

三醋酸纤维素的结构与性能研究

Structure and Properties of Cellulose Triacetate

王文俊,李 胤,门 爽,邵自强

(北京理工大学 材料科学与工程学院,北京 100081)

WANG Wenjun, LI Yin, MEN Shuang, SHAO Ziqiang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 采用乙酸酐/乙酸/硫酸体系制备了三醋酸纤维素(CTA),运用 IR,化学滴定,¹H-NMR,X射线衍射,DSC等手段对产物的结构及性质进行了表征和测试。结果表明,所合成的 CTA 结合醋酸质量分数均达到 60% 以上。与纤维素相比,CTA 的晶型发生了明显变化,结晶度也降低到 30% 左右。同时,所制备的 CTA 的 DSC 谱图中都出现了明显而完整的熔融峰。

关键词: 三醋酸纤维素;乙酰基;取代度分布

中图分类号: O631.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)08-0049-04

Abstract: Cellulose triacetate(CTA) was prepared in the presence of mixture of acetic anhydride/ acetic acid/H₂SO₄. The structure and properties of cellulose triacetate acetylation were determined by IR, ¹H-NMR, XRD, DSC and chemical analysis. The results showed that acetyl mass fraction of all CTA samples were at least 60%, the most active reaction position on the anhydroglucose unit was G-6. Compared with that of cellulose, the crystallinity of CTA was much lower, but the processability was improved a lot.

Key words: cellulose triacetate; acetyl; degree of substitution distribution

三醋酸纤维素(CTA)是指结合醋酸质量分数在 60.0%~ 62.5% 的醋酸纤维素。它是由天然可再生的纤维素经乙酰化反应得到的产物。由于制备所用的主要原材料——纤维素是可再生材料,并且 CTA 具有低毒性、低燃性或不燃性、良好的光学性以及平滑性等优点,因此,被广泛应用于电影胶片、照相片基、液晶显示屏起偏振片保护膜、绝缘薄膜隔膜、涂料以及熔融纺丝等行业^[1,2]。

与其他大多数纤维素衍生产品一样,CTA 的合成过程也是在非均相状态下进行的,这就决定了所得到的 CTA 在结构上存在不均匀性,而这种结构上的不均匀性也必然表现为其性能的差异。本工作采用乙酸酐/乙酸/H₂SO₄体系制备了 CTA,并通过红外,化学滴定,¹H-NMR,X射线衍射和 DSC 等手段对产物的结构和主要物理化学性质进行了分析表征。

1 实验

1.1 实验仪器与试剂

德国 BrukerEQUINOX55 型红外光谱仪(测量范围 4000~ 350cm⁻¹,KBr 压片法);日本理光(Rigaku)

公司 D/max 2500 型 X 射线衍射仪(采用 CuK_α 线,Ni 滤波,λ= 0.154056nm,扫描范围 2θ= 6.0~ 40.0°);美国 Thermal Analysis 公司 DSC2010 差示扫描量热仪(升温速度 20℃/min);德国 BRUKER AR× 400 核磁仪器(DMSO-d₆为溶剂)。

精制棉(纤维素),西安惠安精制棉有限责任公司提供;冰醋酸、醋酸酐、浓硫酸、乙酸镁、二氯甲烷、甲醇等试剂均为分析纯。

1.2 三醋酸纤维素的合成

将 40g 冰醋酸加入 20g 纤维素中,混合物在 40℃ 搅拌 1~ 3h,然后加入规定量的冰醋酸、醋酸酐和浓硫酸的混合物,匀速升温至 70~ 80℃,在此温度下反应 30min。将上述反应体系温度降至 50℃ 左右滴加水解液,保持一定时间。滴加质量分数为 20% 的乙酸镁水溶液中和后,经沉析、过滤、充分水洗,抽滤后在 55℃ 下真空干燥,得到纯净产物。

1.3 CTA 结合醋酸含量分析

将所得产物在 105℃ 下干燥 2h。准确称量 1.9g 左右的绝干样品置于 500mL 的锥形瓶中,加入 120mL 丙酮使其分散均匀,搅拌约 10min,然后准确加入 30mL 二甲基亚砷,搅拌至样品完全溶解。在恒速

搅拌下,加入 30mL 1. 0N 的 NaOH 溶液,搅拌 1~ 2h。以酚酞作指示剂,用 1. 0N 的硫酸标准溶液滴定过量的 NaOH 溶液,在恒速搅拌下快速滴定至终点。再加入 0. 2mL 左右的硫酸标准溶液,用 0. 1N 的 NaOH 标准溶液滴定过量的酸到酚酞颜色持久不变确定为终点。采用同样的方法进行空白滴定实验。根据下式计算结合醋酸质量分数^[3]:

结合醋酸质量分数= $[(D - C) \times 2N_a + (A - B) \times N_b] \times (6. 005/ W) = 6000X / (162 + 42X)$ (1)

式中: A 为滴定样品消耗氢氧化钠的体积(mL); B 为空白实验消耗氢氧化钠的体积(mL); C 为滴定样品消耗硫酸的体积(mL); D 为空白实验消耗硫酸的体积(mL); N_a 为硫酸浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); N_b 为氢氧化钠浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); W 为绝干样品质量(g); X 为取代度(DS)。

2 结果与讨论

2.1 IR 表征

图 1 为原材料纤维素和所合成的产物三醋酸纤维素的红外谱对比图。

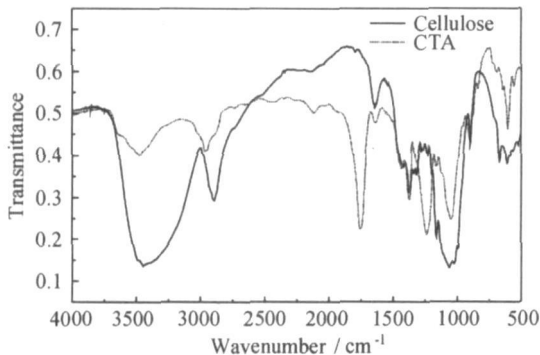


图 1 纤维素和 CTA 的 IR 谱图
Fig. 1 IR spectrum of cellulose and CTA

从图 1 可以看出,与纤维素的 IR 谱图不同,酯化产物的 IR 图中,在 1757cm^{-1} 处新出现了一强的尖锐吸收峰,此峰应为羰基的特征吸收峰;与指纹区内 1250cm^{-1} 处的峰相印证,说明产物中存在酯基。另外,与纤维素相比,酯化产物的 IR 谱图中位于 3478cm^{-1} 处 —OH 特征吸收峰的强度明显减弱,说明纤维素上

的大部分 —OH 已经被其他基团取代。综合以上信息可以判断:所生成的产物为纤维素醋酸酯。

2.2 醋酸含量的测定

不同工艺制得的三个样品 CTA1, CTA2, CTA3 结合醋酸含量测试结果见表 1。

表 1 不同工艺制得的 CTA 样品结合醋酸含量和乙酰基取代度数值

Table 1 Acetyl content and the degree of substitution(DS) of CTA prepared by different methods

Sample	Hydrolysis time/ h	Mass fraction of acetic acid/ %	Acetyl DS
CTA1	0	62.3	2.98
CTA2	2	61.8	2.94
CTA3	4	60.9	2.87

由表 1 可以看出,随着水解时间延长,CTA 的乙酰基取代度逐渐降低。但三个样品结合醋酸质量分数都在 60% 以上。

2.3 ¹H-NMR 分析

采用化学滴定法测得的乙酰基取代度只具有平均意义,是平均在每个纤维素酯脱水葡萄糖环上 C-2, C-3, C-6 位的 —OH 被取代个数的总和。从理论上已知:处在同一脱水葡萄糖环上不同位置的 —OH 在酯化过程中与酯化剂的反应能力是不同的,因此,CTA 中不同位置的取代度也必然存在差异。借助图 2 的 ¹H-NMR 谱图可以清楚地看到这种差异。

根据文献报道^[4]上述谱图中化学位移 δ 为 2. 09, 1.99和 1.94 的峰分别归属于 C-6, C-2 和 C-3 上的氢原子。根据谱图中各对应峰的相对强度,可计算得到三个样品的总取代度,并且同时得到取代基在 C-2, C-3, C-6 位的分布情况。表 2 列出了具体数据。

由表 2 可以看出,¹H-NMR 谱图积分法得到的 DS 数据与化学滴定法得到的数据非常接近,这就为纤维素酯取代度的测试提供了一条新的简便快速的途径。事实上,¹H-NMR 谱图积分法的意义还体现在该方法除了可以计算得到纤维素酯的总取代度,而且可以计算得到取代基在 C-2, C-3, C-6 位的分布情况。

表 2 CTA 的总取代度和取代度分布情况

Table 2 Partial and total degree of substitution of CTA

Sample	DS		DS distribution		
	Chemistry titration	¹ H-NMR	C-6	C-2	C-3
CTA1	2.98	3.04	1.11	0.98	0.95
CTA2	2.94	2.97	1.05	0.97	0.95
CTA3	2.87	2.89	0.99	0.96	0.94

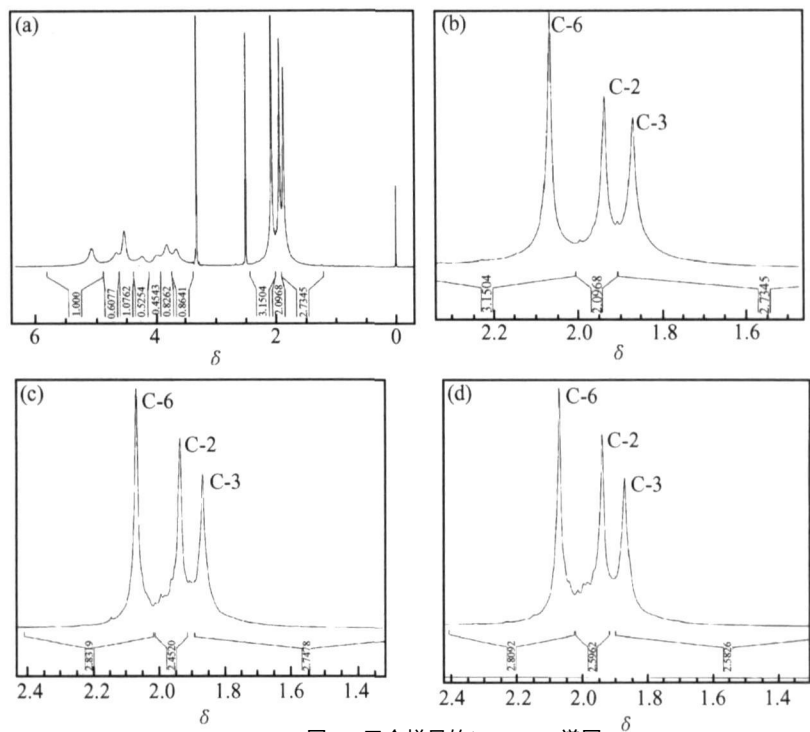


图2 三个样品的¹H-NMR 谱图
(a) CTA1 的¹H-NMR 谱总图; CTA1(b), CTA2(c), CTA3(d) 的¹H-NMR 谱图的局部扩展图
Fig. 2 ¹H-NMR spectra of CTA1, CTA2 and CTA3
(a) ¹H-NMR full range spectra of CTA1; ¹H-NMR region spectra of CTA1(b), CTA2(c) and CTA3(d)

比较三个样品中 C-2, C-3, C-6 位的取代度, 发现存在如下顺序: C-6> C-2 > C-3, 这说明在酯化过程中不同位置的-OH 与酯化剂的反应能力排序为 C-6> C-2 > C-3。随水解时间延长, C-6 位的取代度下降最迅速, C-3 位下降最慢。这说明无论在酯化还是在水

解反应中, 脱水葡萄糖环上 C-6 伯羟基的反应能力都强于 C-2, C-3 的仲羟基, 这与以往文献资料相符合^[5]。

2.4 X射线衍射分析

与纤维素相比, CTA 在化学结构上的变化也导致了其结晶结构上的差异, 示于图 3。

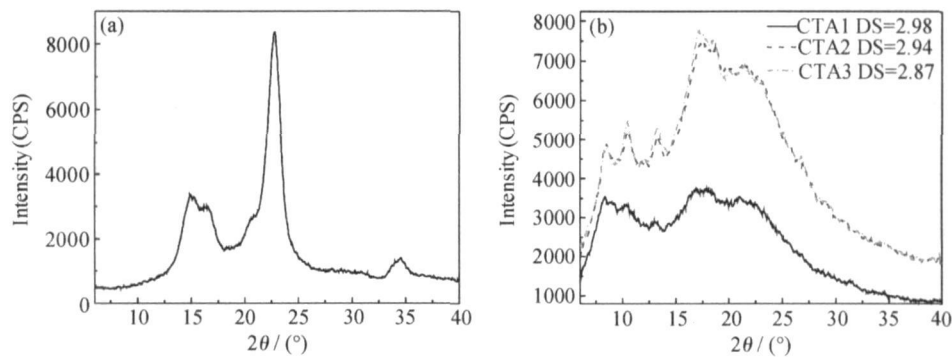


图3 纤维素(a) 和不同取代度 CTA(b) 的 X 射线衍射曲线
Fig. 3 X ray diffraction patterns of cellulose (a) and CTA(b)

由图 3 可以看出, 与纤维素相比, CTA 的晶型发生了很大的改变。如其结晶区的 101 面移向低角度。这是由于酯化过程乙酰基团的引入, 使得晶面间距变宽的缘故^[3]。

晶型改变的同时, CTA 的结晶度也有了大幅度的下降。表 3 为纤维素和不同取代度的 CTA 的结晶度

数据。由表 3 可见, 三个 CTA 样品的结晶度都在 30% 左右, 远小于纤维素约 80% 的结晶度。这表明纤维素的乙酰化反应确实经历了由表及里的逐层反应, 酯化剂从纤维素的外侧进入非晶区, 并在反应过程中逐渐渗入晶区^[3], 进而分散到纤维素分子间, 明显减弱了纤维素分子间的氢键作用, 也因此降低了纤维素分

子链的有序排列程度。

表 3 纤维素和 CTA 的取代度与结晶度
Table 3 The degree of substitution and crystallinity of cellulose and CTA

	Cellulose	CTA1	CTA2	CTA3
DS	0	2.98	2.94	2.87
Crystallinity	0.80	0.27	0.30	0.31

2.5 DSC 分析

由于分子间强而广泛的氢键的存在, 纤维素分子间的范德华力很大, 使得整个分子的自由运动变为不可能, 所以, 尽管纤维素属于线型热塑性聚合物, 但纤维素材料受热时往往来不及流动就已经发生了降解。这也是纤维素可加工性不良的主要原因。图 4 为取代度不同的三种 CTA 的 DSC 曲线。从图 4 可以看出:

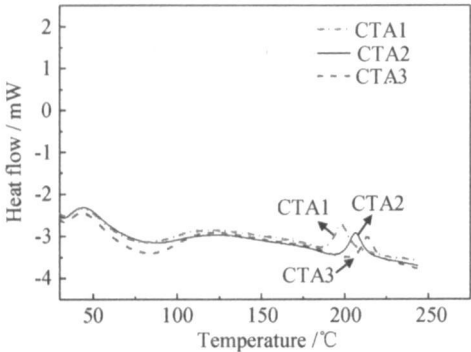


图 4 CTA1, CTA2, CTA3 的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of CTA1, CTA2, CTA3

CTA 样品的热行为与纯纤维素相比有了明显不同。三个谱图中都出现了明显而完整的熔融峰, 与 CTA1, CTA2, CTA3 相对应的熔融峰峰顶温度分别为 197,

206, 212℃, 即随酯化度降低, CTA 的熔融温度逐渐增高。这从另一侧面说明, 酯化反应确实导致了纤维素分子间作用力被大大削弱, 从而赋予 CTA 良好的可加工性。

3 结论

(1) ¹H-NMR 谱图积分法得到的关于 CTA 的 DS 数据与化学滴定法得到的数据非常接近。

(2) 无论在酯化还是在水解反应中, 脱水葡萄糖环上 C-6 位伯羟基的反应能力都强于 C-2, C-3 位的仲羟基。

(3) 由于乙酰基的引入明显削弱了纤维素分子间作用力, 因而导致与纤维素相比, CTA 的晶型发生了明显变化, 结晶度下降了, 可加工性也得到了质的改善。

参考文献

[1] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
[2] 王桂花. 液晶显示屏(LCD)用三醋酸纤维素(TAC)薄膜的发展现状与前景[J]. 影像技术, 2005, (3): 15- 18.
[3] 梅洁, 欧义芳, 陈家楠. 醋酸纤维素的高温合成及其性质的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2000, 8(1): 9- 16.
[4] 胡继文, 沈琳, 王晓青, 等. ¹³C-NMR 研究醋酸纤维素的取代基分布[J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(2): 14- 18.
[5] 梅洁, 欧义芳, 陈家楠. 醋酸纤维素取代基分布与性质的关系[J]. 纤维素科学与技术, 2002, 10(1): 12- 18.

收稿日期: 2006-05-30; 修订日期: 2007-01-23
作者简介: 王文俊(1967-), 女, 副教授, 从事天然高分子材料的改性研究. 联系地址: 北京理工大学材料学院(100081)。

(上接第 48 页)

[9] SASAKI A, CHIBA T, MAMIYA Y, et al. Dielectric and piezoelectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ - K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ system[J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 5564- 5567.
[10] WANG T B, WANG L E, LU Y K, et al. Electro physical properties of ceramics of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ - K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ system in Na rich region[J]. J Chin Ceram Soc, 1986, 14 (1): 14- 22.
[11] ELKECHAI O, MANIER M, PMERCURIO J. Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(NBT - KBT) system: a structure and electrical study[J]. Phys Stat Sol, 1996, 157(a): 499- 506.
[12] LI Z F, WANG C L, ZHONG W L. Dielectric relaxor properties of K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ferroelectrics prepared by sol-gel method[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94: 2548- 2552.
[13] JUHYUN YOO, DONGON OH, YEONGHO JEONG. Dielectric and piezoelectric characteristics of lead free Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO₃ ceramics substituted with Sr[J]. Materials Letters, 2004, 58(29): 3831-3835.
[14] WADA TAKAHIRO, FU KUI AKIKO, MATSUO YOSHIHIRO. Preparation of (K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ ceramics by polymerized complex method and their properties[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41: 7025- 7028.
[15] 赁敦敏, 肖定全, 朱建国, 等. BNT 基无铅压电陶瓷的研究与进展[J]. 功能材料, 2003, 34(4): 368- 370.
[16] 曲远方. 功能陶瓷材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
[17] 许煜寰. 铁电与压电材料[M]. 北京: 科学出版社, 1978.
基金项目: 陕西科技大学博士科研启动基金(BJ06-06)
收稿日期: 2006-09-25; 修订日期: 2007-06-11
作者简介: 张昌松(1976-), 男, 博士, 研究方向为电子陶瓷材料, 联系地址: 西安未央大学园区陕西科技大学机电学院材料成型系(710021)。