

纤维素在离子液体[AMMor]Cl/[AMIM]Cl 混合溶剂中的溶解性能

王美玲, 臧洪俊, 蔡白雪, 程博闻

(天津工业大学材料科学与化学工程学院, 改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160)

摘要 研究了纤维素在混配离子液体 *N*-甲基-*N*-烯丙基吗啉氯盐 [AMMor]Cl/3-甲基-1-烯丙基咪唑氯盐 [AMIM]Cl 中的溶解性能, 结果表明, [AMMor]Cl/[AMIM]Cl 混配溶剂能有效溶解天然纤维素, 且在相同条件下, 溶解能力要优于离子液体 [AMIM]Cl; 随着溶解温度的升高, 溶解时间大大缩短. 利用 FTIR, XRD 和 TGA 方法分析了再生纤维素的化学结构和热稳定性, 结果表明, 未经活化的纤维素可直接溶于 [AMMor]Cl/[AMIM]Cl 而不发生其它衍生化反应, 且天然纤维素在该溶剂体系中纤维素聚合度下降较小.

关键词 纤维素; 离子液体; 溶解; 聚合度

中图分类号 O631.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)07-1469-04

寻求一种可循环利用的绿色溶剂, 将具有生物可降解性的天然纤维素转变为理想的纺织材料, 已成为当前研究的热点^[1]. 由于纤维素的高结晶度、分子内和分子间的大量氢键, 使其难以熔融, 也很难溶于水及其它大部分有机溶剂. 为此, 开发有效的纤维素溶剂体系是解决这一问题的关键. 研究较多的纤维素溶剂主要有 DMAc/LiCl, DMF/N₂O₄, NMMO, LiClO₄ · 3H₂O 及一些熔融盐等^[2~6], 而这些溶剂或多或少存在着不稳定、有毒害、不易回收、价格昂贵等缺点. 开发低成本、环境友好的纤维素溶剂仍然是这一领域的发展趋势. 近年来, 文献[7,8]报道开发了以碱金属氢氧化物为基础的一类新的纤维素溶剂, 该类溶剂在低温下可有效地溶解纤维素, 是一种无污染、价廉的纤维素溶剂, 为纤维素溶剂体系的开发研究开辟了一个新领域. 室温离子液体是新兴的一种极具前景的环境友好溶剂. 由于其具有良好的低温熔融性、热稳定性、环境稳定性及较宽的电化学窗口等特性而受到了广泛关注. Swatloski 等^[9]首次报道了离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ([BMIM]Cl) 能够溶解不经任何处理的纤维素. 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([AMIM]Cl)^[10]、1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑氯盐 ([HeMIM]Cl)^[11]、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸鎓盐 [C₂MIM]CH₃COO⁻^[12]、[AMIM]COO⁻^[13] 和 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸酯盐^[14] 等功能化的离子液体也可作为纤维素的溶剂. 尤其是 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([AMIM]Cl) 离子液体, 对纤维素的溶解性能很好. 但是, 这些离子液体体系存在黏度大、溶解温度高、溶解时间长、纤维素降解严重等缺点, 且烷基咪唑价格昂贵, 目前还不能实现较好的经济价值. 为克服离子液体存在的问题, 本文采用价格比较低廉的 *N*-甲基吗啉为原料, 设计合成了一种新的 *N*-甲基-*N*-烯丙基吗啉氯盐 [AMMor]Cl, 使其与离子液体 [AMIM]Cl 混配溶解纤维素. 实验结果表明, 在相同溶解温度下, 该溶剂体系对天然纤维素的溶解时间缩短且溶解能力要好于纯离子液体 [AMIM]Cl. 未经活化的纤维素在较短的时间内可直接溶解于 [AMMor]Cl/[AMIM]Cl 而不发生其它衍生化反应, 不仅降低了能耗, 而且天然纤维素在该溶剂体系中只发生轻微的降解.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

木浆纤维素(保定天鹅化纤集团有限公司, α 纤维素含量 99.9%), 聚合度 729, 使用粉碎机打成

收稿日期: 2008-10-08.

基金项目: 天津市自然科学基金(批准号: 07JCYBJC02200)资助.

联系人简介: 臧洪俊, 女, 博士, 副教授, 主要从事有机合成及高分子材料的绿色化学. E-mail: chemhong@126.com

棉絮状,放入真空烘箱中于 60 °C 干燥 12 h,备用.丙酮、乙腈(分析纯)等溶剂经无水氯化钙干燥数天后,加入金属钠回流蒸出.其它试剂均为分析纯(天津市科密欧化学试剂厂).

Olympus BX57 偏光显微镜;NDG-8S 型旋转式黏度仪(上海精密科学仪器有限公司);综合热分析仪(STA 409 PC),DSC(Perkin Elmer DSC7);恒温水浴槽;Perkin-Elmer 红外光谱仪(FTIR 2000 System, KBr 压片);D/Max-rB 型 X 射线衍射仪.

1.2 实验过程

1.2.1 离子液体的合成 参照文献[10]方法合成[AMIM]Cl.

[AMMor]Cl 的合成:将 30.34 g(0.3 mol)*N*-甲基吗啉和 22.96 g(0.3 mol)烯丙基氯加入到 250 mL 的三口烧瓶中,以 40 mL 乙腈作为溶剂,室温下机械搅拌,随着反应时间的延长,溶液中出现白色固体,1 h 后反应基本完全.抽滤,用少量丙酮洗涤固体,除去固体中残余的未反应原料,将白色固体置于 80 °C 的真空烘箱中干燥 24 h,得到纯品,产率 92%,m. p. 101 ~ 102 °C; ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃), δ: 3.53(s, 3H, CH₃), 3.74(s, 4H, CH₂NCH₂), 4.06(s, 4H, CH₂OCH₂), 4.64(d, 2H, *J* = 6.9 Hz, CH₂), 5.74 ~ 6.12(m, 3H, CH = CH₂);元素分析实测值(% , 计算值): C 54.11(54.08), H 9.05(9.03), N 7.89(7.89).由于[AMMor]Cl 在室温下为固体,与[AMIM]Cl 混合后,室温下产生结晶,因此测定 80 °C 下质量比为 1:3 的[AMMor]Cl/[AMIM]Cl 的混合溶液黏度为 3.6 Pa·s,相同温度下[AMIM]Cl 黏度为 8.2 Pa·s.

1.2.2 纤维素在离子液体中的溶解 在 100 mL 三口烧瓶中加入质量比为 1:3 的[AMMor]Cl/[AMIM]Cl,控制一定的油浴温度,加热搅拌至均相,加入质量分数为 4% 的木浆纤维素,观察其溶解过程.

1.2.3 纤维素的再生及聚合度的测定 用针管吸取上述溶解的纤维素溶液,加入到水中浸泡 12 h,然后用蒸馏水反复洗涤,浸泡,再用无水乙醇浸泡 6 h,取出再生后的纤维素,放入 50 °C 的真空烘箱干燥 24 h.将再生后的纤维素机械粉碎成小块,真空干燥 3 h.依照国家标准 GB5888-86,用铜乙二胺溶液为溶剂,用乌氏黏度计测定再生后纤维素的聚合度.

2 结果与讨论

2.1 纤维素在混配溶液中的溶解温度对溶解性能的影响

纤维素在不同溶解温度下的溶解情况列于表 1.实验结果表明,在相同的溶解温度下,达到相同的质量分数(4%)时,纤维素在[AMMor]Cl/[AMIM]Cl 混配溶液中全部溶解所需要的时间比在[AMIM]Cl 中要短得多.在 80 °C 下[AMMor]Cl/[AMIM]Cl 混配溶液对纤维素的溶解度为 17%.普遍认为,溶剂与纤维素大分子间的较强相互作用导致纤维素的溶解,而起决定作用的则是溶剂体系中高浓度的氯离子.在本体系中,阳离子也起着很大的作用,咪唑阳离子中双键的存在,导致阳离子的缺电子程度增加,进攻纤维素羟基上的氧原子,加快纤维素的溶解.同时,由于吗啉阳离子的存在,其极性官能团 C→O 上的氧原子可以和羟基形成氢键,从而生成络合物,破坏非结晶区纤维素大分子原有的氢键.

Table 1 Influences of temperature on the cellulose dissolution

Dissolution temperature/°C	60	70	80	80 ^a	80 ^b	100
Dissolution time/min	52	43	15	25	126	6

a. Cellulose dissolution in [AMIM]Cl; *b.* the largest dissolubility of cellulose is 17% in [AMMor]Cl/[AMIM]Cl.

2.2 纤维素溶解温度对再生纤维素聚合度的影响

纤维素溶解温度对再生纤维素聚合度的影响列于表 2.由表 2 可以看出,再生纤维素的聚合度较溶解前有所下降,80 °C 时再生纤维素聚合度为 623.而文献[10]报道聚合度 640 的木浆纤维素在 80 °C 时溶解,得到的再生纤维素聚合度为 460.另外,溶解温度对聚合度也有很大的影响,随着温度的升高,降解程度增大;温度较低时,聚合度只有轻微的降解.其原因可能是,在高温条件下,溶剂体系中的阴阳离子在破坏分子间和分子内氢键的同时,也破坏了纤维素的分子链,使纤维素的分子链发生断

裂. 随着时间的延长, 温度的增加, 分子运动速度加快, 分子链的破坏程度增加, 从而造成纤维素聚合度的降低.

Table 2 Influences of temperature on degree polymerization (DP) of regenerated cellulose

Dissolution temperature/°C	60	70	80	100
DP of regenerated cellulose	702	690	623	454

2.3 纤维素溶解过程的形貌观察

晶体区别于非晶体的一个特征就是各向异性, 纤维素是具有高结晶度的高分子材料, 因此通过偏光显微镜的正交偏光能够很好的观察未完全溶解的纤维素纤维. 通过传统的加热溶解方法, 观察80 °C 时不同时间纤维素在混配溶液[AMMor]Cl/[AMIM]Cl中的微观形貌. 图1为纤维素样品在整个溶解过程中定时取样所拍摄的光学显微照片. 由图1(A)可知, 溶解前纤维素的纤丝较长; 图1(B)和(C)表明, 纤维素的纤丝发生轻微的溶胀; 图1(D)表明, 随着溶解时间的延长, 部分纤丝断裂, 纤丝由长变短, 纤维素逐渐被溶解; 图1(E)表明, 溶解15 min后, 纤维素完全被溶解, 形成透明的离子液体纤维素溶液.

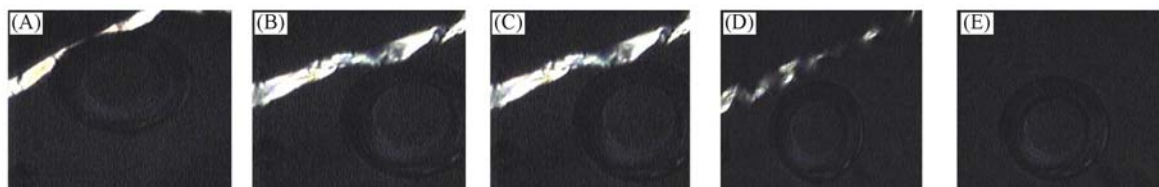


Fig. 1 Optics microscope photos of cellulose dissolution in AMMorCl/AMIMCl at different time

t/min: (A) 0; (B) 5; (C) 10; (D) 12.5; (E) 15.

2.4 纤维素溶解再生前后红外光谱和 X 射线衍射分析

对木浆纤维素及其在混配体系中溶解再生后的纤维素膜进行了红外光谱分析, 结果如图2所示. 由图2可见, 3340, 2890 和 1160 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为纤维素分子中—OH 键伸缩振动、—CH 键伸缩振动及 C—O—C 不对称伸缩振动. 可以看出, 纤维素只是在这3个位置的峰面积变小, 没有发生显著的变化, 说明纤维素是直接溶解, 并没有发生衍生化.

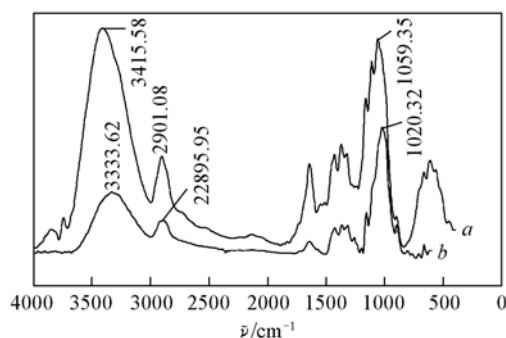


Fig. 2 FTIR spectra of original cellulose (a) and regenerated cellulose after dissolution (b)

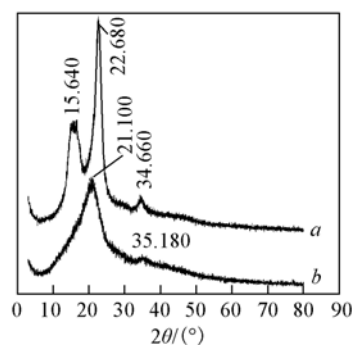


Fig. 3 XRD patterns of original cellulose (a) and regenerated cellulose after dissolution (b)

图3为纤维素和再生纤维的XRD谱图, 可以看出, 经过离子液体再生后, 纤维素的衍射特征峰发生了很大的变化. 再生纤维素在21°~22°之间出现了不明显的双峰, 且衍射峰强明显减弱, 峰形变宽. 在34°~35°的衍射峰没有发生太大的变化, 只是峰强略为减弱. 再生后的纤维素与纤维素II的特征衍射峰基本相符, 纤维素再生前符合纤维素I的特征. 通过Segal公式计算得到再生前后纤维素的相对结晶度由65.3%降低到25.2%, 说明与原生纤维素相比, 纤维素的晶型发生了改变, 再生纤维素的相对结晶度降低.

2.5 纤维素在不同溶解温度下的热重分析

对原生纤维素和80 °C溶解再生后的纤维素进行了热重分析, 结果如图4所示. 由图4可知, 原生纤维素和80 °C溶解再生后的纤维素的热分解均分为3个阶段. 原生纤维素热稳定性较好, 在330.3 °C

左右才开始分解,这一过程为纤维素失去水等小分子的失重,失重率比较小,质量变化为4.4%。330.3 °C以后为纤维素的热分解过程,失重较快,356.9 °C时达到最大失重率,这个阶段质量变化达到86.22%。而80 °C溶解再生的纤维素在295.4 °C就开始分解,313.6 °C时失重速率达到最大值,这一阶段失重质量变化70.59%。表明再生后的纤维素的热分解温度比原生纤维素的低,说明再生的纤维素比原生纤维素的热稳定性能降低。

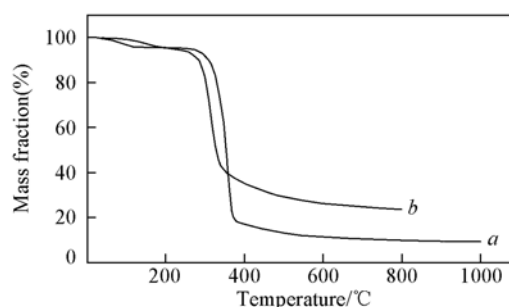


Fig. 4 TGA curves of original cellulose (a) and regenerated cellulose after dissolution (b)

参 考 文 献

- [1] ZHAO Jia-Sen(赵家森), WANG Yuan-Long(王渊龙), CHENG Bo-Wen(程博闻). Journal of Textile Research(纺织学报)[J], 2004, **25**(5): 124—127
- [2] El Seoud O. A., Marson G. A., Giacco G. T., *et al.*. Macromol. Chem. Phys. [J], 2000, **201**: 882—889
- [3] Satge C., Granet R., Verneuil B., *et al.*. C. R. Chim. [J], 2004, **7**: 135—142
- [4] Takaragi A., Minoda M., Miyamoto T., *et al.*. Cellulose [J], 1999, **6**: 93—102
- [5] Fischer S., Thummler K., Pfeiffer K., *et al.*. Cellulose [J], 2002, **9**: 293—300
- [6] McCormick C. L., Callais P. A.. Polymer [J], 1987, **28**: 2317—2323
- [7] Cai J., Zhang L. N.. Macromolecular Bioscience [J], 2005, **5**: 539—548
- [8] Zhang L. N., Ruan D., Gao S. J.. Journal of Polymer Science [J], 2002, **40**: 1521—1529
- [9] Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 4974—4975
- [10] REN Qiang(任强), WU Jin(武进), ZHANG Jun(张军), *et al.*. Acta Polymerica Sinica(高分子学报) [J], 2003, **3**: 448—451
- [11] LUO Hui-Mou(罗慧谋), LI Yi-Qun(李毅群), ZHOU Chang-Ren(周长忍). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程) [J], 2005, **21**(20): 233—235, 240
- [12] Welton T.. Chem. Rev. [J], 1999, **99**: 2071—2083
- [13] Fukaya Y., Sugimoto A., Ohno. H.. Biomacromolecules [J], 2006, **7**(12): 3295—3297
- [14] Fukaya Y., Hayashi K., Wada M.. Green Chem. [J], 2008, **10**: 44—46

Dissolubility of the Cellulose in [AMMor]Cl/[AMIM]Cl

WANG Mei-Ling, ZANG Hong-Jun*, CAI Bai-Xue, CHENG Bo-Wen

(Department of Material Science and Chemistry Engineering, Tianjin Polytechnic University,
Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification & Functional Fiber, Tianjin 300160, China)

Abstract The mixed ionic liquid solvent *N*-methyl-*N*-allylmorpholine chloride [AMMor]Cl/1-allyl-3-methylimidazolium chloride [AMIM]Cl can dissolve cellulose effectively. We surveyed the influence of the dissolution time and temperature to the dissolution properties. The chemical construction and thermostability of regenerated cellulose from the [AMMor]Cl/[AMIM]Cl were investigated with Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetry (TG) and X-ray diffraction (XRD) measurements. Results show that the solubility cellulose in [AMMor]Cl/[AMIM]Cl is better than [AMIM]Cl under the same conditions. The cellulose samples without any pretreatment were readily dissolved in [AMMor]Cl/[AMIM]Cl in a relatively short time. In the course of dissolution, no other derivatizing reaction occurred and degrades slightly.

Keywords Cellulose; Ionic liquid; Dissolution; Degree polymerization

(Ed.: D, Z)