

水可分散体羧甲基纤维素醋酸丁酸酯结构与性能研究

吕少一, 邵自强*, 王飞俊, 张振玲

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用大浴比碱化、醚化与平均相酯化的合成方式, 制备出纤维素混合醚酯——羧甲基纤维素醋酸丁酸酯(CMCAB)。利用 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR、XRD、TG 和 DSC 等技术对 CMCAB 结构与热性能进行分析与表征, 并对其溶液表面性能、水分散体流变性能进行了研究。结果表明, CMCAB 分子链上亲水性羧基分布均匀; CMCAB 结晶度低、热稳定性较好且 T_g 在 110°C 左右; 乙酰基含量增加、丁酰基含量减少, CMCAB 的 T_g 减小, 但晶型和热稳定性变化不大; CMCAB 对溶液表面张力的影响很小; CMCAB 水分散体具有良好的触变性。

关键词: 纤维素混合醚酯; 水可分散体; 化学结构; 性能

减少涂料在使用过程中的有机化合物(VOCs)的挥发, 发展环境友好型涂料尤其是水性涂料已成为涂料研究领域的热点^[1~2]。天然纤维素混合醚酯作为水分散体的水性涂料的基体树脂, 可使涂料的流平(漆膜能自动流展成平滑涂膜的能力)与流挂(漆膜上留有漆液向下流淌痕迹的现象)得到控制, 同时可改善其使用性能, 再加上其原料丰富、产业化程度高, 而受到广泛关注。

羧甲基纤维素醋酸丁酸酯(CMCAB)是一种新型的多基团纤维素混合醚酯^[3~5], 严俊等^[6]对 CMCAB 进行了应用研究。结果表明, 添加了 CMCAB 的水性金属闪光涂料, 在金属片的定向、涂液的抗沉降、底材润湿性以及涂膜的流平性、抗流挂性、抗回溶性等方面都有比较明显的提高, 但对 CMCAB 性能的表征, 如热性能、表面张力及流变性等涂料树脂的重要指标国内还没有相关研究。关于 CMCAB 合成与结构关系研究鲜有报道, 美国专利^[7~8]介绍了其制备方法, 但是以羧甲基纤维素 CMC 中间体为原料合成的, 如何得到适合酯化的 CMC 没有介绍, 且整个酯化过程时间过长。

得到结构均匀的混合醚酯, 是以结构均匀的纤维素醚合成为前提的, CMCAB 是种多基团修饰的天然多糖衍生物, 其性能很大程度取决于基团的含量, 本研究以棉纤维素为原料, 采用分步反应控制技术合成不同结构的 CMCAB, 反应时间短, 过程易控制, 并对其细微结构与性能的构效关系进行了研究, 以探索这种水性涂料树脂的结构及其对材料的热稳定性、水分散体流变性影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

棉纤维素粉: 聚合度 $DP=1150$, 西安惠安北方化学工业有限公司提供; 一氯乙酸、氢氧化钠、异丙醇、乙醇、冰醋酸、丁酸、乙酸酐、98%硫酸、丙酮、 N,N -二甲基乙醇胺、乙二醇丁醚, 均为分析纯, 北京化工厂; 丁酸酐, 98%, ACROS 产品。普通捏合机羧甲基纤维素(CMC), 型号 IM6, 取代度 0.97, 重庆力宏精细化工有限公司。

$^1\text{H-NMR}$ 由德国 Bruker ARX400 型高分辨核磁共振谱仪测试。红外光谱由美国 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪测试, 波数范围为 $4000\sim350\text{cm}^{-1}$ 。X 射线衍射仪由德国 Bruker D8 Advance 测试, 采用 Cu 射线, Ni 滤波, $\lambda=0.15406\text{nm}$, 扫描范围 $2\theta=6.0\sim60.0^\circ$ 。热重(TG)由美国 TA Instruments Q50 测试, 扫描范围 $20\sim600^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气流速 $50\text{mL}/\text{min}$ 。差示扫描量热(DSC)由美国 TA Instruments Q100 测

收稿: 2011-03-25; 修回: 2011-04-23;

基金项目: 北京理工大学纤维素技术研发中心基金资助(项目编号: 2008-005);

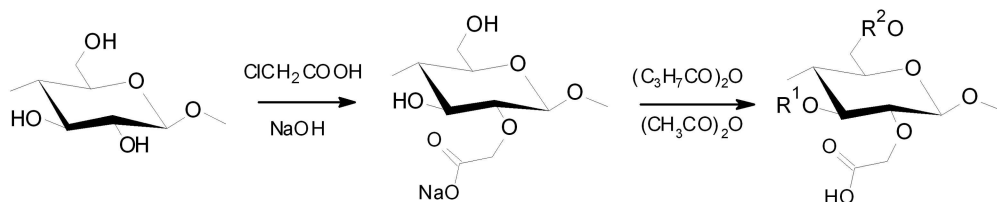
作者简介: 吕少一(1983-), 男, 博士研究生, 从事天然高分子功能化与含能材料研究;

* 通讯联系人: E-mail: shaoziqiang@263.net.

试,扫描范围 20~220 °C,升温速率 10 °C/min,氮气流速 50mL/min。表面张力由德国 Dataphysics DCAT 21 表面张力仪测试,测试温度为(20±0.2) °C。流变性能由奥地利 Anton Paar physica MCR 301 流变仪测定,采用型号 CP50 锥板夹具测试,配套 Anton Paar P-PTD200 半导体控温装置,测试温度为 25 °C。

1.2 CMCAB 的合成

将 NaOH 配成水溶液置于烧瓶中,加入 600mL 异丙醇-乙醇-水按一定比例配置的溶剂体系。加入 30g 纤维素粉,控制温度 20 °C 在变搅拌条件下碱化 1.5h,在控制加料速度的情况下,分步缓慢加入的 10g 氯乙酸,于 40~70 °C 下分阶段醚化 2h,再经过中和,洗涤,烘干得到所需要低取代度 CMC。称取 30g CMC 于烧瓶中,用 10% 稀硫酸酸化处理 1h,再以一定比例乙酸酐、丁酸酐为酯化剂,1g 硫酸为催化剂,在 35 °C~70 °C 下分阶段酯化 2h,再经过水解、沉析、过滤和充分水洗干燥,得到产品。调节乙酸酐与丁酸酐的比例进行酯化反应,得到不同酰基含量的 CMCAB。合成路线见图式 1。



图式 1 CMCAB 的合成路线

Figure 1 Synthetic route of CMCAB($R^1, R^2 = -COCH_3, -COCH_2CH_2CH_3, -H$)

1.3 酰基含量的测定

参照 ASTM D817-96(2004)^[9],通过皂化反应与化学滴定法测定乙酰基和丁酰基的含量。首先测定出乙酰基的表观含量,然后经过皂化、酸化,利用减压蒸馏得出馏分乙酸和丁酸,经过醋酸丁酯萃取后利用化学滴定法计算醋酸丁酯和水的分配得率来确定乙酰基与丁酰基的摩尔比例,最后根据乙酰基的表观含量计算出二者的含量。按酰基含量不同将样品分别标示为 CMCAB1、CMCAB2、CMCAB3、CMCAB4,测试结果见表 2。

2 结果与讨论

2.1 CMC 取代基均匀性分析

按要求取将合成的 CMC 经水解处理后配置为核磁溶液,取其约 0.4mL 直接加入到 NMR 管中,用高分辨核磁共振谱仪进行分析,探头为 5mm Multinu,重水为溶剂,采样次数 64。与普通 CMC 样品进行对比。结果见图 1。

结果表明,CMC 在水解过程中发生糖苷键断裂,生成 α, β 两种葡萄糖异构体。 $\delta = 3.0 \sim 4.0$ ppm 间的特征峰是 AGU 上 H 引起的,其积分总和对应 AGU 上 6 个 H; $\delta = 4.2 \sim 4.6$ ppm 间的峰对应的是 CH_2COO 中 H 特征峰。从低场到高场分别是 C3、C2- α 、C2- β 和 C6 位上的质子峰; $\delta = 4.6 \sim 5.5$ ppm 间的两组双重峰是由 AGU 水解后 C1 位 H 引起的,较低场的双重峰对应 α -异构体,较高场的双重峰对应 β -异构体,每组双重峰中的两峰的区别在于低场峰的是由于 C2 位被羧甲基取代后,羧甲基上的 H 对 C1 上 H 电子云产生吸引(向低场位移)所引起的,高场峰则说明了 C2 的羟基未被取代。化学位移 4.0~5.5 ppm 这一区域包含的重要信息可得出 CMC 的取代度(DS)和分布情况。与普通捏合机合成的 CMC 结构分析结果对比在表 1。

结果表明,与普通捏合机合成的 CMC 结构相比,本实验采用多组分溶剂高浴比合成的 CMC,其取代度在较低的范围,保持更高的分布均匀性。

2.2 红外谱图分析

不用酰基含量 CMCAB 中乙酰基与丁酰基的含量变化在红外谱图上表现不明显,因此仅将 CMCAB1 和 CMC 的红外光谱图进行比较,见图 2。

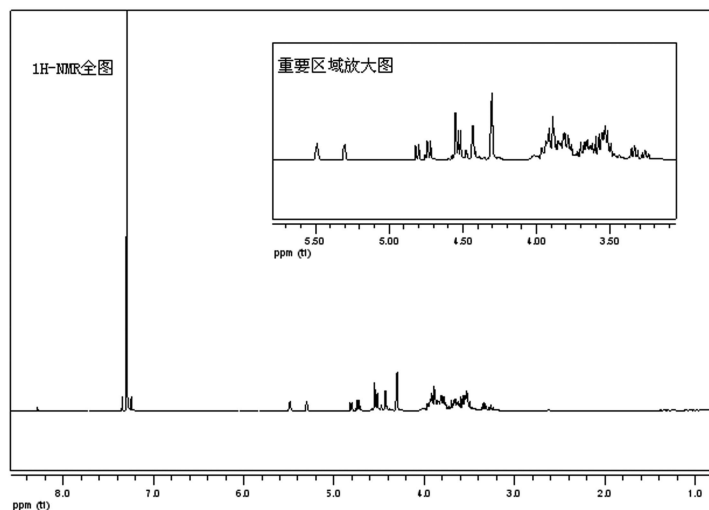


图 1 CMC 的核磁共振氢谱图

Figure 1 ^1H -NMR spectra of CMC

表 1 CMC 的取代度分布数据

Table 1 The distribution of substituent datas of CMC

样品	DS(滴定)	DS(^1H -NMR)	C2; C3; C6
普通捏合机 CMC	0.97	1.07	1.54; 1; 1.23
本试验合成 CMC	0.40	0.44	1.13; 1; 1.18

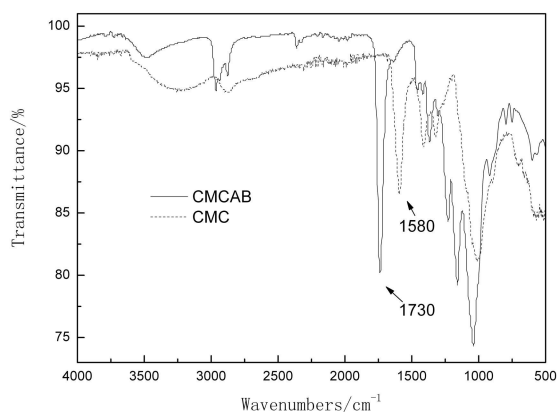


图 2 CMCAB 与 CMC 的红外谱图

Figure 2 FTIR spectra of CMCAB and CMC

从谱图上看, CMC 在 1580 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 处有尖锐的吸收峰, 为 $-\text{COO}^-$ 的反对称和对称伸缩振动峰, 这是羧酸盐后的特征吸收峰, 而酸化、酯化之后, CMC 的特征峰消失, 得到的 CMCAB 在 1730 cm^{-1} 处有强烈的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 尖锐吸收峰, 同时, 与 CMC 在 2800 cm^{-1} 处的单峰相比, CMCAB 在 2870 cm^{-1} 、 2960 cm^{-1} 处分别出现亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 和甲基 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, 可以判断有酯基、乙酰基和丁酰基的存在。此外, 在 1220 cm^{-1} 、 1150 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处还有的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动与对称伸缩振动峰, 在 3400 cm^{-1} 左右的 $-\text{OH}$ 的宽峰在酯化之后明显减小, 都说明酯基的存在的影响。

2.3 X 射线分析

从图 3 中可见, CMC 在 $2\theta = 15.2^\circ$ 、 20.7° 、 22.6° 和 34° 附近有四个衍射峰, 与天然纤维素相比, 峰形稍

有变化。CMCAB 的衍射图与 CMC 相比明显不同,CMCAB 在 20° 附近和 6° 附近都有较宽大的衍射峰,属漫散射峰,说明酯化反应对纤维素的结晶区有较大破坏,形成微晶和无定形结构。与 CMC 相比,酯化时引入乙酰基和丁酰基伴随晶面间距的改变,CMCAB 衍射峰明显向小角度发生偏移,表明分子间距显著增大。此外,不同基团含量的 CMCAB,衍射峰峰形基本没有变化,说明乙酰基和丁酰基在一定范围内对 CMCAB 的晶型影响很小。

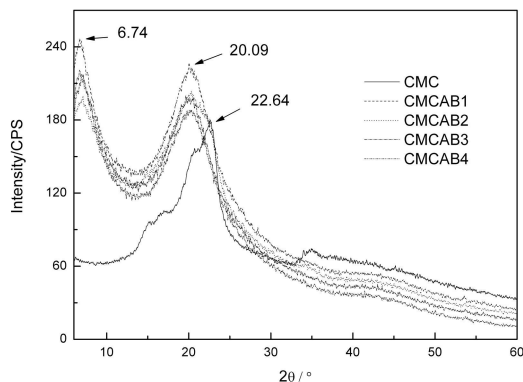


图 3 不同结构 CMCAB 样品与 CMC 的 X 射线衍射曲线

Figure 3 XRD curves of different CMCAB samples and CMC

一般认为,CMCAB 的合成经过碱化、醚化和酯化反应等过程,在碱化过程中纤维素要发生膨胀,氢键被破坏,其结构内部横向的联结消弱,分子结构的定向性变差;同时醚化反应引入取代基后,分子间距变大,晶面间距变宽;酯化反应中酸酐和溶剂会进一步渗透到纤维素分子间,结晶区进一步被破坏,有部分微晶形成,大分子呈现较大的无定形,因此 XRD 衍射峰呈现大的漫散射峰。

2.4 热性能分析

纤维素大分子主链属于具有刚性的葡萄糖环连接的线性结构,存在密度较高的分子内分子间氢键,表现较高的玻璃化转变温度(T_g),CMCAB 是一种纤维素混合醚酯,侧基乙酰基($\text{CH}_3\text{CO}-$)和丁酰基($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$)基团的存在,削弱了分子内分子间氢键,且起到内增塑的作用,使产物 T_g 降低。降低 T_g 有利于涂料成膜,但成膜硬度低,耐污性差;故也要保持一定的 T_g 值,以保证具有一定的接触干燥速率、抗结块和抗粘污性以及硬度^[9]。

图 4 为不同乙酰基、丁酰基含量 CMCAB 的 DSC 曲线。可以看出,随着乙酰基含量的增加、丁酰基含量的减少, T_g 逐渐增大。分析其原因,丁酰基是长链柔性侧基,它对纤维素骨架结构起到内增塑的作用^[11]。随着丁酰基含量的减少,柔性侧基比例减少,内增塑作用减弱,因而导致 T_g 逐渐增大。

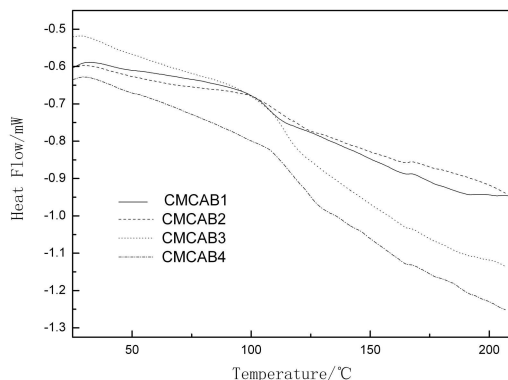


图 4 不同结构 CMCAB 样品的差示扫描量热曲线

Figure 4 DSC curves of different CMCAB samples

图 5 为不同乙酰基、丁酰基含量 CMCAB 在氮气气氛下的热失重曲线。可见, CMCAB 热分解区在 280 ~ 390 °C, 最大分解速率在 380 °C 左右, 最大热分解 90% 左右, 5% 的热失重温度大于 260 °C, 表现较好的热稳定性。

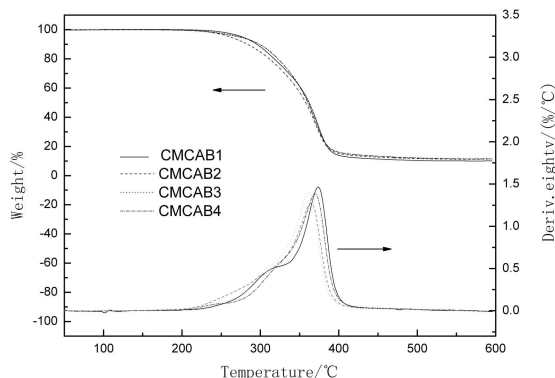


图 5 不同结构 CMCAB 样品的热重曲线

Figure 5 TG curves of different CMCAB samples

不同结构的 CMCAB T_g 、 T_d 见表 2。可见, 随着乙酰基含量的增加、丁酰基含量的减少, 样品的分解温度基本没有变化, 说明乙酰基、丁酰基含量在一定范围内对 CMCAB 热稳定性没有太大影响。

表 2 不同结构 CMCAB 样品的测试结构

Table 2 Determination results of different CMCAB samples

样品	酰基的百分含量		玻璃化转变温度 T_g /°C	分解温度 T_d /°C
	乙酰基 / %	丁酰基 / %		
CMCAB1	4 14	45 76	106 47	332 49
CMCAB2	7 19	33 88	109 53	328 30
CMCAB3	9 44	28 64	113 80	330 81
CMCAB4	11 71	22 27	124 07	330 09

$DS_{CMC} = 0.4$, 由灰碱滴定法测定^[12]。

2.5 溶液表面张力分析

表面张力对涂料的流平、附着力以及颜料的分散都有很大的影响, 降低涂料的表面张力可以改善缩孔、桔皮、浮色等涂膜弊病^[13]。因此, 研究 CMCAB 溶液的表面张力对实际应用有一定的参考意义。图 6 为不同酰基含量的 CMCAB 在 80% 丙酮与 20% 水混合溶液体系中表面张力随质量分数的变化曲线。可见, 随着溶液浓度增加, CMCAB 溶液的表面张力减少, 到一定值(2.0%), 表面张力减小趋于变缓。且随着丁酰基含量的增加, 降低表面张力的能力略有提高, 其原因可能是丁酰基的疏水性比乙酰基要大, 疏水链越长, 降低表面张力的能力也越大。

2.6 水分散体流变性能分析

以乙二醇丁醚为溶剂将一定量 CMCAB 进行溶解, 加水进行分散后, 加入一定比例的 N,N -二甲基乙醇胺进行中和后制成水分散体, 如图 7 所示。可见, 不同结构的 CMCAB 制成的水分散体均为白色乳液, 颜色稍有差别。

图 8 为溶剂/水为 40/60、中和度 20% 及固含量 15% 的不同酰基含量 CMCAB 的水分散体系的触变性曲线。不难看出, CMCAB 水分散体属于典型的正触变性流体^[14]。分散体的黏度随着剪切速率的增加而迅速减小, 表现出剪切变稀行为, 同时随着剪切速率的减少, 黏度又迅速恢复, 触变环较小, 具有很好的触变性。这是因为, 在低剪切速率下, CMCAB 大分子链为无规则的线团, 彼此之间相互缠结, 流动阻力较大, 表现出较高的粘度; 而在高剪切作用下, 卷曲缠结的分子结构被拉直, 分子趋于定向排列, 所以粘度下降。由于大分子链缠结形成的网络结构被破坏而重建需要时间, 故出现触变环。此外, 不同基团含量的 CMCAB 水分散体, 零切粘度略

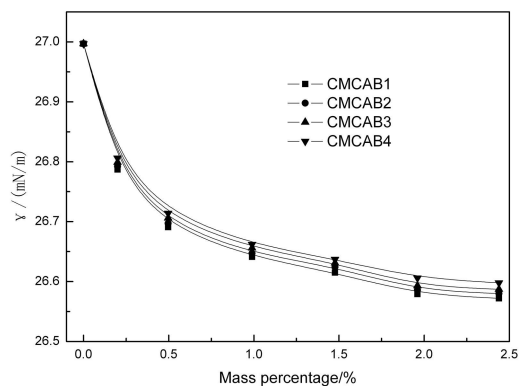


图 6 不同结构 CM CAB 溶液的表面张力与质量分数的关系图

Figure 6 Surface tension-mass percentage curve of different CM CAB solution



图 7 不同结构 CM CAB 水分散体的外观形态

Figure 7 Appearance shape of different CM CAB Water Dispersions

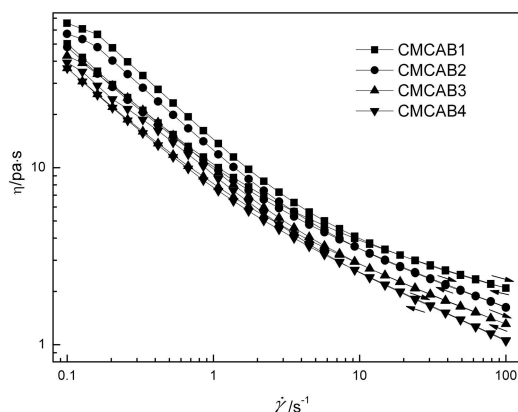


图 8 不同结构 CM CAB 水分散体的触变曲线

Figure 8 The thixotropy curve of different CM CAB Water Dispersions

有不同, 随着柔性丁酰基含量的增加, 零切粘度逐渐增大, 但总体而言, 流变性能变化不大。

正是 CM CAB 水分散体的这种特殊的流变性能, 使得它在水性涂料中能够很好地控制流平和流挂。喷涂施工时, 在剪切作用下, 体系的黏度变得很小, 使得涂料比较容易流平。喷涂完毕后, 剪切作用消失, 加之溶剂的挥发、固含量的增加, 黏度会很快地上升, 所以抗流挂性得到提高。

3 结 论

新型两亲性纤维素混合醚酯 CMCAB, 由于它含有亲水的羧酸基团, 其被部分或完全中和后能形成水分散体或溶液, 可以用于低 VOC 的水性涂料领域。以棉纤维素为原料, 通过工艺优化合成出不同基团含量的 CMCAB 并对其进行分析与表征, 结果发现: CMCAB 大分子链上亲水性羧酸基团具有良好的均匀性; 其结晶度较小, 热稳定性较好且 T_g 适中, 随着乙酰基含量增加、丁酰基含量减少, 其晶型、热稳定性变化不大, 而 T_g 减小; 其对溶液表面张力的降低程度很小, 应用于水性涂料时, 应该外加表面活性剂。CMCAB 水分散体具有良好的触变性, 可以很好的改善水性涂料的流平与流挂等多种性能。

参考文献:

- [1] 姜彦, 刘福均, 何士敏. 高师理科学刊, 2000, 20(4): 65 ~ 67
- [2] 肖新颜, 夏正斌, 张旭东, 瞿金清, 张心亚, 蓝仁华, 陈焕钦. 化工学报, 2003, 54(4): 531 ~ 537
- [3] Posey-Dowty J D, Seo K S, Walker K R, Wilson A K. Surf Coat Int B, 2002, 50: 203 ~ 208
- [4] Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, Rundquis P A, Seiler B D. Prog Polym Sci, 2001, 26: 1605 ~ 1688
- [5] 吕少一, 邵自强, 王飞俊, 王文俊, 李永红. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8): 54 ~ 57.
- [6] 严俊, 吴洪福. 涂料工业, 2005, 35(8): 19 ~ 22
- [7] Allen J M, Wilson A K, Lucas P L, Curtis L G. USP, 5, 668, 273, 1997
- [8] Allen J M, Wilson A K, Lucas P L, Curtis L G. USP, 5, 792, 856, 1998
- [9] ASTM D 817-96(2004), Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate Propionate and Cellulose Acetate Butyrate.
- [10] Smith A, Wagner O. J Coat Technol, 1996, 68(862), 37 ~ 42
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2000, 244 ~ 245
- [12] 邵自强. 纤维素醚. 北京: 化学工业出版社, 2007, 3 ~ 9, 253
- [13] 高海伟. 涂料工业, 2005, 35(12): 47 ~ 49
- [14] 刘科. 胶体与聚合物, 2009, 21(3): 31 ~ 33

Studies on Structure and Properties of Water Dispersible Carboxymethyl Cellulose Acetate Butyrate

LÜ Shao-yi, SHAO Zi-qiang, WANG Fei-jun, ZHANG Zhen-ling

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

Abstract: A new cellulose ether ester carboxymethyl cellulose acetate butyrate (CMCAB) was synthesized by alkalization, etherification of big liquor ratio and partial homogeneous esterification reaction. The structure and thermal properties of CMCAB was analyzed by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, XRD, TG and DSC, and surface tension of CMCAB solution and rheology of CMCAB water dispersions were also studied. The hydrophilic carboxy group in CMCAB molecular chain was well distributed. CMCABs had low crystallinity and good thermal stability, and T_g were about 110°C . As quantity of acetyl increased and quantity of butyryl decreased, T_g of CMCAB decreased, while crystal form and thermal stability changed little. Structure of CMCAB had little influence on surface tension of solution. CMCAB water dispersions exhibited good thixotropic property.

Key words: Cellulose ether ester; Water dispersions; Chemical structure; Properties