

基于醋酸纤维素的

生物可降解材料的合成与性能研究

J IYU CUSUAN XIANWEISU DE
SHENGWU KEJIANGJIE CAILIAO DE HECHENG YU XINGNENG YANJIU

朱 江◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

基于醋酸纤维素的 生物可降解材料的合成与性能研究

朱 江◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

• 北京 •

内 容 提 要

本书以纤维素衍生物——醋酸纤维素为例,侧重介绍其与聚对二氧环己酮的接枝改性,合成可完全生物降解的材料,并对其潜在的用途进行了阐述。

本书主要包括:醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的合成与表征、醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的热性能及其结晶性能、醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物流变性能及其力学性能、醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的降解性能、醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物空白及载药微球等。

本书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,是一本值得学习研究的著作,可供从事材料、环境、生态等专业的科研、工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

基于醋酸纤维素的生物可降解材料的合成与性能研究/
朱江著. -- 北京:中国水利水电出版社, 2017.2
ISBN 978-7-5170-5166-4

I. ①基… II. ①朱… III. ①醋酸纤维素—可降解材料—研究 IV. ①TQ352.712

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第027107号

书 名	基于醋酸纤维素的生物可降解材料的合成与性能研究 JIYU CUSUAN XIANWEISU DE SHENGWU KEJIANGJIE CAILIAO DE HECHENG YU XINGNENG YANJIU
作 者	朱 江 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	北京市媛明印刷厂
规 格	170mm×240mm 16开本 10印张 130千字
版 次	2017年5月第1版 2017年5月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	42.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换
版权所有·侵权必究

前 言

20 世纪 90 年代,联合国环境与发展大会提出并通过全球的可持续发展战略《世纪议程》,要求各国根据本国的情况,制定各自的可持续发展战略、计划和对策。据此中国国务院在 1994 年 7 月批准了第一个国家级可持续发展战略。面对石油资源的枯竭以及由合成聚合物塑料引起的白色污染,开发生物可降解的环境友好型聚合物日益引起人们的关注。欧、美、日等发达国家和地区相继制订和出台了有关法规,通过局部禁用、限用、强制收集以及收取污染税等措施限制不可降解塑料的使用,大力发展生物降解新材料,以保护环境、保护土壤,其中法国 2005 年即出台政策规定所有可拎一次性塑料袋在 2010 年后必须可生物降解。同时,中国也陆续出台了多项政策鼓励生物降解塑料的应用和推广。2004 年全国人大通过了《可再生能源法(草案)》和《固废法(修订)》,鼓励再生生物质能的利用和降解塑料的推广应用;2005 年,国家发改委第 40 号文件明确鼓励生物降解塑料的使用和推广;2006 年,国家发改委启动关于推广生物质生物降解材料发展的专项基金项目;2007 年 1 月 1 日实施的《降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求》得到了欧洲、美国和日本等国的互认,为中国企业出口产品提供了便利。

生物降解塑料是指一类由自然界存在的微生物如细菌、霉菌(真菌)和藻类的作用而引起降解的塑料。理想的生物降解塑料是一种具有优良的使用性能、废弃后可被环境微生物完全分解、最终被无机化而成为自然界中碳素循环的一个组成部分的高分子材料。生物降解塑料由于具有良好的降解性,主要用作食物软硬包装材料,这也是现阶段其最大的应用领域。而纤维素作为地

球上最普遍存在和最丰富的可再生生物大分子之一,被广泛应用于工业生产和生活中,纤维素的研究和应用越来越受到重视。

本书以纤维素衍生物——醋酸纤维素为例,侧重介绍其与聚对二氧环己酮的接枝改性,合成可完全生物降解的材料,并对其潜在的用途进行了阐述。本书共分6章,其中第1~2章重点介绍醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的合成及结构表征(朱江、徐强),第3章侧重介绍醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的热性能及其结晶性能(朱江、刘香),第4~5章侧重介绍醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的可加工性能与生物降解性能(朱江、倪海涛),第6章重点介绍醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物在药物控制释放的应用展望(朱江、徐强)。全书最后由倪海涛负责整理,由朱江负责审订和统稿。

在本书即将付梓之际,笔者谨感谢重庆市教育委员会、重庆市财政局2016年高等学校特色专业建设项目(重庆文理学院 高分子材料与工程专业)的资助和四川大学降解与阻燃高分子材料研究中心(环保型高分子材料国家地方联合实验室)的帮助。笔者还要特别感谢多年来对本人开展的研究和教学工作给予理解和支持的各位老师、同窗以及学生。没有他们的帮助和研究中心的多年积累,就没有这本书。因此,笔者向上述人员和其他朋友表示诚挚的感谢!

作者水平有限,希望通过抛砖引玉的方式,引起更多学者及研究人员对生物降解塑料的重视,从而能够在将来开发出更多实用的生物降解塑料及制品,推动我国生物降解塑料行业的发展。

作 者

2016年12月

目 录

前言

第 1 章	绪论	1
1.1	概述	1
1.2	纤维素及纤维素衍生物	2
1.3	醋酸纤维素的合成及性质	5
1.4	醋酸纤维素改性的研究	7
1.5	可生物降解脂肪族聚酯与 CA 的接枝共聚物	14
1.6	聚对二氧环己酮(PPDO)的研究	21
1.7	写作本书的目的与意义	25
第 2 章	醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的 合成与表征	27
2.1	概述	27
2.2	实验部分	28
2.3	CA-g-PPDO 的结构表征	30
2.4	共聚反应过程的研究	38
2.5	聚合条件的研究	40
2.6	CA-g-PPDO 的分子结构调控	44
2.7	CA-g-PPDO 的溶液性质	44
2.8	小结	45
第 3 章	醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的热性能 及其结晶性能	46
3.1	概述	46
3.2	实验部分	48
3.3	结果与讨论	49
3.4	小结	70

第 4 章	醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物流变性能及其力学性能	72
4.1	概述	72
4.2	实验部分	73
4.3	结果与讨论	75
4.4	小结	93
第 5 章	醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物的降解性能	95
5.1	概述	95
5.2	CA-g-PPDO 共聚物的模拟体外降解性能研究	96
5.3	CA-g-PPDO 共聚物的堆肥降解性能研究	103
第 6 章	醋酸纤维素-聚对二氧环己酮接枝共聚物空白及载药微球	113
6.1	概述	113
6.2	实验部分	114
6.3	结果与讨论	117
6.4	小结	130
本书总结		131
参考文献		134

第 1 章 绪 论

1.1 概 述

随着石油基合成高分子材料的广泛应用,其废弃物引起的环境污染以及造成的危害已成为现代社会所面临的主要问题之一,为此降解材料的研究,特别是生物降解材料的研究与开发已经成为世界上新材料研究的热点之一^[1,2]。常用的可生物降解材料主要分为合成高分子和天然高分子。其中合成高分子又包括化学合成的高分子和生物合成高分子。可生物降解高分子材料主要应用于两个领域:一是通用的环境友好材料,这类材料要求聚合物具有良好的加工性、成膜性、生物降解性和环境亲和性。另一方面是生物功能材料和医用可降解吸收材料^[3,4]。

纤维素是由 D-葡萄糖基通过 β -1,4 糖苷键连接而成的线性天然高分子,作为植物体中最重要的骨架组成部分,纤维素是自然界中最丰富的可再生资源。由于分子结构中大量的 D-葡萄糖环的存在,使其具有优异亲水性、良好的生物降解性能以及易化学改性等特点,因此被广泛应用到涂层材料、胶片、薄膜、建筑原料以及医药制品等方面。醋酸纤维素是纤维素乙酰化后的产物,根据葡萄糖酐单元上羟基的取代度不同,可分为三醋酸纤维素、二醋酸纤维素等,三醋酸纤维素是葡萄糖酐单元上三个羟基全部取代后得到的纤维素衍生物,它可以溶于氯仿,不溶于丙酮。而二醋酸纤维素一般是通过三醋酸纤维素部分水解获得的,它能够溶于丙酮。1952 年 Brownh 等人首次使用二醋酸纤维素作为制备烟卷过滤嘴的主要材料^[5],使得醋酸纤维素开始被广泛使用。

除此之外,醋酸纤维素在塑料和薄膜领域也有非常广泛的应用。但是由于醋酸纤维素的加工温度比较高,生物降解所需的时间比较长,因此限制了醋酸纤维素在实际生产生活中的广泛应用。

通过分子设计得到具有特殊分子结构及其性能的可生物降解共聚物是可生物降解高分子研究的一个热点^[6]。共聚不仅可以结合不同聚合物的优势,而且还可以通过对共聚物结构的控制得到具有特殊性能的功能化材料,这类材料在高分子加工领域具有很高的应用前景^[7]。因此如何对纤维素及醋酸纤维素进行改性,使之具有更广泛的使用前景,是摆在各国科学家面前亟待解决的问题。

1.2 纤维素及纤维素衍生物

1.2.1 纤维素

1.2.1.1 纤维素的来源

纤维素按照来源可分为:植物纤维素和细菌(微生物)纤维素。由于细菌纤维素产量较少,所以通常所说的纤维素主要是指植物纤维,它是维管束植物、地衣植物以及一部分藻类细胞壁的主要组成部分^[8]。

纤维素按照加工与否又可分为:天然纤维素和改性纤维素。天然纤维素一般是指植物体中所含有的纤维素;而改性纤维素是指对天然纤维素材料进行化学或者物理方法处理,使其结构和性能发生改变后的改良纤维素。常见的改性纤维素包括:纤维素酯类和纤维素醚类^[9]。

1.2.1.2 纤维素的组成及结构

1838年,法国科学家 Anselme Payen^[10]将植物组织用酸,氨

水,水,乙醇,乙醚等一系列化学品处理后,发现了一种实心的含有纤维的物质,这种物质具有较好的抗张能力,通过进一步测试发现这种物质的化学方程式为 $C_6H_{10}O_5$,1939年 Payen 将其命名为纤维素^[11]。

纤维素(Cellulose)是由 D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键所组成的大分子多糖,不溶于水及一般有机溶剂,是植物细胞壁的主要成分。纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,占植物界碳含量的 50% 以上^[12]。棉花的纤维素含量最高,可以接近 100%,为最纯的天然纤维素来源;而木材中的纤维素约占总质量的 40%~50%^[13]。纤维素分子量约 50000~2500000,相当于 300~15000 个脱水葡萄糖。纤维素分子的经验式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,其中 n 是葡萄糖基的数目,通常称其为聚合度(DP), n 可以为 1000~10000,或者可以更大^[14],其结构如 Figure 1.1 所示。

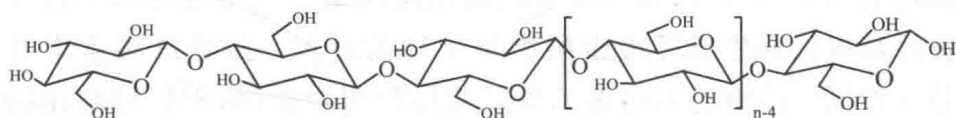


Figure 1.1 The structure of cellulose molecule.

到目前为止,对纤维素分子链的认识主要有两种:第一种称为缨状纤维束分子模型^[15],而另外一种称为折叠链纤维束分子模型^[15]。在两种分子模型中,对纤维素内部结构的认知有着不同的观点:缨状纤维束分子模型假设纤维素的分子都是延伸不弯曲的,其分子排布的方向和纤维束平行,在纤维束中会间隔出现一些结晶区,而所谓结晶区是指分子间排列高度整齐的区段。并且这些结晶区并不是连续存在的,它们被无定形区所间隔开来;而折叠链纤维束模型是认为纤维素大分子经过折叠呈薄片的结构,然后将折叠起来的大分子作为一个基本单元。这种模型同样具有结晶区,但与前者不同的是,这种模型中的纤维素分子无定形区是在薄片结构的两端,而结晶区位于中心位置,这都是由于纤维素大分子一部分依附在相邻的两个

薄片上的缘故^[16]。

1.2.2 纤维素衍生物

纤维素是一种可生物降解的天然高分子聚合物,其分子中含有大量的羟基,通过与羟基的化学反应,还可以制得不同种类及其用途的纤维素衍生物^[17]。纤维素的衍生物大致可以分为纤维素酯以及纤维素醚两大类,它们是纤维素发展史上的里程碑,正是由于这些衍生物的出现,对纤维素的研究与应用才得到了广泛的开展,直到现在不管是在科学研究还是在工业生产中仍然具有十分重要的地位。

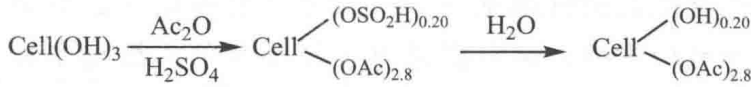
纤维素醚类是指通过纤维素的醚化反应制得的一系列具有醚类结构的改性纤维素。由于纤维素分子中每个葡萄糖基环上都含有三个羟基,所以纤维素的醚化反应是指纤维素羟基中的氢被烃基取代而生成纤维素醚类衍生物的过程。虽然纤维素本身是一种既不溶解也不熔融的多羟基高分子聚合物,而经过醚化后纤维素衍生物能够溶于水、稀碱溶液以及常见的有机溶剂^[18],并且具有了热塑性。纤维素醚可以按取代基以及醚化剂的不同来进行分类。例如根据取代基化学结构的不同可分为阴离子、阳离子以及非离子型纤维素醚类;而按照所用醚化剂的不同则又可分为甲基纤维素、羧甲基纤维素、乙基纤维素、苄基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、氰乙基纤维素、苄基氰乙基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素和苯基纤维素等^[19-22],其中甲基纤维素和乙基纤维素在实际生产、生活中应用比较广泛^[23]。纤维素醚类具有很多优良的性能,如良好的溶解性及稳定性、无毒无害等。纤维素醚类在水中的溶解性能可以通过调节其链段的长度、醚键的排列,以及取代基团的分布及取代度的大小来控制,而在实际生产过程中,通常需要纤维素醚类物质在溶解或者高度溶胀的状态下进行,所以纤维素醚类的这一特点使其在工业生产中具有重要的作用^[24]。

纤维素酯是指纤维素分子中羟基部分或全部被酸所酯化得到的纤维素衍生物。这主要是由于纤维素分子结构中含有大量的羟基,这些极性基团在强酸溶液中可和亲核基团、亲核化合物相互作用并完成亲核取代反应,从而生成相应的纤维素酯。纤维素酯包括纤维素无机酯和纤维素有机酯,其中纤维素无机酯主要包括纤维素硝基酯和纤维素黄原酸酯等^[25-33];而纤维素有机酯则分为酰基酯,氨基甲酸酯,黄酰酯,脱氧卤代酯及纤维素醋酸酯^[34,35]。纤维素酯类已经在人们的生产生活中发挥着重要的作用,例如纤维素酯类在纤维、塑料和涂料等工业上有着广泛的用途。

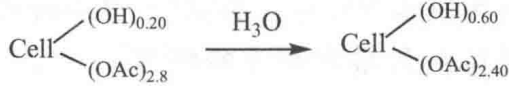
1.3 醋酸纤维素的合成及性质

1.3.1 醋酸纤维素的合成

醋酸纤维素(CA)是一种重要的纤维素有机酯,是纤维素分子中羟基被醋酸酯化后得到的一种化学改良的天然高聚物,1865年,醋酸纤维素的合成被首次报道:其方法是将棉花和醋酸酐的混合物在加热条件下进行降解,在180℃的温度下,得到了较低分子量的产物。1879年,Franchimont借助硫酸为催化剂,使上述反应可以在比较低的温度下进行;1880—1900年,英国化学家首次尝试使用氯化锌作为催化剂,成功合成了醋酸纤维素。实验室中高取代度(或是高乙酰基含量)的醋酸纤维素制备方法^[36]如Figure 1.2所示。



溶于丙酮的醋酸纤维素,则由上述产物的酸水解来制备:



而进一步水解后可制得水溶性醋酸纤维素:

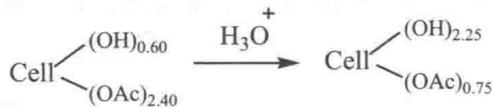


Figure 1.2 Schematic representation of synthesis of cellulose acetate in lab.

工业上制备醋酸纤维素的方法有很多,其中包括:多相体系乙酰化法、溶液过程的乙酰化法、均相体系的乙酰化法等。虽然在均相体系中乙酰化法制备醋酸纤维素还没有完全实现工业化生产,但其发展前景十分广阔。

1.3.2 醋酸纤维素的性能及其应用

醋酸纤维素的性能取决于其乙酰化程度。市售的醋酸纤维素可分为低取代度的醋酸纤维素及高取代度的醋酸纤维素两种。对低取代度的醋酸纤维素而言,其乙酰基含量可以达到 37%~40%,常加入增塑剂后用作注塑制件如可以制成牙刷把、刷子等。而高取代度的醋酸纤维素中乙酰基含量能够达到 40%~42%,通常为白色粒状(也有粉状或絮状)固体。一般情况下,醋酸纤维素对光比较稳定,不易燃烧,在稀酸、汽油、矿物油和植物油中可以稳定存在,但可以被稀碱溶液侵蚀;在丙酮、醋酸甲酯等常见有机溶剂中有较好的溶解性能,而在三氯甲烷中可以溶胀。醋酸纤维素熔融流动性好,易成型加工,得到的产品具有坚韧、透明、光泽度好

等优点^[36]。为了得到不同取代度的醋酸纤维素产品,传统方法是将精制棉短绒干燥后用醋酸活化,在硫酸催化剂的存在下,在醋酸和醋酐混合液中完成乙酰化,然后加稀醋酸水解到所需取代度,最后通过中和、沉析、脱酸洗涤、精煮、干燥后得成品。而用二氯甲烷均相法制备醋酸纤维素是采用精制棉短绒和醋酐作为反应原料,以乙酰硫酸为触媒,在溶剂二氯甲烷存在下进行酯化,部分水解,可得到结合醋酸含量在 $60\% \pm 0.5\%$ 范围内的醋酸纤维素。与传统方法相比,用均相法合成的醋酸纤维素取代度均一、产品质量好。

目前醋酸纤维素(CA)的最广泛用途是用作薄膜材料,可以通过物理化学反应制得不同用途的反渗透膜,超滤膜,微滤膜等^[37],CA 具有选择性高,耐氯性好,制模工艺简单等优点,还具备良好的血液相容性和生物相容性,可以制得具有泡沫结构的中空纤维膜^[38]。1908 年美国 Kodak 公司成功将醋酸纤维素制成不燃性的照相胶片。1914 年美国 Lustrongongsi 首次合成三醋酸纤维素,并于 1919 年开始大规模生产^[39],直到 1954—1955 年,三醋酸纤维素才成为了全球性的工业化产品。1952 年,美国 Eastman 公司首次开发醋酸纤维的非纺织用途——香烟用滤嘴。醋酸纤维素作为热塑性塑料开始于 1927 年,到了 1929 年颗粒状的醋酸纤维素被广泛应用于塑料母料,1933 年,醋酸纤维素混合酯成为当时注塑材料的重要成员^[40]。但是由于醋酸纤维素膜的化学稳定性比较差,压密性不是很好且容易降解,因此对醋酸纤维素的改性一直都是热点话题之一。

1.4 醋酸纤维素改性的研究

醋酸纤维素不仅拥有纤维素基体材料优异的力学性能、生物相容性能,而且还具有良好的光学性能、生物降解性能以及热塑性,这使得 CA 用途十分广泛。但是由于 CA 主链上存在半刚性的分子结构,导致了 CA 强度大、韧性小且有较高的玻璃化转变

温度。在实际的加工过程中,CA 加工温度常常接近或是超过其分解温度,使得 CA 热塑加工能力有限,严重阻碍了 CA 的进一步开发与使用。为了拓宽 CA 的应用领域、赋予 CA 新的性能,对 CA 的改性是有必要的。

1.4.1 醋酸纤维素的物理改性

所谓物理改性方法主要是指相对化学改性方法而言,没有引入新的基团使醋酸纤维素的化学结构单元发生改变,而仅仅是物理形态发生了改变^[41]。

在醋酸纤维素的物理改性过程中^[42-56],较为传统的方法是在 CA 的加工过程中加入小分子增塑剂,使得 CA 主链链段的活动能力增强,从而降低 CA 的玻璃化转变温度以及加工过程中的流动性能。常见的增塑剂是一些低分子量的小分子物质,可以是无机物质也可以是有有机物质,如磷酸盐类、邻苯二甲酸酯类、甘油及其衍生物等。小分子增塑剂的增塑效果明显且价格便宜,在 CA 的加工生产中得到了广泛的应用。但是大多数小分子增塑剂有毒性,且在高温加工和使用的过程中容易“渗出”以及容易导致 CA 的降解,这严重限制了小分子增塑剂在 CA 加工过程中的使用。为了解决这一问题,在 CA 加工过程中,常常会加入一些“反应型”增塑剂与小分子增塑剂一起使用。从严格的意义上讲,“反应型”增塑剂已经不属于物理改性范畴,但是由于主要是在 CA 的物理加工过程中使用,所以常常把它一并归为物理改性试剂。“反应型”增塑剂的种类有很多,可以是酸酐,也可以是环氧化合物或是过氧化物,如柠檬酸酐、马来酸酐等。其主要目的是通过“反应型”增塑剂与 CA 主链上活性羟基反应,从而增加 CA 主链的活动性能,同时也增强了 CA 主链与其他小分子增塑剂间的相互作用力。Lee 等^[50]人采用马来酸酐、甘油以及三醋酸甘油酯对 CA 进行熔融挤出,得到了透光性好且力学性能尚佳的改性醋酸纤维素。通过 DSC 分析得知,混合增塑剂的加入,有效地降低

了CA的玻璃化转变温度,使其降低了80~100℃。

在醋酸纤维素的物理改性过程中,除添加小分子增塑剂以外,共混改性也是一种常用的物理改性方法。通过在熔融或是溶液状态下,与其他无机、有机物质乃至各种高分子化合物的混合,从而可以得到新型的复合材料。目前已经有大量文献报道了醋酸纤维素与其他物质共混改性的研究情况。Bochek等^[42]人将CA和聚氨基酸共混后得到了微孔的聚酰亚胺薄膜,并通过热重分析以及扫描电镜详细研究了CA的含量对薄膜物理机械性能的影响。结果表明该薄膜有良好的透气性能;Miharu等^[43]人采用物理共混的方法制得了聚氨酯(PU)/CA的复合材料,研究结果显示由于CA的加入改善了材料对水分子的吸附能力,并且随着CA含量的增多,其吸附效果越好;若预先对CA进行皂化处理,其吸附能力会得到显著增强;Cho等^[44]人在二氯甲烷/乙醇(9:1 w/w)的混合溶液中制得了纳米微晶高岭土(MMT)/CA的纳米复合膜。通过拉伸试验测试了该复合材料的力学性能,研究中发现当系统中MMT的添加量为7wt%的时候,材料的杨氏模量从1731MPa增大到了2272MPa。结果表明MMT的加入有效地提高了CA膜的机械性能;Huang等^[45]人通过溶液-凝胶法制备了包埋贵金属(Au和Pt)纳米颗粒的CA半透膜。电化学研究结果表明Au和Pt纳米粒子在半透膜中表现出了优异的电化学及电催化特性。并且在碘酒处理下贵金属纳米粒子会从半透膜中渗透出来,故而该体系在电化学、生物传感器以及生物分离领域有着广阔的应用前景;Lim等^[47]人用双螺杆挤出机制备了CA/CaCO₃可生物降解复合材料。在熔融加工过程中,使用了三醋酸甘油酯以及环氧大豆油作为增塑剂和润滑剂。复合膜的拉伸测试表明随着系统中CaCO₃含量的增多,杨氏模量及玻璃化转变温度逐渐增大,但拉伸强度和伸长率降低;Lee等^[48]人制得了CA/硅酸盐的复合材料:首先在高速搅拌机中利用三醋酸甘油酯以及环氧大豆油对CA进行塑化,之后通过熔融挤出得到CA/硅酸盐的复合材料。采用DMA分析仪得到塑化CA的 T_g 为105℃,

而硅酸盐的添加量为 50% 的时候,复合材料的 T_g 增加到了 125℃。力学测试结果表明当体系中硅酸盐的含量从 10% 增加到 50% 的时候,复合物的模量从 1.7GPa 增大到了 3.6GPa,比塑化 CA 的模量增大两倍多。但伸长率有所降低。最后通过 SEM 观察了 CA 与硅酸盐之间的相容性,随着体系中硅酸盐含量的增加对乙酸的吸附效果明显增强;Lee 等^[55,56]人先使用小分子增塑剂环氧大豆油和三醋酸甘油酯对 CA 进行塑化改性后,再与不同量的淀粉或苧麻纤维进行了物理共混,研究过程中发现增塑剂的加入有效地降低了 CA 的加工温度,而淀粉或苧麻纤维加入使得 CA 的断裂伸长率有所增加。

1.4.2 醋酸纤维素的化学改性

对部分取代的 CA 来说,由于存在可以发生反应的纤维素羟基,所以可以对 CA 进行化学改性的方法有很多,主要方法如下:

1.4.2.1 亲核取代^[41]

在糖类的化学反应中,羟基的亲核取代反应(主要是 S_N2)起着相当重要的作用,采用这种反应可以合成新的纤维素衍生物。其中包括取代的脱氧纤维素衍生物,如脱氧纤维素卤代物和脱氧氨基纤维素。纤维脱氧纤维素卤代物是制备纤维素功能衍射生物体的原料,通过亲核取代反应,可以进一步制得含硫或是含氮的纤维素材料。而含硫或是含氮的纤维素材料与 Lewis 酸有很强的亲和力,可以作为重金属离子的吸附剂;而含氮纤维素衍生物还可以用于酶的固定。由于含硫或含氮纤维素衍生物对重金属离子具有选择性吸附性能,因此可用于多种重金属废水的处理,在环境监测、水污染治理中发挥着重要作用。Kasuya 等^[49]人研究了部分取代的醋酸纤维素的均相氟代反应,制备了脱氧氟代醋酸纤维素,产品有较高的取代度($DS=0.6$),在反应过程中,CA 没有明显的降解。在 CA 主链上引入氟原子后,可以改善材料的