



## 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑中纤维素氨基甲酸酯的合成

赵 琤<sup>1</sup>, 刘雁红<sup>2</sup>, 高青雨<sup>3</sup>, 刘常金<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学理学院, 天津 300457;  
3. 河南大学精细化学与工程研究所, 开封 475001)

**摘要:** 对氯化 1-丁基-3-甲基咪唑中纤维素氨基甲酸酯的合成方法进行研究, 通过凯氏定氮实验确定产物含氮量, 分析影响产物含氮量的因素; 运用傅里叶变换红外光谱确定产物结构. 结果显示: 产物含氮量随活化时间、尿素溶液浸泡时间的延长以及酯化温度的升高增加明显; 最佳合成条件为活化时间 6 h、尿素溶液浸泡时间 16 h、酯化温度 150℃.

**关键词:** 纤维素氨基甲酸酯; 棉秆纤维素; 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑

中图分类号: TQ352.71 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2009)06-0026-04

## Synthesis of Cellulose Carbamate in 1-Butyl-3-Methylimidazole Chloride

ZHAO Cheng<sup>1</sup>, LIU Yan-hong<sup>2</sup>, GAO Qing-yu<sup>3</sup>, LIU Chang-jin<sup>1</sup>

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
2. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
3. Research Institute of Fine Chemical and Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**Abstract:** The synthetic method of cellulose carbamate in 1-butyl-3-methylimidazole chloride were studied and the nitrogen content of modified cellulose was mensurated by Micro-Kjeldahl method. The factors effect on the nitrogen content of the products were analysed. The structure of modified cellulose was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the nitrogen content of the cellulose carbamate evidently increases with the protracting of the activation time, marination time of urea solution and the increasing of the esterification temperature. The optimal synthesis condition is that activation time is 6 h, marination time of urea solution is 16 h, and the temperature of esterification is 150 °C.

**Keywords:** cellulose carbamate; cotton stalk cellulose; 1-butyl-3-methylimidazole chloride

纤维素氨基甲酸酯(CC)具有吸湿性、透气性、抗静电性、易染色性、可纺性、可降解性等优点, 在纺织、医疗卫生、日常用品等领域有着广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. CC 生产工艺可选用天然纤维素作为原料, 选用数量庞大、廉价易得的农副产品废弃物如棉秆、稻草、秸秆等生产 CC, 既能降低生产成本, 又能减少环境污染且增加农副产品附加值. 波兰罗兹化纤研究所和德国吉玛公司较早对 CC 的活化、合成及纺丝等方法进行了联合研究, 并将成果申报了专利<sup>[2-3]</sup>. 近年来, 我国科研人员也开始对 CC 进行研究, 已选用的反应介质有液氨、超临界二氧化碳, 有机溶剂中的二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺、邻二甲苯、*N,N*-二甲基乙酰胺等.

离子液体作为一类新型“绿色环保”溶剂在化学合成和材料加工与分离领域应用十分广泛<sup>[4-5]</sup>. 低温惰性离子液体(熔点低于 100℃)具有较高的热稳定性、酸度可调性、循环使用性, 并且液相温度范围宽, 它几乎无蒸气压, 可采用倾析、萃取、蒸馏等方法对产物进行纯化. 近年来, 有关离子液体溶解纤维素的研究报道日渐增多<sup>[6-9]</sup>. Heinze 等<sup>[10]</sup>发现氯化 3-甲基-1-丁基吡啶、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([C<sub>4</sub>mim]Cl)和十四烷基二甲基苄基氯化铵三种离子液体能直接溶解纤维素.

本文选用[C<sub>4</sub>mim]Cl 作为纤维素溶剂. 研究棉秆纤维素在[C<sub>4</sub>mim]Cl 中合成 CC 的具体方法, 通过凯

收稿日期: 2009-03-13; 修回日期: 2009-09-17

基金项目: 天津市应用基础研究计划项目(07JCYBJC01900)

作者简介: 赵 琤(1981—), 女, 河南开封人, 硕士研究生; 通信作者: 刘雁红, 副教授, liuyh@tust.edu.cn.

氏定氮实验对产物含氮量进行测定,考察影响 CC 含氮量的因素,运用红外光谱手段对产物结构进行表征,并通过正交实验确定了 CC 的最佳合成条件。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

棉秆,经粉碎(粒径约 0.5 mm)、干燥处理;氯代正丁烷,天津科密欧化学试剂有限公司;N-甲基咪唑,ACROS ORGANICS;尿素,天津化学试剂六厂;氢氧化钠,天津北方天医化学试剂厂。

### 1.2 主要仪器

WQF-510 型傅里叶变换红外光谱仪、FOSS Kjeltec-2200 型全自动凯氏定氮仪、XYJ-802 型离心沉淀机、DZF-650A 型电热真空干燥箱、高速万能粉碎机、集热式恒温加热磁力搅拌器等。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 [C<sub>4</sub>mim]Cl 的合成

取 N-甲基咪唑和氯代正丁烷各 0.1 mol,一同转入 250 mL 三口烧瓶中,在氮气保护下,75 °C 水浴加热并搅拌,保持反应瓶中轻微回流<sup>[11]</sup>。反应 0.5 h 开始出现浑浊,继续搅拌 48 h。反应液冷却后放入冰箱结晶 24 h。抽滤,滤饼用乙酸乙酯洗涤 3 次,在 70 °C、0.1 MPa 下干燥 24 h,即可得到颗粒状[C<sub>4</sub>mim]Cl 白色晶体,收率约 86%。

#### 1.3.2 CC 的合成

称取 2 g 棉秆,浸泡于 30 mL 质量分数 18% 的 NaOH 溶液中,20 °C 下活化处理 4 h。离心去除过量碱液,室温静置。用乙酸溶液中和并水洗至中性,离心后得固形物。将固形物置于 20 mL 质量分数 20% 的尿素溶液中 30 °C 浸泡 12 h。称取 30 g [C<sub>4</sub>mim]Cl,移至 50 mL 四口烧瓶中,加热溶解。将尿素溶液中浸泡的固形物抽滤后转至四口烧瓶中。迅速升温除去水分,130 °C 下酯化反应 2 h。趁热过滤,向滤液中加入蒸馏水静置 15 min,离心后得浅黄色不溶物。将不溶物用蒸馏水反复洗涤并离心 4~5 次,烘干即得 CC。将离子液体与蒸馏水的混合物重新置于四口烧瓶中,加热除去水分后可循环使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素分析

#### 2.1.1 NaOH 溶液质量分数对 CC 含氮量的影响

纤维素单元结构中存在极强的分子内及分子间

氢键,氢键作用使纤维素具有较高结晶度,这使得尿素分子很难浸润其内部并与之反应。为增加尿素分子可及度,最终提高酯化产物含氮量,实验采用碱液活化法对纤维素氢键进行破坏。在 1.3.2 所述条件下经活化,纤维素聚合度可由 1 142 下降到 783,增强了纤维素在[C<sub>4</sub>mim]Cl 中的溶解性。

参照 1.3.2 所述条件,仅改变 NaOH 溶液质量分数。考察 NaOH 溶液质量分数变化对 CC 含氮量的影响。结果如图 1 所示,当 NaOH 质量分数超过 20% 后,CC 含氮量的增幅变缓。考虑到 NaOH 溶液质量分数过大,会对纤维素晶区结构破坏严重,导致纤维素聚合度过低,无法保证 CC 的力学性能,故选择 NaOH 溶液质量分数为 20% 较适宜。

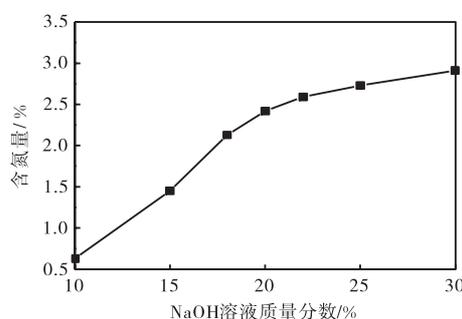


图 1 不同质量分数 NaOH 溶液活化下的 CC 含氮量对比  
Fig.1 Comparison of the nitrogen content of CC in different concentration of sodium hydroxide solution

#### 2.1.2 活化时间对 CC 含氮量的影响

参照 1.3.2 所述条件,仅改变活化时间。考察活化时间变化对 CC 含氮量的影响。结果如图 2 所示。当活化时间超过 5 h,继续延长时间,CC 含氮量变化趋缓,故选择活化时间 5 h 较适宜。

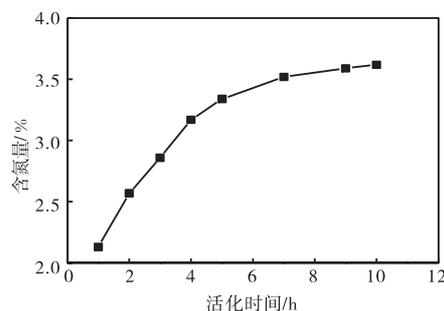


图 2 不同活化时间下的 CC 含氮量对比  
Fig.2 Comparison of the nitrogen content of CC in different activation time

#### 2.1.3 活化温度对 CC 含氮量的影响

参照 1.3.2 所述条件,仅改变活化温度。考察活化温度变化对 CC 含氮量的影响。结果如图 3 所示,

随着活化温度的升高,CC 含氮量先增加后减少. 这可能是由于碱纤维素的形成是放热过程,温度过高,纤维素对碱的吸附量会减少,对晶区的破坏程度降低,使纤维素反应能力下降,最终导致酯化产物含氮量的下降. 故选择活化温度 30 °C 较适宜.

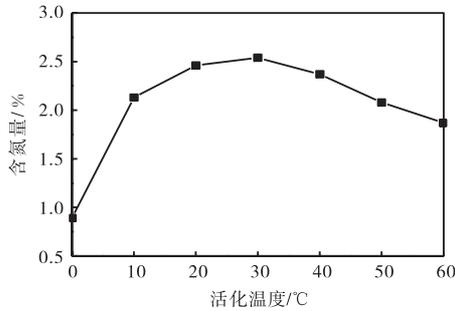


图3 不同活化温度下的 CC 含氮量对比

Fig.3 Comparison of the nitrogen content of CC in different activation temperature

2.1.4 尿素溶液质量分数对 CC 含氮量的影响

参照 1.3.2 所述条件,仅改变尿素溶液质量分数,考察尿素溶液质量分数变化对 CC 含氮量的影响. 结果如图 4 所示,当尿素溶液质量分数超过 40%后,CC 含氮量增幅减小,在保证酯化反应充分进行的前提下,同时考虑到经济性原则,选择尿素溶液质量分数 40%较适宜.

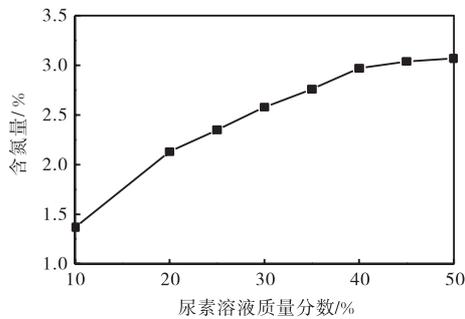


图4 不同质量分数尿素溶液下的 CC 含氮量对比

Fig.4 Comparison of the nitrogen content of CC in different concentration of urea solution

2.1.5 尿素溶液浸泡时间对 CC 含氮量的影响

参照 1.3.2 所述条件,仅改变尿素溶液浸泡时间,考察尿素溶液浸泡时间变化对 CC 含氮量的影响. 结果如图 5 所示,尿素分子对纤维素结构具有渗透溶胀作用,随着尿素溶液浸泡时间的延长,尿素分子可以逐步接近纤维素分子上的反应基团,有利于酯化反应的进行,并最终影响酯化产物的含氮量. 当达到渗透平衡时,继续延长浸泡时间,CC 含氮量将变化不大. 故选择尿素溶液浸泡时间 14 ~ 16 h 较适宜.

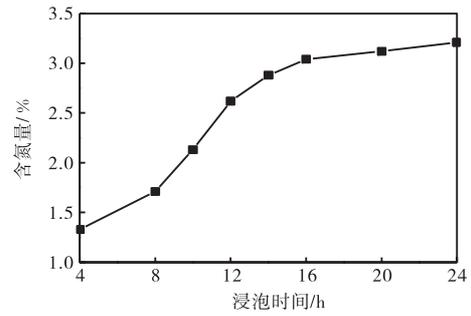


图5 不同尿素溶液浸泡时间下的 CC 含氮量对比

Fig.5 Comparison of the nitrogen content of CC in different marination time of urea solution

2.1.6 酯化反应温度对 CC 含氮量的影响

参照 1.3.2 所述条件,仅改变酯化反应温度,考察酯化反应温度变化对 CC 含氮量的影响. 结果如图 6 所示,随着酯化反应温度的升高反应速度增大,CC 含氮量逐步增加,当温度超过 140 °C 时,CC 含氮量增幅较小. 这可能是由于反应温度过高易诱发副反应,生成异氰酸胺和缩二脲,导致 CC 含氮量降低,故选择反应温度在 140 ~ 150 °C 较适宜.

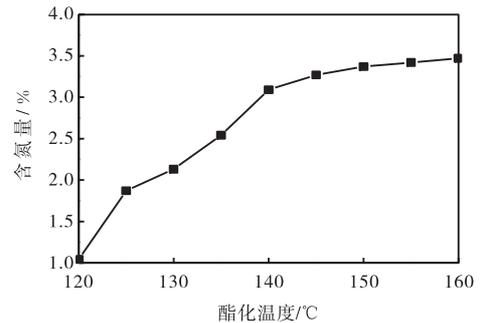


图6 不同酯化反应温度下的 CC 含氮量对比

Fig.6 Comparison of the nitrogen content of CC in different esterification temperature

2.1.7 酯化反应时间对 CC 含氮量的影响

参照 1.3.2 所述条件,仅改变酯化反应时间,酯化反应时间变化对 CC 含氮量的影响如图 7 所示.

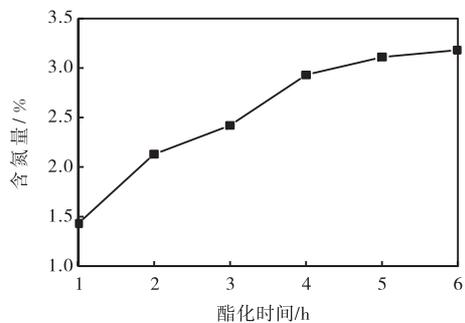


图7 不同酯化反应时间下的 CC 含氮量对比

Fig.7 Comparison of the nitrogen content of CC in different esterification time

当酯化反应时间超过 4 h 后, CC 含氮量增幅较小. 这可能是由于酯化反应在高温下进行, 随着反应时间的延长, 纤维素上大量未反应的羟基逐步被氧化降解, 限制了酯化反应的进一步发生. 故在保证纤维素未被大量氧化降解的前提下, 选择酯化反应时间为 4 h 较适宜.

## 2.2 正交实验

比较以上 7 种因素对 CC 含氮量的影响可知, 活化时间、尿素溶液浸泡时间和酯化反应温度三因素变化对酯化产物含氮量的影响幅度较大. 故选取该三因素进行  $L_9(3^4)$  正交实验, 测定 CC 含氮量, 确定 CC 合成的最佳反应条件. 正交实验的因素水平设计见表 1, 结果见表 2. 根据表 2 确定各因素最优水平组合为  $A_3B_3C_3$ . 根据极差大小确定各因素主次顺序为  $A > C > B$ . 即最佳反应条件为活化时间 6 h、尿素溶液浸泡时间 16 h、酯化反应温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 在该条件下进行验证实验, CC 含氮量达 4.71%.

表 1 因素水平表

Tab.1 Factor-level array

水平	(A) 活化 时间/h	(B) 尿素溶液 浸泡时间/h	(C) 酯化反应 温度/ $^\circ\text{C}$
1	4	14	140
2	5	15	145
3	6	16	150

表 2 正交实验结果

Tab.2 Results of orthogonal experiments

实验号	A	B	C	含氮量/%
1	1	1	1	3.12
2	1	2	2	3.48
3	1	3	3	3.62
4	2	1	2	3.51
5	2	2	3	3.66
6	2	3	1	3.54
7	3	1	3	4.22
8	3	2	1	3.85
9	3	3	2	3.93
$k_1$	3.407	3.617	3.503	
$k_2$	3.570	3.663	3.640	
$k_3$	4.000	3.697	3.833	
极差 $R$	0.593	0.080	0.330	

## 2.3 红外光谱分析

纤维素与 CC 的红外光谱图如图 8 所示. CC 红外图谱上  $1710\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个新的尖锐峰, 表明羰基存在. 与纤维素的红外图谱相比, CC 红外图谱在  $3700 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$  处峰形明显变宽, 这是由于氨基与羟基的伸缩振动频率相近, 两基团的伸缩振动峰在此处发生重叠的结果.  $1620\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{NH}_2$  变形振

动区域与  $1640\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{H}-\text{OH}$  伸缩振动区域重叠形成了一个较宽峰.  $1220 \sim 1020\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动被  $1200 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动覆盖, 使该区域内峰形变宽. 纤维素图谱上  $1042\text{ cm}^{-1}$  处有双峰, 是  $\text{C}2-\text{OH}$  和  $\text{C}3-\text{OH}$  伸缩振动频率不完全相同造成的.  $1109\text{ cm}^{-1}$  处的峰是  $\text{C}6$  上伯羟基伸缩振动的结果. 综上所述, 两种物质红外图谱的变化对比证明了 CC 的生成.

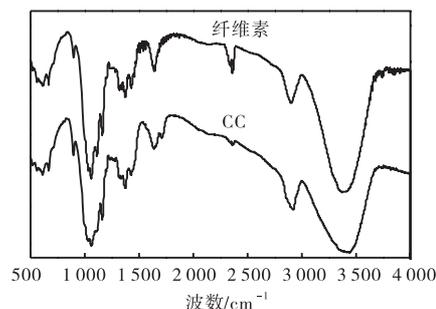


图 8 纤维素与 CC 的红外光谱图

Fig.8 IR spectra of cellulose and CC

不同含氮量 CC 的红外图谱如图 9 所示, 结合凯氏定氮实验的结果, 可以发现 CC 含氮量越高, 其红外图谱在  $1710\text{ cm}^{-1}$  处的羰基峰越明显, 在  $3700 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$  处氨基与羟基的重叠峰就越宽.

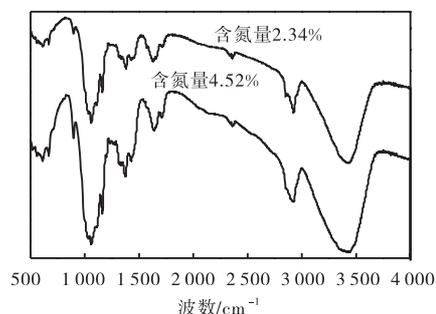


图 9 不同含氮量 CC 的红外光谱图

Fig.9 IR spectra of CC with different nitrogen content

## 3 结论

(1) 纤维素与产物的红外光谱图对比可知,  $1710\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的羰基峰, 氨基峰和羟基峰发生重叠使  $3700 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$  处峰形变宽, 表明尿素与纤维素反应生成了 CC.

(2) 由单因素实验结果可知, 活化时间、尿素溶液浸泡时间和酯化反应温度三因素对酯化产物含氮量的影响较大; 通过正交实验确定了最佳反应条件, 即 (下转第 34 页)