

УДК 547.458.81

ИК-СПЕКТРЫ РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТВОРА В ХЛОРИДЕ 1-АЛЛИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

© *М.М. Ишанходжаева, С.В. Голеньков, О.Ю. Деркачева**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. И. Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия)

Изучены ИК-спектры регенерированных образцов лиственной целлюлозы и целлюлозы смешанных хвойных пород, полученных из растворов в ионной жидкости хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия. Показано, что при растворении в ионной жидкости происходит переход целлюлозных макромолекул из конформации ЦI в конформацию ЦII и увеличение степени аморфности целлюлозы.

Ключевые слова: лиственная целлюлоза, ионная жидкость, регенерированные образцы целлюлозы, пленки, ИК-спектры.

Введение

Одним из наиболее широко используемых в производственной практике природных полимеров является целлюлоза, которая перерабатывается в основном через стадию растворения. Актуальной проблемой технологии промышленной переработки целлюлозы и других природных полимеров является поиск прямых растворителей, позволяющих создать замкнутый технологический цикл с многократным возвратом растворителя в производственный процесс [1].

Последнее десятилетие в качестве прямых растворителей целлюлозы, кроме молекулярных растворителей, рассматриваются также ионные жидкости (ИЖ) [2–7], преимуществом которых, по сравнению с другими растворителями, является совокупность ценных характеристик – высокая полярность, низкое давление паров, термостабильность, негорючесть, возможность к регенерации и другие экологически выдержанные свойства. ИЖ обычно имеют температуры плавления ниже 100 °С и даже ниже комнатной температуры, поэтому в иностранной литературе для их обозначения часто пользуются аббревиатурой RTIL (Room Temperature Ionic Liquids).

Ионные жидкости представляют собой соединения, катионами в которых являются объемные органические азотсодержащие ониевые катионы; в качестве анионов – органические или неорганические одно- и многоатомные группы. В ряде работ показано [8–11], что для растворения целлюлозы различного происхождения наиболее эффективными являются ИЖ на основе имидазолиевого катиона.

В последнее время особое внимание уделяется технологии переработки целлюлозы, полученной из лиственной, составляющей существенную часть лесного фонда России. Сведения о свойствах лиственной целлюлозы по сравнению со свойствами целлюлозы смешанных хвойных пород чрезвычайно скудны.

В настоящей работе изучалось растворение образцов сульфатной небеленой лиственной целлюлозы и сульфатной беленой целлюлозы смешанных хвойных пород в хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия (АМИМСИ) в зависимости от температуры и времени контакта, а также методом ИКС – структура образуемых в этих растворах пленок и регенерированных образцов обоих видов целлюлозы.

Ишанходжаева Мухабат Мухутдиновна – профессор кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: imukhabat@yandex.ru

Голеньков Сергей Викторович – магистрант кафедры физической и коллоидной химии, e-mail: serggl@rambler.ru

Деркачева Ольга Юрьевна – доцент, кандидат химических наук, e-mail: derkachevaou@rambler.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны образцы сульфатной небеленой лиственничной целлюлозы ($M_n \approx 1000$) и беленой сульфатной целлюлозы смешанных хвойных пород ($M_n \approx 1200$).

Синтез растворителя хлорида 1-аллил-3-метилимидазолия (АМИМСИ) выполнен по модифицированной методике, описанной в [5]. Структура синтезированного АМИМСИ подтверждена результатами метода ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 3.83 (3H, s); 4.73 (2H, d, $^3J = 6,3$ Гц), 5.10 – 5.20 (2H, m); 5.65 – 5.70 (1H, m); 7.30 (1H, s) (a); 7.54 (1H, s) (b); 10.10 (1H, s) (c).

Спектры образцов измерены на ИК Фурье-спектрометре Tensor 37 с микроскопом Hyperion 1000 фирмы «Брукер» в диапазоне частот 600–4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} и накоплением сигнала – 150.

Приготовление растворов целлюлозы различной концентрации (от 1 до 10%) проводили в термостатированном сосуде растворением при перемешивании в АМИМСИ навесок измельченной целлюлозы до образования прозрачного раствора.

Пленки целлюлоз обоих типов получали из 1- или 2%-ных растворов. При более высокой концентрации образовывались растворы, имеющие вязкую консистенцию, и толстые пленки с волнистой поверхностью. Растворы наносились на нагретые стеклянные или эбонитовые пластинки; образовавшиеся пленки промывались дистиллированной водой для удаления избытка растворителя и высушивались при комнатной температуре.

Регенерацию целлюлозы проводили осаждением водой из растворов в ИЖ, предварительно обработанных этиловым спиртом. Регенерацию растворителя проводили выпариванием воды. Изучение структуры регенерированного растворителя методами ИКС и ^1H ЯМР подтвердило идентичность соединения с синтезированным АМИМСИ.

Обсуждение результатов

Изучение зависимости растворимости образцов целлюлозы в АМИМСИ от температуры показало, что скорость растворения резко возрастает при увеличении температуры от 80 до 120 °С, при этом при 120 °С и выше растворение обоих видов целлюлозы происходит почти мгновенно, однако наблюдается изменение цвета раствора от янтарного до светло-коричневого. Следует отметить, что в одной из недавно опубликованных работ [11] изучалась термическая стабильность различных ИЖ при повышенных температурах (до 190 °С). Показано, что разложение хлорида 1-аллил-3-метилимидазолия начинается при температуре выше 150 °С с образованием различных продуктов разложения. Поэтому изучение процессов растворения целлюлозы нами проводилось в пределах температур от 80 до 100 °С при времени контакта образцов с растворителем от 15 до 180 мин с использованием как исходного, так и регенерированного растворителя после его неоднократного применения.

Известно, что процессы растворения целлюлозы, как и любого полимера, могут сопровождаться изменением степени полимеризации (СП) под воздействием растворителя, кислорода воздуха и температуры процесса.

В работе [12] отмечается, что ионные жидкости в хлоридной форме при повышенных температурах и в присутствии паров воды способны образовывать некоторое количество соляной кислоты, которая может вызвать деструкцию макромолекул целлюлозы. Поэтому были предприняты исследования зависимости СП обоих видов целлюлоз от температуры растворения и времени контакта с растворителем АМИМСИ.

Степень полимеризации изучаемых видов целлюлоз определялась стандартным вискозиметрическим методом при растворении исходных и регенерированных образцов целлюлоз в растворе железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК).

На рисунке 1 представлены результаты изменения степени полимеризации обоих видов целлюлоз от температуры при растворении в течение 15 мин, на рисунке 2 – изменение СП в зависимости от времени контакта с растворителем при 100 °С. Из рисунка 1 и 2 следует, что степень полимеризации образцов целлюлозы уменьшается с увеличением температуры и длительности процесса растворения целлюлозы, при этом длительность процесса растворения сильнее влияет на изменение СП. Последнее говорит о том, что, поскольку реакции с полимерами по своей природе релаксационные, возможно, с увеличением времени контакта целлюлозы с молекулами растворителя происходит проникновение молекул ИЖ в толщу полимера с разрывом не только межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, но и гликозидных связей с уменьшением размера макромолекул.

Как известно [13], целлюлоза представляет собой аморфно-кристаллический природный полимер, характеризующийся существованием в структуре сложных полиморфных образований, составляющих надмолекулярные кластеры. Считается, что в кристаллических участках природной целлюлозы имеются высокоупорядоченные домены, состоящие из параллельно расположенных жестко-кристаллических полимерных цепей, стабилизированных системой внутримолекулярных (ВВС) и межмолекулярных водородных связей (МВС). В процессе растворения целлюлозы разрушаются как ВВС, так и МВС. Если считать, что в природной (нативной) целлюлозе кристаллические участки стабилизируются водородными связями, которые разрушаются при растворении, то, по-видимому, можно ожидать, что при сопоставлении ИКС образцов исходной и регенерированной целлюлозы, а также пленок, полученных из растворов в ионных жидкостях, удастся получить информацию о влиянии процесса растворения на надмолекулярную структуру растворяемого полимера.

На рисунке 3 представлены ИК-спектры исходных образцов хвойной целлюлозы и лиственничной целлюлозы в диапазоне частот 600–3800 см^{-1} , в котором лежат полосы основных колебаний макромолекул целлюлозы [14–18]. Сопоставление спектров показывает почти полную идентичность ИКС образцов целлюлоз смешанных хвойных пород и лиственничной целлюлозы.

В области 3100–3600 см^{-1} находятся полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп целлюлозы. Небольшой вклад в эту полосу вносят колебания воды, находящейся как внутри волокон, так и адсорбированной на поверхности целлюлозы. По ИК-спектрам было доказано [14], что почти 99% гидроксильных групп целлюлозы участвуют в образовании водородных связей.

В диапазоне 2750–3000 см^{-1} проявляются полосы поглощения валентных колебаний СН- и СН₂-групп макромолекулы целлюлозы; в интервале частот 1800–1500 см^{-1} поглощают молекулы воды и С=О- и С=C-связи в различных группах, возникающих в результате деструкции и окисления целлюлозы.

Область ниже 1500 см^{-1} называется областью «отпечатков пальцев» вещества, так как она чувствительна к самым незначительным изменениям в его структуре. В диапазоне 1500–1200 см^{-1} обнаруживаются деформационные колебания ОН-, СН- и СН₂-групп. Валентные колебания С-О- и С-С-групп гликозидного кольца проявляются в области 1200–950 см^{-1} , причем полосы, соответствующие данным колебаниям, являются самыми интенсивными по сравнению с полосами в других спектральных диапазонах.

Полосы в диапазоне частот 950–400 см^{-1} возникают благодаря колебанию больших фрагментов макромолекул целлюлозы, а также внеплоскостным колебаниям гидроксильных групп.

При растворении целлюлозы в различных водных растворителях и последующей ее регенерации с образованием гидратцеллюлозы кристаллическая структура полимера претерпевает изменения с переходом из полиморфной модификации целлюлозы конформации Ц в конформацию ЦП. Интересно рассмотреть возможность регистрации методом ИКС полиморфных модификаций целлюлозы при растворении ее в ионных жидкостях.

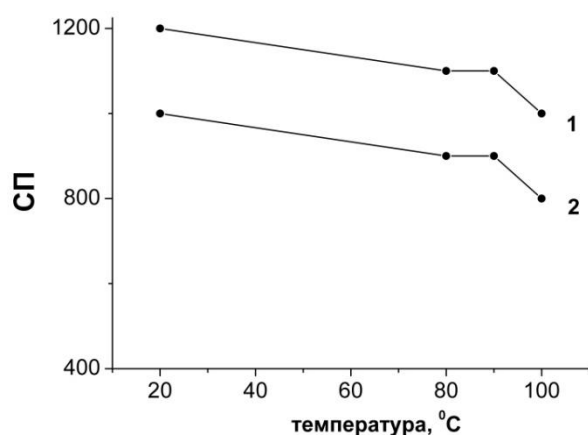


Рис. 1. Зависимость СП целлюлоз от температуры растворения: 1 – хвойная целлюлоза; 2 – лиственничная целлюлоза

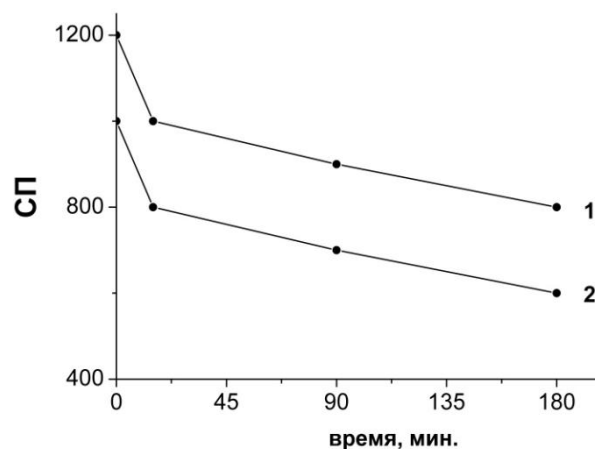


Рис. 2. Зависимость СП целлюлоз от времени контакта с растворителем: 1 – хвойная целлюлоза; 2 – лиственничная целлюлоза

В [14–16] показано следующее: несмотря на то, что спектры целлюлоз конформаций I и II свидетельствуют о большом числе совпадений между ними по частотам колебаний, основные различия состоят в перераспределении интенсивностей полос, причем наибольшие различия по частотам наблюдаются в интервалах $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, $1450\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и $1270\text{--}1190\text{ см}^{-1}$.

Из рисунка 4 следует, что в спектрах исходных образцов целлюлозы и образцов регенерированных волокон и пленок из них, полученных из раствора в ионной жидкости АМИМСИ, наибольшие различия наблюдаются в области частот 1260 , 1281 , 1370 и 1430 см^{-1} . Согласно полученным данным, спектры регенерированных волокон и пленок по положению полос поглощения и интенсивностям являются спектрами целлюлозных волокон, имеющих конформацию ЦП [14–16].

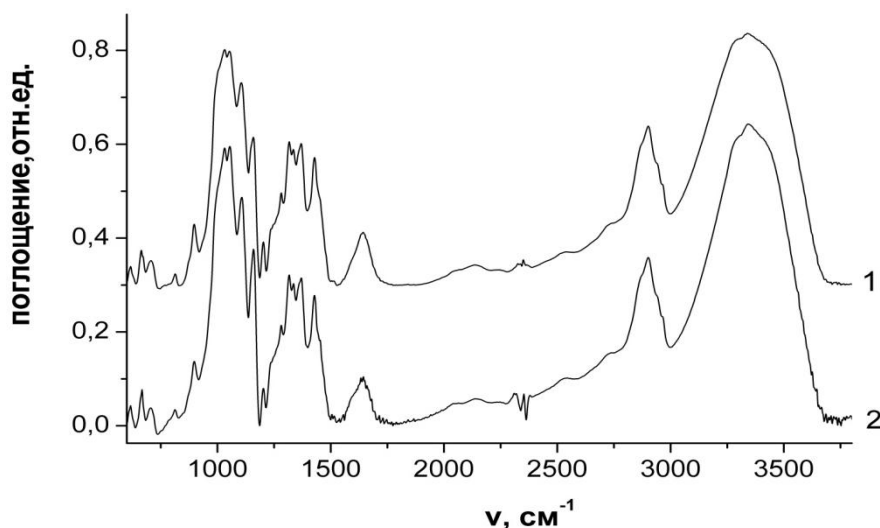


Рис. 3. ИК-спектры исходных образцов целлюлоз: 1 – хвойная целлюлоза, 2 – лиственничная целлюлоза

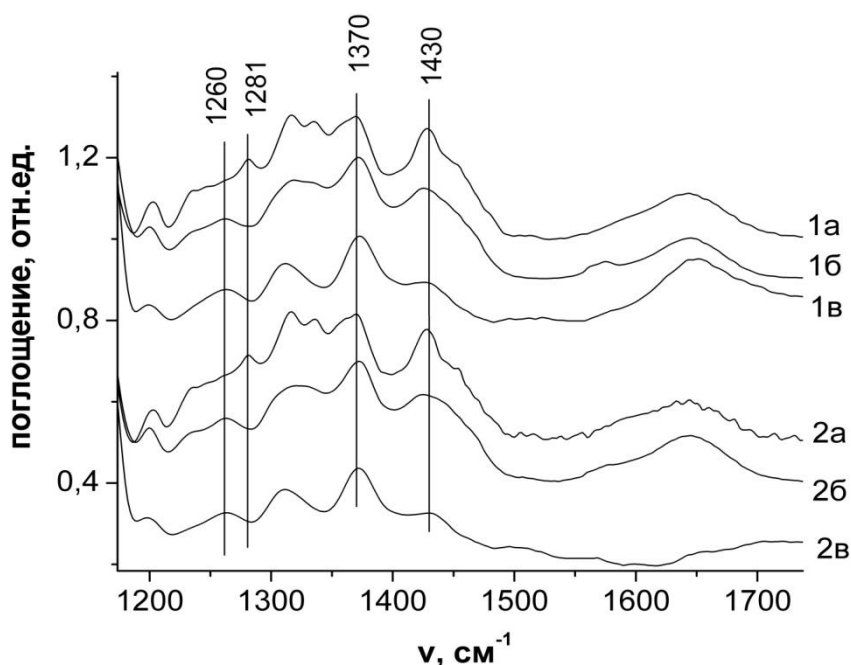


Рис. 4. ИК-спектры образцов целлюлоз в области частот $1180\text{--}1800\text{ см}^{-1}$: 1а – исходная хвойная целлюлоза, 1б – регенерированные волокна хвойной целлюлозы, 1в – регенерированная в виде пленки хвойная целлюлоза; 2а – исходная лиственничная целлюлоза, 2б – регенерированные волокна лиственничной целлюлозы, 2в – регенерированная в виде пленки лиственничная целлюлоза

По литературным данным [14–16], характерным признаком перехода целлюлозы из конформации Ц в конформацию ЦП является заметное уменьшение в ИК-спектрах интенсивности полосы при 1430 см^{-1} и ее сдвиг к более низким частотам, увеличение интенсивности полосы при 1370 см^{-1} . Указанные явления можно отметить при сравнении спектров исследованных образцов (рис. 4), а именно: уменьшение интенсивности полосы при 1430 см^{-1} и усиление интенсивности полосы при 1370 см^{-1} в спектрах регенерированных волокон и пленок обоих видов целлюлоз. Далее, в ИКС исходных образцов можно отметить узкую полосу при 1281 см^{-1} , соответствующую упорядоченной структуре природной целлюлозы конформации Ц, которая отсутствует в спектрах регенерированных волокон и пленок.

В спектрах регенерированных образцов также не обнаружено узких полос при 1278 и 1225 см^{-1} , соответствующих упорядоченной целлюлозе конформации ЦП, при этом наблюдается достаточно сильная и широкая полоса поглощения при 1260 см^{-1} , которая в спектрах исходной целлюлозы отсутствует.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что спектры регенерированных волокон и пленок, полученных из обоих типов целлюлозы, по положению полос поглощения и их интенсивностям являются спектрами целлюлозы, макромолекулы которой имеют конформацию ЦП. По спектрам регенерированной целлюлозы видно, что новых полос поглощения в ИКС не обнаружено, т.е. при растворении в АМИМСИ образцы целлюлозы обоих типов не образуют новых связей с молекулами растворителя, находящихся отражение в ИКС, т.е. данная ионная жидкость может быть отнесена к прямым растворителям целлюлозы.

Выводы

Из ИК-спектров следует, что структура и конформация макромолекул лиственничной целлюлозы сходны с макромолекулами образцов целлюлозы из смешанных хвойных пород.

Установлено, что при растворении обоих типов целлюлозы в ионном растворителе АМИМСИ не образуется производных целлюлозы, идентифицируемым методом ИКС, т.е. данная ионная жидкость может быть отнесена к прямым растворителям целлюлозы.

Показано, что при растворении в ИЖ, согласно ИКС, происходит переход целлюлозных макромолекул из конформации Ц в конформацию ЦП и увеличение доли аморфной целлюлозы.

Список литературы

1. Бочек А.М. Перспективы использования полисахаридов разного происхождения и экологические проблемы, возникающие при их переработке // Химические волокна. 2008. №3. С. 18–22.
2. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Ионные жидкости – новые перспективные среды для органического синтеза и синтеза полимеров // Высокомолекул. соед. 2001. Т. 43С, № 12. С. 2350–2368.
3. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М., 2005. 272 с.
4. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Кузьмина О.Г., Трошенкова С.В. Ионные жидкости и их использование для растворения природных полимеров // Журн. общей химии. 2007. Т. 77, №8. С. 1317–1327.
5. Ludmila C. Fidale, Shirley Possidonio, Omar A. El Seoud. Application of 1-Allyl-3-(1-butyl)imidazolium Chloride in the Synthesis of Cellulose Esters: Properties of the Ionic Liquid, and Comparison with Other Solvents // Macromolecular Bioscience. 2009. N9. Pp. 813–821.
6. Liu De-tao, Xia Kun-feng, Cai Wei-hua, Yang Ren-dang, Wang Li-qin, and Wang Bin. Investigations about dissolution of cellulose in the 1-allyl-3-alkylimidazolium chloride ionic liquids // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 87. Pp.1058–1064.
7. Ding Zhen-Dong, Chi Zhen, Gu Wen-Xiu, Gu Sheng-Ming, Liu Jian-Hua, and Wang Hai-Jun. Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 89. Pp. 7–16.
8. Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D. Dissolution of cellulose with ionic liquids // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, N18. Pp. 4974–4975.
9. Patent 93/15244 (WO). Dissolution and processing of cellulose using ionic liquids / R.P. Swatloski, R.D. Rogers, J.D. Holbrey. 10.04.2003.
10. Jin Wu, Jun Zhang, Jiasong He, Qiang Ren and Meili Guo. Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid // Biomacromolecule. 2004. N5. Pp. 266–268.
11. Yan Hao, Jing Peng, Shaowen Hu, Jiuqiang, and Maolin Zhai. Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA-MS analysis and DFT calculations // Thermochemica Acta. 2010. Vol. 501. Pp. 78–83.
12. Hong-Zhang Chen, Ning Wang and Li-Ying Liu. Regenerated cellulose membrane prepared with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as solvent using wheat straw // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2012. Vol. 87. Pp. 1634–1640.

13. Нугманов О.К., Перцин А.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н. Молекулярно-кристаллическая структура целлюлозы // Успехи химии. 1987. Т. 56, №8. С. 1339–1359.
14. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. И. Деханта; пер. на рус. язык. Л., 1976. 472 с.
15. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, II, III and of Amorphous Cellulose // J. Appl. Polymer Sci. 1964. Vol. 8. Pp. 1311–1324.
16. Маслов С.Ю., Сухов Д.А. Исследование целлюлозы методом ИК-Фурье спектроскопии с математическим улучшением разрешения // Известия вузов. Лесной журнал. 1988. № 6. С. 71–75.
17. Marechal Y., Chanzy H. The hydrogen bond network in I cellulose as observed by infrared spectroscopy // J. of Mol. Structure. 2000. Vol. 523. Pp. 183–196.
18. Hinterstoisser B, Akerholm M., Salmen L. Effect of fiber orientation on dynamic FTIR study on native cellulose // Carbohydrate Research. 2001. Vol. 334. Pp.27–37.

Поступило в редакцию 22 октября 2013 г.

После переработки 28 ноября 2013 г.

Ishanhodzhaeva M.M., Golen'kov S.V., Derkacheva O.Ju. IR SPECTRA OF LARCH CELLULOSE REGENERATED FROM SOLUTION 1-ALLYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE*

St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Chernykh, 4, St. Petersburg, 198095 (Russia)

IR spectra of the samples of the regenerated larch cellulose and mixed softwood pulp, obtained from solutions of the ionic liquid chloride 1-allyl-3-methylimidazolium was studied. By dissolving in an ionic liquid a transition of cellulose macromolecules cellulose I conformation in the cellulose II conformation and increase the degree of amorphous cellulose was shown.

Keywords: larch cellulose, ionic liquid, regenerated cellulose samples, films, IR spectra.

References

1. Bocek A.M. *Himicheskie volokna*, 2008, no. 3, pp. 18–22. (in Russ.).
2. Vygodskij Ja.S., Lozinskaja E.I., Shaplov A.S. *Vysokomolekuljarnye soedinenija*, 2001, vol. 43S, no. 12, pp. 2350–2368. (in Russ.).
3. Aslanov L.A., Zaharov M.A., Abramychева N.L. *Ionnye zhidkosti v rjadu rastvoritelej*. [Ionic liquids in a series of solvents]. Moscow, 2005, 272 p. (in Russ.).
4. Novoselov N.P., Sashina E.S., Kuz'mina O.G., Troshenkova S.V. *Zhurnal obshej himii*, 2007, vol. 77, no. 8, pp. 1317–1327. (in Russ.).
5. Ludmila C. Fidale, Shirley Possidonio, Omar A. *Macromolecular Bioscience*, 2009, no. 9, pp. 813–821.
6. Liu De-tao, Xia Kun-feng, Cai Wei-hua, Yang Ren-dang, Wang Li-qin, and Wang Bin. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87, pp.1058–1064.
7. Ding Zhen-Dong, Chi Zhen, Gu Wen-Xiu, Gu Sheng-Ming, Liu Jian-Hua, and Wang Hai-Jun. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 89, pp. 7–16.
8. Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, no. 18, pp. 4974–4975.
9. Patent 93/15244 (WO). 10.04.2003.
10. Jin Wu, Jun Zhang, Jiasong He, Qiang Ren and Meili Guo. *Biomacromolecule*, 2004, no. 5, pp. 266–268.
11. Yan Hao, Jing Peng, Shaowen Hu, Jiuqiang, and Maolin Zhai. *Thermochimica Acta*, 2010, vol. 501, pp. 78–83.
12. Hong-Zhang Chen, Ning Wang and Li-Ying Liu. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2012, vol. 87, pp. 1634–1640.
13. Nugmanov O.K., Percin A.I., Zabelin L.V., Marchenko G.N. *Uspehi himii*, 1987, vol. 56, no. 8, pp. 1339–1359. (in Russ.).
14. *Infrakrasnaja spektroskopija polimerov*. [Infrared spectroscopy of polymers]. Leningrad, 1976, 472 p. (in Russ.).
15. Nelson M.L., O'Connor R.T. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1964, vol. 8, pp. 1311–1324.
16. Maslov S.Ju., Suhov D.A. *Izvestija vuzov. Lesnoj zhurnal*, 1988, no. 6, pp. 71–75. (in Russ.).
17. Marechal Y., Chanzy H. *J. of Mol. Structure*, 2000, vol. 523, pp. 183–196.
18. Hinterstoisser B, Akerholm M., Salmen L. *Carbohydrate Research*, 2001, vol. 334, pp. 27–37.

Received October 22, 2013

Revised November 28, 2013

* Corresponding author.