中国科学: 化学 2016 年 第 46 卷 第 12 期: 1337 ~ 1342
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 离子液体与绿色工程专刊

CO_2/DBU/DMSO 体系中纤维素苯甲酸酯的合成及材料性能研究

高可可[①②], 陈沁[①], 胡雁鸣[②], 郑强[①], 谢海波[①*]

① 贵州大学材料与冶金学院高分子材料与工程系, 贵阳 550025
② 大连理工大学化工学院, 大连 116023
*通讯作者, E-mail: hbxie@gzu.edu.cn

收稿日期: 2016-06-02; 接受日期: 2016-08-22; 网络版发表日期: 2016-11-18
国家自然科学基金(编号: 31270637, 1574030)资助项目

摘要 基于 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)存在下, 纤维素与 CO_2 在二甲基亚砜(DMSO)中反应生成纤维素可逆聚离子液体反应的原理, 实现纤维素溶解与活化, 同时实现原位 DBU 催化棉浆纤维素与苯甲酸甲酯的转酯化反应, 成功制备了不同取代度的纤维素苯甲酸酯. 探索了不同反应时间、反应温度、苯甲酸甲酯与纤维素脱水葡萄糖单元(AGU)比例对纤维素取代度的影响, 并对纤维素苯甲酸酯进行核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱、差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TGA)及 X 射线衍射(XRD)表征. 结果表明, 转酯化反应温度为 115℃, 苯甲酸甲酯与 AGU 比例为 5:1, 反应 24 h 时取代度最高能达到 0.53. 和纤维素相比, 纤维素苯甲酸酯有明显的玻璃化转变温度, 但其热稳定性下降.

关键词 纤维素, 纤维素苯甲酸酯, 转酯化, 纤维素溶解

1 引言

纤维素酯是商业上重要的纤维素衍生物, 由于其优越的性能及绿色可降解性, 在塑料、薄膜、纤维涂料和制药行业等领域具有广泛的应用[1~3]. 传统上, 对纤维素进行表面修饰, 既可以在多相体系中进行, 也可以在均相溶液中进行. 在均相条件下对纤维素进行加工的关键是纤维素的溶解. 目前已开发出可用于纤维素溶解的体系包括: *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物体系[4]、*N*,*N*-二甲基乙酰胺-氯化锂体系[5,6], 二甲基亚砜-四丁基氟化氨体系[7,8]. 以上体系中都使用到有机溶剂, 存在环境污染的缺点. Roger 等[9]开发了离子液体体系溶解纤维素. 另外, 张俐娜等[10]开发了氢氧化钠-尿素低温体系溶解纤维素, 这两种溶解体系为纤维素的绿色加工与可控衍生化提供了很好的均相研究平台. 但离子液体价格昂贵, 不适宜大规模应用; 而氢氧化钠-尿素低温体系对纤维素的溶解度有限, 同时对水敏感的改性策略不适用. 最近本课题组基于有机碱、羟基化合物与 CO_2 间的温和可逆反应这一基本原理[11], 构建新型纤维素非衍生化与 CO_2 衍生

引用格式: 高可可, 陈沁, 胡雁鸣, 郑强, 谢海波. CO_2/DBU/DMSO 体系中纤维素苯甲酸酯的合成及材料性能研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1337–1342
Gao K, Chen Q, Hu Y, Zheng Q, Xie H. Preparation and characterization of cellulose benzoate in CO_2/DBU/DMSO. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1337–1342, doi: 10.1360/N032016-00118

© 2016《中国科学》杂志社

化溶解体系, 该体系为纤维素绿色均相衍生化修饰改性提供新的平台与思路[12~14].

现阶段纤维素酯的改性方法主要有酸酐法和接枝法及开环聚合等[15,16]. 由于分子结构复杂的酸酐(如苯甲酸酐等)结构复杂且位阻效应显著, 不能或只能合成取代度比较低的纤维素酯, 影响了纤维素衍生物的品种和应用范围. 转酯化法作为一种常用的有机合成方法在芳香基纤维素衍生物的合成应用中则比较少. Horn 等[17]以 1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD)和 DBU 为催化剂探索了转酯化法合成芳香酯的反应机理. Schenzel 等[18]则以 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐离子液体为溶剂, TBD 为催化剂, 利用转酯化法成功合成纤维素酯, 通过改变反应条件, 可以调节纤维素酯的取代度, 最大取代度能达到 0.69, 并且该体系可以拓展至纤维素丁酸脂及纤维素-10-烯酸酯的制备. 但离子液体同样存在成本高昂、回收困难等问题.

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[13,14], 实现纤维素溶解与活化, 同时实现原位 DBU 作为有机功能催化剂催化棉浆纤维素与苯甲酸甲酯的转酯化反应, 成功制备了不同取代度的纤维素苯甲酸酯, 对产物进行结构分析, 并探索不同条件对反应的影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

棉浆(聚合度 700); 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU, 99%), 二甲基亚砜(DMSO, 无水级)购自阿拉丁化学试剂有限公司(中国); 无水甲醇(AR)购自天津市大茂化学试剂厂(中国); CO_2 (>99.999%), N_2 (>99.999%)购自北京北温气体设备厂(中国).

核磁共振仪: ^{1}H NMR 测试 Bruker AV 400 MHz (德国), ^{13}C NMR 测试 Bruker AV 125 MHz (德国), 以 DMSO-d_6 为氘代试剂.

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker, 德国): VERTEX 70 光谱, KBr 压片.

X 射线衍射仪(XRD): X'pert Pro Super 衍射仪(荷兰), 型号为 PANAnalytical, 测试范围: 2θ=5°~90°.

热重分析(TGA): NETZSCH STA449 F3 Jupiter® ASC (德国), N_2 气氛围, 测试温度: 室温至 650℃, 升温速度: 10℃/min.

差示扫描量热法(DSC): DSC 204 HP 高压低温 DSC 分析仪(Netzsch, 德国), N_2 氛围, 测试温度为 −50~200℃, 升温速度为 10℃/min.

2.2 实验方法

棉浆用粉碎机打碎后, 50℃真空干燥 12 h, 干燥器中保存. DBU 用 KOH 干燥除水.

称取 DMSO 10 g、DBU 1.9 g 加入到反应釜中, 向其中加入棉浆 0.67 g, 保持压力为 0.35~0.4 MPa, 20 min 后转移到 50℃油浴中 0.2 MPa 活化 3 h. 活化结束后称取 5 g 上述溶液加入 50 mL 的两口瓶中, 设定温度下, 滴加一定量的苯甲酸甲酯, 反应相应时间后, 分别用冷水(50 mL×3)、无水甲醇(50 mL×3)、去离子水(50 mL×3)洗涤, 真空干燥 24 h. 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)及溶解度的影响结果如表 1 所示, 其中 DBU 和棉

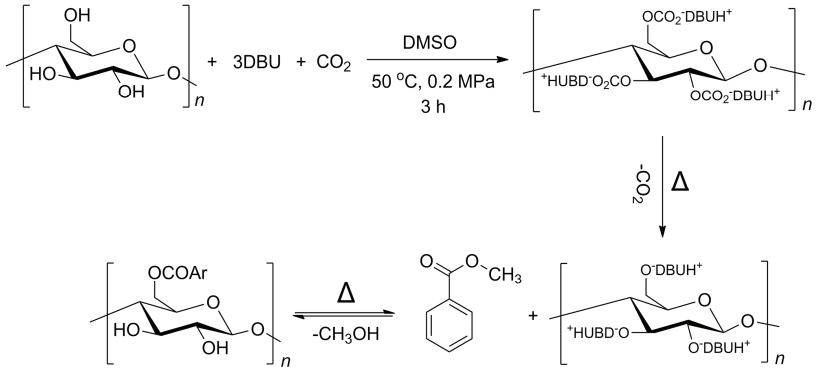


图 1 纤维素转酯化反应过程

表 1　不同反应条件对纤维素酯取代度的影响 [a)]

Run	T (℃)	Ratio [b)]	t (h)	Yield (g)	Solubility [c)]	DS [d)]
1	95	3:1	24	0.27	−	−
2	115	3:1	6	0.28	−	−
3	115	3:1	12	0.26	−	−
4	110	5:1	24	0.25	+	0.47
5	115	5:1	24	0.31	+	0.53
6	120	5:1	24	0.19	+	0.42

a) 5 wt%的纤维素溶液 5.0 g; b) 苯甲酸甲酯与脱水葡萄糖单元摩尔比; c) 在 DMSO 中的溶解性; d) 根据核磁共振氢谱计算

浆中羟基摩尔比为 1:1. 实验结果表明, 当苯甲酸甲酯与纤维素脱水葡萄糖单元(AGU)的摩尔比为 3:1 时, 通过升高温度及延长反应时间所获得的产物在 DMSO 中都不能溶解(表 1, Run 1~3); 当提高苯甲酸甲酯与 AGU 的摩尔比到 5:1 时, 制备的纤维素苯甲酸酯能溶解在 DMSO 中. 由于转酯化反应为可逆反应, 当苯甲酸甲酯与 AGU 在比例较低的情况下, 转酯化反应不完全, 产物的取代度偏低, 导致其在 DMSO 中不溶解; 当提高苯甲酸甲酯的摩尔比, 有利于反应向生成产物方向进行, 获得的产物的取代度随之提高, 可以溶解在 DMSO 中.

当苯甲酸甲酯与 AGU 的摩尔比为 5:1 时, 随着反应温度的升高, 产物的产量及取代度呈现先增加后减少的趋势(表 1, Run 4~6). 升高反应温度, 有利于转酯化反应的进行, 从而提高产物的产量及取代度, 但在高温下反应, 纤维素苯甲酸酯会发生部分降解, 导致产量下降, 并且取代度降低.

3.2　纤维素苯甲酸酯核磁分析

图 2 为纤维素苯甲酸酯的 ^{1}H NMR 谱图, 其中 8.00、7.63、7.51 ppm 处为纤维素苯甲酸酯苯环上氢的化学位移, 5.80~2.80 ppm 为纤维素上氢的化学位移, 3.3 ppm 处为氘代 DMSO 中水的化学位移. 根据苯环上氢的积分、AGU 上氢的积分比, 可以计算出纤维苯甲酸甲酯的取代度, 其中 AGU 中与水峰重叠的部分用 Origin 软件中的 Lorentizian 算法进行分峰, 扣除水峰的积分, 从而算出取代度.

图 3 为纤维素苯甲酸酯的 ^{13}C NMR 谱图, 其中 165.97 ppm 为纤维素苯甲酸酯上羰基碳的化学位移, 133.65、129.75、129.08 ppm 为苯环上碳的化学位移. 103.25、80.30 ppm 分别为纤维素上 C1 和 C4 的化学位移, 75.17 ppm 是纤维素上 C5 的化学位移, 而 73.32 ppm 有一个不明显的重合峰则为 C2 和 C3. 64.17 和 60.58 ppm 处则为 C6 取代和未取代碳的峰[19]. ^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 表明, 纤维素苯甲酸酯的结构正确取代度最高为 0.53.

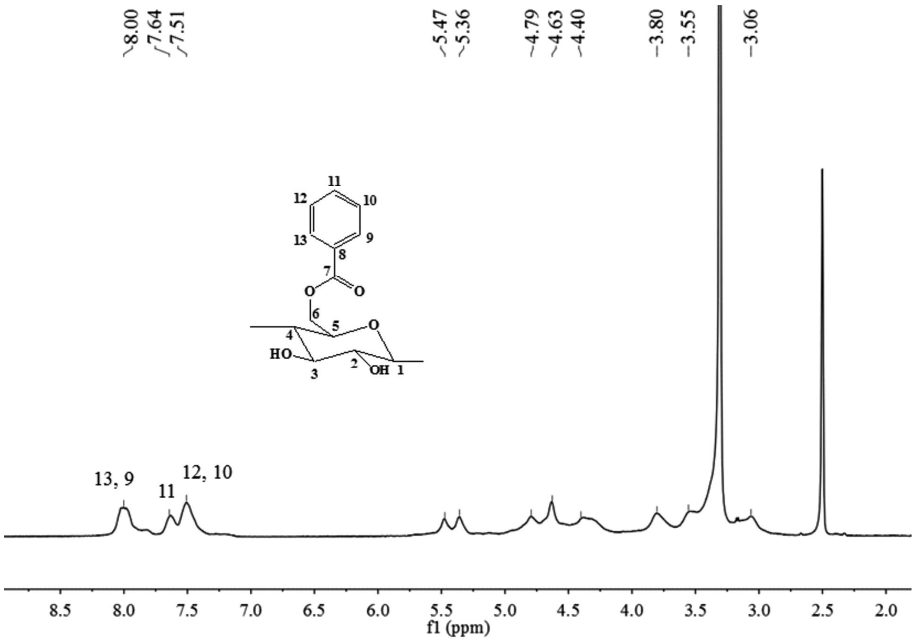


图 2　纤维素苯甲酸酯(DS=0.53)的 ^{1}H NMR 谱图

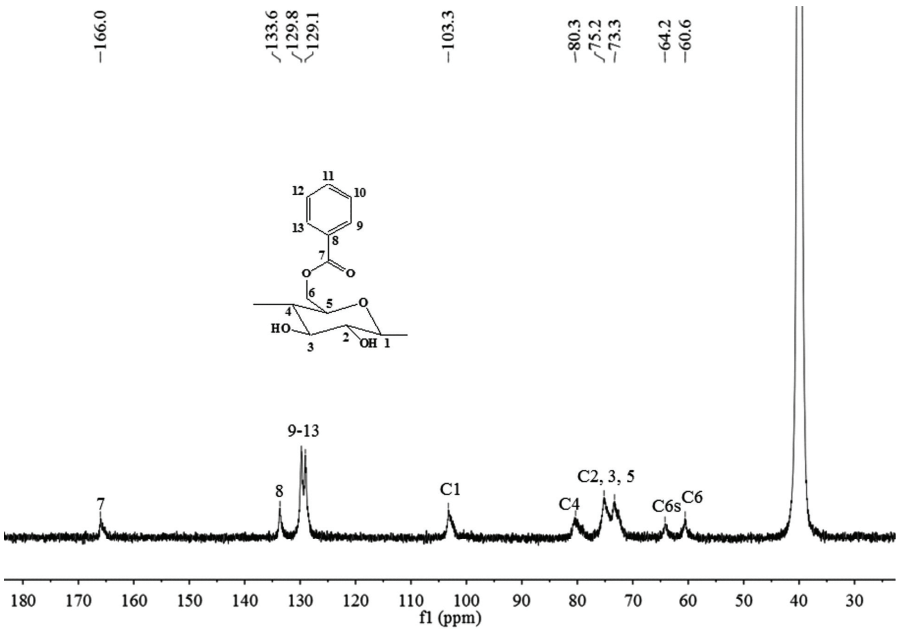


图 3 纤维素苯甲酸酯(DS=0.53)的 ^{13}C NMR 谱图

3.3 纤维素苯甲酸酯红外光谱分析

图 4 为纤维素和纤维素苯甲酸酯红外光谱图, 其中图 4(b)中明显多出 3054、1715 和 1271 cm^{-1} 3 个峰. 其中 1271 cm^{-1} 处为 C–O 的伸缩振动, 1715 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动, 3054 cm^{-1} 处为苯环上 C=C 伸缩振动峰, 3452 cm^{-1} 则为纤维素未取代的羟基峰. 进一步证实转酯化反应得到的产物为纤维素苯甲酸酯.

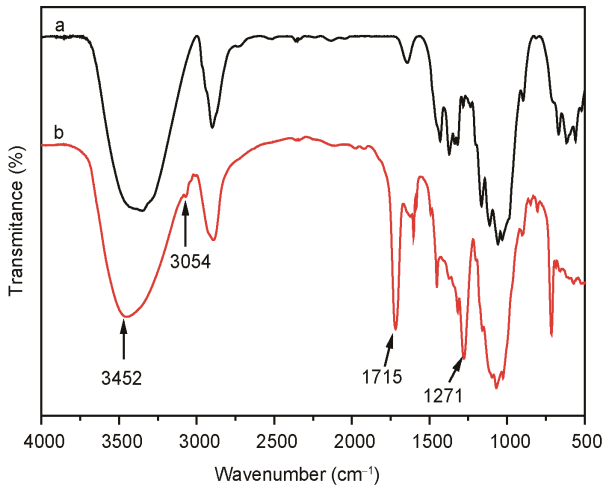


图 4 纤维素(a)和纤维素苯甲酸酯(DS=0.53) (b)的 FTIR 谱图(网络版彩图)

3.4 纤维素苯甲酸酯 X 射线衍射分析

X 射线衍射技术可以用来分析改性前后聚合物中分子的聚集状态, 对纤维素和纤维素苯甲酸酯的 XRD 分析如图 5 所示. 原始纤维素的 XRD 谱图中在 2θ=15°、22°、34° 出现的 3 个强吸收峰分别归属于 101、002 及 040 晶面, 这 3 个峰是纤维素 I 型的特征峰[20]. 修饰后的纤维素苯甲酸酯由纤维素 I 型转变为无定形的纤维素 II 型, 只在 10.6°~32° 之间有一个宽峰[21].

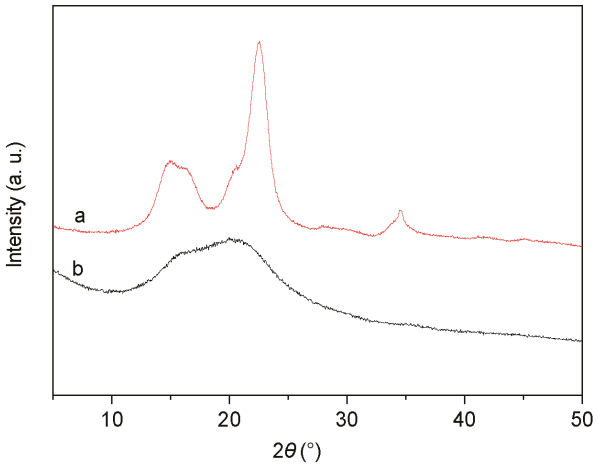


图 5 纤维素(a)及纤维素苯甲酸酯(DS=0.53) (b)的 XRD 谱图(网络版彩图)

3.5　纤维素苯甲酸酯的 TGA 和 DSC 分析

利用 TGA 和 DSC 表征对纤维素及纤维素苯甲酸酯的热性能进行表征. 纤维素在 300℃之前表现出较好的热稳定性, 从 300 到 380℃只有一次失重过程, 热失重达到 92%, 主要是由纤维素碳骨架分解导致的(图 6(a)). 取代度为 0.53 的纤维素苯甲酸酯的热分解温度为 270℃, DTG 曲线表明产物在 327℃的分解速率达到最大值(图 6(b)). 与原始纤维素相比, 纤维素苯甲酸酯的起始分解温度和 5%失重温度都降低, 这是因为芳环的引入使纤维素分子间或分子内氢键减少, 降低了纤维的结晶度, XRD 表明纤维结构从纤维素 I 型转变为无定形的纤维素 II 型, 可见无定形结构使纤维素的热稳定性降低.

氢键的减少使纤维素分子链的柔顺性增加, 因此, DSC 谱图中约在 57℃能看到明显的 T_g (图 7(b)), 原始纤维素没有玻璃化转变温度. 由于纤维素苯甲酸酯在 DMSO 中的溶解性增加, 且 T_g 降低, 增加了纤维素衍生物的可加工性, 扩展纤维素基衍生物的应用范围. 因此基于 CO_2/DBU/DMSO 混合溶解体系, 利用转酯化法对纤维素进行改性是一种经济、可行并有很大应用潜力的纤维素改性方法.

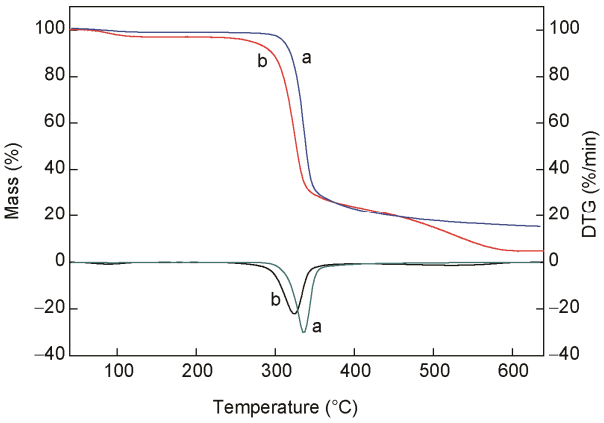


图 6　纤维素(a)和纤维素苯甲酸酯(DS=0.53) (b)的 TGA-DTG 图(网络版彩图)

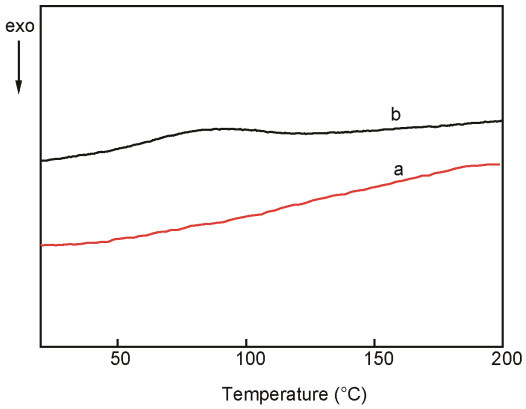


图 7　纤维素(a)和纤维素苯甲酸酯(DS=0.53) (b)的 DSC 图(网络版彩图)

4　结论

以 DMSO/DBU/CO_2 体系活化棉浆并利用转酯化法成功合成纤维素苯甲酸酯. 当反应温度为 115℃、投料比为 5:1 时, 取代度最高为 0.53.

提高苯甲酸甲酯和 AGU 的比例、延长反应时间可提高棉浆的取代度. 当反应时间大于 24 h, 延长反应时间取代度几乎不变.

^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 证明结构正确, 且红外谱中有明显的 1715 cm^{-1} C=O 伸缩振动峰. XRD 数据表明, 转酯化反应后纤维素由纤维素 I 型转变为纤维素 II 型结构. 相比于原料, 纤维素苯甲酸酯的热稳定性降低, 但产物在约 57℃出现明显的玻璃化转变温度, 有利于扩大纤维素酯的品种和应用范围. 总之, 本研究为纤维素溶解活化与绿色、高效衍生化可控制备新型纤维素材料提供了重要的参考.

参考文献

1　Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3358–3393
2　Edgar KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, Tindall D. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1605–1688
3　Edgar KJ. *Cellulose*, 2007, 14: 49–64
4　Fink HP, Weigel P, Purz HJ, Ganster J. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1473–1524
5　McCormick CL, Dawsey TR. *Macromolecules*, 1990, 23: 3606–3610
6　El Seoud OA, Marson GA, Ciacco GT, Frollini E. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 882–889

7 Ciacco GT, Liebert TF, Frollini E, Heinze TJ. *Cellulose*, 2003, 10: 125–132
8 Hussain MA, Liebert T, Heinze T. *Macromol Rapid Comm*, 2004, 25: 916–920
9 Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975
10 Cai J, Zhang L. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 539–548
11 Jessop PG, Heldebrant DJ, Li X, Eckert CA, Liotta CL. *Nature*, 2005, 436: 1102–1102
12 Xie H, Yu X, Yang Y, Zhao ZK. *Green Chem*, 2014, 16: 2422–2427
13 Yang Y, Song L, Peng C, Liu E, Xie H. *Green Chem*, 2015, 17: 2758–2763
14 Song L, Yang Y, Xie H, Liu E. *ChemSusChem*, 2015, 8: 3217–3221
15 Cheng HN, Dowd MK, Selling GW, Biswas A. *Carbohyd Polym*, 2010, 80: 449–452
16 Sui X, Yuan J, Zhou M, Zhang J, Yang H, Yuan W, Wei Y, Pan C. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2615–2620
17 Horn HW, Jones GO, Wei DS, Fukushima K, Lecuyer JM, Coady DJ, Hedrick JL, Rice JE. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 12389–12398
18 Schenzel A, Hufendiek A, Barner-Kowollik C, Meier MAR. *Green Chem*, 2014, 16: 3266–3271
19 Guo Y, Liu Q, Chen H, Wang X, Shen Z, Shu X, Sun R. *Cellulose*, 2013, 20: 873–884
20 da Silva Filho EC, Santana SAA, Melo JCP, Oliveira FJVE, Airoldi C. *J Therm Anal Calorim*, 2010, 100: 315–321
21 Yang Y, Xie H, Liu E. *Green Chem*, 2014, 16: 3018–3023

Preparation and characterization of cellulose benzoate in CO_2/DBU/DMSO

Keke Gao[1,2], Qin Chen[1], Yanming Hu[2], Qiang Zheng, Haibo Xie[1*]

[1] *Department of Polymeric Materials & Engineering, College of Materials & Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China*
[2] *School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China*
**Corresponding author (email: hbxie@dicp.ac.cn)*

Abstract: The cellulose benzoate was synthesized through transesterification of cotton pulp and methyl benzenecarboxylate in DMSO. In this reaction, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) was used as an organic base and cotton pulp was activated at 50°C under 0.2 MPa CO_2. The effects of the mole ratio of methyl benzenecarboxylate and cotton pulp, the reaction time and temperature on the degree of substitution (DS) of cellulose were studied. The structure of the cellulose benzoate was analyzed by NMR, FTIR, XRD, TGA, and DSC. The optimum reaction activity was obtained at 115°C when the mole ratio of methyl benzenecarboxylate to cotton pulp was 5.0, the DS of cellulose benzoate was as high as 0.53. The TGA and DSC analyses indicated that the thermal stability of cellulose benzoate was decreased and the glass transition temperature was 57℃. The XRD analysis indicated the cellulose crystalline state transformation from cellulose I to cellulose II during the reaction.

Keywords: cellulose, cellulose benzoate, transesterification, cellulose dissolution

doi: 10.1360/N032016-00118