

纤维素在离子液体中的溶解与功能化

张军, 武进, 张昊, 孟涛, 曹妍, 何嘉松

中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京 100080

关键词: 纤维素, 离子液体, 溶解, 功能化

作为地球上储量最丰富的天然高分子 - 纤维素的开发与利用对解决人类面临的资源和能源危机具有重要意义。纤维素的溶解是纤维素有效利用的关键。但纤维素结构的特点决定了纤维素的溶解是极具挑战性的。室温离子液体是一种极具潜在应用价值的绿色溶剂。本文通过分子设计合成了一系列不同结构与性能的离子液体, 研究了纤维素在新型离子液体的溶解与均相衍生化反应。

1 纤维素在离子液体中的溶解与再生

比较不同结构的离子液体对原生纤维素的溶解性能, 发现咪唑基卤代离子液体对原生纤维素具有不同程度的溶解性能, 特别是 1-烯丙基,3-甲基氯代咪唑 ([AMIM]Cl) 离子液体对原生纤维素具有非常好的溶解性能, 可以在短时间内将未经任何活化处理的原生纤维素完全溶解(见图 1), 纤维素的溶解度可以达到 14%(重量百分比)。研究了原生纤维素和由离子液体再生的纤维素的结晶性能、热性能聚集形态和化学结构。发现离子液体是原生纤维素的直接溶剂, 即非衍生化溶剂。经离子液体再生的纤维素结晶类型由纤维素 - I 转变为纤维素 - II。再生纤维素纤维和膜材料具有优异的力学性能。

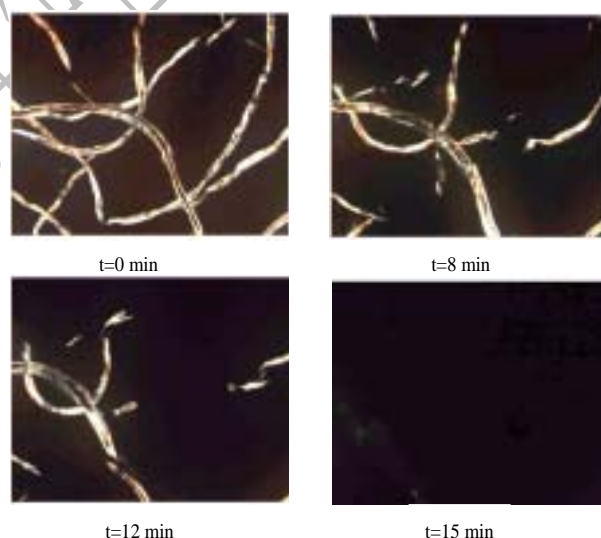


图 1 纤维素在离子液体中溶解过程的实时偏光显微镜观察

通过离子液体/纤维素溶液很容易制备功能化再生纤维素材料。如我们成功制备出多壁碳纳米管填充增强的再生纤维素材料(见图 2)。含碳纳米管的再生纤维素纤维具有优异的力学性能,在碳纳米管的含量为 5wt%时,再生纤维素/碳纳米管纤维的模量比纯再生纤维素纤维高出一个数量级(见图 3)。同时,碳纳米管的引入,明显提高的纤维素材料的热性能。



图 2 离子液体中再生的纤维素纤维实物照片(A)及其表面形态的扫描电镜照片(B)

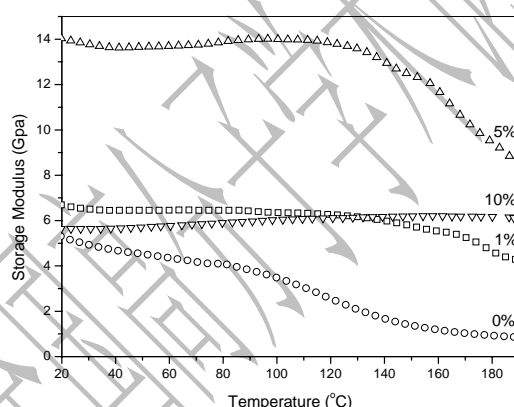


图 3 碳纳米管/再生纤维素复合材料(纤维)的动态力学性能

2 纤维素在离子液体中的均相衍生化反应

2.1 纤维素在离子液体中的均相酯化

乙酰化常常被当作酯化反应的代表来研究,而且醋酸纤维素目前仍然是最重要的纤维素衍生物之一,所以我们首先研究了纤维素在离子液体中的均相乙酰化反应。以乙酸酐为酯化剂,反应在比较温和的加热条件下(60 - 100 °C),无需任何催化剂,可以一步制备出二醋酸纤维素。与工业制备二醋酸纤维素的流程相比,该均相反应大大简化,而且不使用浓硫酸等强腐蚀性的催化剂。对反应的动力学研究表明,反应过程中纤维素各羟基的取代度逐渐增加,符合均相反应的特点,在离子液体中可以一步制备出不同取代度的纤维素酯(见图 4)。对产物的 NMR

研究还揭示了纤维素不同羟基的反应活性。对乙酰化的进一步研究表明，采用适当的催化方式，还能在一定程度上控制产物的取代基分布。

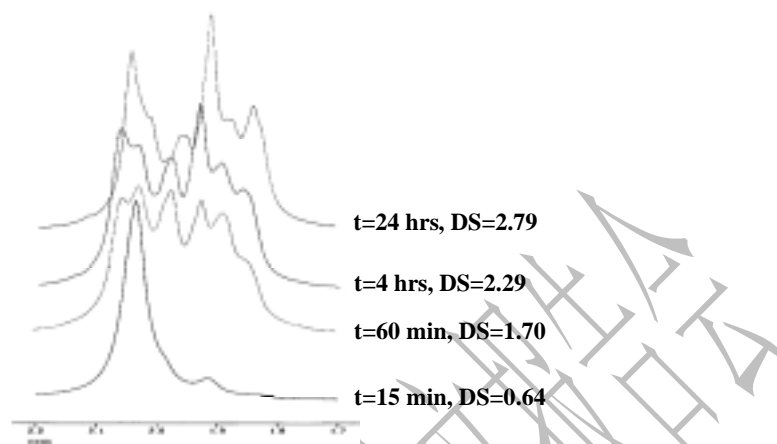


图 4 不同乙酰化反应时间得到的纤维素乙酰化产物的 NMR 谱图

在离子液体中进行的纤维素均相丙酰化研究中，发现催化剂 DMAP 对酸酐型酯化剂有很好的催化效果。室温下，在 10 - 30min 内，用 DMAP 催化反应得到的纤维素丙酸酯的取代度可以达到 2.2 - 2.3 之间。反应后的离子液体回收使用，经反复循环使用四次的离子液体，仍可像新鲜离子液体一样使用：能很快溶解纤维素，并达到同样的反应效率。

在我们的实验中，还合成了其它不同种类的纤维素酯，包括可以进行交联反应的纤维素丙烯酸酯和纤维素甲基丙烯酸酯，疏水性强的纤维素苯甲酸酯，可以作为原子转移自由基引发剂的纤维素氯乙酸酯等。上述结果表明，离子液体一种很好的纤维素均相酯化反应介质。

2.2 纤维素在离子液体中的均相接枝共聚合

在纤维素上接枝聚合不同性质的高分子链段，是改变纤维素性质、拓展其应用领域的重要方法。我们尝试了以不同引发剂在离子液体中将不同聚合物链(如 PMMA，HEMA，PS 等)均相接枝到纤维素主链上，红外谱图证明了纤维素接枝产物。此外，我们还尝试了用 ATRP 技术进行纤维素接枝聚合，得到了 PMMA 和 PS 接枝纤维素共聚物，相关研究正在进行之中。

参考文献：

- [1] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers. *J. Am. Chem. Soc.* 2002,

124, 4974-4975.

[2] T. Heinze, K. Schwikal, S. Barthel. *Macromol. Biosci.* 2005, 5, 520–525

[3] 张军, 任强, 何嘉松. 中国发明专利, 02147004. 9

[4] 张军, 武进, 任强, 何嘉松. 中国发明专利, 02155945. 7

[5] 张军, 张昊, 武进, 何嘉松. 中国发明专利, 20041010800. 9

[6] 任强, 武进, 张军, 何嘉松, 过梅丽. *高分子学报* 2003, (3): 448-451

[7] J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. S. He, Q. Ren, M. L. Guo. *Biomacromolecules* 2004, 5 (2): 266-268

[8] H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, J. S. He. *Macromolecules*, 2005, (in press)

[9] 武进, 张昊, 张军, 何嘉松. *高等学校化学学报*, 2005 (in press)

致谢: 作者感谢国家重点基础研究发展计划 (973) (课题编号: 2004CB719701) 和国家自然科学基金 (批准号: 50103011, 50473058) 对本项目的资助

The dissolution and functionalization of cellulose in room-temperature ionic liquids (RTILs)

Over the past several years, the room-temperature molten salts, also referred to as room-temperature ionic liquids (RTILs), have attracted interests around the world. Because these liquids are non-volatile, non-flammable, and thermally stable solvents, they are very promising replacements for the traditional volatile organic solvents in many cases. In our recent work, we synthesized a series of imidazolium-based RTILs containing unsaturated chemical group in cations combined with various anions. It has been found that these RTILs exhibit excellent dissolving capability for cellulose. The regenerated cellulose materials including fibers and films can be obtained by the coagulation with water. As an aprotic solvent, RTILs was also found to be a promising reaction medium for homogeneous cellulose functionalization. In our recent work, homogeneous esterification and grafting of cellulose in RTILs has been successfully realized. These reactions possess several obvious advantages, such as rapid, DS value-controllable, and easy solvent recovery.

Key Words: Cellulose, Ionic Liquids, Dissolution, Functionalization
