

[研究快报]

## 低取代醋酸纤维素的均相合成及其水溶性

曹妍<sup>1</sup>, 李会泉<sup>1</sup>, 张懿<sup>1</sup>, 张军<sup>2</sup>, 何嘉松<sup>2</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 绿色过程工程重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

**关键词** 醋酸纤维素; 低取代度; 均相乙酰化; 取代基分布; 水溶性

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)10-2115-03

低取代度的醋酸纤维素(CA), 或称单取代醋酸纤维素(CMA, 取代度  $DS = 0.4 \sim 1.5$ ) 由于具有一些独特的结构和性能, 而引起人们的兴趣, 尤其是水溶性的 CMA, 在生物及医药材料等方面具有很好的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 在已有文献中, 主要采用对三醋酸纤维素(CTA)或二醋酸纤维素(CDA)进行水解的方法制备水溶性 CMA<sup>[3-5]</sup>, 但存在过程复杂和产物性质不均一等缺点. 纤维素均相反应的可控性好, 所得产物结构和性能均匀<sup>[6]</sup>. 其在多种溶剂体系中的均相乙酰化反应已有较多报道, 但有关 CMA 的均相合成研究很少. Miyamoto 等<sup>[3]</sup>以(*N,N*-二甲基乙酰胺)DMAc/LiCl 溶剂体系为均相乙酰化反应介质合成了 CMA, 但产物在水中不能溶解.

离子液体是近年来发展起来的一类新型高效的纤维素溶剂, 以离子液体为溶剂制备再生纤维素材料和不同种类的纤维素衍生物的研究已有很多报道<sup>[7-11]</sup>. 我们曾报道了纤维素在离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AmimCl)中的均相乙酰化反应, 在无催化剂条件下, 一步得到不同 DS 的 CA, 并得到丙酮可溶的 CDA<sup>[12]</sup>. 纤维素在离子液体中的均相乙酰化反应还表现出不同于其它溶剂体系的选择性<sup>[13]</sup>. 本文在离子液体中进行低取代度 CA 的均相合成, 得到了一系列 CMA, 部分合成的 CMA 在水中具有良好的溶解性.

### 1 实验部分

1.1 试剂 微晶纤维素, Vivapur101, 纯度 99.5%, 聚合度为 200; AmimCl 参照文献[10]方法制备; 乙酸酐, 分析纯; 异丙醇, 分析纯.

1.2 纤维素的溶解和均相乙酰化反应 将干燥后的 0.4 g 微晶纤维素加入装有 9.6 g 离子液体的圆底烧瓶中, 在 80 °C 油浴加热条件下机械搅拌 6 h, 得到透明的完全溶解的纤维素离子液体溶液, 溶液质量分数 4%. 将溶液冷却至所需温度, 恒温 30 min 后, 按照一定比例加入乙酸酐, 反应一段时间后, 将样品在 3~5 倍异丙醇中沉降, 反复洗涤 3~5 次后, 收集样品, 在 50 °C 真空烘箱中烘干 12 h.

1.3 产物表征 在 Perkin-Elmer 公司 FTIR 2000 System 光谱分析仪上进行红外表征; 在 Bruker 公司的 DMX300 或 AV400 上测定 <sup>1</sup>H NMR 谱, 在 Bruker 公司的 AV600 上室温下测定 <sup>13</sup>C NMR 谱, 溶剂为 DMSO-d<sub>6</sub>, 醋酸纤维素的特性黏数用乌氏黏度计在 25 °C 下测定, 以 DMSO 为溶剂; 在 Waters 凝胶渗透色谱仪(GPC)上测定醋酸纤维素的相对分子质量及其分布.

### 2 结果与讨论

2.1 CMA 的合成 考察了反应温度、反应时间和酰化试剂计量比(乙酸酐与纤维素分子链重复单元 AGU 的摩尔比)对产物取代度的影响, 结果列于表 1. 为了实现适度的乙酰化反应程度, 得到 DS 比较低的 CA, 所有反应均在温和的条件下进行, 如温度在 60~80 °C 范围, 反应时间在 10~100 min 之间,

收稿日期: 2008-06-11.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2004CB719701)资助.

联系人简介: 张军, 男, 博士, 研究员, 主要从事高分子材料的绿色化学以及新型高分子复合材料研究.

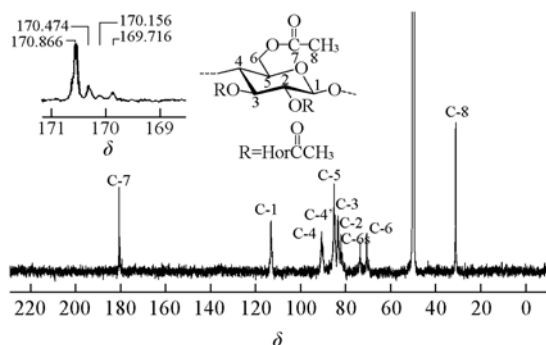
E-mail: jzhang@iccas.ac.cn; 李会泉, 男, 博士, 研究员, 主要从事绿色化学和清洁生产方面研究. E-mail: hqli@home.ipc.ac.cn

酰化试剂计量比在 2:1 ~ 4:1 之间. 在上述反应条件下, 无需使用任何催化剂, 可以得到 DS 值在 0.14 ~ 1.60 范围的 CMA. 从表 1 可以看出, 延长反应时间, 升高反应温度或增加酰化试剂计量比均有利于提高酰化产物的 DS 值, 且这三个反应条件对纤维素的酰化程度影响均比较显著. 因此, 可以通过控制这些反应条件得到不同 DS 值的 CMA 产物.

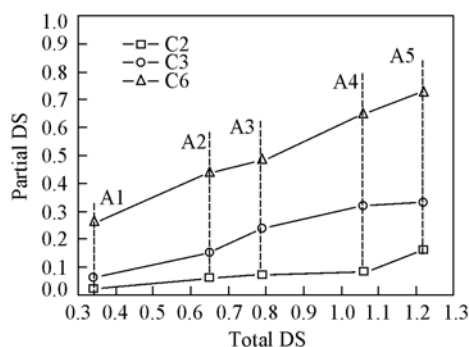
**Table 1** Conditions and results for the synthesis of CMAs and their water solubility

No.	Molar ratio <sup>a</sup>	Reaction temperature/°C	t/min	DS <sup>b</sup>	Solubility in H <sub>2</sub> O (%)	No.	Molar ratio <sup>a</sup>	Reaction temperature/°C	t/min	DS <sup>b</sup>	Solubility in H <sub>2</sub> O (%)
A1	3:1	60	25	0.34	56	C1	2:1	80	10	0.42	92
A2	3:1	60	40	0.65	100	C2	2:1	80	25	0.81	100
A3	3:1	60	55	0.79	100	C3	2:1	80	40	0.86	100
A4	3:1	60	70	1.06	100	C4	2:1	80	55	1.00	100
A5	3:1	60	100	1.22	60	D1	4:1	60	25	0.42	90
B1	3:1	80	10	0.66	100	D2	4:1	60	40	0.70	100
B2	3:1	80	25	1.46	28	D3	4:1	60	55	1.08	90
B3	3:1	80	40	1.60	0						

a. Molar ratio: acetic anhydride/anhydroglucose unit (AGU); b. determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.



**Fig. 1** <sup>13</sup>C NMR spectrum of CMA (sample B1 in Table 1)



**Fig. 2** Distribution of acetyl moiety among the three OH groups of AGU in CMAs

2.2 CMA 的结构表征 图 1 为样品 B1 (DS = 0.66) 的 <sup>13</sup>C NMR 谱图.  $\delta$  170 附近的一组峰为醋酸纤维素羰基碳的信号峰, 其中  $\delta$  170.9 归属于 C6 位上的羰基碳;  $\delta$  170.5 和 170.1 归属于 C3 位的羰基碳, 分别对应于 C3 位羟基有取代和无取代的情况;  $\delta$  169.7 则归属于 C2 位的羰基碳. 通过对羰基碳区域的各个峰面积的积分, 并结合总取代度值, 可以计算出乙酰基在纤维素葡萄糖单元 3 个羟基上的分布. 以表 1 中 A 系列样品为例, A1 ~ A5 样品的取代基分布如图 2 所示. 结果表明, 所有样品取代顺序均为 C6  $\gg$  C3 > C2, 另外, 随着总 DS 的增加, 3 个羟基位置上的部分 DS 均呈上升趋势.

为得到 CMA 样品的聚合度信息, 我们对合成的 CMA 样品进行了黏度法和 GPC 测定, 并和文献 [5] 报道结果进行对比, 结果列于表 2.

**Table 2** GPC results and intrinsic viscosities [ $\eta$ ] of CMAs

Sample <sup>a</sup>	DS	$10^{-5} M_n$	$10^{-5} M_w$	$M_w/M_n$	[ $\eta$ ]	Sample <sup>b</sup>	DS	$10^{-5} M_n$	$10^{-5} M_w$	$M_w/M_n$	[ $\eta$ ]
A4 (WS)	1.06	0.45	0.56	1.24	0.32	L1 (WS)	0.48	0.4	0.8	2.0	0.55
B1 (WS)	0.66	0.47	0.62	1.32	0.48	L2 (WS)	0.72	0.4	0.9	2.1	0.53
C3 (WS)	0.86	0.42	0.51	1.21	0.33	L3 (WA)	0.41	2.4	2.8	1.2	1.91
C4 (WS)	1.00	0.42	0.49	1.18	0.30	L4 (WA)	0.62	1.1	2.5	2.3	1.47
A5 (WIS)	1.22	0.45	0.60	1.33	0.34						
B2 (WIS)	1.46	0.43	0.54	1.26	0.35						

a. Synthesized in AmimCl homogeneously; b. reported in literature [5]. WS: water soluble; WIS: water insoluble; WA: water absorbs. 25 °C, DMSO.

2.3 CMA 的水溶性 CMA 的水溶性主要与样品总 DS 值和取代基分布有关. 总 DS 值在 0.5 ~ 1.1 之间是 CMA 水溶性的一个重要条件. 表 1 列出了 AmimCl 中均相法制备的 CMA 样品在水中的溶解度. 当 DS 在 0.65 ~ 1.06 之间时, CMA 样品可完全溶于水中; 而当 DS 值低于 0.65 或高于 1.06 时, CMA

在水中均不能很好地溶解. 显然, 纤维素中氢键网络被破坏的程度与疏水性乙酰基的数量对 CMA 的水溶性具有重要影响.

过去研究认为, 乙酰基在纤维素葡萄糖单元内 3 个羟基上的均匀取代是 CMA 水溶性的一个重要条件, 即取代基分布须满足  $C6 \approx C3 \approx C2$ <sup>[3~5]</sup>. 而以离子液体 AmimCl 体系为介质合成出的水溶性 CMA 的取代基分布则为  $C6 > C3 > C2$ , Miyamoto 等<sup>[3]</sup> 在 DMAc/LiCl 溶剂体系中合成的 CMA 样品的取代基分布顺序为  $C6 > C2 > C3$ . 可以认为, C3 位上羟基被乙酰基取代比在 C2 上的取代更能有效地破坏纤维素大分子链之间的氢键网络.

上述结果表明, 在离子液体 AmimCl 中可以均相合成出 DS 值在 0.34 ~ 1.60 范围的 CMA, 其中 DS 值在 0.65 ~ 1.06 范围的样品可以很好地溶解于水中, CMA 样品的水溶性与总 DS 值的大小有关, 还与乙酰基在 C6, C3 和 C2 位上的取代基分布及 CMA 的聚合度有关, 进一步的研究正在进行中.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Wheatley T. A. . Drug Develop. Ind. Pharm. [J], 2007, **33**(3): 281—290
- [ 2 ] Gomez-Bujedo S. , Fleury E. , Vignon M. R. . Biomacromolecules[J], 2004, **5**(2): 565—571
- [ 3 ] Miyamoto T. , Sato Y. , Shibata T. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Polym. Chem. Ed. [J], 1985, **23**(5): 1373—1381
- [ 4 ] Kamide K. , Okajima K. , Kowsaka K. , *et al.* . Polym. J. [J], 1987, **19**: 1405—1412
- [ 5 ] Buchanan C. M. , Edgar K. J. , Wilson A. K. . Macromolecules[J], 1991, **24**(11): 3060—3064
- [ 6 ] Heinze T. , Liebert T. . Prog. Polym. Sci. [J], 2001, **26**: 1689—1762
- [ 7 ] YE Jun(叶君), ZHAO Xing-Fei(赵星飞), XIONG Jian(熊健). Progress in Chemistry(化学进展)[J], 2007, **19**(4): 478—484
- [ 8 ] Swatloski R. P. , Spear S. K. , Holbrey J. D. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(18): 4974—4975
- [ 9 ] Wu J. , Zhang J. , Zhang H. , *et al.* . Biomacromolecules[J], 2004, **5**(2): 266—268
- [ 10 ] Zhang H. , Wu J. , Zhang J. , *et al.* . Macromolecules[J], 2005, **38**: 8272—8277
- [ 11 ] Zhang H. , Wang Z. G. , Zhang Z. N. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2007, **19**(5): 698—704
- [ 12 ] Cao Y. , Wu J. , Li H. Q. , *et al.* . Carbohy. Polym. [J], 2007, **69**: 665—672
- [ 13 ] WU Jin(武进), ZHANG Hao(张昊), ZHANG Jun(张军), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(3): 592—594

## Synthesis of Cellulose Acetates with Low Degree of Substituent and Their Water Solubility

CAO Yan<sup>1</sup>, LI Hui-Quan<sup>1\*</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>2\*</sup>, HE Jia-Song<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Green Process Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Key Laboratory of Engineering Plastics(KLEP), Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences(CAS), Beijing 100190, China)

**Abstract** Cellulose acetates with low degree of substituent(DS) were homogeneously synthesized in an ionic liquid, 1-allyl-3-methyl-imidazolium chloride(AmimCl). Under mild reaction conditions, cellulose monoacetates(CMA) with the DS in a range from 0.34 to 1.60 were obtained. NMR analysis shows that the distribution of acetyl moieties among the three OH groups of anhydroglucose unit is  $C6 \gg C3 > C2$  for the synthesized CMA. The water solubility measurement shows that the CMA samples with the DS ranging from 0.65 to 1.06 are readily dissolved in water. The relationship between the structure and water solubility of CMA was briefly discussed.

**Keywords** Cellulose acetate; Low degree of substituent; Homogeneous acetylation; Distribution of substituent; Water solubility

(Ed. : W, Z)