

文章编号: 1004-8405(2013)02-0039-07

醋酸纤维素改性制备氨基甲酸酯超滤膜材料的研究

苏林海, 陈夫山*

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 利用尿素对醋酸纤维素 (CA) 进行浸泡预处理, 然后移入邻二甲苯惰性体系中反应。探讨合成过程中的影响因素, 结果表明: 预处理过程中尿素的质量分数为 25%, 预处理温度 55℃, 预处理时间 5 h, 反应时间 3.5 h 时, 所得醋酸纤维素氨基甲酸酯 (CAC) 的取代度可达到 0.1。FT-IR 表征证明成功合成了 CAC。用制备的 CAC 进行铸膜, CAC 膜的拉伸强度及水通量要优于 CA 膜, 并且随着取代度的提高, CAC 膜的拉伸强度及水通量呈上升趋势。

关键词: 醋酸纤维素; 尿素; 醋酸纤维素氨基甲酸酯; 取代度; 成膜性能

中图分类号: O636.11 **文献标识码:** A

纤维素主要由植物通过光合作用合成, 全球每年能合成约 1.5×10^{12} 吨纤维素, 是自然界取之不尽、用之不竭的可再生资源。随着矿物资源的日益减少, 对纤维素的利用逐渐成为大势所趋, 各种纤维素衍生物也已成为工业生产中不可或缺的一部分^[1-2]。

纤维素的化学改性已成为当今研究的一大热点。纤维素醋酸酯 (cellulose acetate, CA) 又称醋酸纤维素, 具有价格便宜、耐氯性好、制膜工艺简单等优点, 现已成为一种被广泛使用的膜材料^[3-5]。我国对于醋酸纤维素的研究起步较晚, 始于 20 世纪 50 年代末期^[6]。长期以来, 相关领域从业人员一直探索醋酸纤维素的改性方法, 以获得更加优异的膜性能。如将 CA 部分残余的羟基基团与二异氰酸酯 (TDI) 反应, 使改性的高聚物具有氨基甲酸酯的交联结构, 从而使其成膜具有更高的强度^[7-9]。本文研究了醋酸纤维素氨基甲酸酯 (cellulose acetate carbamate, CAC) 的合成方法, 采用尿素预处理的方法, 在可回收利用的二甲苯中反应, 在不产生交联结构的基础上提高膜材料性能, 该方法具有安全环保、无污染等优点。探讨了此过程中各因素对反应的影响, 通过红外光谱分析证实产物结构, 并对合成的醋酸纤维素氨基甲酸酯和醋酸纤维素进行铸膜实验, 对比二者的成膜性能, 并进行微观结构分析。

1 实验

1.1 材料和设备

乙酸纤维素, 尿素, 二甲苯, 丙酮, N,N-二甲基乙酰胺, 无水氯化锂, 均为分析纯。

收稿日期: 2012-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 21176131)。

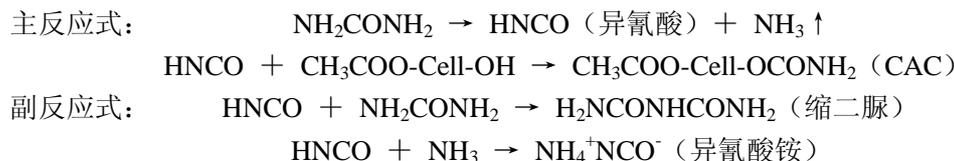
作者简介: 苏林海 (1987~), 男, 山东淄博人, 硕士研究生; 主要研究方向: 天然高分子的改性及应用。

* 通讯作者: 陈夫山 (1963~), 男, 教授; 研究方向: 造纸湿部化学及天然产物改性应用。chen-fushan@263.net

Bruker 型 FT-IR 红外光谱仪 (德国布鲁克公司); ATN-300 型全自动定氮仪 (上海纪洪仪器厂); KDN-08C 消化炉 (上海洪纪仪器设备有限公司); MSC300 超滤杯 (上海摩速科学器材有限公司); TTM 电脑抗张试验机 (杭州博科自动化技术有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 实验原理



醋酸纤维素本身带有许多未反应的羟基, 尿素在高温 (133℃ 以上) 下会分解产生异氰酸, 利用异氰酸对醋酸纤维素进行改性, 使其在羟基空位上获得羰氨基, 从而生成 CAC^[10]。

1.2.2 CAC 的合成

将 CA 分散于蒸馏水中, 用 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 至中性, 以消除其中的残留酸类物质, 抽滤干燥备用。配制一定浓度的尿素水溶液, 将中性 CA 分散于其中, 不同温度下预处理一定时间。然后将其转移进入四口烧瓶, 加入定量二甲苯并升温, 快速将体系中的水分蒸出, 之后温度维持在 140℃。反应结束时将二甲苯回收, 产物用热水洗涤三次, 干燥后出料。

1.2.3 纤维素膜的制备

将无水氯化锂和 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 以一定的比例混合备用。然后将丙酮和 LiCl/DMAc 以质量比 2:1 混合, 并将一定量的绝干 CAC 分散其中, 磁力转子搅拌溶解后静置一段时间, 此为铸膜液。用玻璃棒将铸膜液均匀刮涂在干燥的玻璃板上, 常温下在空气中固化一定时间, 然后转移进入凝固浴, 使膜与玻璃板分离。将膜置于水中浸泡 12 h 脱除溶剂, 干燥、备用。

1.3 产物表征及应用性能检测^[11-14]

1.3.1 CAC 取代度的测定

衡量 CAC 的主要指标为取代度 (DS), 即每摩尔葡萄糖基上活性羟基被取代的摩尔数, 本实验采用凯氏定氮法进行测定。计算公式如式 (1)。

$$\text{DS} = \frac{204 \times w(\text{N}) / \%}{(1400 - 44 \times w(\text{N}) / \%)} \quad (1)$$

式中: 204 为 CA 中葡萄糖残基的分子量; 1400 为氮原子量 14×100 ; 44 为取代基的分子量; $w(\text{N}) / \%$ 为样品中的氮含量 (质量分数) 与原 CA 中的氮含量之差。

1.3.2 红外光谱测定

将 KBr (100~200 mg) 与固体样品 (1~2 mg) 研磨成微米级的细粉, 采用压片设备压制直径 13 mm、厚度约 1 mm 的透明薄片, 利用 FT-IR 红外光谱仪进行分析。

1.3.3 纤维素膜水通量的测定

在 500 mL 烧杯中倒入 300 mL 水, 采用水通量测定装置, 在 0.15 MPa 下测定其全部滤

出的时间。水通量计算公式如式(2)。

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (2)$$

式中: J 为纯水通量 ($L/m^2 \cdot h$); V 为 t 时间内的透水量 (L); S 为有效膜面积 (m^2); t 为时间 (h)。

1.3.4 孔隙率的测定

剪一块长为 5 cm, 宽为 4 cm 的膜, 用滤纸吸干膜表面的水分, 称取湿膜质量; 然后将此长方形膜放在 60~70℃ 的烘箱中干燥 24 h, 称取干膜质量, 孔隙率按公式(3)计算。

$$P_r / \% = \frac{m_1 - m_0}{r \times S \times L} \times 100 \quad (3)$$

式中: P_r 为孔隙率 (%); m_1 为湿膜质量 (g); m_0 为干膜质量 (g); ρ 为水的密度 (g/cm^3); S 为通水面积 (cm^2); L 为膜厚度 (cm)。

1.3.5 纤维素膜拉伸强度的测定

取干净平整的膜试样 2 片, 用 HSK-S 型万能材料试验机测定膜拉伸强度。测定条件为: 拉伸速率 100 mm/min, 间距 50 mm, 测定环境温度 $23 \pm 1^\circ C$, 相对湿度为 $50\% \pm 2\%$ 。拉伸强度按公式(4)计算。

$$s = \frac{P}{b \times d} \quad (4)$$

式中: s 为拉伸强度 (MPa); P 为断裂负荷 (N); b 为膜有效宽度 (mm); d 为膜有效厚度 (mm)。

2 结果与讨论

2.1 CAC 的红外光谱分析

CAC 和 CA 的红外光谱如图 1 所示。从图可见, 除 1620 cm^{-1} 和 3465 cm^{-1} 两个峰以外, CAC 与 CA 的红外光谱图相吻合。在 1620 cm^{-1} 处的特征峰证实了羧基的存在^[15]。在 3465 cm^{-1} 处的峰代表 O-H 键与 N-H 键, 由于 CA 在此反应中失去一个羟基, 取而代之的是酰胺基, 因而 N-H 键增多。通过分析, 证实产物为 CAC。

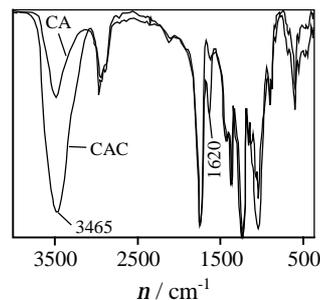


图 1 CAC 和 CA 的 FT-IR 谱图

2.2 反应条件对 CAC 取代度的影响

在 CAC 的合成过程中, 研究了预处理过程中尿素浓度、预处理温度、预处理时间以及反应时间等因素对产物取代度的影响。

2.3 尿素用量对 CAC 取代度的影响

由图 2 可见, 随着预处理所用尿素溶液浓度的增加, 酯化产物含氮量增加, 取代度上升。这说明随着尿素浓度的增加, 尿素扩散速度、扩散量都增大, 即反应前纤维素结构中尿素含量就增大, 从而使酯化反应中反应速度提高, 反应程度增大, 反应较易进行。然而随着尿素

浓度的上升, CAC 取代度上升趋于缓慢。由此可见, 尿素溶液质量分数为 25% 较为合适。

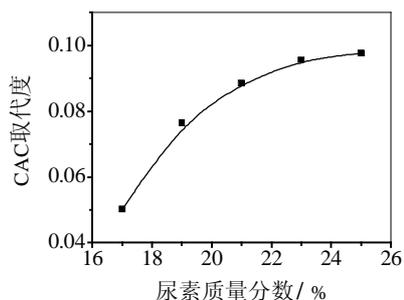


图2 尿素用量对CAC取代度的影响

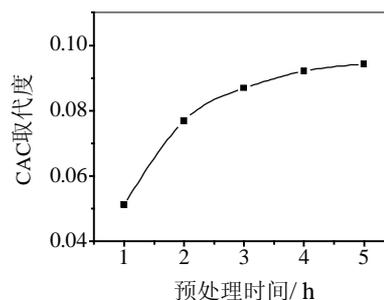


图3 预处理时间对CAC取代度的影响

2.4 预处理时间对 CAC 取代度的影响

尿素溶液浸泡预处理是利用溶剂将尿素分子携带到经活化的 CA 分子中, 利用尿素分子产生的渗透溶胀作用, 使尿素分子渗透到 CA 晶区, 破坏晶区结构, 降低结晶度, 扩大非晶区域, 使尿素分子接近 CA 分子中的反应基团, 使其均匀分布在 CA 结构中, 达到提高酯化反应均匀性的目的^[16]。如图 3 所示, 当预处理时间超过 4.5 h, CAC 取代度的上升趋势放缓, 说明尿素溶液对 CA 的溶胀作用已达到最大化。综合考虑, 预处理时间以 5 h 为佳。

2.5 预处理温度对 CAC 取代度的影响

尿素溶液对 CA 具有一定的润胀作用, 温度对于尿素溶液在 CA 分子间的扩散具有显著作用。由图 4 可知, 随着预处理温度的上升, CAC 取代度上升趋势明显。但当温度达到 55℃, CAC 取代度趋于稳定。原因是当温度超过 55℃后, 随着温度的上升, 尿素在 CA 中的扩散程度上升, 但是 CA 空间结构的扩张效果已经趋于稳定, 其分子结构中已经具有足量尿素分子, 从而所吸收的尿素分子趋于饱和。继续升温的作用已经不大, 因此, 55℃是合适的预处理温度。

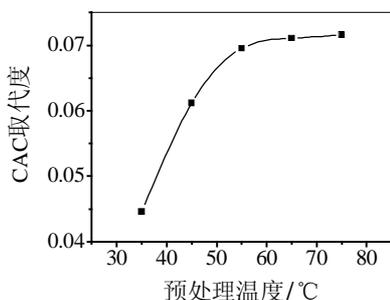


图4 预处理温度对CAC取代度的影响

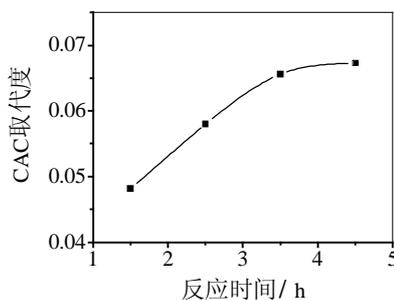


图5 反应时间对CAC取代度的影响

2.6 反应时间对 CAC 取代度的影响

在尿素-二甲苯体系中, 随着温度的上升, 水分会很快被脱除。温度在 0.5 h 内即可达

到预定反应温度 140℃。如图 5 所示, 在此温度下随着反应时间的增加, 所得产物 CAC 的取代度有上升趋势。当反应时间超过 3.5 h, 产物 CAC 取代度趋于稳定, 由此确定最佳反应时间为 3.5 h。

2.7 取代度对 CAC 膜性能的影响

本实验取不同取代度的 CAC 分别进行铸膜, 并检测各取代度 CAC 的拉伸强度及水通量, 结果如图 6 所示。由图可见, 随着 CAC 取代度的增加, CAC 膜的水通量有明显上升趋势, 因为随着取代度的提高, CAC 中的氨基甲酸酯结构增多, 从而提高了 CAC 的过滤性能。随着 CAC 取代度的提高, CAC 的支链增多, 其物理结构的交联效果增强, 致使 CAC 膜的拉伸强度提高。

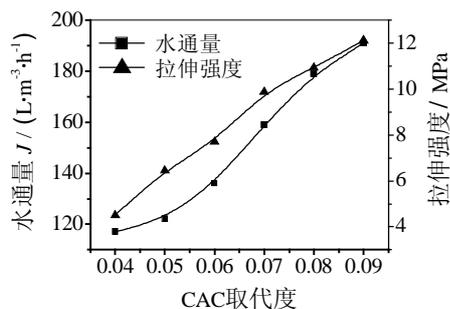


图6 CAC取代度对膜水通量及拉伸强度的影响 (铸膜液中纤维素质量分数为10%)

2.8 CA膜与CAC膜的性能对比

CAC 与 CA 相比, 既是醋酸酯又是氨基甲酸酯, 既具有醋酸纤维素的性质, 又具有纤维素氨基甲酸酯的性质。如表 1 所示, 从 CA 膜和 CAC 膜的孔隙率对比实验中可以看出, CAC 膜的孔隙率要大于 CA 膜。如图 7 所示, CAC 膜相对于 CA 膜具有更加致密的表面结构, 其横断面孔分布均匀细致, 导致其物理强度以及水通量的提高。通过实验对比, 我们发现在水通量、拉伸强度方面 CAC 膜要明显优于 CA 膜, CAC 膜的伸长率低于 CA 膜。

表 1 CAC 膜与 CA 膜性能对比

名称	水通量/ $[\text{L}\cdot(\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1})]$	拉伸强度/ MPa	伸长率/ %	孔隙率/ %
CA	92	8.56	20	76.53
CAC	106	12.11	16	83.78

铸膜液中纤维素质量分数为 10%, 丙酮与 LiCl/DMAc 质量比为 2:1, 固化时间 1 h, 凝固浴时间 12 h, 超滤压力 0.15 MPa

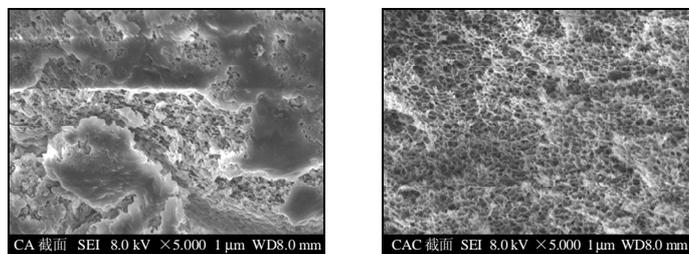


图 7 CA膜与CAC膜的SEM图像

3 结论

1) 产物的 FT-IR 谱图显示, 在 1620 cm^{-1} 处的特征峰证实了羰基的存在, 且代表 O-H 键与 N-H 键的 3465 cm^{-1} 处峰值明显增强, 证实产物为 CAC。

2) 探讨合成过程中的影响因素, 得出最佳反应条件: 预处理所用尿素溶液的质量分数为 25%, 预处理温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, 预处理时间 5 h, 反应时间 3.5 h。在此条件下, CAC 取代度可达到 0.1。

3) 用所得 CAC 进行铸膜, CAC 膜拉伸强度 (12.11 MPa) 及水通量 ($106\text{ L/m}^3\cdot\text{h}$) 优于 CA 膜的相关指标 (8.56 MPa , $92\text{ L/m}^3\cdot\text{h}$)。

4) 研究表明, 随着 CAC 取代度的提高, CAC 膜的拉伸强度及水通量呈上升趋势。CAC 膜相对于 CA 膜具有更致密整齐的孔隙分布

参考文献:

- [1] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [2] Han J S, Rowell J S. Chemical Composition of Fibers in Paper and Composites from Agro-Based Resources[M]. London: CRC Press, 1996.
- [3] 林卫江, 黄科林, 彭小玉, 等. 纤维素醋酸酯合成研究进展[J]. 企业科技与发展, 2010(17): 4-7.
- [4] Calvin Woodings. Regenerated Cellulose Fibres[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001.
- [5] 浙江丝绸工学院. 织物组织与织纹学(下册) M]. 北京: 中国纺织出版社, 1997.
- [6] 陶美玲. 新型合成纤维醋酸纤维的生产和应用[J]. 四川化工, 2006, 9(1): 28-30.
- [7] 邱建华, 张延武, 张亚涛, 等. 表面化学法改性醋酸纤维素微滤膜[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2011, 29(2): 65-70.
- [8] 戴清文. 聚电解质表面修饰聚丙烯微孔膜的研究[D]. 杭州: 浙江大学材料与化工学院, 2004.
- [9] 王宏琳, 杨大令, 张守海, 等. 分离丙烯/丙烷的超薄聚电解质中空纤维复合膜的制备[J]. 应用化学, 2007, 24(3): 241-244.
- [10] 王渊龙. 氨基甲酸酯法绿色纤维素纤维的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2001: 45-50.
- [11] 何进, 梁运祥. 浅谈凯氏定氮法[J]. 陕西粮油科技, 1996, 21(3): 52-53.
- [12] Schmidt Matthias, Peinemann Klaus-Viktor. Composite nanofiltration membrane: EP0865309[P]. 1998-09-23.
- [13] Uragami T, Sugitani Y, Sugihara M. Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes: 33. Permeation behaviour of aqueous alcohol solution through cellulose membranes[J]. Polymer, 1982, 23: 192-196.
- [14] 吴金克, 王彬. 超滤膜截留性能测定方法的研究[J]. 化学工程师, 2000(1): 3-5.
- [15] 魏国汉, 戴生敏, 伍凤莲, 等. 醋酸纤维素氨基甲酸酯的合成及其膜性能的研究[J]. 纤维素科学与技术, 1993, 1(4): 53-59.
- [16] 哈丽丹·买买提, 努尔买买提, 吾满江·艾力. 纤维素氨基甲酸酯的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 102-104.

The Study of Modified Cellulose Acetate to Carbamate as Ultrafiltration Membrane Materials

SU Lin-hai, CHEN Fu-shan*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Using urea to cellulose acetate (CA) for soaking pretreatment, and then transfer CA into o-xylene inert system for reaction. These factors have been explored at the process of synthesis and the results were shown as follows: Pretreatment concentration was 25%, pretreatment temperature was 55°C, pretreatment time was 5 h, and the reaction time was 3.5 h. On this condition, the degree of substitution of CAC was able to be 0.1. FT-IR characterization proved that the CAC was successful synthesized. Use the CAC and CA for casting film, the tensile strength and water flux of CAC membrane is better than that of CA membrane. The study concluded that with the degree of substitution increases, CAC film tensile strength and water flux shows increase trend.

Key words: cellulose acetate; urea; cellulose acetate carbamate; degree of substitution; membrane performance

(上接第 38 页)

The Performance Research of Mixed Conveyor in Cellulose Continuous Enzymolysis Reactor

WU Ze, ZHANG Qiu-xiang*, LI Shuang-xi, CAI Ji-ning, ZHANG Hong-jia

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, a horizontal continuous enzymolysis reactor with plug flow field is designed for cellulose enzyme solution, so that continuous production of enzyme reacting come true. This used polyflow to analysis performance of mixing, conveying, back-mixing, power dissipation and crushing with different kinds of mixed conveyor, when cellulose enzyme solution hybrid material is in the period of high viscosity. It turned out that mixed conveyor with consistent outside diameter had a good performance in power dissipation, a general one in conveying and a poor one in mixing, back-mixing, crushing; mixed conveyor with variable outside diameter had a better performance in mixing, back-mixing, crushing than above, but had a general one in conveying and power dissipation; mixed conveyor with in-outside screw had the best performance in mixing, conveying, back-mixing and crushing, power dissipation, a general one in conveying and a poor one in mixing, back-mixing, crushing, and power consumption is a little bit higher. By comprehensive evaluation to above performance, mixed conveyor with in-outside screw is most suitable for cellulose material in high viscosity during the period of continuous enzymolysis.

Key words: cellulose; continuous enzymolysis; mix; convey