中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 5 期: 512 ~ 517
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

论 文

DMSO/DBU/CO_2溶剂体系中原位有机功能催化纤维素碳酸酯的合成及其性质研究

杜杰毫, 文玥, 陈华鑫, 陈沁, 谢海波*

贵州大学材料与冶金学院, 高分子材料与工程系, 贵阳 550025
*通讯作者, E-mail: hbxie@gzu.edu.cn

收稿日期: 2018-01-26; 接受日期: 2018-04-02; 网络版发表日期: 2018-05-02
国家自然科学基金(编号: 21574030)和贵州大学大学生创新创业训练计划(编号: 2016001)资助项目

摘要 纤维素是地球上储量最丰富的生物可再生资源, 具有价格低廉、易改性、可生物降解等特点. 纤维素衍生化是拓展纤维素应用的重要手段之一. 纤维素碳酸酯是重要的纤维素衍生物之一, 在包装材料、热塑性材料、固体电解质等领域具有重要的应用潜力. 本文基于1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)/二甲基亚砜(DMSO)/CO_2体系溶解活化纤维素, 通过原位DBU的有机功能催化作用催化纤维素与碳酸二甲酯之间的转酯化反应, 合成了纤维素甲基碳酸酯. 结果表明, 碳酸二甲酯与纤维素脱水葡萄糖单元(AGU)摩尔比为8:1, 反应温度为60℃, 反应时间为12 h时, 可得到取代度(DS) 1.09的纤维素碳酸酯, 并通过核磁共振、红外光谱、热重分析(TGA/DSC)等表征方法研究纤维素碳酸酯结构与热性能的关系. DSC/TGA结果显示, 当纤维素甲基碳酸酯的取代度为1.09时, 其玻璃化转变温度为62.9℃, 起始降解温度为305.5℃.

关键词 纤维素, 碳酸二甲酯, 纤维素碳酸酯, 有机功能催化

1 引言

纤维素是构成植物细胞壁的主要成分, 是自然界中分布最广、储量最大的天然高分子材料. 每年植物通过光合作用产生数以千亿吨的纤维素, 因此纤维素是一种取之不尽、用之不竭的可再生资源[1], 现阶段主要用于造纸、饲料和制备一些化学品等. 作为一种可再生的清洁资源, 纤维素衍生物尤其是纤维素酯由于其生物可降解性和成膜性在塑料、医药、涂料等行业具有重要的应用价值[2,3].

纤维素衍生物的制备与加工的关键步骤在于纤维素的溶解, 纤维素溶解与加工的传统方法包括黏胶法、铜氨法、氯化锂/二甲基乙酰胺法和4-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)法等[4]. 近10年发展起来的离子液体技术[5,6]和氢氧化钠/尿素低温溶解技术[7], 大大促进了纤维素溶解理论及相关材料制备的研究. 最近本课题组基于有机碱、羟基化合物与CO_2之间的温和可逆反应这一基本原理[8], 构建了新型纤维素非衍生化与CO_2衍生化溶解体系, 为纤维素绿色均相衍生化修饰改性提供了新的平台与思路[9,10].

纤维素酯是一种重要的纤维素衍生物材料, 它在造纸业、薄膜、纺织和黏合剂等领域有着广泛的应

引用格式: Du J, Wen Y, Chen H, Chen Q, Xie H. Synthesis and property study of cellulose methyl carbonate in DMSO/DBU/CO_2 system via *in situ* organocatalysis. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 512–517, doi: 10.1360/N032018-00012

© 2018 《中国科学》杂志社

用. 近年来由于纤维素碳酸酯具有优良的成膜性, 备受研究者的青睐[11]. 传统纤维素碳酸酯主要通过酯交换法制备. 其中, Barker等[12]通过纤维素与氯甲酸乙酯在二甲基亚砜作为溶剂、三甲胺作为催化剂的混合体系中反应制备纤维素碳酸乙酯. Heinze课题组[13]通过一种新的快速反应介质——氯化1-丁基-3-甲基咪唑/吡啶, 以氯甲酸苯酯为酯交换试剂合成纤维素三苯基碳酸酯. 酯交换法最大的优点是反应迅速、取代度高, 但是氯甲酸酯是一种有剧毒的化学试剂, 近年来为了避免对健康造成威胁和环境污染, 化工行业致力于寻找绿色的化学试剂和无毒的化学反应[14]. 碳酸二甲酯(DMC)是一种环境友好的多功能化合物, 它可以代替甲基卤化物、二甲基硫酸盐和光气运用于甲基化或羰基化过程[14]. 因此, 碳酸二甲酯作为一种生产纤维素碳酸酯的试剂有着重要的研究意义. King等[15]使用离子液体三辛基甲基膦醋酸盐[P_{8881}][OAc]/DMSO和1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐[Emim][OAc]作为反应介质, 以碳酸二甲酯和碳酸二乙酯为二烷基碳酸酯试剂, 制备透明的纤维素-碳酸酯共聚物, 这种合成方法采用的碳酸酯试剂廉价无毒. 实验结果表明, 离子液体既是溶剂, 同时也作为催化剂催化酯交换反应, 这种纤维素-碳酸酯共聚物薄膜的机械性能类似于醋酸纤维素薄膜, 但离子液体的成本较为昂贵, 限制其大规模应用. Khiari课题组[16]通过KOH活化纤维素, 与碳酸二甲酯反应制备纤维素碳酸酯, 但该反应主要发生在纤维素表面, 难以进行加工利用.

本文基于DBU存在下, 纤维素与CO_2在DMSO中反应生成纤维素可逆聚离子液体反应的原理[9,10], 实现了纤维素溶解与活化, 同时实现了原位DBU作为有机功能催化剂催化纤维素与碳酸二甲酯进行转酯化反应, 制备热塑性纤维素碳酸酯材料.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

微晶纤维素(MCC, 粒径为50 μm), 50℃真空干燥12 h, 1,8-二氮二环十一碳-7-烯(DBU, 99%)、KOH干燥除水、碳酸二甲酯(无水级, ≥99%)和二甲基亚砜(无水级)购自阿拉丁化学试剂有限公司(中国); CO_2气体(>99.99%)购自贵阳申建气体公司(中国); 甲醇(分析纯)购自天津凯信化学工业有限公司(中国).

核磁共振仪: ^{1}H NMR测试Varian INOVA 400 MHz, ^{13}C NMR测试Varian INOVA 100 MHZ, 以DMSO-d_6为氘代试剂. 傅里叶红外变换光谱仪(FTIR, Thermo Fisher Scientific, 美国): NicoletiS50光谱仪, KBr压片. TGA/DSC (Netzsch, 德国): 纤维素碳酸酯样品的热性能表征实验采用的仪器为微机差热天平, 其型号为TG-DTA/DSC-APPARTUS. 通过一步测试即可得到样品的DSC和TG实验数据, 测试条件: 样品质量为5 mg, N_2氛围, 升温范围为50℃~650℃, 升温速率为10℃/min.

2.2 实验方法

称取DMSO (10 g)、DBU (1.83 g)加入高压反应釜中, 加入微晶纤维素(0.65 g), 合并反应釜, 充放CO_2三次, 室温搅拌稳定至0.2 MPa, 置于50℃油浴锅中活化3 h. 活化结束后, 称取5 g上述溶液至两口瓶中, 在不同温度及机械搅拌下, 加入一定量碳酸二甲酯, 反应一定时间后, 冷却至室温, 用甲醇50 mL沉淀出固体产物, 并用甲醇(50 mL×3)、水(50 mL×3)依次洗涤, 冷冻干燥, 得到纤维素甲基碳酸酯. 反应过程如图1所示.

3 结果与讨论

3.1 不同反应条件对纤维素甲基碳酸酯取代度的影响

不同反应温度、投料比、不同反应时间对取代度(DS)的影响结果见表1, 其中DBU和微晶纤维素中羟基摩尔比为1:1. 实验结果表明, 当碳酸二甲酯与纤维素脱水葡萄糖单元(AGU)的摩尔比为7:1时, 通过升高温度和延长反应时间所获得的产物在DMSO中均不能溶解(表1, Run 1~3); 当提高碳酸二甲酯与AGU的摩尔比为7.5:1时, 制得的产物纤维素碳酸二甲酯能溶解在DMSO中. 当继续提高碳酸二甲酯的摩尔比时, 获得的产物溶解度提高. 当碳酸二甲酯与AGU的摩尔比达到8:1时, 得到最大取代度(1.09). 当碳酸二甲酯与AGU的摩尔比一定时, 升高反应温度或延长反应时间, 获得的产物只溶胀不能完全溶解于DMSO, 可见当碳酸二甲酯与AGU摩尔比为8:1且反应温度为60℃、反应时间为12 h时可获得取代度最大的产物.

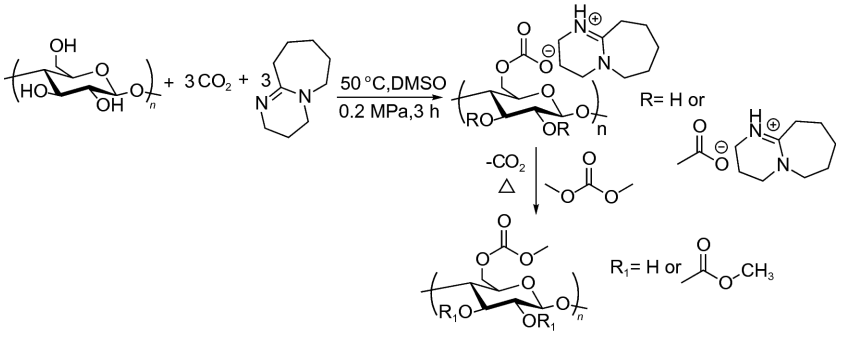


图 1 纤维素甲基碳酸酯的合成过程
Figure 1 Synthesis of cellulose methyl carbonate.

表 1 不同反应条件对纤维素甲基碳酸酯取代度的影响[a)]
Table 1 Effect of different reaction conditions on the degree of substitution of cellulose methyl carbonate[a)]

Run	T (℃)	Mole ratio[b)]	t (h)	Yield (g)	Solubility[c)]	DS[d)]
1	50	7	9	0.242	–	/
2	60	7	9	0.217	–	/
3	60	7	12	0.216	–	/
4	80	7.5	9	0.233	–	/
5	60	7.5	12	0.181	+	0.69
6	60	8	8	0.250	–	/
7	60	8	12	0.185	+	1.09
8	60	8	16	0.250	–	/
9	60	8.5	12	0.186	–	/

a) 5 wt%纤维素溶液5.0 g; b) 碳酸二甲酯与脱水葡萄糖单元摩尔比; c) 10~15 mg样品在600 μL的DMSO中的溶解性: “+”表示溶解, “–”表示溶胀或不溶; d) 根据核磁共振氢谱计算

3.2 纤维素甲基碳酸酯的核磁分析

所合成的纤维素甲基碳酸酯的分子结构可以通过^{1}H NMR和^{13}C NMR表征. 图2为纤维素甲基碳酸酯^{1}H NMR谱图, 其中3.74 ppm为纤维素甲基碳酸酯上甲基上氢的化学位移, 其他为纤维素上氢的化学位移, 3.38 ppm处为氘代DMSO中水的化学位移. 根据纤维素甲基碳酸酯上甲基的积分和AGU上氢的积分比, 可以计算出纤维素甲基碳酸酯的取代度为1.09.

图3是纤维素甲基碳酸酯的^{13}C NMR谱图, 可以看出在66.04 ppm为C6上羟基被乙酰基取代后C6的化学位移峰, 标记为C6′. 在60.32 ppm处为未改性的C6峰, 这表明纤维素C6位置上羟基未被完全取代. 在图中70.00~75.00 ppm范围之间有重叠峰出现, 其为纤维素碳酸二甲酯的C2、C3和C5号位置上的化学位移峰.

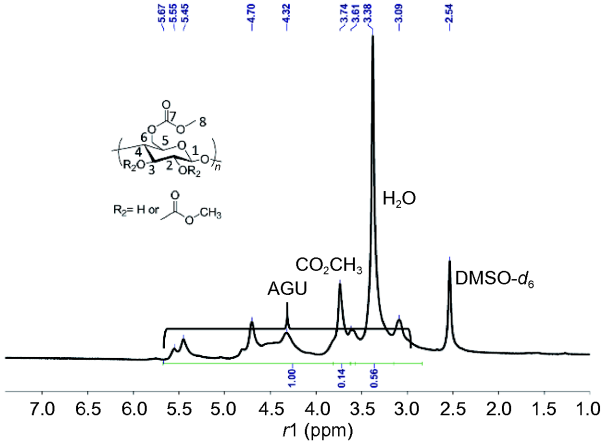


图 2 纤维素甲基碳酸酯(DS=1.09)的^{1}H NMR谱图(网络版彩图)
Figure 2 ^{1}H NMR spectra of cellulose methyl carbonate (DS=1.09) (color online).

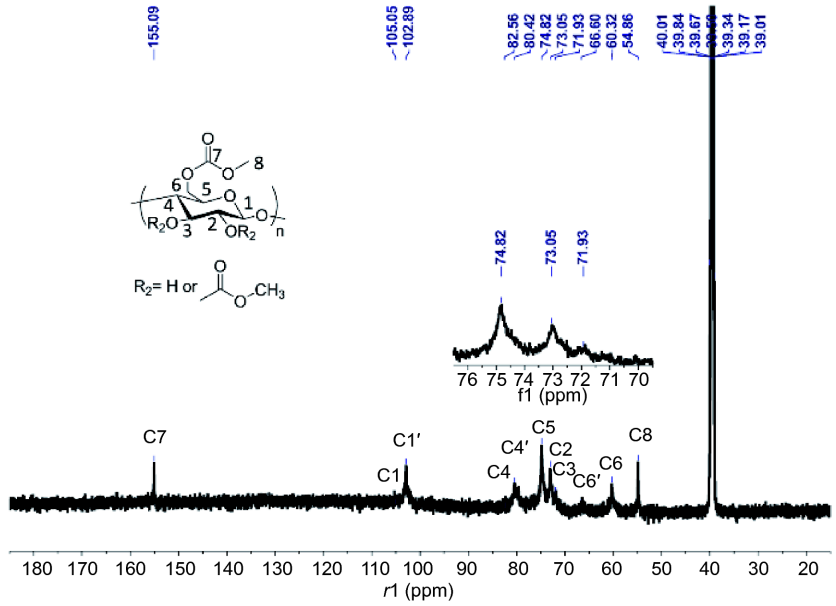


图 3　纤维素甲基碳酸酯(DS=1.09)的^{13}C NMR谱图(网络版彩图)
Figure 3　^{13}C NMR spectra of cellulose methyl carbonate (DS=1.09) (color online).

同样从图中可知改性后的纤维素与未改性的纤维素相比，C1和C4的化学位移也发生偏移. 在102.89 ppm处的峰C1′是经碳酸二甲酯改性后的C1峰的化学位移; 同样在80.42 ppm处的C4′是经碳酸二甲酯改性后新的C4峰的化学位移. 在155.09 ppm处为C7峰的化学位移, 它是经碳酸二甲酯改性后羟基上连接的羰基峰. 通过定量观察评估^{13}C NMR上的C1′和C4′的峰的强度大小可知，在2号位羟基的取代度大于3号位上羟基的取代度，因此可以得到纤维素上羟基的反应活性大小为C6＞C2＞C3[15].

3.3　纤维素甲基碳酸酯的傅里叶红外光谱分析

图4为纤维素甲基碳酸酯红外光谱图，其中图4(b~d)明显多出1750和1293 cm^{-1}两个峰. 其中, 1750 cm^{-1}处为碳酸酯C=O的伸缩振动, 1293 cm^{-1}处为碳酸甲酯上C–O的伸缩振动, 3435 cm^{-1}处为纤维素未取代的羟基峰，进一步证实转酯化的产物为纤维素碳酸二甲酯.

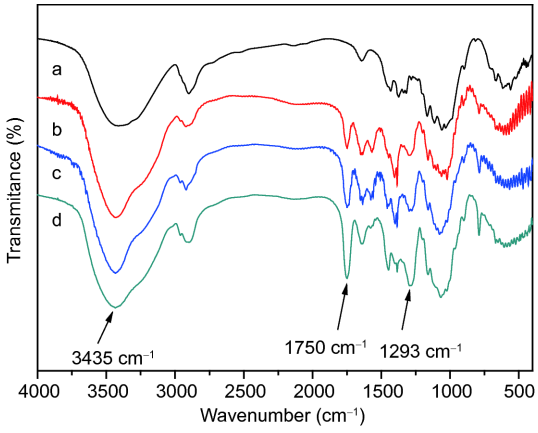


图 4　微晶纤维素 (a)，纤维素甲基碳酸酯(n_{DMC}/n_{AGU}=7:1) (b)，纤维素甲基碳酸酯(n_{DMC}/n_{AGU}=7.5:1, DS=0.69) (c)，纤维素甲基碳酸酯(n_{DMC}/n_{AGU}=8:1, DS=1.09) (d)的FTIR图(网络版彩图)
Figure 4　FTIR spectra of MCC (a), cellulose methyl carbonate (n_{DMC}/n_{AGU}=7:1) (b), cellulose methyl carbonate (n_{DMC}/n_{AGU}=7.5:1, DS=0.69) (c), cellulose methyl carbonate (n_{DMC}/n_{AGU}=8:1, DS=1.09) (d) (color online).

3.4　纤维素苯甲酸酯的TGA和DSC分析

通过在N_2气氛下应用差示扫描量热法(DSC)测量可以测得纤维素甲基碳酸酯样品的玻璃化转变温度(T_g). 为了避免在测试过程中纤维素甲基碳酸酯发生分解，测试时最高测试温度应该选为初始分解温度之前20℃左右，并采用热循环的方法消除样品的热历史. 我们对微晶纤维素和纤维素甲基碳酸酯样品DS=0.69和DS=1.09进行了表征研究，它们的DSC曲线如图5所示.

通过图5的DSC曲线分析可以得到, 微晶纤维素(a)

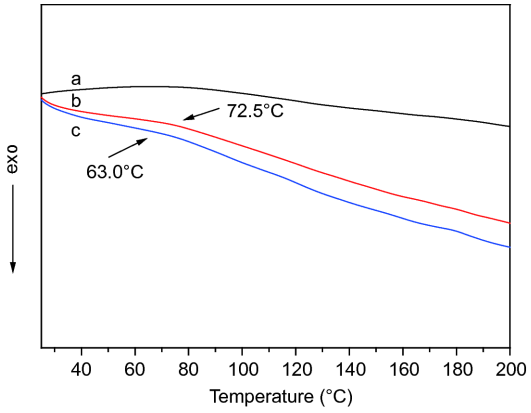


图 5 微晶纤维素(a), 纤维素甲基碳酸酯(DS=0.69) (b), 纤维素甲基碳酸酯(DS=1.09) (c)的DSC图(网络版彩图)

Figure 5 DSC spectra of MCC (a), cellulose methyl carbonate (DS=0.69) (b), cellulose methyl carbonate (DS=1.09) (c) (color online).

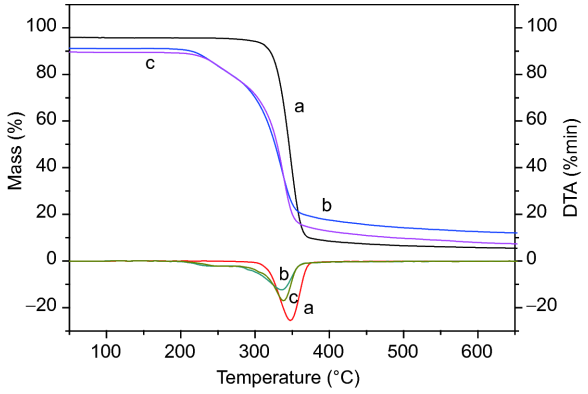


图 6 微晶纤维素(a), 纤维素甲基碳酸酯(DS=0.69) (b), 纤维素甲基碳酸酯(DS=1.09) (c)的TGA-DTG图(网络版彩图)

Figure 6 TGA-DTG spectra of MCC (a), cellulose methyl carbonate (DS=0.69) (b), cellulose methyl carbonate (DS=1.09) (c) (color online).

上不能观察到玻璃化转变温度, 而另外两个纤维素碳酸酯样品上能够明显地观察到玻璃化转变温度的范围, 这是由于纤维素羟基与碳酸二甲酯反应, 其羟基被取代. 从图中可得当取代度为0.69时玻璃化转变温度为72.5℃, 当取代度增加到1.09时玻璃化转变温度降低到62.9℃. 随着取代度的增加, 玻璃化转变温度降低的原因是纤维素分子经过改性后, 削弱了它内部的分子间作用力, 纤维素晶区部分遭到了破坏, 使得纤维素分子链段运动得以增强.

热重法(TGA)可以对微晶纤维素和经碳酸二甲酯改性后的纤维素甲基碳酸酯的热稳定性进行分析. 图6为微晶纤维素和不同取代度的纤维素甲基碳酸酯样品的热重曲线. 分析可以得出, 未改性的微晶纤维素的起始降解温度为327.6℃, 而取代度为0.69和1.09的纤维素甲基碳酸酯的起始降解温度分别为293.4℃和305.5℃. 这证明在纤维素转酯化过程中, 经改性的纤维素的热稳定性有所降低.

4 结论

本文以DMSO/DBU/CO_2体系溶解活化微晶纤维素, 并利用转酯化法成功合成了热塑性纤维素甲基碳酸酯. 考察了反应温度、时间及反应物的摩尔比对纤维素碳酸酯取代度(DS)的影响. 结果表明, 当反应温度为60℃、反应时间为12 h时、碳酸二甲酯与AGU的摩尔比为8:1时, 取代度最高为1.09. 通过热重分析(TGA/DSC)对合成的纤维素碳酸酯进行了热性能研究, 相比原料, 纤维素碳酸酯的热稳定性降低, 但是早60℃~70℃出现玻璃化转变温度, 随着取代度的增加, 玻璃化转变温度有所下降. 总之, 纤维素碳酸酯的成功制备, 拓宽了DMSO/DBU/CO_2体系绿色、高效衍生化可控制备新型热塑性纤维素材料, 具有重要的参考意义.

参考文献

1 Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ, Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T. *Science*, 2006, 311: 484–489

2 Seoud O A E, Heinze T. *Adv Polym Sci*, 2005, 186: 103–149

3 Edgar KJ. *Cellulose*, 2006, 14: 49–64

4 P Navard, F Wendler, F Meister, M Bercea, T Budtova. *Preparation and Properties of Cellulose Solutions*. Berlin: Springer, 2013

5 Wu J, Zhang J, Zhang H, He J, Ren Q, Guo M. *Biomacromolecules*, 2005, 5: 266–268

6 Pinkert A, Marsh KN, Pang S, Staiger MP. *Chem Rev*, 2009, 109: 6712–6728

7 Cai J, Zhang L. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 539–548

8 Jessop PG, Heldebrant DJ, Li X, Eckert CA, Liotta CL. *Nature*, 2005, 436: 1102–1102
9 Xie H, Yu X, Yang Y, Zhao ZK. *Green Chem*, 2014, 16: 2422–2427
10 Yang Y, Song L, Peng C, Liu E, Xie H. *Green Chem*, 2015, 17: 2758–2763
11 Gao J, Tang LG. *Cellulose Science*. Beijing: Science Press, 1996
12 Barker SA, Cho Tun H, Doss SH, Gray CJ, Kennedy JF. *Carbohydrate Res*, 1971, 17: 471–474
13 Elschner T, Kötteritzsch M, Heinze T. *Macromol Biosci*, 2014, 14: 161–165
14 Tundo P, Selva M. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 706–716
15 Labafzadeh SR, Helminen KJ, Kilpeläinen I, King AWT. *ChemSusChem*, 2015, 8: 77–81
16 Khiari R, Salon MCB, Mhenni MF, Mauret E, Belgacem MN. *Carbohyd Polym*, 2017, 163: 254–260

Synthesis and property study of cellulose methyl carbonate in DMSO/DBU/CO_2 system via *in situ* organocatalysis

Jiehao Du, Yue Wen, Huaxin Chen, Qin Chen, Haibo Xie*

Department of Polymeric Materials & Engineering, College of Materials & Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China
**Corresponding author (email: hbxie@gzu.edu.cn)*

Abstract: Cellulose is the most abundant biorenewable resource on the earth, and is also characterized by its low price, easy derivatization and good biodegradable property. It is believed that derivatization is an important strategy to extend its applications. Cellulose carbonate is one of the most important classes of cellulose derivatives, as they have good potential in the field of green packaging film materials, thermoplastics, solid electrolyte, and so on. In this study, cellulose methyl carbonate has been synthesized successfully after the dissolution of cellulose in the novel 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)/DMSO/CO_2 system followed by the addition of dimethyl carbonate via the *in-situ* organocatalysis by DBU. The structure and thermal properties of the as prepared cellulose methyl carbonate were systematically characterized by NMR, FTIR, TGA and DSC. The results show that cellulose methyl carbonate with a DS of 1.09 was achieved after 12 h at 60 °C with molar ratio of dimethyl carbonate/AGU at 8:1. The DSC/TGA results show that the cellulose methyl carbonate with DS=1.09 has a T_g of 62.9 °C and starts thermal degradation at 305.5 °C.

Keywords: cellulose, dimethyl carbonate, cellulose carbonate, organocatalysis

doi: 10.1360/N032018-00012