

反应介质对聚阴离子纤维素结构与性能的影响

Effect of Organic Solvent on Structure and Property of Polyanionic Cellulose

王飞俊, 邵自强, 王文俊, 吕少一, 李永红, 冯增国

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

WANG Fei jun, SHAO Zi qiang, WANG Wen jun, LU Shao yi,

LI Yong hong, FENG Zeng guo

(School of Materials Science and Engineering,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 采用 X 射线衍射与显微镜分析技术研究了天然棉纤维素在乙醇、异丙醇、乙醇-异丙醇等不同有机介质中碱化时, 纤维素的润胀程度、吸附碱量及结构参数的变化。同时借助¹H-NMR、化学滴定法表征了不同介质中纤维素羧甲基化产物大分子的一级结构。结果表明: 介质对聚阴离子纤维素合成过程中碱纤维素及其醚化物的结构与性能具有很大影响。随着溶剂体系中异丙醇含量的增加, 纤维素碱吸附量提高, 润胀率增大, 醇解程度降低, 产品取代度增加, 水溶性变好, 取代基团—CH₂COONa 在葡萄糖单元环内 C₂, C₃ 及 C₆ 位的分布也更均匀。

关键词: 聚阴离子纤维素; 有机溶剂; 碱纤维素; 羧甲基化; 水合离子

中图分类号: O636 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)01-0077-05

Abstract: The influence of ethanol, isopropanol and mixture thereof used during the polyanionic cellulose (PAC) manufacturing on the structure of alkali cellulose and PAC was studied by means of X-ray diffraction, microscope, ¹H-NMR and chemical titrimetry method. The result shows that the structure and property of alkali cellulose and PAC is hardly dependent on the organic solvent in the manufacturing process. With increasing of isopropanol, swelling ratio and adsorption quantity of cellulose base increase and crystalline grade of cellulose decrease, degree of substitution of the PAC and its solubility improve, and the distribution of the substituent in C₂, C₃, C₆ of the anhydroglucose unit (AGU) becomes more even.

Key words: polyanionic cellulose; organic solvent; alkali cellulose; carboxymethylation; hydrated ion

聚阴离子纤维素(Polyanionic Cellulose, PAC)实质上就是羧甲基纤维素(Carboxymethyl Cellulose, CMC), 属于一种高分子聚电解质^[1], 是经过溶剂、配方与工艺调节和改进而得到性能更优越的离子型纤维素醚。同其他纤维素醚一样, PAC 的制备一般也经历两个过程: 纤维素的碱化和醚化。碱化过程中, 工业上常采用碱金属氢氧化物与纤维素作用, 以破坏纤维素内的氢键, 降低纤维素的结晶度^[2], 打开通道, 促进碱金属氢氧化物与纤维素上的羟基反应, 形成高反应活性的碱纤维素, 而利于后续的醚化反应。碱纤维素的结构和组成决定醚化反应的程度和效果, 对 PAC 在石油、建材、食品、涂料、陶瓷等领域的应用性能如抗流失、抗盐、抗温、抗酸性等具有重要的影响^[3]。

PAC 的应用性能主要取决于其分子量大小、取代度高低以及取代基团分布均匀性等一级结构, 而反应

体系所用溶剂、工艺及配方等又是决定羧甲基化物大分子结构的主要因素。聚阴离子纤维素的制备多采用有机溶剂作为反应介质以提高传质、传热的速度和反应的均匀性, 有机介质并不参与反应, 但其极性对纤维素的碱化、醚化有着重要影响^[4]。近年来, 国内外关于这方面的研究并不多见, Stigsson V 等^[5]在碱化和醚化过程中改变溶剂, 通过 CMC 的取代度和取代基沿分子链的分布分析了溶剂对纤维素羧甲基化的影响, 并间接分析了溶剂对纤维素碱化的影响。Olaru N 等^[6]在乙醇和(或)丙酮溶剂中合成了 CMC。程发等^[7]以苯-乙醇-水为介质合成 CMC, 应用¹H-NMR 谱图分析了 CMC 中羧甲基在葡萄糖单元(Anhydroglucose Unit, AGU)的 C₂, C₃ 及 C₆ 位上的取代分布。乙醇(EtOH)和异丙醇(Isopropanol, IPA)是纤维素羧甲基化中常用的有机溶剂, 但是关于 EtOH 和 IPA 在整

个羧甲基化过程中对纤维素形态结构及其产物结构的影响鲜有报道。

本工作研究了淤浆法中, 有机溶剂 EtOH, IPA 和 EtOH-IPA 混合物等对纤维素的碱化与羧甲基化的影响, 分析不同介质对碱纤维素的润胀形态、碱吸附量、结晶结构和纤维素羧甲基化后大分子上取代基分布均匀性的影响。

1 实验

1.1 试剂及仪器

棉纤维素粉末: 聚合度 2300, α -纤维素质量分数为 99.5%, 西安惠安北方化学工业有限公司提供; EtOH, IPA, 异丁醇, 氢氧化钠, 氯乙酸均为分析醇; 重水; $D_2H_2SO_4$; 硫酸; 硫酸标准滴定溶液: $c(1/2H_2SO_4) = 0.1 \text{ mol/L}$; 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(NaOH) = 0.1 \text{ mol/L}$; 甲基红指示液: 1 g/L 。

体积为 15L, 压力、温度与搅拌速度可控的自制不锈钢反应釜; 玻璃砂坩埚: 滤板孔径 $15 \sim 40 \mu\text{m}$; BRUKER AR \times 400 核磁仪器; D/max 2500 型 X 射线衍射仪 (采用 $\text{CuK}\alpha$ 线, Ni 滤波, $\lambda = 1.54056 \times 10^{-10} \text{ m}$, 扫描范围 $2\theta = 6.0 \sim 40.0^\circ$); XSZ-HS7 型显微镜。

1.2 纤维素的碱化与羧甲基化

碱化过程是在不同有机介质中加入 45% (质量分数, 下同) 的 NaOH 水溶液, 搅拌均匀后, 加入规定量的纤维素粉, 20°C 下反应 1h, 在显微镜下观察纤维形态, 测量纤维素的直径。然后用异丁醇洗涤至中性, 低温烘至恒重, 计算吸附碱量, 并进行 X 射线衍射分析。

实验采用高浴比淤浆方法制备 PAC, 分别在不同有机介质中加入 NaOH 水溶液, 搅拌均匀后加入粉状纤维素, 20°C 下反应 1h。然后缓慢加入醚化剂——氯乙酸, 60°C 反应 1h, 升温至 75°C 反应 30min 后, 经中和、洗涤及烘干而得到。

1.3 结晶度的计算

将所得的 X 射线衍射图进行校正, 然后用计算积分峰处理。结晶度按式(1)计算:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为结晶度; I_a 为非结晶峰的面积; I_c 为结晶峰的面积。

1.4 聚阴离子纤维素取代度测试

取代度的测试采用灰碱法, 样品经乙醇洗涤去除可溶性盐, 干燥并经高温灼烧, 残渣为氧化钠, 加水溶解生成 NaOH, 加过量硫酸标准滴定溶液, 用 NaOH

标准滴定溶液滴定过量硫酸, 通过计算得到每一个 AGU 中羧甲基基团平均数值, 即为取代度。取代度的计算式:

$$DS = 0.162 \times \frac{0.1 \times b/G}{1 - 0.08 \times 0.1 \times b/G} \quad (2)$$

式中: b 是硫酸标准滴定溶液的消耗量, mL; G 为试样的质量, g; 0.162 为纤维素对应 AGU 单元的毫摩尔质量, mmol; 0.08 则是羧甲基基团的毫摩尔质量, mmol。

1.5 聚阴离子纤维素的水解与 $^1\text{H-NMR}$ 测定

为了得到准确可靠的 $^1\text{H-NMR}$ 结果, 样品要用 70% ~ 75% 乙醇溶液洗涤纯化 3 次, 80°C 、负压干燥至恒重。纯化后的产品用常规 NMR 溶剂水解后测试。称取 150mg PAC, 加入约 1mL D_2O 使 PAC 溶胀, 然后缓慢加入约 1mL $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2\text{SO}_4$ (50/50: v/v), 尽可能使 PAC 样品分散, 在 90°C 加热 2h, 偶尔摇晃, 以防形成凝胶^[8], 得到浅黄色的低黏均相溶液。取该溶液约 0.4mL 直接加入到 NMR 管中作测定。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂体系中碱纤维素的形态与结构

纤维素与碱金属氢氧化物溶液作用时, 发生物理变化和化学变化。物理变化主要表现为纤维素的溶胀, 化学变化是纤维素吸附碱形成碱纤维素。在氢氧化钠溶液中, 棉纤维直径迅速变大, 晶片中的链片距离增加, 从而更易于反应试剂进入。前期研究表明, 有机介质与纤维素质量之比为 23.7, NaOH 水溶液浓度 45%, NaOH 与纤维素质量之比为 0.85 时, 纤维素的反应活性最高。上述条件下, 20°C 时不同介质中处理纤维素 1h, 纤维的形态和结构参数见图 1, 2 和表 1。

结果表明, 纤维素在碱液中的溶胀程度受反应介质的影响很大: 当氢氧化钠用量、浓度及有机介质的用量一定时, 随着介质的不同, 纤维直径增大程度不同, 顺序如下: IPA > IPA/ EtOH (70/30) > IPA/ EtOH (50/50) > IPA/ EtOH (30/70) > EtOH。在实验条件下, 采用 EtOH 作反应介质, 纤维素纤维的结构参数几乎没有变化, 仍然保持纤维素 I 结构; 而在 IPA 和 IPA-EtOH 混合物中, 纤维素结构发生了变化, 且当 IPA 的含量超过 50%, 可形成碱纤维素, 结晶晶型属于纤维素 II。通过计算得到, 纯 IPA 中纤维素结晶度最小, EtOH 中最大, IPA-EtOH 混合物中介于二者之间。纤维素吸附碱量也是随着 IPA 浓度的增加而增加。

在 EtOH 介质中, 由于 EtOH 极性大, NaOH 在

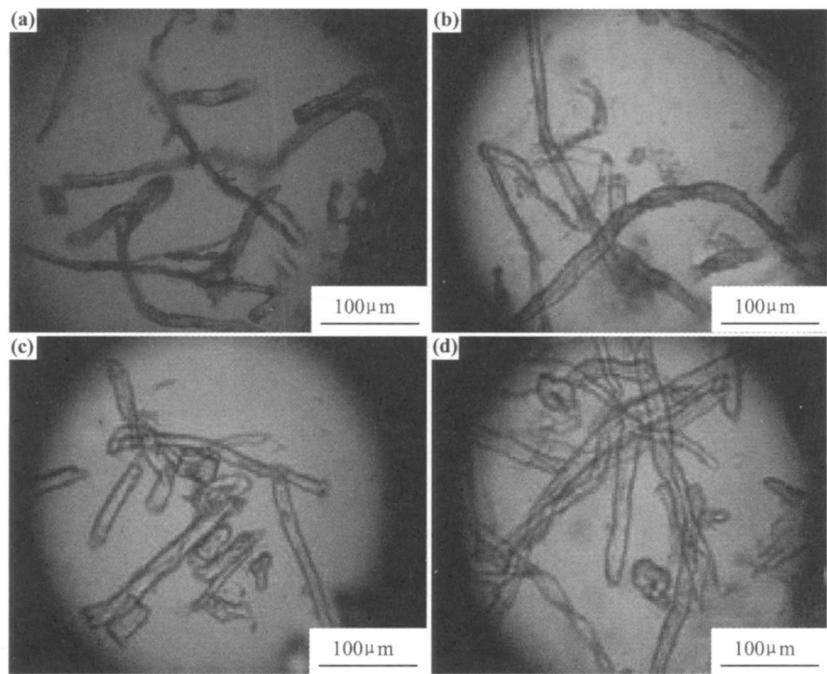


图 1 不同溶剂中纤维素经 NaOH 处理后的显微照片 (a) 原始纤维素; (b) EtOH; (c) IPA/EtOH (50/50, w/w); (d) IPA
Fig. 1 Microscope photographs of the original and treated cellulose fibre with sodium hydroxide in the different organic solvent
(a) cellulose fibre; (b) EtOH; (c) IPA/EtOH (50/50, w/w); (d) IPA

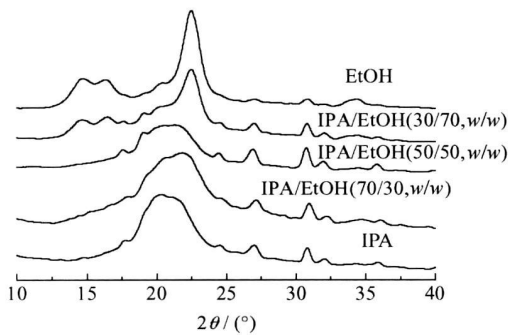


图 2 IPA-EtOH 中纤维素碱化后的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of cellulose treated with sodium hydroxide in the different organic solvent

表 1 不同溶剂中纤维素经 NaOH 处理后的纤维润
胀率、吸附碱量和结晶度

Table 1 Fibre swelling ratio, absorbing base and
crystalline indices of cellulose treated with
sodium hydroxide in various solvent

Solvent	Fibre swelling ratio/ %	Absorbing base(Δ <i>m</i> , g/ g)	Crystalline index/ %
EtOH	107. 50	0. 18	58
IPA/ EtOH(30/ 70)	111. 70	0. 32	52
IPA/ EtOH(50/ 50)	116. 91	0. 44	50
IPA/ EtOH(70/ 30)	122. 11	0. 45	49
IPA	128. 29	0. 47	45

EtOH 中的溶解度高, NaOH、水和 EtOH 几乎属于均相共存, 当碱用量一定时, EtOH 的存在使体系中的 NaOH 浓度明显降低; 另外, 由于 Na⁺ 外层同时吸附有 EtOH 和 H₂O 分子, 水合离子半径较大, 不利其向纤维原纤间渗透, 过渡区氢键打开迟缓, 更难进入结晶区, 结晶度降低小, 纤维润胀度最小, 只有 17%。

当介质是 IPA/ EtOH 混合体系时, NaOH 在 IPA 中溶解度低, 减小了水合离子的尺寸, 易于渗进原纤之间, 拉大原纤间距离, 过渡区大分子间、分子内氢键得到迅速破坏; 随着 IPA 含量增大, 变成富 IPA 混合体系, 直至单一 IPA 时, 反应是在两相结构体系中进行^[9], 一相由 NaOH, EtOH, 水和极少量的 IPA 组成; 另一相则由 IPA、水和极少量的 NaOH 组成; 只有借助外界的搅拌作用, 使两相进行物理相混。此时, 由于 EtOH 的参与少, Na⁺ 浓度高, 且水合离子外层更多的是水, 尺寸较小, 易于渗透并被纤维素有效吸附, 可有效拉大原纤间距离, 加速过渡区乃至结晶区分子间、分子内氢键的破坏。

2.2 不同溶剂体系中碱纤维素的稳定性与羧甲基化程度

表 2 是不同有机介质中形成聚阴离子纤维素的性能比较。相同醚化剂用量, 以 EtOH 为反应介质时, 羧甲基化物的取代度极低(DS= 0. 05), 在水中不溶; 以 IPA-EtOH 混合物为反应介质, 在富 EtOH 溶剂体

系($\text{EtOH}/\text{IPA} > 50/50$), 得到的羧甲基化产物溶解性变差, 而当 $\text{EtOH} / \text{IPA} (w/w) < 50/50$, 能够有效羧甲基化, 尤其富 IPA 溶剂体系, 产物水溶性好。其原因是 EtOH 的极性(3.9)大于 IPA 的极性(3.0), 会使

已形成的碱纤维素发生严重醇解, 导致碱化效果差^[10]。在混合溶剂体系中, 随着 EtOH 的减少, 纤维润胀更好, 碱纤维素醇解程度降低, 纤维素碱化效果好。碱纤维素形成过程可描述为

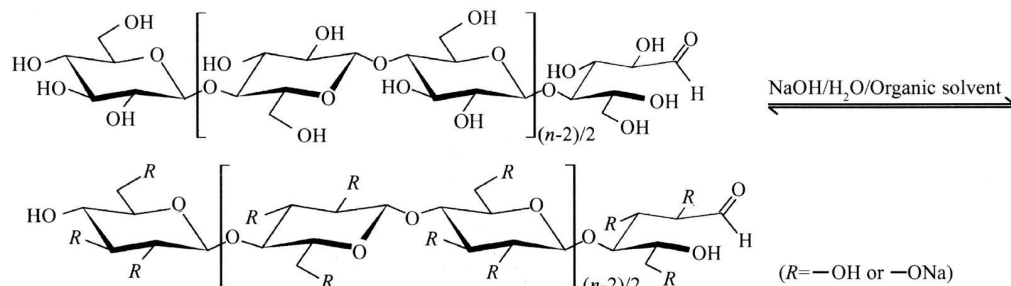


表 2 不同溶剂中制得的 PAC 的取代度和溶解性

Table 2 Degree of substitution and solubility of PAC manufacturing with various solvent

IPA/EtOH(<i>w/w</i>)	Degree of substitution	Solubility
100/0	0.88	Soluble in water
70/30	0.90	Soluble in water
50/50	0.63	Soluble in water
30/70	0.34	Insoluble in water, soluble in cold 4% of aqueous NaOH
0/100	0.15	Insoluble in cold 4% of aqueous NaOH

纤维素的碱化效果对进一步的羧甲基化有直接影响, 在单一或富 EtOH 溶剂体系中, 由于纤维素的润胀程度和生成的碱纤维素量都最小, 羧甲基化效率低; 而单一或富 IPA 体系中, 碱纤维素醇解程度低, 水化离子尺寸适中, 纤维润胀充分, 碱纤维素形成容易且稳定, 利于醚化试剂氯乙酸的进入与反应, 使 PAC 取代度提高, 溶解性变好。

2.3 羧甲基基团在纤维素单元环上的分布

因高浴比条件下, 纯 EtOH 体系不能得到高取代度 PAC, 为了进一步研究有机介质对纤维素羧甲基化的影响, 以 EtOH 为介质时, 降低有机介质与纤维素质量比至 2.55, EtOH/IPA (30/70) 和 IPA 为介质时有机溶剂与纤维素质量比仍为 23.7, 制得取代度相近的聚阴离子纤维素。通过 $^1\text{H-NMR}$ 分析其微观结构 (见图 3)。

图 3 中的特征峰分为三部分, 即葡萄糖环上还原性末端 C_1 的质子共振峰、 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 特征峰和葡萄糖环上未被取代的 2, 3, 6 位的质子共振峰。其中 C_1

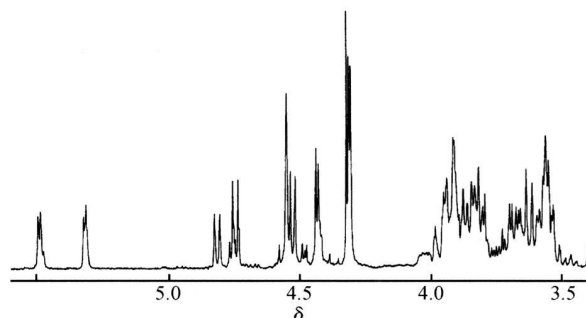


图 3 PAC 的 $^1\text{H-NMR}$ 图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polyanionic cellulose

的质子共振峰位于 4.7~5.5, 5.3~5.5 是 α 异构体上的 C_1 , 4.7~4.9 是 β 异构体上的 C_1 。由于 C_2 上质子的偶极化, C_1 上的氢质子分裂为两组峰: 位于低场的是 C_2 位 $-\text{OH}$ 被羧甲基取代所致, 高场是 C_2 位 $-\text{OH}$ 未被羧甲基取代。化学位移 4.3~4.6 是 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 上氢质子的特征峰, 3.5~4.0 是葡萄糖环上其他质子 (氢核) 共振峰。葡萄糖环上 C_1 质子积分值与其他质子积分值之比为 1:6, 说明样品全部水解为单环。羧甲基上的 $-\text{CH}_2$ 基团在 4.3~4.6 产生四个尖峰, 从低场到高场依次为 C_3 , $\text{C}_2\alpha$, $\text{C}_2\beta$ 和 C_6 上引入的羧甲基。各信号峰积分面积的 1/2 与葡萄糖单元上还原末端 C_1 区域的积分的比值即为各位置的取代度, 各位置取代度的加和是样品总取代度。计算结果列于表 3。

由表 3 可见, 作为目前最普遍采用的测定 PAC 取代均匀性的方法^[11], $^1\text{H-NMR}$ 与化学滴定法测得的 PAC 取代度值并不一致。 C_6 位 $-\text{OH}$ 取代程度最高, C_2 位次之, C_3 位最差。随着有机介质中 IPA 比例的提高, 取代基在 C_3 上的取代度增大, 在 C_2 上的取代度

表 3 AGU 内取代基分布

Table 3 Degree of substitution and substituent distribution within AGU

Solvent	C ₂	C ₃	C ₆	DS*	DS* *	C ₂ : C ₃ : C ₆
EtOH	0.432	0.222	0.474	1.13	0.91	1.95: 1: 2.14
EtOH/ IPA (30/ 70, w/ w)	0.429	0.225	0.465	1.12	0.90	1.91: 1: 2.07
IPA	0.402	0.244	0.473	1.12	0.88	1.65: 1: 1.94

* ¹H-NMR; ** Titrimetry method

降低, 取代基分布均匀性依次提高。其结果与纤维素纤维润胀效果变化趋势一致, 即碱有效吸附与良好润胀是有效、均匀醚化的基础。

3 结论

(1) 在纤维素的淤浆法羧甲基化过程中, 有机介质对碱化和醚化产物的结构有很大影响。

(2) IPA 为介质, 纤维的润胀程度最大, 碱纤维素的醇解程度最低; 随着 IPA 含量的减少, EtOH 含量的增加, 纤维素纤维润胀程度降低, 碱纤维素的醇解程度增加。

(3) 受碱化效果的影响, 产物的取代度和取代基分布均匀性也随着 EtOH 含量的增加而降低。

参考文献

[1] 邵自强. 纤维素醚[M]. 北京: 化工出版社, 2007.

[2] KLEMM D, PHILIPP B, HEINZE T, et al. Comprehensive Cellulose Chemistry [M]. Weinheim: WILEY- VCH, 1998.

[3] HEUSER E. The Chemistry of Cellulose [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994.

[4] 邵自强, 杨晓娜, 王霞, 等. 聚阴离子纤维素 AGU 上 C₂, C₃ 和 C₆ 羧基分布与性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(10): 929- 932.

[5] STIGSSON V, KLOOW G, GERMGARD U. The influence of the

solvent system used during manufacturing of CMC [J]. Cellulose, 2006, 13: 705- 712.

[6] OLARU N, OLARU O, STOLERIU A, et al. Carboxymethyl cellulose synthesis in organic media containing ethanol and/ or acetone [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 481- 486.

[7] 程发, 赵华, 冯建新, 等. 在苯-乙醇介质中生成的羧甲基纤维素取代基分布的研究[J]. 高分子学报, 1997, 5: 524- 529.

[8] FLOYD FLH, DANIEL W K. Proton nuclear magnetic resonance spectrometry for determination of substituents and their distribution in carboxymethyl cellulose [J]. Anal Chem, 1980, 52: 913- 916.

[9] YOKOTA H. The mechanism of cellulose alkalization in the isopropyl alcohol-water sodium hydroxide cellulose system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30(1): 236- 277.

[10] 罗果文, 肖雷金娜. 纤维素及其伴生物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1958. 120- 126.

[11] HEINZE T, ERLER U, NEHLS I, et al. Determination of the substituent pattern of heterogeneously and homogeneously synthesized carboxymethyl cellulose by using high performance liquid chromatography [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1994, 215: 93- 106.

收稿日期: 2008-05-28; 修订日期: 2009-06-25

作者简介: 王飞俊(1972—), 女, 博士, 从事天然高分子功能化研究, 联系地址: 北京市海淀区中关村南大街 5 号北京理工大学材料学院(100081), E-mail: cellulosetech@sina.com

(上接第 76 页)

[4] FEIGELSON R S, FOUTE R K. Vertical Bridgman growth of CdGeAs₂ with control of interface shape and orientation [J]. Journal of Crystal Growth, 1980, 49: 261- 273.

[5] NAGASHIO T, WATCHARAPASORN A, ZAWILSKI K T, et al. Correlation between dislocation etch pits and optical absorption in CdGeAs₂[J]. Crystal Growth, 2004, 269(2- 4): 195- 206.

[6] 于丰亮, 赵北君, 朱世富, 等. 对红外非线性光学材料碲镓银(Ag-GaS₂) 晶体形貌的观察研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2001, 38: 30- 33.

[7] BAI L, GARCES N, YANG N, et al. Optical and EPR study of defects in CdGeAs₂[J]. Material Research Society Symposium Proceedings, 2003, 744: 537.

[8] HALLIBURTON L E, EDWARDS G J, SCHUNEMANN P G,

et al. Electron paramagnetic resonance spectra in as-grown Cd-GeAs₂[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(1): 435- 437.

[9] VAIPOLIN A, OSNANOV A, TRETYAKOV D N. Chemical aspects of diamond-like IFIV- V₂ compound[J]. Negro Matter, 1967, 13: 260- 265.

基金项目: 863 计划课题项目(2007AA03Z443); 国家自然科学基金项目(50732005, 50672061)

收稿日期: 2008-12-08; 修订日期: 2009-07-28

作者简介: 邓江辉(1983—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 红外非线性光学晶体生长与表征, 联系地址: 四川大学材料科学系(610064), E-mail: huizai2000@163.com

通讯作者: 赵北君, 教授, 博士生导师, 联系地址: 四川大学材料科学系(610064), E-mail: bjzhao@scu.edu.cn