

壳聚糖在 4 种咪唑型离子液体中溶解性的研究*

朱庆松^{1**} 韩小进^{1,2} 程春祖¹ 武长城²

(¹ 中国纺织科学研究院 生物源纤维制造技术国家重点实验室 北京 100025)

(² 天津工业大学 改性与功能纤维天津市重点实验室 天津 300160)

摘 要 研究、比较了壳聚糖在 4 种咪唑型离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ([BMIM]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐 ([BMIM]Ac)、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 ([EMIM]Ac) 和氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑 ([AMIM]Cl) 中的溶解性,提出了可能的溶解机理,并利用红外光谱 (FTIR)、热重分析 (TGA) 和 X-射线衍射 (XRD) 等研究了溶解后再生的壳聚糖的结构和性能的变化.结果表明,这 4 种离子液体对壳聚糖的溶解能力不仅与阴离子有关,也受阳离子结构的影响,其中 [EMIM]Ac 对壳聚糖的溶解能力最强,在 [EMIM]Ac 中 110℃ 下壳聚糖的溶解浓度达到 15.5 wt%;随着溶解温度的升高和溶解时间的延长,壳聚糖在离子液体中的溶解浓度增加,但黏均分子量下降;溶解后再生的壳聚糖热稳定性有所降低,结晶结构也发生了转变,从 α 型转变成 β 型.

关键词 离子液体,壳聚糖,溶解性,再生

壳聚糖 (chitosan) 是自然界中储量丰富的天然高分子材料,属环境友好,符合可持续发展的可再生性资源.壳聚糖具有许多优良的生物特性,在生物医药等领域应用广泛.然而由于其存在着强烈的分子内和分子间氢键作用,可用于壳聚糖溶解加工的溶剂有限,一定程度上限制了其研究与应用^[1,2].

离子液体 (ionic liquid) 具有极性、不挥发、不易燃、对许多无机和有机物具有良好的溶解性和对大多数试剂稳定等优良特性,近年来引起了人们的关注^[3-5].自 2002 年 Swatloski 等^[6]发现一些离子液体能溶解纤维素后,已有许多关于离子液体用于纤维素溶解、加工和改性等的研究报告^[7-10].壳聚糖具有和纤维素相似的分子结构,但目前有关离子液体对壳聚糖溶解性的研究报告却很少.

Xie 等^[11]在进行甲壳素和壳聚糖的离子液体 [BMIM]Cl 溶液对 CO₂ 吸附的研究中,于 110℃ 下溶解 5 h 制得了壳聚糖 (脱乙酰度 88%,平均分子量 $3 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$) 浓度为 10 wt% 的溶液,但其只进行了 110℃ 下的溶解实验,而且仅得到了半透明的溶液.

Wu 等^[12]在进行 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐 ([BMIM]Ac) 离子液体对不同来源和黏均分子量的甲壳素的溶解性研究中,也仅简单地给出了

110℃ 下壳聚糖 (脱乙酰度 95%,黏均分子量 97000) 在离子液体 [BMIM]Cl、[BMIM]Ac 和 [AMIM]Cl 中可分别溶解 10 wt%、12 wt% 和 8 wt% 的浓度,而未涉及有关壳聚糖溶解性能的其他方面的研究.

Zhang 等^[13]对壳聚糖在离子液体 [BMIM]Cl 和 [BMIM]Br 中的水解进行了研究,其中将 0.255 mg 壳聚糖加入 4 g 离子液体中,100℃ 搅拌得到透明溶液.但该溶液中壳聚糖的浓度很低,不能很好地反映壳聚糖在离子液体中的溶解特性.

Xiao 等^[14]利用氯化 1,3-二甲基咪唑 ([DMIM]Cl) 与氯化 1-氢-3-甲基咪唑 ([HMIM]Cl) 的混合离子液体 ([DMIM]Cl/[HMIM]Cl = 9/1) 溶解壳聚糖 (脱乙酰度 > 90%),发现该混合离子液体对壳聚糖具有良好的溶解性,且溶解能力优于 [AMIM]Cl/[HMIM]Cl 的混合离子液体,但未具体研究 [AMIM]Cl 和 [DMIM]Cl 对壳聚糖的溶解性能,而且 [DMIM]Cl 的合成反应温度高、时间长 (170℃, 20 h),另外离子液体混合应用也不利于回收.

梁升等^[15]比较了甘氨酸醋酸盐 ([Gly]Cl) 等多种氨基酸类离子液体水溶液对壳聚糖的溶解性能,表明其中 [Gly]Cl 的水溶液对壳聚糖溶解能力较好,但该离子液体水溶液对壳聚糖的溶解浓度仅能达到 6.3 wt%,且壳聚糖在溶解过程中降

* 2010-09-19 收稿,2011-01-06 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: lyfzhu@sohu.com

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10272

解严重.

从目前文献报道看,能有效溶解纤维素的离子液体仍主要是咪唑型离子液体^[16],这主要和这类离子液体具有良好的热稳定性以及对纤维素降解程度较轻等有关^[17].另外,1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM]Ac)离子液体对纤维素的溶解能力优异^[8,9],但目前鲜见有壳聚糖在[EMIM]Ac中溶解性能的研究报道.

本文对4种咪唑型离子液体[BMIM]Cl、[BMIM]Ac、[AMIM]Cl和[EMIM]Ac对壳聚糖的溶解性能进行了研究、比较,利用FT-IR、TGA和XRD等研究了壳聚糖溶解再生后的结构与性能的变化,并考察了在[EMIM]Ac中溶解温度和溶解时间对壳聚糖黏均分子量的影响.

1 实验部分

1.1 药品试剂

壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$, $M_n = 9.08 \times 10^5$)购于国药试剂,使用前经 100°C 真空干燥8 h. [BMIM]Cl、[AMIM]Cl购于上海晶纯试剂有限公司,试剂级,纯度分别为95%、97%; [BMIM]Ac、[EMIM]Ac购于BASF公司,试剂级,纯度分别为95%、90%.这4种离子液体使用前均在 100°C 真空干燥24 h.

1.2 实验方法与表征

1.2.1 壳聚糖的溶解

将10 g离子液体加入烧瓶中,在 60°C 和搅拌条件下每次加入0.05 g壳聚糖,待上一次加入的壳聚糖完全溶解后,再加入下一次0.05 g,以此类推,至继续搅拌6 h壳聚糖不能完全溶解为止,分离除去未溶解的壳聚糖,得到壳聚糖溶液.

按同样的方法分别进行 80°C 、 100°C 和 110°C 下的溶解实验.

1.2.2 壳聚糖再生

将得到的壳聚糖热溶液倒入大量的蒸馏水中使壳聚糖析出,分离析出的壳聚糖并用蒸馏水反复洗涤除去离子液体溶剂,然后在 80°C 真空干燥箱中烘干.

1.2.3 壳聚糖溶解过程的观察

在 100°C 下,将壳聚糖分别以2 wt%的浓度溶解于[EMIM]Ac和[AMIM]Cl中,在溶解过程中于不同的时间取样,用偏光显微镜观察溶解情况.

1.2.4 壳聚糖黏均分子量的测定

按文献[18]中的方法测定壳聚糖的黏均分子量.

1.2.5 红外光谱测定

采用Varian 3100 FTIR光谱仪,用压片法测定.

1.2.6 热性能测试

采用美国PerkinElmer公司Pyris TGA仪测定,升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛,流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,样品量5~10 mg.

1.2.7 X-射线衍射测定

采用荷兰PANALYTICAL XPERT-PRO型X射线衍射仪测定,电压40 kV,扫描角度 $5^\circ \sim 60^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖在离子液体中的溶解

在4种咪唑型离子液体中,于不同温度下得到的壳聚糖的溶解浓度列于表1中.

Table 1 The dissolution concentration of chitosan in different ionic liquids at various temperatures

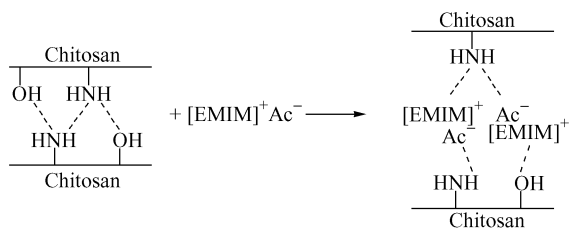
ILs	The dissolution concentration of chitosan (wt%)			
	60°C	80°C	100°C	110°C
[BMIM]Cl	—	2.2	2.6	3.1
[AMIM]Cl	1.7	5.0	8.1	9.8
[BMIM]Ac	2.2	4.5	8.9	11.2
[EMIM]Ac	4.0	8.4	13.4	15.5

离子液体[BMIM]Cl的熔点为 65°C 左右, 60°C 下难以进行[BMIM]Cl对壳聚糖的溶解实验.从表1中可以看出,4种离子液体对壳聚糖均具有一定的溶解能力,并且壳聚糖在这4种离子液体中的溶解浓度均随溶解温度的升高而增加;壳聚糖在[BMIM]Cl中较难溶解,而在其他3种离子液体中溶解性较好,尤其在[EMIM]Ac中, 110°C 下可得到15.5 wt%的溶解浓度.

从表1中还可以看出,对于[BMIM]Cl和[BMIM]Ac,具有相同的阳离子,但阴离子不同,同温度下壳聚糖在它们中的溶解浓度不同;对于[BMIM]Cl和[AMIM]Cl,以及[BMIM]Ac和[EMIM]Ac,在阴离子相同的情况下,由于阳离子不同,同温度下壳聚糖的溶解浓度也不同.可见,这4种离子液体对壳聚糖的溶解能力既与阴离子不同有关,同时也受阳离子结构的影响.

对于离子液体[BMIM]Cl,Swatloski等^[6]认为,纤维素在其中的溶解主要与纤维素中羟基上

的氢原子和离子液体的阴离子 Cl^- 间的相互作用有关;Michels 等^[19]认为,纤维素在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中溶解过程中,既不发生衍生化,也不形成络合物,而用电子-给体-受体(EDA)解释溶解机理可能是合理的,即阴离子 Cl^- 作为给电子体,而阳离子 $[\text{BMIM}]^+$ 作为受电子体分别与纤维素羟基上的氢原子和氧原子发生作用. Michels 等^[19]进一步认为,在纤维素/ $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 溶液体系中存在这样的结构: $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 插入纤维素重复结构单元上 C3 和 C6 位羟基的分子间氢键,从而使纤维素链间的氢键延长. 对于离子液体 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 溶剂,文献[16,20]中提出了纤维素可能的溶解机理:在加热条件下,离子液体中的离子对发生解离,形成游离的阳离子 $[\text{AMIM}]^+$ 和阴离子 Cl^- ,阴离子 Cl^- 和纤维素大分子链中羟基上的氢原子形成氢键,而游离的阳离子 $[\text{AMIM}]^+$ 和纤维素大分子链中羟基上的氧原子作用,从而破坏了纤维素分子间氢键,导致纤维素在离子液体中的溶解. Wu 等^[12]认为,甲壳素在离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Ac}$ 中的溶解机理主要是通过离子液体的阴离子与甲壳素中乙酰氨基及羟基上的氢原子发生作用,破坏甲壳素中的氢键网络. 壳聚糖分子结构与纤维素相似,但由于 $-\text{NH}_2$ 的存在,更强地参与了氢键的形成,所以氢键网络结构较纤维素更为复杂. 基于以上观点和实验结果,我们认为这 4 种离子液体对壳聚糖的溶解机理可能是,离子液体的阴离子既可以和壳聚糖大分子链中羟基上的氢原子形成氢键,也可以和其大分子链中氨基上的氢原子形成氢键,而离子液体的阳离子既可以和壳聚糖大分子链中羟基上的氧原子作用,也可以和大分子链中氨基上的氮原子作用,从而破坏壳聚糖中的氢键网络,减弱壳聚糖中原有的强氢键作用,导致壳聚糖在离子液体中溶解. 以壳聚糖在 $[\text{EMIM}]\text{Ac}$ 中的溶解为例,溶解机理如示意图 1 所示.



Scheme 1 The possible dissolution mechanism of chitosan in $[\text{EMIM}]\text{Ac}$

文献[20,22]报道,含羧酸阴离子的离子液

体具有强的氢键接受能力,是生物高分子的潜在溶剂. 对阴离子如 HCOO^- 、 Cl^- 和 Ac^- 而言, HCOO^- 的氢键接受能力大于 Cl^- ^[21],而 Ac^- 作为酸度低于甲酸的乙酸的共轭碱,较 HCOO^- 是更强的氢键受体^[12]. 相关的 NMR 研究也表明,作为弱酸共轭碱的 Ac^- ,比强酸的阴离子具有更强的氢键接受能力^[23,24]. 因此,与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 和 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 中的阴离子 Cl^- 相比, $[\text{BMIM}]\text{Ac}$ 和 $[\text{EMIM}]\text{Ac}$ 中的阴离子 Ac^- 更易与壳聚糖中 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 上的氢原子作用,形成更稳定的氢键,因而这两种醋酸盐离子液体对壳聚糖的溶解能力大于这两种氯盐离子液体,在这两种醋酸盐离子液体中可得到较高的壳聚糖溶解浓度. 这与阴离子为 Ac^- 的比阴离子为 Cl^- 的咪唑型离子液体可溶解较高浓度的纤维素的结论是一致的^[9].

Dawsey 等^[25]提出,具有体积小、强极性的阳离子和体积较大的可极化的阴离子的溶剂对纤维素将具有好的溶解能力. Swatloski 等^[6]也发现,随着离子液体阳离子体积的增大,比如在咪唑环上有较长链的烷基取代,离子液体对纤维素的溶解能力降低. Kosan 等^[9]认为,与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中的阳离子相比, $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 中较小的阳离子与纤维素中氢键的相互作用程度可能更大. 因此对阴离子相同的 $[\text{BMIM}]\text{Ac}$ 和 $[\text{EMIM}]\text{Ac}$ 而言,可以认为后者的阳离子体积较小,有利于阳离子与壳聚糖中 $-\text{OH}$ 的氧原子和 $-\text{NH}_2$ 的氮原子产生更强的作用,从而使 $[\text{EMIM}]\text{Ac}$ 对壳聚糖的溶解能力大于 $[\text{BMIM}]\text{Ac}$,在 $[\text{EMIM}]\text{Ac}$ 中可得到较高的壳聚糖溶解浓度.

对阴离子相同的 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 和 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 而言,文献[16,20]中认为,与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中阳离子上的丁基相比, $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 中阳离子上的烯丙基含 3 个碳原子,加上双键的存在,使 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 中阳离子比 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中阳离子体积小,有利于进攻纤维素羟基上的氧原子,而且由于烯丙基中双键的存在导致 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 中阳离子的缺电子程度增加,也增强阳离子与纤维素羟基氧原子的相互作用,这两方面因素使得 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 比 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 对纤维素的溶解能力更强. 因此,也可以认为,与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 的阳离子相比, $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 的阳离子因体积小和缺电子程度增加,更易与壳聚糖中 $-\text{OH}$ 的氧原子和 $-\text{NH}_2$ 的氮原子形成更强的作用,从而 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 对壳聚糖的溶解能力大于 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$,在 $[\text{AMIM}]\text{Cl}$ 中可得到较高的壳聚糖

溶解浓度.

本研究得到壳聚糖在 [BMIM]Cl 中 110℃ 下的溶解浓度为 3.1 wt%, 这与 Xie 等^[11] 报道的 10 wt% 的浓度有较大差别, 可能是由于后者溶液制备时未进行分离操作, 溶液中含有未溶的壳聚糖, 所以其溶液是半透明的; 虽然 Wu 等^[12] 也报道了壳聚糖在 [BMIM]Cl 中 110℃ 下溶解浓度可达 10 wt%, 但其仅仅是给出了这一数据, 并未给出溶解

时间和溶液溶解状况等, 也可能是由于其所用的壳聚糖的相对分子质量 ($M_v = 97000$) 较低的缘故.

2.2 壳聚糖在离子液体中溶解过程的观察

图 1(a) 和 1(b) 分别为壳聚糖在 [EMIM]Ac 和 [AMIM]Cl 中于 100℃ 下的溶解过程中, 不同时间下的溶液或分散液的偏光显微镜照片.

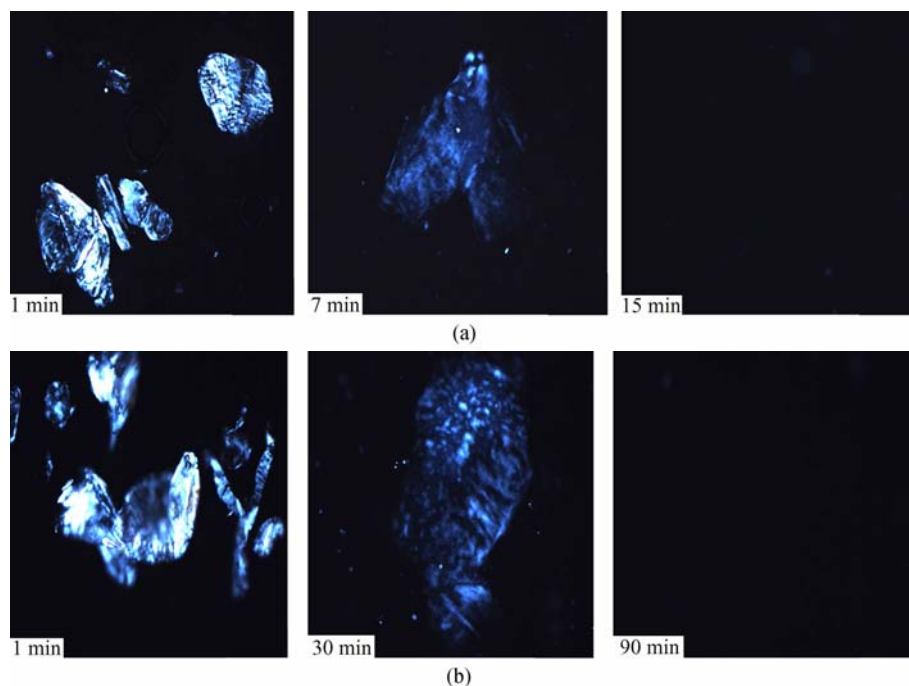


Fig. 1 POM images ($\times 100$) of chitosan dissolution in ionic liquid [EMIM]Ac (a) and [AMIM]Cl (b) at 100℃

从图中可以看出, 起始阶段壳聚糖在离子液体中基本没发生溶解, 可以清晰地观察到壳聚糖粒子的存在; 随着溶解时间延长, 在 [EMIM]Ac 中到 7 min、在 [AMIM]Cl 中到 30 min 时, 由于离子液体进入壳聚糖内部, 使壳聚糖溶胀, 同时由于溶解, 壳聚糖粒子呈大而疏松的薄片状, 但壳聚糖的轮廓仍依稀可见; 进一步随时间延长, 在 [EMIM]-Ac 中到 15 min、在 [AMIM]Cl 中到 90 min 时, 已观察不到壳聚糖粒子的存在, 壳聚糖已完全溶解, 并且冷却至室温, 壳聚糖不会从溶液中析出. 可见, 壳聚糖的溶解经历了溶胀—溶解过程, 而且在 [EMIM]Ac 中比在 [AMIM]Cl 中溶解较快.

2.3 壳聚糖再生后的结构与性能

2.3.1 红外光谱

图 2 为溶解前的壳聚糖及其在 4 种离子液体中于 100℃ 溶解后再生的壳聚糖的 FTIR 谱图.

从图 2 中可以看出, 溶解后再生的壳聚糖与

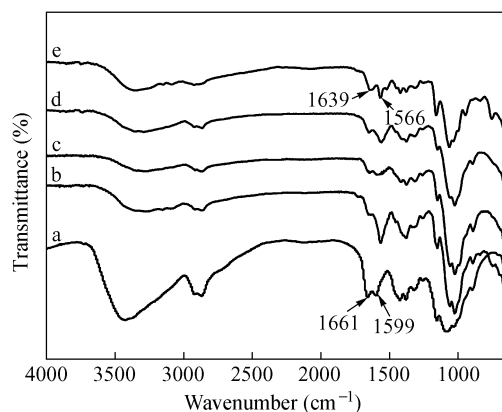


Fig. 2 The FTIR spectra for chitosan (a) and regenerated chitosan from different ionic liquids (b: [EMIM]Ac; c: [BMIM]Ac; d: [BMIM]Cl; e: [AMIM]Cl)

溶解前的壳聚糖的 FT-IR 谱图几乎完全相同, 没有新的官能团特征吸收峰出现, 这说明壳聚糖在这 4 种离子液体中的溶解过程中没有发生衍生化

反应.

文献[26]中指出, α -壳聚糖在 1657 cm^{-1} 出现酰胺 C=O 的伸缩振动吸收峰(酰胺 I 谱带),在 1599 cm^{-1} 出现 -NH_2 的 N-H 弯曲振动吸收峰(-NH_2 吸收谱带); β -壳聚糖的酰胺 I 谱带和 -NH_2 吸收谱带分别移至 1651 cm^{-1} 和 1583 cm^{-1} . 从图 2 可以看出,溶解前的壳聚糖在 1661 cm^{-1} 出现酰胺 I 谱带,在 1599 cm^{-1} 出现 -NH_2 吸收谱带,可以认为溶解前的壳聚糖是 α 型;溶解后再生的壳聚糖的酰胺 I 谱带移至 1639 cm^{-1} , -NH_2 吸收谱带移至 1566 cm^{-1} ,与文献[26]报道的 β -壳聚糖的相应谱带的峰位接近. 因而可以认为,壳聚糖经过离子液体溶解再生后,通过氢键的重新缔合,很有可能晶型发生了转变,即可能由溶解前的 α 型转变成了再生的 β 型.

2.3.2 热性能分析

图 3 为溶解前的壳聚糖及其在 4 种离子液体中于 100°C 溶解后再生的壳聚糖的 TG/DTG 曲线.

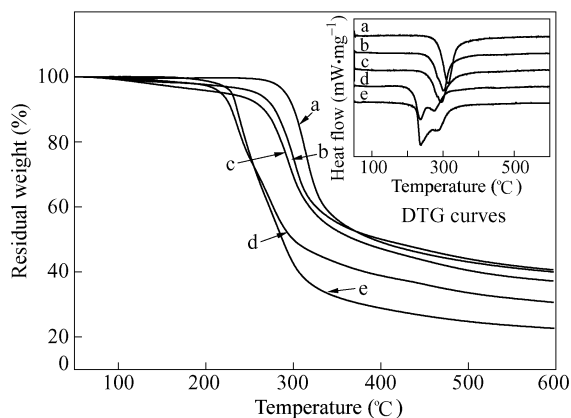


Fig. 3 TG /DTG curves of chitosan (a) and regenerated chitosan from different ionic liquids (b: [EMIM] Ac; c: [BMIM] Ac; d: [BMIM] Cl; e: [AMIM] Cl)

从图 3 可以看出,再生的壳聚糖较溶解前的壳聚糖热分解温度都有所降低,说明再生的壳聚糖热稳定性较低. 从两种氯盐离子液体中再生的壳聚糖均出现了 2 个阶段的热分解,这明显不同于从 2 种醋酸盐离子液体中再生的壳聚糖的热分解现象,这可能是由于,因 2 种醋酸盐离子液体对壳聚糖的溶解能力大于 2 种氯盐离子液体,结果在前者的溶液中壳聚糖的结晶区被完全破坏,而在后者的溶液中存在着未被完全破坏的小的结晶区. 有趣的是,按照从 [BMIM] Cl、[AMIM] Cl、[BMIM] Ac 和 [EMIM] Ac 中再生这一顺序,再生

壳聚糖的热稳定性呈升高的趋势,与这 4 种离子液体对壳聚糖溶解能力增强的趋势相一致,这一现象可解释为,离子液体对壳聚糖的溶解能力越强,其与壳聚糖分子间的相互作用越强,而在再生过程中壳聚糖分子脱除离子液体溶剂就越慢,从而避免再生过程中壳聚糖链的快速无归聚集,有利于形成较有序紧密结构,因而得到热稳定性较高的再生壳聚糖.

2.3.3 X 射线衍射分析

图 4 为溶解前的壳聚糖及其在 4 种离子液体中于 100°C 溶解后再生的壳聚糖的 X 射线衍射图.

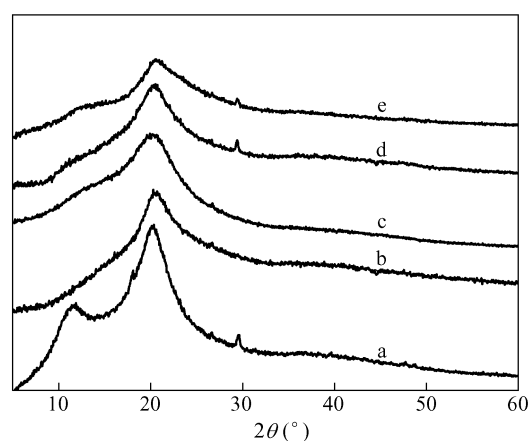


Fig. 4 XRD patterns of chitosan (a) and regenerated chitosan from different ionic liquids (b: [EMIM] Ac; c: [BMIM] Ac; d: [BMIM] Cl; e: [AMIM] Cl)

从图中可以看出,再生的壳聚糖与溶解前的壳聚糖的衍射图有着明显的不同. 溶解前的壳聚糖在 10° 左右和 20° 左右均出现较强的衍射峰,而再生的壳聚糖在 10° 左右的衍射峰几乎消失,在 20° 左右的衍射峰强度减弱. 文献[26]中指出,在同样的脱乙酰度下, α -壳聚糖具有很高的结晶度,而 β -壳聚糖在 10° 左右的衍射峰几乎消失. 这进一步说明了再生的壳聚糖由原来的 α 型转变成了 β 型. 从图中还可以看出,从 2 种氯盐离子液体中再生的壳聚糖与溶解前的壳聚糖一样在 30° 附近出现了衍射峰,而从 2 种醋酸盐离子液体中再生的壳聚糖在此处的衍射峰消失,这进一步说明上述从 2 种氯盐离子液体中再生的壳聚糖均出现了 2 个阶段的热分解现象,很可能是由于在 2 种氯盐离子液体的溶液中存在着壳聚糖的未被完全破坏的小的结晶区.

2.3.4 溶解温度和时间对壳聚糖相对分子质量的影响

壳聚糖在 [EMIM] Ac 中分别于 60℃、80℃ 和 100℃ 下溶解 80 min, 测得再生壳聚糖的黏均分子量分别为 7.98×10^5 、 7.82×10^5 和 4.53×10^5 ; 在 80℃ 下分别溶解 80、200 和 300 min, 测得再生壳聚糖的黏均分子量分别为 7.82×10^5 、 7.47×10^5 和 6.86×10^5 , 而溶解前原始壳聚糖的黏均分子量为 9.08×10^5 . 从而可以看出, 随着溶解温度的升高、溶解时间的延长, 壳聚糖的黏均分子量逐渐下降. 溶解温度对壳聚糖黏均分子量的影响较大, 100℃ 溶解 80 min 壳聚糖黏均分子量较溶解前明显下降, 由原来的 9.08×10^5 下降至 4.53×10^5 . 所以在实际应用中应尽可能降低溶解温度.

3 结论

(1) 所研究的 4 种咪唑型离子液体对壳聚糖

均具有一定的溶解能力, 其中 [EMIM] Ac 的溶解能力最强, 在 [EMIM] Ac 中 110℃ 下可得到 15.5 wt% 的壳聚糖溶解浓度.

(2) 这 4 种咪唑型离子液体对壳聚糖的溶解能力与其阴阳离子的结构有关, 其中醋酸盐离子液体的溶解能力大于氯盐离子液体.

(3) 壳聚糖在这 4 种离子液体中的溶解过程中没有发生衍生化反应; 壳聚糖经溶解再生过程晶型发生了转变, 由原来的 α 型转变成 β 型, 且再生壳聚糖的热稳定性有所降低.

(4) 壳聚糖在 [EMIM] Ac 中溶解时, 随着溶解温度的升高、溶解时间的延长, 壳聚糖的黏均分子量逐渐下降.

REFERENCES

- Pillai C K S, Willi P. Prog Polym Sci, 2009, 34: 641 ~ 678
- Poirier M, Charlet G. Carbohydr Polym, 2002, 50: 363 ~ 70
- Hu Xuesheng(胡雪生), Yu Jiang(余江). Chemical Newsletter(化学通讯), 2005, (12): 906 ~ 910
- Zhang Puyu(张普玉), Liu Yang(刘洋), Peng Lichao(彭李超). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (1): 59 ~ 64
- Zhu Ning(朱宁), Ling Jun(凌君), Xiao Kun(肖琨). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (8): 838 ~ 840
- Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. J Am Chem Soc, 2002, 124: 4974 ~ 4975
- Ren Qiang(任强), Wu Jin(武进), Zhang Jun(张军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3): 448 ~ 451
- Hermanutz F, Gahr F, Uerdinger E, Meister F, Kosan B. Macromol Symp, 2008, 262, 23 ~ 27
- Kosan B, Michels C, Meierer F. Cellulose, 2008, 15: 59 ~ 66
- Wu R L, Wang X L, Li F, Li H Z, Wang Y Z. Bioresour Technol, 2009, 100: 2569 ~ 2574
- Xie H B, Zhang S B, Li S H. Green Chem, 2006, 8: 630 ~ 633
- Wu Y S, Sasaki T, Irie S, Sakurai K. Polymer, 2008, 49: 2321 ~ 2327
- Zhang Z H, Li C Z, Wang Q. Carbohydr Polym, 2009, 78: 685 ~ 689
- Xiao W J, Chen Q, Wu Y, Wu T H, Dai L Z. Carbohydr Polym, 2011, 83: 233 ~ 238
- Liang Sheng(梁升), Ji Huanhuan(纪欢欢), Li Lu(李露), Yu Shitao(于世涛), Liu Fusheng(刘福胜), Xie Congxia(解从霞). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2010, 26(2): 70 ~ 72
- Zhang Jinmin(张金明), Zhang Jun(张军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (12): 1376 ~ 1398
- Zhang Suojiang(张锁江), Lv Xingmei(吕兴梅). Ionic Liquid-From Basic Research to Industrial Application(离子液体-从基础研究到工业应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2006. 332 ~ 337
- Cheng Lusheng(陈鲁生), Zhou Wu(周武), Jiang Yunsheng(姜云生). Chemical Newsletter(化学通报), 1996, (4): 57 ~ 57
- Michels C, Kosan B. Lenzinger Berichte, 2005, 84: 62 ~ 70
- Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S. Macromolecules, 2005, 38: 8272 ~ 8277
- Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. Biomacromolecules, 2006, 7: 3295 ~ 3297
- Lau R M, Sorgedragar M J, Carrea G, Rantwijk F V, Secundo F, Sheldon R A. Green Chem, 2004, 6: 483 ~ 487
- Bonhoe P, Dias A P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Gratzel M. Inorg Chem, 1996, 35: 1168 ~ 1178
- MacFarlane D R, Pringle J M, Johansson K M, Forsyth S A, Forsyth M. Chem Commun, 2006, 1905 ~ 1907
- Dawsey T R, McCormick C L. J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys, 1990, 30: 405 ~ 440
- Jiang Tingda(蒋挺大). Chitosan(壳聚糖). Beijing(北京), Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006. 14 ~ 29

STUDY ON DISSOLUBILITY OF CHITOSAN IN FOUR KINDS OF IMIDAZOLE-BASED IONIC LIQUIDS

ZHU Qingsong¹, HAN Xiaojin^{1,2}, CHENG Chunzu¹, WU Changcheng²

(¹ State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy, Beijing 100025)

(² Tianjin Polytechnic University, Key Laboratory of Modification and Functional Fiber, Tianjin 300160)

Abstract The dissolubility of chitosan was studied in four kinds of imidazole-based ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl), 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([BMIM]Ac), 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([AMIM]Cl) and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIM]Ac) respectively. The possible dissolution mechanism of chitosan in these ionic liquids was suggested, and the chemical structures, thermal stabilities and crystalline forms of the native chitosan and regenerated chitosan from these ionic liquids were analyzed by FTIR, TGA and XRD, respectively. The results show that, chitosan can be dissolved without derivatization by all the four kinds of ionic liquids, and the dissolubility of chitosan in these ionic liquids is mainly related to the anions of ionic liquids, but also influenced by cations of ionic liquids. The dissolving power of the two kinds of acetate ionic liquids for chitosan is stronger than that of the two kinds of chloride ionic liquids, and that of [EMIM]Ac is the strongest. 15.5 wt% of chitosan dissolved in [EMIM]Ac can be achieved at 110°C. The dissolution concentration of chitosan in these ionic liquids increases, but the viscosity-average molecular weight of it decreases with the increasing of temperature and the prolongation of time. The thermal stability of the regenerated chitosan from [BMIM]Cl, [AMIM]Cl, [BMIM]-Ac and [EMIM]Ac respectively increase gradually, which is consistent with the dissolving power of these ionic liquids for chitosan, but the thermal stability of the regenerated chitosan from the four kinds of ionic liquids decreases compared with that of native chitosan. A transition of α -chitosan to β -chitosan may occur during the dissolving and the recovering processes.

Keywords Ionic liquid, Chitosan, Dissolubility, Regeneration