

在线红外跟踪碱活化纤维素 在 LiCl/DMAc 中的溶解

计红果^{1,2}, 靳焘¹, 庞浩²

(1. 广州中科检测技术服务有限公司, 广东 广州 510650;
2. 中科院广州化学研究所中国科学院纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650)

摘要: LiCl/DMAc 可作为纤维素的溶剂。笔者利用在线红外技术实时跟踪碱活化纤维素在 LiCl/DMAc 中的溶解过程。结果表明, LiCl/DMAc 可以在一定程度上破坏纤维素中氢键, 实现对纤维素的溶解, 无中间衍生物产生, 最终溶液中纤维素主要以多聚体形式存在。同时, 检测出 LiCl/DMAc 对纤维素的高温预溶解与室温溶解过程, 且此过程可逆。

关键词: 纤维素; LiCl/DMAc; 在线红外

中图分类号: O636.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0159-03

Online-monitoring dissolution process of alkaline-activated cellulose in LiCl/DMAc by FTIR

XU Hong-guo^{1,2}, JIN Tao¹, PANG Hao²

(1. Guangzhou Zhongke Testing Service Co., Ltd., Guangzhou 510650, China;
2. Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In this study, the dissolution process of alkaline-activated cellulose in LiCl/DMAc is online-monitored by FTIR. The results show that LiCl/DMAc can dissolve the cellulose by destroying the hydrogen bonding among cellulose molecules without generation of any intermediate products. Cellulose in the solution is mainly present in the form of polymers. At the same time, the pre-dissolution process at high temperature and dissolution process at room temperature for cellulose in LiCl/DMAc can be detected, which is found to be a reversible process.

Key words: cellulose; LiCl/DMAc; online-FTIR

纤维素是自然界最丰富的可再生资源之一, 纤维素及其衍生物可广泛用于日用化学品、化工原料、食品及医药等众多领域。纤维素是由 D-吡喃型葡萄糖单元通过 β -1,4 糖苷键连接而成的线型高分子, 具有很强的分子内和分子间氢键作用, 同时具有较高的取向度和结晶度, 因此不能在一般溶剂中溶解, 从而限制了其应用。早期研究过的纤维素溶剂体系有路易斯酸、氢氧化钠/尿素、有机胺等, 近 30 年来有了更快发展, 许多新型纤维素溶剂体系相继开发, 如复合强极性溶剂 (如 LiCl/DMAc、LiCl/DMSO)、离子液体等。

有关 LiCl/DMAc 体系溶解纤维素的研究及应用已有不少报道^[1-9], 但其溶解机理至今还没有统一说法^[10-13]。较多的说法是 Li⁺ 与 DMAc 的羰基紧密结合, 而自由的 Cl⁻ 则作为活泼的亲核离子在打开纤维素分子内和分子间氢键方面发挥重要作用。McCormick 在这个基本原理的基础上提出的纤维素溶解机理如图 1 所示。而 Heiz Herlinger 教授^[10]认为, Li⁺ 在羰基和 DMAc 的氮原子之间发生络合, 游离出的 Cl⁻ 与纤维素羟基结合, 以减少纤维

素分子之间的氢键, 且在溶解状态下生成中间络合物。

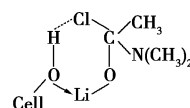


图 1 纤维素溶解机理

利用在线红外分析技术通过 CompTM 探头直接浸入反应物中实时、原位、在线监测反应过程, 跟踪反应物、中间物和产物的瞬时变化。笔者通过在线红外技术实时监测纤维素在 LiCl/DMAc 中的溶解过程, 对进一步明确溶解机理及其更深入的应用提供了重要参考。

1 实验部分

1.1 试剂

微晶纤维素, 国药集团化学试剂有限公司生产, 聚合度在 600 左右; 无水 LiCl、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产, 分析纯。

1.2 仪器

ReactIR iC10 在线红外分析仪,美国梅特勒托利多公司生产,钻石探头;S-3400N 型扫描电镜(SEM),HITACHI(日立)公司生产。

1.3 微晶纤维素的活化

将微晶纤维素放入 12% NaOH 水溶液中,室温下浸泡过夜,然后经水、甲醇反复洗涤至中性后真空干燥 12 h,备用。

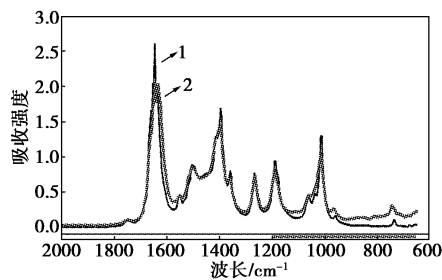
1.4 纤维素的溶解

称取一定量的无水 LiCl 溶解于 DMAc 中,配成 8% LiCl/DMAc 溶液,备用。在线红外仪经高纯氮吹扫 3 h 后将探头置于圆底烧瓶中,再向其中加入 50 mL 备用的 LiCl/DMAc 溶液并通氮气。扫描溶剂红外峰后称 2.0 g 活化纤维素于烧瓶中磁力搅拌,并升温至 140℃,恒温一定时间后降温至室温,再继续搅拌 10 h。记录整个过程红外谱图。

2 结果与讨论

2.1 LiCl/DMAc 相互作用

溶解实验前,单独考察了 LiCl 的加入对 DMAc 红外谱图的影响,如图 2 所示。LiCl 的加入迅速引起 1 750 cm^{-1} 羰基及 1 650 cm^{-1} 酰胺键、1 358、1 187、1 011 cm^{-1} 处碳氧键的峰高明显降低,而 1 556 cm^{-1} 处的酰基峰几乎消失,同时 739、963 cm^{-1} 等多处峰也明显蓝移。这些现象说明 LiCl 与 DMAc 有明显相互作用。LiCl 可以和 DMAc 形成 Li—O 键和 Li—N 键,形成络合物导致溶剂分子中的官能团吸收减弱;LiCl 的加入引入了电负性较大的 Cl^- ,并与 DMAc 中的碳链作用,表现出蓝移。这与 McCormick 的观点(在 LiCl/DMAc 体系中形成了大阳离子 $[\text{Li}(\text{DMAc})]^+$ 和游离的 Cl^-)大致相同^[8],反复试验验证了这种变化的高度重现性,LiCl/DMAc 复合溶剂体系中各组分的相互作用是稳定的。



1—DMAc;2—DMAc-LiCl

图2 DMAc 中加入 LiCl 红外谱图变化

另外,对比了在 DMAc 中先加入纤维素再加入 LiCl,在线观察溶解过程发现,纤维素的溶解程度很低,基本没有溶解。因此 LiCl 与 DMAc 的作用快速、明显、稳定,为下一步溶解纤维素提供必要条件。

2.2 纤维素高温预溶解

当纤维素加入溶剂,在 3 400 cm^{-1} 左右出现羟基峰,峰形较宽,如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 可知,纤维素上的羟基具有一定的缔合现象,溶液中存在大量氢键。纤维素刚加入时,3 400 cm^{-1} 峰稍有增高,原因是碱活化纤维素的分子内部有少量残留的羟基,在高温溶剂中首先被溶出。随着溶剂与纤维素相互作用,羟基峰开始逐渐下降直到稳定。高温加热 2 h,羟基峰形态强度基本不变。同时 1 500 cm^{-1} 左右的 C—N 键也明显降低至稳定。可能溶剂与纤维素作用时,首先 DMAc 中的 N 通过 Li 链接纤维素 O—H,再与 Cl^- 形成氢键以打开原晶区的氢键网络, Cl^- 再与 $[\text{Li}(\text{DMAc})]^+$ 成键,通过电荷-电荷排斥作用和大体积效应增强溶剂向纤维素晶区的渗透。加热 2 h 取样品趁热流延成膜,清洗风干后在 SEM 下观察如图 5(a),膜形态似非均相胶团,说明高温时没有形成溶液。高温加热,极性溶剂破坏了氢键但不至于溶解纤维素,加热使得纤维素高度溶胀形成纤维素聚集体^[14],该过程是个吸热过程。

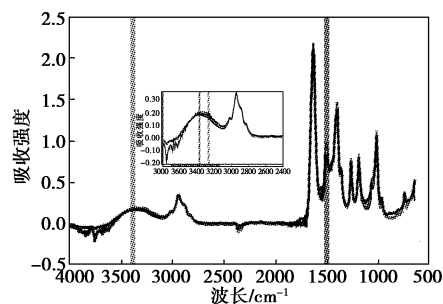
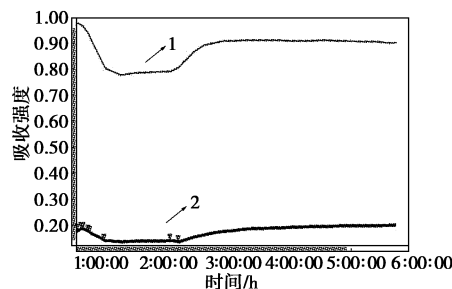


图3 高温加热 2 h 后降温过程的红外谱图



1—C—N 吸收峰;2—O—H 吸收峰

图4 高温加热 2 h 后降温过程中吸收峰变化

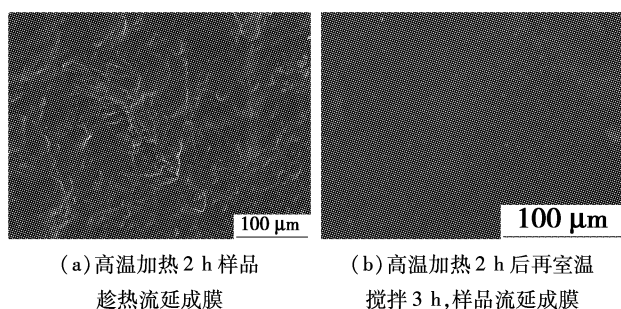


图5 样品的 SEM 图

2.3 室温溶解

高温加热 2 h 后开始降温,随着温度降低,羟基峰又逐渐升高至稳定,如图 3 所示。由图 3 可以看出,在室温搅拌过程中,3 400 cm^{-1} 左右的峰高增加且在 3 300 cm^{-1} 处略突起,这时形成了纤维素的多聚体。在室温下通过搅拌可以促进纤维素聚集体解聚成多聚体,进而实现溶解纤维素,但却不一定能形成单分子层的纤维素溶液^[15]。该解聚过程放热,可解释只有降温才能使纤维素溶解。通过实验数据来看,LiCl/DMAc 体系只能破坏纤维素氢键到一定程度,通过纤维素聚集体的解聚而形成纤维素溶液。最终 3 300 ~ 3 500 cm^{-1} 的 O—H 峰并不消失,则溶液中纤维素主要以多聚体形式存在。另外,1 500 cm^{-1} 左右处 C—N 吸收峰变化与 O—H 变化趋势一致(如图 4 所示),但浓度变化是 O—H 的 2 倍左右,所以,多聚体通过与大阳离子和 Cl^- 形成络合物而稳定下来,且受到溶液中 Li^+ 浓度的重要影响。

室温搅拌 3 h 后,取样品流延成膜,清洗后在 SEM 下观察,结果如图 5(b),膜形态均匀致密,说明形成了均匀的纤维素溶液。

2.4 预溶解-溶解过程的可逆性

实验过程中发现,纤维素在 LiCl/DMAc 体系中随温度的升降,其预溶解-溶解过程呈可逆趋势,进一步说明该体系的稳定性,溶解过程不会发生化学变化。

3 结论

通过在线红外跟踪碱处理微晶纤维素在 LiCl/DMAc 体系中的溶解过程可知:

LiCl 与 DMAc 在溶剂体系中以大阳离子存在,Li 离子对 DMAc 分子中的 O 和 N 都有作用,从而引起整个溶剂分子红外吸收峰的明显降低。

纤维素在 LiCl/DMAc 中的溶解需要经过高温

加热和室温搅拌过程,其中高温加热提供的能量,并在大阳离子和电负性较高的 Cl^- 共同作用下,高度溶胀纤维素分子,形成聚集体;室温搅拌下放热促使聚集体解聚成多聚体,实现对纤维素的溶解,并由大阳离子和 Cl^- 稳定多聚体。且最后溶液中纤维素也主要以多聚体形式存在。

高温预溶解和室温溶解过程可逆,可反复进行多次且稳定。

笔者将进一步研究 LiCl/DMAc 体系中各物质浓度对体系变化的影响及复合溶剂的分子状态。

参考文献

- [1] McCormick C L. Novel cellulose solutions; US, 4278790 [P]. 1981-07-14.
- [2] Turbak A F, El-Katrawy A, Synder F, *et al.* Solvent system for cellulose; US, 4302252 [P]. 1981-11-24.
- [3] 任丹, 李丹, 刘萍, 等. 微晶纤维素的活化对其溶解性能的影响 [J]. 包装工程, 2012, 33(9): 1-5.
- [4] 郭静, 黄文飞, 王金香, 等. 碱处理棉纤维结构及其在 LiCl/DMAc 中的溶解特性 [J]. 大连工业大学学报, 2011, 30(4): 270-273.
- [5] 王献玲, 方桂珍. 不同活化方法对微晶纤维素结构和氧化反应性能的影响 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27(3): 67-71.
- [6] 陈一, 包永忠, 黄志明. 棉纤维在 LiCl/DMAc 极性溶液中的溶解性能研究 [J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(3): 12-18.
- [7] 李状, 石锦志, 廖兵, 等. 纤维素/LiCl/DMAc 溶液体系的研究与应用 [J]. 高分子通报, 2010, 10: 53-59.
- [8] McCormick C L, Callais P A, Hutchinson B H. Solution studies of cellulose in lithium chloride and *N,N*-dimethylacetamide [J]. *Macromolecules*, 1985, 18(12): 2394-2401.
- [9] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学 [J]. 北京: 科学出版社, 1996, 10-13.
- [10] Heiz Herlinger. Verhalten von cellulose in nichtkonventionellen loesungsmitteln [J]. *Lenzinger Berchte*, 1985, 59(8): 96-103.
- [11] Turbak A F. Developments in cellulose solvents means no more new viscose plants [J]. *Tappi J*, 1984, 67(1): 94-96.
- [12] E-I Kafrawy A. Investigation of cellulose/LiCl/dimethylacetamide and cellulose/LiCl/*N*-methyl-2-pyrrolidinone solutions by ¹³CNMR spectroscopy [J]. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27(7): 2435-2443.
- [13] Morgenstern B, Kammer H W. Solvations in cellulose-LiCl-DMAc solutions [J]. *Trends Polym Sci*, 1996, 4(3): 87-92.
- [14] Burchard W. Polymer structure and dynamics, and polymer-polymer interactions [J]. *Adv Colloid Interfac*, 1996, 64: 45-65.
- [15] Rinaudo M. Polysaccharide Characterization in Relation with Some Original Properties [M]. Inuyama: John Wiley & Sons Inc, 1993, 183-232. ■