

· 研究论文 ·

利用机械化学法“一步”制备月桂酸纤维素酯

冯子惟 李梦蕾 李培尧 张凯* 杨鸣波*

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘要 以微晶纤维素(MCC)、三氟乙酸酐(TFAA)和长链月桂酸(LA)为原料,通过机械球磨一步法制备具有高取代度(DS>2.5)的月桂酸纤维素酯(LCE),并探讨了机械化学条件对产物取代度、熔融行为和热稳定性的影响.结果表明,随着球磨转速和球磨时间的增加,产物LCE的取代度提高,熔融温度下降,当DS≥2.81时,能得到完全熔融的LCE.在投料比为1:6:3,且以400 r/min球磨处理4 h时,能制备流动温度(T_f)为115 °C且分解温度高达324 °C的纤维素月桂酸酯.此外,初步探讨了在体系中引入PVA对过量的TFAA以及副产物三氟乙酸进行收酸的效果,分析数据表明PVA成功固定了三氟乙酸.本策略在简化制备过程、减少单体用量、缩短反应时间和环境友好等方面相较于传统均相手段具有显著的优势,有望应用于工业上大规模地制备热塑性纤维素衍生物.

关键词 纤维素,月桂酸纤维素酯,机械化学,非均相反应

引用: 冯子惟,李梦蕾,李培尧,张凯,杨鸣波.利用机械化学法“一步”制备月桂酸纤维素酯.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23304

Citation: Feng, Z. W.; Li, M. L.; Li, P. Y.; Zhang, K.; Yang, M. B. Direct one-step synthesis of cellulose laurate ester via mechanochemical method. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23304

纤维素(cellulose)是一种重要的生物基材料,其化学式可用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示,分子量在 5×10^4 到 2.50×10^6 之间.纤维素作为植物细胞壁的主要结构成分^[1],广泛存在于高等植物和细菌代谢产物中,年产量高达2000亿吨.纤维素产量丰富的同时具有可再生性和可降解性,这些特性使得它成为绿色高分子材料的重点发展方向之一^[2,3].然而,纤维素主链为半刚性结构,每个结构单元有3个羟基(-OH),能够形成致密的氢键网络,且纤维素分子链规整聚集,结晶度很高(60%~80%),理论熔点在分解温度之上,因此没有热塑性^[4].同时,由于纤维素分子间作用力和氢键的影响,导致纤维素衍生化反应只能局限于纤维素的非晶区域和结晶区域的表面^[5],葡萄糖单元上的羟基可及度低,难以进行反应,导致纤维素利用

率不足3%.

近年来,为了实现纤维素的高效开发和合理利用,纤维素的热塑性改性受到了极大的关注.为了实现这一目标,人们主要通过纤维素C2、C3和C6上羟基的氧化、酯化、醚化和接枝等^[5-7]反应对纤维素进行热塑性改性.通过酯化反应将纤维素上羟基(-OH)取代为脂肪酰基是实现纤维素热塑性的有效手段,目前制备脂肪酰纤维素酯(FACE)的方法主要有均相法和非均相法.其中,均相法是利用质子惰性溶剂(例如*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物、氢氧化钠/尿素和离子液体等)首先将纤维素溶解,然后与脂肪酸反应获得一系列具有良好热塑性的FACEs^[8,9],长链脂肪酸纤维素酯便是其中一种.通过均相法制备月桂酸纤维素酯在文献中早有记载, Kanwar等^[10]利用酰氯

2023-12-30 收稿, 2024-03-17 录用,

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52273040, 51873128)和四川省科技厅2022年国际科技创新合作项目(项目号 2022YFH0085)资助.

* 通信联系人, E-mail: k.zhang@scu.edu.cn; yangmb@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23304

为酯化剂, 通过均相法成功制备了取代度(DS)为2.2的月桂酸纤维素酯; Men等^[11]以棉布和月桂酸为原料, 对甲磺酰氯为共反应物, 在1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐中通过均相法制备了最高取代度为1.53的月桂酸纤维素酯; Wen等^[12]以月桂酸乙烯酯为酰化试剂, 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)为有效催化剂, 在1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓氯化物(AmimCl)/二甲基亚砜(DMSO)共溶剂体系中进行酯交换反应, 成功制备了取代度为1.47~2.74的月桂酸纤维素. 然而, 由于长链脂肪酸的反应活性较低, 通过均相法制备的脂肪酸纤维素的取代度不高, 并且往往需要使用过量的酯化剂, 导致反应效率不高. 其次, 为了达到较高取代度, 纤维素需要进行预处理, 且反应时间需24 h以上^[12]. 此外, 均相法常常涉及大量有机溶剂的使用以及昂贵试剂的回收等问题. 因此, 针对热塑性纤维素酯的制备, 研究人员一直在探索一种高效、可规模化、节约资源和环境友好的新方法.

近年来非均相机械球磨法因其种种优越性而在纤维素的表面化学改性和衍生化研究中受到广泛关注^[13-15]. 首先, 非均相机械球磨具有的高剪

切速率能够在提高化学反应速率的同时赋予反应选择性^[16,17]. 其次, 机械化学法受到体系粘度的影响较小, 能够减少甚至避免溶剂的使用^[18,19], 更绿色环保. 因此, 利用非均相机械球磨法可以破坏纤维素的结晶结构^[20], 活化纤维素上的-OH, 并且为纤维素衍生化反应提供大量能量, 从而实现传统化学方法难以实现的反应^[20-23]. Huang等^[24]通过机械化学法, 以 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 成功制备了最高取代度为1.94的月桂酸纤维素酯, 证明了非均相法能够制备纤维素月桂酸酯. 然而, 目前已报道的非均相法较低的反应效率极大地限制了高取代度月桂酸纤维素酯的制备与开发应用. 因此, 设计开发一种高效率、低成本且适合非均相法的新酯化体系, 缩减反应时间和提高取代度, 对于推动长链脂肪酸纤维素酯的工业制备和市场应用具有重要的意义.

在本工作中, 我们通过球磨机械化学直接以微晶纤维素(MCC)、三氟乙酸酐(TFAA)和月桂酸(LA)为反应物, 成功制备出具有高取代度和热塑性的月桂酸纤维素酯(LCE), 如图1所示. 通过球磨破坏纤维素的结晶结构, 使纤维素内部的羟基充分暴露, 从而提高了纤维素上羟基的可及

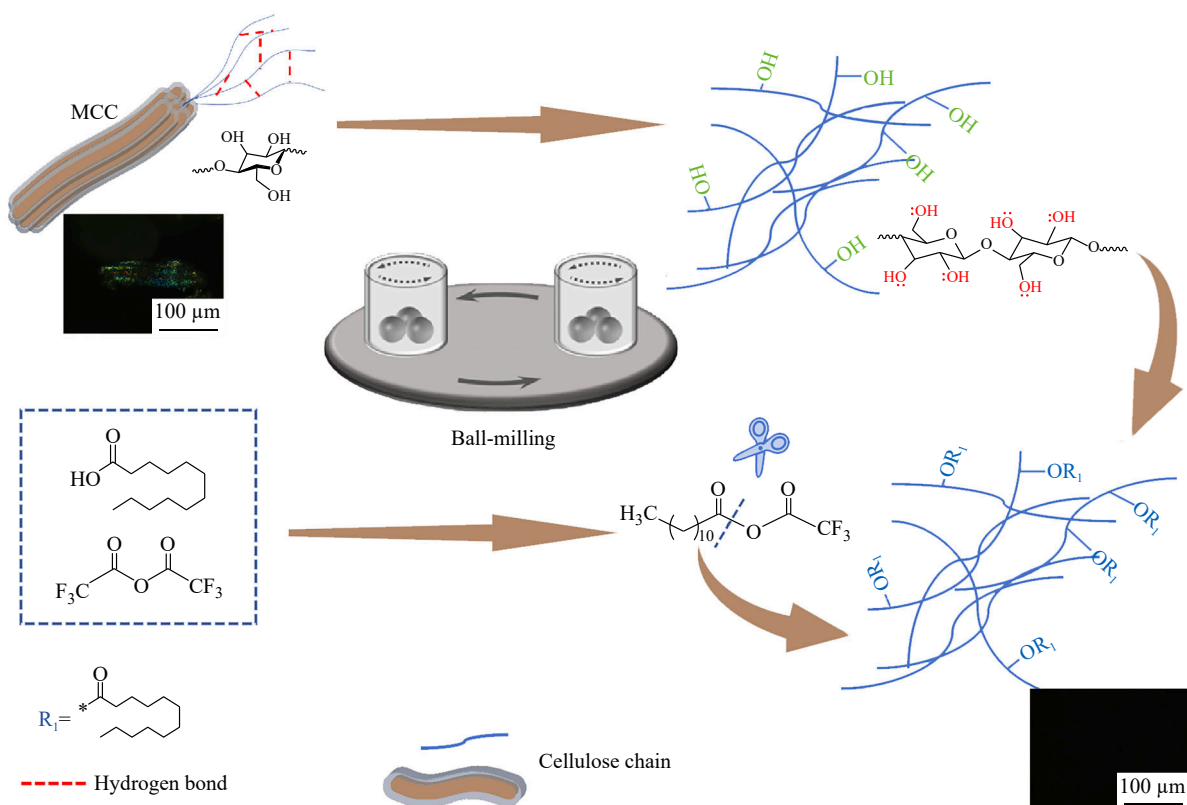


Fig. 1 Schematic representation of “one-step” preparation of LCEs using the ball-milling technique.

度, 有利于月桂酸的接枝, 并为月桂酸的接枝反应提供足够的能量, 机械化学的本质在于球磨时的高能可以很容易地突破化学反应位垒. 同时, 由于F原子的强吸电子作用, 更加有利于不对称酸酐的长链端的接枝, 赋予酯化反应更高的选择性, 能够有效提高非均相反应的取代度. 相较于均相制备方法, 能够得到取代度(DS)更高的月桂酸纤维素酯并且减少了溶剂的使用. 我们期望基于球磨机械化学来探索一种高效、可规模化、节约资源和环境友好的制备热塑性纤维素衍生物的新方法.

1 实验部分

1.1 主要原料及设备

微晶纤维素粉(MCC, 50 μm)和月桂酸(LA, 98%), 聚乙烯醇(PVA, 醇解度87~89%)上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三氟乙酸酐(TFAA)、

三氯甲烷(TCM)和丙酮(acetone), 四川成都西陇化工试剂有限公司; 以上试剂均为分析纯, 使用前未进行特殊处理. 去离子水, 四川优普超纯科技有限公司.

1.2 利用机械化学“一步”制备LCE

称取0.162 g干燥后的MCC加入装有玛瑙小球(其中直径为20、10和6 mm的小球分别有1、10和20颗)的聚四氟乙烯球磨罐(50 mL)中, 其中纤维素的物质的量按脱水葡萄糖苷(AGU)计为1 mmol; 随后向球磨罐中加入月桂酸和三氟乙酸酐, 并将球磨罐放在行星球磨进行球磨. 在球磨结束后, 使用10 mL丙酮溶解球磨罐中的产物, 再倒入100 mL的甲醇中, 充分搅拌后, 通过真空抽滤收集悬浮液中的月桂酸纤维素酯粗产物. 最后, 以甲醇为溶剂进行索氏抽提处理48 h后可得到纯净的月桂酸纤维素酯, 所得产物保存于50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中待用.

Table 1 Synthesis conditions of cellulose laurate via one-step mechanochemical method.

Sample	MCC content (mmol)	TFAA content (mmol)	LA content (mmol)	Rotational speed (r/min)	Reaction time (h)
MCC	1	-	-	-	-
BMCC-T4-500	1	-	-	500	4
LCE-1-6-3-T4-300	1	6	3	300	4
LCE-1-6-3-T4-400	1	6	3	400	4
LCE-1-6-3-T4-500	1	6	3	500	4
LCE-1-6-3-T3-500	1	6	3	500	3
LCE-1-6-3-T2-500	1	6	3	500	2
LCE-1-3-3-T4-500	1	3	3	500	4
LCE-1-6-6-T4-500	1	6	6	500	4

1.3 LCE粗产物收酸处理

通过直接球磨处理的月桂酸纤维素酯粗产物中含有三氟乙酸、三氟乙酸酐、月桂酸、三氟乙酸-月桂酸不对称酸酐等副产物, 需进行索氏抽提等后处理步骤. 为进一步提升我们方法的“一步性”与绿色性, 在体系中引入PVA进行收酸处理.

首先, 为了验证PVA能否与三氟乙酸反应, 向球磨罐a中加入PVA (PVA-T2-500), 球磨罐b中加入等量PVA和TFAA (PVA-TFAA-T2-500), 2组样品都以500 r/min的转速球磨处理2 h.

基于1.2节的实验, 在进行MCC-TFAA-LA反应后(未经索氏抽提粗产物为LCE-1-6-3-T4-500*), 称取0.264 g干燥后的PVA加入聚四氟乙

烯球磨罐(100 mL)中球磨2 h, 其中PVA中含有羟基的物质的量按PVA一个结构单元分子量为44计为6 mmol. 球磨转速为500 r/min (MCC-TFAA-LA-PVA). 对照组样品将MCC/TFAA/LA按照摩尔比1:6:3投入球磨罐中, 以500 r/min为转速球磨处理4 h后, 继续以500 r/min转速处理2 h (MCC-TFAA-LA).

1.4 测试与表征

1.4.1 示差扫描量热(DSC)测试

使用示差扫描量热仪(Q20, TA Instruments, United States)表征所合成材料的热性能. 为了使试样在测试前获得相同的热历史, 每个样品都以50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从40 $^{\circ}\text{C}$ 升温至160 $^{\circ}\text{C}$ 并保温5 min, 随后直接以50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率从

Table 2 Molar ratio of PVA used for MCC/TFAA/LA systems.

Sample	MCC content (mmol)	TFAA content (mmol)	LA content (mmol)	-OH content of the added PVA (mmol)
MCC-TFAA-LA	1	6	3	-
MCC-TFAA-LA-PVA	1	6	3	6

200 °C 降温至 -50 °C 再保温 5 min. 最后, 将样品以 10 °C/min 的升温速率从 -50 °C 升温至 250 °C 以获得试样的玻璃化转变温度(T_g). 所有测试均在 N_2 气氛中进行(50 mL/min).

1.4.2 X射线衍射(XRD)测试

利用 X 射线衍射分析仪(XRD)对样品的结晶结构进行表征, 测试模式为反射模式, 扫描速度为 10 (°)/min, 扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$.

1.4.3 偏光显微镜(POM)观察

采用偏光显微镜(BX 51, Olympus, United States)观察试样的结晶结构. 此外, 取少量 MCC 和月桂酸纤维素酯夹在载玻片之间, 并将载玻片置于热台(THMS 600, Linkam, 英国)上, 采用相同的 POM 观察试样从 30 °C 升温至 300 °C 过程中的形态变化. 在观察熔融流动行为过程中, 热台的升温速率为 10 °C/min; 测试时, 通过拍照记录试样的熔融流动情况, 并且将升温过程中试样刚开始出现流动现象的温度记为该试样流动温度(T_f).

1.4.4 扫描电子显微镜(SEM)观察

采用扫描电子显微镜(Hitachi Regulus8220, Japan)观察纤维素样品的组成和表面结构, 得到处理前后纤维素样品的表面特征. 测试过程中的加速电压固定为 5 kV.

1.4.5 衰减全反射红外光谱(ATR-IR)

使用配备了衰减全反射(ATR)附件的傅里叶变换红外光谱仪(6700, Nicolet, United States)表征产物的分子结构. 测试时, 扫描范围为 650~4000 cm^{-1} , 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次. 通过纤维素上 AGU 上的 C—O 振动峰(1025 cm^{-1})对各组数据进行归一化处理.

1.4.6 热重分析(TGA)

利用热失重分析仪(Mettler Toledo, Switzerland)对样品的热稳定性进行分析. 取约

8 mg 的样品置于坩埚中, 在氮气气氛中进行测试, 控制测试温度范围为 30~800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 记录 TGA 曲线中重量损失 10% 的温度为试样的起始分解温度(T_d).

1.4.7 核磁共振波谱(NMR)

使用核磁共振波谱仪(AV-400, Bruker, Germany)记录 LCE 在室温下的核磁共振 H 谱(1H -NMR). 取 5 mg 样品加入 0.6 mL 含有四甲基硅烷(TMS, 0.03%)的氘代氯仿中, 以 TMS 为内标记录样品中 H 的化学位移, 扫描次数为 64 次. 通过 1H -NMR 计算月桂酸纤维素酯的取代度.

2 结果与讨论

2.1 LCE 的合成

将未经预处理的微晶纤维素(MCC), 三氟乙酸酐, 月桂酸投入聚四氟乙烯球磨罐中进行球磨.

以球磨机转速为 500 r/min, 球磨 4 h, 投料摩尔比 AGU:TFAA:LA = 1:6:3 的试验组 LCE-1-6-3-T4-500 为例. 采用 FTIR 和 NMR 对 LCE-1-6-3-T4-500 的结构进行确认. 如图 2(a)所示, 在未经处理的 MCC 红外谱图中, 3309 cm^{-1} 处出现了大而宽的吸收峰对应于纤维素上 O—H 的伸缩振动吸收峰. 与 MCC 不同, 在月桂酸纤维素酯 LCE-1-6-3-T4-500 中未观察到明显的 O—H 伸缩振动吸收峰, 而在 2918 和 2848 cm^{-1} 处出现了 2 个明显的吸收峰, 分别代表 —CH₃ 和 —CH₂— 的伸缩振动, 说明产物上存在大量脂肪链^[25]. 同时, 在 1746 和 1156 cm^{-1} 处分别出现了酯基(—COO—)中 C=O 和 C—O 的振动峰^[26,27], 从而说明月桂酰基已成功接枝. 为进一步定量分析产物的结构, 利用 1H -NMR 对其进行表征. 如图 2(b)所示, 在产物 LCE-1-6-3-T4-500 的谱图中, 不仅观察到了纤维素碳骨架上质子的信号($\delta=5.5\sim 3.0$)^[28], 还在 $\delta=0.50\sim 2.50$ 范围检测到了 LA 脂肪链上的氢质子化学位移峰, 从而表明纤维素分子链中引入了月桂酰基. 这与 ATR-IR 的结果相一致, 证明了月桂酸与 MCC 在 TFAA 和球磨条件下可以发生酯化反应, 生成月桂酸纤维素酯.

根据 Morooka^[29]等在均相体系中利用 MCC、TFAA 以及长链脂肪酸体系成功合成了包括月桂酸纤维素酯在内的一系列长链脂肪酸纤维素酯推测出反应机理如图 2(c)所示, 在强机械力作用

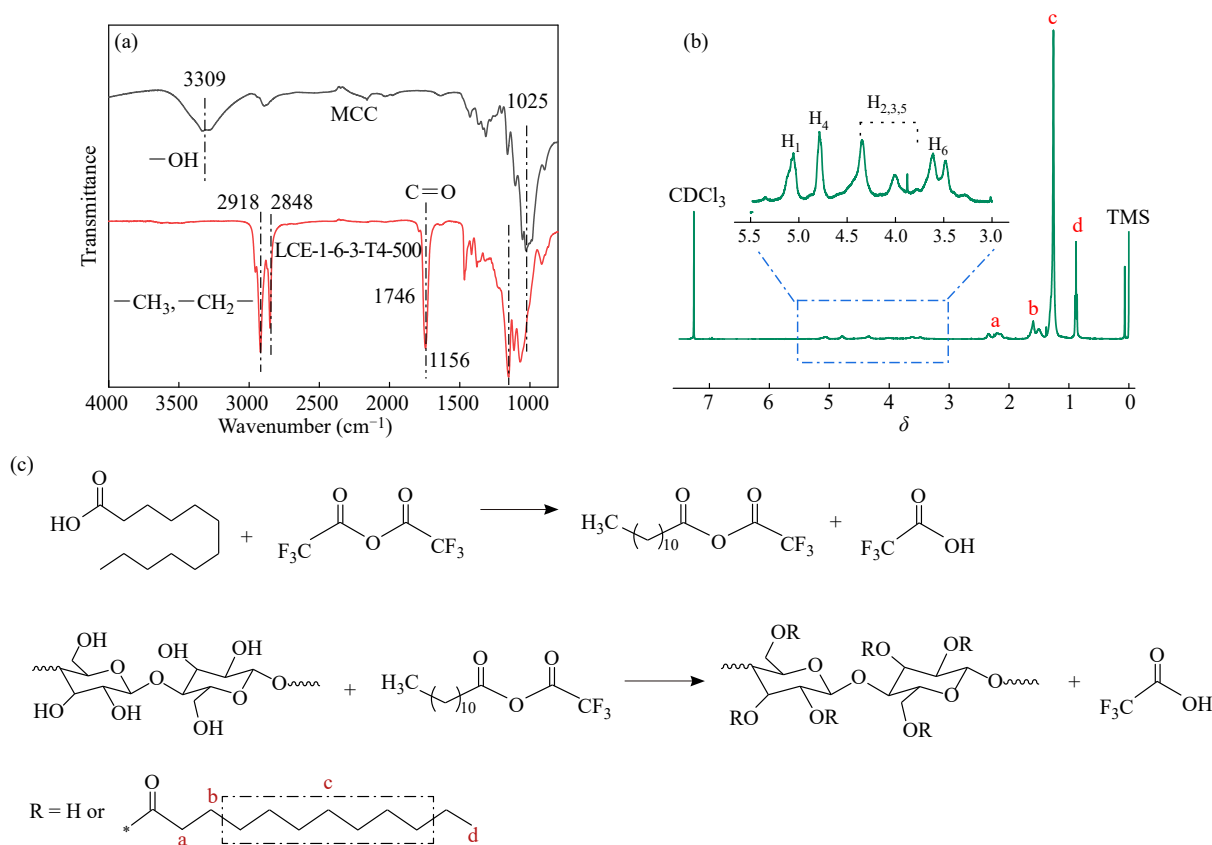


Fig. 2 (a) ATR-IR spectra of MCC and LCE-1-6-3-T4-500. (b) ¹H-NMR spectrum of LCE-1-6-3-T4-500; The inset of (b) represented the magnified signals of AGU. (c) Synthesis of lauric acid cellulose esters (LCE).

下，三氟乙酸酐和月桂酸在球磨的瞬时高能下能迅速突破化学反应位垒，生成不对称酸酐，同时，纤维素结构变得蓬松，氢键网络结构受到破坏，不对称酸酐能够“插入”到纤维素中形成“短暂隔离结构”来阻止纤维素分子链之间形成氢键作用，使得此时纤维素呈现无规堆砌结构，同时提高了纤维素上-OH的可及度。得益于球磨罐中球和球之间以及球和球磨罐壁之间的剧烈碰撞产生的机械力，短暂隔离在纤维素分子链间的不对称酸酐可以与纤维素快速反应并将LA酰基接枝在纤维素分子链上。由于F原子具有强吸电子效应，电子云向不对称酸酐的三氟甲基侧偏移，有利于纤维素羟基氧原子的孤电子对进攻月桂酸那一侧的羰基碳原子，生成纤维素月桂酸酯。

2.2 球磨条件对LCE结构的影响

纤维素酯化反应在球磨提供的剪切力下进行，机械球磨为反应突破位垒提供能量，剪切强度较小，作用时间较短，无法提供足够的机械力作用，导致酯化反应取代度较低；另一方面，

当球磨转速过快，作用时间过长，则可能导致酯化纤维素断链，使得月桂酸纤维素酯分解温度显著降低，并大大降低了实验效率。因此，我们通过调节球磨转速、球磨时间和AGU/TFAA/LA的摩尔投料比，深入探究了不同机械化学条件对制备LCE及其结构的影响。

2.2.1 球磨时间对LCE结构的影响

首先，通过控制球磨转速(500 r/min)和投料比(AGU:TFAA:LA = 1:6:3)，将球磨处理时间分别设为2、3和4 h，通过改变球磨时间来探究化学反应时间对LCE制备及其结构的影响。

不同球磨时间所得到的产物的ATR-IR谱图如图3(a)所示，可以清楚看到，它们在1746和1156 cm⁻¹处均出现了新峰，说明在转速为500 r/min和球磨时间2 h的条件下，MCC与不对称酸酐便可以发生酯化反应。此外，随着球磨时间的增加，1746 cm⁻¹处的酯基峰强以及2918和2848 cm⁻¹处的甲基和亚甲基峰的信号强度均逐渐增大，说明随着球磨时间的增加，引入纤维素链的月桂酰基的含量提高。为进一步定量分析球

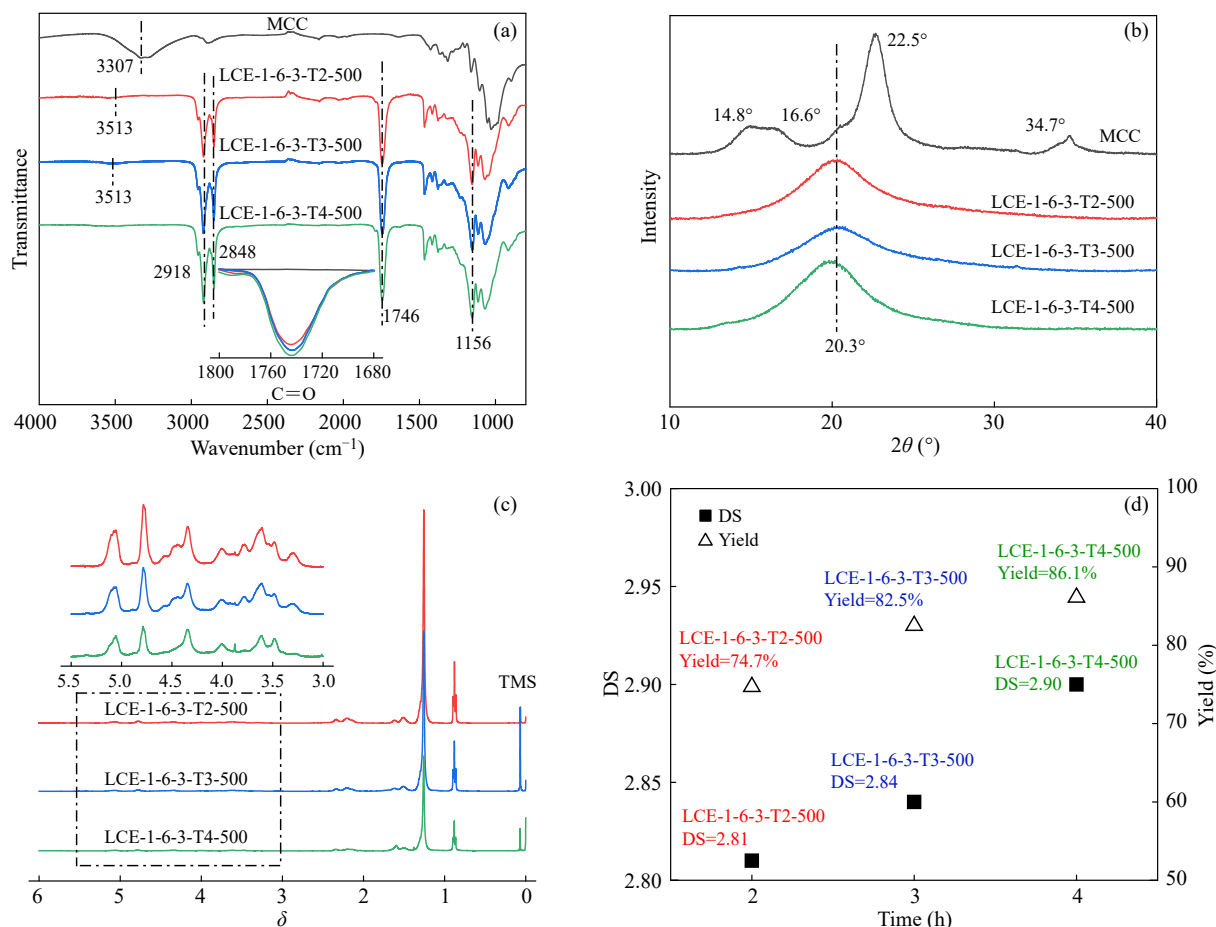


Fig. 3 (a) ATR-IR spectra, (b) WAXD patterns, and (c) $^1\text{H-NMR}$ spectra of MCC and LCEs synthesized with different reaction time. (d) The effect of milling time on the DS and yield. These samples' rotational speed and molar ratio were fixed at 500 r/min and 1:6:3, respectively.

磨时间对酯化反应的影响, 利用 $^1\text{H-NMR}$ 考察了 LCE 的取代度与球磨时间的关系, 并通过精准称量, 得到随反应时间延长, 3 组样品质量分别为 0.5290、0.5841 和 0.6102 g, 并按照下式计算 LCE 的产率.

$$\text{Yield} = \frac{m_1}{n_0 M} \times 100\% \quad (1)$$

其中, m_1 为制备的 LCEs 的质量(g), n_0 为表示酯化前纤维素 AGU 的物质的量(1 mmol), M 表示 DS 为 3 的月桂酸纤维素酯的摩尔质量($M=708$ g/mol).

如图 3(c) 和 3(d) 所示, 随着球磨时间的增加, 产物的产率和取代度逐渐增大. 值得注意的是, 当球磨处理时间仅为 2 h 时, 产物 LCE 便已具有较高取代度($\text{DS}=2.81$), 且随着进一步增加球磨时间至 4 h, 纤维素上的羟基已被 LA 高度取代, DS 达到 2.90. 由此说明, 该方法可以在无溶剂的条件下一步反应生成具有高取代度(2.81~2.90)的 LCE. 当纤维素的羟基被长链的月桂酸取

代时, 会破坏纤维素的氢键网络结构, 从而影响纤维素的结晶结构. 我们借助 XRD 探究了在不同球磨时间条件下获得的 LCE 的结晶结构, 如图 3(b) 所示. 比较图中各曲线可以看出, 原料 MCC 与产物 LCE 的 XRD 曲线完全不同. 反应前的 MCC 在 14.8° 、 16.5° 、 22.5° 和 34.5° 处分别出现了代表纤维素 I 晶体中(101)、 $(10\bar{1})$ 、(002)和(040)晶面的衍射峰^[5], 而在球磨反应制备的 LCE 的 XRD 曲线中, 只在 20.3° 附近观察到了一个代表非晶结构的宽峰, 说明 MCC 接枝 LA 后形成的 LCE 为无定形结构, 无明显的晶体特征. 这与 Huang 等工作中报道的 LCE 形成结晶结构^[24]不同, 分析其原因主要是由于取代度的不同所导致. Huang 等通过机械化学法对纤维素进行预处理, 利用 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为催化剂制备的 LCE 只有较低的取代度($\text{DS}<2.0$), 接枝上的 LA 含量较少, 从而无法破坏纤维素本身的晶体结构. 然而, Wen 等^[12]利用均相法制备得到的具有一系列取代

度(DS=1.47~2.74)的月桂酸纤维素酯, 其XRD曲线中也未观察到纤维素的(101)、(10 $\bar{1}$)和(040)晶面衍射峰. 而且随着DS的增加, $2\theta=20.6^\circ$ 和 22.8° 处的结晶峰逐渐减弱, 进一步证明了取代度的提高有利于纤维素本身晶体结构的破坏. 由此说明, 相较于传统的均相法以及现有的非均相法接枝体系, 我们的“一步法”体系不仅有利于制备高取代度的长脂肪链纤维素酯, 而且还可有效破坏纤维素的氢键网络和结晶结构, 同时减少预处理步骤, 为热塑性加工奠定基础.

2.2.2 球磨转速对LCE结构的影响

同理, 为了研究机械力的强度对酯化反应的影响, 我们探究了球磨转速对纤维素酯化反应以

及产物LCE结构的影响, 如图4所示. 如图4(a), 在转速分别为300、400和500 r/min的条件下, ATR-IR谱图中均出现了酯基的特征吸收峰和LA烷基链的特征吸收峰, 且在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图4(c))中也观察到了明显的脂肪链结构, 说明在低转速(300 r/min)的条件下, MCC已经可以与LA发生酯化反应生成LCE, 且制备的LCE具有较高的取代度, 如图4(d)所示. 同时, 根据图4(b)中XRD结果, 发现在球磨处理时间为4 h时, 球磨转速为300 r/min即可有效打开纤维素的氢键网络结构, 并为长脂肪链的接枝提供足够的能量, 同时月桂酰基的接枝能够提供空间位阻, 阻止纤维素氢键的复键, 破坏纤维素的结晶结构.

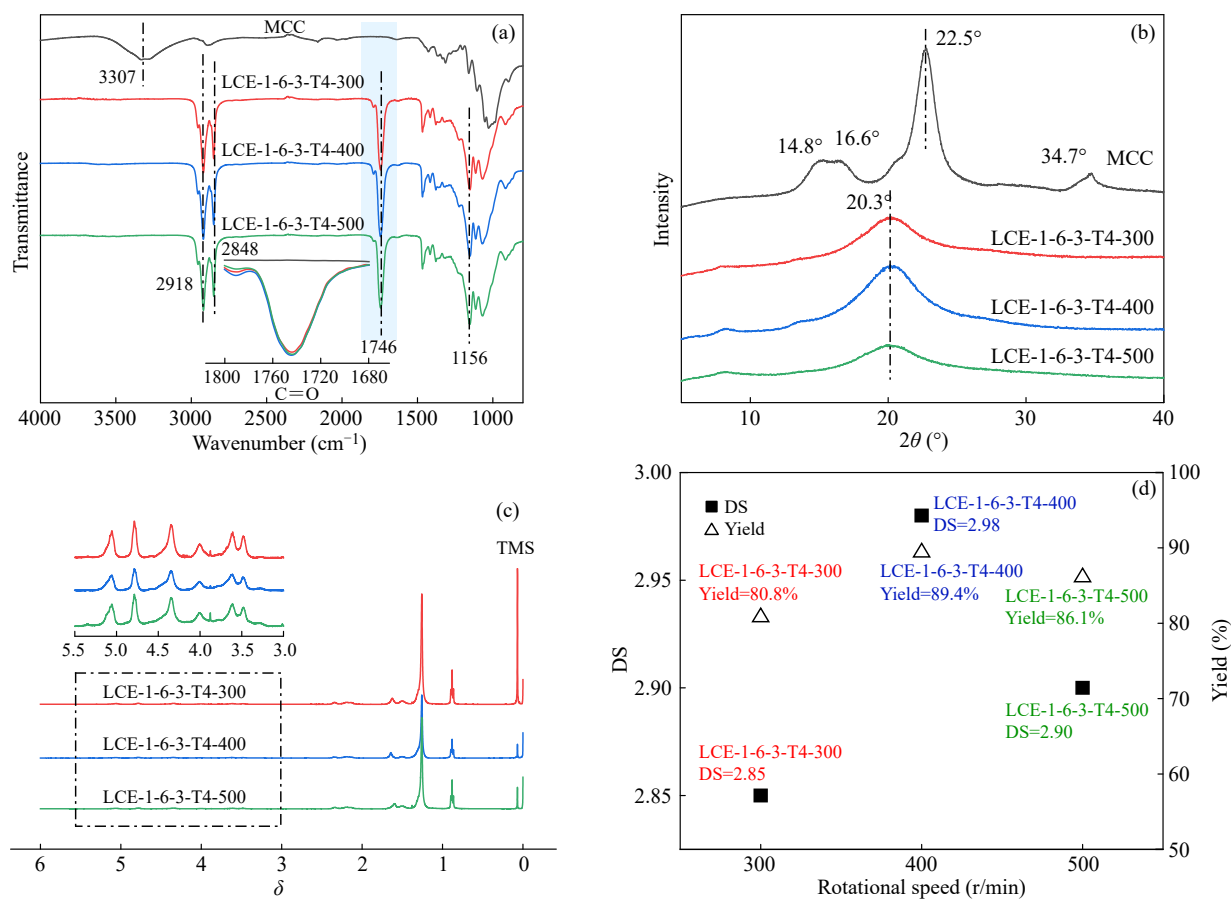


Fig. 4 (a) ATR-IR spectra, (b) WAXD patterns, and (c) $^1\text{H-NMR}$ spectra of MCC and LCEs prepared with different rotational speeds (The ball-milling time was 4 h.). (d) The effect of ball-milling rotational speeds on the DS and yield.

统计 LCE-1-6-3-T4-300、LCE-1-6-3-T4-400 和 LCE-1-6-3-T4-500 的样品质量分别为 0.5723、0.6329 和 0.6102 g, 计算出各组试样的产率分别为 80.8%、89.4% 以及 86.1%. 各组试样的 DS 和产率 Yield 变化如图 4(d) 所示, 当转速提高至 400 r/min 时, DS 已达到 2.98, 纤维素上的羟基

几乎被月桂酰基完全取代. 随着球磨转速继续增加至 500 r/min 时, DS 下降至 2.90. 这是由于在酸性试剂三氟乙酸酐和月桂酸存在的情况下, 过高的机械作用力可能使纤维素发生氧化反应, 使得酯化反应的作用位点减少, DS 下降; 同时, 也可能是由于高剪切力带来温度的升高, 使得三氟

乙酸酐和月桂酸反应生成不对称酸酐的平衡向负反应方向移动, 体系中的不对称酸酐含量降低, DS及产率下降. 因此, 为了提高反应的选择性, 我们需要通过控制球磨转速来调控合理的机械力强度, 使体系中更倾向于发生酯化反应.

2.2.3 球磨投料比对LCE结构的影响

根据图2(a)给出的反应机理, 可以知道在理想条件下MCC/TFAA/LA的投料比为1:3:3时, 纤维素上的羟基即可被完全取代. 然而由于该反应为不完全反应, 且TFAA易挥发和分解为三氟乙酸产生损耗. 因此, 本文选择了3种不同的原料配比(1-3-3, 1-6-3, 1-6-6), 在转速和球磨时间分别为500 r/min和4 h的条件下探究投料比对反应产物的影响. 同时, 对未处理的MCC和经过500 r/min球磨处理4 h的纤维素(BMCC)进行对比, 探究投料比对LCE结构的影响.

经过500 r/min球磨处理4 h后, 图5(a)~5(c)中红外谱图显示BMCC在 3307 cm^{-1} 处的信号峰强度与MCC相近, 说明机械球磨处理本身不会影响纤维素的羟基含量. 如图5(d)和5(e)所示, 通过BMCC-T4-500的XRD曲线可以看出, 单纯球磨处理微晶纤维素虽然可以在一定程度下破坏纤维素的结晶结构, 致使纤维素的结晶度由85.52%下降至76.98%, 但是单纯球磨处理的微晶纤维素仍然表现出典型的I型纤维素结晶结构. 与BMCC不同, 在投料比MCC/TFAA/LA仅为1:3:3时, 其ATR-IR曲线出现了2个O—H的伸缩振动峰, 一处是 3476 cm^{-1} 代表未形成氢键的羟基, 一处是 3353 cm^{-1} 反映形成氢键的羟基. MCC羟基峰蓝移, 说明了纤维素酯化减弱了纤维素分子链之间的氢键作用. 通过对比2个峰的大小, 可知, 在LCE-1-3-3-T4-500中形成氢键的羟基多于未形成氢键的羟基, 即纤维素的氢键网络结构尚未被完全破坏, 羟基被取代的比例较少. 这与XRD结果相一致, 其XRD曲线中能清楚观察到纤维素I晶体的(002)晶面衍射峰, 说明样品中仍然存在未被破坏的晶体结构. 与LCE-1-3-3-T4-500不同, 随着投料比增加, 在LCE-1-6-3-T4-500和LCE-1-6-6-T4-500中均未观察到明显的羟基特征吸收峰, 且对应的XRD曲线表现为无定形非晶态, 说明被取代的羟基显著增加. 通过图5(f)~5(g)中核磁共振结果以及取代度和产率的计算, 进一步证明了上述推论, 即高

的投料比有利于提高取代度, 进而破坏纤维素中的氢键网络和结晶结构, 而纤维素月桂酸酯的产率与DS明显呈正相关, 也印证了此观点.

综上所述, 基于本文提出的直接球磨未经预处理的MCC与TFAA和LA反应生成的不对称酸酐的反应策略, 可以通过调控球磨时间、球磨转速和MCC/TFAA/LA的摩尔投料比从而“一步法”得到DS为2.57~2.99的LCE. 由于不同的取代度会导致月桂酸纤维素酯具有不同的性能, 为了综合考虑合成月桂酸纤维素酯的最佳条件, 我们进一步研究了取代度对月桂酸纤维素酯热性能和熔融行为的影响.

2.3 不同取代度对LCE热性能的影响

为了探讨取代度对月桂酸纤维素酯热性能的影响, 根据核磁共振的结果选取了几种具有不同取代度的LCE进行研究, 分别为LCE-1-3-3-T4-500 (DS=2.57)、LCE-1-6-3-T2-500 (DS=2.81)、LCE-1-6-3-T4-500 (DS=2.90)和LCE-1-6-3-T4-400 (DS=2.98).

图6(a)给出了具有不同取代度的LCE的DSC曲线, 可以清楚地发现, 当LCE具有较小DS时(2.57), 其玻璃化转变温度为 $95.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而随着DS增加(>2.8时), LCE的 T_g 降低至 $30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 且随着取代度提高而有所降低. 这是由于低取代度的LCE-1-3-3-T4-500中仍存在大量羟基形成的氢键网络和未被破坏的结晶结构, 如图6(b)所示, 从而限制了分子链的运动导致 T_g 较高. 而当DS较大时, 纤维素中仅有极少量羟基保留难以形成氢键网络, 且大量柔性月桂酸侧链作为内增塑剂, 能够增大纤维素主链间的距离, 提高分子链运动能力, 从而显著降低 T_g .

此外, 我们注意到在具有较高DS(≥ 2.81)的LCEs的DSC曲线中, 在 $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现了一个小的熔融峰, 而在DS较低的LCE-1-3-3-T4-500中并未观察到该熔融. 这是可能因为由于大量接枝的月桂酸酯侧链结晶所导致. 通过XRD结果, 进一步验证了这一观点. 如图6(b)所示, DS为2.57的LCE-1-3-3-T4-500组在 $2\theta=22.5^{\circ}$ 处观察到纤维素I的(002)晶面衍射峰, 说明该组纤维素结晶结构尚未完全破坏, DS较高的3组样品没有检测出纤维素晶面的衍射峰信号, 说明在这3组中, 纤维素的结构被完全破坏, 因此图6(a)中的熔融峰并不是由于纤维素主链的运动引起, 同时

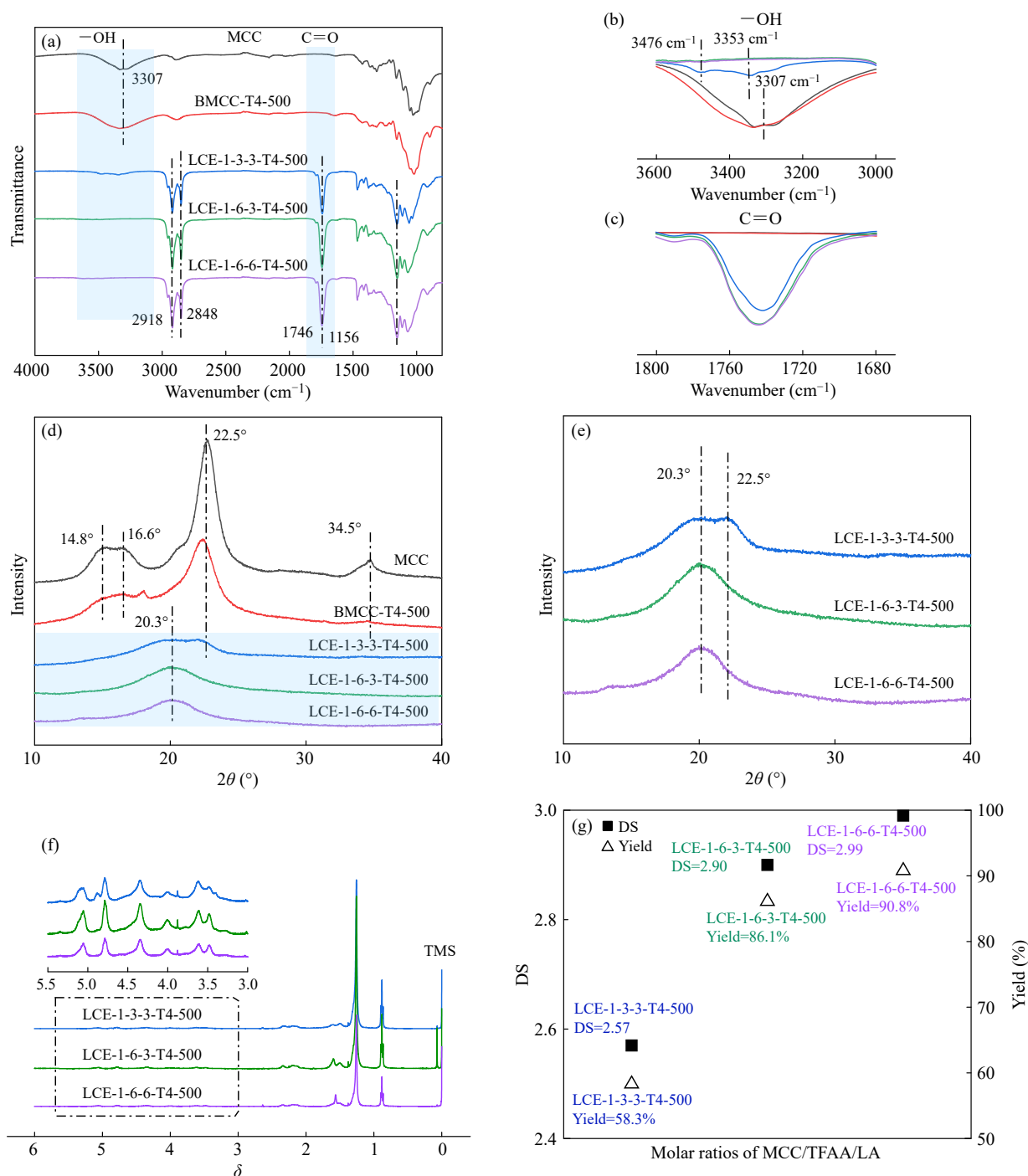


Fig. 5 (a) ATR-IR spectra of LCEs synthesized at different molar ratios of MCC/TFAA/LA, (b) and (c) represented the magnified ATR-IR spectra. (d) WAXD patterns of LCEs synthesized at different molar ratios of MCC/TFAA/LA, (e) represented the magnified WAXD spectra. (f) ¹H-NMR synthesized at different molar ratios of MCC/TFAA/LA; (g) The effect of molar ratios of MCC/TFAA/LA on the DS and yield.

DS \geq 2.81的3组在 $2\theta=8.2^\circ$ 处均出现了一个明显的结晶峰,而在DS为2.57的LCE中未观察到此峰,因此可以证明该峰为月桂酸侧链的结晶峰,而图6(a)中的熔融峰也是由于纤维素月桂酸酯侧链结晶引起.DS较高的3组的侧链能够更加均匀地分散在纤维素主链上,有利于结晶结构的完

善,DS较低的LCE-1-3-3-T4-500组由于侧链接枝度较低,且非均相反应中侧链分布不均,影响了月桂酸侧链的结晶.

为进一步直观地观察取代度对LCE在升温过程中熔融行为的影响,采用POM在线表征了LCEs的熔融过程.如图7所示,4组样品随着温

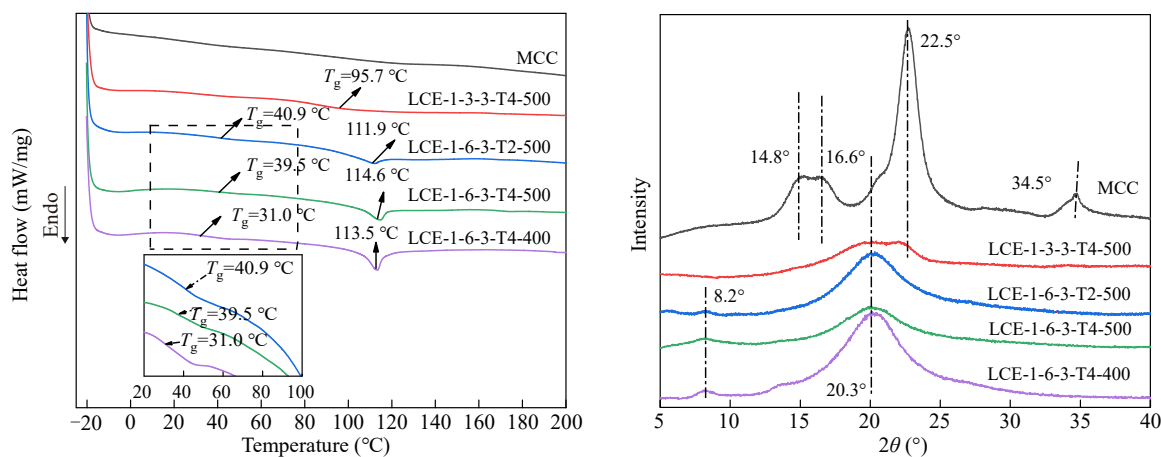


Fig. 6 (a) DSC curves and (b) XRD patterns of MCC and LCEs with different DS. The inset of (a) represented the magnified DSC curves.

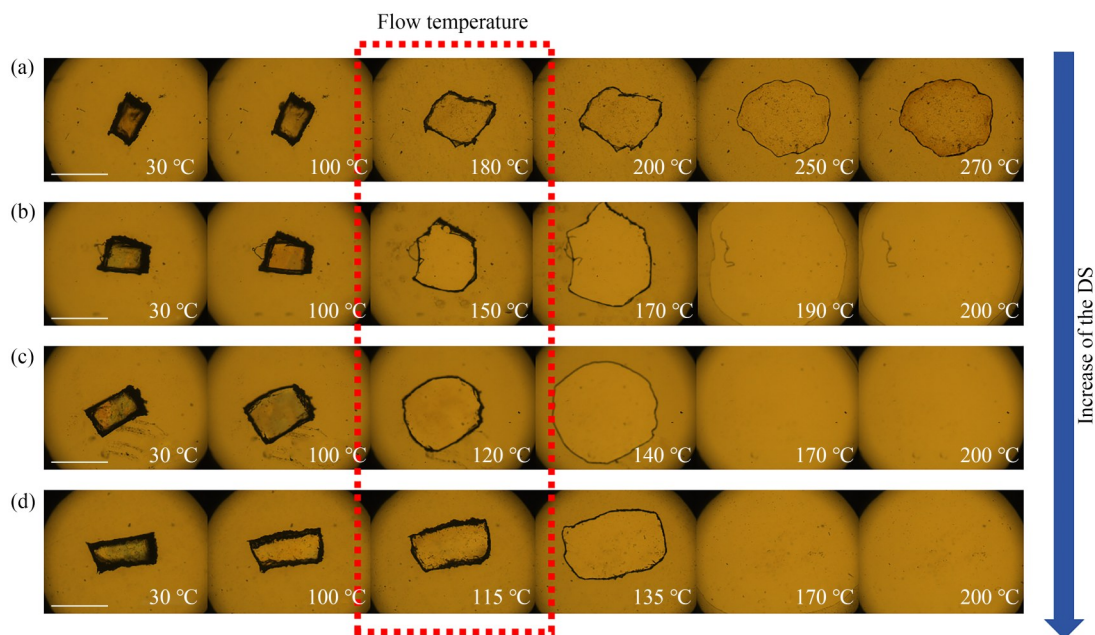


Fig. 7 POM investigation of the melting behavior of (a) LCE-1-3-3-T4-500, (b) LCE-1-6-3-T2-500, (c) LCE-1-6-3-T4-500, and (d) LCE-1-6-3-T4-400 to obtain the corresponding T_f . The scale bar represented 100 μm .

度的增加均能出现熔融流动现象, 但 LCE-1-3-3-T4-500 组 (DS=2.57) 的流动性较差, 熔体无法完全流动铺展开. 而具有更高取代度的 LCE-1-6-3-T2-500、LCE-1-6-3-T4-500 和 LCE-1-6-3-T4-400 的流动性能较好, 熔体透明且能完全铺展, 流动温度随着取代度的增加而降低, 且均 $\leq 150^\circ\text{C}$. 这与 T_g 变化一致, 进一步说明了月桂酸侧链对纤维素衍生物具有内增塑作用, 通过长脂肪链取代 $-\text{OH}$, 赋予月桂酸纤维素热塑性.

聚合物熔融加工性能不仅取决于熔融流动温度 T_f 也受分解温度 T_d 限制, 为了准确确定加工窗口, 通过 TGA 来表征 LCE 的 T_d , 以此评估不同

取代度对月桂酸纤维素酯热稳定性的影响. 以热失重 5% 时为起始分解温度 T_d , 最大热失重速率时的温度为最大热分解温度 $T_{d,\text{max}}$, 如图 8 和表 3 所示.

在升温过程中, 未改性的 MCC 中的结合水挥发, 使得纤维素在较低温度 (100°C) 下出现热失重行为, 而 LCE 升温至 100°C 时未观察到显著失重行为. 这是由于月桂酰基取代了纤维素上的羟基后, 导致分子链上极性基团含量减少吸水性下降. 此外, 值得注意的是长脂肪酸侧链取代 $-\text{OH}$ 使得月桂酸纤维素酯热稳定性较 MCC 有所提高, 其 T_d 均在 310°C 以上, 且随着取代度

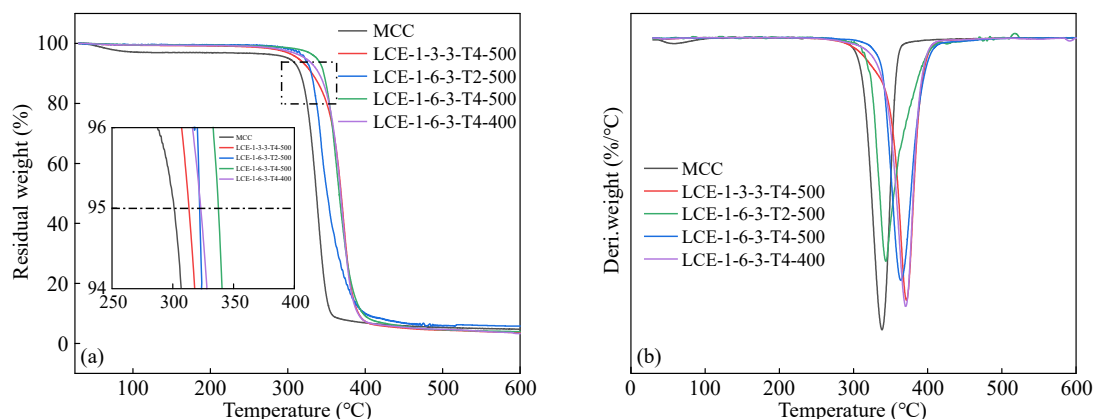


Fig. 8 (a) TGA and (b) DTG curves of MCC and LCEs with various DS. The inset of (a) represented the magnified TGA curves. (The online version is colorful.)

Table 3 DS, yield and thermal properties of MCC and the prepared LCEs.

Sample	DS	Yield (%)	T_g (°C)	T_f (°C)	T_d (°C)	$T_{d,max}$ (°C)
MCC	-	-	-	-	302	338
LCE-1-3-3-T4-500	2.57	58.3	95.7	180	314	372
LCE-1-6-3-T2-500	2.81	74.7	40.9	150	322	344
LCE-1-6-3-T4-500	2.90	86.1	39.0	120	338	365
LCE-1-6-3-T4-400	2.98	89.4	31.5	115	324	370

的提高 T_d 和 $T_{d,max}$ 均有所上升.说明随着取代度的提高,月桂酸酯的侧链结晶结构更完整,从而提高月桂酸纤维素酯的热稳定性.

2.4 PVA对LCE粗产物的收酸作用

本研究旨在通过机械化学法制备热塑性纤维素衍生物,减少溶剂使用,达到绿色环保的目的.而在实验过程中,由于体系中可能存在未反应完全的三氟乙酸酐和月桂酸以及生成的三氟乙酸,不对称酸酐等副产物,需要进行索氏抽提除杂,处理过程中常常涉及到了有机溶剂的使用和三氟乙酸的挥发.为了进一步实现绿色环保的初衷,我们考虑在球磨过程中加入带羟基的聚乙烯醇,使其与副产物三氟乙酸和过量的三氟乙酸酐反应,从而减少酸挥发带来的环境污染,甚至免除索氏抽提除杂的繁琐步骤,直接使用球磨后的产物.

首先,我们研究了PVA与TFAA的反应性,结果如图9所示.PVA-TFAA-T2-500中-OH的最大吸收峰为 3412 cm^{-1} ,较PVA-T2-500的 3307 cm^{-1} 羟基吸收峰向高波数偏移,且峰面积减小,说明PVA上羟基在球磨条件下可以与TFAA反应.同时,通过酯键(-COO-)中C=O和C-O

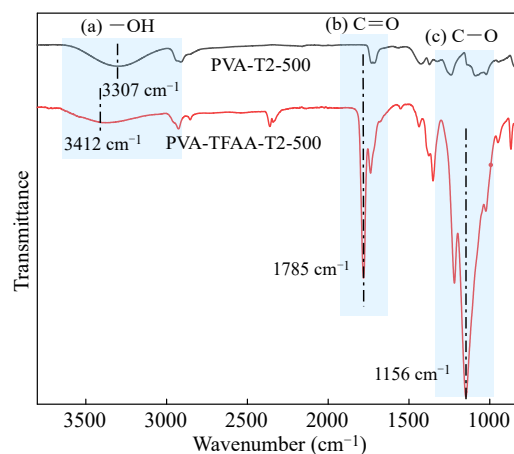


Fig. 9 ATR-IR spectra of PVA-T2-500 and PVA-TFAA-T2-500.

的伸缩振动峰,可以观察到PVA-TFAA-T2-500的酯基信号峰较PVA-T2-500的明显增大,说明PVA-TFAA-T2-500中有大量酯基形成.进一步证明了在500 r/min的球磨机械作用下,PVA和TFAA能够发生酯化反应.由此,我们推测在MCC/TFAA/LA体系中,PVA能够与过量的TFAA反应,从而减少其对环境的污染.

为进一步证明PVA的收酸作用及其对体系性能的影响,通过DSC分析了PVA加入前后的产物热性能,如图10所示.经过球磨处理2h的纯PVA的 T_g 和 T_m 分别为71和195°C,而PVA与TFAA共同球磨处理后的 T_g 为66°C,且未观察到明显的熔融峰,说明PVA与TFAA发生反应,且接枝的三氟乙酸酯侧链破坏了PVA链的结晶结构,使其 T_g 下降的同时熔点消失.当PVA引入到MCC和TFAA球磨体系中时,MCC-TFAA-LA-PVA和MCC-TFAA-LA均在40.3和117°C左右观察到了 T_g 和 T_m ,且加入PVA后只观察到一

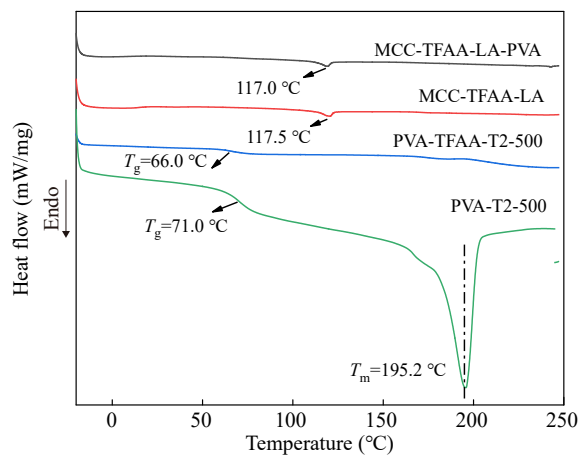


Fig. 10 DSC thermograms of MCC-TFAA-LA-PVA, MCC-TFAA-LA, PVA-TFAA-T2 and PVA-T2.

个 T_g , 说明 PVA 与 TFAA 的反应产物和 LCEs 具有良好的相容性, PVA 的引入并未对体系中生成的 LCEs 产生显著影响.

此外, 利用 POM 在线观察 PVA 加入后对产

物升温熔融流动行为的影响(图 11). 加入 PVA 后, 体系中的纤维素月桂酸酯和 PVA-TFAA 产物的混合物依然能完全熔融并且在 120 °C 左右开始流动. PVA 的加入未对体系的熔融流动行为产生负面影响, 其仍具有良好的热塑性. 究其原因, PVA 与 TFAA 反应后, PVA 上羟基被取代, 分子链间氢键相互作用无显著增加, 反之作为长柔性链对月桂酸纤维素酯起增塑作用. 因此, 引入 PVA 收酸对体系 T_f 和流动行为影响不大.

根据 TGA 和 DTG 分析可以看出(图 12), MCC-TFAA-LA 和 MCC-TFAA-LA-PVA 均在 180 °C 左右出现的热失重峰, 这是由于体系中残留的月桂酸的分解所导致. 但是 PVA 的加入并未使得体系最大热失重温度和最大热失重速率发生显著变化, 两者的热分解行为相似. 从而说明, PVA 的加入不仅能够与体系中未反应的 TFAA 进行反应收酸, 减少 TFAA 和 TFA 挥发对环境的污

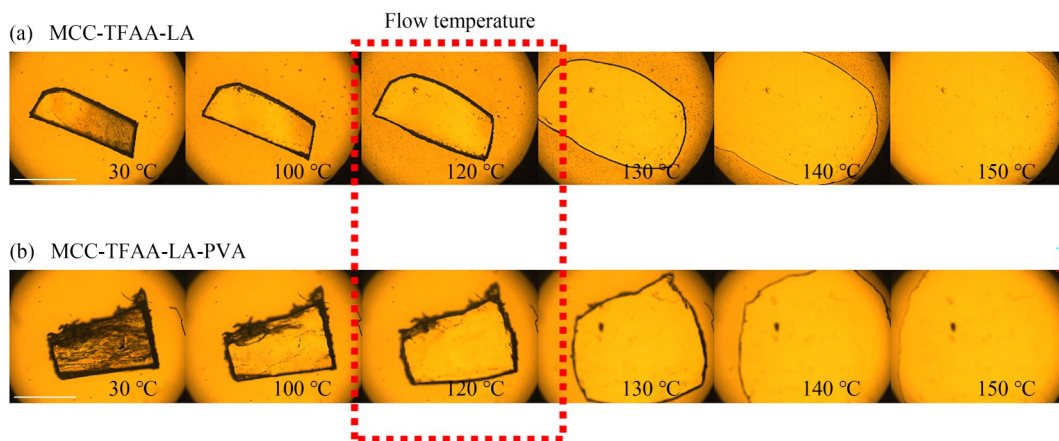


Fig. 11 POM images of the melting behavior of MCC-TFAA-LA (a) and MCC-TFAA-LA-PVA (b). The scale bar represented 100 μm .

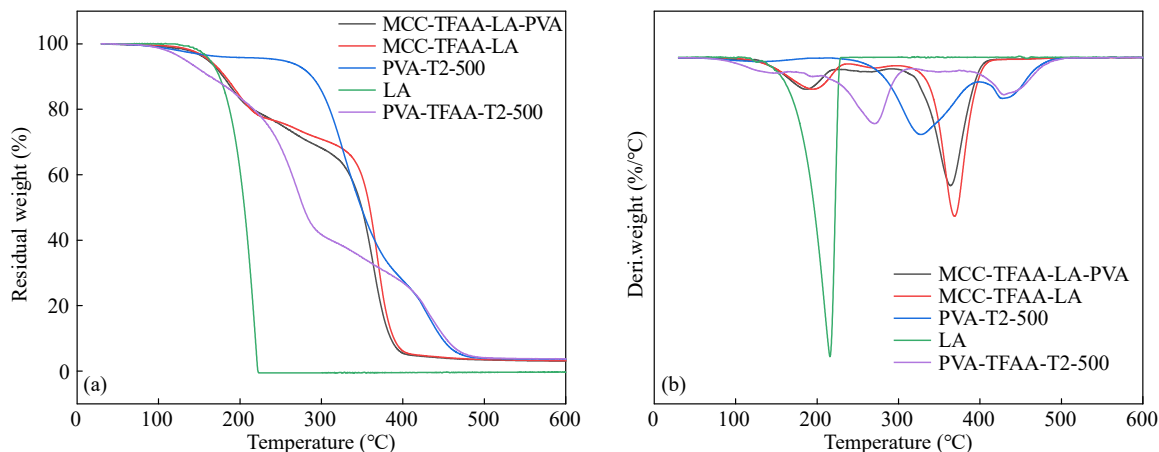


Fig. 12 (a) TGA and (b) DTG curves of MCC-TFAA-LA-PVA, MCC-TFAA-LA, PVA-T2-500, LA and PVA-TFAA-T2-500. (The online version is colorful.)

染，并且对产物的热性能和熔融流动行为无显著影响。

3 结论

综上，本文提出了一种通过直接球磨未经预处理MCC，TFAA与LA来制备LCE的方法，实现了在无溶剂条件下一步法制备月桂酸纤维素酯。通过调控机械化学反应条件，成功制得一系列DS高达2.57~2.99，起始流动温度 T_f 为115~

180 °C的热塑性LCEs。基于能耗、DS以及性能的考虑，最佳反应条件为投料摩尔比MCC:TFAA:LA = 1:6:3、球磨转速和时间分别为400 r/min和4 h。最后，在体系中引入PVA，可有效简化后处理步骤，除去未反应的TFAA，为反应更加绿色环保提供了新的可能。本策略相较于传统方法具有制备过程简单、单体用量少、与均相反应相比反应时间短和绿色环保等优势，有望应用于工业上大规模地制备热塑性纤维素衍生物。

REFERENCES

- 1 Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(7), 3941–3994.
- 2 Kane, I. A.; Clare, M. A.; Miramontes, E.; Wogelius, R.; Rothwell, J. J.; Garreau, P.; Pohl, F. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation. *Science*, **2020**, 368(6495), 1140–1145.
- 3 Li, L. Z.; Luo, Y. M.; Li, R. J.; Zhou, Q.; Peijnenburg, W. J. G. M.; Yin, N.; Yang, J.; Tu, C.; Zhang, Y. C. Effective uptake of submicrometre plastics by crop plants *via* a crack-entry mode. *Nat. Sustain.*, **2020**, 3, 929–937.
- 4 Yu, Y.; Tyrikos-Ergas, T.; Zhu, Y. T.; Fittolani, G.; Bordoni, V.; Singhal, A.; Fair, R. J.; Grafmüller, A.; Seeberger, P. H.; Delbianco, M. Systematic hydrogen-bond manipulations to establish polysaccharide structure-property correlations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(37), 13127–13132.
- 5 Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(22), 3358–3393.
- 6 Ye, D. Y.; Montané, D.; Farriol, X. Preparation and characterisation of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus. *Carbohydr. Polym.*, **2005**, 61(4), 446–454.
- 7 Ye, D.; Montané, D.; Farriol, X. Preparation and characterisation of methylcelluloses from. *Carbohydr. Polym.*, **2005**, 62(3), 258–266.
- 8 Onwukamike, K. N.; Grelier, S.; Grau, E.; Cramail, H.; Meier, M. A. R. Sustainable transesterification of cellulose with high oleic sunflower oil in a DBU-CO₂ switchable solvent. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6(7), 8826–8835.
- 9 Onwukamike, K.; Grelier, S.; Grau, E.; Cramail, H.; Meier, M. A. R. Critical review on sustainable homogeneous cellulose modification: why renewability is not enough. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(2), 1826–1840.
- 10 Kanwar, S.; Ali, U.; Mazumder, K. Effect of cellulose and starch fatty acid esters addition on microstructure and physical properties of Arabinoxylan films. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 270, 118317.
- 11 Men, S.; Jiang, X. Y.; Xiang, X. T.; Sun, G. X.; Yan, Y. H.; Lyu, Z. H.; Jin, Y. J. Synthesis of cellulose long-chain esters in 1acetate-butyl-3-methylimidazolium: structure-property relations. *Polym. Sci. Ser. B*, **2018**, 60(3), 349–353.
- 12 Wen, X. X.; Wang, H. H.; Wei, Y.; Wang, X. Y.; Liu, C. F. Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 168, 247–254.
- 13 Gallego, R.; Piras, C. C.; Rutgeerts, L. A. J.; Fernández-Prieto, S.; de Borggraeve, W. M.; Franco, J. M.; Smets, J. Green approach for the activation and functionalization of jute fibers through ball milling. *Cellulose*, **2020**, 27(2), 643–656.
- 14 Huang, L.; Wu, Q.; Wang, Q. W.; Wolcott, M. One-step activation and surface fatty acylation of cellulose fibers in a solvent-free condition. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(19), 15920–15927.
- 15 Piras, C. C.; Fernández-Prieto, S.; De Borggraeve, W. M. Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives. *Nanoscale Adv.*, **2019**, 1(3), 937–947.
- 16 Wang, G. W. Mechanochemical organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(18), 7668–7700.
- 17 Wang, Z.; Ayarza, J.; Esser-Kahn, A. P. Mechanically initiated bulk-scale free-radical polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 131(35), 12151–12154.
- 18 Amrute, A. P.; Zibrowius, B.; Schüth, F. Mechanochemical grafting: a solvent-less highly efficient method for the synthesis of hybrid inorganic-organic materials. *Chem. Mater.*, **2020**, 32(11), 4699–4706.

- 19 Crawford, D. E.; Miskimmin, C. K. G.; Albadarin, A. B.; Walker, G.; James, S. L. Organic synthesis by twin screw extrusion (TSE): continuous, scalable and solvent-free. *Green Chem.*, **2017**, 19(6), 1507–1518.
- 20 Boissou, F.; Sayoud, N.; De Oliveira Vigier, K.; Barakat, A.; Marinkovic, S.; Estrine, B.; Jérôme, F. Acid-assisted ball milling of cellulose as an efficient pretreatment process for the production of butyl glycosides. *ChemSusChem*, **2015**, 8(19), 3263–3269.
- 21 Hernández-Varela, J. D.; Chanona-Pérez, J. J.; Calderón Benavides, H. A.; Cervantes Sodi, F.; Vicente-Flores, M. Effect of ball milling on cellulose nanoparticles structure obtained from garlic and agave waste. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 255, 117347.
- 22 Ling, Z.; Wang, T.; Makarem, M.; Santiago Cintrón, M.; Cheng, H. N.; Kang, X.; Bacher, M.; Pothast, A.; Rosenau, T.; King, H.; Delhom, C. D.; Nam, S.; Vincent Edwards, J.; Kim, S. H.; Xu, F.; French, A. D. Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose. *Cellulose*, **2019**, 26(1), 305–328.
- 23 Tyufekchiev, M.; Ralph, K.; Duan, P.; Yuan, S. C.; Schmidt-Rohr, K.; Timko, M. T. Rapid depolymerization of decrystallized cellulose to soluble products via ethanolysis under mild conditions. *ChemSusChem*, **2020**, 13(10), 2634–2641.
- 24 Huang, Z. Q.; Tan, Y. F.; Zhang, Y. J.; Liu, X. P.; Hu, H. Y.; Qin, Y. B.; Huang, H. M. Direct production of cellulose laurate by mechanical activation-strengthened solid phase synthesis. *Bioresour. Technol.*, **2012**, 118, 624–627.
- 25 Chen, X.; Zheng, N.; Wang, Q.; Liu, L. Z.; Men, Y. F. Side-chain crystallization in alkyl-substituted cellulose esters and hydroxypropyl cellulose esters. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 162, 28–34.
- 26 Hanabusa, H.; Izgorodina, E. I.; Suzuki, S.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M. Cellulose-dissolving protic ionic liquids as low cost catalysts for direct transesterification reactions of cellulose. *Green Chem.*, **2018**, 20(6), 1412–1422.
- 27 Pei, M.; Peng, X. W.; Shen, Y. Q.; Yang, Y. L.; Guo, Y. L.; Zheng, Q.; Xie, H. B.; Sun, H. Synthesis of water-soluble, fully biobased cellulose levulinate esters through the reaction of cellulose and alpha-angelica lactone in a DBU/CO₂/DMSO solvent system. *Green Chem.*, **2020**, 22(3), 707–717.
- 28 Hinner, L. P.; Wissner, J. L.; Beurer, A.; Nebel, B. A.; Hauer, B. Homogeneous vinyl ester-based synthesis of different cellulose derivatives in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate. *Green Chem.*, **2016**, 18(22), 6099–6107.
- 29 Morooka, T.; Norimoto, M.; Yamada, T.; Shiraishi, N. Dielectric properties of cellulose acylates. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29(12), 3981–3990.

Research Article

Direct One-step Synthesis of Cellulose Laurate Ester via Mechanochemical Method

Zi-wei Feng, Meng-lei Li, Pei-yao Li, Kai Zhang*, Ming-bo Yang*

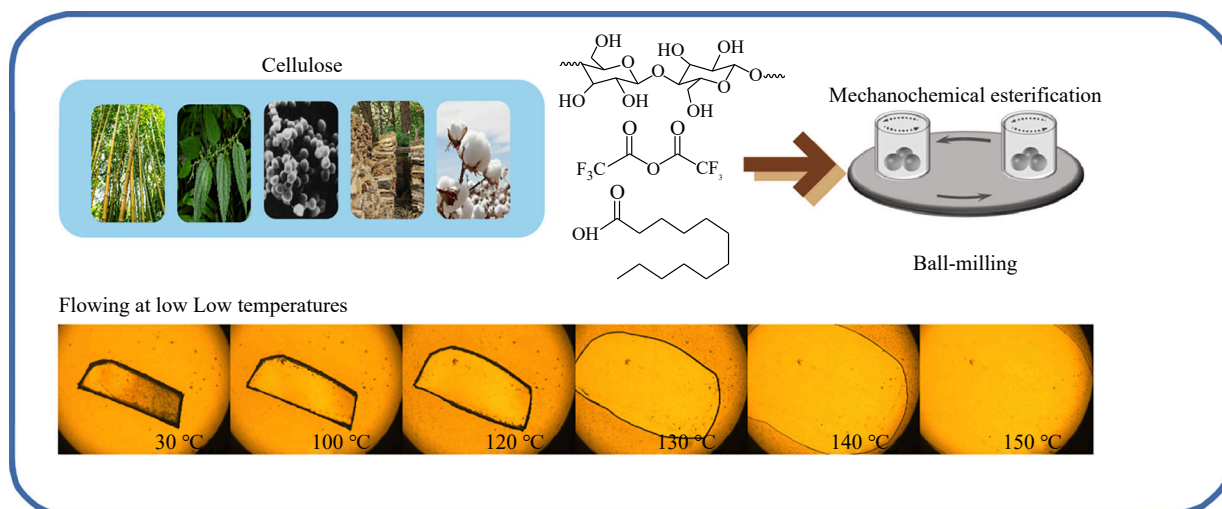
(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract This study presents a simple method to obtain LCE with high degree of substitution (DS>2.5) by directly utilizing microcrystalline cellulose (MCC), trifluoroacetic anhydride (TFAA), and long chain lauric acid (LA). The impact of ball milling speed, grinding time, and feeding ratio on substitution, melting behavior, and thermal stability is thoroughly investigated. The results show that with increasing ball milling speed and time, LCE substitution increased and the melting temperature decreased. When the DS is larger than 2.81, LCE can be completely melted. Optimal conditions involve a feed ratio of 1:6:3, and ball milling at 400 r/min for 4 h yields cellulose laurel ester with a flow temperature (T_f) of 115 °C and a decomposition temperature of 324 °C. In addition, the introduction of PVA into the system is explored to mitigate excessive TFAA and the side product trifluoroacetic acid. The results show that PVA not only fixed trifluoroacetic acid successfully but also had little effect on the melting and processing properties of the product. This strategy has significant advantages over

* Corresponding authors: Kai Zhang, E-mail: k.zhang@scu.edu.cn

Ming-bo Yang, E-mail: yangmb@scu.edu.cn

conventional homogeneous methods, such as streamlining the preparation process, reducing monomer quantities, shortening reaction time, and promoting environmental friendliness. Its potential application in large-scale industrial production of thermoplastic cellulose derivatives is promising.



Keywords Cellulose, Cellulose laurate ester, Mechanochemistry, Heterogeneous reaction