

· 快报 ·

纤维素萘甲酸酯在离子液体中的均相合成^{*}

陈 婧 张金明 陈韦韦 丰 晔 张 军^{**}

(中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室 北京分子科学国家实验室 北京 100190)

摘 要 报道了纤维素萘甲酸酯(CNp)在离子液体中的合成. 以 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体为溶剂, 在温和的反应条件下, 通过纤维素与 1-萘甲酰氯进行均相酰化反应合成了一系列取代度(DS)在 0.85 ~ 2.61 范围的 CNp. 控制反应温度、反应时间和酰化试剂/纤维素的摩尔比等反应条件, 可以方便地调节 CNp 的 DS. 采用 FTIR、NMR、DSC 和 TGA 等手段表征了产物的结构与热性能. 随取代度的增大, CNp 的玻璃化转变温度逐渐降低. CNp 在多种有机溶剂中具有良好的溶解性能, 并表现出优异的溶液成膜性能. CNp 在近紫外区有较强吸收, 与萘的紫外吸收光谱相似. 同时 CNp 也表现出很好的荧光性能. 这种新型的纤维素衍生物有望应用于包装和分离的膜材料、涂料以及某些功能材料等领域.

关键词 纤维素, 纤维素萘甲酸酯, 离子液体, 合成

纤维素是一种天然高分子, 具有可再生、可生物降解、无毒、无污染、生物相容性好等诸多优点, 是地球上最重要的可再生生物质资源^[1]. 纤维素主链上分布着丰富的可反应羟基官能团, 使得纤维素具有易于改性的特点. 通过化学改性可以改善纤维素材料的加工性能, 并赋予纤维素新的功能, 从而可显著扩展纤维素材料的应用领域^[2~5]. 然而, 由于存在分子内和分子间丰富的氢键网络以及聚集态结构的特点, 天然纤维素具有不熔化、在大多数溶剂中不溶解的特点. 由于缺乏有效的纤维素溶剂, 目前工业上多采用非均相法生产各种纤维素衍生物, 存在工艺复杂、能耗高、污染大以及产物结构不均匀等缺点. 近年来, 离子液体作为新型、高效的纤维素溶剂被应用于纤维素材料科学领域, 为纤维素材料的加工和功能化提供了一个广泛而有效的应用平台^[6~9]. 以离子液体为纤维素均相衍生化反应介质, 具有反应快速、高效, 产物结构均一、可控的特点, 引起了人们极大的兴趣^[10~13]. 特别是作为一类新型的非质子型纤维素溶剂, 在离子液体中进行纤维素的酯化反应是非常有效的, 几乎所有已知的、已工业化生产纤维素酯, 如纤维素的醋酸酯^[10,11]、丙酸酯、丁酸

酯^[14]、苯甲酸酯^[15]以及纤维素的混合酯^[14,16]等均可以在离子液体溶剂中被均相地合成出来. 而且, 一些特殊的纤维素酯, 如纤维素的邻苯二甲酸酯^[17]、呋喃甲酸酯^[18]、苯甲磺酸酯^[19]、琥珀酸酯^[20]等在离子液体中的合成也有报道.

萘是一种重要的稠环芳香烃, 常用于生产邻苯二甲酸酐、染料中间体和杀虫剂等各种产品. 另外由于其具有大的 π - π 共轭结构, 将含萘环结构基团引入到聚合物链中可在光电材料领域有很好的应用^[21, 22]. 但迄今为止, 在已发表文献中鲜有含萘基团的纤维素衍生物及其合成的报道.

基于本课题组以往在离子液体中均相纤维素衍生化反应的成功经验, 我们拟在离子液体中均相酰化反应合成纤维素萘甲酸酯. 预计具有刚性和大体积结构含萘基团的引入将明显提高纤维素的溶解加工性能. 同时, 利用均相反应的优越性, 可合成不同取代拓扑结构的纤维素酯, 以期达到调控纤维素酯内自由体积的目的, 有望在气体分离膜材料方面有潜在的应用.

1 原料和试剂

微晶纤维素(MCC, 聚合度为 220)购自北京凤礼精求商贸有限责任公司; 纤维素棉浆粕(CP,

^{*} 2013-05-17 收稿, 2013-07-10 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21174151, 51103167)和中国科学院方向性创新项目(项目号 KJCX2-YW-H30-03, KJCX2-YW-H-19)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: jzhang@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13168

聚合度为 720) 由保定天鹅股份有限公司提供; 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体 (AmimCl) 参照文献[8]合成; 1-萘甲酰氯 (NpCl) 购自国药集团化学试剂有限公司; 吡啶, 购自北京化学试剂公司, 分析纯。

2 纤维素萘甲酸酯的合成

将 1 g 纤维素加入到装有 24 g 离子液体 AmimCl 的圆底烧瓶中, 在 80 °C 油浴条件下机械搅拌 2 h, 至纤维素完全溶解, 得到透明的浓度为 4 wt% 的纤维素溶液。将溶液加热至所需温度, 恒温 30 min 后, 按比例依次加入吡啶和 1-萘甲酰氯, 机械搅拌一定时间至反应结束。将反应产物在过量去离子水中沉淀, 再反复洗涤 2 ~ 3 次, 然后在 60 °C 真空干燥箱中烘干。

3 仪器及表征

用 Perkin-Elmer 公司的 FTIR System 2000 进行产物红外光谱分析。用 Bruker AV400 核磁共振仪在室温条件下测定产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 按照公式(1)计算产物的取代度 (DS)。采用 Perkin-Elmer 公司的 Diamond 差示扫描量热仪测试产物的玻璃化转变温度 (T_g), 氮气氛围, 升温速率 10 K/min。采用 Perkin-Elmer 公司的 TGA 7 热重分析仪测试热稳定性, 氮气氛围, 升温速率 20 K/min。

$$\text{DS} = I_{\text{Np}} \times 7 / I_{\text{AGU}} \times 7 \quad (1)$$

将纤维素萘甲酸酯溶于四氢呋喃中, 以容量瓶定容配制浓度为 100 mg/L 的溶液进行紫外及荧光光谱的测试。采用日本岛津公司 UV-2250 紫外分光光度计测试紫外吸收光谱, 波长范围 200 ~ 400 nm。采用日本日立公司 F-4500 荧光光谱仪测试荧光光谱, 设置激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, 发射扫描 250 ~ 350 nm。

4 纤维素萘甲酸酯 (CNp) 的合成与结构表征

纤维素可以很好地溶解于 AmimCl 离子液体中, 在均相条件下与 1-萘甲酰氯 (NpCl) 进行酰化反应, 得到取代度 (DS) 在 0.85 ~ 2.61 范围内的纤维素萘甲酸酯 (CNp), 反应过程如图 1 所示。不同反应条件以及产物 DS 值列于表 1 中。从表 1 可以看出, 反应温度、反应时间、酰化试剂 NpCl 与纤维素的摩尔比都对纤维素的萘甲酰化有影响。固定反应温度和 NpCl 与纤维素的摩尔比, 随反应时间的延长, 产物 DS 值升高。如在反应温度为 80 °C, NpCl 与纤维素的摩尔比为 6:1 条件下, 反应时间由 1 h 延长至 2 h, 产物 DS 值由 2.34 升至 2.61。而在相同反应温度和反应时间下, 随 NpCl 与纤维素的摩尔比增加, 产物的 DS 增大。如在反应温度为 80 °C, 反应时间为 2 h, 1-萘甲酰氯/AGU 摩尔比由 3:1 增至 6:1 时, 产物 DS 由 1.34 升至 2.61。同样, 在相同反应时间和酰化试剂用量条件下, 随反应温度的升高, 产物 DS 增大。如反应物配比为 3:1, 反应时间 2 h 条件下, 在 60、70、80、90 °C 温度条件下反应所得产物的 DS 分别为 0.85、1.06、1.33、1.77。需要指出的是, 由于萘甲酸基体积较大, 在 2、3 位上的酰化反应会呈现体积位阻效应, 因此很难得到全取代的 CNp。本文得到 CNp 的 DS 最高为 2.61。综上所述, 通过改变反应温度、反应时间、反应物摩尔比等反应条件均可实现对纤维素酰化反应程度的控制。整个反应过程简单、条件温和。

CNp 和纤维素的 FTIR 谱图如图 2 所示。其中, 2936 cm^{-1} 为 C—H 伸缩振动峰; 1582、1510 cm^{-1} 为萘环骨架伸缩振动峰; 1719 cm^{-1} 为酯基上 C=O 伸缩振动峰; 1234 ~ 1127 cm^{-1} 为 C—O—C 伸缩振动峰。FTIR 结果证实了萘甲酸基团成功接到纤维素主链上。

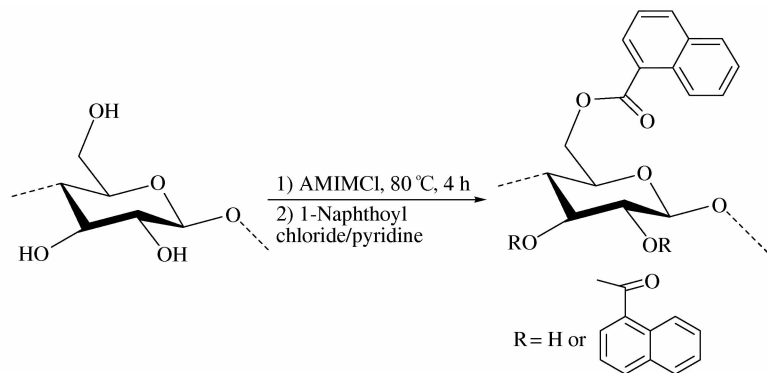


Fig. 1 Synthesis of cellulose naphthoate

Table 1 Conditions and results of homogeneous reaction of cellulose with naphthoyl chloride in AmimCl

No.	Reaction conditions					DS ¹ H-NMR	Solubility of CNp					
	Cellulose	Cellulose/	Molar ratio	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (°C)		DMSO	DMF	DMAc	CHCl ₃	THF	Pyridine
		AmimCl (wt%)	(NpCl:AGU: Pyridine)									
1	MCC	4%	3:1	2	80	1.91	+	+	+	—	+	+
2	MCC	6%	3:1	2	80	1.95	+	+	+	—	+	+
3	CP	4%	3:1	2	80	1.87	+	+	+	—	+	+
4	CP	4%	3:1:3	2	80	1.34	+	+	+	—	—	+
5	CP	4%	4:1:3	2	80	1.88	+	+	+	—	+	+
6	CP	4%	5:1:3	2	80	2.20	+	+	+	—	+	+
7	CP	4%	6:1:3	2	80	2.61	+	+	+	—	+	+
8	CP	4%	6:1:3	1	80	2.34	+	+	+	—	+	+
9	CP	4%	3:1:3	2	60	0.85	+ —	—	—	—	—	+
10	CP	4%	3:1:3	2	70	1.06	+	—	—	—	—	+
11	CP	4%	3:1:3	2	90	1.77	+	+	+	—	+	+

+) Soluble; -) Insoluble; + -) Swollen

移 $\delta = 6.8 \sim 8.9$ 的峰为萘甲酸基团上的氢. 依据公式(1),通过不同类型氢出峰面积的比值计算得到产物的取代度,所得结果见表 1 所示.

5 纤维素萘甲酸酯的热性能

不同 DS 的 CNp 的热性能通过 N₂ 气氛下的 DSC、TGA 测试表征. DSC 结果如图 4 所示.

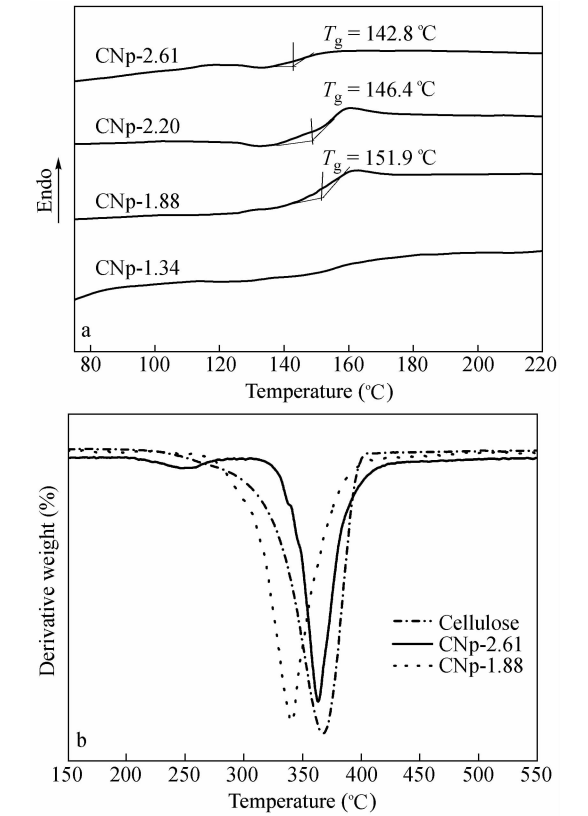


Fig. 4 DSC (a) and TGA (b) curves of cellulose naphthoates

在纯纤维素的常规 DSC 测试过程中,一些可

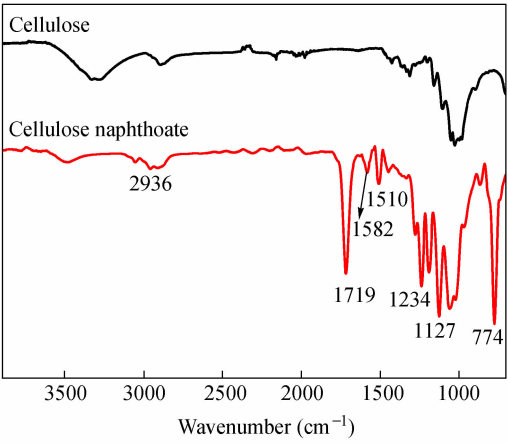


Fig. 2 FTIR spectra of cellulose and cellulose naphthoate (CNp-2.61)

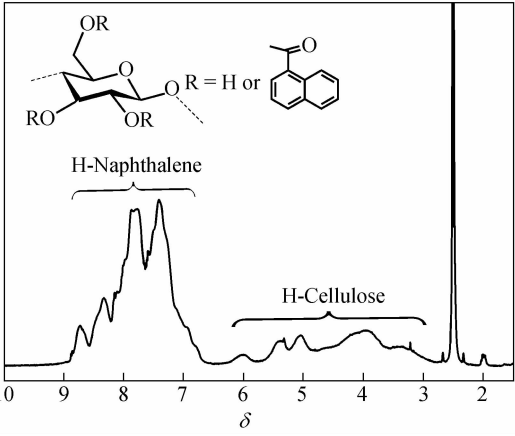


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of cellulose naphthoate (CNp-2.61)

图 3 所示为 CNp 的¹H-NMR 谱图. 其中,化学位移 $\delta = 2.7 \sim 5.4$ 为纤维素骨架上的氢,化学位

逆的变化例如玻璃化转变常被一些不可逆的转变掩盖,因此很难在热扫描过程中观察到玻璃化转变温度(T_g)。当 CNp 的 DS 达到 1.88 (CNp-1.88) 时,可观察到明显的 T_g (151.9 °C)。随 DS 进一步提高, CNp 的 T_g 呈现出降低的趋势。当 DS 达到 2.61 时, CNp-2.61 在 142.8 °C 即出现明显的 T_g 。

对 CNp 进行了 TGA 实验,表征其热稳定性。从图 4 中可以明显看出,少量萘甲酸基团的引入破坏了纤维素分子链内与链间的氢键相互作用, CNp 的热稳定性较纤维素稍有降低。如纤维素的最大热失重温度(T_{max})为 367.7 °C, CNp-1.88 的 T_{max} 降为 340.6 °C。随萘甲酸基团含量的增加,由于其稳定的刚性大体积基团的作用, CNp 的热稳定性提高, T_{max} 增大至 365.4 °C,与纤维素的热稳定性相当。

6 纤维素萘甲酸酯的溶解性与成膜性

测试了不同 DS 的 CNp 在几种常规有机溶剂中的溶解性能,结果列于表 1 中。吡啶是 CNp 的优良溶剂,对 DS 在 0.85 ~ 2.61 范围内的 CNp 都可迅速溶解; CHCl_3 是 CNp 的不良溶剂, DS 在 0.85 ~ 2.61 范围内的 CNp 均不能溶于 CHCl_3 中;在 DMSO 中,当 CNp 的 DS 为 0.85 时只溶胀不溶解,当 DS 在 1.06 ~ 2.61 范围内均可很好地溶解;在 DMF 和 DMAc 中, DS 在 0.85 ~ 1.06 范围的 CNp 均不溶解,而当 CNp 的 DS 在 1.34 ~ 2.61 范围内可溶解;在 THF 中, DS 在 0.85 ~ 1.34 范围的 CNp 不溶解,而 DS 在 1.77 ~ 2.61 范围的 CNp 可溶解。

进一步考察了 CNp 的成膜性能。通过在合适的溶剂中溶解后再溶液铺膜,可以得到柔软、光滑、透明的 CNp 膜材料,如图 5 所示。良好的成膜性能意味着这类新型纤维素衍生物在膜材料、涂料等领域具有潜在的应用。



Fig. 5 Photograph of the film of cellulose naphthoate (CNp-2.61)

7 纤维素萘甲酸酯的紫外和荧光光谱

研究了 CNp 溶液的紫外吸收和荧光发射性

能,如图 6 所示。可以看出, CNp 在近紫外区有较强吸收,与萘的紫外吸收光谱相似,在 323.2 nm、300.4 nm、243.8 nm 波长处出现吸收峰, CNp 中的萘甲酸基团取代度对紫外吸收性能没有明显影响。 CNp 同时表现出很好的荧光性能,在 369.6 nm 和 427.7 nm 出现 2 个峰。因而,本文合成的纤维素萘甲酸酯结合了光敏基团的光学性能和纤维素可降解、生物相容性好等优点,有望用于可降解荧光涂料、电子和能量转移材料、传感器等领域。

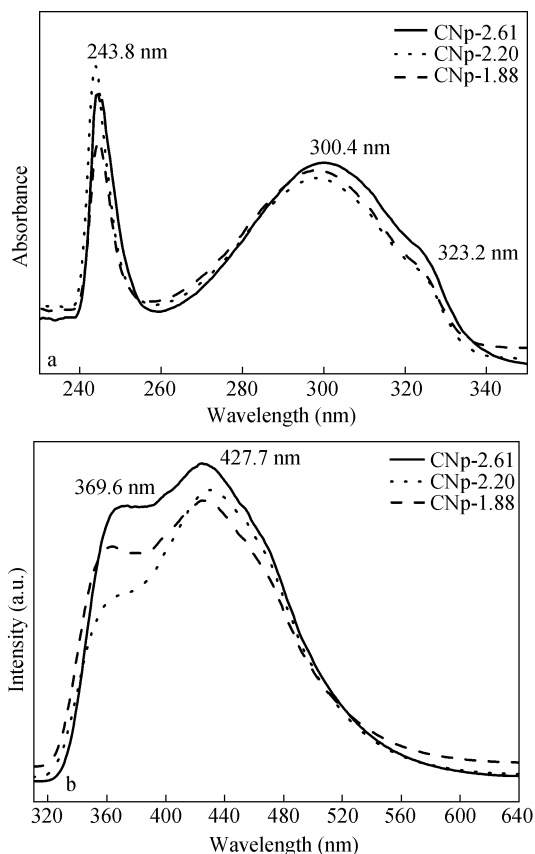


Fig. 6 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of cellulose naphthoates (concentration of CNp in THF: 100 mg/L)

8 结论

以离子液体 AmimCl 为溶剂,以 1-萘甲酰氯为酰化试剂,在温和的反应条件下,合成了取代度在 0.85 ~ 2.61 范围的一系列纤维素萘甲酸酯。研究了不同反应条件对纤维素萘甲酰化反应的影响规律。提高反应温度、延长反应时间和增加酰化试剂的用量均有利于产物取代度的提高。对取代度不同的样品进行性能表征,发现随取代度增大,纤维素萘甲酸酯的玻璃化转变温度有降低的趋势。萘甲酸基团的引入显著改善了纤维素在有机溶剂

中的溶解性能. 纤维素萘甲酸酯表现出优异的成膜性能,采用溶液加工方法可方便地制备出透明的膜材料. 其在近紫外区有较强吸收,与萘的紫外吸收光谱相似,同时表现出很好的荧光性能. 这类新型的纤维素酯有望用于包装和分离的膜材料、涂料以及某些功能材料等领域.

REFERENCES

1 Klemm D,Heublein B,Fink H P,Bohn A. Angew Chem Int Ed,2005,44:3358 ~ 3393

2 Zhang Jinming(张金明),Zhang Jun(张军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(12):1376 ~ 1398

3 Heinze T,Pohl M,Schaller J,Meister F. Macromol Biosci,2007,7:1225 ~ 1231

4 Glasser G,Samaranayake G,Dumay M,Dave V. J Polym Sci,Part B:Polym Phys,1995,33:2045 ~ 2054

5 Heinze T,Liebert F,Pfeiffer S,Hussain A. Cellulose,2003,10:283 ~ 296

6 Ren Qiang(任强),Wu Jin(武进),Zhang Jun(张军),He Jiasong(何嘉松),Guo Meili(过梅丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(3):448 ~ 451

7 Pinkert A,Marsh K N,Pang S S,Staiger M P. Chem Rev,2009,109:6712 ~ 6728

8 Zhang H,Wu J,Zhang J,He J S. Macromolecules,2005,38:8272 ~ 8277

9 Cao Y,Wu J,Zhang J,Li H Q,He J S,Zhang Y. Chem Eng J,2009,147:13 ~ 21

10 Wu J,Zhang J,Zhang H,He J S. Biomacromolecules,2004,5:266 ~ 268

11 Heinze T,Schwikal K,Barthel S. Macromol Biosci,2005,5:520 ~ 525

12 Sui X F,Yuan J Y,Zhou M,Zhang J,Yang H J,Yuan W Z,Wei Y,Pan C Y. Biomacromolecules,2008,9:2615 ~ 2620

13 Yan C H,Zhang J M,Lv Y X,Yu J,Wu J,Zhang J,He J S. Biomacromolecules,2009,10:2013 ~ 2018

14 Luan Y H,Zhang J M,Zhan M S,Wu J,Zhang J,He J S. Carbohydr Polym,2013,92:307 ~ 311

15 Zhang J M,Wu J,Sang S M,Zhang J,He J S. Cellulose,2009,16:299 ~ 308

16 Cao Y,Li H Q,Zhang J. Ind Eng Chem Res,2011,50(13):7808 ~ 7814

17 Liu C F,Sun R C,Zhang A P,Ren J L. Carbohydr Polym,2007,68:17 ~ 25

18 Köhler S,Heinze T. Cellulose,2007,14:489 ~ 495

19 Gericke M,Liebert T,Heinze T. Macromol Biosci,2009,9:343 ~ 353

20 Li W Y,Jin A X,Liu C F,Sun R C,Zhang A P,Kennedy J F. Carbohydr Polym,2009,78:389 ~ 395

21 Spies C,Lorenc A,Gehrke R,Kricheldorf H R. Macromol Chem Phys,2003,204:813 ~ 822

22 Kopplmayr T,Cardinale M,Jakopic G,Trimmel G,Kern W,Griesser T. J Mater Chem,2011,21:2965 ~ 2973

HOMOGENEOUS SYNTHESIS OF CELLULOSE NAPHTHOATE IN AN IONIC LIQUID

Jing Chen, Jin-ming Zhang, Wei-wei Chen, Ye Feng, Jun Zhang

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract Cellulose naphthoate (CNp) and its synthesis were first reported in this work. Using ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) as the reaction medium, homogeneous acetylation of cellulose with naphthoyl chloride was carried out under the mild reaction conditions, and a series of CNps with the degree of substitution (DS) in a range of 0.85 ~ 2.61 were synthesized. The DS values of CNps could be controlled by adjusting the reaction temperature, the reaction time and the molar ratio of naphthoyl chloride/anhydroglucose unit (AGU) in cellulose. The chemical structure and thermal properties of CNps were characterized by means of FTIR, NMR, DSC and TGA. With the increase of the DS, the glass transition temperature of CNp decreased. The synthesized CNps exhibited improved solubility in some organic solvents, and CNp films could be easily prepared by solution casting. The CNp exhibited strong ultraviolet absorption peaks at 323.2 nm, 300.4 nm and 243.8 nm, which was similar to naphthalene. Meanwhile, the CNp also showed good fluorescence property in the range of 320 ~ 600 nm. Therefore, the synthesized CNp may have some potential applications in packing, gas separation membrane, coating, as well as some functional materials.

Keywords Cellulose, Cellulose naphthoate, Ionic liquid, Synthesis