

·研究简报·

含噁唑烷酮基团丙烯酸酯单体在纤维素纤维表面的接枝反应*

邢晓东 陈文广 王晓工**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

关键词 噁唑烷酮, 表面接枝, 纤维素

饮用水的水质状况与人体健康的关系十分密切,但是当前世界上的清洁水资源越来越紧缺.水的处理和净化成为人类健康的重要保障,研制一种经济、简便、实用的水处理的材料具有巨大社会效益和经济效益.

现在使用的水处理杀菌剂主要有无机杀菌剂,如氯气、次氯酸钠、双氧水、臭氧、高锰酸钾、 Ag^+ 等;有机小分子如海因类化合物、季铵盐和季磷盐;高分子杀菌剂等^[1-3].卤素取代的氨基化合物是一种非氧化型杀菌剂,它在水中可以缓慢释放出游离的卤素,从而达到持续杀菌的效能.这类杀菌剂主要包括海因类、咪唑酮类、环三嗪二酮类、噁唑烷酮类化合物等^[4].但是无机类和小分子有机物杀菌剂一般存在在在水中过量残留的问题,会引起水的二次污染.现在越来越多的研究集中在把杀菌剂固定在不可溶的固相载体上^[5,6],通过与水的流动接触达到杀菌的目的.这样既避免了对水的二次污染,也可以进行回收利用.

本文合成了一种噁唑烷酮单体(4-丙烯酰氧基甲基-4-乙基-1,3-噁唑烷-2-酮, AEO),并以硝酸铈铵作为引发剂,把单体接枝在纤维素纤维上,研究了接枝反应的工艺条件.

1 实验

碳酸二乙酯,上海试剂一厂;2-氨基-2-乙基1,3-丙二醇, Pfaltz & Baner, Inc; 甲醇钠甲醇溶液,中国医药(基团)上海试剂公司,含量 $\geq 50\%$;丙烯酸,天津市化学试剂研究所,分析纯;三氯化磷,天津市化学试剂一厂,分析纯;硝酸铈铵,中国医药(基团)上海试剂公司,分析纯;纤维素,由 P&G 公司提供;次氯酸钠水溶液,北京市西中化工厂,活性氯含量 $> 7\%$;乙酸乙酯,北京益利精细化学品有限公司,分析纯;氯仿,北京化工厂,分析纯,二

甲基亚砷,北京益利精细化学品有限公司,分析纯.

在 250 mL 的三口瓶中加入 2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇 27.4 g (0.23 mol)、碳酸二乙酯 35 mL (0.29 mol)、甲醇钠 0.5 g,在 100℃ 左右加热回流 48 h,反应后期由于生成大量的乙醇,回流温度下降到 90℃.反应后得到的反应液经旋转蒸发,减压蒸出大部分的乙醇,然后把浓缩液倒入 100 mL 的乙酸乙酯中,搅拌,即析出大量的固体.过滤,洗涤得到的固体,真空干燥.得到产物为 4-羟甲基-4-乙基噁唑烷酮 (EHO),产率 75%. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.54$ (s, ^1H), 4.14 ~ 4.37 (t, ^2H), 3.48 ~ 3.67 (t, ^2H), 1.54 ~ 1.71 (m, 2H), 0.87 ~ 0.94 (t, ^3H); $T_m = 85.5^\circ\text{C}$.

在 100 mL 的单口烧瓶中加入得到的 EHO 4.37 g (0.030 mol)、丙烯酰氯 2.7 mL (0.033 mol)、少量的对苯二酚和溶剂氯仿 40 mL,回流 4 h.旋转蒸发反应后的液体,除去溶剂氯仿和未反应的丙烯酰氯,得到的液体产物为 4-(2-丙烯酰氧基乙基)-4-乙基噁唑烷酮 (AEO),产率接近 100%,直接用于接枝聚合反应. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.75$ (s, ^1H), 5.82 ~ 6.41 (m, ^3H), 4.14 ~ 4.22 (t, ^2H), 4.02 ~ 4.08 (t, ^2H), 1.54 ~ 1.71 (m, ^2H), 0.87 ~ 0.94 (t, ^3H).

在 50 mL 的锥形瓶中加入 10 mL 混合溶剂中(水,二甲基亚砷 $V/V = 2:3$),加入一定量的 AEO 单体和硝酸铈铵和纤维素,氮气鼓泡 10 min,然后密封,在恒温水浴中反应一段时间.接枝后的纤维素用丙酮洗涤,然后抽提 12 h,接枝纤维素纤维重量不再变化,干燥.称重.

把接枝后的纤维素纤维尽量分散在次氯酸钠溶液 (2 wt%) 中 10 h.然后过滤,洗涤纤维,真空干

* 2004-06-08 收稿, 2004-08-18 修稿; ** 通讯联系人

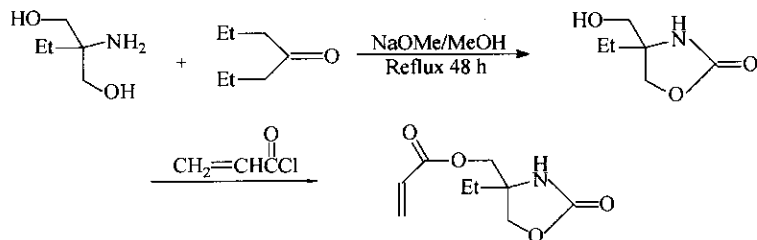
燥。

本文中接枝率 (GY) 定义为接枝物与原始纤维的质量比。由于单体的聚合活性很高, 在反应中基本上完全反应, 所以接枝效率 (GE) 定义为接枝物与所用单体的质量比。

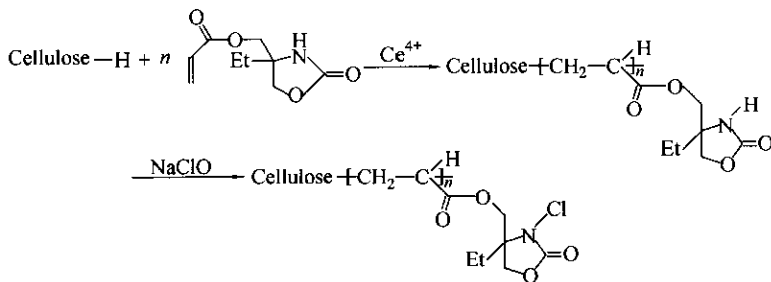
研究中使用的主要仪器包括, 核磁共振仪,

Varin, UNITY-200; 傅立叶红外光谱仪, Nicolet, MAGNA-IR 560; 扫描电子显微镜, Hitachi, SEM450 (样品镀金); TA Thermal Solutions DSC 2910 型示差扫描量热器 (升温速率 10 K/min, N_2 气氛)。

单体合成及在纤维素上接枝聚合的示意式如下:



Scheme 1 Synthesis of monomer



Scheme 2 Grafting on cellulose fiber and chlorination

2 接枝条件对接枝率的影响

表面接枝反应从本质上来说是非均相聚合反应。体系中单体的接枝反应和均聚反应是竞争的关系, 任何影响聚合反应的因素都会同时影响接枝聚合反应和均聚反应, 从而影响到接枝率和接枝效率。

AEO 单体浓度对接枝反应的影响很大。在相同的温度下, 单体的浓度越大, 接枝率越高。当浓度比较低时, 接枝率很小, 接枝反应很难发生。当单体的浓度比较高时, 接枝反应的速度增大, 接枝率大大提高。但是, 并不是接枝率越高越好。因为接枝物将会影响纤维素的性能。接枝率越高, 影响越大。另外, 由于 AEO 聚合物是不溶于水的, 接枝率的大小也会影响到使用效果, 只有结合使用的要求来选择合适的接枝率。从图 1 可见, 接枝效率随单体浓度的变化也表现出与接枝率同样的规律。

图 2 是接枝效率与温度的变化曲线。当单体的浓度比较高时, 存在一个最佳的反应温度, 为 45°C 。这是接枝反应和均聚反应受反应温度的影响不同而引起的。

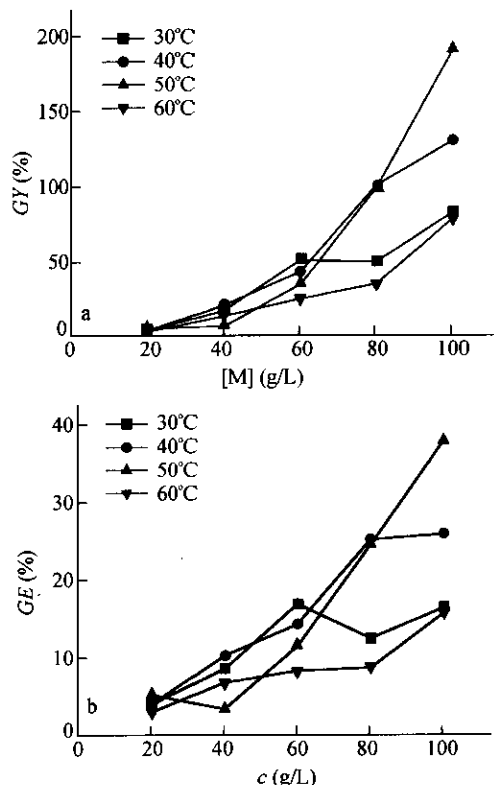


Fig. 1 Effect of the monomer concentration on the (a) grafting yield and (b) grafting efficiency

Fiber: 20 g/L; [I]: 10 mmol/L; 3 h

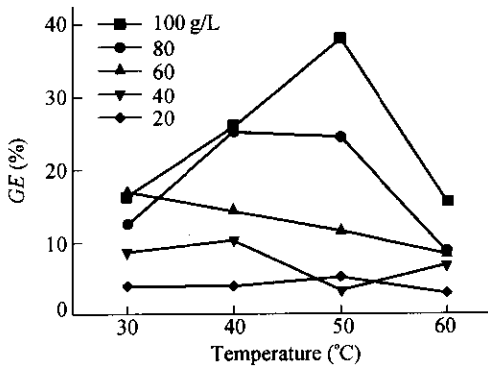


Fig. 2 Relationship between temperature and grafting efficiency (GE)

Fiber: 20 g/L; [I]: 10 mmol/L; 3 h

纤维素的每一个重复结构单元上带有 3 个羟基. 引发剂硝酸铈铵能氧化纤维素 1 位或者 2 位的羟基, 导致环的开裂, 产生自由基, 引发单体在纤维素表面的接枝聚合反应. 在图 3 中显示, 当引发剂浓度比较小时, 接枝率随引发剂浓度的增加而增大; 当引发剂浓度达到某一临界值后, 浓度的增大不能提高接枝率. 这是由于表面接枝聚合反应本质上属于非均相聚合反应, 接枝聚合反应发生在基材的表面上, 因而反应受单体和引发剂向表面迁移的速度影响. 引发剂浓度比较小时, 单体的消耗速度比较慢, 接枝表面的单体能保持在比较大的浓度. 但是在引发剂浓度比较大时, 表面的单体消耗很快, 表面的单体浓度小, 从而影响了接枝聚合的进行. 从图中得到, 单体浓度在 3 mmol/L 左右时接枝反应的效果最好.

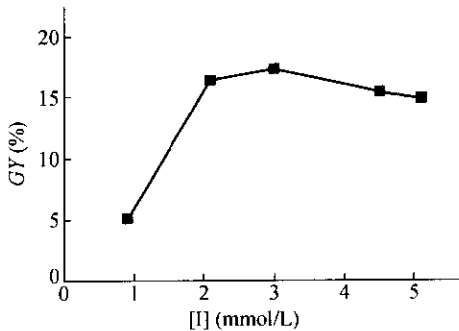


Fig. 3 Effect of initiator concentration on the graft polymerization

Fiber: 50 g/L; [M]: 50 g/L; 1 h

图 4 是接枝率与反应时间的变化关系曲线. 在反应的初期, 由于单体和引发剂的浓度比较大, 接枝聚合反应快速进行, 接枝率迅速增大. 随着反应的进行, 引发剂和单体逐渐被消耗, 反应速度慢

慢降低. 但是延长反应时间, 接枝率反而下降, 其原因可能是单体被基本消耗完后, 引发剂会氧化接枝聚合物, 导致接枝链的断裂而引起接枝率的下降.

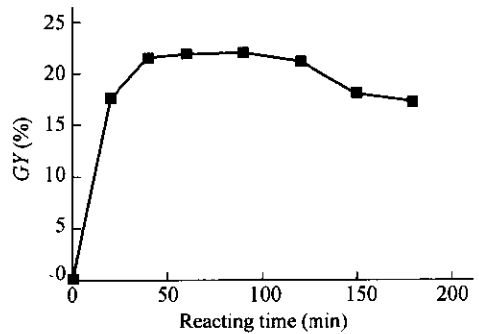


Fig. 4 The relationship between reaction time and grafting yield

Fiber: 20 g/L; [M]: 40.4 g/L; [I]: 10 mmol/L

3 接枝纤维素纤维的 FT-IR 表征

图 5 是不同接枝率的接枝纤维素与未接枝的纤维素的 FT-IR 谱图对比. 由于纤维素的谱带比较复杂, 接枝物的峰不容易辨认, 但是接枝纤维素的谱图上都在 1740 cm^{-1} 附近出现了很强的羰基吸收峰, 这说明在纤维素的表面已经成功地接枝了杀菌类聚合物. 由于 AEO 含有两种羰基, 一种是酯类羰基, 另外一种是 α -氨基甲酸酯类羰基, 它们的吸收峰相互重叠而使峰形较宽. 随着接枝率的增大, 该峰的相对面积也增大. 当接枝纤维经过次氯酸钠的氯化后 (见图 6), 可观察到氨基上的氯离子的诱导作用使相邻的羰基的吸收蓝移.

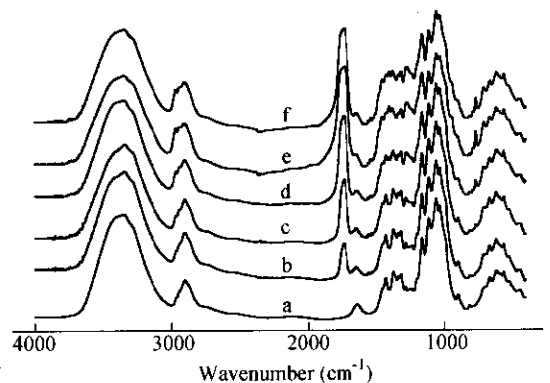


Fig. 5 FT-IR spectra of cellulose and grafted cellulose
Grafting yield (GY): a) 0; b) 3.0%; c) 13.7%; d) 34.4%; e) 50.9%; f) 78.3%

4 接枝纤维的表面形貌

图 7 显示了接枝前后的纤维素的 SEM 图像.

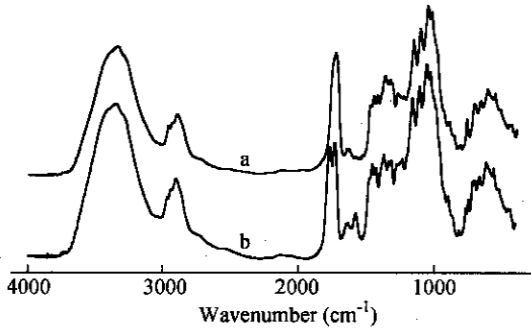


Fig. 6 FT-IR spectra of grafted cellulose before and after chloridizing

The grafting yield is 50.9%.

a) Before chloridizing; b) After chloridizing

从图中可以看出,未接枝的纤维素表面较平整.接枝后的纤维素的表面出现块状的结构.

综上所述,以硝酸铈铵作为引发剂,可将噁唑烷酮单体(4-丙烯酰氧基甲基-4-乙基-1,3-噁唑烷-2-酮,AEO)接枝在纤维素纤维表面.接枝反应所用的单体浓度、温度、引发剂浓度和反应时间等条件对接枝率和接枝效率等有明显影响.

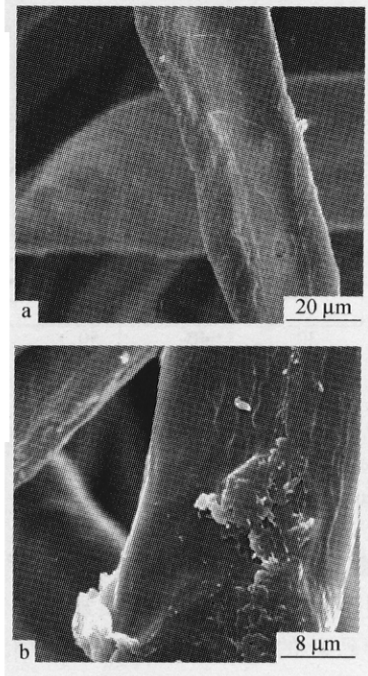


Fig. 7 The morphology of cellulose fiber
a) Blank cellulose; b) GY = 50.9%

REFERENCES

- 1 Huang Hansheng(黄汉生). Modern Chemical Industry(现代化工), 1995, (3): 34 ~ 40
- 2 Yan Rui(严瑞), Hu Yu(胡宇), Ji Yongliang(纪永亮). Modern Chemical Industry (现代化工), 1999, 19(2): 3 ~ 7
- 3 Kanazawa A, Ikeda T, Endo T. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31: 335 ~ 343
- 4 Barnela S B, Worley S D, Williams D E. Journal of Pharmaceutical Science, 1987, 76: 245 ~ 247
- 5 Eknoian M W, Putman J H, Worley S D. Ind Eng Chem Res, 1998, 37: 2873 ~ 2877
- 6 Sun Y Y, Sun G. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39: 3348 ~ 3355

GRAFT POLYMERIZATION OF AN OXAZOLIDINONYL-CONTAINING ACRYLIC MONOMER ON CELLULOSE FIBERS

XING Xiaodong, CHEN Wenguang, WANG Xiaogong

(Polymer Research Institute, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A monomer of 4-[(acryloxy)methyl]-4-ethyl-2-oxazolidinone (AEO) was synthesized and characterized by $^1\text{H-NMR}$ spectra. Graft polymerization of AEO on cellulose fibers could be carried out using ammonium cerium (IV) nitrate as initiator. The grafted fibers were characterized by FT-IR and the morphology of the surfaces was investigated by using Scanning Electronic Microscopy. The optimum conditions for graft polymerization were investigated in detail. It was found that increasing the concentration of AEO caused an increase of grafting yield and grafting efficiency. An optimum temperature existed in cases of high monomer concentration resulting in the highest grafting efficiency. The optimum concentration of initiator was about 3 mmol/L. The proper grafting polymerization time was about 60 min.

Key words Oxazolidinone, Surface grafting, Cellulose