二醋酸纤维素与聚乙二醇接枝共聚物的制备与表征

游天彪 谭英唐 青胡艾希*

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 以1,6-己二异氰酸酯(HDI)作交联剂,聚乙二醇(PEG)与二醋酸纤维素(CDA)接枝得二醋酸纤维素-聚乙二醇接枝共聚物。用正交试验法 $L_{27}(13^3)$ 研究了PEG分子量、CDA与PEG的配比、HDI的用量、催化剂的用量和反应时间对接枝反应的影响。接枝反应最佳工艺条件为:PEG分子量200, $n[\text{NCO}]:n[\text{OH}]=4:4$, $m(\text{PEG}):m(\text{CDA})=5.0:3.0$, 催化剂质量分数为0.10%, 反应时间为1.5 h。最佳工艺条件下制得的二醋酸纤维素与聚乙二醇接枝共聚物接枝率为253.3%。产物结构经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、FT-IR测试技术得到确证。

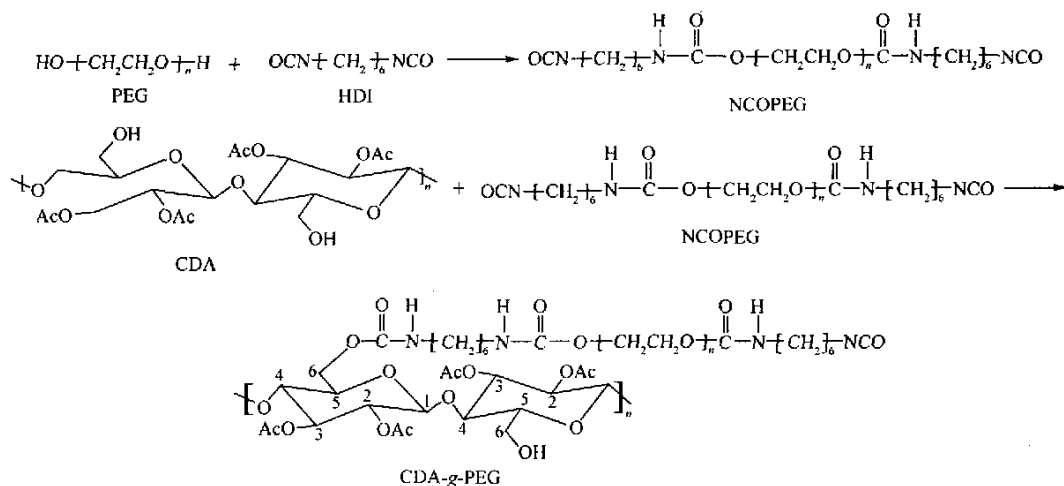
关键词 二醋酸纤维素-聚乙二醇, 接枝共聚物, 己二异氰酸酯, 制备, 表征

中图分类号: O636.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)03-0346-03

通过接枝共聚改性可以赋予纤维素多功能性^[1]。Teramoto等^[2]研究了二醋酸纤维素与乳酸接枝反应;杨莉燕等^[3]研究了二醋酸纤维素接枝聚己内酯;吕社辉等^[4]报道了采用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)将聚乙二醇接枝到纤维素上。聚乙二醇是一种可生物降解的材料,它的降解与分子量有关^[5]。王东山等^[6,7]以TDI作交联剂研究了二醋酸纤维素与聚乙二醇以及聚乙二醇单甲醚的接枝反应,但产物比较脆,且容易变质。本文选择毒性比TDI小的脂肪族的二异氰酸酯-1,6-己二异氰酸酯(HDI)作交联剂^[8],将聚乙二醇接枝到二醋酸纤维素上,得到白色柔软产物。1,6-己二异氰酸酯分子里含有6个亚甲基链段,比TDI具有更好的柔性和耐光稳定性。用HDI作交联剂的产物色泽更浅,久置也不变质;比前者有更好的热稳定性。反应式如下:



聚乙二醇(PEG)-200、400、600为化学纯试剂;1,6-己二异氰酸酯(HDI)(Acros)、二丁基二月桂酸锡、丙酮均为分析纯试剂;二醋酸纤维素(CDA)为工业品;Nicolet公司FT-IR-750型红外光谱仪(美国);Varian公司400MHz型核磁共振仪(德国),TMS为内标, CD_3COCD_3 为溶剂。

取3.0 g CDA、5.0 g PEG分别与丙酮以1/10、1/5的质量比配成溶液,在三口瓶中依次加入PEG溶液、4.7 g HDI和0.06 g催化剂二丁基二月桂酸锡,搅拌回流0.5 h,加入CDA溶液,继续搅拌回流1.5 h

后将反应液倒入表面皿,50℃烘干,水里浸泡24h,再烘干,得产物。接枝率按下面公式计算:

$$\text{接枝率}(G/\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

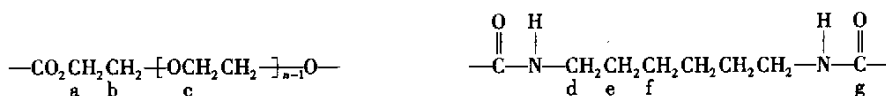
式中, m_0 为CDA的质量(g); m_1 为接枝共聚物的质量(g)。

结果与讨论

在CDA与PEG的接枝反应中,考察了PEG分子量、PEG与CDA质量比、HDI用量、催化剂质量分数和反应时间5个因素3个水平,选用正交表 $L_{27}(3^3)$ 进行工艺优化试验。结果表明,接枝反应最佳工艺条件为:PEG分子量为200; $m(\text{PEG}):m(\text{CDA})=5.0:3.0$; $n(\text{NCO}):n(\text{OH})=4:4$;催化剂质量分数为0.10%,反应时间为1.5h。按此最优条件制得的二醋酸纤维素与聚乙二醇的接枝共聚物接枝率为253.3%。

按最优条件合成的二醋酸纤维素与聚乙二醇的接枝共聚物的结构表征结果表明,IR谱图中902和952 cm^{-1} 为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 中 CH_2CH_2 特征峰,840 cm^{-1} 为 $(\text{CH}_2)_6$ 特征峰,1374 cm^{-1} 为甲基的特征峰,1131和1058 cm^{-1} 纤维素环醚键特征峰;1532 cm^{-1} 酰胺II带;1716和1756 cm^{-1} 分别为氨基甲酸酯基和醋酸酯中羰基的特征峰;2875和2933 cm^{-1} 为C—H吸收峰;3329 cm^{-1} 为N—H、O—H吸收峰;这表明在接枝聚合物中存在氨基甲酸酯基和未反应完的CDA的羟基。PEG通过氨基甲酸酯基与CDA相连接。另外,谱图中未见有—NCO的特征峰,可知产物中没有—NCO残基。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz), δ 1.34~1.50为六亚甲基f位 CH_2 氢的化学位移, δ 1.63~1.67为六亚甲基e位 CH_2 氢的化学位移, δ 1.90~2.07为醋酸基 CH_3 氢的化学位移, δ 3.10~3.12是六亚甲基d位 CH_2 氢的化学位移, δ 3.48~3.70是 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 单元中b、c位 CH_2 氢的化学位移, δ 4.10是a位 CO_2CH_2 氢的化学位移, δ 3.82~5.06是纤维素环上的CH和 C_6 上的 CH_2 氢的化学位移, δ 6.32是NH氢的化学位移。与纯的二醋酸纤维素相比,接枝共聚物多出 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 单元中亚甲基氢的化学位移和六亚甲基氢的化学位移。



$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz), δ 20.74~21.31为六亚甲基e、f位碳的化学位移, δ 29.33~30.46为二醋酸纤维素上甲基碳的化学位移, δ 40.44~41.33为六亚甲基d位碳的化学位移, δ 63.60~65.11是二醋酸纤维素结构上 C_6 化学位移, δ 69.84~72.63是 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 单元中亚甲基碳的化学位移, δ 73.10~77.68是二醋酸纤维素结构上 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 化学位移, δ 100.15~101.95为二醋酸纤维素结构上 C_1 的化学位移, δ 157.35为氨基甲酸酯基团羰基(g位)碳的化学位移, δ 170.15~170.95为二醋酸纤维素结构上乙酰羰基碳的化学位移。另外,与纯HDI的 $^{13}\text{C NMR}$ 谱相比, δ 123.09处的—NCO特征峰消失了,同样说明了产物里没有—NCO残基。

接枝聚合物通过IR、 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 分析技术的谱图分析,并与相应的纯反应物作比较,发现接枝反应是通过形成氨基甲酸酯键(—NHCO—)将PEG和CDA相连接。 $^1\text{H NMR}$ 谱出现 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 吸收峰,IR谱出现氨基甲酸酯基团吸收峰, $^{13}\text{C NMR}$ 也有六亚甲基和 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 相应的化学位移佐证了上述结论。

纯CDA、TDI作交联剂的接枝产物和HDI作交联剂的产物的热重曲线见图1。由图1可以看出,它们的热重曲线相似,初始热分解温度纯CDA为

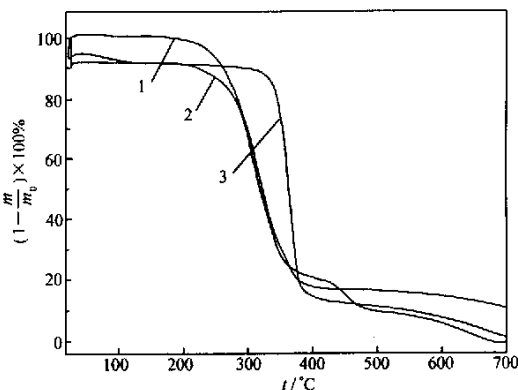


图1 CDA-TDI-PEG(1)、CDA-HDI-PEG(2)和纯CDA(3)的热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curves of (1)CDA-TDI-PEG, (2)CDA-HDI-PEG and (3)pure CDA

317.0 °C, 用 TDI 作交联剂的产物为 197.0 °C, 而用 HDI 作交联剂的产物为 215.0 °C。其热稳定性略优于用 TDI 作交联剂的产物。

参 考 文 献

- 1 HU Yu-Jie(胡玉洁)Chief-Edrs(主编). Modifications and Applications of Natural Polymer Materials(天然高分子材料改性与应用)[M]. Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2003:50
- 2 Teramoto Y,Nishio Y. *Polymer*[J],2003,44(9):2 701
- 3 YANG Li-Yan(杨莉燕),CHAI Shu-Ling(柴淑玲),TAN Hui-Min(谭惠民). *J Funct Polym*(功能高分子学报)[J],2004,17(3):135
- 4 LÜ She-Hui(吕社辉),GUO Yuan-Qiang(郭元强),CHEN Ming-Cai(陈鸣才), et al. *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料与工程)[J],2004,20(4):62
- 5 Hou W J,Huang L. *Nat Sci Xiangtan Univ*[J],1996,18(1):144
- 6 WANG Dong-Shan(王东山),HUANG Yong(黄勇),SHEN Jia-Rui(沈家瑞). *J Instru Anal*(分析测试学报)[J],2001,20(4):16
- 7 WANG Dong-Shan(王东山),HUANG Yong(黄勇),SHEN Jia-Rui(沈家瑞). *J South Chin Univ Tech*(华南理工大学学报)[J],2001,29(12):26
- 8 Lee J W,Hua F J,Lee D S. *J Controll Release*[J],2001,73:315

Preparation and Characterization of Cellulose Diacetate-Polyethylene Glycol Graft Copolymer

YOU Tian-Biao, TAN Ying, TANG Qing, HU Ai-Xi*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract Cellulose diacetate(CDA) was grafted with polyethylene glycol(PEG) by using 1,6-hexamethylene diisocyanate(HDI). The effects of molecular weight of PEG, the ratio of PEG to CDA, HDI amount, catalyst amount and reaction time on the grafting reaction were studied. The optimal condition were determined by means of orthogonal experiments, that is, $n(\text{NCO}):n(\text{OH})$ was 4:4; $m(\text{PEG}):m(\text{CDA})$ was 5.0:3.0; the mass fraction of catalyst was 0.10%, reaction time was 1.5 h and molecular weight of PEG was 200. The graft rate of CDA-g-PEG prepared under the optimal conditions was 253.3%. The graft copolymer was characterized by means of FT-IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR techniques.

Keywords cellulose diacetate-polyethylene glycol, graft copolymer, hexamethylene diisocyanate, preparation, characterization