

羟丙基纤维素乙酰乙酰化改性材料的制备及表征

郭 明, 张璐颖, 王 鹏, 余 婧

(浙江农林大学 理学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 采用羟丙基纤维素(HPC)作为原料, 通过接枝乙酰乙酰基(AG)改性合成, 成功制备了羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝聚合物(HPCAG)。利用红外光谱(IR)、X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征了产物结构, 确认了合成得到的预期产物。利用热重(TG)和示差扫描量热(DSC)法对新合成接枝聚合物的热性能进行了测试分析, 确定了羟丙基纤维素乙酰乙酰化反应后, 产物的热塑性能得到增强。图 8 表 3 参 14

关键词: 羟丙基纤维素; 乙酰乙酰化; 结构表征; 热分析

中图分类号: TQ352.7; S781 文献标志码: A 文章编号: 1000-5692(2010)04-0595-06

Preparation and characterization of acetyl acetylation of hydroxypropyl cellulose

GUO Ming, ZHANG Lu-ying, WANG Peng, YU Jing

(School of Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: Hydroxypropyl cellulose grafting acetoacetyl group (AG) was successfully synthesized. The structure of the product was characterized with FT-infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis and scanning electronic microscope. The thermal properties of the product were tested with thermogravimetry analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The result shows that the thermal properties of HPC have been reinforced after the hydroxypropyl cellulose acetyl acetoacetylation reaction. [Ch, 8 fig. 3 tab. 14 ref.]

Key words: hydroxypropyl cellulose; acetyl acetylation; structure characterization; thermal analysis

纤维素是由 D-吡喃葡萄糖环经 β -1, 4 糖苷键组成的多糖, 其分子链上的许多羟基使它们具有较强的反应性能和相互作用性能, 人们可以通过化学改性方法合成得到符合不同要求的纤维素质基化学改性材料^[1-2]。纤维素质基材料具有加工成本低, 加工过程无污染, 本身无毒且可以被微生物降解等优点, 因此, 纤维素质基化学改性材料是当前可降解高分子材料研究的热点领域之一^[3-4]。纤维素分子链上的羟基与醚化剂改性反应后, 部分—OH 转换为—OR 基后得到纤维素醚, 羟丙基纤维素(HPC, hydroxypropyl cellulose)即是其典型之一^[5]。羟丙基纤维素具有黏结、增稠、凝胶、赋形和热塑等性质, 可作为黏结剂、药片包衣、陶瓷、化妆品、医药和食品等的添加剂^[6-7]。羟丙基纤维素分子具有自身独有的结构特点, 若能利用羟丙基纤维素分子结构中残余的—OH 作为反应活性官能团, 使其进一步进行接枝改性反应, 则可能合成得到新的改性材料, 能够拓宽羟丙基纤维素的应用领域。目前, 对于羟丙基纤维素的改性研究陆续已有文献报道^[8-9], 但以羟丙基纤维素作为原料, 通过接枝乙酰乙酰基团(AG, acetoacetyl group)制备合成羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝聚合物(HPCAG)的研究鲜见报道。为此, 本研究通过接枝反应合成制备了 HPCAG 并对接枝聚合物的热性能进行了分析测试。

收稿日期: 2009-09-21; 修回日期: 2010-01-13

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y5090179); 浙江省科技计划项目(2008C12055); 浙江林学院科研发展基金资助项目(2009FR037)

作者简介: 郭明, 教授, 博士, 从事环境友好材料等研究。E-mail: guoming@zjfc.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

羟丙基纤维素(HPC, acros organics, belgium, average MW = 100.000, 40 °C真空干燥备用); N, N-二甲基甲酰胺(分析纯, ≥99.0%, 南京金陵试剂厂); 乙酰乙酸乙酯(EAA, ethylacetacetate, 分析纯, 上海化学试剂采购供应五联化工厂); 对甲基苯磺酸(分析纯, 上海化学试剂采购供应五联化工厂)。

IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津), XRD6000 型粉末衍射仪(日本岛津), KYKYS-BC-12 型溅射仪(中国科学院仪器中心), KYKY-1000B 型扫描电子显微镜(中国科学院仪器中心), STA 409PC 型同步热分析仪(德国 Netzsch)。

1.2 羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝改性合成

实验装置按无水无氧条件搭建。三口瓶(100 mL)氮气保护下, 将 1 g 羟丙基纤维素溶于 2 mL N, N-二甲基甲酰胺中, 油浴温度 120 °C(反应液面温度), 使它们充分溶解形成均相无色溶液。加入 12 mL 乙酰乙酸乙酯及适量对甲基苯磺酸, 机械搅拌反应 4 h, 得到含有羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝改性聚合物粗产品的黄色透明液体, 静止冷却得到 HPCAG 粗产品。粗产品 HPCAG 转移至圆底烧瓶中减压蒸馏除去反应溶剂得到半固体, 取出初次提纯产品 HPCAG 烘干。将产品 HPCAG 置于索氏提取器中用苯提取 48 h, 除去未反应原料等杂质, 60 °C真空干燥(烘干时间至少 1 d), 得到经过纯化的淡黄色固体产品 HPCAG。

1.3 红外光谱表征、X-射线衍射测试及扫描电镜分析

IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪分别测定羟丙基纤维素和 HPCAG 的红外光谱, 样品采用溴化钾压片法制备, 扫描波数范围为 4 000 ~ 500 cm⁻¹。采用 XRD 6000 型粉末衍射仪对羟丙基纤维素和 HPCAG 进行 X-射线衍射分析, 由衍射图谱计算得出羟丙基纤维素和 HPCAG 的结晶度。所用扫描方式: 定性, 步进扫描; 电压/电流: 35 kV/30 mA; 扫描速度: 10°·min⁻¹, 步长: 0.02°; 铜靶; 扫描范围: 2θ 为 4° ~ 50°。对羟丙基纤维素和 HPCAG 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观形貌的变化。

1.4 羟丙基纤维素乙酰乙酰化改性接枝聚合物热性能测试

STA 409 PC 型同步热分析仪分别对羟丙基纤维素和 HPCAG 进行热失重(TG, thermal gravitation)及示差扫描量热(DSC, differential scanning calorimetry)分析测定。测试条件: 氮气氛围(流量: 25 mL·min⁻¹), 升温速度为 10 °C·min⁻¹, 测试温度范围为室温至 506 °C; 样品质量为 6.30 ~ 6.60 mg。

2 结果与讨论

2.1 羟丙基纤维素乙酰乙酰化的合成反应

有机酸催化下, 对羟丙基纤维素进行乙酰乙酰化改性接枝反应, 引入较高活性的乙酰乙酰基团, 即可以得到新的化学改性纤维素基材料, 也可为其后续接枝改性反应的实现奠定基础。羟丙基纤维素与乙酰乙酸乙酯的接枝反应可用方程式(图 1)表示。

该接枝聚合反应在对甲基苯磺酸催化下进行, 反应方程式中羟丙基纤维素分子中 C₂, C₃ 和 C₆ 位的羟基均可能发生乙酰乙酰化反应。HPCAG 的接枝率按文献[10-11]方法测定, 得到的接枝率为 6.4%。

2.2 红外光谱(IR, infrared spectroscopy)分析

采用红外光谱对原料(HPC)及终产物(HPCAG)进行了结构鉴定, 图谱如图 2 所示。

从图 2 可见, 与羟丙基纤维素比较, 羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝产物 HPCAG 样品在 3 400 cm⁻¹ 处的—OH 基伸缩振动峰的峰强发生了明显衰减, 表明反应过程中消耗了—OH 基团。与此同时, 在 1 730 cm⁻¹ 附近 HPCAG 样品出现了一组新的特征吸收峰, 判断其为羰基伸缩振动特征吸收峰。由于该组吸收峰为双重峰, 说明存在着 2 种不同的羰基, 这与乙酰乙酰基的接入相吻合, 从而说明乙酰乙酰化是成功的。通过羟丙基纤维素和 HPCAG 的红外光谱图谱比较可以知道, 乙酰乙酰基的接入伴随着羟丙基纤维素中原有羟基含量的减少, 这也说明是羟丙基纤维素的羟基基团上有乙酰乙酰化反应发生^[12]。

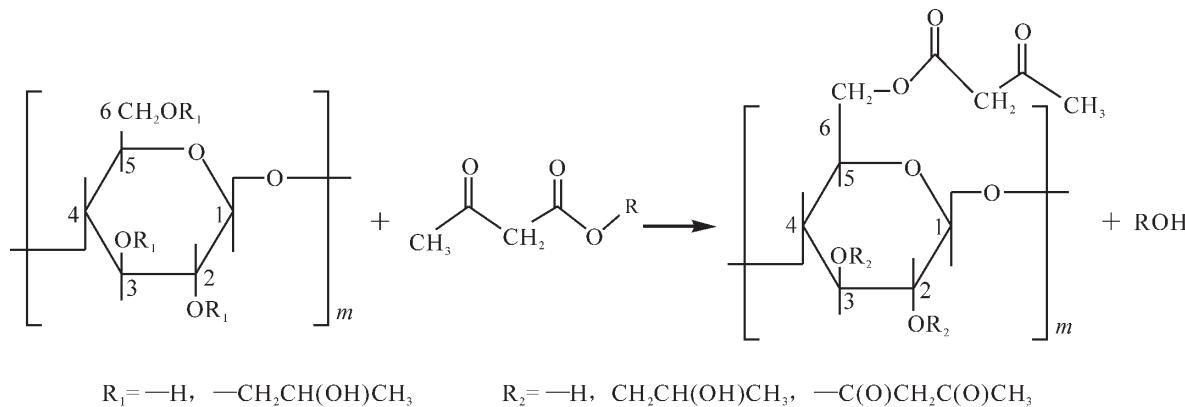


图 1 HPCAG 接枝聚合反应路线

Figure 1 Synthetic route of HPCAG

2.3 X-射线衍射测试分析

X-射线衍射测试是分析聚合物型态的常用手段, 利用其衍射图谱可以方便地得到有关结晶度的数据。图 3 为羟丙基纤维素与羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝产物 HPCAG 的 X-射线衍射图。

由图 3 可见, 羟丙基纤维素仍保留了纤维素的特征, 在 2θ 为 8.1° 和 20.0° 附近分别存在 2 个典型的非晶衍射峰, 结晶度 60.3%, 属于无定型聚合物; 而 HPCAG 在 2θ 为 7.2° 和 18.8° 处有 2 个非晶衍射峰, 结晶度 37.2%, 基本保留了羟丙基纤维素的特征(与前述接枝率相符)。乙酰乙酸乙酯属于小分子, 在活性乙酰乙酰基团接枝到羟丙基纤维素分子骨架上之后, 虽然并未使得聚合物的结构型态发生质的改变, 但已经造成羟丙基纤维素的结晶性能发生了一定改变。根据衍射图谱中峰面积数据, 利用计算机分峰软件由公式(1)计算得出的结晶度结果列于表 1 中。

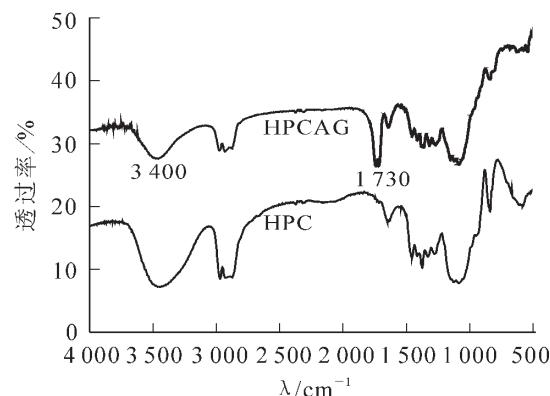


图 2 HPC 和 HPCAG 的红外光谱图谱

Figure 2 IR spectra of HPC and HPCAG

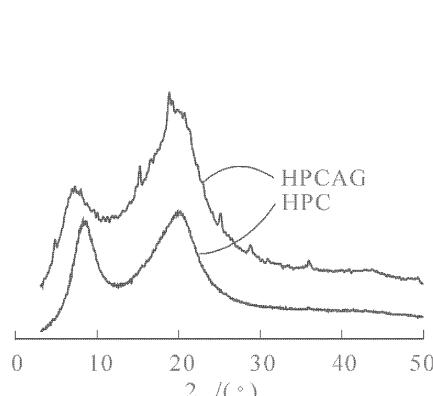


图 3 HPC 与 HPCAG 的 X-射线衍射图谱

Figure 3 X-ray diffraction spectra of HPC and HPCAG

$$x_c = s_c / (k \times s_c + s_a) \quad (1)$$

式(1)中 x_c 为结晶度, s_c 为 X-射线衍射图谱中晶区部分面积, k 为校正因子, s_a 为 X-射线衍射图谱中非晶区部分面积。

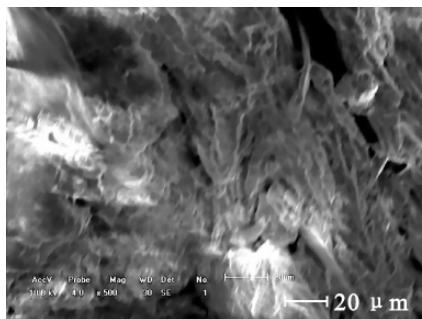
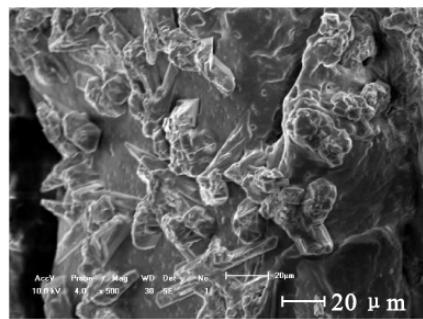
2.4 表观形貌表征结果分析

采用 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜对反应物及终产物进行微观形貌观察, 图 4~5 为相应的电镜照片。 δ 表示比例尺的单位, \times 表示放大, 数值为倍数。通过扫描电镜观察到接枝反应后羟丙基纤维素的表观形貌发生了很大变化。原先羟丙基纤维素表面较为粗糙, 有部分褶皱, 接枝反应后得到的

表 1 羟丙基纤维素及接枝产物 HPCAG 的结晶度

Table 1 Degree of crystallinity of HPC and HPCAG

样品	k 值	扫描范围/($^\circ$)	结晶度/%
HPC	0.10	4~50	60.3
HPCAG	0.83	4~50	37.2

图4 羟丙基纤维素 $\times 500$ $\delta = 20 \mu\text{m}$ Figure 4 SEM of HPC $\times 500$ $\delta = 20 \mu\text{m}$ 图5 HPCAG $\times 500$ $\delta = 20 \mu\text{m}$ Figure 5 SEM of HPCAG $\times 500$ $\delta = 20 \mu\text{m}$

HPCAG 表面趋于平滑，并且出现大量小的结构凸起(颗粒)，这表明活性乙酰乙酰基团接枝到了羟丙基纤维素分子骨架上，羟丙基纤维素乙酰乙酰化反应成功进行。同时，可以预测，由于羟丙基纤维素接枝产物的表观形貌发生了一定变化，它与结构变化相应的性能将会得到一定改观。

2.5 热性能分析

在实际应用中，纤维素及其衍生物的热性能是重要的参数，它们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塑性、热稳定性有较大的影响，因此，有必要对本研究中的纤维素醚及接枝改性产物进行一定的热性能测试。

2.5.1 热失重分析 分别对羟丙基纤维素及其乙酰乙酰化接枝产物的热失重进行了测试，图6为样品乙酰乙酰化前后的热失重曲线。由图6可见，在起始100℃以下，由于样品中残留少量水气的蒸发，羟丙基纤维素及其乙酰乙酰化接枝产物均有少量的质量损失，但是后者要少于前者。其原因除了样品质量的影响因素外，还可能是由于水溶性羟丙基纤维素分子中的—OH被疏水的乙酰乙酰基团改性接枝后，分子结构中含有的羟基数量相应减少，对水的吸附相应减弱因素。羟丙基纤维素的主要热失重发生在300~400℃，而其乙酰乙酰化产物的主要热失重发生在200~400℃，且曲线中部出现了较陡的台阶。由此可知，羟丙基纤维素被乙酰乙酰基团改性后，所得接枝改性产物的热容量增大，减缓热影响的能力增强。

从图6分析可见，与羟丙基纤维素样品相比较，羟丙基纤维素乙酰乙酰化产物的最大分解温度(T_{dm})，起始分解温度(T_{d1})和最终分解温度(T_{d2})均有所下降。这说明羟丙基纤维素分子结构上接枝比较活泼的乙酰乙酰基团后，增强了接枝产物的热流动性，进而增强其热塑性能，但从另一方面也说明接枝反应后羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝聚合物的整体热稳定性有所降低。而从表2数据分析可见，400℃后羟丙基纤维素的残炭率几乎为0，而HPCAG还有16.7%，说明羟丙基纤维素上接枝活性乙酰乙酰基团后，虽然接枝产物的热塑性能增加，但可能使得接枝子区域抗断裂的化学键强度增加，进而残炭率上升。羟丙基纤维素和HPCAG的热失重实验所得结果也从侧面证实了乙酰乙酰化反应的实现。

2.5.2 示差扫描量热分析 图7和图8为原料(HPC)和产物(HPCAG)的等速升温示差扫描量热曲线，羟丙基纤维素和羟丙基纤维素乙酰乙酰化

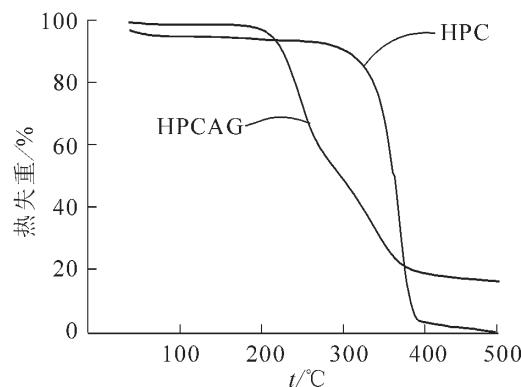


图6 羟丙基纤维素和HPCAG的热失重分析曲线

Figure 6 TG curve of HPC and HPCAG

且曲线中部出现了较陡的台阶。由此可知，羟丙基纤维素被乙酰乙酰基团改性后，所得接枝改性产物的热容量增大，减缓热影响的能力增强。

表2 羟丙基纤维素接枝改性前后热失重参数

Table 2 Thermogravimetry analysis parameters of HPC and HPCAG

样品	$T_{\text{dm}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{d1}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{d2}}/^\circ\text{C}$	506℃残炭率/%
HPC	364.2	267.1	398.5	0.3
HPCAG	281.5	272.3	389.1	16.7

接枝聚合物 2 种样品的特征吸热峰起始温度(T_i)，终点温度(T_f)，吸热峰宽($\Delta T = T_f - T_i$)，吸热峰值温度(T_p)和热值(ΔH)列于表 3 中。

图 7~8 结合表 3 分析可知，羟丙基纤维素骨架上引入乙烯丙烯酸(EAA, ethylene acrylic acid)支链后，接枝共聚物 HPCAG 的 ΔT 宽为 197.81 °C，远高于羟丙基纤维素，说明 HPCAG 能够减缓该吸热反应，促使它在升温炭化过程中形成均匀的结构，从而可能改变它的力学性能。同时，示差扫描量热曲线特征产生新的变化，图 8 中出现了明显的接枝支链峰，说明羟丙基纤维素接枝乙烯丙烯酸支链

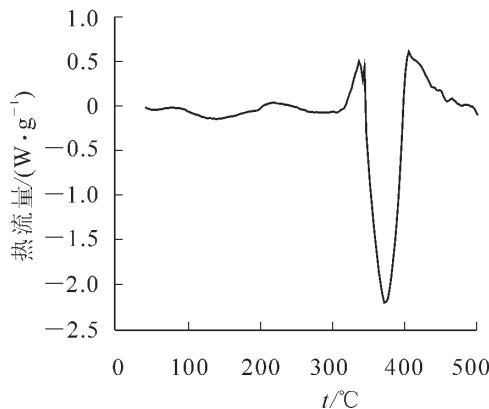


图 7 羟丙基纤维素的示差扫描量热曲线

Figure 7 DSC curves of HPC

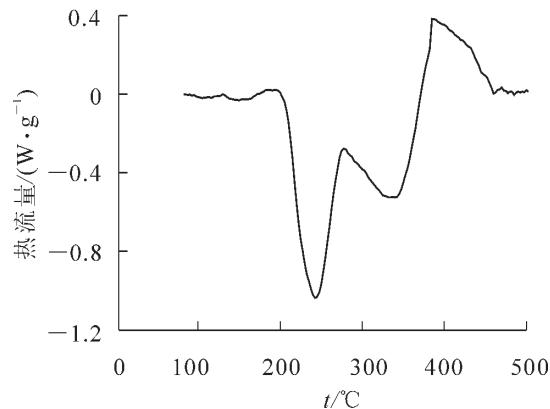


图 8 HPCAG 的示差扫描量热曲线

Figure 8 DSC curves of HPCAG

后，可能分子中存在多相微区结构，在等速升温示差扫描量热过程中就出现了不同程度的吸热峰。结合表 2 与表 3 结果，可以推测，在 HPCAG 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。同时，该示差扫描量热数据结果也可以从另一方面表明羟丙基纤维素成功进行了接枝改性。

表 3 乙酰乙酸乙酯接枝改性对羟丙基纤维素热性质的影响

Table 3 Influence of graft EAA on thermal property

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
HPC	310.15	408.36	98.21	373.59	569.92
HPCAG	189.88	387.69	197.81	243.64	490.95

3 结论

纤维素醚类高分子通过改性反应进行接枝聚合的合成方法虽有文献报道^[13~14]，但羟丙基纤维素与乙酰乙酸乙酯的接枝聚合反应未见报道，对甲基苯磺酸催化纤维素醚乙酰乙酰化反应可以在很大的温度范围内进行，但其反应机制未进行过深入的探讨，考虑到该接枝聚合反应中减少酯交换等副反应，同时尽量保持较高反应速率，在本实验中，接枝聚合反应确定在 120 °C 下进行较为适宜。

本研究利用红外光谱、X-射线衍射和扫描电镜技术表征了对甲基苯磺酸催化制备羟丙基纤维素乙酰乙酰化产物的结构；对原料(HPC)和产物(HPCAG)的热性能进行了热失重和示差扫描量热同步分析，热失重结果表明接枝聚合反应后，产物的热塑性能优于羟丙基纤维素，示差扫描量热结果表明接枝产物 HPCAG 开始具有新的热学性能。同时，本研究仅对羟丙基纤维素乙酰乙酰化接枝聚合反应进行了初步探讨，关于合成反应条件的优化、产品力学性能等测试，以及接枝前后物质分子量大小变化对材料性能的影响、准确接枝率对产品性能影响规律性等工作尚待进行进一步的实验。本研究所得结果也期待对羟丙基纤维素接枝改性的深入研究提供有益参考。

参考文献:

- [1] GROSS A R, KALRA B. Biodegradable polymers for the environment [J]. *Green Chem*, 2002, **297**: 803 – 807.
- [2] SCHURZ J. A bright future for cellulose [J]. *Prog Polym Sci*, 1999, **24** (4): 481 – 483.
- [3] 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.
- [4] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, *et al*. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angew Chem In Ed*, 2005, **44**: 3358 – 3393.
- [5] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] CAI Tong, HU Zhibing, PONDER B, *et al*. Synthesis and study of and controlled release from nanoparticles and their networks based on functionalized hydroxypropylcellulose [J]. *Macromolecules*, 2003, **36**: 6559 – 6564.
- [7] 闫东广, 余万能, 彭长征. 羟丙基纤维素的合成及应用[J]. 河南化工, 2005, **22** (1): 6 – 8.
YAN Dongguang, SHE Wanneng, PENG Changzheng. Synthesis and application of hydroxypropyl cellulose [J]. *Henan Chem Ind*, 2005, **22** (1): 6 – 8.
- [8] 王彩旗, 谭惠民, 董宇平, 等. 新型两亲性生物降解接枝共聚物的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, **22** (1): 123 – 126.
WANG Caiqi, TAN Huimin, DONG Yuping, *et al*. Study on properties of amphiphilic biodegradable copolymer the hydroxypropyl cellulose-graft polycaprolactone [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2006, **22** (1): 123 – 126.
- [9] WANG Caiqi, TAN Huimin, DONG Yuping, *et al*. Trimethylsilyl hydroxypropyl cellulose: Preparation, properties and as precursors to graft copolymerization of ϵ -caprolactone [J]. *React Funct Polym*, 2006, **66** (10): 1165 – 1173.
- [10] DEEPANJAN B, LOUIS T G, WILLIAM T. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibers obtained from bagasse [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, **73** (3): 371 – 377.
- [11] 王东山, 霍红亚, 黎国康, 等. 二醋酸纤维素和聚己内酯单丙烯酸酯接枝共聚物的生物降解性能研究[J]. 广州化学, 2006, **31** (4): 1 – 7, 11.
WANG Dongshan, HUO Hongya, LI Guokang, *et al*. Biodegradable properties of graft copolymer of cellulose diacetate with polycaprolactone monoacrylate [J]. *Guangzhou Chem*, 2006, **31** (4): 1 – 7, 11.
- [12] 陈晓峰, 高彦芳, 杜奕, 等. 羟乙基纤维素的乙酰乙酰化研究[J]. 化学世界, 2002 (8): 426 – 428.
CHEN Xiaofeng, GAO Yanfang, DU Yi, *et al*. Acetoacetylation of hydroxyethyl cellulose [J]. *Chem World*, 2002 (8): 426 – 428.
- [13] FAREHA Z K, MASASHI S, YOSHIYUKI N, *et al*. Synthesis, characterization, and gas permeation properties of t-butylcarbamates of cellulose derivatives [J]. *J Membrane Sci*, 2008, **312** (1/2): 207 – 216.
- [14] WANG Lili, DONG Wei, XU Yongshen. Synthesis and characterization of hydroxypropyl methylcellulose and ethyl acrylate graft copolymers [J]. *Carbohydr Polym*, 2007, **68**: 626 – 636.