

• 研究简报

纤维素在离子液体[AMMor]Cl/[AMIm]Cl混合溶剂中的 均相乙酰化反应研究

臧洪俊^{*,a} 张 勇^a 臧亚萍^b 程博闻^a
宋 俊^a 吉科猛^a 常俊强^a

(^a天津工业大学材料科学与化学工程学院 改性与功能纤维天津市重点实验室 天津 300160)

(^b山东轻工业学院化学工程学院 济南 250353)

摘要 利用混配离子液体 *N*-烯丙基-*N*-甲基吗啉氯盐(*N*-allyl-*N*-methylmorpholinium chloride, [AMMor]Cl)和 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(1-allyl-3-methylimidazolium chloride, [AMIm]Cl)作为溶剂, 乙酰氯为乙酰化试剂, 研究了在没有催化剂条件下的纤维素的均相乙酰化反应. 生成的醋酸纤维素(CA)的取代度由 2.58 到 3.00. 用 FT-IR, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 进行表征. 结果表明, [AMMor]Cl/[AMIm]Cl 混配的离子液体是一种良好的均相乙酰化介质, 纤维素 C-6, C-3 和 C-2 三个位置上的羟基均发生了乙酰化反应, 且得到纯的纤维素醋酸酯. 此反应方便可控, 简单高效, 不仅降低了成本, 离子液体比较容易回收, 可以再次利用.

关键词 纤维素; 醋酸纤维素; 离子液体; 均相乙酰化; 取代度

Study on the Homogeneous Acetylation of Cellulose in a Mixed Ionic Liquid of [AMMor]Cl/[AMIm]Cl

Zang, Hongjun^{*,a} Zhang, Yong^a Zang, Yaping^b Cheng, Bowen^a
Song, Jun^a Ji, Kemeng^a Chang, Junqiang^a

(^a Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Department of Material Science and Chemistry Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

(^b School of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353)

Abstract Homogeneous acetylation of cellulose was performed in a new mixed ionic liquid *N*-allyl-*N*-methylmorpholinium chloride ([AMMor]Cl) and 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([AMIm]Cl) in the absence of catalyst. The degree of substitution to cellulose acetates ranged from 2.58 to 3.00. The products were characterized by FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra. The results showed that modification of cellulose with acetyl chloride using [AMMor]Cl/[AMIm]Cl as solvent resulted in the production of cellulosic monoester, and the acetylation at C-6, C-3 and C-2 positions of the cellulose all occurred. The new homogeneous path gave pure cellulose acetates. All reactions were carried out under mild conditions, low excess of reagent and a short reaction time. The reaction media applied could be easily recycled.

Keywords cellulose; cellulose acetate; ionic liquid; homogeneous acetylation; degree of substitution

随着石油、煤炭、天然气等不可再生资源的日益短缺, 天然纤维素作为自然界中最为丰富的可再生资源备

受人们的关注. 但是天然纤维素中较高的结晶度和分子间与分子内存在大量的氢键, 不溶于普通有机溶剂, 这

* E-mail: zanghongjun@tjpu.edu.cn

Received June 26, 2009; revised September 4, 2009; accepted October 28, 2009.

天津市自然科学基金(Nos. 07JCYBJC02200, 09JCZDJC22700)资助项目.

已成为纤维素材料开发应用的最大障碍。目前纤维素材料中醋酸纤维素(CA)的产量最大,在国民经济中具有重要作用。现在工业上大部分还是采用非均相法生产纤维素衍生物^[1],但非均相法存在很多的缺点,如试剂用量大、流程长、反应难以控制和产物不均匀等。为了克服非均相衍生化的缺点,目前均相衍生化已经成为人们关注的焦点。

近年来,离子液体已经成为绿色化学研究领域的热点之一,由于其本身具有不挥发、难氧化、强极性、无饱和蒸汽压、高传导性及化学稳定性等优良性能^[2],离子液体在有机合成、电化学、作为优良溶剂^[3~6]等方面的应用日益受到人们的关注。目前离子液体已广泛用于纤维素溶解、改性等方面的研究。2002年 Swatloski 等^[5]首次报道了离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIm]-Cl)可以溶解纤维素;随后,Heinze 等^[7~9]利用该离子液体为反应介质进行了纤维素的均相乙酰化研究。Wu 等^[6,10~12]不仅证明了室温离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([AMIm]Cl)是纤维素的优良溶剂,并且以此为反应介质,成功制备了醋酸纤维素。Cao 等^[13,14]又以该离子液体为溶剂,一步制取了能溶解于丙酮的醋酸纤维素。

目前的离子液体大多由烷基吡啶或双烷基咪唑季铵盐阳离子与氯铝酸根、氟硼酸根、六氟磷酸根以及其它的阴离子构成。但由于此类离子液体成本较高,很难实现工业生产和应用。因此,低成本的离子液体的设计与合成已成为研究的重点。本文利用价格低廉的 *N*-甲基吗啉和烯丙基氯为原料合成了一种新型的可快速溶解纤维素的离子液体 *N*-烯丙基-*N*-甲基吗啉氯盐([AMMor]Cl)^[15]。由于其熔点相对较高,常温下为固体,直接进行纤维素乙酰化反应比较困难,将其与粘度较低的离子液体[AMIm]Cl混配,采用[AMMor]Cl/[AMIm]Cl混配体系进行均相乙酰化反应研究。实验结果表明,在该混配体系中,反应条件比较温和,可一步合成出取代度较高的醋酸纤维素,该产品采用 FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR 进行了表征。进一步的研究结果表明,纤维素在 C-6, C-3 和 C-2 位置的游离羟基均参与了化学反应。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

木浆纤维素(保定天鹅化纤集团有限公司, 99.9%), 聚合度 DP=729(依照国家标准 GB5888-86 测定)。丙酮、乙腈(分析纯)等溶剂经无水氯化钙干燥数天后,加入金属钠回流蒸出。其它试剂均为分析纯(天津市科密欧化学试剂厂)。

Perkin-Elmer 红外光谱仪(FTIR 2000 System, KBr 压片), BRUKER AC-P300 型 NMR 仪, 溶剂为 CDCl₃。

1.2 实验过程

1.2.1 离子液体的合成

离子液体[AMIm]Cl 的合成参考文献[7]。

[AMMor]Cl 的合成^[15]: 将 0.5 mol *N*-甲基吗啉和 0.6 mol 烯丙基氯混合于 250 mL 的圆底烧瓶中,加入 40 mL 乙腈作溶剂,在室温下磁力搅拌 2 h,用旋转蒸发仪除去溶剂得到粗产品。将粗产品分别用 20 mL 乙醚洗涤 3 次,采用丙酮/乙醇混合溶剂重结晶,得到目标化合物 [AMMor]Cl,然后在 60 °C 干燥箱中干燥 24 h。所得离子液体纯度大于 99%。

1.2.2 纤维素在[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 离子液体混配体系中溶解及均相乙酰化

在 100 mL 三口烧瓶中加入 14.4 g [AMIm]Cl, 80 °C 油浴加热搅拌下加入 4.8 g [AMMor]Cl (质量比 3:1), 搅拌至 [AMMor]Cl 离子液体完全溶解,然后加入 0.8 g 的纤维素(质量分数 4%), 密封 N₂ 保护,强烈地机械搅拌 2 h,使纤维素完全溶解,然后再调节到所需要的温度。在溶解的纤维素混合液中,按照一定的比例加入酰化试剂,反应完毕,用蒸馏水反复洗涤混合液,抽滤,得到的滤渣即为醋酸纤维素,产物放在真空烘箱中, 60 °C 干燥 24 h, 滤液蒸出水分回收离子液体。

1.2.3 取代度 DS 的测定

我们采取反滴定法来测定纤维素的取代度^[16~18],具体的方法如下:准确称量酯化后的纤维素醋酸酯样品加入到 100 mL 的锥形瓶中,然后加入 20 mL (0.1 mol/L) NaOH 标准溶液,在 50 °C 下搅拌 0.5 h。冷却至室温后,往溶液中滴加 2~3 滴酚酞指示剂,用 0.05 mol/L HCl 标准溶液滴定至红色刚好消失,记录所消耗的 HCl 体积,按照下面公式来计算醋酸纤维素的取代度。

$$DS = \frac{162 \times n}{m - 42 \times n} \quad n = V_{\text{NaOH}} \times c_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \times c_{\text{HCl}}$$

其中, DS 为纤维素取代度; 162 为纤维素无水葡萄糖单元摩尔质量(g·mol⁻¹); 42 为一个乙酰基取代的无水葡萄糖单元摩尔质量的净增值(g·mol⁻¹); *m* 为试样的绝干质量(g); *n* 为试样中所含羧基的物质的量(mol); *V*_{NaOH} = 20 mL; *V*_{HCl} 为到达滴定终点时消耗 HCl 标准溶液的体积(mL); *c*_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液的浓度(mol·L⁻¹); *c*_{HCl} 为 HCl 标准溶液的浓度(mol·L⁻¹)。

1.2.4 醋酸纤维素 CA 的表征

用 Perkin-Elmer 红外光谱仪(FTIR 2000 System, KBr 压片)进行红外表征,用 BRUKER AC-P300 型 NMR 仪测定 NMR, 溶剂为 CDCl₃。

2 结果与讨论

2.1 纤维素在[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 混合溶液中的乙酰化反应

每个脱水的葡萄糖单元(AGU)中含有 3 个游离的羟基, 分别在 C(2), C(3)和 C(6)位置上, 羟基是纤维素中活性最强的官能团, 因此纤维素可以看作是一个多元醇, 可以和乙酰氯发生酯化反应. 本论文以[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 混配体系为反应介质来研究纤维素的均相乙酰化反应, 考察了乙酰氯与纤维素分子中重复单元的不同摩尔比、不同温度、不同时间对反应的影响, 得到一系列不同的取代度(DS)的醋酸纤维素(CA), 结果如表 1 所示.

表 1 [AMMor]Cl/[AMIm]Cl 中乙酰氯与纤维素的乙酰化
Table 1 Acetylation of cellulose (4 wt%) in [AMMor]Cl/[AMIm]Cl with acetyl chloride

No. ^a	Molar ratio	Temperature/°C	Reaction time/h	DS
A1	5 : 1	60	2	2.77
A2	3 : 1	80	2	2.83 (2.80) ^b
A3	5 : 1	80	2	3.00 (3.00) ^b
A4	10 : 1	80	2	3.00
A5	5 : 1	80	0.5	2.77
A6	5 : 1	80	1	2.95
A7	5 : 1	80	4	3.00
B1	5 : 5 : 1	60	2	2.58
B2	5 : 5 : 1	80	2	2.82
C1	5 : 1	60	2	2.13 (2.19) ^[12]
C2	5 : 1	80	2	1.80 ^[11]

^a Group A: Molar ratio of acetyl chloride/AGU in cellulose; Group B: Molar ratio of acetyl chloride/pyridine/AGU in cellulose; C: Acetylation of cellulose in [AMIm]Cl. ^b [AMMor]Cl/[AMIm]Cl were reused.

由表 1 可以看出, 在上述各种反应条件下, 不加任何催化剂, 得到一系列 DS 非常高的醋酸纤维素(CA). 当反应在 60 °C 下进行, 酰化试剂计量比为 5 : 1, 反应时间 2 h 时, 纤维素 DS 可以达到 2.77(表 1, A1); 而用单纯的离子液体[AMIm]Cl 作为反应介质(表 1, C1), 在相同反应条件下, DS 为 2.13. 在[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 混配体系中纤维素的乙酰化反应在 80 °C 时反应 2 h(表 1, A3), 可以使取代度达到最大值 3; 而在离子液体[AMIm]Cl 溶剂中, 在相同反应条件下, 纤维素取代度为 1.80. 此研究结果表明, 相同条件下, 在混配离子液体[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 体系中得到的醋酸纤维素比在离子液体[AMIm]Cl 溶剂中得到的醋酸纤维素取代度大一些. 进一步的研究结果表明, 延长酰化反应时间, 增大酰化试剂乙酰氯计量比和升高反应温度, 都可以使

DS 增大. 加入吡啶后, 反应变得相对比较温和, DS 略有下降, 文献[12]报道, 这可能是因为乙酰氯和吡啶生成一种活泼性低于乙酰氯的盐造成的. 文献[12]曾报道, 乙酰氯作为酰化试剂时, 如果反应温度高于 70 °C, 产物容易变黑, 反应中产生 HCl 使纤维素酸解, 得到的 CA 的 DS 比较低. 但是在本文中, 利用[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 混配体系, 没有发生这种现象, 反应比较温和, 可以直接得到较纯的取代度很高的醋酸纤维素, 且得到的醋酸纤维素全部溶于 DMSO、二氯甲烷和氯仿.

2.2 醋酸纤维素 CA 的结构表征

图 1 是原生纤维素和乙酰化后的纤维素的 FT-IR 谱图, 可以看出乙酰化后的谱图 b 在 3455.68 cm⁻¹ 处的 OH 的伸缩振动峰与谱图 a 相比缩小了很多, 而且在谱图 b 中 1752.01, 1373.78, 1233.77 cm⁻¹ 处出现强烈吸收峰, 其中, 1752.01 cm⁻¹ 处为 C=O 的伸缩振动峰, 1373.78 cm⁻¹ 处为乙酰基上的 C—H 的弯曲振动峰, 1233.77 cm⁻¹ 处为酯的 C—O 伸缩振动. 这说明在混配离子液体[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 体系中, 纤维素发生了乙酰化反应. 对比图 1 中的 a 和 b 可以看出, 1047.73 cm⁻¹ 处为纤维素糖苷键 C—O—C 伸缩振动, b 谱图中此峰的强度较 a 有所降低, 说明纤维素在[AMMor]Cl/[AMIm]Cl 混配体系中发生乙酰化反应后, 纤维素的聚合度有所降低.

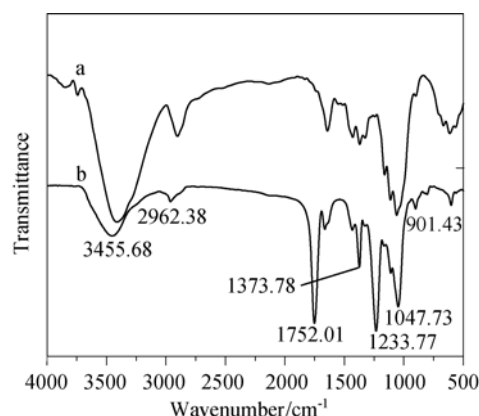


图 1 原生纤维素(a)和醋酸纤维素(样品 B2, DS=2.82) (b)的 FT-IR 谱图

Figure 1 FT-IR spectra of unmodified cellulose (a) and the cellulose acetate sample B2 with DS=2.82 (b)

图 2 是醋酸纤维素 CA 的 ¹H NMR 谱图, 图 3 是醋酸纤维素 CA 的 ¹³C NMR 谱图. 图 2 中 δ 3.4~5.2 处为纤维素中葡萄糖单元上 H 的吸收峰, 图 3 中 δ 100.5 (C-1), 76.1 (C-4), 72.8 (C-5), 72.5 (C-3), 71.8 (C-2), 62.0 (C-6)处为纤维素中葡萄糖单元的碳的吸收峰. 图 2 中 δ 1.8~2.5 处为 CA 中乙酰基上甲基上 H 的吸收峰, 图 3 中 δ 169.3~170.2 (C-7)处为乙酰基上羰基碳的吸收峰, δ

20.5~20.8 (C-8)处为乙酰基上甲基碳的吸收峰,由此更加印证了纤维素中引入了乙酰基.

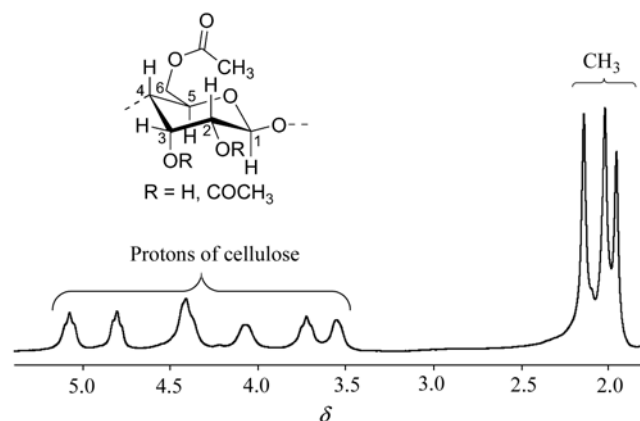


图2 醋酸纤维素(样品 B2, DS=2.82, 溶剂 CDCl_3)的 ^1H NMR 谱图

Figure 2 ^1H NMR of cellulose acetate sample B2 (DS=2.82) in CDCl_3

2.3 取代基的分布

纤维素中每个葡萄糖单元上含有三个 OH, 分别在 C-6, C-3, C-2 位置上. 图 3 是 B2 (DS=2.82) 的 ^{13}C

NMR 谱图, ^{13}C NMR 谱图可用来确定乙酰基在重复单元内的分布^[19]. 乙酰基上的羰基信号峰在 δ 170 处, 其中 δ 170.2 处为 C-6 的羰基信号峰, δ 169.7 处为 C-3 的羰基信号峰, δ 169.3 处为 C-2 的羰基信号峰. 这些信号峰的面积可以代表每个取代基上的分取度, 由图 3 中的 a 图可以看出, 伯羟基(C-6-OH)反应活性相对其他两个仲羟基(C-3-OH, C-2-OH)较高, 这与其它纤维素均相乙酰化反应的趋势相同, 而两个仲羟基(C-3-OH, C-2-OH)基本一样. 由图 4 可以看出 $\text{C-6} > \text{C-3} > \text{C-2}$.

3 结论

本文实现了在 $[\text{AMMor}]/\text{Cl}/[\text{AMIm}]/\text{Cl}$ 混配溶剂中进行均相乙酰化反应, 在相对比较温和的条件下, 得到一系列取代度较高的醋酸纤维素, 而且所得产品全部溶于 DMSO, 二氯甲烷和氯仿. 用 $[\text{AMMor}]/\text{Cl}/[\text{AMIm}]/\text{Cl}$ 混配溶剂体系进行纤维素均相乙酰化, 价格相对低廉, 而且反应比较快, 离子液体可回收, 环境友好. 在相对比较温和的条件下不仅降低了能耗, 而且降低了原料成本, 更加利于工业化.

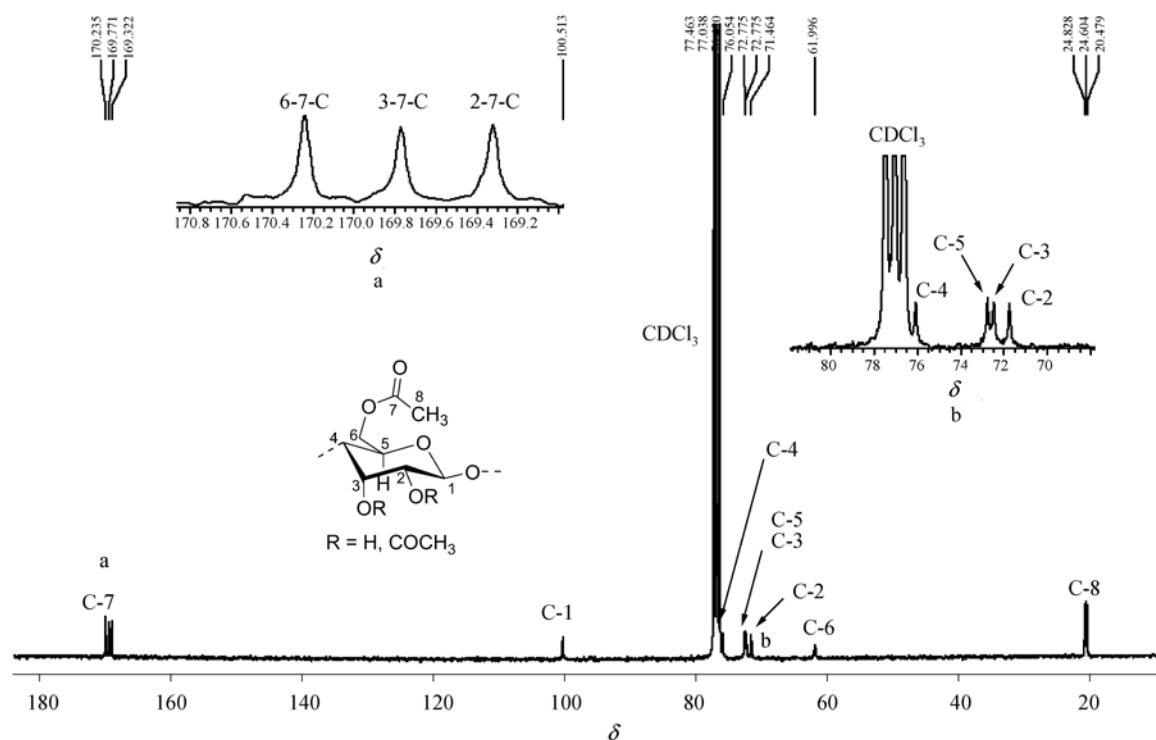


图3 醋酸纤维素(样品 B2, DS=2.82, 溶剂 CDCl_3)的 ^{13}C NMR 谱图

Figure 3 ^{13}C NMR of cellulose acetate sample B2 (DS=2.82) in CDCl_3

(a) C-7 amplified image, (b) δ 70~80 amplified image

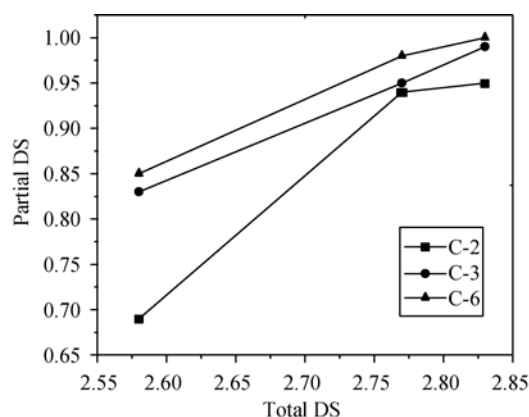


图 4 醋酸纤维素中葡萄糖单元三个羟基上的分取代度分布
Figure 4 Distribution of acetyl moiety among the three OH groups of the AGU in cellulose acetates

B1, DS=2.58; A1, DS=2.77; A2, DS=2.83

References

- Gao, J.; Tang, L.-G. *Cellulose Science*, Science Press, Beijing, **1996**, pp. 81~124 (in Chinese).
(高洁, 汤烈贵, 纤维素科学, 科学出版社, 北京, **1996**, pp. 81~124.)
- Zhao, H.; Xia, S. Q.; Ma, P. S. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1089.
- Yi, F.-P.; Peng, Y.-Q.; Song, G.-H. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1145 (in Chinese).
(易封萍, 彭延庆, 宋恭华, 化学学报, **2006**, *64*, 1145.)
- Zhang, Y.; Zhang, H.-F.; Zheng, J.-B. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2124 (in Chinese).
(张亚, 张宏芳, 郑建斌, 化学学报, **2008**, *66*, 2124.)
- Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974.
- Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8272.
- Heinze, T.; Schwikar, K.; Barthel, S. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 520.
- Schluffer, K.; Schmauder, H. P.; Dorn, S.; Heinze, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1670.
- Barthel, S.; Heinze, T. *Green Chem.* **2006**, *8*, 301.
- Ren, Q.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J.-S.; Guo, M.-L. *Acta Polym. Sin.* **2003**, (3), 448 (in Chinese).
(任强, 武进, 张军, 何嘉松, 过梅丽, 高分子学报, **2003**, (3), 448.)
- Wu, J.; Zhang, J.; Zhang, H.; He, J. S.; Ren, Q.; Guo, M. L. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 266.
- Wu, J.; Zhang, H.; Zhang, J.; He, J.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 592 (in Chinese).
(武进, 张昊, 张军, 何嘉松, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 592.)
- Cao, Y.; Wu, J.; Meng, T.; Zhang, J.; He, J. S.; Li, H. Q.; Zhang, Y. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69*, 665.
- Cao, Y.; Li, H.-Q.; Zhang, Y.; Zhang, J.; He, J. S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 2115 (in Chinese).
(曹研, 李会泉, 张懿, 张军, 何嘉松, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 2115.)
- Zang, H.-J.; Wang, M.-L.; Cheng, B.-W.; Ji, K.-M.; Chang, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2289 (in Chinese).
(臧洪俊, 王美玲, 程博闻, 吉科猛, 常俊强, 化学学报, **2008**, *66*, 2289.)
- Betancur, A. D.; Garcia, C. E.; Canizares, H. E.; Chel, G. L. *Starch/Stärke* **2002**, *54*, 540.
- Stojanovic, Z.; Jeremic, K.; Jovanovic, S.; Lechner, M. D. *Starch/Stärke* **2005**, *57*, 79.
- Liu, C.-F.; Sun, R.-C.; Zhang, A.-P.; Qin, M.-H.; Ren, J.-L.; Wang, X.-A. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 2399.
- Kowsaka, K.; Okajima, K.; Kamide, K. *Polym. J.* **1986**, *18*, 843.

(A0906261 Li, L.)