

·研究简报·

1-烯丙基,3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对 纤维素溶解性能的初步研究*

任 强^{1,2} 武 进² 张 军^{2**} 何嘉松² 过梅丽¹

(¹北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

(²中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 室温离子液体, 溶解, 纤维素

随着不可再生资源(如石油、天然气、煤矿和金属矿藏等)的急剧耗竭,天然高分子的开发与利用日益引起世人的关注.纤维素作为自然界中最丰富的天然高分子材料,其开发与利用一直备受关注^[1].但由于天然纤维素较高的结晶度和分子间和分子内存在大量的氢键,使其具有不熔化、在大多数溶剂中不溶解的特点,这成为纤维素在应用开发中的最大障碍.开发有效的纤维素溶剂体系是解决这一难题的关键.研究较多的纤维素溶剂主要有铜氨溶液、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)溶剂体系,氯化锂/二甲基乙酰胺(LiCl/DMAC)溶剂体系等^[2],而这些溶剂或多或少存在着不稳定、有毒害、不易回收、价格昂贵等缺点.开发低成本、环境友好的纤维素溶剂仍然是这一领域的发展趋势^[3,4].

室温离子液体作为一种室温下熔融的盐,是近年来兴起的一类极具应用前景的环境友好型溶剂,以其特有的良溶剂性、强极性、不挥发、不氧化、对水和空气稳定等优良性能而受到化学界的广泛关注,在化学合成、电化学、萃取分离、材料制备等诸多领域的应用日益为世人所关注,被认为能在许多领域代替易挥发化学溶剂的绿色溶剂^[5-7].最近,Swatoski等发现1-丁基,3-甲基咪唑氯代([BMIM]Cl)离子液体可以溶解纤维素^[8],为纤维素溶剂体系的开发研究开辟了一个新领域.

阳离子相同、阴离子结构不同,离子液体的性能差别很大.同样,离子液体中阳离子结构的变化也会给离子液体带来新的性能,这方面的研究刚

刚起步^[9].而在室温离子液体的阳离子结构中引入双键基团的报道还比较少.本文合成了一种含烯丙基咪唑阳离子[AMIM]⁺的离子液体,并发现其氯代的离子液体([AMIM]Cl)对纤维素具有较好的溶解性能,在同样的溶解条件下,其溶解纤维素的能力要优于文献[8]中提及的饱和烷基取代的甲基咪唑氯代离子液体.本文即报道了这部分研究的初步结果.

以 *N*-甲基咪唑(纯度大于99%),烯丙基氯(分析纯),氯丁烷(分析纯)为原料,合成1-烯丙基,3-甲基氯代咪唑([AMIM]Cl).将 *N*-甲基咪唑 22.908 g (0.275 mol)和烯丙基氯 25.245 g (0.33 mol)加入到100 mL的三口烧瓶中,充N₂保护,在60℃的油浴中加热回流,同时施以电磁搅拌.随着反应时间的延续,溶液逐渐由无色变为黄色,粘度逐渐变大.7 h后回流只产生少量液滴,可以判断反应基本完全.用旋转蒸发器蒸除过量烯丙基氯,冷却至室温;用乙醚作为萃取剂,施以强烈搅拌,萃取去除可能残余的 *N*-甲基咪唑;然后在80℃的真空烘箱中干燥48 h.最后得到淡黄色粘性液体 43.758 g,计算收率约为99%,待表征结构.作为比较,还根据文献[8]制备了[BMIM]Cl离子液体.

以进口木浆粕为原料进行纤维素的活化与溶解.按照文献[10]描述的方法对原生纤维素浆粕进行碱活化,用无水乙醇洗涤数次后,在低温的真空烘箱中干燥备用.将称量的活化纤维素分别加入到[AMIM]Cl和[BMIM]Cl中,使纤维素浓度达到5 wt%,密封在试管中.在80℃油浴中施以磁力

* 2002-12-03 收稿,2002-12-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 50103011)资助项目; ** 通讯联系人

搅拌,用偏光显微镜跟踪观察纤维素的溶解过程.

通过纤维素/离子液体溶液制备再生纤维素膜.取适量纤维素/离子液体溶液均匀铺在水平放置的聚四氟乙烯模具中,用蒸馏水反复浸泡,清洗若干次,直至膜层透明无色,表明离子液体被完全洗脱.将再生的纤维素膜取出,在室温下自然晾干,得到淡黄色透明的再生纤维素膜层,经真空条件下充分干燥后,用于其它测试.

对纤维素的溶解过程进行观察并对其性能进行表征.纤维素聚合度的测试,按照国家标准 GB5888-86,用铜乙二胺溶液为溶剂,在乌氏粘度计中进行.用德国 Leica-DMLP 光学显微镜观察原生纤维素在离子液体中的溶解过程.纤维素的红外表征在 Perkin-Elmer 公司的 FTIR System 2000 红外光谱仪上进行,结晶结构表征在日本理学 D/max 2400 上进行,热性能用 Perkin-Elmer 公司产 PE TGA-7 表征.

合成所得的两种离子液体的化学结构如图 1 所示.

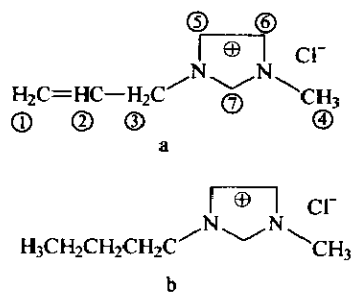


Fig. 1 The chemical structure of [AMIM]Cl (a) and [BMIM]Cl (b)

对合成的两种离子液体分别进行阳离子 FAB 质谱测试,得到的丰度为 100 的分子离子峰分别出现在 111.0 和 123.0 的位置上,这与 [BMIM]⁺ 和 [AMIM]⁺ 的分子离子质量是相符合的.

[AMIM]Cl 的 ¹H-NMR 图谱中(见图 2)位于 $\delta = 5.2, 5.9$ 和 4.7 的 3 组分裂峰分别对应于烯丙基上 ①、②、③ 位的氢原子,出现在 $\delta = 3.8$ 位置上的单峰对应于 N-甲基上的 H 原子,而 ⑤、⑥ 位上的氢原子耦合形成 $\delta = 7.4$ 位置上的单峰, $\delta = 8.5$ 处的单峰则是由 ⑦ 位上的氢原子产生的.因此,可以判断合成反应产物为预期结构的离子液体 [AMIM]Cl.

在偏光下观察到,纤维素被离子液体浸湿后,首先发生润胀,由纤维素丝组成的集束结构逐渐

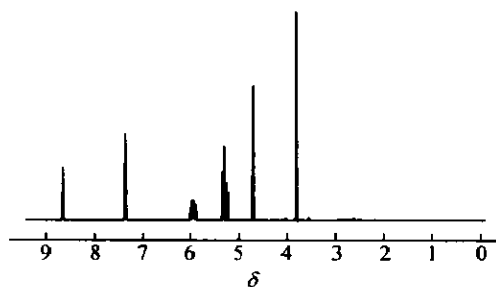


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of [AMIM]Cl

变得松散,进而逐渐解离;随溶解过程的继续,纤维素细丝逐渐变细变短,直至溶解.比较 [AMIM]Cl 和 [BMIM]Cl 对纤维素的溶解能力过程,发现在同样的溶解条件下(温度范围为 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 、浓度范围为 $3 \text{ wt}\% \sim 5 \text{ wt}\%$ 、磁力搅拌下),前者均明显优于后者,在较短时间即出现溶胀、溶解.两种离子液体均能将纤维素完全溶解,其特征是在偏光显微镜下呈现出完全的黑场.

纤维素溶解前后的 FTIR 谱图几乎完全相同,表明离子液体是纤维素的直接溶剂,在溶解过程中没有发生纤维素的衍生化反应.纤维素溶解前后的聚合度结果为溶解前原生纤维素的聚合度为 640,经过 [AMIM]Cl 溶解再生的纤维素聚合度为 460,而由 [BMIM]Cl 溶解再生后的纤维素聚合度为 360.这表明,原生纤维素在离子液体溶解过程中会发生一定程度的降解,高温下溶解的时间越长,纤维素降解的程度越大.

由图 3 可见,经过两种离子液体的溶解再生,纤维素的衍射峰产生较大变化,经 [BMIM]Cl 再生的纤维素和由 [AMIM]Cl 再生的纤维素的衍射峰十分相似,都在 $12^\circ(2\theta)$ 处出现了一个单峰,而在

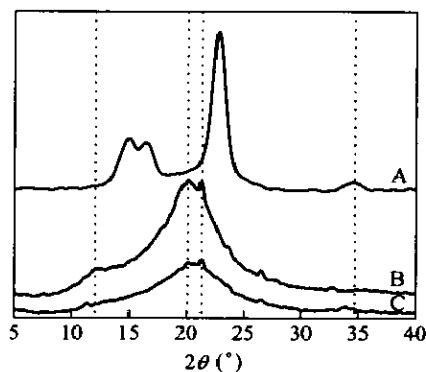


Fig. 3 XRD patterns for original cellulose (A) and cellulose regenerated from [BMIM]Cl (B) and [AMIM]Cl (C)

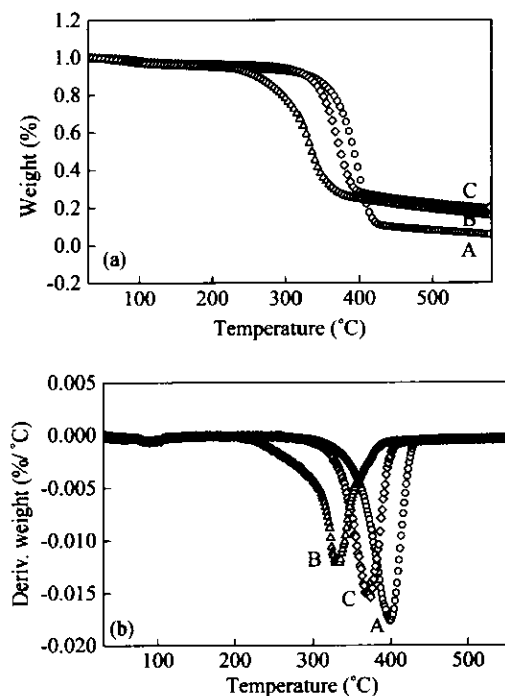


Fig. 4 The TG curves (a) and DTG curves (b) of original cellulose (A) and cellulose regenerated from [BMIM]Cl (B) and [AMIM]Cl (C)

19~22°(2 θ)之间出现了不很明显的双峰,在34°(2 θ)处的衍射峰强度减弱,但位置没有明显变化.从衍射峰的形状和位置可以认为,原生纤维素属于纤维素I,而从两种离子液体中再生的纤维

素均属于纤维素II.

从图4可以看出,再生纤维素的热分解温度较原生纤维素有所降低,一定程度上反映了其热稳定性略有降低.而其中[AMIM]Cl再生纤维素的热分解温度略高于[BMIM]Cl再生纤维素,这应该归结于分子量的差别.同时,再生纤维素热分解残留物均较原生纤维素要多,但二者的热分解残留量相近.从不同纤维素样品的DTG曲线可以看出,纤维素再生前后热失重的速率也存在差别.

文献[8]指出,那些结合有强氢键接受体的阴离子如Cl⁻离子的离子液体能够溶解纤维素,而含配位型阴离子如BF₄⁻、PF₆⁻的离子液体则不能溶解纤维素,并认为可能是在Cl⁻离子与纤维素分子链上的羟基形成了氢键作用而使纤维素分子间或分子内的氢键作用减弱,从而使纤维素溶解.但阳离子的结构对纤维素在离子液体中的溶解性能也有重要影响.另外,在离子液体中也存在较强的相互作用,包括氢键作用,并形成缔合的离子对.最近Huang等^[11]发现,通过改变阴阳离子的结构或简单的加热可以促进离子液体中缔合离子对的解离.笔者认为这将对离子液体溶解纤维素能力有重要影响.因此还需要通过进一步的研究以了解纤维素在离子液体中的溶解机理,相关的研究正在进行之中.

REFERENCES

- Schurz J. *Prog Polym Sci*, 1999, 24: 1689 ~ 1762
- Heinze T, Liebert T. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1689 ~ 1762
- Sun J H(孙均华), Jiang H F(江焕峰). *J Cell Sci Tech(纤维素科学与技术)*, 2001, 9(3): 27 ~ 29
- Zhang L N, Ruan D, Gao S J. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2002, 40: 1521 ~ 1529
- Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, Brennecke J F. *Nature*, 1999, 399: 28 ~ 29
- Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071 ~ 2083
- Wilkes J S. *Green Chem*, 2002, 4: 73 ~ 80
- Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974 ~ 4975
- Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, Willauer H D, Broker G A, Rogers R D. *Green Chem*, 2001, 3: 156 ~ 164
- Wang Y L(王渊龙), Cheng B W(程博闻), Zhao J S(赵家森). *J Tianjin Polytech Univ(天津工业大学学报)*, 2002, 21: 83 ~ 86
- Huang J F, Chen P Y, Sun I W, Wang S P. *Inorg Chim Acta*, 2001, 320: 7 ~ 11

SYNTHESIS OF 1-ALLYL,3-METHYLIMIDAZOLIUM-BASED ROOM-TEMPERATURE IONIC LIQUID AND PRELIMINARY STUDY OF ITS DISSOLVING CELLULOSE

REN Qiang^{1,2}, WU Jin², ZHANG Jun², HE Jiasong², GUO Meili¹

(¹ School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

(² State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A novel room-temperature ionic liquid (RTIL), 1-allyl, 3-methylimidazolium chloride ([AMIM]Cl), was synthesized, characterized and used for dissolving cellulose. The solubility of cellulose in [AMIM]Cl was better than in 1-butyl, 3-methylimidazolium ([BMIM]Cl). The pristine cellulose and two cellulose samples regenerated from [AMIM]Cl and [BMIM]Cl solutions were compared by FTIR, WAXD and TGA measurements. Results show that these two RTILs are non-derivatizing solvents for cellulose. After regeneration from RTIL solutions, the crystalline form of cellulose films is completely transformed from cellulose I to cellulose II. Compared to pristine cellulose, the regenerated cellulose exhibits a lower onset temperature of thermal decomposition, with a higher char yield.

Key words Room-temperature ionic liquid, Dissolution, Cellulose