

吡啶类离子液体的合成及对纤维素溶解性能的研究

付林林¹, 赵地顺¹, 任培兵^{1,2}, 李贺¹, 张娟¹

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018;
2. 石家庄焦化集团有限责任公司, 河北石家庄 050031)

摘要: 采用一步法合成 *N*-烯丙基吡啶氯盐离子液体 ([APy]Cl), 测定其相溶性和吸水率, 利用核磁共振氢谱 (¹H-NMR)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、质谱 (MS) 和热分析系统 (DSC-TGA) 对其化学结构和热稳定性进行分析; 并测定对纤维素的溶解能力。结果表明, [APy]Cl 为纤维素的优良溶剂, 在 120℃ 时对棉浆粕纤维素 (聚合度 DP = 556) 的溶解度可达到 19.71%, 脱脂棉纤维素 (DP = 1971) 可达 15.29%。利用 FT-IR、X 射线衍射仪 (XRD) 和 DSC-TGA 对再生前后纤维素进行表征, 结果表明该离子液体为纤维素的直接溶剂, 可将晶型由 I 型转变为 II 型。

关键词: 吡啶类离子液体; 合成; 纤维素; 溶解

中图分类号: 0636.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0039-04

Synthesis of pyridinium-based ionic liquid and its dissolubility of cellulose

FU Lin-lin¹, ZHAO Di-shun¹, REN Pei-bing^{1,2}, LI He¹, ZHANG Juan¹

(1. School of Chemistry & Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Shijiazhuang Coking & Chemical Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: *N*-Allylpyridinium chloride ionic liquid ([APy]Cl) is synthesized by one-step process. ¹H-NMR, FT-IR, MS and DSC-TGA analyzers are used to study its chemical structure and thermal stability. The intermiscibility and water absorption of [APy]Cl are investigated as well. The results show that [APy]Cl ionic liquid is a good solvent for cellulose. The solubility of cotton pulp cellulose (DP = 556) and absorbent cotton fiber (DP = 1971) is up to 19.71% and 15.29% in ionic liquid at 120°C, respectively. Cellulose after regeneration from [APy]Cl solutions is analyzed by FT-IR, XRD and DSC-TGA analyzers. The result show that [APy]Cl is non-derivatizing solvents for cellulose and the crystal form is transformed from cellulose I to cellulose II.

Key words: pyridinium-based ionic liquid; synthesis; cellulose; dissolve

以自然界中储量最为丰富的可再生有机材料——天然纤维素为原料得到的纤维素纤维, 具有服用性能好、耐磨等优点, 广泛应用于纺织和服装等领域。但近年来化石资源的急剧消耗, 以石油为原料的合成纤维受到很大的限制, 纤维素纤维的开发利用越来越受到人们的重视^[1]。目前国内外多数企业采用传统的黏胶工艺, 得到的黏胶长丝具有蚕丝般的风格, 染色鲜艳牢度好, 不易起静电和起球等优点。但其生产工艺复杂, 能耗大, 同时 CS₂、重金属化合物的使用对生态环境造成很大的危害^[2], 不符合所倡导的“可持续发展”和“节能减排”的要求, 生产发展受到限制。因此国内外许多研究者致力于开发出一种新型绿色环保的纤维素纤维生产工艺。1980 年德国 Akzo-Nobel 公司首次以 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物 (NMMO) 为溶剂得到的 Loycell 纤维, 被誉为 21 世纪绿色纤维, 具有良好的透气性、穿着舒

适性和快速吸水性等, 在服用性能和工业应用上均优于黏胶纤维, 但由于 NMMO 价格昂贵, 纺丝温度高, 有爆炸的危险, 导致工业化应用发展缓慢^[3]。研究开发出高效、环保的纤维素溶剂仍是目前亟待解决的问题。

近几年来, 有“绿色溶剂”之称的离子液体作纤维素溶剂成为研究热点。2002 年, Swatloski 等^[4]报道了 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([BMIM]Cl) 可以直接溶解纤维素, 掀起国内外对离子液体作为纤维素溶剂的研究热潮。目前已报道 60 多种^[5]离子液体可以溶解纤维素, 除几种离子液体如 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐 ([EMIM]Cl)、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 ([EMIM]OAc)^[6]、1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二甲酯盐 ([EMIM][(MeO)₂PO₂])^[7]、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([AMIM]Cl)^[8] 等对纤维素的溶解性能较好外, 其余多数离子液体如 1-甲氧乙基-3-乙基

收稿日期: 2011-05-16

基金项目: 国家自然科学基金 (20976107); 河北科技大学 2011 年度大学生科技创新基金

作者简介: 付林林 (1988-), 女, 硕士生; 赵地顺 (1945-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事清洁能源化工的研究, 通讯联系人, 0311-88632009, dishunzhao@yahoo.com.cn.

咪唑氯盐([C₂OC₁-EIM]Cl)^[9]、1-戊基-3-甲基咪唑氯盐([PeMIM]Cl)^[10]等对纤维素的溶解度偏低,此外还存在黏度偏高、价格昂贵等缺点。

笔者采用一步法合成新型离子液体——*N*-烯丙基吡啶氯盐,并研究其对纤维素的溶解性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

棉浆粕(DP = 556),河北吉藁化纤有限责任公司;巴西木浆(DP = 602),唐山三友集团;碱木浆:采用质量分数为 8% NaOH 溶液室温处理 1 h,洗至中性后真空干燥;微晶纤维素(20 ~ 100 μm),天津市光复精细化工研究所;医用脱脂棉,徐州市旭康卫生材料有限责任公司;氯丙烯(纯度 98%),上海晶纯试剂有限公司;其余试剂为分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

偏光显微镜(XP-203,上海);冷冻干燥机(LGJ-10,北京);傅里叶变换红外光谱仪(FTS-135,美国);X射线衍射仪(E-1020,日本);同步热分析仪(TG209,德国);液相色谱-质谱联用仪(LC-MS2010EV,日本);核磁共振氢谱仪(Bruker Avance 500 MHz,瑞士)。

1.2 离子液体的合成和表征

将吡啶(0.15 mol)和氯丙烯(0.165 mol)混合置于 100 mL 的三颈烧瓶中,加入 15 mL 无水乙醚作溶剂并充 N₂ 保护,在 60℃ 下回流反应 12 h,快速减压抽滤除去溶剂得到粗产品。用无水乙醚洗涤粗产品 3 次后冷冻干燥 24 h 得到浅黄褐色固状目标化合物[APy]Cl(M = 155 g/mol),结构式见图 1,收率为 68%。¹H-NMR(CDCl₃, 500 Hz), δ: 9.72(d, 2H, 1-H); 8.59(t, 1H, 2-H); 8.19(t, 2H, 3-H); 6.16 ~ 6.24(m, 1H, 4-H); 5.78(d, 2H, 5-CH₂); 5.70(d, 1H, 6-H); 5.51(d, 1H, 7-H)。FT-IR(KBr), ν/cm⁻¹: 3 429, 3 047, 1 631, 1 487, 1 422, 1 217, 1 163, 998, 955, 774, 688。MS(+eV), m/z(%): 120(13), 275(100), 277(33)。

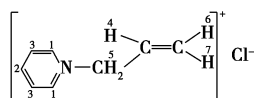


图 1 [APy]Cl 的结构式

1.3 离子液体的相溶性

在试管中加入 5 mL 有机溶剂,然后加入少量离子液体,剧烈摇动,室温下静置 10 min,考察[APy]Cl

与常用溶剂的相溶情况。

1.4 离子液体对纤维素的溶解性实验

称取一定量[APy]Cl于单口瓶中加热至某一温度,在磁力搅拌下逐渐加入纤维素,若加入的纤维素在 2 h 内不能完全溶解,则认为溶解结束。溶解过程用偏光显微镜观察。测定不同温度下棉纤维素的溶解时间、溶解度和再生纤维素的聚合度。溶解时间为溶解度达到 4% 时所需的时间, min。溶解度 = (溶解棉纤维的质量/离子液体的质量) × 100%。聚合度依照国标 GB 5888-86 中的方法进行,取溶解时间为 1 h 再生膜。

1.5 再生纤维素膜的制备和结构性能测试

将溶解时间为 1 h 的纤维素/离子液体溶液均匀地涂在热的玻璃板(防止溶液迅速凝固)上,用另一块玻璃板水平覆上面,在凝固浴中浸泡 1 天,抽出模板,使用凝固浴反复浸泡,洗净离子液体后在 70℃ 下真空干燥,得到再生纤维素膜。然后利用 FT-IR、XRD 和 DSC-TGA 进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的热分析

由图 2 可知,[APy]Cl 的 DSC 曲线上存在 2 个吸热峰。第 1 个吸热峰开始时 100.37℃,峰值温度为 113.67℃,此时[APy]Cl 开始熔化,质量曲线上不发生变化。当温度升高到 189.25℃ 时出现第 2 个吸热峰,质量曲线开始下降,发生热失重现象,吸热峰峰值温度为 219.38℃,当温度升高到 250℃ 左右时,分解过程完成,整个过程失重达 99.57%,只剩余极微量的残留物。

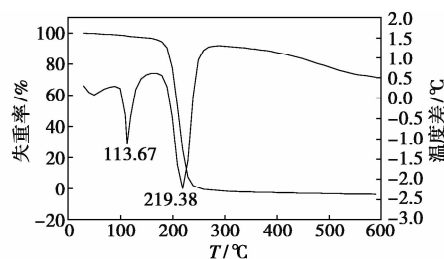


图 2 [APy]Cl 的 DSC-TGA 曲线

2.2 离子液体的相溶性

由表 1 可知,[APy]Cl 能够与多数极性大的溶剂互溶,所以选择廉价易去除的水或乙醇作为凝固浴,将溶解在离子液体中的纤维素析出,得到再生纤维素,然后通过减压蒸馏除去,实现离子液体的回收再利用。

表1 [APy]Cl在不同溶剂中的溶解性

溶剂	水	二甲基 亚砷	<i>N,N</i> -二甲 基甲酰胺	乙腈	乙醇	甲醇	丙酮
离子液体	+	+	+	+	+	+	-
溶剂	乙酸乙酯	氯仿	四氢呋喃	乙醚	甲苯	环己烷	正己烷
离子液体	-	+	-	-	-	-	-

注:“+”互溶;“-”不互溶。

2.3 温度对纤维素溶解性能的影响

由表2可知,温度对纤维素的溶解性能影响较大。随温度升高,纤维素的溶解时间缩短、溶解度增加,如120℃下,纤维素的溶解时间为15 min,溶解度可达19.71%,同时溶液颜色逐渐加深,说明溶解过程中发生了纤维素的降解,通过测定再生纤维素的聚合度得到验证。这是因为溶解是纤维素分子与溶剂分子强烈相互作用为放热过程^[11],升高温度能够降低体系的自由能,从而促进纤维素的溶解。但当温度升高到一定程度时,溶解度趋于稳定,这是由于另一重要影响因素,即体系黏度。在升高温度加速离子液体破坏纤维素分子内与分子间氢键的同时,对分子链的破坏程度也增大,从而造成了纤维素分子的热降解。

表2 不同温度下纤维素的溶解性能

溶解温度/℃	溶解时间/min	溶解度/%	再生纤维素聚合度
115	36	14.72	256
120	15	19.71	223
125	12	21.12	167
130	7	22.72	134
135	5	24.43	116

2.4 纤维素溶解过程的形貌观察

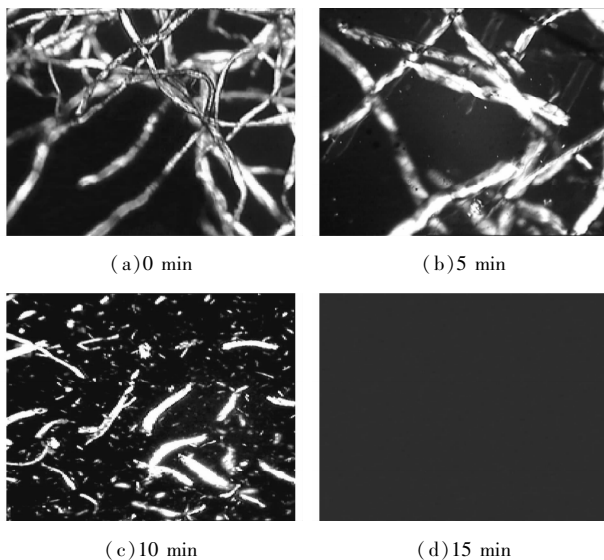


图3 棉浆粕纤维素在[APy]Cl中溶解的偏光显微镜照片(×40)

图3为棉浆粕纤维素在120℃下,[APy]Cl溶解过程中拍摄的偏光显微镜照片。可以清楚地观察到刚放进去时,纤维素丝较长,相互缠绕,5 min后离子液体已侵入到纤维素内部,使其网络结构受到破坏,发生明显溶胀,并且随着时间的延长,纤维素逐渐变短变细,直至完全溶解在离子液体中。这一过程说明[APy]Cl对纤维素有较好的溶解性能。

2.5 不同聚合度纤维素的溶解性能

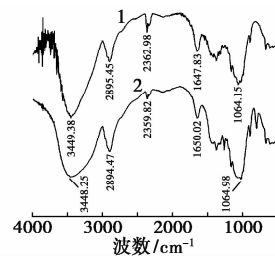
由表3可知,不同聚合度的纤维素在120℃下均可溶解于[APy]Cl中,并且溶解度都较高。但达到同一溶解度时所需的时间不同,聚合度越大,溶解时间越长。这可能是由于纤维素的聚合度越低,包含有少量氢键的非结晶区就相对较多,而多氢键的结晶区就相对较少,使得溶剂中的极性离子更易将氢键断裂而溶解。

表3 120℃下不同聚合度纤维素在[APy]Cl的溶解度

	脱脂棉	巴西木浆	碱木浆	棉浆粕	微晶纤维
聚合度	1971	602	566	556	175
溶解度/%	15.29	16.05	18.14	19.71	16.54

2.6 再生纤维素的结构表征

由图4可知,3 340、2 890 cm⁻¹和1 060 cm⁻¹处分别归属于纤维素分子中—OH伸缩振动、—CH伸缩振动和C—O—C不对称伸缩振动峰。其中—OH的吸收峰强度稍变弱,说明再生后纤维素羟基缔合减小,分子间氢键作用被削弱。但再生前后纤维素的主要峰出现波数十分相近,说明溶解过程中,纤维素没有发生衍生化反应。也进一步证明离子液体对纤维素的溶解作用是直接溶解。

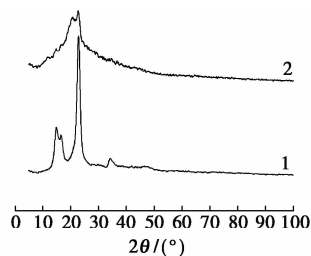


1—原纤维素;2—再生纤维素

图4 原纤维素和再生纤维素的FT-IR谱图

从图5中可以看出,原纤维素具有I晶型的典型特征衍射峰,而再生纤维素有II晶型的典型特征衍射峰,经Segal^[12]公式计算,溶解再生前后结晶度由88.0%降低为43.2%,介于普通黏胶纤维(X_c = 30.0)与高湿模量黏胶纤维(X_c = 44.0%)之间^[13]。这说明[APy]Cl对纤维素的晶型有影响,溶解后由

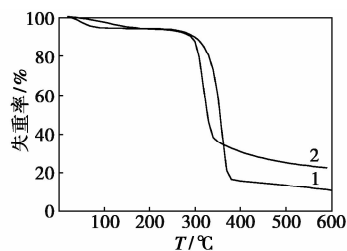
I 晶型转变成 II 晶型,即由平行链转化为反平行链堆砌结构,同时破坏结晶区。



1—原纤维素;2—再生纤维素

图 5 原纤维素和再生纤维素的 XRD 谱图

由图 6 可知,溶解前后纤维素的分解均可分为 3 个阶段,第 1 阶段为水等小分子造成的失重,失重率较小;第 2 阶段为纤维素的热分解过程,其分解速度快,失重率最大;第 3 阶段为纤维素残余焦质分解过程,其分解速度和失重率都较小。但再生纤维素较原纤维素的热分解温度降低,分解速度较快,残余焦质量较多,反映其热稳定性有所降低。这是因为经溶解再生后,纤维素分子间大量规整的氢键被破坏,分子间距增大,作用力减弱,分子链段活动更加自由,导致热分解温度降低^[14]。又由于再生纤维素多为 β 和 γ -纤维素,热解过程产生挥发物的速度高于原纤维素中的 α -纤维素,同时这 2 种类型的纤维素在高温碳化过程中容易生成耐高温的碳化物,导致残余焦质量增多^[15]。



1—原纤维素;2—再生纤维素

图 6 原纤维素和再生纤维素的 TGA 谱图

3 结语

采用一步法合成 *N*-烯丙基吡啶氯盐离子液体,用 ¹H-NMR、FT-IR 和 MS 分析验证其结构,经 DSC-TGA 分析表明其液态区间为 [113.67, 219.38]。该离子液体易与极性大的溶剂互溶,故可采用水或乙醇为凝固浴。研究对纤维素的溶解性能,结果表明:[APy]Cl 为纤维素的优良溶剂。随着温度的升高,

对棉浆粕 (DP = 556) 的溶解速率提高、溶解度增大,再生纤维素的聚合度逐步降低,在 120℃ 下,溶解度达到 19.71%。同时研究了不同聚合度的纤维素在此温度下的溶解度,脱脂棉纤维素 (DP = 1971) 的溶解度可达 15.29%。对再生纤维素膜的结构分析可知,该离子液体为纤维素的直接溶剂,并将纤维素由 I 晶型转变成 II 晶型,热稳定性良好。

参考文献

- [1] 刘文,蒲俊文.再生纤维素纤维的发展[J].中国造纸,2010,29(11):65-69.
- [2] 邱有龙.粘胶纤维行业新技术、新产品的发展现状及趋势(1)[J].纺织导报,2010,(9):84-87.
- [3] 孟志芬,章潭莉,沈戈戈,等.绿色 Lyocell 纤维的工艺研究[J].化学世界,1998,(12):621-623.
- [4] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18):4974-4975.
- [5] Maki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P, et al. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids: A review[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32:175-201.
- [6] Kosan B, Michels C, Meister F. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids[J]. Cellulose, 2008, 15:59-66.
- [7] Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, et al. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions; Required factors for anions[J]. Green Chem, 2008, 10:44-46.
- [8] 曹妍,李会泉,张军,等.玉米秸秆纤维素在离子液体中的溶解再生研究[J].现代化工,2008,28(2):184-187.
- [9] 段衍鹏,史铁钧,郭立颖,等.三种离子液体的合成及其对棉纤维素溶解性能的比较研究[J].化学学报,2009,67(10):1116-1122.
- [10] Vitz J, Erdmenger T, Haensch C, et al. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids[J]. Green Chem, 2009, 11:417-424.
- [11] 何曼君,陈维孝,董西伙.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2000:144.
- [12] Segal L, Creely J J, Martin A E. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29:786-794.
- [13] 李云台,刘华.新型再生纤维素纤维的性能对比与鉴别[J].棉纺织技术,2003,31(9):543-546.
- [14] Weise U. Hornification; Mechanisms and terminology[J]. Paperi ja Puu, 1998, 80(2):110-115.
- [15] Nada A, Abou Y H, El-Gohary S. Thermal degradation of hydrolyzed and oxidized lignins[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, 68(1):265-273. ■