

竹浆纤维 ATRP 表面改性方法的研究

杨承芋, 张秀梅, 李剑飞

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要:以硫酸盐漂白竹浆纤维为原料,2-溴异丁酰溴醚化竹浆纤维,通过对不同反应温度和不同打浆度竹浆纤维制备的大分子引发剂比较分析,确定了最佳的大分子引发剂制备方案。应用原子转移自由基聚合(ATRP)和电子活化再生原子转移自由基聚合(AGETATRP)两种方法对竹浆纤维进行了表面接枝改性,通过对接枝后产物的比较,发现采用 AGETATRP 法对竹浆纤维进行改性具有较好的效果。最后通过研究 AGETATRP 反应的单体的浓度、催化剂的含量、反应的时间以及温度对改性后产物产量的影响,确定了最佳的改性条件。

关键词:竹浆纤维; 引发剂; ATRP; AGETATRP; 表面改性

中图分类号: TQ352.4

文献标志码: A

0 引 言

竹浆纤维具有多层次结构,拉伸强度大,还具有很高的比强度和比模量,说明竹浆纤维适合作为植物纤维复合材料的增强体。竹浆纤维的源料竹纤维具有种植容易、价格低廉、生长周期短、生产工艺简单、可生物降解、便于回收利用的特点。一般植物纤维复合材料的塑料基体是非极性的,而竹浆纤维表面因为含有羟基具有强极性。为了增加塑料基体与竹浆纤维的界面相容性,可以通过对竹浆纤维表面进行接枝改性,在竹浆纤维表面接枝上含有非极性功能基团的高分子长链,本实验正是在这种机理的基础上进行研究。

原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)是由 Matyjaszewski 等^[1]和 Sawamoto 等^[2]在 1995 年几乎同时提出的一种活性自由基聚合方法,已有较多的相关报道^[3-5]。该方法克服了传统自由基聚合过程中单体利用率太低、反应具有不可控性、成本很高以及接枝率过低等缺点,而且具有反应条件温和、单体选择范围广泛、接枝密度高等优点,被广泛应用于各种材料的表面

接枝改性^[6-9]。电子活化再生原子转移自由基聚合(activators generated by electron transfer atom transfer radical polymerization, AGETATRP)是一种在 ATRP 基础上形成的新的改性方法,不仅具备 ATRP 的诸多优点,还解决了 ATRP 的许多不足之处^[10-12],具有很高的应用价值和发展潜力。因此,本文通过对竹浆纤维 ATRP 和 AEGTATRP 两种方法的表面改性研究,确定最佳的改性方案来对竹浆纤维进行表面接枝改性,改变纤维表面亲水性等性质,以使改性后的竹浆纤维与塑料基体之间的相容性得到提高。

1 材料与方法

1.1 实验材料和设备

1.1.1 实验材料

硫酸盐漂白针叶竹浆(30°SR、40°SR、50°SR,江西万林竹业股份责任有限公司),2-溴异丁酰溴(BIBB,质量分数 98%,上海晶纯试剂有限公司),四氢呋喃(THF,分析纯,杭州高晶细化工有限公司),三乙胺(分析纯,天津科密欧化学试剂公司),4-二甲基氨基吡啶(DMAP,质量分数 99%,上海晶纯试剂

收稿日期: 2014-10-08

基金项目: 浙江省公益技术应用研究计划项目(2013C32085)

作者简介: 杨承芋(1988—),男,河南郑州人,硕士研究生,主要从事竹纤维改性方面的研究。

通信作者: 张秀梅, E-mail: xiumei@zstu.edu.cn

有限公司), N-N-五甲基二乙烯基三胺(PMDETA, 质量分数 99%, 上海晶纯试剂有限公司), 溴化铜(CuBr_2 , 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司), 溴化亚铜(CuBr , 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司), 抗坏血酸(VC, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂公司), 丙酮、无水乙醇(分析纯, 杭州高晶细化工有限公司), N-N 二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司), 甲基丙烯酸甲酯(MMA, 化学纯, 上海晶纯试剂有限公司)。

1.1.2 实验设备

电子分析天平(UX620H 型, 日本 shimadzu 公司), 数显鼓风干燥箱(GZX-9070MBE 型, 上海博迪实业有限公司医疗设备厂), 集热式磁力搅拌器(DF-101S 型, 金坛市晶玻实验仪器厂)。

1.2 竹纤维大分子引发剂的制备

取绝干浆 0.16 g 竹浆纤维放入解离器中进行解离分散, 解离后的竹纤维经 THF 润洗并真空抽滤后备用。将 100 mL 的三口圆底烧瓶放入恒温水浴锅中, 在圆底烧瓶中加入 0.5 g 的 DMAP, 取 50 mL 的 THF 放入烧瓶将 DMAP 溶解, 并加入 1.5 mL 的三乙胺, 然后充入氮气 15 min, 将解离后的竹纤维撕碎放入三口烧瓶中并加入转子搅拌, 待溶液均匀后, 冰浴条件下逐滴加入 1 mL 的 BIBB, 密封封闭, 然后将温度升高至 60℃ 后搅拌反应 24 h^[13]。反应后的产物经无水乙醇润洗后, 冷藏保存, 为下一步大分子引发剂接枝高分子官能团做准备。

1.3 竹浆纤维的甲基丙烯酸甲酯接枝改性

1.3.1 竹浆纤维 ATRP 法接枝改性

在 100 mL 三口圆底烧瓶中加入 10 mL 的 DMF, 然后按照物质的量比 1:2 依次加入 0.043 g (0.30 mmol) CuBr_2 , 0.115 mL (0.60 mmol) PMDETA, 搅拌均匀, 加入 10 g (0.1 mol) MMA, 然后通入氮气 15 min, 加入预先制备好的竹纤维大分子引发剂, 密封后置于恒温水浴锅中在 60℃ 搅拌反应 6 h。产物经无水乙醇、丙酮润洗抽滤, 在 60℃ 下真空干燥至恒重。

1.3.2 竹浆纤维 AGETATRP 法接枝改性

在 100 mL 三口圆底烧瓶中加入 10 mL 的 DMF, 然后按照物质的量比 1:2:3 依次加入 0.067 g (0.30 mmol) CuBr_2 , 0.115 mL (0.60 mmol) PMDETA 以及 0.158 5 g (0.90 mmol) VC, 搅拌均匀, 加入 10 g (0.1 mol) MMA, 加入预先制备好的竹纤维大分子引发剂, 密封后置于恒温水浴锅中常温搅拌反应 6 h^[14]。产物经无水乙醇丙酮润洗抽滤, 在 60℃ 下真空干燥至恒重。

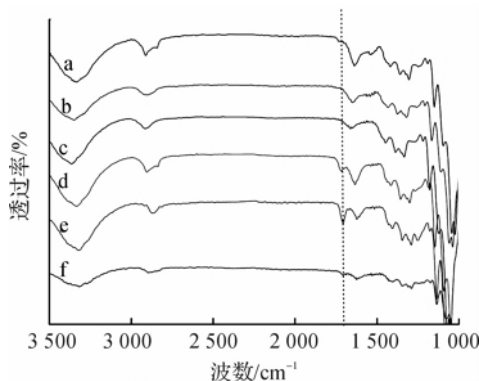
1.4 测试与表征

采用傅里叶红外光谱(FTIR), 对接枝前后的竹浆纤维进行分析表征。

2 结果与讨论

2.1 打浆度对竹浆纤维大分子引发剂的影响

在大分子引发剂的制备过程中, 首先考虑了不同的打浆度对大分子引发剂制备的影响。由于大分子引发剂制备原理是 BIBB 和竹浆纤维上的羟基发生酰化反应生成一个新的酯基, 所以制备成功的大分子引发剂 FTIR 图谱(见图 1)上必然会出现新的酯基峰。从图 1 可以看出, 与原竹浆纤维比较, 在 1700 cm^{-1} 处, 不同打浆度下的竹浆纤维大分子引发剂(d, e, f), 均出现了新的酯基峰, 表明大分子引发剂已经制备成功。酯基峰的大小表示制备的大分子引发剂含量的多少。通过比较不同打浆度下制备的竹浆纤维大分子引发剂可以看出, 在图 1 曲线 e 上的酯基峰远远大于大于 d 和 f 的酯基峰, 表明 40°SR 竹浆纤维制备的大分子引发剂的含量最高。这是因为与 30°SR 竹浆纤维相比, 40°SR 的纤维表面暴露出的羟基更多, 可以更加充分地与 BIBB 发生酰化反应, 从而生成更多的酯基, 制备出更多的大分子引发剂; 与 50°SR 竹浆纤维相比, 50°SR 的纤维暴露出过多的羟基之间形成新的氢键, 从而影响了 BIBB 与羟基之间的酰化反应, 因此, 本实验采用竹浆纤维打浆度为 40°SR。



a. 30°SR 竹浆纤维; b. 40°SR 竹浆纤维;
c. 50°SR 竹浆纤维; d. 30°SR 制备的竹浆纤维大分子引发剂;
e. 40°SR 制备的竹浆纤维大分子引发剂;
f. 50°SR 制备的竹浆纤维大分子引发剂

图1 不同打浆度下大分子引发剂的 FTIR 图

2.2 温度对竹纤维大分子引发剂的影响

在大分子引发剂的制备过程中, 除了考虑打浆度的影响因素外, 还应考虑反应温度的对大分子引发剂制备的影响。图 2 为使用 40°SR 竹浆纤维时,

不同加热反应温度下制备的大分子引发剂的 FIIR 图。在图 2 中, $3\,340\text{ cm}^{-1}$ 处是羟基的收缩峰, 随着温度的升高, 羟基的收缩峰逐渐的减小, 表明竹浆纤维表面的羟基在逐渐的减少, 与此同时, 在 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基峰却在不断的增大。在 60°C 时 $3\,340\text{ cm}^{-1}$ 处羟基收缩峰最小, 而 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基峰最大, 表明在 60°C 时候制得的大分子引发剂的含量最高。这是因为, 随着温度的升高, 分子之间的热运动加速, 使 BIBB 更快、更多地与竹纤维表面的羟基反应; 由于 BIBB 与羟基发生酰化反应会生成白色沉淀 HBr, 影响反应的进一步进行, 加入的三乙胺可与 HBr 发生中和反应除去沉淀, 因此升高温度可加快中和反应的进行, 也可以使一部分 HBr 加速挥发成气体, 从而迅速除去白色沉淀, 使更多的 BIBB 与羟基发生反应; 再者 PMDETA 作为一种酰化反应催化剂, 随着温度的升高催化效率也随之提高, 使大分子引发剂更容易制得; 最后再考虑反应溶液 THF 的沸点为 66°C , 所以本实验采用的反应温度以 60°C 为宜。

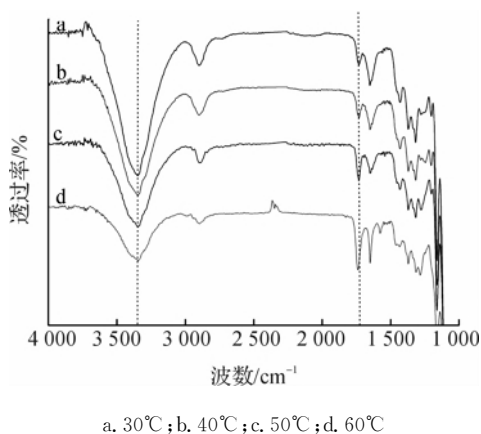


图 2 不同温度下制备的竹浆纤维大分子引发剂的 FIIR 图

2.3 ATRP 与 AGETATRP 接枝甲基丙烯酸甲酯的比较分析

将 40°SR 竹浆纤维在 60°C 下制备好的大分子引发剂, 采用 ATRP 和 AGETATRP 两种方法接枝 MMA, 接枝后的产物经过红外光谱分析, 其结果见图 3。在图 3 中, $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 以及 $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 附近, 为 $-\text{CH}$ 吸收峰, 这是 MMA 的一个特征峰。从图 3 还可以直看出, 与曲线 a, b 相比, 曲线 c 和 d 均出现了 MMA 的特征峰; 在图中 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处, 是不饱和酯 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩吸收的振动峰; 与曲线 b 相比, 曲线 c 与 d 其峰的伸缩更加强烈, 这更进一步表明了 MMA 已经成功接枝到了竹浆纤维上。比较曲线 c 与 d 两者的波峰, 其振动波形基本一致, 说明 ATRP 与 AGETATRP 这两种方法均可成功接枝 MMA。

但是通过比较两者的反应条件与产物后处理可以发现, ATRP 法接枝 MMA 时需要在严格的无氧环境中进行, 而且对于反应温度也有较高的要求, 反应完成后对于产物的清洗十分困难, 催化剂不易清洗干净, 残留很多, 清洗后的产物颜色呈绿色; 而 AGETATRP 法接枝 MMA 时不需要除去氧气, 因为反应中加入 VC 强还原剂, 一部分可以与氧气发生反应, 具有除去氧气的氧化作用, 并且反应过程对于温度要求不苛刻, 在室温下即可快速大量进行, 反应的总体条件更为简单, 在反应完成后对产物的清洗比较容易, 残留量偏低, 清洗后的产物颜色基本成白色。因此, 本实验最后确定采用 AGETATRP 法继续进行后续实验, 并且通过控制变量方法寻找最佳的竹浆纤维改性方法。

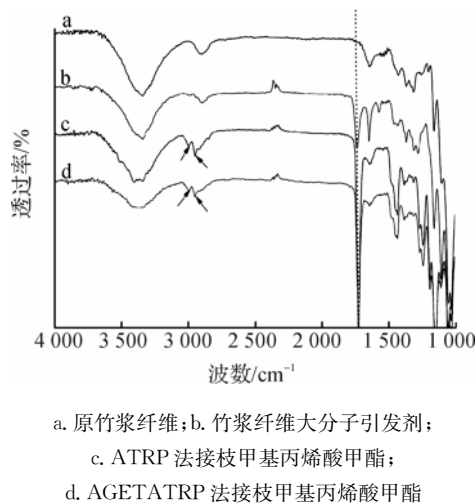


图 3 两种接枝方法接枝前后 FIIR 曲线对比

2.4 单体含量对反应产物的影响

在其他条件不变的情况下, 通过改变 MMA 单体含量(单体物质的量/反应溶液体积), 来观察并分析产物的增重率, 结果见图 4。从图 4 可以看出, 随着 MMA 单体含量的增大, 产物增重率也随之不断增大。这是因为在大分子引发剂及催化体系保持不变的情况下, 反应体系中自由基的浓度也是保持不变的, 提高单体含量, 可以使更多的单体与自由基发生反应, 这种趋势是符合自由基反应规律的。但在单体含量超过 41.17% 后增长速度变慢, 这是因为该反应本身是一个可控的反应, 大分子引发剂接枝的单体浓度增加到一定量时, 反应趋于终止的可能性变大, 接枝的 MMA 增量基本控制在一个范围内, 过高的单体浓度尽管可以增大产物的增重率, 但是其他条件不改变的情况下, 增重率增加趋势会减小。因此, 本实验最终确定的最佳反应单体含量为 0.45 mol/mL 即在反应溶剂 DMF 为 10 mL 时, 添加的甲基丙烯酸甲酯最佳反应量为 $9\text{ mol}(10\text{ g})$ 。

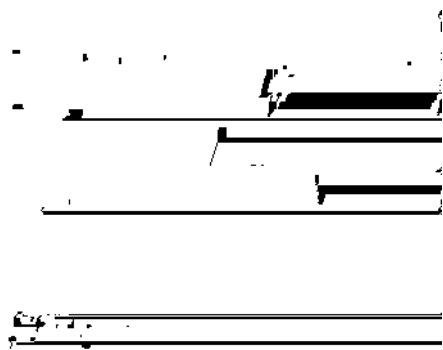


图4 MMA单体含量对反应产物的影响

2.5 催化剂含量对反应产物的影响

在其他条件不变的情况下,通过改变催化剂的含量,来分析催化剂含量对反应产物的影响,并确定最佳的催化剂含量,结果见图5所示。从图5可以看出,随着催化剂含量的不断增大,反应物产量呈现先增加后减小的趋势,当 CuBr_2 的量大于 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,增重率开始呈现下降趋势。这是由于,在大分子引发剂一定的情况下,若提高催化剂的含量,便提高了催化效率,使得引发剂上溴原子更多地被吸取,产生的大分子自由基更多地参与与反应单体的反应,因此,随着催化剂量的增大,增重率也随之增加,但催化剂增加到一定程度后,继续增加催化剂量,大部分自由基将被催化体系捕捉形成休眠种,这使得休眠种被活化重新生成活性种的速率很小^[15],所以产物量就出现了减小。同时,催化剂的量过大,也会导致接枝后的竹浆纤维难以清洗,因此催化剂含量也不宜过高。从图5中可以看,出在 $10 \sim 15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内,催化剂含量增大,产物增重率增长趋势很小,这是因为引发剂上的溴原子含量一定,催化剂在这一范围内,已经能够大量地将溴原子吸取转化为活性自由基,这也说明了,催化剂含量在这一范围内都具有很大的起催化效果。因此本实验最终采用的催化剂用量为 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

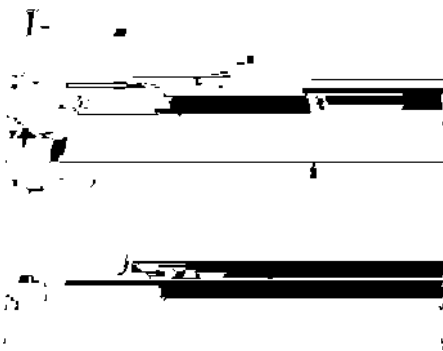


图5 催化剂含量对反应产物的影响

2.6 反应时间对反应产物的影响

在其他条件不变的情况下,通过改变反应时间,来分析时间对于反应产物的影响,其结果如图6所示。从图6可以看出,在1 h内,反应产物增重率不断增大,超过1 h后继续延长反应时间,产物的增重率基本不变。这是因为MMA在此DMF中反应速度很快,所选用的催化体系也具有非常高的催化效率。在一定的反应溶剂,反应单体和适当的催化体系比的作用下,反应速率很快,可以在短时间内完成竹浆纤维MMA的接枝。因此,本实验采用的反应时间为1 h。

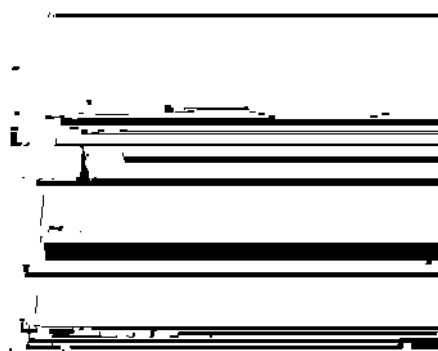


图6 反应时间对反应产物的影响

2.7 反应温度对反应产物的影响

在其他条件不变的情况下,通过改变反应温度,来分析温度对于反应产物增重率的影响,结果见图7。从图7可以看出,改变反应温度,从 30°C 递增至 70°C ,产物增重率基本不变。这是因为催化剂的活性受到温度影响很小,在室温下即可达到很大催化效果,升高反应温度并不能对于反应产物增重率产生很明显的影 响,所以最终确定的反应温度为室温 30°C 。

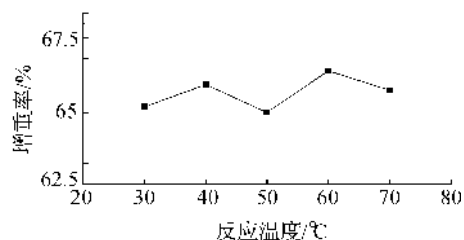


图7 反应温度对反应产物的影响

3 结 论

通过对竹浆纤维在不同打浆度、不同温度下大分子引发剂制备的比较分析,确定了在竹浆纤维打浆度为 40°SR ,反应温度为 60°C 时制备的竹纤维大分子引发剂的有效活性点最多。然后通过 ATRP 法与 AGETATRP 法接枝 MMA 的比较,得出了 AGETATRP 也能够成功地制备出改性竹浆纤维,而且与 ATRP 方法相比,AGETATRP 反应条件更加温和,可以在有氧

常温下进行,反应产物的清洗更加容易。在确定后续实验采用 AGETATRP 法后,又对 AGETATRP 进行反应的单体的含量、催化剂的含量、反应时间以及反应温度的正交实验,结果显示 MMA 含量 $20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂含量 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 1 h, 反应温度 30°C 的条件下,改性后的竹纤维接枝增重率最高。

参考文献:

- [1] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled “living” radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(20): 5614-5619.
- [2] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization[J]. Macromolecules, 1995, 28(5): 1721-1723.
- [3] 何天白, 胡汉杰. 海外高分子科学的新进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 5-18.
- [4] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/“living” radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu (I)/Cu (II) redox process [J]. Macromolecules, 1995, 28(23): 7901-7910.
- [5] Georges M K, Veregin R P N, Kaxmaier P M. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process[J]. Macromolecules, 1993, 26: 2987-2988.
- [6] Zenzo M, Yamada A. The hydrolysis of the reactive groups and side reaction for a mixed bifunctional reactive dye (C, I. reactive red 194) and related compounds[J]. Dyes and Pigments, 1996, 30(2): 151-171.
- [7] Carlmark A, Malmström E. Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers at ambient temperature [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124 (6): 900-901.
- [8] Liu Z T, Sun C A, Liu Z T, et al. Adjustable wettability of methyl methacrylate modified ramie fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(5): 2888-2894.
- [9] Lindqvist J, Nyström D, Östmark E, et al. Intelligent dual-responsive cellulose surfaces via surface-initiated ATRP[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(8): 2139-2145.
- [10] 曾 亮. 纳米羟基磷灰石表面改性及其增强 PCL 复合材料性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2010.
- [11] Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. “Green” atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials[J]. Chemical Reviews, 2007, 107 (6): 2270-2299.
- [12] Min K, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization in microemulsion[J]. Macromolecules, 2005, 38(20): 8131-8134.
- [13] Liu Z T, Sun C A, Liu Z W, et al. Adjustable wettability of methyl methacrylate modified ramie fiber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109 (5): 2888-2894.
- [14] Lindqvist J, Nyström D, Östmark E, et al. Intelligent dual-responsive cellulose surfaces via surface-initiated ATRP[J]. Biomacromolecules, 2008, 9 (8): 2139-2145.
- [15] Klannik M. The influence of temperature on the kinetics of concurrent hydrolysis and methanolysis reactions of a monochlorotriazine reactive dye[J]. Dyes and Pigments, 2000, 46(1): 9-15.

Study on Surface Modification of Bamboo Pulp Fibers Through ATRP

YANG Cheng-yu, ZHANG Xiu-mei, LI Jian-fei

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The kraft bamboo pulp fibers were used as raw material. 2-Bromoisobutyryl bromide (BIBB) was applied to acylate bamboo pulp fiber. This paper conducted comparative analysis of macroinitiator prepared under different reaction temperatures and different beating degrees and confirmed the optimal macroinitiator preparation scheme. Surface grafting modification was carried out for bamboo pulp fiber by application of atom transfer radical polymerization (ATRP) and electron transfer atom transfer radical polymerization (AGETATRP). Through comparing the grafted products, it is found that AGETATRP method is better than ATRP in the modifying process. The best modification conditions are finally confirmed through studying effects of monomer concentration, catalyst concentration, reaction time and temperature on modified products.

Key words: bamboo pulp fiber; initiator; atom transfer radical polymerization (ATRP); activators generated by electron transfer atom transfer radical polymerization (AGETATRP); surface modification

(责任编辑: 张祖尧)