http://pmse.scu.edu.cn

聚(N-异丙基丙烯酰胺)与硼酸改性的醋酸纤维素

文 鹏[1,2], 王 浩[1], 刘志华[1], 许梦丽[2], 符杨康[2], 郑 晗[1], 谢 姣[1], 陈 茂[2]
(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心,云南 昆明 650231; 2. 复旦大学 高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室,上海 200438)

摘要:醋酸纤维素(CA)具有良好的生物相容性、易降解等特点。共价交联的 CA 材料具有优异的热稳定性、抗蠕变性能、力学性能,但难以重复利用和再加工,限制了材料的高性能化。文中以正丁基硼酸与聚(N-异丙基丙烯酰胺)为添加剂组合(质量分数均为 1%),通过溶液加工法制备了一种新型动态交联 CA 材料。结果表明,动态交联网络能提升 CA 材料的热分解温度、抗蠕变性能、流变性能、拉伸强度等。此外,该 CA 材料经过 3 次重复加工后仍然能保持较好的力学性能。

关键词:醋酸纤维素;动态共价网络;硼;聚(N-异丙基丙烯酰胺)
中图分类号:TQ352.79 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0109-08

纤维素是自然界中储量最高的可再生资源之一,被大量用于制造环境友好的高分子材料[1]。醋酸纤维素(CA)是纤维素经乙酰化处理后得到的一类重要衍生物[2],能够溶解于四氢呋喃、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺等常见有机溶剂。CA 具有环保、可再生、易降解与生物相容性好等特点,在隔膜、纺织品与香烟滤嘴等材料的生产制造中得到了广泛应用,通过结构设计、共混改性等方法提升 CA 理化性能具有重要意义和实用价值。

CA 的热加工窗口窄,通常需要添加大量增塑剂来改善加工性能,这会导致其力学性能降低[3]。共价交联策略是提升 CA 材料力学强度、化学惰性与热稳定性的重要途径[4]。然而,传统共价交联网络由不可逆的共价键构建,难以降解,再加工困难,对材料的应用及可持续发展带来不利影响。

近年来,动态共价化学(Dynamic covalent chemistry, DCC)引起国内外化学家广泛关注[5-8],基于该策略制备的聚合物网络能够通过加热、光照等条件控制共价键的断裂、重组,实现聚合物网络的可重复构建[9]。以此为基础,动态共价化学不仅能通过交联方案为材料提供热固性聚合物的优势,还能赋予材料可再加工性、刺激响应性、自修复性等,这些优势让动态共价聚合物网络在可持续材料、功能材料等方面具有非常可观的应用前景[10,11]。

动态共价键是实现动态共价化学的基础,与聚合物材料性能密切相关。常见的动态共价键包括硼酸酯键、亚胺键、酯键、硅氧键、二硫键、二硒键等[12]。其中,硼酸酯动态共价键具有多项优势[13,14]:(1)官能团热稳定性较好;(2)动态交换反应无需催化剂或额外添加剂;(3)动态交换反应的活化能较低,方便重复加工;(4)原料易得,合成较为简便;(5)对材料外观影响小。硼酸能够与羟基取代的聚合物(如 CA)形成以硼酸酯为交联单元的动态共价网络[15],但当小分子交联剂(如硼酸、正丁基硼酸等)用于制备聚合物网络时,可能产生网络结构缺陷[16,17],影响材料性能。文献结果表明,大分子交联剂能带来更高的力学性能[18]。聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)是一类生物相容性高分子,能够与 CA 形

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0155
收稿日期: 2024-08-12
基金项目: 云南中烟工业有限责任公司科技项目(2022CL01); 上海市科学技术委员会 21TQ1400100(no.21TQ007)
通讯联系人: 刘志华, 主要从事醋酸纤维素改性研究, E-mail: zhihualiu@163.com;
陈茂, 主要从事聚合物合成与改性研究, E-mail: chenmao@ fudan.edu.cn

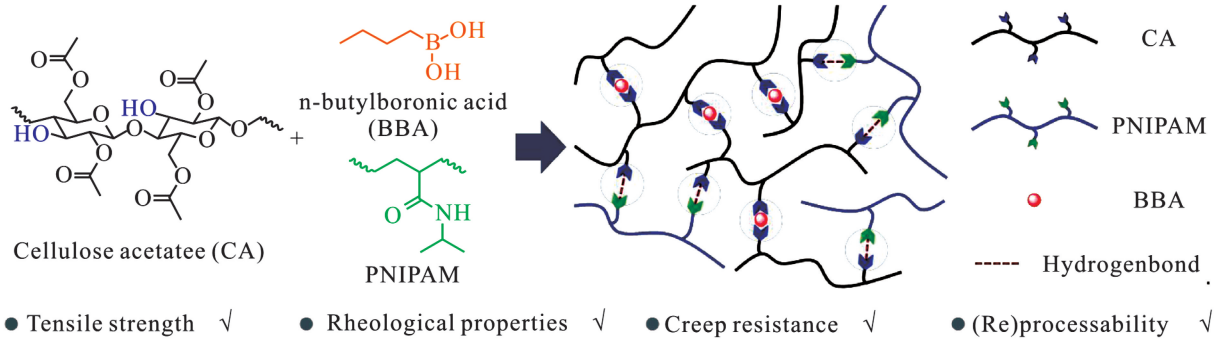


Fig. 1 Diagram of dynamic covalent polymer network formed between CA, BBA and PNIPAM

成氢键网络[19,20]。将小分子硼酸与 PNIPAM 作为添加剂组合,有望制备新型动态共价 CA 材料。本文以正丁基硼酸(BBA)为小分子添加剂(1%)、PNIPAM 为大分子添加剂(1%),通过溶液加工制备了改性 CA(Fig.1),提升了材料的热稳定性、玻璃化转变温度、抗蠕变性能、储能模量和力学性能。同时,该动态共价 CA 材料具有良好的可重复加工性能,3 次重复加工后,材料的拉伸性能未发生显著变化。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

醋酸纤维素:$\overline{M}_w = 9\times10^4$,醋酸保护基质量分数为 32.0%,羟基质量分数为 8.8%,Adamas 公司;正丁基硼酸:98%,Adamas 公司;N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM):98%,Adamas 公司;丙酮:99.9%,Adamas 公司;正己烷:分析纯,Adamas 公司;甲苯:99.8%,Adamas 公司;(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO):98%,Adamas 公司;氘代丙酮:D(99.8%)+TMS(0.03%),Adamas 公司;四氢呋喃(THF):色谱级,Adamas 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 *大分子添加剂 PNIPAM 的合成*:在干燥的 100 mL Schlenk 瓶中依次加入 NIPAM(11.30 g,0.1 mol),TPO(0.35 g,1.0 mmol),甲苯(30 mL)和磁力搅拌子。在氮气氛围下,进行 3 次“冷冻-脱气-解冻”循环以除去 Schlenk 瓶内的氧气。将 Schlenk 瓶置于 30 W 白色 LED 灯前,开启光照,搅拌反应 12 h。反应结束后,将 Schlenk 瓶内的混合液转移至 100 mL 圆底烧瓶内,通过旋转蒸发仪除去有机溶剂。将浓缩物溶解于 5 mL 丙酮后,缓慢滴加至快速搅拌的正己烷(50 mL)中,将析出的沉淀过滤收集,重复上述操作 3 遍,收集得到白色固体 PNIPAM,置于 40 ℃的真空烘箱内干燥至恒量,产物通过核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)及凝胶渗透色谱仪(GPC)表征。

1.2.2 *改性醋酸纤维素样品的制备(以 CA-2 为例)*:在干燥的 250 mL 圆底烧瓶中加入 100 mL 丙酮和磁力搅拌子。将 20.00 g CA 加入圆底烧瓶,室温搅拌 2 h 至 CA 粉末完全溶解。将 0.20 g BBA 与 0.20 g PNIPAM 溶解于 10 mL 丙酮中,并缓慢滴加至上述圆底烧瓶。搅拌 6 h 后,反应液黏度上升,将黏稠液体转移至玻璃模具中,在室温条件下敞口放置 1 d,以除去大部分溶剂,随后将其转移至 60 ℃真空烘箱内干燥至恒量。对于 CA-1,CA-2 和 CA-3 样品,CA,BBA 与 PNIPAM 的质量比分别为 100/2/0,100/1/1 与 100/0/2;未采用任何添加剂的 CA 样品标记为 CA-0。

1.3 测试与表征

1.3.1 *核磁共振表征*:采用 400 MHz 傅里叶变换核磁共振波谱仪(NMR,AVANCE Ⅲ HD,德国 Bruker 公司)对聚合物进行表征。样品的质量为 10.0 mg,氘代丙酮为溶剂,溶剂峰的化学位移为 δ2.05。

1.3.2 *聚合物相对分子质量与分子量分布测定*:采用凝胶渗透色谱仪(GPC,HLC-8420 型,东曹公司)对聚合物进行表征。仪器配件含单元泵(G1310A)、示差折光检测器(G1362A)和 3 根色谱柱,流动相为 THF,流速为 1 mL/min,测试温度为 35 ℃,标样为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

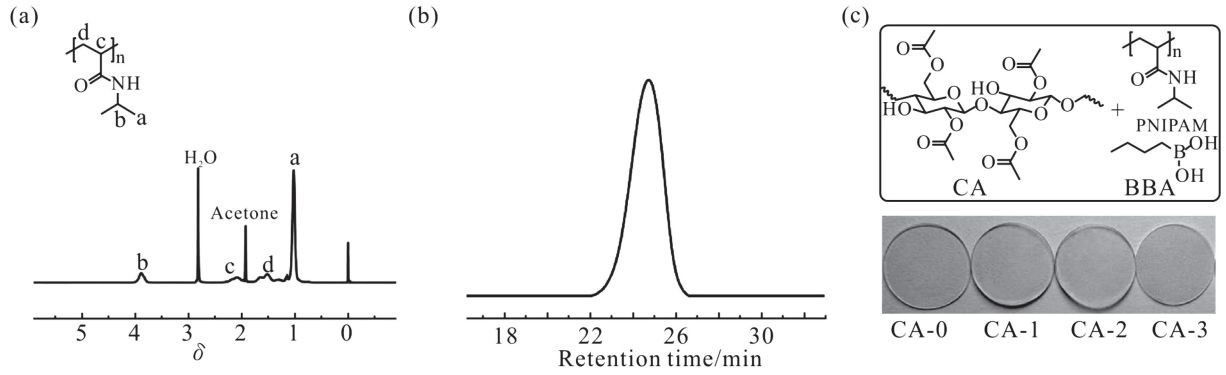


Fig. 2　(a) ^{1}H-NMR spectrum of PNIPAM, (b) GPC profile of PNIPAM; (c) optical images of CA-0, CA-1, CA-2 and CA-3 samples

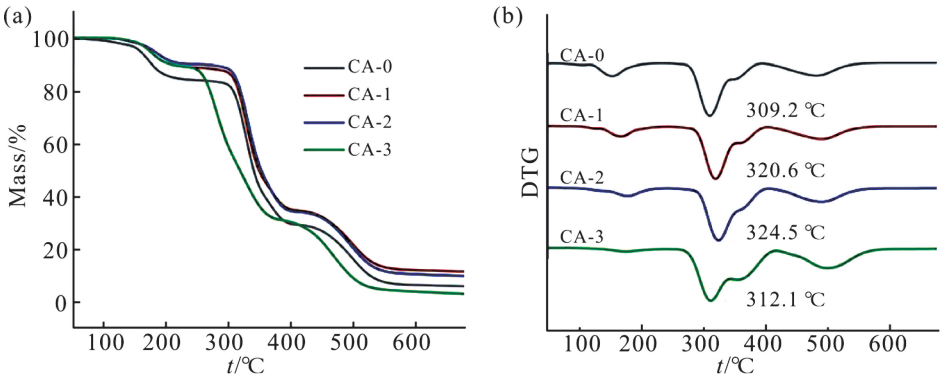


Fig. 3　(a) TGA profiles of CA materials; (b) relation profiles of CA materials' maximum thermogravimetric rate with temperature

1.3.3　热失重分析:采用热重分析仪(TGA,A39 型,瑞士 MettlerToledo 公司)进行热失重表征。样品的质量为 5~10 mg,测试温度范围为 20~800 ℃,升温速率为 20 ℃/min。

1.3.4　差示扫描量热分析:采用差示扫描量热分析仪(DSC,250 型,美国 TA 公司)对材料进行差示扫描量热分析。样品质量为 5~10 mg,测试温度范围为 0~200 ℃,升温和降温速率为 10 ℃/min。

1.3.5　流变性能分析:采用旋转流变仪(HAAKE MARS Ⅲ型,美国 Thermofisher 公司)对材料进行表征。测试温度为 70 ℃,应变为 1%,测试频率范围为 0.1~10 Hz,样品直径为 25 mm。

1.3.6　拉伸性能测试:采用电子万能试验机(Instron 5966 型,美国 Instron 公司)对 CA 材料进行表征。拉伸性能测试样品为哑铃型样条(长×宽×厚 = 12 mm×2.8 mm×0.6 mm)。仪器配备 1 kN 传感器与钳形夹具,拉伸速率为 100 mm/min,拉伸至样条断裂。

1.3.7　扫描电镜表征:采用扫描电子显微镜(SEM,Ultra 型,德国 Zeiss 公司)对 CA 材料进行表征。

2　结果与讨论

2.1　PNIPAM 的表征分析

对合成的 PNIPAM 进行了^{1}H-NMR 表征。从 Fig.2(a)中可以发现 NIPAM 单体发生聚合反应后对应的信号峰,如位移在 δ1.82~2.10 的氢 c 和氢 d。PNIPAM 的 GPC 曲线如 Fig.2(b)所示,结果表明,聚合物的相对分子质量为 9.2×10^3,分子量分布为 1.29。Fig.2(c)展示了通过溶液加工方法制备得到的 CA-0,CA-1,CA-2 与 CA-3 的样品照片,结果表明,以 BBA 和 PNIPAM 为添加剂时,改性 CA 材料的外观无明显变化。

2.2　TGA 分析

将改性 CA 样品进行 TGA 表征,TGA 曲线如 Fig.3(a)所示。当质量损失为 5% 时,4 个样品(CA-0,CA-1,CA-2 和 CA-3)的热分解温度($T_{d5\%}$)分别为 156.2 ℃,172.3 ℃,179.8 ℃与 171.9 ℃。其中,CA-2 具

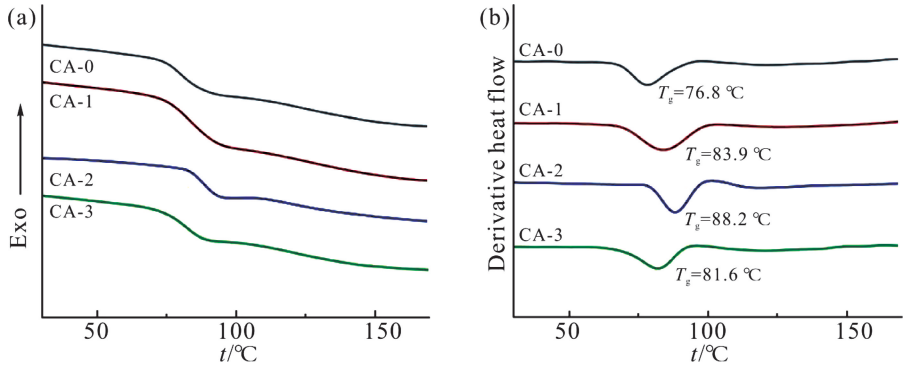


Fig. 4 (a) DSC profiles of CA materials; (b) derivatives of DSC profiles of CA materials

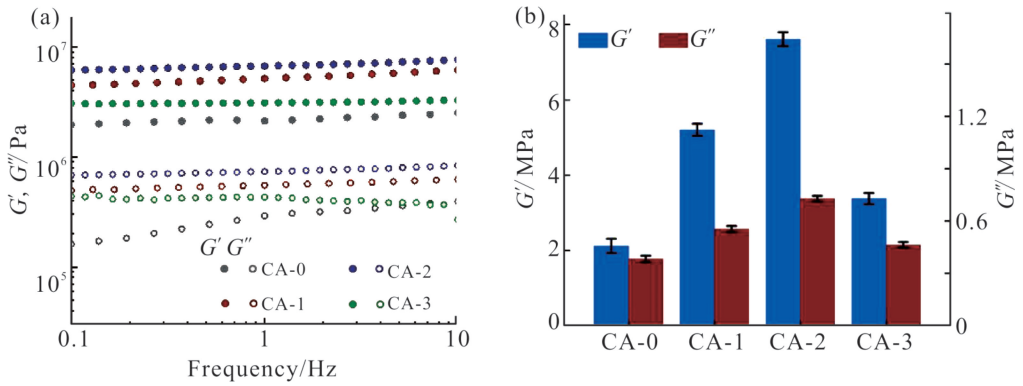


Fig. 5 (a) Storage modulus (G') and loss modulus (G'') of CA materials measured by frequency sweep at 70 ℃; (b) G' and G'' of CA materials at 1 Hz

有最高的 $T_{d5\%}$，与无添加剂的 CA-0 样品相比，提升了 15.3 ℃。热失重速率随温度变化的曲线如 Fig.3(b)所示，从 CA-0~CA-3，4 个样品最大热失重速率温度(T_{md})分别为 309.2 ℃，320.6 ℃，324.5 ℃与 312.1 ℃。TGA 结果表明，添加 BBA(CA-1)或 PNIPAM(CA-3)均能提升材料的热稳定性，同时添加 BBA 与 PNIPAM 时，CA-2 的热稳定性最佳。

2.3 DSC 分析

DSC 表征结果如 Fig.4(a)和 Fig.4(b)所示，从 CA-0~CA-3，玻璃化转变温度(T_g)分别为 76.8 ℃，83.9 ℃，88.2 ℃与 81.6 ℃。与 CA-0 相比，CA-1~CA-3 的 T_g 均有上升。CA-2 具有最高的 T_g，说明硼酸酯与氢键共同限制了醋酸纤维的链运动能力，从而让材料的热稳定性和玻璃化转变温度明显提升。

2.4 流变性能分析

采用旋转流变仪对 CA 样品开展了频率扫描实验，测试温度为 70 ℃。如 Fig.5(a)所示，在 0.1 Hz 至 10 Hz 频率范围内，CA-1，CA-2 与 CA-3 的储能模量(G')均高于 CA-0。如 Fig.5(b)所示，当频率为 1 Hz 时，CA-1~CA-3 的储能模量(G')分别为 5.2 MPa，7.8 MPa 与 3.6 MPa，损耗模量(G'')分别为 0.6 MPa，0.8 MPa 与 0.5 MPa，均高于 CA-0(G'=2.3 MPa，G''=0.4 MPa)。

2.5 抗蠕变性能分析

用模具将 CA 样品制备为尺寸一致的哑铃状样条(长×宽×厚=12 mm×2.8 mm×0.6 mm)，并将其负载 80 g 砝码，悬挂于 110 ℃烘箱中，静置 40 min，通过观察样条在相同时间内的伸长率，研究材料在改性前后的抗蠕变性能(Fig.6(a))。将 3 次平行实验得到的伸长率取平均值，结果如 Fig.6(b)所示。从 CA-0~CA-3，样品的平均伸长率分别为 230.6%，149.5%，109.7%与 171.1%，CA-0 的形变程度最大。该结果表明 CA 材料在改性后的抗蠕变性能均有提升，CA-2 具有最强的抗蠕变性能。

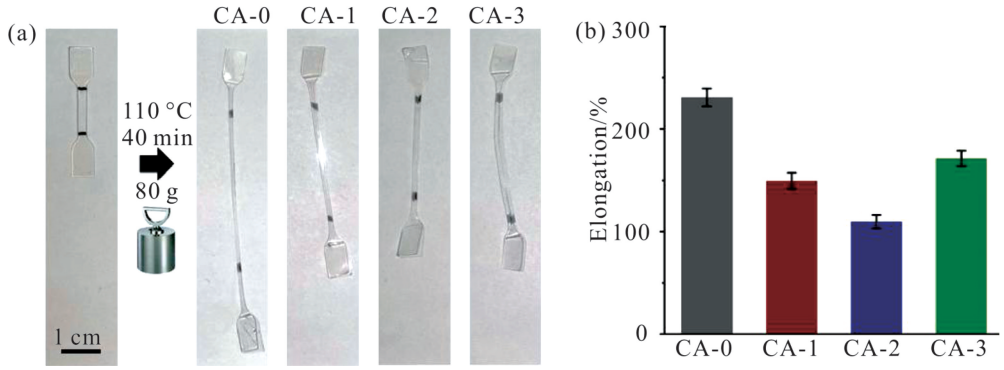


Fig. 6　(a) Photos of elongation experiments with modified CA materials conducted at 110 ℃; (b) summarized results for the elongation experiments based on average results of three times

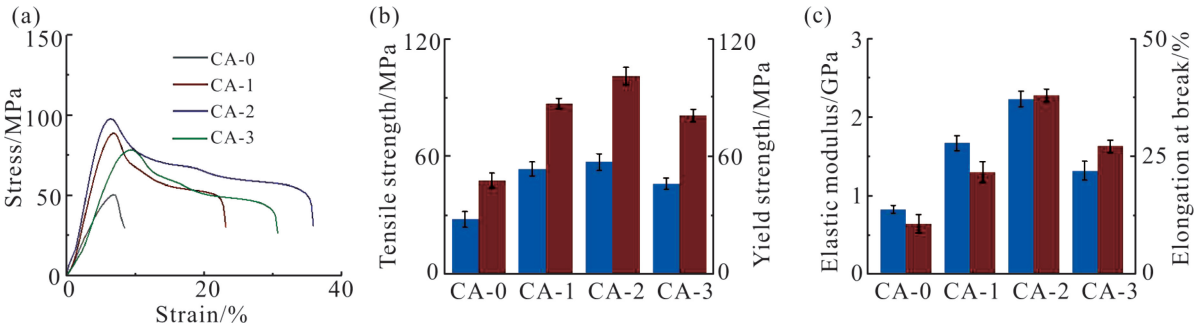


Fig. 7　(a) Stress-strain curves of CA materials; (b) average tensile strength and yield strength of CA materials; (c) average elastic modulus and elongation at break of CA materials

2.6　CA 材料的拉伸性能分析

采用电子万能试验机对 CA 样品在室温的拉伸性能进行了研究,应力-应变曲线如 Fig.7(a)所示。从 CA-0~CA-3,每个样品均经过 3 次平行实验,并对其测试结果取平均值。改性后 CA 材料的拉伸强度(Fig.7(b),蓝色)、屈服强度(Fig.7(b),红色)、弹性模量(Fig.7(c),蓝色)、断裂伸长率(Fig.7(c),红色)均高于 CA-0。其中,CA-2 的拉伸强度为 57.0 MPa,屈服强度为 100.9 MPa,弹性模量为 2230.5 MPa,断裂伸长率为 37.9%。拉伸测试结果表明,同时加入 BBA 与 PNIPAM 能够为 CA 材料带来更高的强度与韧性。

2.7　重复加工性能分析

在醋酸纤维素中引入动态共价聚合物网络,不仅可以提升材料的热稳定性及力学性能,还有助于保持线形聚合物的重复加工性。以 CA-2 为例,对材料的重复加工性能进行了研究。将 CA-2 样条剪碎(Fig.8(a)),转移至圆底烧瓶中,加入丙酮和水(体积比为 20∶1)的混合溶液,在 40 ℃搅拌至完全溶解。随后,将溶液转移至玻璃模具中,并在室温条件下敞口放置 1 d,以除去大部分溶剂,随后将其转移至 60 ℃真空烘箱内干燥至恒量,得到哑铃状样条,对其进行拉伸实验测试,该过程未额外添加 BBA 或 PNIPAM。在 3 次再加工与拉伸测试中,CA-2 的应力-应变曲线如 Fig.8(b)所示。结果表明,在 CA 中加入 BBA 与 PNIPAM 后,CA-2 经历多次重复加工仍能提供比 CA-0(拉伸强度为 27.8 MPa,屈服强度为 47.7 MPa,弹性模量为 825.0 MPa,断裂伸长率为 10.6%)更好的力学性能。在 3 次再加工后,CA-2 的拉伸强度为 48.3 MPa(Fig.8(c),红色),屈服强度为 98.05 MPa(Fig.8(c),蓝色),弹性模量为 1607.8 MPa(Fig.8(d),红色),断裂伸长率为 29.1%(Fig.8(d),蓝色)。

2.8　形貌表征

利用 SEM 对 CA 样品进行了分析。如 Fig.9(a)和 Fig.9(b)所示,CA 与 CA-2 样品表面光滑、平整,表明添加剂不会影响 CA 材料的表面平整性。如 Fig.9(c)和 Fig.9(d)所示,CA-0 样品的横截面较为

疏松,有裂纹,而 CA-2 样品的横截面更加致密、均匀。EDS 能谱仪分析结果表明(Fig.9(e~h)),C 元素、B 元素、O 元素和 N 元素在 CA-2 材料表面分布均匀,其中 B 元素与 N 元素分别来自于 BBA 与 PNIPAM,说明 2 种添加剂均匀分布于 CA-2 材料中。

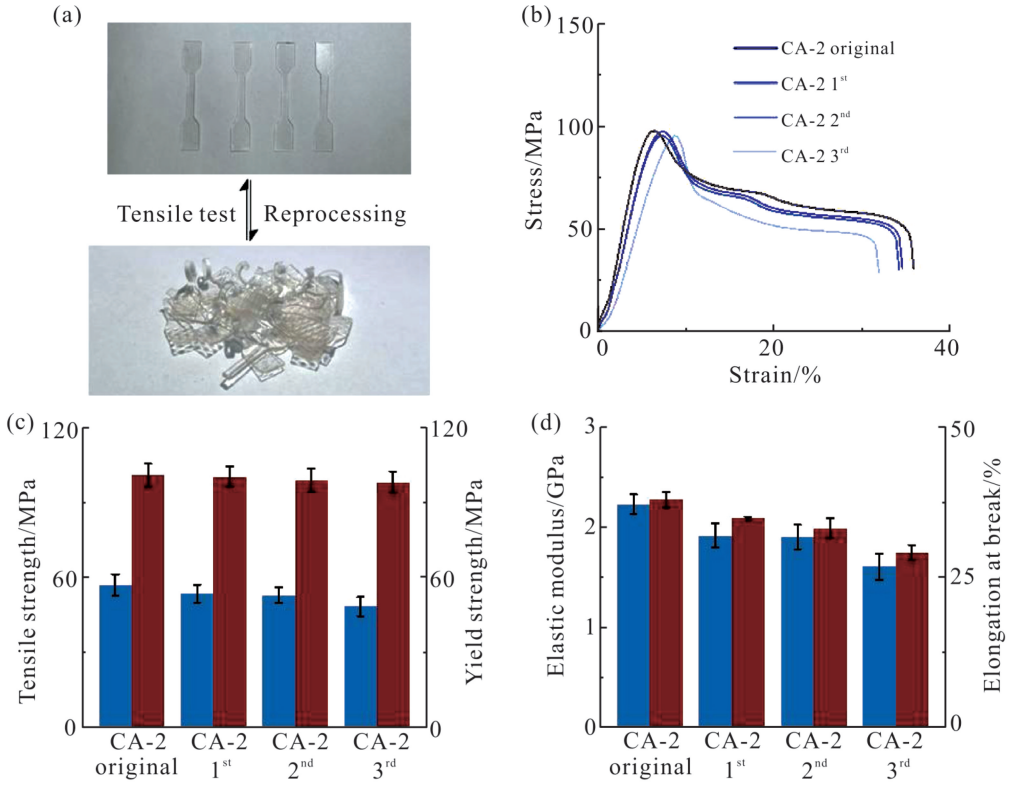


Fig. 8 (a) Schematic diagram of reprocessing of CA-2 by solution processing; (b) stress-strain curves of original CA-2 and samples recycled for three times; (c) tensile strength and yield strength of original CA-2 and samples recycled for three times; (d) elastic modulus and elongation at break of original CA-2 and samples recycled for three times

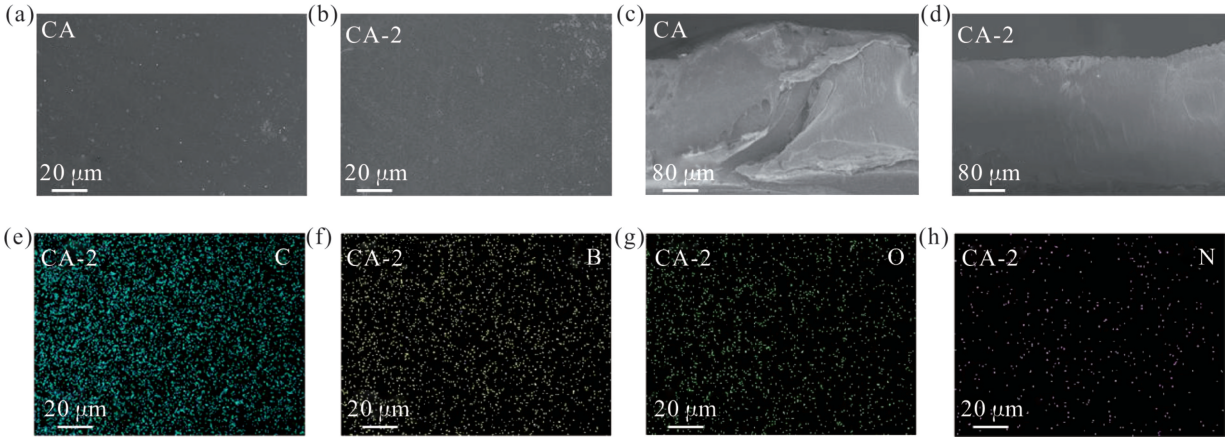


Fig. 9 (a) and (b) Scanning electron microscope (SEM) images of CA and CA-2, respectively; (c) and (d) cross-sectional SEM images of CA and CA-2, respectively; (e~h) energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping of C, B, O and N elements distribution in CA-2, respectively

3　结论

本文以 BBA 与 PNIPAM 为添加剂组合,对醋酸纤维进行了改性研究。结果表明,在加入少量 BBA 与 PNIPAM 后(CA/BBA/PNIPAM=100/1/1),改性 CA 材料的热稳定性、抗蠕变性、拉伸强度等性能均显著提升,具有较为致密均匀的横截面形貌。同时,改性 CA 材料具有良好的可重复加工性能,可通过溶液加工法对损坏的样条进行回收,经过 3 次再加工循环后,CA-2 的力学性能仍然显著高于初始 CA 材料。在本文方法中,醋酸纤维改性的条件温和,操作简便,无需催化剂,能够在提升材料诸多性能的同时,赋予材料良好的重复加工性能,为发展高性能醋酸纤维材料、拓宽醋酸纤维的应用提供了新方案。

参考文献:

[1] Klemm D, Kramer F, Moritz S, *et al*. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50: 5438-5466.

[2] Puls J, Wilson S A, Hölter D. Degradation of cellulose acetate-based materials: a review[J]. Journal of Polymers and the Environment, , 2011, 19: 152-165.

[3] Erdmann R, Kabasci S, Heim H P. Thermal properties of plasticized cellulose acetate and its β-relaxation phenomenon[J]. Polymers, 2021, 13: 1356.

[4] Kaschuk J J, Borghei M, Solin K, *et al*. Cross-linked and surface-modified cellulose acetate as a cover layer for paper-based electrochromic devices[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 2393-2401.

[5] Zou W, Dong J, Luo Y, *et al*. Dynamic covalent polymer networks: from old chemistry to modern day innovations[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1606100.

[6] Liu X, Li Y, Fang X, *et al*. Healable and recyclable polymeric materials with high mechanical robustness[J]. ACS Materials Letters, 2022, 4: 554-571.

[7] Li Z, Wen Y, Song Z, *et al*. Dynamic cross-linked polyethylene networks with high energy storage and electrical damage self-healability[J]. ACS Macro Letters, 2023, 12: 1409-1415.

[8] Zhang Z P, Rong M Z, Zhang M Q. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 80: 39-93.

[9] Lei Z, Chen H, Huang S, *et al*. New advances in covalent network polymers via dynamic covalent chemistry[J]. Chemical Reviews, 2024, 124: 7829-7906.

[10] Gu Y, Zhao J, Johnson J A. Polymer networks: from plastics and gels to porous frameworks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 5022-5049.

[11] Zheng N, Xu Y, Zhao Q, *et al*. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing[J]. Chemical Reviews, 2021, 121: 1716-1745.

[12] Valenzuela C, Chen Y, Wang L, *et al*. Functional liquid crystal elastomers based on dynamic covalent chemistry[J]. Chemistry-A European Journal, 2022, 28: e202201957.

[13] Ma J, Yang Y, Valenzuela C, *et al*. Mechanochromic, shape-programmable and self-healable cholesteric liquid crystal elastomers enabled by dynamic covalent boronic ester bonds[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61: e202116219.

[14] Chen M, Murphy B B, Wang Y, *et al*. SMART silly putty: stretchable, malleable, adherable, reusable, and tear-resistible hydrogels[J]. Small, 2023, 19: 2205854.

[15] Xu M, Wang H, Liu Z, *et al*. Reprocessable cellulose acetate strengthened with boric acid[J]. European Polymer Journal, 2024, 212: 113036.

[16] Gu Y, Kawamoto K, Zhong M, *et al*. Semibatch monomer addition as a general method to tune and enhance the mechanics of polymer networks via loop-defect control[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 114: 4875-4880.

[17] Zhong M, Wang R, Kawamoto K, *et al*. Quantifying the impact of molecular defects on polymer network elasticity[J]. Science, 2016, 353: 1264-1268.

[18] Wang Z, Gu Y, Ma M, *et al*. Strong, reconfigurable, and recyclable thermosets cross-linked by polymer-polymer dynamic interaction based on commodity thermoplastics[J]. Macromolecules, 2020, 53: 956-964.

[19] Gorey C, Escobar I C. N-isopropylacrylamide (NIPAAM) modified cellulose acetate ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 383: 272-279.

[20] Wei J, Chen Y, Liu H, *et al*. Thermo-responsive and compression properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofiber-modified PNIPAm hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 201-207.

Cellulose Acetate Modified with Poly(N-Isopropyl Acrylamide) and n-Butylboronic Acid

Peng Wen[1,2], Hao Wang[1], Zhihua Liu[1], Mengli Xu[2], Yangkang Fu[2], Han Zheng[1], Jiao Xie[1], Mao Chen[2]

(*1. R&D Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China; 2. Department of Macromolecular Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200438, China*)

ABSTRACT: Cellulose acetate (CA) exhibits excellent biocompatibility and biodegradability. While covalently cross-linked CA materials possess enhanced thermal stability, creep resistance and mechanical property, the limited reprocessibility has constrained the preparation of high-performance of CA materials. In this work, a novel dynamic cross-linked CA material was developed via solvent processing under mild conditions by using n-butylboronic acid and poly(N-isopropylacrylamide) as additives (mass fraction of 1% for each additive). The dynamic cross-linked CA network presents increased thermal decomposition temperature, improved creep resistance, enhanced rheological property and tensile strength. Furthermore, the dynamic cross-linked CA material could be easily reprocessed without losing the enhanced mechanical strength.

Keywords: cellulose acetate; dynamic cross-linked network; boron; poly(N-isopropylacrylamide)