

# 季銨鹽室溫離子液體的合成與應用於溶解纖維素之研究

## Study on the Synthesis of Quaternary Ammonium Room-Temperature Ionic Liquid and its Application in Dissolution of Cellulose

李俞瑩、曾堯宣\*

台灣科技大學化學工程學系

\* Email: tyh@mail.ntust.edu.tw

### 摘要

本研究合成季銨鹽型的室溫離子液體( $N_{6222}Ac$ 、 $N_{6666}Ac$ 、 $C_{10}(N_{222})_2Ac_2$ )，藉由核磁共振儀(NMR)、元素分析儀(EA)和液相層析質譜儀(LC/MS)鑑定化學結構，並探究其等物化性質。進而將室溫離子液體作為纖維素的溶解溶劑，以取代具毒性、熱穩定性差和無法回收的傳統纖維素溶劑，探討溶解纖維素的能力、製備纖維素膜的性質以及離子液體之可回收性。

由實驗結果顯示(a)從光學顯微鏡證實以醋酸根的離子液體有助於纖維素快速溶解，並且纖維素晶型完全轉變為第II類型。(b)纖維素溶解受溶劑性質影響強烈，以陽離子尺寸較小且具極性的 $N_{6222}Ac$ 離子液體，有利攻擊纖維素羥基的氧原子，可有效溶解纖維素。(c)醋酸季銨鹽離子液體溶解纖維素過程屬於物理反應，未含有鹵素可減少產生鹵素的毒性，並可由簡單蒸餾回收使用，可作為理想的綠色溶劑。

關鍵字：季銨鹽、室溫離子液體、綠色溶劑、纖維素

### 一、前言

纖維素(cellulose)是自然界儲量最豐富的再生材料，由於具有相當良好的物理性質，已廣泛應用於造紙、紡織、醫藥、食品、包裝和工業材料等諸多領域。然而纖維素是由D-葡萄糖以 $\beta$ -1,4糖苷鍵組成的線形多糖，結構具有高度規則性，因此其分子內與分子間所形成之氫鍵，導致無法溶於傳統有機溶劑，有礙拓展其他應用層面。因此，盼望尋求合適、環境無害且可再生之綠色溶劑，並且能夠均相溶解纖維素已成為相當重要的課題。

目前黏膠工業的Lyocell商業化再生纖維素纖維之製程所使用的溶劑為N-甲基嗎啉氧化物(N-Methyl morpholine N-oxide, NMMO)。此溶劑具有相當良好的溶解能力，且操作過程相較於傳統黏膠法(Viscose Process)簡易且低毒性，故最常使用作為製造纖維素溶解之溶劑；但高成本、不穩定的NMMO所控管過程較為嚴苛，否則會形成大量副產物、氧化熱分解、纖維素降解及不易回收等問題[1]。

室溫離子液體(Room temperature ionic liquids, RTILs)是優良的新型綠色溶劑，由於具有極低的蒸氣壓、難燃性、低毒性、熱穩定性高、可以循環使用等特性，即使高溫下操作也不揮發，故不易造成汙染，亦可增進安全考量，故引起廣大興趣。至今，纖維素溶解領域的發展，大多以咪唑鹽離子液體為主，此類合成較昂貴且操作環境限制較多。因此，本研究則選用價格便宜且低毒性之季銨鹽型陽離子，結合便宜且無鹵素毒性的醋酸根陰離子組成室溫離子液體，測定應用於纖維素溶解反應之探討。所合成的室溫離子液體具有高熱穩定性、均相催化以及重複使用之優勢，可取代傳統有機溶劑帶來的環境危害，可以應用為對環境友善且循環使用之新穎綠色溶劑，拓展離子液體的應用範疇。

### 二、研究方法

#### 2.1 離子液體的合成

秤取定量1,10-dibromodecane和過量triethylamine以乙腈為反應溶劑，置入三頸燒瓶反應器中恆溫劇烈攪拌。再將反應液進行抽氣過濾並以乙腈清洗數次，再使用減壓濃縮儀移除未反應物和有機溶劑，最後放置真空烘箱

乾燥數時，即可得到乳白色粉末的季銨鹽產物( $C_{10}(N_{222})_2Br_2$ )。再以等當量秤取季銨鹽與醋酸銀於去離子水中劇烈攪拌，經過濾和烘箱乾燥一天，即可獲得黏稠黃色液體( $C_{10}(N_{222})_2Ac_2$ )。

2.2 纖維素溶解測試

取定量微晶纖維素(Microcrystalline Cellulose, MCC)與離子液體置入樣本瓶內90度攪拌1小時，反應後塗佈於載玻片上陰乾，並浸至於凝固浴中，最後經由真空烘箱乾燥數時即可獲得再生纖維素薄膜。薄膜樣品代號：**C"X"- "Y"**，X為反應溶劑，Y為離子液體的纖維素含量(wt%)。反應溶劑：去離子水(W)、醋酸(A)、離子液體— $N_{6222}Ac(NA)$ ,  $N_{6666}Ac(TA)$ ,  $(C_{10}(N_{222})_2Ac_2(QA))$ 。

2.3 分析儀器

以核磁共振儀(NMR)、元素分析儀(EA)和液相層析質譜儀(LC/MS)鑑定離子液體的化學結構。光學顯微鏡(OM)與偏光顯微鏡(PLM)觀察纖維素的溶解變化。XRD:分析薄膜樣品結晶度；FT-IR:再生纖維素的分子結構；奧士瓦黏度計：計算纖維素之聚合度；TGA:纖維素之熱穩定性；SEM:纖維素薄膜的表面形貌。

三、 結果與討論

3.1 季銨鹽離子液體的物性分析

由光譜儀鑑定此三種離子液體的 $H^1$ -NMR、EA和MS測定結果皆符合於推測值，確定已合成出產物。由表1的結果顯示，離子液體之黏滯性主要取決於分子間的作用力，隨著陽離子烷鏈數目越大而黏度上升，來自凡得瓦力的影響。由於離子液體NA具不對稱性且分子結構較小，所組成的側鏈短小、活動性強，可降低離子作用力，並提高離子遷移率，因此有最低的室溫黏度。然而測定變溫實驗指出當溫度升高，使得黏度降低，進而以阿瑞尼士方程式(Arrhenius equation)作圖，計算出離子液體的黏滯流動活化能(Activation energy for viscous flow,  $E_{flow}$ )，結果顯示以NA具有最低的 $E_{flow}$ ，且醋酸型季銨鹽離子液體皆低於甘油(12.3 kcal/mol)和咪唑離子液體( $AlMeImCl$ , 14.4 kcal/mol)，但仍比有機溶劑( $LiCl/DMAc$ , 3.6 kcal/mol)稍高，推測來自離子液體的靜電作用力的結構影響[2]。此外，由熱重分析儀以初始溫度(onset)視為樣品的熱裂解溫度，結果顯示醋酸型離子液體的熱穩定性相似，而陽離子烷鏈長度影響不大，因為離子液體的熱穩定性主要取決於取代基的電負性與和陰離子的親核性的影響[3]。

表1、離子液體的物化性質

ILs	分子量	室溫黏度 ( $\eta$ ,CP)	黏滯流動活化能( $E_{flow}$ )	熱裂解溫度( $T_d$ )
QA	461	886	10.7	180
TA	414	443	9.2	173
NA	245	59	8.1	180

3.2 纖維素之溶解過程

圖1為藉由偏光顯微鏡觀察纖維素於離子液體-NA中，隨著時間的溶解變化，可知以三種醋酸行離子液體均可短時間破壞纖維素的分子內和分子間氫鍵，形成小分子結構。尤其是NA在溶解5分鐘內已產生許多微細亮點，直到20分鐘後，視場已逐漸黑暗，表示NA有相當良好的纖維素溶解能力。此外，嘗試以水、稀醋酸和稀硝酸分別觀察纖維素溶解變化，結果這些溶液僅能形成兩相，產生沉澱物，而再生後纖維素不易塗佈玻璃基板上，可見這些溶劑不適合作為再生纖維素薄膜的反應試劑。

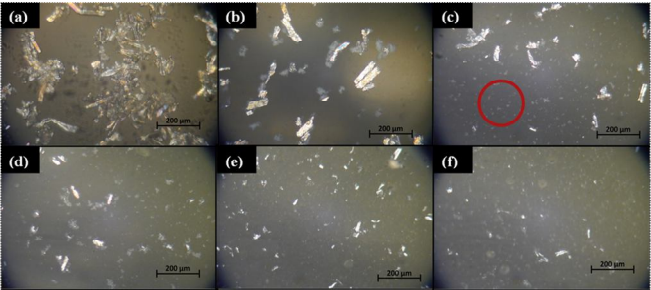


圖1、偏光顯微鏡下以CNA溶解纖維素的過程：

a: 0 min, b: 1 min, c: 5 min, d: 10 min, e: 16 min, f: 20 min

3.3 再生纖維素薄膜的結晶度分析

纖維素包含結晶區和非結晶區結構，若纖維素材料的結晶度越高，其吸濕性、膨脹度下降且機械强度高，同時氫鍵能力越強，反應物難以進入纖維素分子，反應性較差。因此，纖維素的結晶度對於加工應用是相當重要的影響因素，本實驗則以XRD與FTIR分別鑑定以離子液體處理的再生纖維素，其結晶度與結晶結構的變化。

(A) X光繞射圖譜分析：

評估纖維素材料的結晶程度，常以Segal等學者[4]所定義的結晶指數(Crystallinity Index,  $Cr_I$ )作為指標，如下

式：

$$CrI(\%) = \left(1 - \frac{I_{AM}}{I_{200}}\right) \times 100$$

其中  $I_{200}$  為主要結晶峰 002 在繞射圖譜中的波峰高度 ( $2\theta \approx 22.6^\circ$ )，同時包含結晶型與非結晶型材料的繞射強度，而  $I_{AM}$  則為無定型(amorphous)區域的結構之繞射強度 ( $2\theta \approx 18^\circ$ )。而 Cellulose II 的結晶區和非結晶區則以繞射強度  $20 \approx 20.3^\circ$ 、 $16.2^\circ$  判別。由圖 2 可見，原本纖維素具有纖維素第一類型的典型特徵特性峰，即在 14.9、16.4、22.6 度出現特性峰，即使水熱方式或稀酸僅能稍微降低結晶度而無法使結構轉型，表示僅能修飾纖維素和產生部分降解。纖維素經由離子液體再生後，纖維素皆轉變成第二類型結構，典型的特性峰位置出現在 12.7、20.3 度，表示纖維素的氫鍵作用明顯減弱。表 2 指出 Cellulose II 的結晶指數排序為  $NA < TA < QA$ ，表示以 NA 溶解再生的纖維素有最低結晶度，且繞射圖譜為平坦的無定型結構。同時證實偏光顯微鏡下觀測纖維素溶解過程，此離子液體已完全破壞原纖維素的分子內和分子間氫鍵，並隨著纖維素含量增加，結晶指數越高。推測此離子液體中的醋酸根陰離子具有強氫鍵能力，可攻擊纖維素氫氧基的 H 原子以及陽離子  $N_{6222}^+$  為極性結構，故 NA 為三者離子液體中溶解纖維素性能最佳。以 NA 溶解不同纖維素含量的結果指出 2~10 % 的纖維素含量其結晶指數的變化不大，而當纖維素含量達 12 % 時，結晶指數快速升高，可能已達溶解纖維素的極大極限濃度，即使纖維素類型已完全破壞轉換成 Cellulose II，但形成無結晶結構有限，亦或是此時溶液中的纖維素達成飽和或過飽和狀態，而進一步快速進行再結晶的反應。

表 2、不同溶劑溶解纖維素的結晶指數

Sample	Cr (%)		Sample	Cr <sub>II</sub> (%)
MCC	68	Cr <sub>I</sub>	CNA-12	49
CW-5	58		CNA-10	19
CA-5	44		CNA-5	15
CTA-5	26	Cr <sub>II</sub>	CNA-2	10
CQA-5	30			
CNA-5	15			

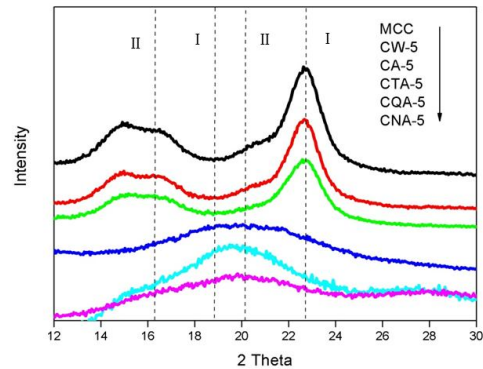


圖 2、不同溶劑溶解纖維素之 X-ray 繞射圖譜

### (B) 紅外光譜分析：

藉由紅外光譜法觀察再生前後的纖維素的分子結構變化，並以 Nelson and O'connor 等[5]學者研究 800-1500  $\text{cm}^{-1}$  的區域分析纖維素的結晶度特徵。由圖 3 可知離子液體製備的再生纖維素薄膜與 MCC 的圖譜相似，而 1465~1565  $\text{cm}^{-1}$  範圍屬於纖維素的主要特性峰範圍，表示由離子液體溶解和再生過程屬於物理反應，並無其他新的官能基生成。然而圖中 898  $\text{cm}^{-1}$  有明顯的波峰出現，此尖峰是來自  $\beta$ -(1,4)糖苷鍵的 C-H 構形和 O-H 彎曲，表示纖維素已轉成 Cellulose II 結構。圖中 B 曲線的  $\text{CH}_2$  彎曲振動鍵結，纖維素以離子液體再生後，從 1430  $\text{cm}^{-1}$  弱化到低波數 1424  $\text{cm}^{-1}$  且強度降低。由於當纖維素第一類型轉變成第二類型時，纖維素的  $\text{C}_3$  與  $\text{C}_6$  周圍氫鍵減弱而斷鍵，故  $\text{CH}_2$  彎曲振動強度降低。A 曲線上於 1112  $\text{cm}^{-1}$  位置較明顯的小尖峰，此為 Cellulose I，而在 B 曲線則無幾乎消失，推測由纖維素六元環骨架上 C-O 伸縮振動的不同所造成，而 Cellulose II 的強度明顯減弱與氫鍵的變化有關[6]。

由於本實驗的纖維素結構於 1432  $\text{cm}^{-1}$  與 898  $\text{cm}^{-1}$  的紅外光吸收變化相當明顯，因此可以吸收比值  $A_{1432}/A_{898}$  為結晶度指數(Crystalline Index)或橫向指數(Lateral Order Index, LOI)； $A_{1372}/A_{2904}$  為結晶度指數(Total Crystallinity Index, TCI)分析再生纖維素的結晶度[5]。結果顯示以 NA 溶劑處理再生纖維素(10%)的 LOI 數值從 2.525 降到 0.534；TCI 數值從 0.118 降到 0.022。同時，隨著纖維素含量越少，LOI 和 TCI 逐漸降低，表示由離子液體已完全破壞纖維素結構，而產生空洞狀的區域，更容易使得加工過程的反應性提高。此外，若以 2904  $\text{cm}^{-1}$  的 CH 伸縮振動基為內標，對照吸附水 OH 的伸縮振動基 1635~1645  $\text{cm}^{-1}$ ，B 曲線的吸收強度比值明



顯高於 A 曲線，表示纖維素由 NA 轉為無定形區後，存在部分游離羥基，結合力較弱，故水分子易進入無定形區形成暫時的氫鍵結合點，提升其吸濕性。經由 XRD、FTIR 同時證實醋酸根離子液體可將 Cellulose I 完全轉型 Cellulose II，且再生後的結晶度皆低於原纖維素。以纖維素的溶解程度排序為 NA > TA > QA，表示纖維素的溶解與溶劑性質有極大關聯，離子液體的結構通常可預期烷基側鏈長度越長，溶劑的黏度增加。低黏度溶劑可提高離子的遷移率，故反應效率和再現性提升，表示減少陽離子與醋酸根離子相互作用與增加陽離子極性，可導致微晶纖維素的 OH 基與  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  之間有更強的氫鍵產生，進而有效溶解纖維素，使結晶度降低。

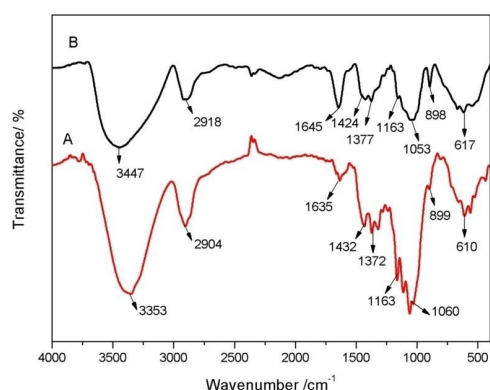


圖 3、(A) MCC 與(B) CNA-12 之 FTIR 光譜圖

### 3.4 再生纖維素薄膜之聚合度分析

由於纖維素的聚合程度具有不均一性，故此以平均聚合度表示。前述已知離子液體皆可破壞原纖維素的結晶性，進而探究再生纖維素薄膜的平均聚合程度，以反映不同溶劑對纖維素分子鏈的平均長度之影響。從表 3 可知，三種醋酸根離子液體中，CQA-5 樣品於 XRD 的結晶度最高，而在此測量之聚合度卻為三者中最低，表示 QA 溶劑可破壞更多糖苷鍵或氫鍵，形成較小分子結構，推測其所呈現的小分子結構，有利於相互摺疊，故產生較高的結晶度。此外，CNA-5 樣品則形成低結晶度，幾乎全轉為無定形區段，仍維持既有的聚合物分子大小，表示其溶解纖維素後易塗佈成薄膜，因其分子內外的氫鍵鍵結微弱，更容易進行加工程序。

表3、以黏度法計算再生纖維素的聚合度

Cellulose material	Degree of polymerization
MCC	309
CW-5	299
CA-5	208
CQA-5	62
CTA-5	146
CNA-2	79
CNA-5	174
CNA-10	219
CNA-12	269

### 3.5 再生纖維素薄膜之熱穩定性

由於纖維素的再生材料於高溫環境，熱能對其影響甚大，導致劣化其性能，因此，藉由熱重分析儀分析再生纖維素的熱穩定性，並印證再生結構或聚合度的改變對於熱學性能的影響。由圖 4 可知，天然的纖維素材料的熱穩定性較佳，初始裂解溫度為  $286^\circ\text{C}$ ；再生纖維素材料  $160\sim 178^\circ\text{C}$  已發生熱裂解，且產生部分的吸濕性現象，以室溫 $\sim 152^\circ\text{C}$ 為物理吸附水分子的失重，此結果說明再生纖維素的大量氫鍵被破壞，分子間的作用力減弱，導致熱裂解溫度下降。雖然再生纖維素材料的熱穩定性較差，但當溫度超過  $400^\circ\text{C}$  以上，仍可維持較高的殘餘重量，如：CQA-5 的殘餘重量高於 MCC 近 3 倍。當成炭量增加，表示再生纖維素材料適合作為多孔碳素奈米纖維，可應用於吸附或增強材料。

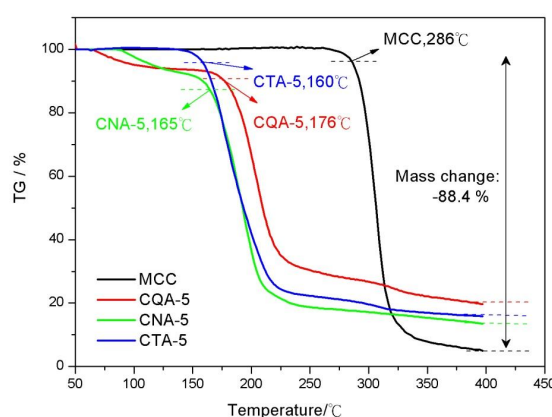


圖 4、再生纖維素薄膜於空氣環境的熱重損失曲線圖

### 3.6 再生纖維素薄膜之表面型態

圖 5 為再生纖維素薄膜的表面的低倍率圖片，可知未處理的 MCC 表面粗糙且纖維排列緊密有序，即使以水或稀酸處理仍出現相同形貌。由於結晶度僅稍微降低，表示這些溶劑只在特定區域使原纖維素粒子崩解或修整而無法溶解。然而，經由離子液體溶解後，原纖維素的形貌已被破壞，並可形成均勻且平整表面的薄膜，且橫截面呈現均一緻密結構。此外，再生纖維素薄膜存在著不規則的纖維纖絲，當纖維素含量越高，所製備的纖維素膜的纖維網絡越明顯，如 CNA-12 樣品呈現纖維細絲無序排列且緻密表面形貌；CNA-2 樣品則產生多孔狀結構。當 NA 溶劑的纖維素濃度越高，分子的聚合程度越高，則出現纖絲越明顯，表示此薄膜能保有更好的機械強度。

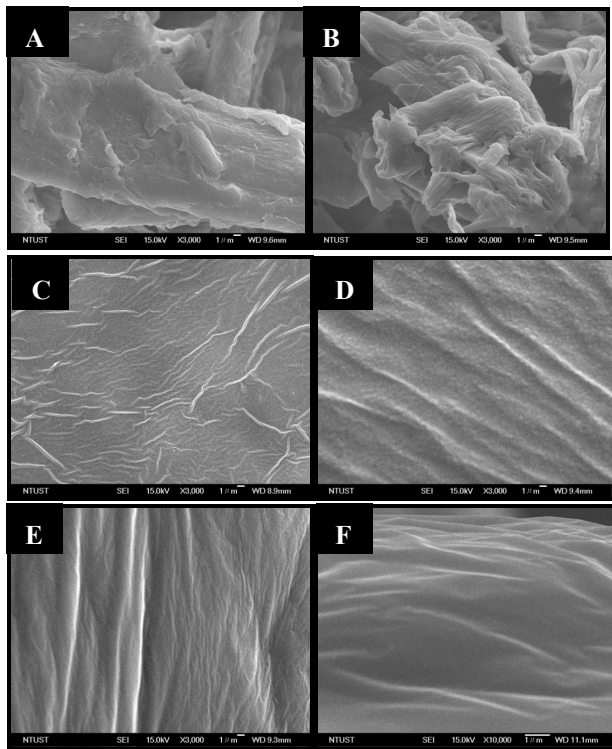


圖 5、製備再生纖維素薄膜的表面與橫截面形貌

(A)MCC；(B) CA-5；(C) CQA-5

(D) CTA-5；(E) CNA-5；(F) 橫截面 CNA-5

### 3.7 離子液體的再生回收測試

為探討以離子液體製備後的回收與重複使用的情況，選用上述所證實最佳的纖維素溶解溶劑-NA 加以測試，結果顯示經由減壓蒸餾方式回收，烘乾後離子液體的回收率為 81.4%，然而所回收的離子液體的外觀與色澤與原來的離子液體相似，表示可藉由簡單方式回收低蒸氣

壓的離子液體，並循環使用以降低溶劑的成本，增進經濟效益。在此回收率偏低的缺點，係因實驗室級的水洗與蒸餾對於離子液體的回收效率不佳，其易沾附於瓶壁上，在大規模可以在製程放大時可以有效地提高其回收率。

圖 6 為再生離子液體的  $H^1$  NMR 圖譜，經過波峰面積與位置比對，NA 回收前後的化學結構一致，未有其他波峰產生，表示此離子液體的溶解所造成的纖維素降解情況不多，也證實此反應的離子液體為纖維素的直接試劑，溶解過程屬於物理反應。進一步評估回收離子液體所製備再生纖維素材料(R-CNA)的性能，圖 7 顯示所製備的 R-CNA-5 樣品所產生的結晶結構均為 Cellulose II，變化曲線和  $Cr_{II}$  的結晶度與 CNA-5 的結果幾乎相同，表示再生後的離子液體仍維持溶解與催化性，並無破壞離子液體的結構。另外，由 SEM 拍攝再生纖維素薄膜的表面型態，所觀察兩種再生纖維素膜的形貌沒有明顯差異。

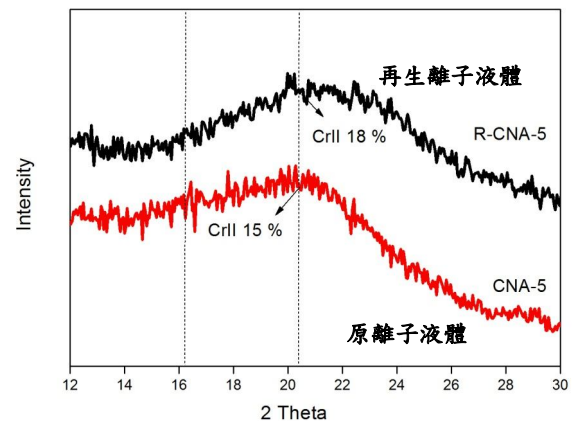


圖 6、回收 NA 所製備的再生纖維素材料之 XRD 圖譜

## 四、 結論

以醋酸根離子液體的有助於纖維素短時間內快速溶解，然而以 TFSI-RTILs、稀酸或水皆無法溶解，且產生異質行為，不適用於製備纖維素薄膜。由結晶指數與結晶度結果可知，此離子液體可使纖維素皆轉型成 Cellulose II，同時以 NA 為最佳溶解纖維素試劑，因為具有較小且極性的陽離子，有利攻擊纖維素羥基的氧原子，表示極性且具氫鍵能力的離子液體可有效溶解纖維素。此外，此類離子液體可視為理想的綠色溶劑，可取代傳統

溶解溶劑(DMAC/LiCl)，無須任何前處理或活化方式，而離子液體的高熱穩定性、不揮發的特性，以及可由簡單回收使用，可克服現今黏膠纖維工業製程所帶來的有毒廢液。

## 五、 參考文獻

- [1] Z. Liu, H. Wang, Z. Li, X. Lu, X. Zhang, S. Zhang, K. Zhou, “Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions”, *Materials Chemistry and Physics*, **128**, pp. 220-227, 2011.
- [2] Y. Wang, W. Xie, “Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid”, *Carbohydrate Polymers*, **80**, pp. 1172-1177, 2010.
- [3] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, G.-J. Witkamp, “Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids”, *Thermochimica Acta*, **465**, pp. 40-47, 2007.
- [4] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin Jr, C. M. Conrad, “An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer”, *Textile Research Journal*, **29**, pp. 786-794, 1959.
- [5] M. Nelson, R. R. O’Connor, “Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. spectra of lattice types I, II, III and amorphous cellulose”, *Journal of Applied Polymer Science*, **8**, pp.1311-1323, 1964.
- [6] R. T. O’Connor, E. F. DuPré, D. Mitcham, “Applications of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I. Physical and crystalline modifications and oxidation”, *Textile Research Journal*, **28**, pp. 382-392, 1958.