

三甲基硅羟乙基纤维素醚的合成、表征及性能

郭明^{1,2}, 王鹏¹, 李铭慧¹, 杨君¹, 王春鹏², 储富祥²

(1. 浙江林学院理学院, 浙江临安 311300; 2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏南京 210042)

摘要: 通过羟乙基纤维素(HEC)与六甲基二硅胺烷的反应, 对水溶性物质 HEC 三甲基硅化改性, 以改善其脂溶性。用红外光谱和扫描电镜(SEM)分析了产物的结构和表面形貌, 并用热质量分析(TGA)、示差扫描量热(DSC)对改性产物的热性能进行了表征, 应用霉菌法进行了生物降解性能实验。结果表明, HEC 经硅化改性后, 脂溶性得到改善; 热分解温度显著提高, 热稳定性得到增强; 通过观测产物经过霉菌不同时间降解后的表面形貌, 证明羟乙基纤维素三甲基硅醚具有生物降解性。图 8 表 4 参 11

关键词: 林产化学; 羟乙基纤维素; 六甲基二硅胺烷; 红外光谱; 扫描电子显微镜; 热分析

中图分类号: TQ352.72; S785.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5692(2008)01-0001-06

Synthesis, characterization and property of hydroxyethyl cellulose trimethylsilylated derivatives

GUO Ming^{1,2}, WANG Peng¹, LI Ming-hui¹, YANG Jun¹, WANG Chun-peng², CHU Fu-xiang²

(1. School of Sciences, Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, the Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, Jiangsu, China)

Abstract: Water miscible hydroxyethyl cellulose (HEC) was modified to increase its fat-solubility by reacting with hexamethyldisilazane. Its synthetic product is trimethylsilyl hydroxyethyl cellulose (TMSHEC). The structure and the surface feature of TMSHEC were characterized by infrared spectra (IR) and scanning electron microscope (SEM), the properties were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and mould degradation. The results of TGA and DSC show that the thermal stability and fat-solubility of trimethylsilyl modification cellulose gives rise to a clear improvement. And the mould degradation preliminary experiment proves that the TMSHEC can be biodegraded. [Ch, 8 fig. 4 tab. 11 ref.]

Key words: chemistry of forest products; hydroxyethyl cellulose; hexamethyldisilazane; infrared spectra; scanning electron microscope; thermal analysis

可降解纤维素基化学改性材料是生物质基可降解高分子材料的一种, 在日益注重环境保护的今日受到广泛的重视^[1,2]。纤维素分子链上的羟基与醚化剂反应可得到一大类水溶性的纤维素醚, 应用很广。但是, 由于它们很难在非水的普通溶剂中溶解, 使它们进一步的合成及应用受到了很大的限制。同时, 纤维素醚的可塑性有限, 影响其加工性能、机械性能和使用范围, 严重影响以它们为基础的降解材料的开发和利用。故对水溶性纤维素醚进行化学改性, 进一步研究、合成两亲性接枝共聚物, 得到性能优良、可被生物降解、具有广阔应用前景的纤维素基材料具有重要意义^[3]。有关纤维素三甲基硅化的研究已有相关文献报道, 如 Geoffrey 等^[4]研究了三甲基硅纤维素的合成及三甲基硅(TMS)基团的脱除等, 而关于纤维素醚三甲基硅化改性的研究报道有限^[5,6]。TMS 基团具有良好的亲油能力, 可以改善纤维素醚

收稿日期: 2007-04-14; 修回日期: 2007-07-23

基金项目: 国家林业局引进国际先进农业科学技术计划(948 计划)资助项目(2006-4-C03); 浙江省林业厅资助项目(05B04)

作者简介: 郭明, 教授, 博士, 从事环境化学及环境友好材料研究。E-mail: guoming@zjfc.edu.cn

在普通有机溶剂中的溶解性；同时，TMS基团在最终反应结束后很容易脱除，使得羟基再生，从而可以很好地保持接枝共聚物的亲水性。目前，对于羟乙基纤维素(HEC)三甲基硅化改性的研究还未见报道。为此，笔者通过HEC与六甲基二硅胺烷的反应，对HEC的三甲基硅化改性及改性产物的性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料、试剂及预处理

羟乙基纤维素(HEC, 型号为RT-6000, MS为1.8~2.0): 山东瑞泰纤维素有限公司产品。在真空干燥箱中50℃干燥48h, 置干燥器中备用。六甲基二硅胺烷(HMDS): 中国医药(集团)上海化学试剂公司产品, 分析纯。N,N-二甲基甲酰胺: 江苏如皋市金陵试剂厂产品, 分析纯, 用前重蒸。丙酮: 浙江衢州巨化试剂有限公司产品, 分析纯。氯化铵: 中国巨化集团公司试剂厂, 分析纯。溴化钾: 上海五联化工厂, 光谱纯。实验用水均为双蒸蒸馏水。

1.2 三甲基硅羟乙基纤维素醚(TMSHEC)的制备

实验装置按无水无氧条件搭建。将20g HEC溶于200mL N,N-二甲基甲酰胺中, 加入1g氯化铵并升温至105℃, 缓慢滴加一定量的HMDS, 搅拌反应8h。降至室温, 将反应混合物加入过量的蒸馏水中剧烈搅拌, 沉淀、过滤。粗产物用丙酮溶解, 过滤, 取滤液加入过量的蒸馏水, 搅拌, 抽滤得到白色固体即为提纯的产物TMSHEC。置于真空干燥箱, 50℃干燥48h。

1.3 TMSHEC的表征

采用TJ270-30型红外分光光度计分别测定HEC和TMSHEC的红外光谱图, 样品采用KBr压片法制备。对反应物、产物作表面形貌分析。样品前处理采用KYKY SBC-12型溅射仪对样品喷金处理, 然后在KYKY-1000B型扫描电子显微镜下分别观察表面形貌的变化。

1.4 热性能分析

采用STA 409PC型同步热分析仪对HEC和TMSHEC进行热质量损失及示差扫描量热分析测定。测试条件: 氮气氛围(流量: 25 mL·min⁻¹), 升温速度为10℃·min⁻¹, 测试温度范围为室温至575℃; 样品质量为6.30~6.60mg。

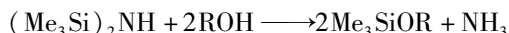
1.5 生物降解性能测试

对合成制备得到的TMSHEC进行生物降解试验。降解菌株材料选择黑曲霉 *Aspergillus niger* (浙江林学院林业与生物技术学院微生物实验室提供)。培养基选择唯一碳源培养基^[7]: 样品粉末0.15g, MgSO₄·7H₂O 0.05g, NH₄Cl 0.1g, CaCl₂·H₂O 0.0005g, KH₂PO₄ 0.55g, Na₂HPO₄·12H₂O 1.19g, H₂O 97.9595g。用0.01 mol·L⁻¹的NaOH溶液调节pH=6.8~7.0。无菌条件下, 将选择的菌株材料制成菌液并在显微镜下计数。将一定量的样品粉末(HEC和TMSHEC)均匀撒在处理好的培养基上面, 再用无菌枪将菌株接种于培养基中心点, 置于28℃温箱中培养, 定期观测降解后菌落的生长情况。经过一段时间的培养取出降解实验的样品, 处理后采用扫描电子显微镜进行降解样品的微观表面观察。

2 结果与讨论

2.1 羟乙基纤维素三甲基硅化改性合成

六甲基二硅胺烷与HEC上的羟基在一定的条件下, 通过化学反应可以合成得到TMSHEC。



2.2 红外光谱分析

采用红外光谱对所合成的TMSHEC进行表征(图1)。对图中的特征峰进行归属, 其结果如表1所示。其中3230~3340 cm⁻¹附近的宽峰属于纤维素醚及其衍生物中缔合羟基的特征峰, 而1000~1100 cm⁻¹附近的峰属于纤维素主链上C—O—C的骨架振动

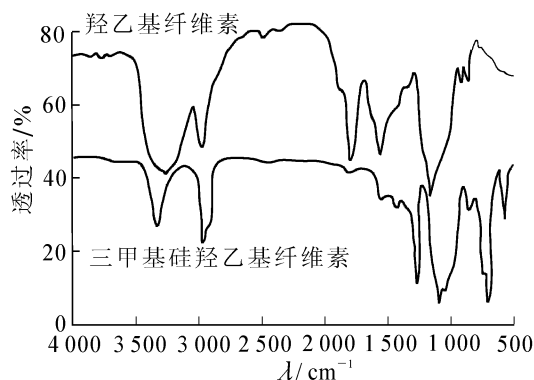


图1 HEC和TMSHEC的红外光谱图

Figure 1 IR spectra of HEC and TMSHEC

峰。从图1和表1可以看到,与原来的HEC相比较,在三甲基硅化改性后,在1 276, 863, 706, 573 cm^{-1} 附近都出现了新的尖锐吸收峰,而这恰恰属于Si—Me特有的振动吸收峰。这说明的确发生了三甲基硅化反应。

同时,在约3 333 cm^{-1} 处仍然存在缔合羟基的振动吸收峰,说明葡萄糖苷环上的羟基没有完全被取代。进一步的观察看到,随着HMDS与HEC分子上羟基改性反应的发生,在1 276, 863, 706, 573 cm^{-1} 处峰的相对强度在增加的同时,在3 300 cm^{-1} 左右处的羟基峰相对强度降低。3 300 cm^{-1} 左右处的羟基峰峰位向高频位移,说明随着羟基的被取代,一方面其含量降低,同时也使得分子间的氢键遭到破坏,使得缔合羟基向高频位移。

表1 HEC和TMSHEC的红外光谱特征吸收峰归属

Table 1 IR characteristic absorption peak of HEC and TMSHEC

样品的相应波数/ cm^{-1}	特征吸收峰			
	$\nu(\text{-OH})$	$\nu(\text{-CH}_2\text{-})$ 和 (-C-H)	$\nu(\text{Si-Me})$	$\nu(\text{C-O-C})$
羟乙基纤维素	3 235	2 855 ~ 2 938	—	1 000 ~ 1 100
三甲基硅羟乙基纤维素醚	3 333	2 894 ~ 2 979	1 276, 863, 706, 573	1 000 ~ 1 100

2.3 溶解性能分析

对合成的TMSHEC进行了脂溶性测试,并与HEC进行了比对,其结果如表2所示。室温(27 $^{\circ}\text{C}$)下,TMSHEC能在丙酮、乙醚、四氢呋喃等有机溶剂中溶解,形成均一透明溶液。在氯仿中溶胀。加热条件(80 $^{\circ}\text{C}$)下,TMSHEC能在二甲苯中完全溶解。

表2 HEC和TMSHEC的脂溶性比较

Table 2 Fat-solubility of HEC and TMSHEC

溶剂	丙酮	二甲基亚砷	乙醚	氯仿	四氢呋喃	二甲苯
羟乙基纤维素	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
三甲基硅羟乙基纤维素醚	溶解	不溶	溶解	溶胀	溶解	(加热)溶解

2.4 热性能分析

2.4.1 热质量损失分析 在实际应用中,纤维素及其衍生物的热稳定性是重要的参数,对于纤维素基材料的加工成型、熔融特征、机械性能等都有重要的参考意义。而纤维素衍生物的取代基对其热稳定性有很大的影响^[8],因此,有必要对本工作中的HEC及其三甲基硅化产物进行一定的热性能测试。其热质量损失(T_g)曲线和微商热质量损失(dT_g)曲线如图2和图3所示,相应的结果归纳于表3。

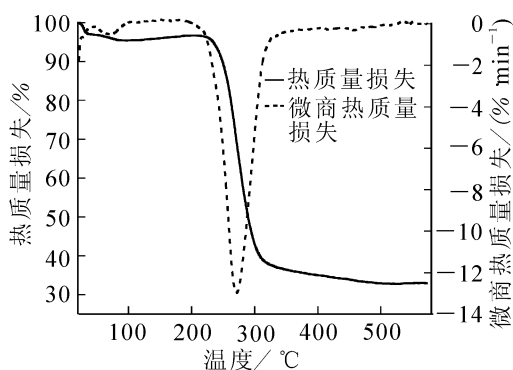


图2 HEC的热质量损失曲线

Figure 2 T_g and dT_g curves of HEC

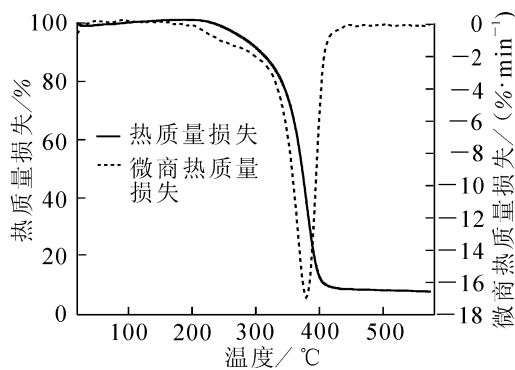


图3 TMSHEC的热质量损失曲线

Figure 3 T_g and dT_g curves of TMSHEC

在起始 100 °C 之下, 由于样品中残留的少量水汽的蒸发, HEC 及其三甲基硅化产物 TMSHEC 均有少的质量损失, 但是后者要少于前者。这是由于水溶性的 HEC 被憎水的三甲基硅化改性后, 体系中含有的羟基数量大大减少, 对水的吸附相应减少。与纤维素及其衍生物的热分解情形相似^[9], 纤维素醚及其三甲基硅化产物的主要热质量损失发生在 250 ~ 420 °C, 积分曲线出现很陡的台阶, 微分曲线表现为只有一个热分解极大值。比较而言, 三甲基硅改性使得起始分解温度(T_{di})、最终分解温度(T_{df})、最大分解温度(T_{dm})均有相应的提高, 说明改性产物的耐热性提高; 而且, 热分解后剩余的残渣反而减少, 在 T_{df} 至 575 °C, 几乎保持不变。这说明三甲基硅化可能使聚合物结构更为松散, 炭化相应减少, 一方面使得纤维素醚的热稳定性提高, 同时也加速并提高了 $T_{di} \sim T_{df}$ 区域热分解反应的程度。

热质量损失数据分析结果可从另一方面表明 HEC 成功进行了三甲基硅化改性。

2.4.2 示差扫描量热测定 图 4 结果表明, HEC 和 TMSHEC 分别在 236.3, 229.2 °C 开始出现初次熔融, 在示差扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 曲线上均出现了 1 个极小的吸热平台峰, 其熔点温度分别为 248.8 和 249.2 °C, 这可能是纤维素醚及三甲基硅化纤维素醚中残留的纤维素、半纤维素的吸热分解峰^[11]。HEC 和 TMSHEC 分别在 306.3 和 346.7 °C 开始出现 2 次熔融, 出现了 2 个较大的吸热峰, 其熔点温度(T_g)分别为 326.3 和 384.2 °C。这可能是纤维素醚及三甲基硅化改性产物的热裂解吸热峰。TMS 和 TMSHEC 初次熔融的熔融吸热峰宽分别为 236.3 ~ 258.8 和 229.2 ~ 289.2 °C, 二次熔融的熔融吸热峰宽分别为 306.3 ~ 354.2 和 346.7 ~ 426.7 °C, 表明三甲基硅化改性后的 HEC 在熔融状态的热稳定性有所提高。

TMS 和 TMSHEC 在 T_g 之后基本上是放热行为。从 DSC 曲线变化趋势可以看出, TMSHEC 的热效应变化较 HEC 的热效应变化平缓, 热稳定性较优。可能与其分子链间氢键作用的强度改变有关。表 4 为示差扫描量热测定数据。由表 4 中的 DSC 结果结合表 3 中的热质量损失实验数据, 可以推测, 在 DSC 测定时, HEC 和 TMSHEC 的热效应过程中可能既有熔融, 也有晶区破坏, 又有分解, 还有水分散失等现象, 较为复杂, 需进一步深入探讨。

表 4 三甲基硅化改性对 HEC 示差扫描量热性质的影响

Table 4 Influence of trimethylsilylation on DSC of HEC

样品	初次熔融			二次熔融		
	起始温度/°C	熔点/°C	熔融吸热峰宽/°C	起始温度/°C	熔点/°C	熔融吸热峰宽/°C
羟乙基纤维素	236.3	248.8	236.3 ~ 258.8	306.3	326.3	306.3 ~ 354.2
三甲基硅羟乙基纤维素醚	229.2	249.2	229.2 ~ 289.2	346.7	384.2	346.7 ~ 426.7

2.5 表面形貌分析

采用 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜对 HEC 和 TMSHEC 进行微观形貌变化的观察, 图 5 和图 6 均为电镜照片。

表 3 HEC 硅化改性前后对热稳定性的影响

Table 3 Influence of trimethylsilylation on thermal stability of HEC

样品	$T_{dm}/^{\circ}\text{C}$	$T_{di}/^{\circ}\text{C}$	$T_{df}/^{\circ}\text{C}$	T_g 残渣(575 °C)/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
羟乙基纤维素	271.3	221.3	323.8	329.6
三甲基硅羟乙基纤维素醚	379.2	229.2	419.2	78.4

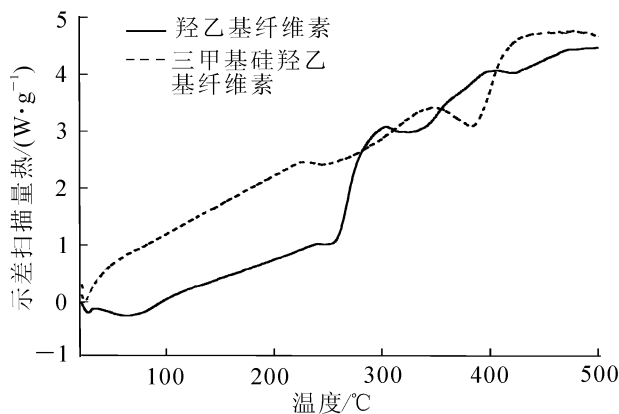


图 4 HEC 与 TMSHEC 的示差扫描量热曲线

Figure 4 DSC curves of HEC and TMSHEC



图5 HEC 微观形貌($\times 1\ 200$, $\delta=3.0\ \mu\text{m}$)
Figure 5 Micro-topography of HEC ($\times 1\ 200$, $\delta=3.0\ \mu\text{m}$)

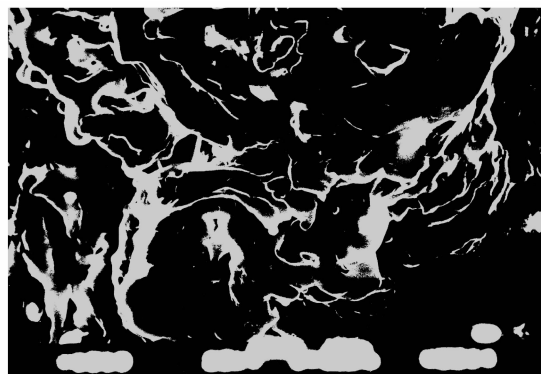


图6 TMSHEC 微观形貌($\times 1\ 010$, $\delta=3.6\ \mu\text{m}$)
Figure 6 Micro-topography of TMSHEC ($\times 1\ 010$, $\delta=3.6\ \mu\text{m}$)

SEM 进行物质表面形貌观察最为重要的参数之一是放大倍数的选择。不同物质和不同的需要将采用不同的放大倍数。本测试中, 250 倍时就可以看到 HEC 的全貌, 在 1 200 倍时物质表面就已经清晰可见, 而放大到 3 000 倍时所见表面形貌和 1 200 倍没有差别。TMSHEC 存在相似的情况。图 5 为 HEC 的电镜扫描照片, 从图 5 可看出, HEC 的微观结构仍为不规则条状纤维, 表面较为粗糙, 有褶皱; 图 6 为 TMSHEC 的电镜扫描照片, 从图 6 可看出 TMSHEC 相应于 HEC 已经完全改变了原有的形状, 已找不到条状物, 表面形貌呈现凹凸不平的块状物, 表面趋于平滑, 而且可以看出排列较为稀疏。这是由于在三甲基硅基团接入之后, HEC 大部分氢键被破坏, 微纤维的取向被打乱, 不能再形成纤维状结构。可以预测, 接入的亲油性的三甲基硅基团本身将改善改性产物的脂溶性, 而且接枝过程伴随着 HEC 氢键的断开和结构的进一步疏松, 溶解性能有所改观。

2.6 生物降解性研究

高分子材料生物降解性能的试验评价方法中, SEM 观察材料表面的生物降解情况在生物降解初期是比较有效的方法。为了便于比较降解前后物质表面所发生的变化, SEM 采用相同的放大倍数。本工作采用 4.6×10^9 个 $\cdot\text{L}^{-1}$ 的黑曲霉菌液, 以时间为梯度对改性材料 TMSHEC 进行生物降解性的研究。经过 7 d 的培养, 以样品为唯一碳源的培养基已经生长出黑曲霉黑色的菌落, 而空白对照中无此现象。而经过 14~21 d 的培养发现, 随着霉菌的增殖, 菌落数目以及体积都有所增大。图 7 和图 8 分别是微生物降解 TMSHEC 7 d 和 21 d 的电镜扫描照片。样品经过仔细清洗, 但从图 7 中仍可以看到 7 d 的样品表面生长的菌丝, 说明三甲基硅化改性后的 HEC 具有生物可降解性; 14 d 的样品(图略) 表面出现了少许小坑以及小的裂缝, 同时仍可见表面的菌丝, 这表明已经具有了一定的生物降解程度; 图 8 是经过 21 d 的微生物降解的样品电镜扫描照片, 表面出现的裂缝和孔洞更为明显, 说明黑曲霉菌可以在此样品为唯一碳源的培养基上生长, 也即 TMSHEC 具有生物降解性。

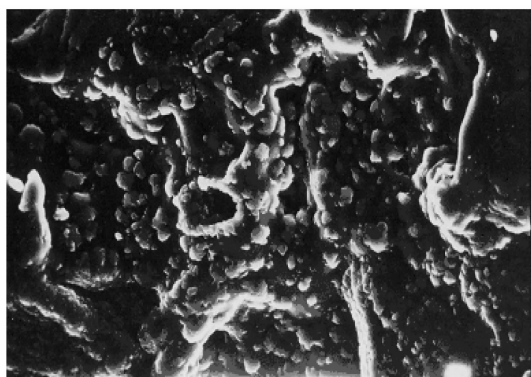


图7 TMSHEC 微观形貌($\times 500$,
 $\delta=7\ \mu\text{m}$, 培养 7 d)

Figure 7 Micro-topography of TMSHEC ($\times 500$, $\delta=7\ \mu\text{m}$, 7 d)

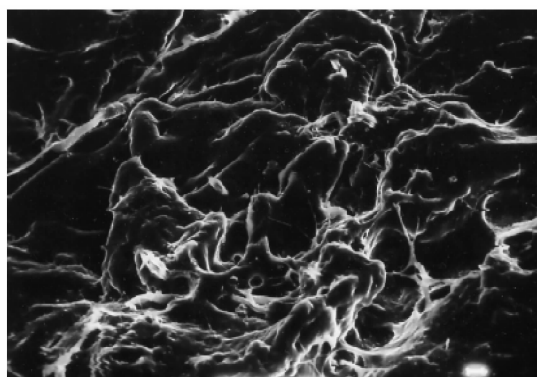


图8 TMSHEC 微观形貌($\times 500$,
 $\delta=7\ \mu\text{m}$, 培养 21 d)

Figure 8 Micro-topography of TMSHEC ($\times 500$, $\delta=7\ \mu\text{m}$, 21 d)

3 结论

利用六甲基二硅胺烷成功地实现了对水溶性羟乙基纤维素三甲基硅化改性,并通过实验确定了HEC三甲基硅化改性的合成实验条件。红外表征图谱中出现了产物Si—Me特有的振动吸收峰,扫描电子显微镜表征结果显示产物微观形貌发生了改变,验证了三甲基硅化羟乙基纤维素的改性反应。本工作通过热质量损失分析表明,HEC三甲基硅化改性后产物的热稳定性得到了提高,示差扫描量热测定的结果表明,HEC骨架上引入硅甲基后,热行为特征产生了新的变化。

生物降解性能的研究表明,HEC三甲基硅化改性后产物具有一定的生物降解性能,采用SEM手段直接观察到了以产物为唯一碳源的微生物霉菌形态及在实验期内产物降解的形貌变化特征,说明HEC三甲基硅化改性后具有生物降解性能。

致谢: 感谢毛胜凤、赵丽华、李文珠等老师在实验条件方面提供帮助!

参考文献:

- [1] GROSS A R, KALRA B. Biodegradable polymers for the environment [J]. *Green Chem*, 2002, **297**: 803–807.
- [2] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 张光华, 朱军峰, 徐晓凤. 纤维素醚的特点、制备及在工业中的应用[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, **14** (1): 60–65.
- [4] COOPER G K, SANDBERG K R, HINCK J F. Trimethylsilyl cellulose as precursor to regenerated cellulose fiber [J]. *J Appl Polym Sci*, 1981, **26**: 3 827–3 836.
- [5] WANG C Q, TAN H M, DONG Y P, *et al.* Trimethylsilyl hydroxypropyl cellulose: Preparation, properties and as precursors to graft copolymerization of ϵ -caprolactone [J]. *React Funct Polym*, 2006, **66**: 1 165–1 173.
- [6] IONESCU D, BONTEA D, HURDUC N, *et al.* Thermal behavior of some trimethylsilyl celluloses [J]. *Cellul Chem Technol*, 1997, **31**: 179–183.
- [7] 赵明明, 陈珊, 刘东波, 等. 生物可降解塑料降解程度评定方法的研究[J]. *东北师大学报: 自然科学版*, 2005, **37** (2): 97–100.
- [8] LI X, HUANG M R, BAI H. Thermal decomposition of cellulose ethers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, **73**: 2 927–2 936.
- [9] LIN S B, WU J H, YAO K D, *et al.* Study of microstructure and properties of HEC-g-AA/SiO₂ organic-inorganic hybrid materials [J]. *Compos Interf*, 2004, **11** (3): 271–276.
- [10] ANSARI I A, EAST G C, JOHNSON D J. Structure-property relationships in natural cellulosic fibers Part: Characterization [J]. *J Text Inst*, 1999, **90** (4): 469–480.
- [11] GANGOPADHYAY R, GHOSH P. Uncatalysed photografting of poly (methyl methacrylate) from photofunctionalised sisal fiber [J]. *Eur Polym J*, 2000, **36**: 1 597–1 606.