

离子液体增塑二醋酸纤维素的红外及二维相关红外光谱研究

刘娜¹, 元伟^{2,3}, 王华平^{2,3}

1. 东华大学分析测试中心, 上海 201620
2. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620
3. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620

摘要 以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)为增塑剂, 采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和二维相关光谱分析技术, 研究 BMIMPF₆ 增塑二醋酸纤维素(CDA)体系在室温(25 °C)以及升温过程(35~210 °C)中 CDA 与离子液体的相互作用, 为离子液体增塑 CDA 熔融加工提供理论指导。结果表明, 温度 25 °C 时, 增塑体系中 CDA 形成氢键的羟基、乙酰基基团、BMIMPF₆ 中阴离子以及咪唑环上 C—H 相较于未增塑前均出现特征峰位置偏移或强度变弱的情况, 且随着增塑剂含量增加, 变化程度加剧, 证实离子液体与 CDA 发生了相互作用, 这种相互作用存在于离子液体咪唑环上活泼氢与 CDA 乙酰基、咪唑环上活泼氢与 CDA 骨架 C—O 以及阴离子与 CDA 乙酰基之间, 有助于破坏和削弱 CDA 中原有氢键网络结构。在升温过程中, 未增塑 CDA 形成氢键的羟基吸收峰呈现强度变小、高频偏移的规律, 并一直存续于整个升温过程, 乙酰基基团相应特征峰维持稳定的状态, 而增塑后 CDA 中羟基吸收峰变化程度较之于增塑前明显加剧, 且温度高于 180 °C 后羟基完全消失, 乙酰基中 C=O, C—O 以及骨架上 C—O 对应吸收峰变形、强度大幅度减小, 说明增塑后 CDA 热稳定性下降, 对热的抵抗力更弱。进一步对增塑 CDA 在 35~170 °C 之间的二维红外相关技术分析表明, 升温过程中增塑 CDA 体系经历离子液体咪唑环上孤立活泼氢和 CDA 中自由羰基先发生相互作用, 随后离子液体阴阳离子解除相互作用, CDA 中原本缔结氢键的乙酰基相应基团因氢键受热被破坏而释放出自由羰基、酯基 C—O 和甲基, 并与离子液体阴阳离子形成了相互作用的过程, 此后 CDA 骨架上的 C—O 也参与到与离子液体的相互作用中。CDA 乙酰基与 BMIMPF₆ 阴阳离子相互作用比 CDA 原有氢键作用结合力和离子液体阴阳离子之间的相互作用更强, 并随着温度升高进一步加强。

关键词 二醋酸纤维素; 离子液体; 二维红外相关光谱; 相互作用

中图分类号: TQ317.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1796-08

引言

二醋酸纤维素(CDA)是取代度在 2.2~2.7 之间的醋酸纤维素^[1], 其分子结构中存在大量氢键, 且氢键网络结构较为复杂。Guo^[2]等将二醋酸纤维素中的氢键结构定性为分子间氢键和分子内氢键, 发现在升温过程中, CDA 分子内氢键首先发生变化, 而分子间氢键变化相对滞后, 相对更强更稳定, 由此推断分子间氢键对 CDA 的结构性质贡献更大。大量氢键使得 CDA 大分子链整体呈现刚性, 链段活动能力差, 难以熔融加工。研究人员在采用增塑剂对 CDA 进行改性方面开展了一些工作, 如 Gonçalves^[3]等发现以甘油为 CA 增塑剂可使 CA 的羟基吸收峰显著增强, 推断 CA 与甘油之间有

可能形成氢键; Benazzouz 等^[4]以邻苯二甲酸二甲酯(DMP)为 CA 增塑剂, 认为 DMP 可分离相邻的 CA 大分子, 有助于 CA 大分子的活动能力, 而 CA 上的羟基并未与 DMP 形成氢键。Wang 等^[5]则认为聚乙二醇用作 CA 增塑剂时可与 CA 形成较强且稳定的氢键。然而已有研究中增塑剂与 CDA 相互作用多见于一维红外光谱研究, 相应的增塑改性机理并未十分明确, 而二维相关红外光谱分析鲜见报道。

离子液体(ILs)又被称为室温离子液体或低温熔融盐, 具有优良溶解性、强极性、不挥发、低蒸汽压、液态范围宽、良好的热稳定性等许多优点^[6]。在前期研究工作中, 发现咪唑类离子液体对 CDA 增塑改性, 可以显著降低 CDA 的玻璃化转变温度(T_g)和粘流态温度(T_f), 有助于改善 CDA 的熔融加工性能^[7]。为进一步了解离子液体增塑 CDA 原理, 本

收稿日期: 2019-06-24, 修订日期: 2019-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51603040)资助

作者简介: 刘娜, 1982年生, 东华大学分析测试中心助理研究员

e-mail: liuna@dhu.edu.cn

文以温度作为外扰条件,以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)为增塑剂,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和二维相关光谱分析技术,研究 BMIMPF₆ 增塑 CDA 体系在室温(25 °C)以及升温过程(35~210 °C)中 CDA 与离子液体的相互作用,为离子液体增塑 CDA 熔融加工提供理论指导。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

BMIMPF₆(纯度>98%)购买于上海成捷化学有限公司。

CDA 粉末(M_w 为 $1.25 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 平均聚合度 n 为 470, 取代度 DS 为 2.46)由西安惠大化学工业有限公司提供,分子结构见图 1(a,b,c,d)。

丙酮(分析纯)购于上海凌峰化学试剂有限公司。

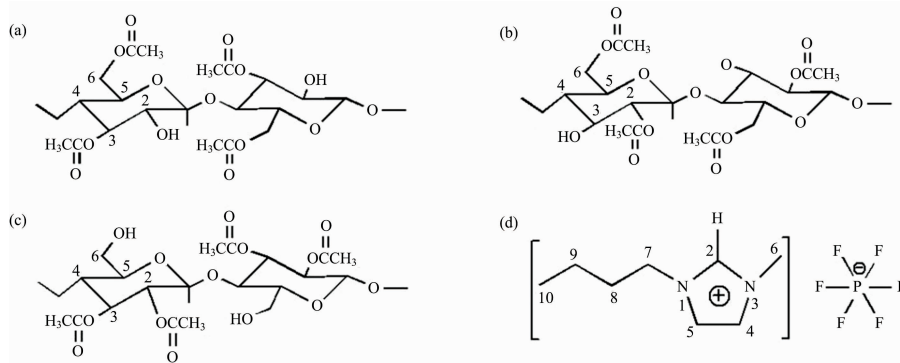


图 1 CDA 分子结构式(a, b 和 c)与 BMIMPF₆ 分子结构式(d)

Fig. 1 Molecular structure for CDA (a, b and c) and BMIMPF₆ (d)

1.3 红外光谱采集

反射光谱数据采用 ATR 法采集。ATR 附件中晶体为金刚石,入射角 45°,光谱扫描范围为 4 000~600 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} ,扫描次数 16 次。透射光谱扫描范围 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率 1 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。变温范围 35~210 °C,每间隔 5 °C 采集一张红外图谱,每个温度点稳定 5 min。

1.4 红外数据处理

红外光谱的常规处理和分析使用 origin 2017 软件。二维红外相关图谱使用 2Dshige 软件(Shigeaki Morita, Kwansai-Gakuin University, 2004—2005)进行相关处理。相关区域所得二维图中,带阴影的峰为负峰,反之为正峰。

2 结果与讨论

2.1 不同质量比的 BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜红外光谱图

图 2(a,b)分别为两个波段范围室温下(25 °C)条件下不同质量比的 BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜红外光谱图。图 2 曲线 A 图谱代表未经 BMIMPF₆ 增塑的 CDA 膜,图 2 曲线 B, C 和 D 对应不同质量比的 BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜, E 则代表 BMIMPF₆。如图 2(a)所示, CDA 在 3 479 cm^{-1} 处出现特征吸收峰,该峰对应于 CDA 中形成分子内氢键的羟基结构;

磁力搅拌器拓赫机电科技(上海)有限公司,型号为 RCT basic。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪、变温及 ATR 附件来自于美国赛默飞世尔公司。

1.2 BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜的制备

CDA 预先在 80 °C 真空干燥箱中抽真空干燥 12 h。室温下将 CDA 加入到丙酮中后放置于密封容器中,充分搅拌溶解,形成浓度为 20 Wt% 的均质透明丙酮溶液。随后将液体状 BMIMPF₆ 与 CDA 按照一定质量分数比滴入到丙酮溶液中,继续磁力搅拌 6 h。BMIMPF₆ 与 CDA 质量比分别为 15 : 85, 25 : 75, 35 : 75。将 BMIMPF₆/CDA 丙酮溶液在铝箔上浇筑成膜后,再抽真空干燥以除去残余丙酮,最后得到无色透明的 BMIMPF₆/CDA 膜备用。另外制备不含 BMIMPF₆ 的 CDA 膜进行对比研究。

图 2(b) 1 748 cm^{-1} 处出现酯基中 C=O 振动特征吸收峰; 1 370 cm^{-1} 处出现酯基中甲基振动特征吸收峰, 1 235 cm^{-1} 处出现酯基中 C—O 特征吸收峰; 1 049 cm^{-1} 处出现纤维素骨架上的 C—O 特征吸收峰^[8]。BMIMPF₆ 在 3 172 和 3 125 cm^{-1} 处出现了咪唑环上 C(4, 5)—H 和 C(2)—H 振动吸收峰, 1 579 cm^{-1} 对应于咪唑环骨架伸缩振动吸收峰, 837 cm^{-1} 吸收峰为 PF₆⁻¹ 的特征吸收峰^[9]。结合 B, C 和 D 图谱,可以看出当 BMIMPF₆ 含量较低为 15 Wt% 时,增塑 CDA 中相应的羟基特征峰位移并未发生明显变化,然而其强度出现了显著下降。随着 BMIMPF₆ 含量进一步增加到 25 Wt%,形成氢键的羟基吸收峰不仅出现了强度的降低,同时还发生了偏移,其特征吸收峰出现在 3 474 cm^{-1} 处。当 BMIMPF₆ 含量增加至 35 Wt% 时, CDA 中 OH 吸收峰几近消失。与此同时, CDA 中酯基基团、BMIMPF₆ 中 PF₆⁻¹ 以及咪唑环上 C—H 振动相较于未增塑 CDA 所对应的位移均有相应偏移或吸收峰强度变弱,且随着增塑剂含量增加,变化程度加剧。此外 CDA 中纤维素骨架上的 C—O 特征吸收峰随着 BMIMPF₆ 含量的变化而变化,从 1 049 cm^{-1} 处偏移至 1 053 cm^{-1} 处。综上各个峰位变化可以看出, BMIMPF₆ 增塑 CDA 体系中离子液体中的 PF₆⁻¹ 以及咪唑环上 C(4, 5)—H 和 C(2)—H 与 CDA 中乙酰基基团之间存在相互作用,这种相互

作用有助于削弱 CDA 中原有的分子内氢键。咪唑离子液体阳离子活泼氢可与分子中含有质子受体基团的聚合物形成氢键^[10]，而 CDA 分子中拥有多种质子受体(酯基氧和羟基氧)，其溶剂化及功能化主要基于与羟基或乙酰基发生相互作用来实现。可以推测离子液体 BMIMPF₆ 增塑 CDA 机理，即 BMIMPF₆ 阴阳离子分别与 CDA 中乙酰基形成氢键，其

咪唑环上氢作为质子供体与 CDA 乙酰基中 C=O 和 C—O 发生相互作用，PF₆⁻ 则有可能与 CDA 中甲基氧发生相互作用，进而很大程度上破坏 CDA 原有分子内与分子间所形成的氢键网络结构，增加其分子链柔性，实现增塑目的。

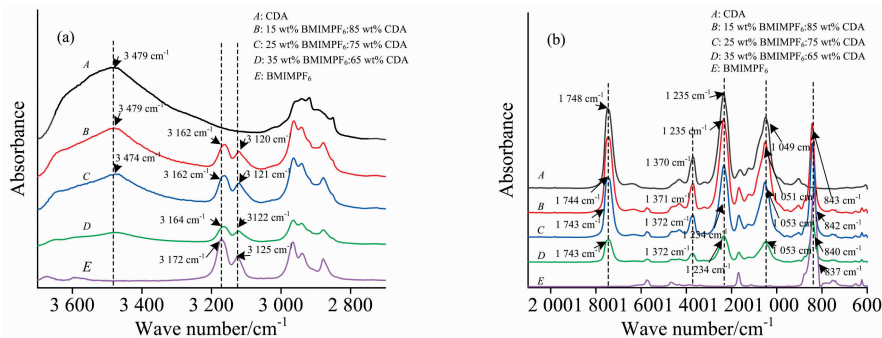


图 2 不同质量比的 BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜红外光谱图

(a): 波数范围 3 700~2 700 cm⁻¹; (b): 波数范围 2 200~600 cm⁻¹

Fig. 2 FTIR spectra of CDA, BMIMPF₆ and plasticized CDA by BMIMPF₆ in the range

(a): 3 700~2 700 cm⁻¹; (b): 2 200~600 cm⁻¹

表 1 CDA 与 BMIMPF₆ 主要吸收峰归属表^[4, 9-10]

Table 1 Assignments of the bands in the FTIR spectra of CDA and BMIMPF₆

CDA		BMIMPF ₆	
波数 /cm ⁻¹	归属	波数 /cm ⁻¹	归属
3 479	分子内氢键	3 172	ν_s CH ₂ (C(4, 5)-H)
		3 125	ν_s CH(C(2)-H)
2 920	ν_{as} CH ₂	2 965	ν CH ₃
2 850	ν_s CH ₂	2 938	ν_s CH ₂
1 748	ν_s C=O (乙酰基中)	2 878	ν_s CH ₃
1 370	δ_s CH ₃ (乙酰基中)	1 660, 1 631	咪唑环 ν C=C
1 235	ν_s C—O(乙酰基中)	1 178	δ_{as} CH ₂ (C(4, 5)-H)
1 049	ν_s C—O(纤维素骨架上)	837	ν_s PF ₆ ⁻¹

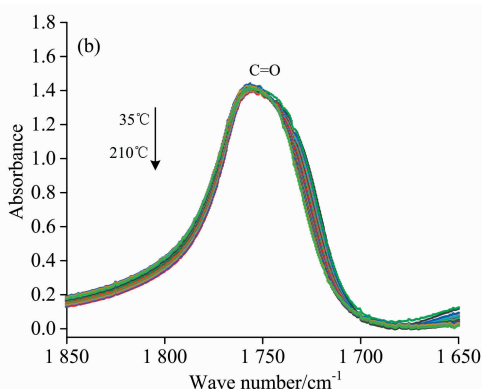
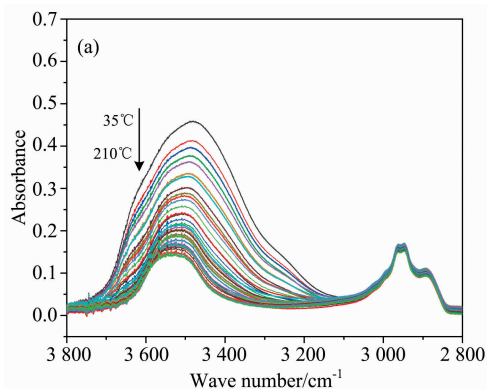
2.2 BMIMPF₆ 增塑 CDA 升温红外光谱分析

由于 BMIMPF₆ 增塑 CDA 主要由离子液体中的 PF₆⁻¹ 以及咪唑环上 C(4, 5)-H 和 C(2)-H 与 CDA 中乙酰基基团之间存在相互作用决定，升温红外方法重点考察区域为：

CDA 中羟基区域(3 600~3 300 cm⁻¹)、乙酰基区域(1 850~1 650 和 1 400~1 150 cm⁻¹)骨架上 C—O (1 150~800 cm⁻¹)和离子液体咪唑环上 C—H 区域(3 300~2 800 cm⁻¹)以及阴离子 P-F 区域(1 150~800 cm⁻¹)。

2.2.1 一维红外光谱

作为对比研究，同时考察了未增塑的 CDA 升温过程中的一维红外光谱图(见图 3)，图 4 则为 25 Wt% BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜升温过程中的一维红外光谱图。图 3(a)中未增塑 CDA 在 35 °C 形成分子内氢键的羟基吸收峰出现在 3 479 cm⁻¹。在整个升温范围(35~210 °C)内，该吸收峰一直存在，并且随着温度的逐渐上升，呈现强度变小、高频偏移的规律。温度上升至 210 °C 时，峰位偏移至 3 531 cm⁻¹ 处，波数偏移 52 cm⁻¹。图 3(b)乙酰基中 C=O、图 3(c)乙酰基中 C—H、C—O、图 3(d)纤维素骨架上的 C—O 对应的吸收峰在整个升温过程位置未发生明显变化。说明未增塑 CDA 基团相应特征峰在所考察温度范围内维持稳定的状态，具备一定的耐热性能。



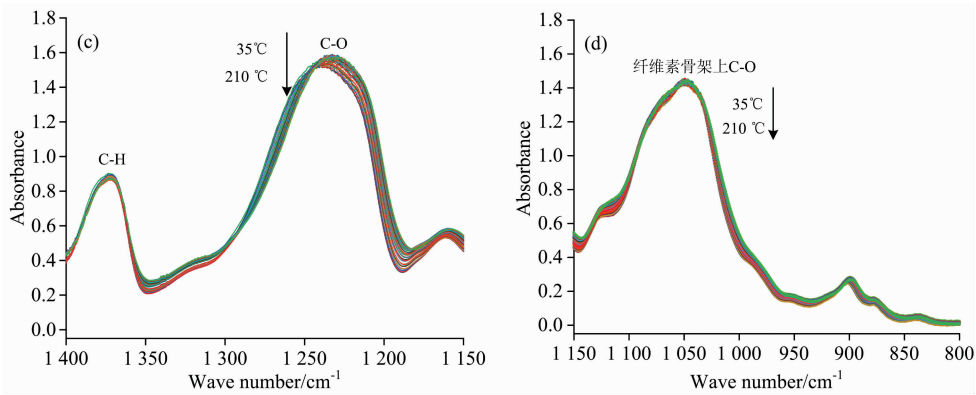


图 3 升温过程中(35~210 °C)CDA 膜红外光谱图

(a): 波数范围 3 700~2 700 cm^{-1} ; (b): 波数范围 1 850~1 650 cm^{-1} ;
(c): 波数范围 1 400~1 150 cm^{-1} ; (d): 波数范围 1 150~800 cm^{-1}

Fig. 3 Variable temperature (35~210 °C) FTIR spectra of CDA in the range

(a): 3 700~2 700 cm^{-1} ; (b): 1 850~1 650 cm^{-1} ; (c): 1 400~1 150 cm^{-1} ; (d): 1 150~800 cm^{-1}

图 4(a)离子液体增塑 CDA 在 35 °C 形成氢键的羟基吸收峰出现在 3 446 cm^{-1} 附近,随着温度的逐渐上升,吸收峰强度变小、高频偏移,当增塑 CDA 在温度上升到 180 °C 左右后,该羟基吸收峰偏移至 3 499 cm^{-1} ,波数偏移 53 cm^{-1} ,而在此温度之上羟基吸收峰破坏殆尽。图 4(b)乙酰基中 C=O 在 35 °C 对应的吸收峰在 1 754 cm^{-1} 左右,在升温至

170 °C 前,其位置未发生明显变化,当温度进一步升高时,对应吸收峰的强度出现大幅度减小,吸收峰发生变形。图 4 (c)乙酰基中 C—O 在 35 °C 对应的吸收峰在 1 239 cm^{-1} 处,在随后的升温过程中吸收峰往低频方向偏移,至 170 °C 时,吸收峰位置出现在 1 233 cm^{-1} 处,此后吸收峰的强度大幅度减小;C—H 吸收峰在 170 °C 前保持波数不变(1 374

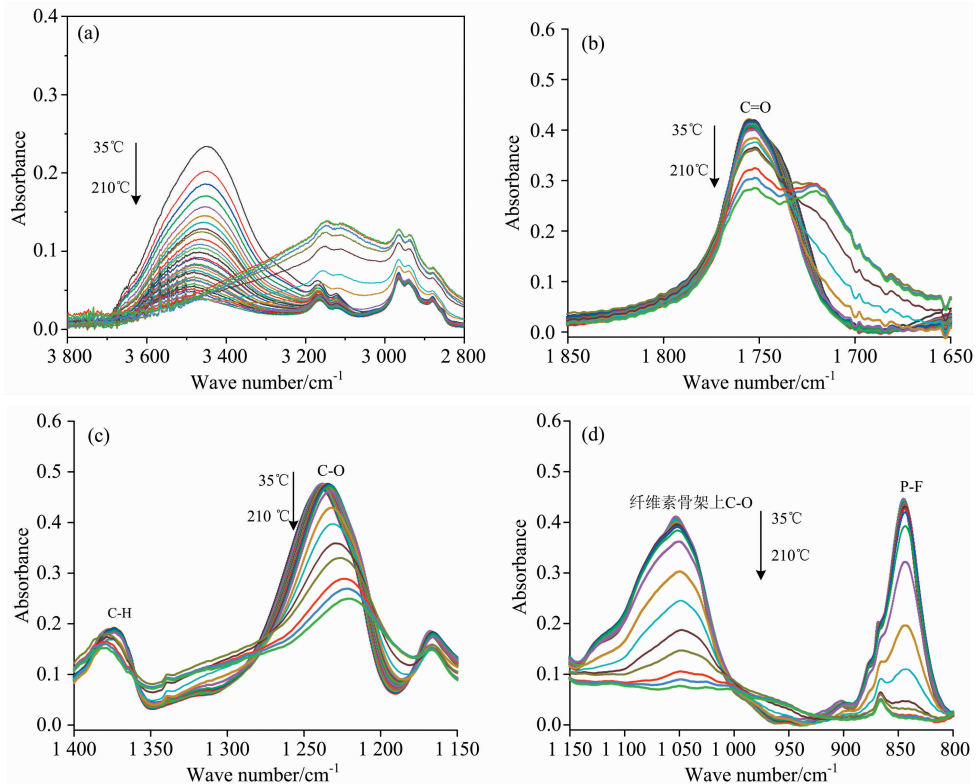


图 4 升温过程中(35~210 °C)25 Wt% BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜红外光谱图

(a): 波数范围 3 700~2 700 cm^{-1} ; (b): 波数范围 1 850~1 650 cm^{-1} ;
(c): 波数范围 1 400~1 150 cm^{-1} ; (d): 波数范围 1 150~800 cm^{-1}

Fig. 4 Variable temperature (35~210 °C) FTIR spectra of plasticized CDA by 25 Wt% BMIMPF₆ in the range

(a): 3 700~2 700 cm^{-1} ; (b): 1 850~1 650 cm^{-1} ; (c): 1 400~1 150 cm^{-1} ; (d): 1 150~800 cm^{-1}

cm^{-1}), 随后温度升高, 吸收峰逐渐向高波数偏移, $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时偏移至 $1\ 376\text{ cm}^{-1}$ 。图 4(d) 纤维素骨架上的 C—O 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 对应的吸收峰在 $1\ 053\text{ cm}^{-1}$ 左右, 随着温度上升, 吸收峰强度少许减小, $170\text{ }^\circ\text{C}$ 吸收峰强度出现大幅下降, 至 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时该吸收峰完全消失, 可以认为在此温度下 CDA 发生降解, 骨架上 C—O 完全断裂。此外, $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时图 4(a) 中咪唑环上 C(4, 5)—H 和 C(2)—H 振动吸收峰出现在 $3\ 169$ 和 $3\ 122\text{ cm}^{-1}$ 处, 图 4(d) 中 PF_6^- 吸收峰出现在 845 cm^{-1} 处。Koddermann^[11] 等认为离子液体在不同温度时可表现为网状结构或离子对结构, 当离子液体为离子对状结构时, 咪唑环上质子未与阴离子发生相互作用; 温度升高有助于减小其网状结构而相应增加离子对结构, 红外图谱上表现为 C(2)—H 和 C(4, 5)—H 振动峰往高频方向移动。而本文中随着温度增加, 咪唑环上 C(4, 5)—H 和 C(2)—H 振动吸收峰出现少许低频偏移, 至 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时对应位置为 $3\ 160$ 和 $3\ 119\text{ cm}^{-1}$, 偏移波数为 $-9\sim-3\text{ cm}^{-1}$ 处, 此后低频偏移程度加大, 至 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时偏移至 $3\ 147$ 和 $3\ 105\text{ cm}^{-1}$ 处。因此, 尽管升温利于离子液体中离子对的形成, 但对咪唑环上质子与 CDA 之间相互作用增强程度更深, 使得 C(4, 5)—H 和 C(2)—H 振动吸收峰最终仍表现为低频偏移。 PF_6^- 吸收峰位随着温度改变未发生明显变化, 强度在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 前轻微降低, 之后大幅减小,

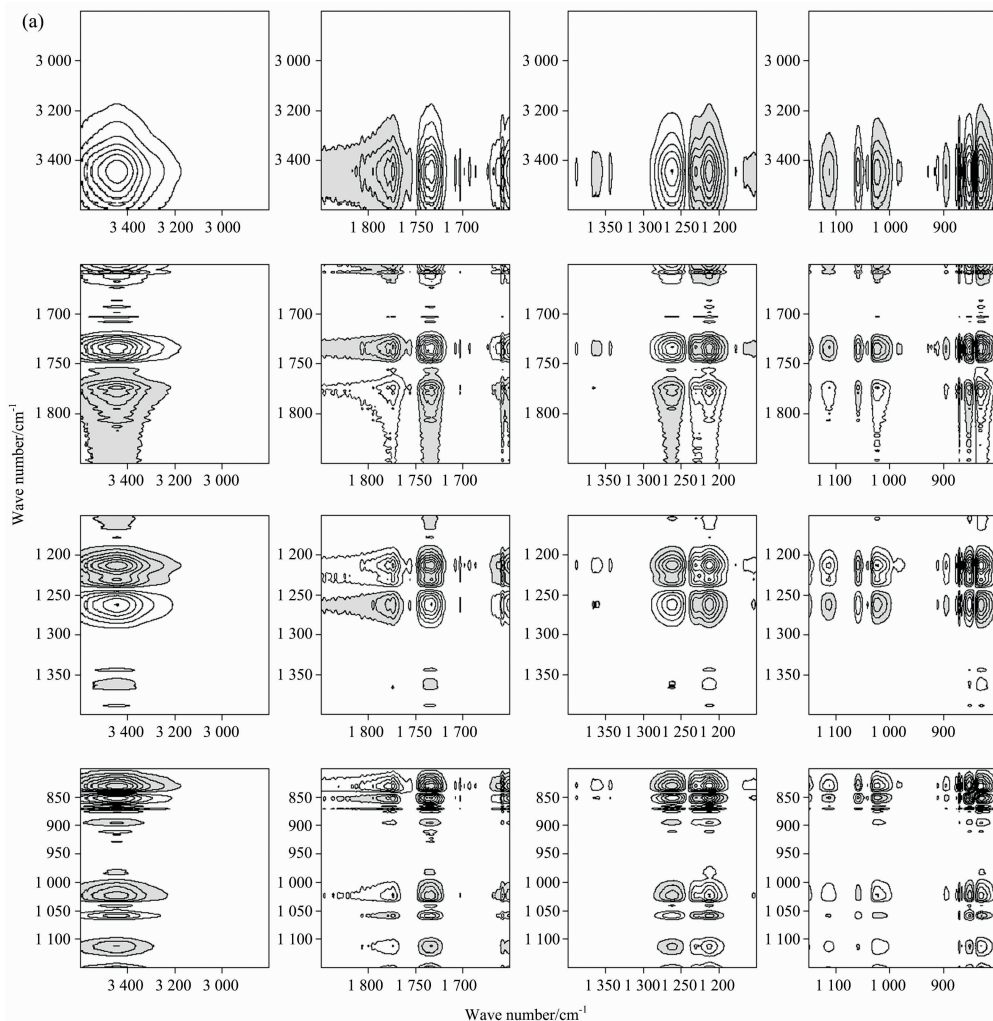
最后吸收峰完全消失。

图 3 和图 4 红外图对比可知, 离子液体增塑 CDA 较之于未增塑 CDA 热稳定性较差, 对热的抵抗力更弱。这与采用 DMA 及 TGA 研究离子液体增塑 CDA 热性能所得到的规律相一致^[7]。为得到不同基团对升温过程中的响应顺序, 以及离子液体与 CDA 在升温过程中相互作用的变化信息, 进一步将二维相关红外引入到相应区域中。

2.2.2 BMIMPF₆ 增塑 CDA 二维红外相关图谱分析

结合一维红外分析, 离子液体增塑 CDA 在超过 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 后部分重要结构已被完全破坏, 因此二维红外考察的温度范围在 $35\sim170\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 5 为 $25\text{ Wt}\%$ BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜各考察区域的二维相关同步[图 5(a)]和异步光谱[图 5(b)], 其对应的主要同步交叉峰和异步交叉峰信息归纳于表 2 中。

(1) CDA 中羟基区域 ($3\ 600\sim3\ 300\text{ cm}^{-1}$)、乙酰基区域 ($1\ 850\sim1\ 650$ 和 $1\ 400\sim1\ 150\text{ cm}^{-1}$) 以及骨架上 C—O ($1\ 150\sim800\text{ cm}^{-1}$) 的振动在二维相关同步图 5(a) 中, 可以看到 CDA 在 $35\sim170\text{ }^\circ\text{C}$ 过程中在 $3\ 440, 1\ 770, 1\ 730, 1\ 260, 1\ 220$ 和 $1\ 050\text{ cm}^{-1}$ 处出现了自相关峰, 这些峰分别归属于 CDA 中形成氢键的羟基、自由羰基、形成氢键的羰基、酯基中形成氢键的 C—O、酯基中未形成氢键的 C—O 以及 CDA 骨架上的 C—O 结构, 说明这些分子基团振动对温



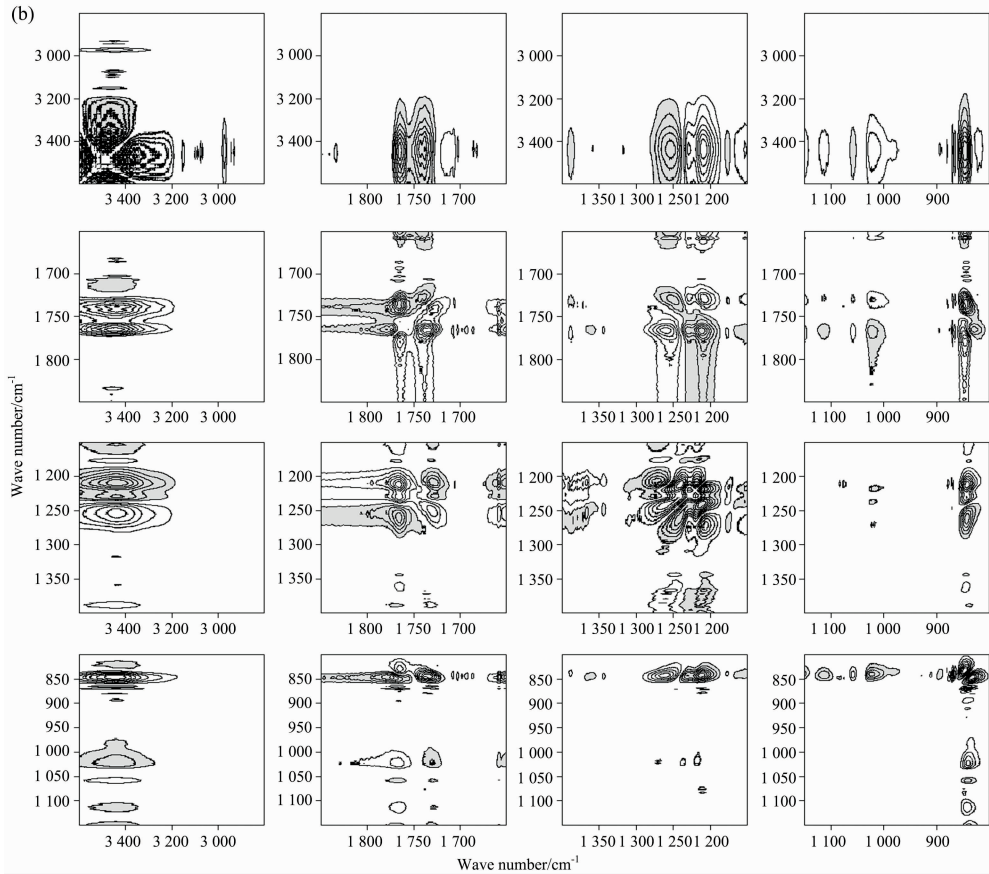


图 5 25 Wt% BMIMPF₆ 增塑 CDA 体系在波数范围 3 600~2 800, 1 850~1 650, 1 400~1 150 和 1 150~800 cm⁻¹ 的二维相关同步光谱图 (a) 和异步光谱图 (b)

Fig. 5 2D synchronous (a) and asynchronous (b) spectra of CDA plasticized by 25 Wt% BMIMPF₆ in the range of 3 600~2 800, 1 850~1 650, 1 400~1 150, 1 150~800 cm⁻¹ from 35 to 170 °C

度升高均非常敏感。在考察区域出现了大量的同步交叉峰和异步交叉峰。根据读谱规则^[12], 同步交叉峰为正时, 相应分子基团受激发偶极矩取向方向相同, 或光谱强度在相应波数上同时增大或减小, 有可能存在相互作用或者存在较强的协同作用; 如果同步交叉峰 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 与相应异步交叉峰 $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ 同为正或同为负时, 波数 ν_1 光谱强度变化先于波数 ν_2 发生; 如果同步交叉峰 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 为正, 而 $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ 为负, 则波数 ν_2 光谱强度变化先于波数 ν_1 发生, 同步交叉峰 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 为负, 而 $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ 为正时也是如此。将同区域同步光谱图与异步光谱图对应分析, 可以推测出 CDA 主要基团在温度升高时的相应顺序为: 1 770 cm⁻¹→3 350 cm⁻¹→3 440 cm⁻¹→1 360 cm⁻¹→1 220 cm⁻¹→1 730 cm⁻¹→1 260 cm⁻¹→1 050 cm⁻¹→1 380 cm⁻¹(→表示优于或早于), 即 CDA 中自由羰基→形成分子内氢键的羟基→自由甲基→酯基中自由 C—O→形成氢键的羰基→形成氢键的酯基 C—O→CDA 中骨架 C—O→形成氢键的酯基中甲基。因此, 温度升高时, CDA 中乙酰基独立羰基首先发生热运动, 随后羟基发生运动弱化其所形成的分子内氢键, 乙酰基的自由甲基和酯基中自由 C—O 随之发生运动, 形成氢键的羰基和 C—O 紧随其后, 而 CDA 骨架中 C—O 对热的响应较晚, 最后是形成氢键的酯基

中的甲基。值得注意的是, 乙酰基中独立自由羰基、C—O 和甲基作为孤立组分相较于其他形成氢键的关联组分具有更为快速的热响应, 这与 Guo 对单一 CDA 组分进行二维红外相关分析时发现升温过程中形成氢键的羰基变化要先于自由羰基这一结果相反^[2]。这一现象有可能是由于温度升高时, 离子液体首先与乙酰基中独立羰基、C—O 以及甲基发生作用引起。

(2)BMIMPF₆ 增塑 CDA 在升温过程的相互作用变化。结合表 2 同步图谱和异步图谱数据, 可以得到 BMIMPF₆ 增塑 CDA 在升温过程中各基团的响应顺序为: 3 090 cm⁻¹→3 150 cm⁻¹→1 770 cm⁻¹→3 350 cm⁻¹→3 170 cm⁻¹→3 120 cm⁻¹→3 440 cm⁻¹→1 630 cm⁻¹→1 650 cm⁻¹→1 360 cm⁻¹→830 cm⁻¹→1 220 cm⁻¹→1 730 cm⁻¹→1 260 cm⁻¹→1 050 cm⁻¹。以此归纳增塑 CDA 相互作用及结构变化为: 阳离子咪唑环上孤立的 C(2)—H 和 C(4, 5)—H 率先对温度升高发生响应, 其中前者响应最早发生。随后 CDA 中自由羰基开始与可提供质子的 C(2)—H 和 C(4, 5)—H 发生相互作用, CDA 中原有分子内氢键开始发生变化并逐渐减少。随着温度的升高, 离子液体结构由低温的网络状结构开始转变为离子对结构, 原本与阴离子存在相互作用的 C(2)—H 和 C

(4, 5)—H 开始对温度有响应。与 C(4, 5)—H 相比, C(2)—H 的质子酸性更强, 与阴离子之间的相互作用也更强, 结构更为稳定, 因此温度升高时, 与阴离子形成较弱氢键的 C(4, 5)—H 先于 C(2)—H 所形成的氢键被破坏, 开始释放出更多自由的 C(2)—H 和 C(4, 5)—H, 这些孤立组分将转而与自由羰基发生相互作用。CDA 原本分子内氢键结构进一步发生变化, 自由羰基与咪唑环上质子相互作用有可能进一步导致离子液体咪唑环的空间位置发生变化, 引起咪唑环骨架对温度升高的响应。乙酰基中自由甲基开始对温度有响应, 并与离子液体中阴离子形成协同作用。随后乙酰基中与

孤立基团相对的关联组分开始发生热响应, 并在温度逐渐升高的过程中, 原本关联组分形成的氢键或相互作用遭到破坏, 释放出自由羰基、酯基中 C—O 和甲基, 并与离子液体阴阳离子形成了相互作用, 该相互作用相比于 CDA 原有氢键作用结合力和离子液体阴阳离子之间的相互作用更强, 并随着温度升高进一步加强。在此环境中, CDA 骨架上的 C—O 也参与与离子液体的相互作用中, 原本稳定的 C—O 结构因此结合力相应减小, 在受热时更容易发生断裂。这也有可能是增塑 CDA 热稳定性较之于未增塑 CDA 下降的原因。

表 2 BMIMPF₆ 增塑 CDA 膜 30~170 °C 二维红外主要同步交叉峰和异步交叉峰

Table 2 2D synchronous and asynchronous crosspeaks of CDA plasticized by 25 Wt% BMIMPF₆ from 35 to 170 °C

$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$
(3 440, 3 350)+	(3 440, 3 350)-	(3 150, 3 120)+	(3 150, 3 120)+	(1 630, 1 380)+	(1 630, 1 380)+
(3 440, 3 170)+	(3 440, 3 170)-	(3 150, 3 090)+	(3 150, 3 090)-	(1 630, 1 360)-	(1 630, 1 360)-
(3 440, 1 770)-	(3 440, 1 770)+	(3 120, 3 090)+	(3 120, 3 090)-	(1 630, 1 260)+	(1 630, 1 260)+
(3 440, 1 730)+	(3 440, 1 730)+	(3 170, 1 770)-	(3 170, 1 770)+	(1 630, 1 220)-	(1 630, 1 220)-
(3 440, 1 650)+	(3 440, 1 650)+	(3 170, 1 730)+	(3 170, 1 730)+	(1 630, 850)+	(1 630, 850)+
(3 440, 1 630)+	(3 440, 1 630)+	(3 150, 1 770)-	(3 150, 1 770)-	(1 630, 830)-	(1 630, 830)-
(3 440, 1 380)+	(3 440, 1 380)+	(3 150, 1 730)+	(3 150, 1 730)+	(1 380, 850)+	(1 380, 850)+
(3 440, 1 360)-	(3 440, 1 360)-	(3 120, 1 770)-	(3 120, 1 770)+	(1 380, 830)-	(1 380, 830)+
(3 440, 1 260)+	(3 440, 1 260)+	(3 120, 1 730)+	(3 120, 1 730)+	(1 360, 1 260)-	(1 360, 1 260)-
(3 440, 1 220)-	(3 440, 1 220)-	(3 090, 1 770)-	(3 090, 1 770)-	(1 360, 1 220)+	(1 360, 1 220)+
(3 440, 850)+	(3 440, 850)+	(3 090, 1 730)+	(3 090, 1 730)+	(1 360, 850)-	(1 360, 850)-
(3 440, 830)-	(3 440, 830)-	(1 770, 1 730)-	(1 770, 1 730)-	(1 360, 830)+	(1 360, 830)+
(3 350, 3 170)+	(3 350, 3 170)+	(1 770, 1 220)+	(1 770, 1 220)+	(1 260, 1 220)-	(1 260, 1 220)+
(3 350, 3 150)+	(3 350, 3 150)-	(1 730, 1 650)+	(1 730, 1 650)-	(1 260, 1 050)+	(1 260, 1 050)+
(3 350, 3 120)+	(3 350, 3 120)+	(1 730, 1 630)+	(1 730, 1 630)-	(1 260, 850)+	(1 260, 850)+
(3 350, 3 090)+	(3 350, 3 090)-	(1 730, 1 380)+	(1 730, 1 380)+	(1 260, 830)-	(1 260, 830)+
(3 350, 1 770)-	(3 350, 1 770)+	(1 730, 1 360)-	(1 730, 1 360)+	(1 220, 850)-	(1 220, 850)-
(3 350, 1 730)+	(3 350, 1 730)+	(1 730, 1 260)+	(1 730, 1 260)+	(1 220, 830)+	(1 220, 830)-
(3 170, 3 150)+	(3 170, 3 150)-	(1 730, 1 220)-	(1 730, 1 220)+	(1 050, 850)+	(1 050, 850)+
(3 170, 3 120)+	(3 170, 3 120)+	(1 650, 1 630)+	(1 650, 1 630)-	(1 050, 830)-	(1 050, 830)+
(3 170, 3 090)+	(3 170, 3 090)-	(1 650, 1 050)+	(1 650, 1 050)+	(850, 830)-	(850, 830)+

3 结 论

BMIMPF₆ 增塑 CDA 体系中离子液体与 CDA 发生相互作用, 这种相互作用存在于离子液体咪唑环上活泼氢与 CDA 乙酰基羰基、咪唑环上活泼氢与 CDA 骨架 C—O 以及阴离子与 CDA 乙酰基之间, 有助于破坏和削弱 CDA 中原有氢键网络结构, 增加 CDA 分子链柔性, 实现增塑作用。BMIMPF₆ 增塑后 CDA 相比于未增塑 CDA 热稳定性较差,

对热的抵抗力更弱。升温过程中增塑 CDA 体系经历离子液体咪唑环上孤立活泼氢和 CDA 中自由羰基先发生相互作用, 随后离子液体阴阳离子解除相互作用, CDA 中原本缔结氢键的乙酰基相应基团因氢键受热被破坏而释放出自由羰基、酯基中 C—O 和甲基, 并与离子液体阴阳离子形成了相互作用的过程, 此后 CDA 骨架上的 C—O 也参与与离子液体的相互作用中。CDA 乙酰基与 BMIMPF₆ 阴阳离子相互作用比 CDA 原有氢键作用结合力和离子液体阴阳离子之间的相互作用更强, 并随着温度升高进一步加强。

References

- [1] Boulven M, Quintard G, Cottaz A, et al. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 674.
- [2] Guo L Y, Wu P Y. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(3): 509.
- [3] Gonçalves S M, dos Santos D C, Motta G J F, et al. Carbohydrate Polymers, 2019, 209: 190.
- [4] Benazzouz A, Dudognon E, Correia N T, et al. Cellulose, 2017, 24(2): 487.

- [5] Wang B, Chen J Y, Peng H M, et al. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2016, 55(9): 894.
- [6] Bhat A H, Khan I, Usmani M A, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 129: 750.
- [7] Liu N, Li Z, Chen S, et al. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(s9): 295.
- [8] Liang W C, Hou J, Fang X C, et al. *Applies Surface Science*, 2018, 443: 374.
- [9] Boumediene M, Haddad B, Paolone A, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1186: 68.
- [10] Zheng Y, Zhou Y, Deng G, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 223: 1.
- [11] Koddermann T, Wertz C, Heintz A, et al. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(22): 3697.
- [12] Noda I. *Journal of Molecular Structure*, 2006, 799(1-3): 2.

Studies on Plasticized Cellulose Diacetate with Ionic Liquid by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Two-Dimensional Correlation Spectroscopy

LIU Na¹, YUAN Wei^{2,3}, WANG Hua-ping^{2,3}

1. Research Center for Analysis and Measurement, Donghua University, Shanghai 201620, China

2. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

3. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract In this study, the interaction between cellulose diacetate (CDA) and ionic liquid (IL) was studied at room temperature (25 °C) and in the temperature range from 35 to 210 °C with 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF₆) as plasticizer, using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and two-dimensional correlation spectroscopy analyzer, guiding for melt process of plasticized CDA in theory. The results showed that at 25 °C changes occurred in the positions or intensity of absorption bands assigned to hydroxyl forming hydrogen bonds, acetyl groups in CDA, the anion in BMIMPF₆ and C—H in imidazole ring in plasticized CDA compared with CDA, in which absorption peaks' positions would shift or their intensity would become weaker, and the changes depended on the content of BMIMPF₆ in CDA. It has proved that there were interactions between BMIMPF₆ and CDA, and the interactions were formed between C—H in imidazole ring of BMIMPF₆ and acetyl group in CDA, C—H in imidazole ring and C—O in the backbone of CDA, the anion of BMIMPF₆ and acetyl group in CDA, which helped destroy and weaken the original hydrogen bonds network structure in CDA. In un-plasticized CDA, the absorption peaks of OH group forming intramolecular hydrogen bonds existing in the whole heating process from 35 to 210 °C became gradually weaker and shifted towards the shorter wavelength side with the rise of temperature, and acetyl group absorption bands remained almost unchanged. However the changes of absorption peaks assigned to OH group in plasticized CDA had been accelerated, and the OH group absorption peaks vanished completely at a temperature above 180 °C. Besides, the absorption bands assigned to C=O and C—O in acetyl group and C—O in the backbone of CDA had shifted and decreased in the intensity in plasticized CDA. It can be concluded that the thermal stability of CDA was reduced by BMIMPF₆. Then a further investigation into plasticized CDA was carried on in the temperature range from 35 to 170 °C by two-dimensional correlation spectroscopy, and the sequential order of the responses from different chemical groups in plasticized CDA towards the variation of temperature was illuminated. The results showed that the dominating changes of interactions in plasticized CDA during heating would start with the interaction between C—H in imidazole ring of BMIMPF₆ and C=O in acetyl group in CDA, then remove the interaction between anions and cations in BMIMPF₆. Subsequently isolated C=O, C—O and methyl groups were released from associated acetyl groups originally forming H-bonds as H-bonds were broken by heating, and then interacted with anions and cations in BMIMPF₆ respectively, which was followed by the interactions between C—O in the backbone of CDA and BMIMPF₆. The interaction between CDA and BMIMPF₆ was stronger than original H-bonds interactions in CDA and interactions between anions and cations in BMIMPF₆, and would be reinforced with the rise of temperature.

Keywords Cellulose diacetate; Ionic liquids; Two-dimensional correlation infrared spectroscopy; Interaction

(Received Jun. 24, 2019; accepted Oct. 15, 2019)