

张爱萍, 谢 君. 异丁酸酐室温均相改性甘蔗渣的研究[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(4): 92-96.

异丁酸酐室温均相改性甘蔗渣的研究

张爱萍, 谢 君

(华南农业大学 新能源与新材料研究所, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】建立一种室温均相改性农林废弃物的方法.【方法】选用甘蔗渣为原料,在室温下,将其溶解在二甲基亚砜/1-甲基咪唑溶剂体系中,利用异丁酸酐为改性剂,对甘蔗渣进行了均相改性研究.【结果和结论】保持反应时间为180 min,将酸酐与甘蔗渣质量比从1:1提高到6:1时,甘蔗渣均相衍生化的反应得率由10.3%增加到49.2%;保持酸酐与甘蔗渣质量比为3:1,将反应时间由15 min提高到45 min,反应得率由25.1%增加到27.4%,但进一步延长反应时间,反应得率略有下降,反应时间240 min时,反应得率降低至24.7%.利用FT-IR和CP/MAS ¹³C-NMR分析发现,甘蔗渣与异丁酸酐发生了酯化反应,在甘蔗渣中引入了带有烷基的酯键基团.甘蔗渣中的碳水化合物和木质素分子均参与了化学反应.

关键词:二甲基亚砜/1-甲基咪唑; 室温; 均相衍生化; 甘蔗渣; 异丁酸酐
中图分类号:TQ353.423 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2014)04-0092-05

Homogeneous modification of sugarcane bagasse with isobutyric anhydride at room temperature

ZHANG Aiping, XIE Jun

(Institute of New Energy and New Material, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract:【Objective】A new method for homogeneous modification of agricultural and forest residues at room temperature was proposed. 【Method】Homogeneous derivatization of sugarcane bagasse with isobutyric anhydride in the dimethyl sulfoxide/ 1-methylimidazole (DMSO/NMI) solvent system was investigated at room temperature in the present study. 【Result and conclusion】Holding reaction time for 180 min, the mass percent gain (WPG) of sugarcane bagasse increased from 10.3% to 49.2% with the increment of the mass ratio of isobutyric anhydride to ball-milled sugarcane bagasse from 1:1 to 6:1. The increase of reaction time from 15 min to 45 min resulted in an enhancement of WPG from 25.1% to 27.4%, keeping the mass ratio of isobutyric anhydride to ball-milled sugarcane bagasse at 3:1. However, further improvement of reaction time led to a decrease in WPG, and the WPG decreased to 24.7% within 240 min under the given conditions. FT-IR and CP/MAS ¹³C-NMR analyses indicated that the esterification between sugarcane bagasse and isobutyric anhydride did occur at room temperature in DMSO/NMI. The esterification of carbohydrates and lignin with isobutyric anhydride were both confirmed.

Key words:dimethyl sulfoxide/1-methylimidazole; room temperature; homogeneous derivatization; sugarcane bagasse; isobutyric anhydride

随着石油、煤炭等化石资源总量的日益减少,将 农林废弃物等可再生木质纤维做为生物资源用于工

业生产已经成为一种新的发展趋势. 欧洲各国和日本农业及化学科学家正在积极探索以木质纤维等可再生资源为原料生产化工产品,越来越多的国家特别是发达国家已经把木质纤维等可再生资源的转化利用列入社会和经济可持续发展的重要战略^[1-2]. 木质纤维原料细胞壁中含有纤维素、半纤维素和木质素三大组分,这些组分中均含有丰富的羟基,易通过酯化、醚化、烷基化、交联或者氧化等反应制备生物质基化学品和材料^[3]. 目前,有关植物细胞壁分离组分纤维素、半纤维素和木质素改性制备生物质材料的研究得到了广泛的关注^[4-13].

尽管纤维素、半纤维素和木质素的改性研究取得了很好的进展,但是由于细胞壁结构中三大组分纤维素、半纤维素和木质素本身结构复杂,而且还与其他组分存在交联结构,现有技术难以实现三大组分清洁高效分离,分离过程往往只能将其中一种组分分离出来,而其他组分结构受到破坏,难以被利用,造成了资源的浪费和环境的污染,这是限制木质纤维高值化利用的主要问题.

在探索研究纤维素溶剂的基础上,Lu等^[14]经过多次试验提出了一种新型溶剂体系——二甲基亚砜/1-甲基咪唑(DMSO/NMI),该溶剂体系在室温下可以完全溶解球磨后的木材原料,且不会造成细胞壁组分的降解. 球磨后的木材分散在DMSO/NMI(体积比为2:1)溶剂体系中,在室温条件下搅拌3 h,即可形成透明的棕色溶液. 利用二维核磁技术对溶解后再生的木质纤维进行表征,发现植物细胞壁中的三大组分均未发生降解. 这是目前在不造成组分降解的前提下,植物细胞壁全组分溶解最值得信赖和最简单的方法. 与离子液体相比,DMSO/NMI体系作为细胞壁全溶体系具有室温、高效等优点,这一溶剂体系的发现为生物质资源的化学转化利用提供了新途径.

甘蔗渣是蔗糖生产和加工过程中产生的副产品,具有价格低、产量大、可再生、再生周期短、可生物降解、环境友好等诸多优点,是重要的生物质资源. 本研究选用甘蔗渣为原料,在DMSO/NMI溶剂体系中室温条件下利用异丁酸酐对甘蔗渣进行均相衍生化研究. 这一研究将对以木质纤维为原料制备新型工业材料提供新思路.

1 材料与方法

1.1 试验原料与试剂

甘蔗渣(SCB)由广东省韶关市翁源县糖厂提供. 甘蔗渣常温晾干后,置于60℃干燥箱中干燥24 h,粉碎机粉碎,过40目筛,然后采用甲苯/乙醇(体积比为2:1)抽提,无抽出物的样品用震荡球磨机球

磨36 h,得到试验用球磨甘蔗渣.

二甲基亚砜、1-甲基咪唑、异丁酸酐、棕榈酰氯、甲苯、乙醇和异丙醇均为分析纯,购于上海阿拉丁试剂厂.

1.2 球磨甘蔗渣的溶解和改性

约250 mg球磨甘蔗渣置于圆底烧瓶中,加入DMSO 5 mL并置于磁力搅拌器上搅拌,待甘蔗渣充分润胀后,再加入NMI 2.5 mL,将得到的悬浮液磁力搅拌5 h,使甘蔗渣完全溶解. 向甘蔗渣溶液中加入异丁酸酐进行衍生化反应,反应过程保持均匀搅拌. 反应完成后,将得到的溶液缓慢滴加到150 mL异丙醇中进行沉淀,并保持搅拌30 min,采用0.2 μm滤膜过滤,并用异丙醇洗涤3次以去除未反应的异丁酸酐、DMSO、NMI和副产物. 将沉淀冷冻干燥,产物称质量,根据球磨甘蔗渣粉末的原始质量计算质量提高百分数(WPG),并定义为反应得率,计算公式如下:

$$\text{WPG} = \frac{\text{反应产物质量} - \text{反应前甘蔗渣质量}}{\text{反应前甘蔗渣质量}} \times 100\%.$$

1.3 产物的表征

1.3.1 红外吸收光谱(FT-IR) FT-IR分析在Vector 33型傅立叶变换红外光谱仪上进行,采用含质量分数为1%精磨样品的KBr研磨片测定改性前后甘蔗渣样品的红外光谱.

1.3.2 固体核磁碳谱(CP/MAS ¹³C-NMR) 固体CP/MAS ¹³C-NMR分析在Bruker DRX-400型核磁共振仪上进行. 采用5 mm MAS BBO固体探头,用交叉极化(CP)和魔角旋转(MAS)法在100.61 MHz下对样品进行¹³C扫描,得到固体CP/MAS ¹³C-NMR谱图. 接受时间0.034 s,延迟时间2 s,¹H共振频率400.13 MHz,90°脉冲,时间4.85 μs,每个样品累积扫描5 000次以上.

2 结果与分析

2.1 反应条件对反应得率的影响

在DMSO/NMI体系中利用异丁酸酐对甘蔗渣进行均相改性,其反应方程式见图1. 在室温条件下,影响该反应的主要因素为反应物的用量和反应时间. 由表1可以看出,保持反应时间为180 min,将异丁酸酐与甘蔗渣的质量比从1:1提高到6:1时,甘蔗渣均相衍生化的反应得率由10.3%增加到49.2%,这是因为酸酐用量增加,增大了甘蔗渣中活性羟基周围异丁酸酐的浓度,使异丁酸酐与活性羟基的反应几率增加. 研究还发现,随着异丁酸酐与甘蔗渣质量比的提高,反应得率提高趋势减缓,当质量比达到6:1时,反应得率已几乎不再增加,进入平台区,表明选定的室温条件下,反应得率达最高值.

从表 1 中还可以看出,保持异丁酸酐与甘蔗渣质量比为 3:1,将反应时间由 15 min 提高到 45 min 时,反应得率由 25.1% 提高到 27.4%,这是由于增加反应时间有利于增大酸酐与甘蔗渣活性羟基的碰撞几率,

从而提高了反应产率.但进一步延长反应时间,反应得率有所下降,反应时间 240 min 时反应得率降低至 24.7%.这可能是因为随着时间的延长,生成的副产物酸造成了产物的降解,从而降低了反应得率.



图 1 甘蔗渣与异丁酸酐反应方程式

Fig. 1 The scheme of sugarcane bagasse and isobutyric anhydride

表 1 不同反应条件下异丁酸酐改性蔗渣木质纤维的得率
Tab.1 Yield of modified sugarcane bagasse obtained under various conditions

样品 编号	<i>m</i> (异丁酸酐): <i>m</i> (蔗渣)	<i>t</i> _{反应} /min	反应 得率/%
1	1:1	180	10.3
2	2:1	180	21.7
3	3:1	180	25.1
4	4:1	180	36.2
5	5:1	180	48.7
6	6:1	180	49.2
7	3:1	15	25.1
8	3:1	30	26.2
9	3:1	45	27.4
10	3:1	60	27.1
11	3:1	120	26.3
12	3:1	240	24.7

2.2 FT-IR

利用 FT-IR 对未改性的球磨甘蔗渣和异丁酸酐改性甘蔗渣的化学结构进行了分析,其 FT-IR 谱图如图 2 所示.从图 2 可以看出,与未改性的球磨甘蔗渣相比,改性甘蔗渣在 3 449 cm⁻¹ 处的羟基吸收峰强度降低,表明羟基与异丁酸酐发生了化学反应.在 2 924 和 2 853 cm⁻¹ 处的吸收峰来自 C—H 伸缩振动,反应后该处的吸收峰强度显著增大,表明甘蔗渣中引入了新的烷基基团.在 1 743 cm⁻¹ 处的吸收峰来自羰基伸缩振动,1 168 cm⁻¹ 处的吸收峰来自酯键中的 C—O 振动,改性甘蔗渣中这 2 个特征吸收峰强度的提高表明甘蔗渣发生了酯化反应,说明异丁酸酐通过酯键连接到甘蔗渣上^[15-16].改性前后甘蔗渣 FT-IR 谱图的这些变化表明甘蔗渣发生了图 1 所示的酯化反应,在甘蔗渣中引入了带有烷基的酯键基团.

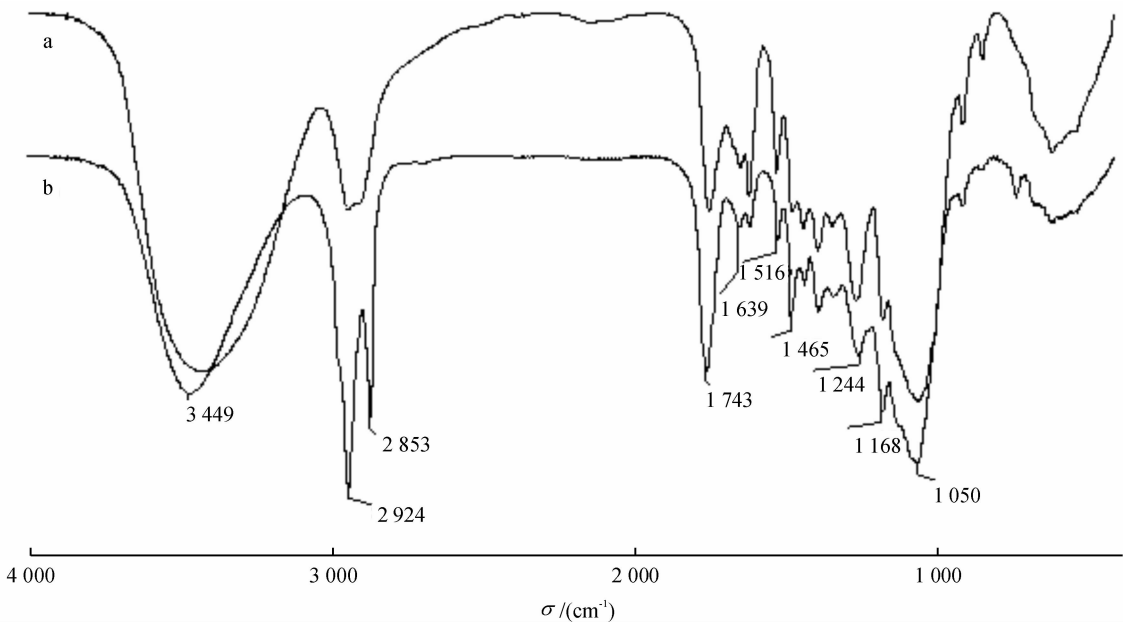


图 2 球磨甘蔗渣(a)和异丁酸酐改性甘蔗渣样品 3(b)的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of unmodified sugarcane bagasse (a) and modified sugarcane bagasse sample 3 (b)

2.3 CP/MAS ¹³C-NMR

目前,核磁共振技术被认为是最有效的结构表征方法.本文采用固体 CP/MAS ¹³C-NMR 对未改性

的球磨甘蔗渣和异丁酸酐改性的甘蔗渣样品 3 进行了结构分析,所得谱图如图 3 所示.谱图中主要碳信号的归属已有较多的文献报道^[17-18],其中,化学位移

为 60 ~ 105 的碳信号主要来自碳水化合物中的碳. 其中化学位移为 103.5 处的碳信号来自于组分纤维素和半纤维素 C-1, 化学位移为 81.1 处的碳信号来自纤维素结晶区 C-4, 化学位移为 77.6 处的碳信号来自纤维素无定形区 C-4 和半纤维素 C-4, 化学位移为 74.1 处的碳信号来自纤维素的 C-2、C-3、C-5 和半纤维素的 C-2、C-3, 化学位移为 62.7 处的碳信号来自纤维素的 C-6 和木聚糖的 C-5. 与球磨甘蔗渣相比, 改性甘蔗渣样品 3 在该区域的碳信号强度变化不大, 仅在化学位移为 74.1 和 62.7 处碳信号强度有明显减弱, 这可能是纤维素和半纤维素的羟基参与了化学反应, 化学位移为 62.7 处碳信号强度减弱表明纤维素 C-6 羟基发生了酯化反应, 而化学位移为 74.1 处的碳信号强度减弱表明纤维素 C-2、C-3 的羟基及半纤维素 C-2、C-3 的羟基发生了酯化反应. 另外, 在化学位移为 55.5 处的碳信号来自木质素芳环上连接的甲氧基, 改性前后该信号无明显变化, 表明在选定的试验条件下, 没有发生脱甲氧基反应.

化学位移为 105 ~ 160 处的碳信号来自于芳香碳, 由于固体核磁对木质素碳信号分辨率较低, 不能区分不同结构单元上的精细结构, 但由图 3 可以看到, 与未改性的球磨甘蔗渣相比, 改性甘蔗渣在该区域的碳信号增强, 这可能是由于木质素因参加化学反应而改变了部分碳原子的化学环境, 从而导致碳信号增强. 该区域木质素碳信号的变化表明木质素参与了化学反应.

化学位移为 0 ~ 50 的碳信号来自脂肪族碳, 未改性的球磨甘蔗渣在化学位移为 20.7 处的碳信号来自半纤维素乙酰基的 CH₃. 改性后蔗渣样品 3 在化学位移为 18.6 和 33.5 处出现强的碳信号, 这 2 个碳信号分别来自甲基和次甲基碳信号, 对应于异丁酰基上的甲基与次甲基, 这与 FT-IR 分析结果一致.

化学位移为 160 ~ 180 的碳信号来自羰基碳, 未改性的球磨甘蔗渣在化学位移为 171.2 处的碳信号来自半纤维素乙酰基的羰基碳信号. 与球磨甘蔗渣相比, 改性甘蔗渣样品 3 在化学位移为 174.7 处出现强的碳信号, 在化学位移为 168.5 处也出现小的碳信号, 这些碳信号均来自羰基碳信号, 其区别可能是化学环境略有不同, 有的与芳香环相连, 有的与糖环相连. 这些羰基碳信号表明甘蔗渣上连接了新的酯键基团, 这与 FT-IR 分析结果一致.

固体 CP/MAS ¹³C-NMR 分析表明, 甘蔗渣与异丁酸酐发生了化学反应, 在甘蔗渣中引入了带有烷基的酯键基团——异丁酰基, 甘蔗渣的组分纤维素、半纤维素和木质素均参与了化学反应. 这表明 DM-SO/NMI 体系在室温条件下是木质纤维全组分的高效衍生化介质.

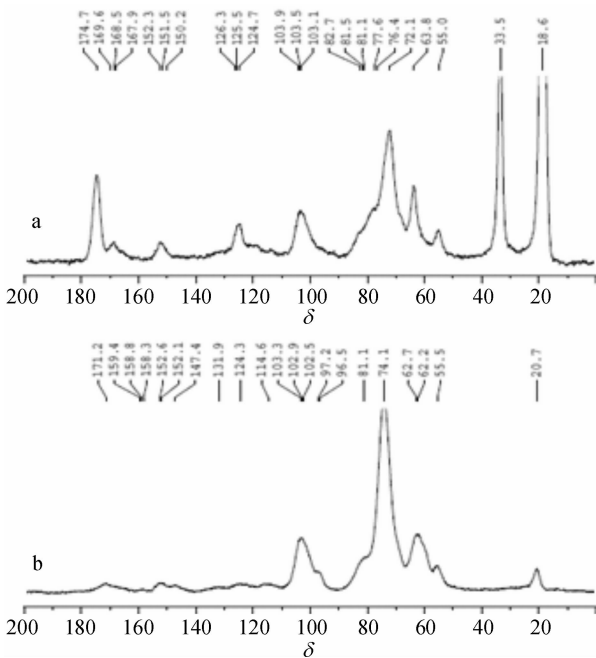


图3 异丁酸酐改性甘蔗渣样品3(a)和球磨甘蔗渣(b)的CP/MAS ¹³C-NMR 谱图

Fig. 3 CP/MAS ¹³C-NMR spectra of modified sugarcane bagasse sample 3 (a) and unmodified sugarcane bagasse (b)

3 讨论与结论

利用未经组分分离的木质纤维全组分直接改性制备生物质基材料, 可以回避组分分离过程中关键技术欠缺带来的难题. 但是, 由于各组分结构复杂性以及组分间交联结构的存在, 木质纤维全组分不能熔融加工, 细胞壁全溶长期以来也被认为是不可能实现的难题, 木质纤维全组分改性只能在异相条件下进行, 并且需要催化剂催化, 例如木质纤维酯化反应通常需要在吡啶中进行^[19], 弱碱性的吡啶作为反应介质、催化剂和碱剂促进异相酯化反应的顺利进行. 但是, 异相反应存在产物得率低、效率差、产物不均一等缺点, 而且所得产物稳定性偏低, 应用前景受到限制.

近年来, 各种新型溶剂的不断涌现为木质纤维的全组分溶解和衍生化带来了新的契机. 离子液体作为极具应用前景的绿色溶剂, 在众多行业引起了广泛的关注. 现有研究已经表明, 离子液体不仅可以溶解纤维素等细胞壁单一组分, 而且还可以溶解未经组分分离的木质纤维, 这引起了广大研究者的极大兴趣, 以离子液体为介质进行木质纤维转化利用研究也受到了普遍关注^[20-22]. 与传统的木质纤维异相改性相比, 离子液体中木质纤维均相改性的产物均一性和稳定性更好. 但是, 离子液体中木质纤维的均相衍生化反应只能在高温条件下进行, 不仅对设备要求高、能耗大, 而且还容易造成木质纤维组分的

降解、产物回收困难、得率低等问题。低温高效的木质纤维衍生化体系是科技工作者的追求目标。

室温条件下即可溶解植物细胞壁全组分的 DMSO/NM1 溶剂体系的提出,为农林废弃物的高值化利用提供了新的思路。在室温条件下 DMSO/NMI 体系中,无需添加催化剂,球磨甘蔗渣即可与异丁酸酐发生均相化学反应,研究发现,保持反应时间为 180 min,将酸酐与甘蔗渣质量比从 1:1 提高到 6:1 时,甘蔗渣均相衍生化的反应得率由 10.3% 增加到 49.2%;保持酸酐与甘蔗渣质量比为 3:1,将反应时间由 15 min 提高到 45 min,反应得率由 25.1% 增加到 27.4%,但进一步延长反应时间,反应得率出现略有下降,反应时间 240 min 时反应得率降低至 24.7%。采用 FT-IR 和固体 CP/MAS ^{13}C -NMR 对产物进行了结构表征,发现组分纤维素、半纤维素和木质素均参与了化学反应,在甘蔗渣中进入了异丁酰基。研究证实,在室温条件下 DMSO/NMI 体系是木质纤维全组分的高效衍生化介质。

参考文献:

- [1] MOHANTY A K, MISRA M, HINRICHSSEN G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276/277(1): 1-24.
- [2] MOHANTY A K, MISRA M, DRZAL L T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world[J]. *J Polym Environ*, 2002, 10(1/2): 19-26.
- [3] GELLERSTEDT F, GATENHOLM P. Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups[J]. *Cellulose*, 1999, 6(2): 103-121.
- [4] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [5] ZHANG Hao, WU Jin, ZHANG Jun, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8272-8277.
- [6] LIU Chuanfu, SUN Runcang, ZHANG Aiping, et al. Preparation and characterization of phthalated cellulose derivatives in room-temperature ionic liquid without catalysts [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(6): 2399-2406.
- [7] LIU Haoyu, ILEVBAR G A, CHERNIAWSKI B P, et al. Synthesis and structure-property evaluation of cellulose omega-carboxyesters for amorphous solid dispersions[J]. *Carbohydr polym*, 2014, 100(S1): 116-25.
- [8] KÖHNKE T, ELDER T, THELIANDER H, et al. Ice templated and cross-linked xylan/nanocrystalline cellulose hydrogels[J]. *Carbohydr polym*, 2014, 100(S1): 24-30.
- [9] HAJEETH T, VIJAYALAKSHMI K, GOMATHI T, et al. Adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using graft copolymer of cellulose extracted from the sisal fiber with acrylic acid monomer[J]. *Compos Interfaces*, 2014, 21(1): 75-86.
- [10] AYOUB A, VENDITTI R A, PAWLAK J J, et al. Novel hemicellulose-chitosan biosorbent for water desalination and heavy metal removal[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2013, 1(9): 1102-1109.
- [11] ZOLDNERS J, KISELEVA T. Modification of hemicelluloses with polycarboxylic acids[J]. *Holzforschung*, 2013, 67(5): 567-571.
- [12] ASO T, KODA K, KUBO S, et al. Preparation of novel lignin-based cement dispersants from isolated lignins[J]. *J Wood Chem Technol*, 2013, 33(4): 286-298.
- [13] BHAT R, ABDULLAH N, DIN R H, et al. Producing novel sago starch based food packaging films by incorporating lignin isolated from oil palm black liquor waste[J]. *J Food Eng*, 2013, 119(4): 707-713.
- [14] LU Fachuang, RALPH J. Non-degradative dissolution and acetylation of ball-milled plant cell walls: High-resolution solution-state NMR[J]. *Plant J*, 2003, 35(4): 535-544.
- [15] JAYAKUMAR R, BALAJI R, NANJUNDAN S. Studies on copolymers of 2-(N-phthalimido) ethyl methacrylate with methyl methacrylate [J]. *Eur Polym J*, 2000, 36(8): 1659.
- [16] MA Sen, XUE Xiaoli, YU Shujuan, et al. High-intensity ultrasound irradiated modification of sugarcane bagasse cellulose in an ionic liquid[J]. *Ind Crops Prod*, 2012, 35(1): 135-139.
- [17] LIU Chuanfu, SUN Runcang, QIN Menghua, et al. Succinylation of sugarcane bagasse under ultrasound irradiation [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(5): 1465-1473.
- [18] LIU Chuanfu, ZHANG Aiping, LI Weiying, et al. Homogeneous modification of cellulose in ionic liquid with succinic anhydride using N-bromosuccinimide as a catalyst [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(5): 1814-1820.
- [19] XIE Haibo, KING A, KILPELAINEN I, et al. Thorough chemical modification of wood-based lignocellulosic materials in ionic liquids [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(12): 3740-3748.
- [20] WEN Jialong, SUN Yongchang, MENG Lingyan, et al. Homogeneous lauroylation of ball-milled bamboo in ionic liquid for bio-based composites production: Part I: Modification and characterization[J]. *Ind Crops Prod*, 2011, 34(3): 1491-1501.
- [21] YUAN Tongqi, ZHANG Liming, XU Feng, et al. Enhanced photostability and thermal stability of wood by benzoylation in an ionic liquid system [J]. *Ind Crops Prod*, 2013, 45: 36-43.
- [22] YUAN Tongqi, SUN Shaoni, XU Feng, et al. Homogeneous butyrylation and lauroylation of poplar wood in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(6): 4590-4593.

【责任编辑 李晓卉】