

研究简报

羟丙基甲基纤维素丁二酸酯(HPMCS)的制备与性能

沈纪洋*, 成国祥

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:以羟丙基甲基纤维素(HPMC)为原料、丁二酸酐为酯化剂、无水醋酸钠为催化剂,在醋酸中通过酯化反应制备了羟丙基甲基纤维素丁二酸酯(HPMCS)。通过改变反应温度、酯化剂和催化剂的用量,得到了5种具有不同丁二酰基含量的羟丙基甲基纤维素丁二酸酯。采用电导率滴定法测定了丁二酰基的含量。采用红外光谱(FT-IR)、粘度分析和流变分析对其进行了结构表征和性能测试。结果表明:平均每个大分子链上丁二酰基的含量(摩尔比)为6.57~12.42;质量分数为1%HPMCS溶液的凝胶温度从48.7℃降至41.95℃,而相同浓度的HPMC的凝胶温度为59.85℃;丁二酰基含量越多和分布越均匀,凝胶温度越低,但凝胶强度则越大。

关键词:羟丙基甲基纤维素丁二酸酯;羟丙基甲基纤维素;丁二酸酐;丁二酰基;凝胶温度

引言

近年来,源于天然资源的纤维素衍生物如羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)的热可逆凝胶性质逐渐成为研究热点。凝胶的形成主要来自对温度非常敏感的分子链中疏水基团甲氧基所致的分子间或链段间的缔合,而羟丙基的存在对凝胶强度,特别是对凝胶温度影响非常大。在低温下,此类纤维素衍生物完全水化,水分子在疏水基团周围形成类似冰结构;随着温度的升高,水化作用逐渐变弱,因而破坏了这种冰结构;同时,聚合物间的疏水作用逐渐增强,最终形成具有三维交联网络结构的凝胶^[1~4]。通过在水溶液中加入一些小分子(盐类、醇类)可以有效的调节凝胶温度^[5~9]。但此类添加剂混合体系形成的凝胶系统稳定性欠佳。为此,须对MC、HPMC等进行化学改性便成为最有效的途径。

Hiroyasu等^[10]进行了1,2,4-苯三酸酐对HPMC的化学改性的实施方案。本文采用丁二酸酐对HPMC进行改性,制备了羟丙基甲基纤维素丁二酸酯,重点研究丁二酰基的含量对凝胶温度的影响。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

羟丙基甲基纤维素 HPMC(60HD20000),医药食品级,甲氧基和羟丙基氧基的质量分数分别为28%~30%和7%~12%;使用前,于50℃下真空干燥2h。丁二酸酐,分析纯。无水醋酸钠、冰乙酸和质量分数为38%的盐酸均为分析纯。去离子水使用前未进一步纯化。

1.2 羟丙基甲基纤维素丁二酸酯(HPMCS)的制备

在配有回流冷凝管的干燥圆底烧瓶中,加入80mL冰醋酸和预先干燥的2.5g HPMC,控制温度在70℃,搅拌约1h。升温至所需温度后,加入2.5g丁二酸酐和1.25g无水醋酸钠。保温反应5h后,用30mL去离子水终止反应,然后加3mL浓盐酸,并充分振摇。将反应物缓缓倾入过量的60℃去离子水中,同时机械搅拌,得白色絮状聚合物。过滤,并用60℃去离子水洗涤至中性。50℃左右真空干燥,粉碎即得HPMCS。其合成反应式如下图所示,合成条件列于表1。

作者简介:沈纪洋(1981-),男,硕士生,从事纤维素醚的化学改性研究, E-mail: sjyzmh@163.com.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

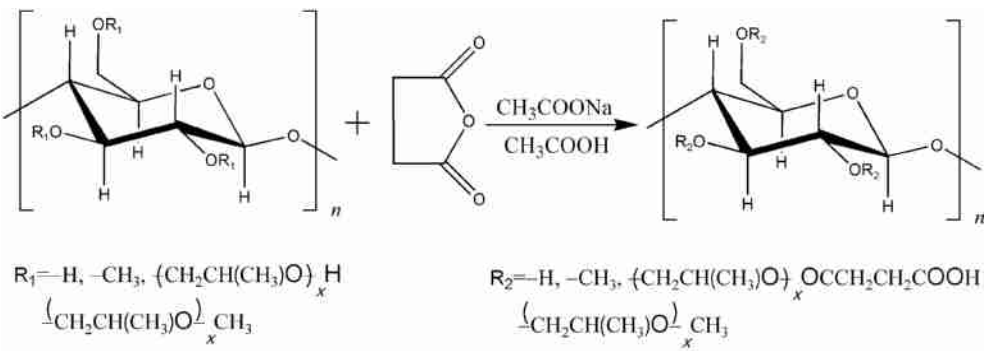


图 1 合成反应式

Figure 1 Synthetic reaction equation of HPMCS

表 1 HPMCS 合成条件及测试

Table 1 The synthetic conditions and determination of HPMCS

样品编号	HPMC	1	2	3	4	5
A:B:C/wt	—	1.0:1.0:0.4	1.0:1.0:0.5	1.0:1.0:0.4	1.0:1.0:0.6	1.0:1.4:0.5
反应温度/℃	—	85	85	95	85	85
$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$	1.85	1.89	1.93	2.05	2.30	2.19
$[\eta](\text{g}/100\text{mL})$	11.53	12.04	12.50	14.06	17.06	15.69
V(mL)	0	0.18	0.19	0.21	0.23	0.24
丁二酰基含量	0	6.57	7.24	9.13	12.42	11.8

A: HPMC, B: 丁二酸酐, C: 无水醋酸钠, 反应时间: 5h

1.3 红外光谱测定

红外光谱测定由 Nicolet 公司 MAGNA-IR 550 (series II)型傅立叶红外光谱仪完成, KBr 压片, 分辨率 4cm^{-1} , 采样 32 次。

1.4 HPMC 和 HPMCS 溶液的制备

将干燥后的样品溶于一定量水中磁力搅拌约 1h, 再置于 5°C 冰箱中, 放置 1 周以上, 备用。

1.5 粘度的测量

采用乌氏(Ubbelohde)粘度计测量 0.05%(wt)溶液的粘度, 分子量的估算采用公式^[11]:
$$\text{Lg } M = A + B \times \text{Lg } [\eta], \text{ 其中, } A = 3.94654 \text{ } B = 1.12703.$$

1.6 丁二酰基含量的测定

采用 DDS-307 电导仪(上海, 中国)测量其含量, 所用样品溶液的质量分数均为 0.2%, NaOH 浓度为 0.1mol/L 。丁二酰基的含量定义: 平均每个大分子链所接上的丁二酰基的个数。

1.7 HPMCS 的凝胶温度的测量

Rheoplorer 200 流变仪(瑞典)测量温度对剪切储能模量 G' 的影响, 锥板的锥角和直径分别为 4° 和 40mm 。升温速度为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 范围为 $30^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$, 频率为 1.0Hz 。在样品周围或表面滴加少量硅油。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

HPMCS 5 的 IR 图中, 在 1740cm^{-1} 附近出现较强的尖锐吸收峰, 表明有羰基存在, 可归属为羟丙基甲基纤维素丁二酸酯的羰基伸缩振动; 而 HPMC, 在 $1730 \sim 1715\text{cm}^{-1}$ 处, 却无羰基的特征吸收。这表明所制备产物的结构不同于 HPMC 的结构^[12]。

2.2 粘度

粘度反映了分子间引力的大小, 在其它条件不变的情况下, 分子间的相互吸引力随着聚合物分子量

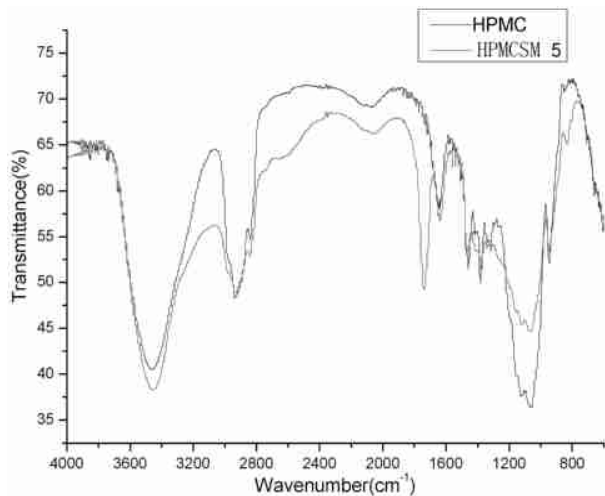


图 2 HPMC 与 HPMCS5 红外谱图对照
Figure 2 Infrared spectra of HPMC and HPMCS5

的增大和极性的增强而增大。由表 1 中数据可知:HPMCS 的绝对粘度、特性粘度均大于 HPMC,这说明反应所得样品溶液中大分子间的相互作用力较强。在本实验条件下,酯化对分子量影响不大,产物分子量范围为 13~21 万。可见,影响产物粘度变化的主要因素是丁二酰基含量,其测定结果见表 1。

2.3 丁二酰基含量

图 3 显示 HPMC 与 HPMCS5 的电导滴定曲线,化学计量点所对应的 NaOH 的消耗体积(V)以及由此得到的丁二酰基的含量见表 1。由表 1 可见,丁二酰基的含量随着 NaOH 消耗体积的增加先升高而后降低,亦随着酯化剂和催化剂用量的增加以及反应温度的升高而增大。

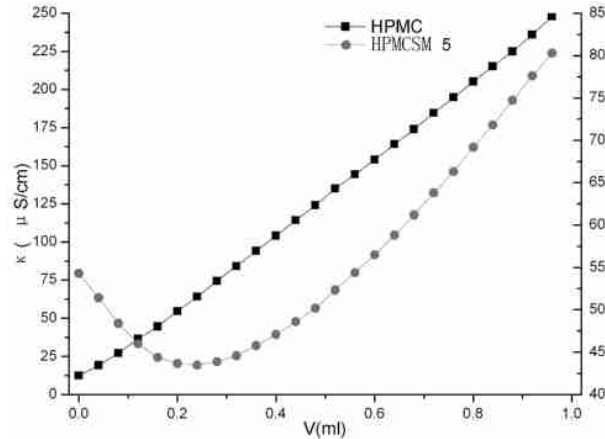


图 3 HPMC 和 HPMCS 5 的电导滴定曲线
Figure 3 The conductometric titration of HPMC and HPMCS 5

2.4 凝胶温度

关于凝胶温度的测量多年来众说纷纭。Winter 等^[13]认为 G' 和 G'' 交点对应的温度即为凝胶温度;这种方法简单、方便,但此方法对测量时的频率有一定的依赖性。Sarkar^[2]把 $G' \sim T(^{\circ}\text{C})$ 曲线上 G' 的最小值对应的温度作为凝胶温度;但当扫描温度超过凝胶温度后, G' 应出现急速增加的趋势。而对于本文中的纤维素衍生物来说,此两种方法均不适合。相比之下,区域中值法较适合。

所谓区域中值法:随着测试温度的升高,凝胶化始于储能模量 G' 第 1 次发生转折时所对应的温度 (T_1) 附近,而在 G' 第 2 次发生转折所对应的温度 (T_2) 附近凝胶结构基本完成;取这两个转折点所对应温度的平均值,作为凝胶温度。数据如表 2 所示。

表 2 样品的凝胶温度

Table 2 The gelation temperatures of the samples

样品编号	丁二酰基含量	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$GT/^\circ\text{C}$	G'_{T2}/Pa
HPMC	0	53.7	66	12.3	59.85	4.22
1	6.57	37.4	60	22.6	48.7	3.6
2	7.24	37.5	53.3	15.8	45.4	8.88
3	9.13	34.2	51.6	17.4	42.9	3.66
4	12.42	33.4	50.7	17.3	42.05	5.08
5	11.8	34.2	49.7	15.5	41.95	9.36

$\Delta T = T_2 - T_1$, GT 表示凝胶温度

由表 2 可知:(1)HPMCS 的凝胶温度随着丁二酰基含量增加而降低,最低降至 41.95℃;(2)丁二酰基含量越高,凝胶区域温度范围就越窄,而 HPMCS₄ 却与此相反。另外,凝胶强度随丁二酰基含量和分布均一性的增加,而趋于增加;凝胶强度随催化剂用量的增加先增加而后降低,随着反应温度的升高而下降。

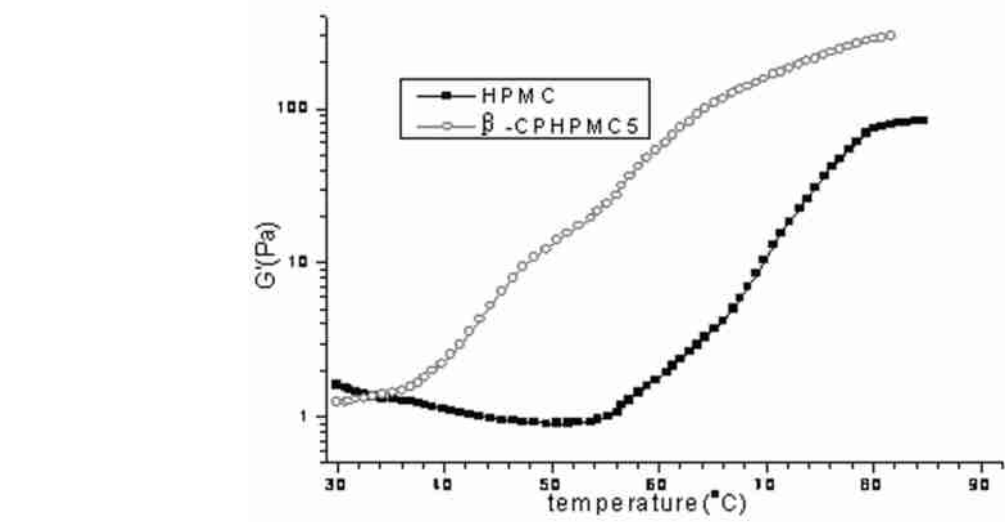


图 4 浓度均为 1%(wt)HPMC 和 HPMCS₅ 的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 对温度扫描流变图

Figure 4 Storage modulus G' and loss modulus G'' as a function of temperature for 1%(wt) HPMC and HPMCS₅ at 1HZ and a strain amplitude of 5%, with a heating rate 2℃/min

由图 4 可见,当 $T < 53.7^\circ\text{C}$ 时, G' 随着温度的升高缓慢降低,表现出典型的链缠绕现象。在 53.7°C 处, G' 出现第 1 次转折,表明凝胶现象开始发生。越过第 1 个转折点后, G' 随着温度的升高开始逐渐上升,大约在 66°C 处, G' 出现了第 2 个转折点,表明凝胶网络结构基本完成。可得凝胶温度为 59.85°C 。

而对于 HPMCS₅,在起始扫描温度范围内未出现 G' 随温度的升高而降低的现象,且当扫描温度低于 34.2°C 时, G' 就出现了第 1 次转折,表明其凝胶现象在较低的温度下发生;在 49.7°C 处出现第 2 次转折。可得凝胶温度为 41.95°C 。另外,还可看到,温度低于 33.3°C 时,HPMCS₅ 的 G' 值低于 HPMC 的 G' 值。

综上所述,一方面丁二酰基使大分子间的距离增大,减少了大分子间的链缠绕现象,这正是在较低的温度下 HPMCS₅ 的 G' 值低于 HPMC 的 G' 值的原因。另一方面,由于羧基亲水,可与水分子发生强烈的水化作用,消耗了纤维素醚分子疏水基团周围水化层中的水分子,导致大分子与水分子之间的氢键作用减弱和所能形成的物理交联点增多,而且这种趋势会随着丁二酰基含量的升高更加明显。因此,当温度升高时,氢键作用和疏水作用可在较低的温度下达到平衡,即发生疏水缔合;而且随着丁二酰基含量的增加可在更低的温度下发生凝胶。此外,丁二酰基分布越均匀,缔合发生的温度越低,即凝胶温度越低,这正是样品 4 的丁二酰基含量比样品 5 的高但其凝胶温度却反而高和凝胶区域温度范围宽的原因。

按照 Sarkar^[1]的研究结果,样品的凝胶强度与交联点的密度有关。而对于本文的目标产物,其交联点

的密度与丁二酰基含量及其分布均一性有关。丁二酰基含量越高,均一性越好,交联点密度就越大,所得样品的凝胶强度就越大。

对羟丙基甲基纤维素凝胶温度的调节,用化学方法与加入小分子的方法均可,化学方法改变了原有大分子的微观结构,从而改变了羟丙基甲基纤维素的凝胶机理,而加入有机小分子则未改变原有大分子的微观结构,因而也不改变其凝胶机理,只是可促使凝胶化现象在较低或较高的温度下发生^[5~9],但容易造成溶液在加热过程中混合不均,致使凝胶性能差,且浓度的高低对凝胶温度的影响是相反的^[5]。

3 结论

综上,丁二酰基含量越高及其分布越均匀,HPMCS 凝胶化温度越低和凝胶强度越大;丁二酰基的含量随着反应温度的升高、酯化剂和催化剂用量的加大而增加;适当增加酯化过程中催化剂无水醋酸钠的用量以及反应温度适中,可获得具有较低凝胶温度、较大凝胶强度的凝胶。

参考文献:

- [1] Sarkar N. J Appl Polym Sci, 1979, 24, 1073~1087.
- [2] Sarkar N. Carbohyd Polym, 1995, 26(3), 195~203.
- [3] Zhao J, Li Y J, Kuang Q L, et al. Colloid Polym Sci, 2005, 284 (2): 175~182.
- [4] Li L, Thangamathesvaran P M, Yue C Y, et al. Langmuir, 2001, 17: 8062~8068.
- [5] Kundu P P, Kundu M, Sinha M, et al. Carbohyd Polym, 2003, 51: 57~61.
- [6] Kuang Q L, Cheng G X, Zhao J, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 100 (5): 4120~4126.
- [7] Kundu P P, Kundu M. Polymer, 2001, 42: 2015~2020.
- [8] Goldszal A, Costeux S, Djabourov M. Colloids and surfaces, 1996, 112: 141~154.
- [9] Xu Y R, Li L, Zheng P J. Langmuir, 2004, 20(15): 6134~6138.
- [10] Hiroyasu K, Katsuyoshi M. USP 700 929.1997-12-23.
- [11] 郑玲利, 黄园, 张志荣, 等. 华西药学杂志, 2005, 20(3): 235~238.
- [12] 许冬生. 北京: 化学工业出版社, 2001: 105~106.
- [13] Winter H H, Chambon F. J Rheol, 1986, 30(2): 367~382.

Preparation and Characterization of Hydroxypropyl Methylcellulose Succinate (HPMCS)

SHEN Ji-yang^{*}, CHENG Guo-xiang

(School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Hydroxypropyl methyl cellulose succinate (HPMCS) was synthesized from hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) by esterification using succinic anhydride as esterifying agent, anhydrous sodium acetate as catalyst and acetic acid as organic solvent. By varying reaction temperature and the amount of esterifying agent and catalyst, five kinds of HPMCS with the different content of carboxybutyryl groups were prepared. The content of carboxybutyryl groups in HPMCS was determined by conductometric titration. Its structure and properties were analyzed by IR, viscometer and rheometer. The result showed that the number of carboxybutyryl groups per macromolecular chain was from 6.57 to 12.42, that the gelation temperature of 1% by weight HPMCS solutions ranged from 48.7°C to 41.95°C, whereas that of a 1 wt% HPMC solution was 59.85°C and that with an increase in carboxybutyryl content and distribution homogeneity, its gelation temperature decreased but its gel strength increased.

Key words: Hydroxypropyl methyl cellulose succinate; Hydroxypropylmethyl cellulose; Succinic anhydride; Carboxybutyryl group; Gelation temperature