

纤维素的酯化改性

卢江琴^{1,2}, 刘 斐¹, 黄骏成¹, 那海宁¹, 朱 锦¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省生物高分子材料技术与应用重点实验室, 浙江 宁波 315201)
(2. 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 江苏 苏州 230026)

摘 要: 随着石化资源储量的加速消耗及环境污染问题的日益严峻, 人类社会的绿色可持续发展面临着巨大挑战, 利用天然生物质制备新型绿色高分子材料, 成为材料科学技术领域重要的发展方向之一。纤维素作为储量最为丰富的非粮可再生生物质原材料, 用作高分子材料时潜力巨大。通过酯化改性制备纤维素酯化衍生物, 是赋予纤维素良好加工性及功能性的重要方法。主要围绕非均相、DMSO/TBAF、LiCl/DMAc、离子液体等均相以及 CO₂ 可逆溶剂等多个体系在纤维素酯化改性中的优势及不足进行了对比分析, 进而阐述了各体系中得到的纤维素酯化衍生物及其制品的类型。纤维素酯化衍生物是纤维素最重要的衍生物, 酯化改性技术的发展对实现纤维素向高性能绿色可再生材料转化具有重要意义, 对补充并替代不可再生的化石资源、维系未来人类社会的可持续发展, 以及通过加强生物质在材料科学技术领域的高值转化利用支撑我国践行“碳达峰”及“碳中和”的战略目标具有重要作用。

关键词: 纤维素; 酯化; 非均相体系; 均相体系; CO₂ 可逆溶剂体系

中图分类号: TQ352. 71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)09-0740-09

引用格式: 卢江琴, 刘斐, 黄骏成, 等. 纤维素的酯化改性[J]. 中国材料进展, 2023, 42(9): 740-748.

LU J Q, LIU F, HUANG J C, *et al.* Esterification of Cellulose[J]. Materials China, 2023, 42(9): 740-748.

Esterification of Cellulose

LU Jiangqin^{1,2}, LIU Fei¹, HUANG Juncheng¹, NA Haining¹, ZHU Jin¹

(1. Key Laboratory of Bio-Based Polymeric Materials of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(2. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 230026, China)

Abstract: With the accelerating consumption of petrochemical resources and the increasingly serious problem of environmental pollution, it has brought great challenges to the green and sustainable development of human society. The preparation of new green polymer materials from natural biomass has become the important development direction in the field of material science and technology. Cellulose, as the most abundant non-food renewable biomass raw material, has great potential as a polymer material. The esterified derivatives of cellulose is an important method for endowing cellulose with good processability and functionality. In this paper, the advantages and disadvantages of reactive systems including heterogeneous systems, DMSO/TBAF, LiCl/DMAc, ionic liquid and CO₂ reversible solvent in esterification of cellulose are compared and analyzed, and then the types of esterified derivatives of cellulose and their products obtained in each

system are described. As the most important cellulose derivative, development of esterification has great significance to achieve the conversion of cellulose to high-performance green renewable materials. It plays an important role to supply and replace non-renewable fossil resources and to maintain the sustainable development of human society in the future. Furthermore, esterification of cellulose will provide a feasible way to enhance the high-quality conversion and utilization of biomass in the field of polymer materials science and technology and thus to support implementation of the strategic objectives of “emission peak” and “carbon neutrality”.

Key words: cellulose; esterification; heterogeneous system; homogeneous system; CO₂ reversible solvent system

收稿日期: 2021-11-12 修回日期: 2022-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978310, 51773217); 宁波市公益类科技计划重点项目(2021S020); 中国科学院科技网络服务计划项目(KFJ-ST-S-QYZD-2021-16-002); 中国科学院青年创新促进会项目(2017339)

第一作者: 卢江琴, 女, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 那海宁, 男, 1981 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: nahaining@nimte.ac.cn

刘 斐, 男, 1984 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: liufei@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202111012

1 前言

进入 21 世纪以来,世界从依赖石油为基础材料的时代过渡到依靠可再生和可持续资源供应的时代^[1,2]。在材料领域,尽管石油基高分子材料给人们的生活带来极大便利,但是随着石化资源储量的日益加速消耗及石化资源造成的环境污染问题日益严峻,人类社会的绿色可持续发展面临着巨大挑战。利用天然生物质制备新型绿色高分子材料,用以补充并逐步替代石油基高分子材料,成为材料科学技术领域重要的发展方向之一。纤维素作为地球上储量最丰富的天然生物质聚合物,具有生物降解性、生物相容性、可生化等潜在的可持续性优势,以及独特的多维结构因而具备功能化改性及应用的可能^[3-5],受到广泛关注。然而,纤维素中含有大量羟基,易形成大量分子间和分子内氢键,导致它不溶于水、难溶于常规有机溶剂且不能熔融,难以被直接加工应用^[6,7],通常需要借助物理、生物以及化学等改性方法赋予纤维素一定的可加工性,才能实现其加工应用。相比于物理及生物改性,化学改性最为常用,改性效率高且可赋予纤维素材料特定的功能,易于工业生产应用^[8-10]。

纤维素的化学改性包括氧化、酯化、醚化等接枝方法,其中酯化反应的机理明确且副产物较少,因此得到了广泛的重视。目前,纤维素的酯化衍生物有纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯及各类纤维素混合

酸酯等,在塑料、涂料、分离膜、香烟滤嘴等日常生活用品中应用广泛^[11,12]。本文围绕纤维素各类酯化反应体系(包括非均相体系、均相体系及 CO₂ 可逆溶剂体系)的优势、不足以及近年来的研究进展进行综述,系统分析纤维素酯化改性的方法、条件及实效,展望未来纤维素酯化衍生物的发展前景。

2 非均相体系

非均相体系是早期发展起来的一类在反应中包含固液两相的纤维素酯化改性体系。如图 1 所示,纤维素在该体系中进行酯化反应时,不发生溶解、溶胀,通常在催化剂的作用下,与酰氯、脂肪酸或酸酐反应产生糖环单元的三羟基全取代,随后经酸如硫酸、高氯酸等催化水解得到目标纤维素酯化衍生物^[13,14]。

由非均相体系得到的纤维素酯化衍生物包括纤维素无机酸酯和纤维素有机酸酯,比较常见的纤维素无机酸酯包含纤维素硝酸酯、纤维素硫酸酯等。纤维素硝酸酯早在 1932 年就合成成功,主要应用在军事炸药方面^[15]。纤维素硫酸酯则是一种具有独特生物学性质的纤维素酯化衍生物,具有抑菌、抗病毒及抗凝血等功效。方磊等^[16]将棉短绒加入浓硫酸和正丙醇构成的非均相体系中,在低温下得到取代度(degree of substitution, DS)接近 1 的纤维素硫酸酯。随着工业应用的发展,纤维素硫酸酯作为抗菌和抗病毒制剂在食品、医药、化工等领域得到广泛应用^[17]。

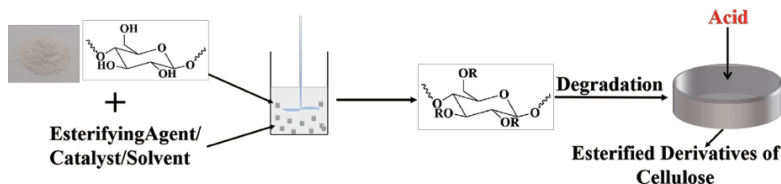


图 1 纤维素在非均相体系中酯化得到纤维素酯化衍生物

Fig. 1 Esterification of cellulose in heterogeneous system to obtain cellulose esterification derivatives

相比于纤维素无机酸酯,纤维素有机酸酯的性能更加多样化,应用也更加广泛。如醋酸纤维素作为较早商品化的有机酸酯,在 1865 年就被 Schutzenberger 利用乙酸酐作为酰化剂成功合成^[18],由此也奠定了纤维素有机酸酯的合成基础。到 1951 年, Malm 等^[19]以酰氯为酰化剂、吡啶为催化剂,合成了纤维素脂肪酸酯。然而,研究中也发现使用酰卤作为酰化剂时,在酯化反应中会产生 HCl 气体,导致纤维素在一定程度降解,同时还会造成反应设备的多点腐蚀^[18]。宋谬毅等^[20]通过将一定比例的高级脂肪酸与乙酸酐混合,利用共反应剂乙酸酐对酯化的促进作用,以硫酸为催化剂反应 1 h 后加入纤维素,从而得到最高取代度为 1.66 的纤维素酯化衍生物。

纤维素脂肪酸酯具有加工温度低、冲击韧性高、非极性溶剂溶解性能优良、与疏水性聚合物有很大的相容性等优点。通过脂肪酸与乙酸酐对纤维素进行混合接枝改性,还能有效提升纤维素酯化衍生物的热稳定性。

但利用传统非均相法制备纤维素酯化衍生物,又存在有机试剂毒性较大、对工业生产中的设备要求较高等问题。唐越等^[21]采用 NaOH 水溶液预处理纤维素,随后将以辛酸亚锡为聚合反应的催化剂和 L-乳酸(LA)进行预混合,通过控制不同预混时间(24, 36 和 48 h)、LA 洗涤次数、催化剂用量,利用非均相法制备纤维素接枝聚乳酸共聚物。Hou 等^[22]同样用 NaOH 水溶液处理纤维素在聚乙二醇中再生得到再生纤维素膏状物(RCP),接枝

聚氨酯(PU)搅拌并聚合 20 h, 得到熔融流动温度区间为 160~226 °C 的热塑性 RCP-g-PU。为克服上述非均相法制备纤维素酯化衍生物过程中聚合反应时间长的问题, Hou 等^[23]提出采取非传统合成方法如球磨法, 在 4-二甲氨基吡啶(催化剂)及 1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(脱水剂)的存在下将少量的油酸和纤维素利用机械球磨法经酯化得到纤维素油酸酯, 得到的纤维素酯化衍生物具备一定的热塑性, 在一定条件下经过热塑处理可得到透明度高、柔韧性好的纤维素衍生物薄膜。

截至目前, 工业化纤维素酯化衍生物主要利用非均相法合成得到, 尽管该反应体系简单易操作, 但在反应过程中纤维素受分子内和分子间氢键的影响, 常导致产物结构不均一旦有副产物产生等问题^[15], 这也成为制约纤维素酯化发展的关键因素。

3 均相体系

随着纤维素酯化改性技术的发展, 研究人员开始利用溶解活化纤维素并构建均相反应体系, 进而克服非均相体系的固有缺陷, 成为提升纤维素酯化衍生物的均一性、可设计性, 同时减少副产物的重要思路。目前报道

的用于纤维素酯化改性的均相体系包括二甲基亚砜/四丁基氟化铵(DMSO/TBAF)、氯化锂/N,N-二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)及离子液体等。在这些体系中, 纤维素首先溶解得到均相的纤维素溶液, 而后加入酰卤、酸酐或脂肪酸等, 实现纤维素酯化衍生物的合成。同时, 和非均相体系下先得到全取代纤维素酯后经过水解等得到不同取代度的纤维素酯的方法相比, 在这些均相体系中合成纤维素酯化衍生物, 可以更便捷地通过调节控制酯化剂与脱水葡萄糖单元之间的比例关系来得到不同取代度的纤维素酯化衍生物, 以此来实现均相体系下纤维素酯化衍生物取代度的可调可控。

3.1 DMSO/TBAF 体系

DMSO/TBAF 体系是一种纤维素非衍生化体系, 该体系是通过 TBAF 中氟离子作为氢键受体与纤维素上羟基产生强相互作用, 破坏纤维素链间氢键网络, 进而实现纤维素的溶解(图 2)^[24]。在 DMSO/TBAF 体系中, 室温下 15 min 无需进行任何的预处理就可以溶解聚合度(degree of polymerization, DP)为 650 的纸浆纤维素和聚合度为 950 的棉短绒纤维素^[25]。此外, 在该体系中水的增加会导致溶解过程中纤维素溶液呈现聚集状态, 即凝胶化^[26]。

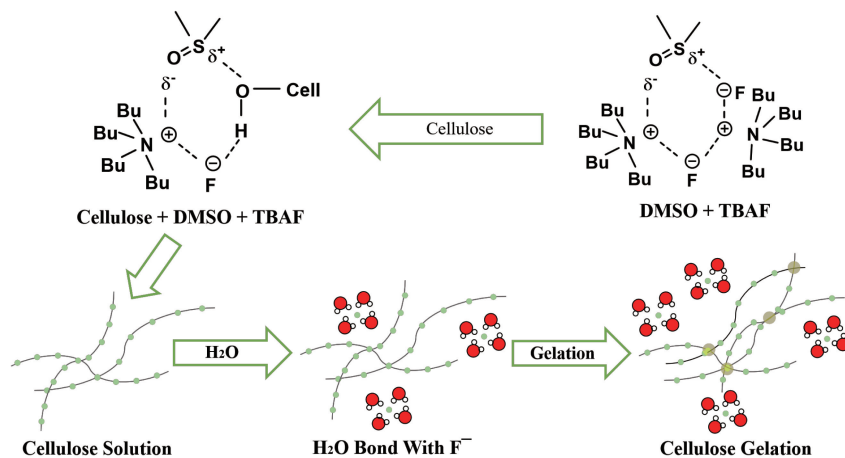


图 2 纤维素在 DMSO/TBAF 体系中的溶解及凝胶化机理示意图(绿色圆圈为 F⁻, 黑线为纤维素链, 黄色圆圈为氢键)^[24]

Fig. 2 Schematic diagram of cellulose dissolution and gelation mechanism in DMSO/TBAF system (green circle represents F⁻, black line refers to cellulose chain and yellow circle is hydrogen bond)^[24]

Ciaccio 等^[27]利用 DMSO/TBAF 均相体系研究了不同聚合度剑麻纤维素的酯化, 得到了取代度为 0.3~2.07 的纤维素酯化衍生物, 实现了纤维素接枝酯化程度的可调可控。Liebert 等^[28]进一步对比了 DMSO/TBAF、N-甲基-N-氧化吗啉/二甲基亚砜(NMMNO/DMSO)、高氯酸锂三水合物(LiClO₄·3H₂O)、三(2-氨基乙基)胺水溶液(Ni(tren)(OH)₂)这 4 种不同溶解反应体系对纤维素羧甲基化的影响, 结果表明, 在 DMSO/TBAF 体系中纤维素羧甲基化的酯化反应能力最高。此外, 在 DMSO/TBAF

均相体系中, 还能实现纤维素的醚化。Nagel 等^[29]以酰基-1H-苯并三唑为酰化剂, 在 DMSO/TBAF 均相体系中, 在温和条件下制备了不同烷基链的纤维素酯化衍生物, 发现随着烷基链的增加纤维素酯化衍生物的取代度逐渐降低, 但纤维素己酸酯及肉豆蔻酸酯的取代度却较高, 由此推断出在该体系中是长接枝链干扰纤维素溶液分子间氢键进而导致了酰化剂反应活性提高。Xu 等^[30]以吡啶为催化剂, 比较了 DMSO/TBAF、LiCl/DMAc 以及离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物这 3 个不同均相体系中纤维

素与大体积酰卤的区域选择性酯化反应, 发现在 DMSO/TBAF 体系中纤维素的取代度受水影响较大, 需使用过量酰化剂才能获得高取代度的纤维素酯化衍生物, 而在其他两个均相体系中仅需温和条件即可得到高取代度的纤维素酯化衍生物。

综上所述, 利用 DMSO/TBAF 均相体系通过先溶解纤维素后进行酯化的方式能够促进纤维素酯化衍生物的合成, 在一定程度上实现了纤维素酯化衍生物取代度的可调可控。相比于非均相体系, 该体系能够实现纤维素的稳定溶解, 不会引起纤维素的降解。然而, 在该体系下进行纤维素酯化改性时容易与溶剂中残留的水发生副反应, 导致纤维素酯化衍生物取代度的降低, 在酯化改性能力上具有一定的局限性。寻找更为适宜的均相体系, 尽可能避免纤维素酯化改性过程中水的副反应的影响, 成为实现稳定纤维素酯化衍生物取代度的关键。

3.2 LiCl/DMAc 体系

研究表明, 采用 LiCl/DMAc 体系同样能够实现纤维素的均相溶解, 该体系不会与水发生副反应, 且能够在纤维素酯化过程中保持稳定^[31]。Li 等^[32]给出了纤维素在该体系中的溶解机理示意图, 如图 3 所示。在 LiCl/DMAc 体系中溶解纤维素时, 首先 LiCl 与 DMAc 充分混合并电离形成阴、阳离子, 其中游离的 Cl^- 和纤维素上的羟基形成氢键从而打破原纤维素的氢键网络, Li^+ 则与 DMAc 形成阳离子络合物 $[\text{Li}(\text{DMAc})]^+$, 通过电荷作用及体积效应促进溶剂向纤维素晶区渗透, 由此纤维素的均相溶剂溶解^[33]。

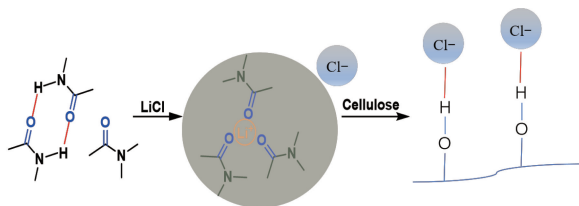


图3 纤维素在 LiCl/DMAc 体系中的溶解机理示意图^[32, 33]

Fig. 3 Schematic of dissolution mechanism of cellulose in LiCl/DMAc system^[32, 33]

Ramos 等^[34]在 LiCl/DMAc 均相体系中, 实现了微晶纤维素、棉短绒以及剑麻纤维素这 3 种不同纤维素的乙酰化, 证实乙酰化速率与纤维素的种类和乙酰化时的状态有关, 且随着脱水葡萄糖单元和乙酸酐 ($\text{AGU}/\text{Ac}_2\text{O}$) 物质的量的比升高, 取代度呈指数增长。Crépy 等^[35]运用 LiCl/DMAc 均相体系合成了 C8~C18 的纤维素高级脂肪酸酯, 发现纤维素酯化衍生物的熔点及玻璃化转变温度随接枝脂肪链长度的增加而增加。在此基础上, Duchatel-Crépy 等^[36]以吡啶 (DMAP) 为催化剂, 在 LiCl/DMAc 均

相体系中得到了取代度为 1.7~3.0 的纤维素脂肪酸酯, 由该纤维素脂肪酸酯制备的薄膜表现出热塑性和与原纤维相似的耐酸碱性能。不仅是传统加热, Satgé 等^[37]还利用微波辐照加热, 以 DMAP 为催化剂, 将微晶纤维素在 LiCl/DMAc 均相体系中溶解后, 仅通过数分钟的酯化就成功合成了一系列具有不同取代度的纤维素月桂酸酯。结果表明, 取代度为 1.9 时得到的纤维素酯化衍生物薄膜的力学性能最佳 (拉伸模量 16 MPa、拉伸强度 18 MPa、断裂伸长率 320%)。Xu 等^[38]在 LiCl/DMAc 均相体系中, 不仅采用 DMAP 作为催化剂, 在反应过程中还加入对甲苯磺酰氯作为活化剂, 合成制备了纤维素月桂酸酯, 显著提升了纤维素酯化改性的速率及酯化衍生物的溶解性。Ding 等^[39]以 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯 (DBU) 为催化剂, 在 LiCl/DMAc 均相体系中, 采用乙烯基酯为酰化试剂制备出了纤维素脂肪酸酯, 通过避免使用酸酐和氯化酰基供体, 减少了酸与氯化氢等副产物的产生, 在省时、节能的基础上, 得到了分子量高、溶解性好、取代度高且可控 (0.80~2.83) 的纤维素酯化衍生物。

为进一步改善长链单取代纤维素的结构与性能, 长链和短链混合取代被应用于纤维素的改性中。Tanaka 等^[40]在 LiCl/DMAc 均相体系中, 以 DMAP 为催化剂, 合成了含脂肪链取代基及芳香环取代基混合取代的纤维素酯化衍生物, 通过含芳香环取代基的引入, 在一定程度上提升了材料的弯曲强度和玻璃化转变温度, 但会导致材料冲击韧性的下降。Kim 等^[41]在 LiCl/DMAc 均相体系中, 以去离子水活化纤维素, 结合高氯酸催化剂得到了含有不同脂肪链长的纤维素混合酸酯, 通过水活化可将纤维素链变得松散从而有效促进酯化反应, 并能通过调节取代基长度来调控纤维素酯化衍生物的玻璃化温度。

表 1 汇总了利用 DMSO/TBAF 和 LiCl/DMAc 均相体系合成的纤维素酯化衍生物。利用 LiCl/DMAc 均相体系在合成的过程中只需添加少量 LiCl 就能够溶解纤维素形成均相体系, 一般不会引起纤维素的降解。与 DMSO/TBAF 均相体系相比, 该体系也不易受水的影响从而产生凝胶化, 进而导致纤维素酯化衍生物取代度降低。但该体系也存在着明显的缺点, 如 LiCl 的成本较高、纤维素溶解能力较低等。

3.3 离子液体体系

离子液体是一类由体积较大的不对称有机阳离子和体积较小的卤素阴离子组成的熔点低于 100 °C 的有机熔融态盐或熔融氧化物, 在室温下呈现液态。离子液体可用于纤维素溶解, 对纤维素的溶解能力强、不受水解的影响且能够较好地避免纤维素降解, 是一种可实现纤维素均相酯化反应的绿色溶剂^[42]。如图 4 所示, 纤维素在

表 1 在 DMSO/TBAF 和 LiCl/DMAc 均相体系中含有的纤维素酯化衍生物
Table 1 Esterified derivatives of cellulose obtained in the homogeneous system of DMSO/TBAF and LiCl/DMAc

System	Raw material	Catalyst	Reaction Condition	Cellulose ester	Ref.
DMSO/ TBAF	Sisal cellulose, acetic anhydride & stearic anhydride	—	—	Cellulose acetate & stearate ester	[24]
	Cellulose & fatty vinyl ester	—	—	Cellulose fatty acid ester	[25]
	Cellulose & fatty acid	Acyl-1H-benzotriazole	—	Cellulose fatty acid ester	[26]
	Cellulose & large volume acyl halides	Pyridine	—	Cellulose fatty acid ester & aromatic acid ester	[27]
LiCl/DMAc	Cellulose & C8~C18 fatty acid	—	—	Cellulose fatty acid ester	[32]
	Cellulose & C8~C18 fatty acid	DMAP	—	Cellulose fatty acid ester	[33]
	Cellulose & lauryl chloride	DMAP	Microwave	Cellulose laurate	[34]
	Cellulose & lauryl acid	DMAP & paratoluensulfonyl chloride	Microwave	Cellulose laurate	[35]
	Cellulose & fatty acid vinyl ester	DBU	—	Cellulose fatty acid ester	[36]
	Cellulose & fatty acid, aromatic acid acetic anhydride	DMAP	—	Cellulose acetate fatty acid ester & acetate aromatic acid ester	[37]
	Cellulose & butyric acid, caproic acid, lauric acid & acetic anhydride	Perchloric acid	—	Cellulose acetate butyrate, caproate & laurate	[38]

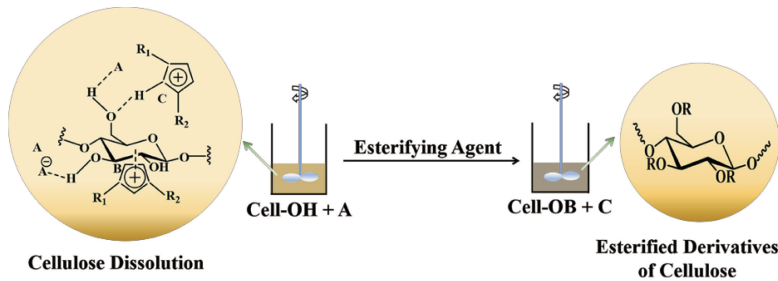


图 4 离子液体中纤维素的溶解及均相酯化^[43]

Fig. 4 Dissolution and homogeneous esterification of cellulose in ionic liquids^[43]

咪唑类离子液体中溶解的原因可能来自以下 3 个方面：① 离子液体中的碱性阴离子与纤维素羟基作用破坏其氢键网络；② 咪唑环和纤维素的疏水表面相互作用；③ 咪唑环上的氢质子和纤维素上的羟基作用破坏其氢键，从而实现纤维素的溶解^[43]。不仅是纤维素的溶解，离子液体体系也可用于纤维素的均相酯化^[44]。

Chen 等^[45] 在 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐离子均相体系中经 2 h 的乙酸化得到了三醋酸纤维素，合成过程中纤维素分子未发生解聚，也未检测到其他副产物。Hirose 等^[46] 合成了 1-乙基-3-甲基咪唑鎓对甲氧基苯甲酸盐离子液体，利用高碱性羧酸根阴离子促进酯化反应速率增加的同时抑制副反应，得到具有高取代度且结构均匀的纤维素酯化衍生物。Wang 等^[47] 致力于解决由离子液体制备的纤维素溶液粘度高导致改性能力受限的问题，分别

构建了 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐/二甲基亚砜 (AmimCl/DMSO) 和 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐/N,N-二甲基甲酰胺 (AmimCl/DMF) 两个共溶剂体系，以 DBU 为催化剂合成了醋酸纤维素。经研究发现，DMSO 和咪唑阳离子的相互作用减弱了离子液体和纤维素羟基相互作用与大尺寸阳离子空间位阻的影响，明显降低了体系的粘度，所得纤维素酯化衍生物的取代度为 1.82~2.75。Kakko 等^[48] 利用 1,5-二氮杂双环[4.3.0]非-5-烯乙酸盐([DBNH][OAc]) 离子液体形成的均相体系，在无催化剂条件下制备出了纤维素乙酸酯和纤维素丙酸酯，并实现了纤维素酯化衍生物的取代度在 0.25~2.97 范围内的可调可控。减少催化剂的使用有助于离子液体的回收再利用，Cao 等^[49] 在 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐均相体系中，未使用催化剂的条件下，成功合成出溶解性良好、丁酰基含量为

6%~47% (质量分数) 的醋酸丁酸纤维素, 而后实现了离子液体的回收。

围绕离子液体均相酯化体系的利用, 纤维素酯化衍生物制品及其性能也为研究人员所关注。Wen 等^[50]以月桂酸乙烯酯为酰化试剂、DBU 为催化剂, 在 AmimCl/DMSO 均相体系中合成了取代度为 1.47~2.74 的纤维素月桂酸酯, 利用月桂酸酯化改性提升了材料的热稳定性, 进而制备出韧性及疏水性良好的薄膜。Chen 等^[51]在 AmimCl 中利用大体积取代基对纤维素酯化衍生物的玻璃化转变温度及熔体流动温度实现调控, 成功将所得纤维素酯化衍生物转化为具有高透明度和良好柔韧性的塑料(如图 5 所示)。Zhang 等^[52]通过制备新型固体酸催

化剂二乙烯基苯-4-乙烯基氯化苄共聚物-咪唑离子-多金属氧酸盐(PDVB-VBC-IM-POMs), 合成得到取代度为 2.18~2.77 且具有良好热稳定性的醋酸丙酸纤维素。

表 2 对利用离子液体体系合成的纤维素酯化衍生物进行了汇总。利用离子液体体系, 能可控得到不同取代度的纤维素酯化衍生物, 为纤维素酯化改性提供一个好的方法。该体系具备许多优良特性, 包括对纤维素的溶解性好、操作过程简易、熔点较低、极性较强等; 但该体系同时也存在一些不可避免的问题, 如离子液体多为酰卤咪唑类离子液体, 在反应的过程中有一定的毒性及设备腐蚀性, 同时离子液体的成本较高, 使得离子液体的应用受到一定限制。

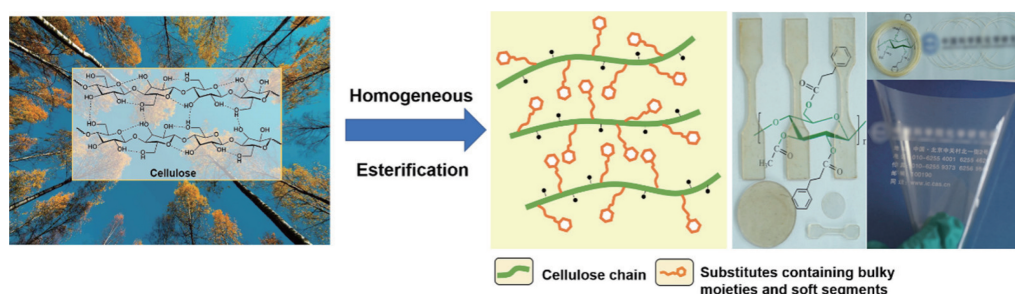


图 5 通过离子液体得到纤维素酯化衍生物制品^[51]

Fig. 5 Products of esterified derivatives of cellulose obtained from ionic liquid^[51]

表 2 通过不同离子液体均相体系得到的纤维素酯化衍生物

Table 2 Esterified derivatives of cellulose obtained by homogeneous systems of different ionic liquids

Ionic Liquids	Raw Material	Catalyst	Cellulose Ester	Ref.
Ethyl-3-methylimidazole acetate	Cellulose & vinyl acetate	—	Cellulose acetate	[42]
1-allyl-3-methyl imidazolium chloride salt/DMSO or DMF	Microcrystalline cellulose & isopropenyl acetate	DBU	Cellulose acetate	[43]
1,5-diazabicyclic [4.3.0] non-5-enoacetate	Cellulose, isopropyl acetate, vinyl acetate & vinyl propionate	—	Cellulose acetate and cellulose propionate	[44]
1-allyl-3-methyl imidazolium chloride salt	Cellulose, acetic anhydride & propionic anhydride	DBU	Cellulose acetate butyrate	[45]
1-allyl-3-methyl imidazolium chloride salt/DMSO	Cellulose & vinyl laurate	—	Cellulose laurate	[46]
1-ethyl-3-methyl imidazolium p-methoxy benzoate	Microcrystalline cellulose, cotton pulp, large volume of acyl chloride & acetyl chloride	Pyridine	Cellulose aromatic acid ester	[48]

4 CO₂ 可逆溶剂体系

CO₂ 可逆溶剂体系是一类由有机强碱、纤维素及 DMSO 组成的体系, 随着 CO₂ 的注入及溢出产生具有可逆离子溶剂效果, 且能在温和条件下促使纤维素发生衍生化溶解及去衍生化再生的新型体系^[53]。基于该体系的特殊反应机理, 纤维素在该体系中溶解时会产生衍生

化从而自活化, 并且该体系中所包含的有机强碱 DBU 还可催化加速酯化反应。并且, 该体系在一定程度上还能实现对 CO₂ 的“捕捉”, 进而通过纤维素衍生物的合成过程将 CO₂ 固定于纤维素分子链上, 为 CO₂ 的材料化利用提供新思路。

关于 CO₂ 可逆溶剂体系的报道始见于 2005 年, Jes-sop 等^[54]发现在室温条件下, 由有机碱及小分子醇组成

的体系,在通入 0.1 MPa 的 CO_2 时即可由非离子状态转变为离子状态,并且在脱出体系中的 CO_2 后又可恢复到初始的非离子状态。考虑到纤维素分子链富含羟基的特征, CO_2 可逆溶剂体系的出现无疑给纤维素加工改性、接枝衍生化及溶剂回收提供了新的方式与方法。近年来,研究人员对纤维素在 CO_2 可逆溶剂体系中的溶解原理及溶液行为展开了研究。研究表明,在 DMSO 中加入 DBU 和甲醇并通入 CO_2 可制备出 $[\text{DBUH}]^+ - [\text{O}_2\text{COCH}_3]^-$ DMSO 可逆离子溶剂,原位形成的碳酸根离子在混合溶液中充当氢键受体(图 6),破坏了纤维素分子内的氢键网络,使纤

维素成功溶解于 DMSO 中^[55, 56]。Zhang 等^[57]基于 CO_2 体系可逆的特性,利用热诱导的方式使纤维素溶液凝胶化,制备出拉伸强度为 44.3 MPa 的纤维素膜。Li 等^[58]则基于该可逆体系,以玉米芯纤维素为原料湿法纺丝制备再生纤维素纤维,得到的纤维具有致密结构、高稳定性等优良特性,在以水为凝固浴时其拉伸强度可达到 95 MPa。Heidari 等^[59]则在该体系中分别溶解不同浓度的微晶纤维素(质量分数为 10%)和纸浆纤维素(质量分数为 4%),通过静电纺丝分别得到带有纺锤性珠滴的丝状纤维(平均直径为 1.2 μm)和平均直径为 500 nm 的超细纤维。

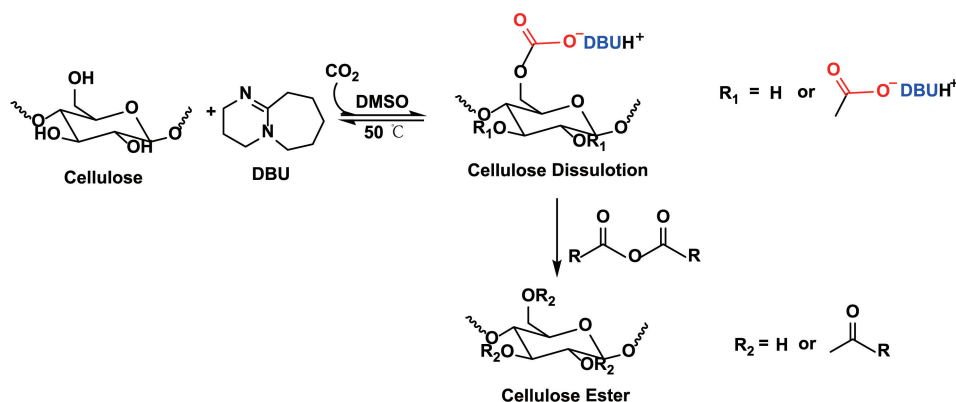


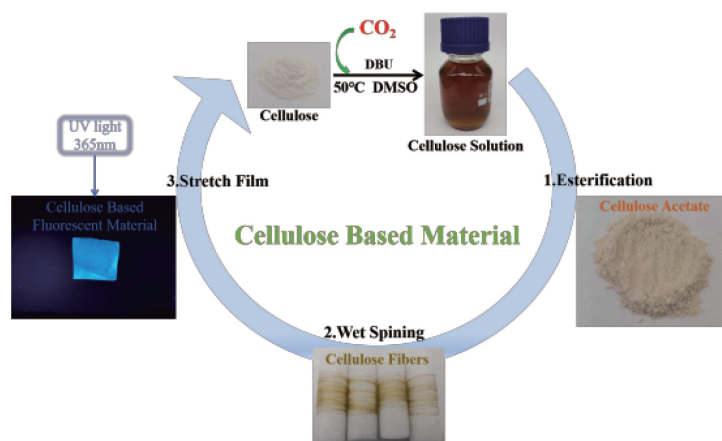
图 6 CO_2 可逆溶剂体系中纤维素的衍生化溶解机理^[55, 56]

Fig. 6 Derivatization and dissolution mechanism of cellulose in CO_2 reversible solvent system^[55, 56]

CO_2 可逆溶剂体系也被用于纤维素酯化衍生物的合成, Yang 等^[60]利用该体系实现了纸浆纤维素的快速均相溶解,而后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下以乙酸酐为酰化试剂可控合成取代度为 1.78~2.89 的醋酸纤维素。Wolfs 等^[61]以乙酸乙烯酯为酰化剂制备了不同取代度的醋酸纤维素。Guo 等^[62]基于该体系通过引入 3,4-二氢香豆素制备合成了兼备抗氧化活性和抗紫外线特性的全生物基纤维素-3-(2-羟苯基)丙酸酯。和纤维素单酸酯相比,纤维素混合酸酯的优势更明显,例如有更好的溶解性、透明度以及抗冲击性等。Xu 等^[63]在 CO_2 新型可逆溶剂体系中,利用 DBU 催化可控合成一系列具有不同取代度的乙酸丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素。 CO_2 新型可逆溶剂体系不仅能进行纤维素的均相酯化改性,还能制备出具有良好性能的纤维素酯化衍生物制品。比如, Pei 等^[64]在该体系中实现纤维素衍生化后,通过加入 α -当归内酯进行酯化,得到取代度为 0.15~2.04 的纤维素乙酰乙酸酯,进而经溶液浇铸法得到拉伸强度高达 72 MPa、断裂伸长率高达 26.7% 的纤维素乙酰乙酸酯薄膜。Onwukamike 等^[65]则以植物油为酯化反应单体,通过酯交换获得纤维素脂肪酸酯,用 ^{31}P 核磁共振检测手段确认其取代度高达 1.59,利用

溶剂浇铸制备出弹性模量高达 478 MPa、断裂伸长率约为 35%、最大应力为 22 MPa 的薄膜。Bao 等^[66]则选用溴丙烷、溴苄基和溴丙基环丙烷 3 种亲电试剂,均相改性得到 3 种纤维素碳酸酯化衍生物均相纺丝液,而后用得到的均相纺丝液湿法纺丝,当溶液粘度超过 0.07 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 时,可制备出表面光滑、形态均匀的纤维。

与非均相体系、DMSO/TBAF、LiCl/DMAc 以及离子液体等均相体系相比, CO_2 可逆溶剂体系具有成本较低、可吸附温室气体 CO_2 等优势,同时可在温和、不额外添加催化剂的条件下合成具有所需性能的纤维素酯化衍生物,进而用于荧光薄膜及纤维的制备(图 7)。近年来,尽管国内外在利用 CO_2 可逆溶剂体系合成纤维素酯化衍生物方面取得了一定突破,但仍发现纤维素溶液的稳定性容易受 CO_2 气体释放速率的影响,并且存在有机强碱与酯化剂间易形成副产物等问题,有待进一步研究。利用 CO_2 可逆溶剂体系可实现可再生生物质资源纤维素向绿色环保纤维素混合酸酯衍生材料的转化,对纤维素的绿色加工利用具有重大意义,该体系的发展为温和条件下可控制备纤维素酯化衍生物提供了具有前景的新途径。

图7 CO₂可逆溶剂体系用于纤维素酯化、荧光薄膜及纤维制备Fig. 7 CO₂ reversible solvent system used for the preparation of cellulose esterification, fluorescent film and fiber

5 结 语

纤维素酯化改性经历了从传统非均相体系到均相体系的发展历程,实现了纤维素酯化衍生物从不均一、可设计性差向可控制备的转变。随着DMSO/TBAF、LiCl/DMAc、离子液体等均相体系及CO₂可逆溶剂体系的发展,纤维素的酯化改性技术得到逐步扩展,纤维素酯化衍生物的品种更加丰富、性能也更加优越。纤维素的酯化能够有效弥补其难以加工的缺陷,进而通过溶液浇铸以及纺丝的方式将纤维素酯化衍生物制成高性能制品,由此提升纤维素类生物质材料的综合性能及应用能力。围绕生物质资源在材料技术领域的转化利用,有效降低石化资源消耗、减少环境污染,推动高分子材料更多地利用“生物碳”、降低“石化碳”。在材料领域,通过“固碳”和“减碳”为支撑我国践行“碳达峰”及“碳中和”的战略目标提供具有可行性的理论与技术思路。

参考文献 References

- [1] LYND L R, CUSHMAN J H, NICHOLS R J, *et al.* Science[J], 1991, 251(4999): 1318-1323.
- [2] LYND L R, LASER M S, BRANSBY D, *et al.* Nature Biotechnology[J], 2008, 26(2): 169-172.
- [3] HAN X, DING L, TIAN Z, *et al.* Industrial Crops and Products[J], 2021, 173: 114103.
- [4] GOPINATH V, KAMATH S M, PRIYADARSHINI S, *et al.* Biomedicine & Pharmacotherapy[J], 2022, 146: 112492.
- [5] ZWAWI M. Molecules[J], 2021, 26(2): 404.
- [6] 周金平, 甘蔚萍, 张俐娜. 中国科学: 化学[J], 2012, 42(5): 591-605.
ZHOU J P, GAN W P, ZHANG L N. Scientia Sinica Chimica[J], 2012, 42(5): 591-605.
- [7] WANG S, LU A, ZHANG L N. Progress in Polymer Science[J], 2016, 53: 169-206.
- [8] 罗成成, 王晖, 陈勇. 化工进展[J], 2015, 34(3): 767-773.
LUO C C, WANG H, CHEN Y. Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2015, 34(3): 767-773.
- [9] 尹婵, 魏晓奕, 李积华, 等. 广东化工[J], 2012, 39(15): 17-19.
YIN C, WEI X Y, LI J H, *et al.* Guangdong Chemical Industry[J], 2012, 39(15): 17-19.
- [10] 姚一军, 王鸿儒. 材料导报[J], 2018, 32(19): 3478-3488.
YAO Y J, WANG H R. Materials Reports[J], 2018, 32(19): 3478-3488.
- [11] 洪康进, 王倩, 陈俊柳, 等. 食品工业科技[J], 2020, 41(10): 332-338.
HONG K J, WANG Q, CHEN J L, *et al.* Science and Technology of Food Industry[J], 2020, 41(10): 332-338.
- [12] BENDAOUD A, KEHRBUSCH R, BARANOV A, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2017, 168: 163-172.
- [13] ZHANG J M, CHEN W W, FENG Y, *et al.* Polymer International[J], 2015, 64(8): 963-970.
- [14] ZHANG J M, WU J, YU J, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2017(7): 1058-1072.
- [15] 杨云龙. 纤维素酯的合成及性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.
YANG Y L. Synthesis of Cellulose Esters and Properties Study[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014.
- [16] 方磊, 吴小立, 林东强, 等. 化学反应工程与工艺[J], 2008, 24(6): 541-544.
FANG L, WU X L, LIN D Q, *et al.* Chemical Reaction Engineering and Technology[J], 2008, 24(6): 541-544.
- [17] 蒋革, 杨铭, 唐川. 功能材料[J], 2019, 50(7): 7035-7039.
JIANG G, YANG M, TANG C. Journal of Functional Materials[J], 2019, 50(7): 7035-7039.
- [18] 山炜巍, 周志宏. 乙醛醋酸化工[J], 2016(4): 15-31.
SHAN W W, ZHOU Z H. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates[J], 2016(4): 15-31.
- [19] MALM C J, EMERSON C J, HIAIT G D. Journal of the American Pharmaceutical Association[J], 1951, 40(10): 520-525.

- [20] 宋繆毅, 马凤国, 邵自强, 等. 高分子材料科学与工程[J], 2002 (4): 66-68.
SONG L Y, MA F G, SHAO Z Q, *et al.* Polymer Materials Science & Engineering[J], 2002(4): 66-68.
- [21] 唐越, 侯德发, 谭黄, 等. 高分子材料科学与工程[J], 2020, 36 (6): 130-135.
TANG Y, HOU D F, TAN H, *et al.* Polymer Materials Science & Engineering[J], 2020, 36(6): 130-135.
- [22] HOU D F, LIU Z Y, ZHOU L, *et al.* International Journal of Biological Macromolecules[J], 2020, 161: 177-186.
- [23] HOU D F, LI M L, YAN C, *et al.* Green Chemistry[J], 2021, 23 (5): 2069-2078.
- [24] OSTLUND A, LUNDBERG D, NORDSTIERNA L, *et al.* Biomacromolecules[J], 2009, 10(9): 2401-2407.
- [25] HEINZE T, DICKE R, KOSCHELLA A, *et al.* Macromolecular Chemistry and Physics[J], 2000, 201(6): 627-631.
- [26] SEOUD O A E, NAWAZ H, ARÉAS E P G. Molecules[J], 2013, 18 (1): 1270-1313.
- [27] CIACCO G T, LIEBERT T F, FROLLINI E, *et al.* Cellulose[J], 2003, 10(2): 125-132.
- [28] LIEBERT T F, HEINZE T J. Biomacromolecules[J], 2001, 2(4): 1124-1132.
- [29] NAGEL M C V, HEINZE T. Polymer Bulletin[J], 2010, 65(9): 873-881.
- [30] XU D Q, LI B, COURTNEY T, *et al.* Cellulose[J], 2011, 18(2): 405-419.
- [31] DUPONT A L. Polymer[J], 2003, 44(15): 4117-4126.
- [32] LI W J, ZHANG F Y, WANG W K, *et al.* Cellulose[J], 2018, 25 (9): 4955-4968.
- [33] HASSAN M L, MOOREFIELD C N, NEWKOME G R. Macromolecular Rapid Communications[J], 2010, 25(24): 1999-2002.
- [34] RAMOS L A, MORGADO D L, EL SEOUD O A, *et al.* Cellulose[J], 2011, 18(2): 385-392.
- [35] CRÉPY L, MIRI V, JOLY N, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2011, 83(4): 1812-1820.
- [36] DUCHATEL-CRÉPY L, JOLY N, MARTIN P, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2020, 234: 115912.
- [37] SATGÉ C, GRANET R, VERNEUIL B, *et al.* Comptes Rendus Chimie[J], 2004, 7(2): 135-142.
- [38] XU Y Z, STARK N M, CAI Z Y, *et al.* International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials[J], 2011, 60(14): 1152-1163.
- [39] DING J J, LI C G, LIU J, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2017, 157: 1785-1793.
- [40] TANAKA S, IWATA T, IJI M. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2017, 5(2): 1485-1493.
- [41] KIM H R, NAM B U. Macromolecular Research[J], 2014, 7(22): 773-781.
- [42] SU X X, YAN C M, ZHANG J, *et al.* Paint & Coatings Industry[J], 2020, 50(1): 76-82.
- [43] WAHLSTROM R M, SUUMAKKI A. Green Chemistry[J], 2015, 17 (2): 694-714.
- [44] ZHOU Y, ZHANG X C, CHENG Y H, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2022, 286: 119301.
- [45] CHEN M J, LI R M, RUNGE T, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(20): 16971-16978.
- [46] HIROSE D, KUSUMA S B W, NOMURA S, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(7): 4048-4053.
- [47] WANG H H, WEN X X, ZHANG X Q, *et al.* Molecules[J], 2017, 22(9): 1419.
- [48] KAKKO T, KING A W T, KILPELÄINEN I. Cellulose[J], 2017, 24 (12): 5341-5354.
- [49] CAO Y, LI H Q, ZHANG J. Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2011, 50(13): 7808-7814.
- [50] WEN X X, WANG H H, WEI Y, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2017, 168: 247-254.
- [51] CHEN Z Y, ZHANG J M, XIAO P, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(4): 4931-4939.
- [52] ZHANG Y F, CHEN X, LI L K, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2019, 7(5): 4975-4982.
- [53] 潘宝海, 陈来, 陈景, 等. 化工新型材料[J], 2020, 48(3): 50-54.
PAN B H, CHEN L, CHEN J, *et al.* New Chemical Materials[J], 2020, 48(3): 50-54.
- [54] JESSOP P G, HELDEBRANT D J, LI X W, *et al.* Nature[J], 2005, 436(7054): 1102.
- [55] CHAI Y, CHENG Q, HUANG C J, *et al.* Green Chemistry[J], 2020, 22(15): 4871-4877.
- [56] YANG Y L, XIE H B, LIU E H. Green Chemistry[J], 2014, 16(6): 3018-3023.
- [57] ZHANG L H, SHI W T, SHENG H L, *et al.* Green Chemistry[J], 2021, 23(16): 5856-5865.
- [58] LI J L, LU S, LIU F, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2021, 9(13): 4744-4754.
- [59] HEIDARI M, ONWUKAMIKE K N, GRAU E, *et al.* Cellulose[J], 2021, 28(11): 6869-6880.
- [60] YANG Y L, SONG Y C, PENG C, *et al.* Green Chemistry[J], 2015, 17(5): 2758-2763.
- [61] WOLFS J, MEIER M A R. Green Chemistry[J], 2021, 23(12): 4410-4420.
- [62] GUO Y L, LI L, GUO G, *et al.* Green Chemistry[J], 2021, 23(6): 2352-2361.
- [63] XU Q, SONG L, ZHANG L, *et al.* Cellulose[J], 2018, 25(1): 205-216.
- [64] PEI M, PENG X W, SHEN Y Q, *et al.* Green Chemistry[J], 2020, 22(3): 707-717.
- [65] ONWUKAMIKE K N, GRELLIER S, GRAU E, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(7): 8826-8835.
- [66] BAO X, WANG C H, ZHANG Z Y, *et al.* Carbohydrate Polymer Technologies and Applications[J], 2021, 2: 100099.

(编辑 吴 锐)