http://pmse.scu.edu.cn

TBAH/H_2O 溶液体系中 Na^+ 浓度对纤维素溶解的影响

刘东奇[1], 张浩然[1,2], 马纪锋[1], 胡 爽[1], 曹 健[2], 胡元森[2]
(1. 许昌学院 化工与材料学院,河南 许昌 461000; 2. 河南工业大学 生物工程学院,河南 郑州 450001)

摘要:为探究 Na^+对天然纤维素在四丁基氢氧化铵(TBAH)水溶液体系中溶解性能的影响,讨论其不同浓度下纤维素的溶解状态,首先采用偏光显微镜观察了纤维素溶解的形貌变化。其次,在不同 Na^+浓度条件下将天然纤维素溶解在 TBAH 水溶液中,为了得到 Na^+对纤维素溶解影响的临界值,采用浊度仪、旋转黏度计测试了纤维素溶液物理状态的变化。结果表明,在一定浓度范围内,Na^+的存在不利于天然纤维素在 TBAH 水溶液中的溶解,Na^+浓度从 0 增加到 16 mg/L 时,纤维素溶液浊度从 22.1 NTU 升高至 43.1 NTU,黏度从 47.2 mPa·s 降低至 42.8 mPa·s;继续提升 Na^+浓度,纤维素溶液的浊度和黏度基本不再变化,达到临界状态。鉴于 Na^+在实际生产中不可避免,研究对天然纤维素新型溶剂溶解纺实际生产过程中的产品质量控制具有重要的实际指导意义。

关键词:天然纤维素;溶剂;非衍生化溶解;Na^+;溶解性
中图分类号:O636.1$^+$1 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0092-08

纤维素是自然界中最丰富、最普遍的可再生资源,几乎所有的植物都可以提取到纤维素,地球上每年通过植物的光合作用大约可产生 100 亿吨纤维素[1]。随着石油和煤炭等不可再生资源储量的日益下降,以及各国对环境污染问题的重视,纤维素因其可持续性[2]、可生物降解[3]和低成本[4]等优点,在制备再生纤维[5]、塑料[6]、膜材料[7,8]等应用领域受到了广泛的关注。然而,为了实现纤维素在产业应用中的广泛利用,进一步研究纤维素的溶解性能是当下的关键问题。

纤维素中大量的分子内和分子间氢键形成的高度有序结晶结构使其难溶于水和大多数有机溶剂,这极大地限制了其在工业中的广泛应用。此外,纤维素是一种两亲分子[9],在研究纤维素在溶剂中的不溶度时不考虑纤维素的疏水作用。最近,出现了多种关于纤维素溶解机理的研究,其中电子供体-受体络合理论[10]、动力学[11]和热力学控制[12]、自由基反应[13]对纤维素的溶解机理有很大贡献。

最近有文献报道,四丁基氢氧化铵(TBAH)和四丁基氢氧化磷水溶液可在温和条件下溶解高达 25%微晶纤维素(低至极限聚合度),纤维素未被衍生化降解[14]。纤维素作为自然原料含有一定量的 Na^+,在实际生产中因为溶剂回收、循环使用,导致 Na^+累积,当体系中 Na^+累积量达到一定浓度时,会影响纤维素的溶解性能,因此,研究 Na^+的含量对该体系纤维素的溶解效果十分必要。然而,Na^+对 TBAH/H_2O 溶剂系统溶解纤维素影响的研究有限。在此,本文主要研究了天然纤维素在不同 Na^+含量下的溶解行为。采用浊度仪、旋转黏度计和偏光显微镜表征和分析了 Na^+对纤维素溶解性能的影响。此外,制备了再生纤维素纤维(RCF)以便于理解 Na^+对纤维素溶解的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

四丁基氢氧化铵:25%,分析纯,江苏锐晶化工

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0176
收稿日期: 2024-09-28
基金项目: 河南省重点研发专项项目(221111320500)
通讯联系人: 刘东奇, 主要从事纤维素改性及再生技术研究, E-mail: 13703731796@163.com

有限公司;棉纤维浆板:新乡化纤股份有限公司;氯化钠(NaCl):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水:自制;pH 试纸:泰州市奥克滤纸有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　棉纤维浆板预处理:将棉纤维浆板裁剪成 2 cm×2 cm 方块,经过小型粉碎机处理后转移至 60 ℃烘箱干燥备用。

1.2.2　TBAH 的精制:本文使用的 TBAH 质量分数为 30%~50%,购买的 TBAH 水溶液质量分数为 25%,使用减压蒸馏装置在 60 ℃,-0.09 MPa 的条件下将其浓缩至质量分数高于 50%,以石蕊溶液作为指示剂,质量分数为 0.06% 的稀硫酸滴定 TBAH,根据公式(1)计算 TBAH 的浓度,然后加入适量的去离子水将 TBAH 溶液稀释至所需浓度。

$$TBAH=\frac{c\times V\times 2\times 259.174}{m\times 1000} \tag{1}$$

式中:c——硫酸摩尔浓度;V——消耗硫酸体积,mL;m——溶液质量,kg;2——1 个硫酸中 H^+ 电离个数;259.471——TBAH 的相对分子质量。

1.2.3　天然纤维素的溶解:首先,称取 94.0 g TBAH(55%)水溶液与一定量的 NaCl 混合,在 35 ℃的恒温水浴锅中保温 30 min。之后称取 6.0 g 处理过的纤维素置于三口烧瓶中,然后将含有 NaCl 的 TBAH 水溶液转移至三口烧瓶,在 35 ℃恒温水浴条件下以 200 r/min 搅拌 30 min。

1.2.4　再生纤维素纤维的制备:将完全溶解的纤维素加入适量的去离子水使纤维素析出,然后转移至烧杯中用去离子水清洗至 pH 值为中性。加入 Na^+ 的再生纤维素由 RCF-Na^+-X 代替,其中 X 为加入 Na^+ 的浓度(单位 mg/L)。

1.3　测试与表征

1.3.1　纤维素的溶解过程:利用偏光显微镜(XTL-3230,上海缔伦光学仪器有限公司)对纤维素溶液的溶解状态表征分析。每隔一定时间,使用胶头滴管吸取 1 滴纤维素溶液置于载玻片上,用盖玻片盖上后立即观察,为了保证采集的纤维素溶液偏光图像具有横向可比性,使用相同的成像参数拍摄纤维素溶液样品,包括成像硬件参数(10×目镜,5×物镜,光源强度)和自动曝光模式。

1.3.2　溶解性能测试:在室温(相对湿度 40%)利用浊度仪(LTUR8-3A,深圳市昌鸿科技有限公司)对纤维素溶液浊度值进行测量。每份样品重复检测 5 次取平均值。

在 35 ℃水浴条件下利用旋转式黏度计(NDI-79,上海高致精密仪器有限公司)对纤维素溶液进行黏度测量。每份样品重复检测 5 次取平均值。

1.3.3　结构表征:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,日本津岛公司)对纤维素与再生纤维素的化学结构进行表征。使用溴化钾压片法制样,室温,测试波长范围为 500~4000 cm^{-1},扫描次数 15 次。

采用 X 射线衍射分析仪(XRD,德国布鲁克仪器)对不同溶解条件下溶解再生前后纤维素的晶体结构进行表征。扫描速度 5(°)/min,扫描范围 5°~50°。利用结晶度指数(X_C)表示纤维素的结晶度,纤维素(X_{C-I})和再生纤维素(X_{C-II})的结晶度由式(2)、式(3)计算[15]

$$X_{C-I}=\frac{I_{200}-I_{am}}{I_{200}} \tag{2}$$

$$X_{C-II}=\frac{I_{\bar{1}10}-I'_{am}}{I_{\bar{1}10}} \tag{3}$$

式中:X_{C-I},X_{C-II}——分别为纤维素和再生纤维素的结晶度;I_{200}——纤维素在 $2\theta=22.8°$ 时衍射峰的强度;$I_{\bar{1}10}$——再生纤维素在 $2\theta=12.1°$ 时衍射峰的强度;I_{am}——纤维素在 $2\theta=18.0°$ 时衍射峰峰的强度;I'_{am}——再生纤维素在 $2\theta=16°$ 时衍射峰的强度。

采用热重分析仪(TGA)测试纤维素和再生纤维素的热稳定性。保护气体为 N_2(气体流速 60 mL/min),温度为 30~600 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

2　结果与分析

2.1　纤维素在 TBAH 水溶液中的溶解

天然纤维素属于高度结晶的大分子,并且其结晶结构具有各向异性的光学特性,因此,可以利用偏光显微镜常温观察纤维素在溶解过程中的形态变化。Fig.1 是经过粉碎处理的棉浆纤维素在 TBAH 溶剂体系中溶解不同时间所得的 POM 照片。通过照片可以观察到,在没有加溶剂时,天然纤维素原料呈现出细长、弯曲的特征;对于加入 30 s 后的纤维素溶液,一方面纤维素纤维变得透明,这表明溶剂分子

进入了纤维内部,发生了溶胀,另一方面纤维发生了断裂,表明纤维素在溶胀的同时伴随着裂解;当溶解时间在 120 s 时,纤维素的宽度没有明显变化,但是断裂程度进一步加大;当溶解时间为 180 s 时,POM 照片中仅存少量纤维状物体,表明纤维素纤维的宏观结构基本解离,但仍有一部分纤维素未完全溶解;在 240 s 后,溶解速率出现下降,原因是随着溶解的纤维素增多,溶液浓度逐渐增大,黏度增大,导致溶剂难以进入剩余的纤维素内部。溶解时间为 360 s,POM 照片只能看到极少的透明亮点区域,表明纤维素已经基本溶解;溶解时间为 480 s 时,整个视场没有黑点,表明纤维素完全溶解。以上结果说明 TBAH 水溶液是天然纤维素的良溶剂,可以在常温快速溶解纤维素。

为了探究天然纤维素在含有 Na^+ 的 TBAH/H_2O 溶剂体系中的溶解现象,利用偏光显微镜常温观察样品。Fig.2 为天然纤维素在含有 Na^+ 的 TBAH 水溶液中溶解的偏光显微镜照片,由图表示纤维素溶解状态随 Na^+ 浓度的变化。当 TBAH 水溶液中 Na^+ 浓度为 0 时,视场中只能观察到极少的黑点,说明纤维素可以被较好地溶解;随着 Na^+ 浓度升高,视场中的黑色部分逐渐增多。这表明 Na^+ 的存在不利于纤维素在 TBAH/H_2O 溶剂体系中的溶解。

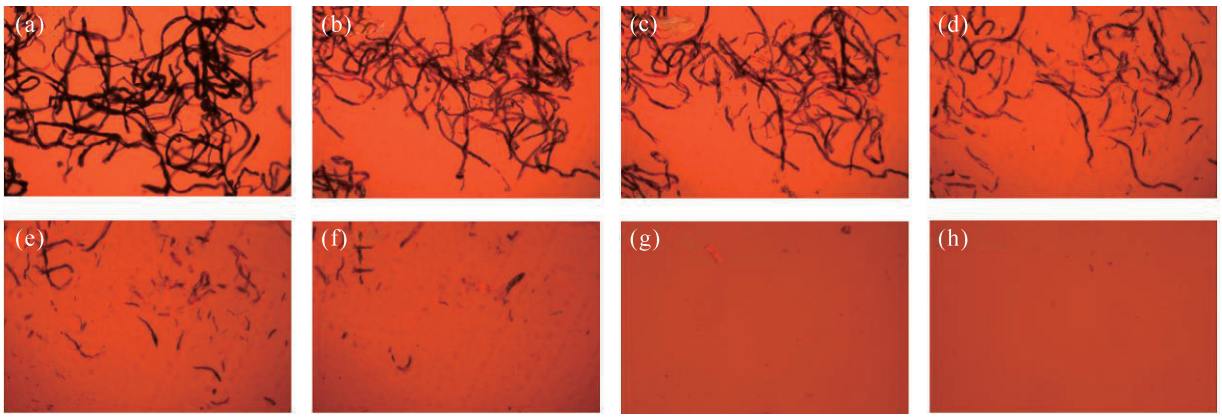


Fig. 1 POM picture of cellulose (cotton) dissolved in TBAH solvent for different time: (a) 0 s; (b) 30 s; (c) 60 s; (d) 120 s; (e) 180 s; (f) 240 s; (g) 360 s; (h) 480 s

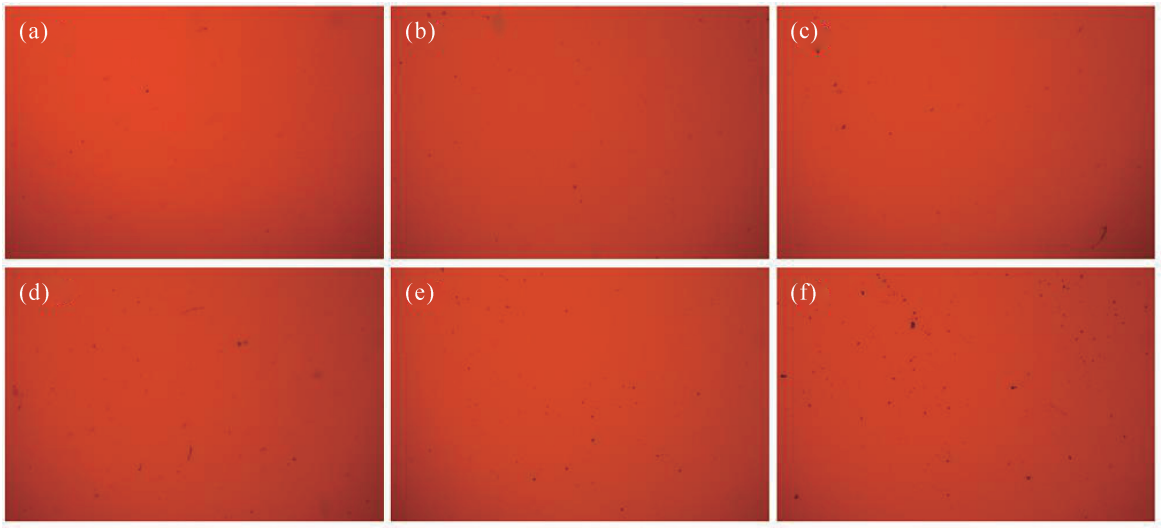


Fig. 2 Polarised photomicrographs of cellulose dissolved in TBAH/H_2O solvent system containing Na^+ at different concentrations of (a) 0 mg/L, (b) 2 mg/L, (c) 4 mg/L, (d) 8 mg/L, (e) 16 mg/L and (f) 24 mg/L

2.2　TBAH/H_2O 溶剂体系中 Na^+浓度对纤维素溶解性能的影响

Fig.3 是纤维素在含 Na^+的 TBAH/H_2O 溶剂体系中溶解后溶液黏度的变化。由 Fig.3 可知,当溶剂体系中 Na^+浓度增加到 2 mg/L 时,纤维素溶液黏度由 47.2 mPa·s 降低至 46.8 mPa·s,原因是引入一定量的 Na^+导致纤维素在该溶剂体系中的溶解度下降。随着 Na^+浓度升高,纤维素大分子链的缔和程度进一步提高,分子团聚(团簇状态)程度上升,从而使得黏度下降。表明在 TBAH/H_2O 溶剂体系中引入 Na^+降低了纤维素的溶解度。

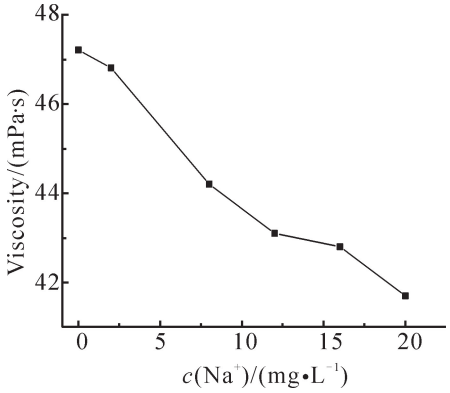


Fig. 3　Viscosity of the solution of cellulose after dissolution in TBAH/H_2O solvent system containing Na^+

Fig.4 是纤维素在含 Na^+的 TBAH/H_2O 溶剂体系中溶解后溶液浊度的变化。由 Fig.4 可知,当 TBAH 水溶液中引入 Na^+浓度为 2 mg/L 时,纤维素的浊度略微升高;随着 Na^+浓度的进一步增加,纤维素溶液的浊度值快速上升,原因可能是 Na^+的引入导致纤维素分子链产生了强缔和,提高了 TBAH 水溶液中高效离域化的结合水打开纤维素分子链的难度。当 TBAH/H_2O 溶剂体系中 Na^+浓度增大至 16 mg/L 时,纤维素溶液的浊度基本不再变化,这可能是由于 Na^+对纤维素分子链的缔和作用达到了临界值,因此,纤维素溶液的浊度呈现先增加后趋于平稳的趋势。

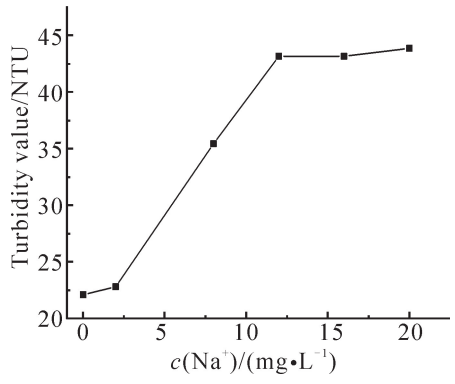


Fig. 4　Turbidity of cellulose solution after dissolution in Na^+ containing TBAH/H_2O solvent system

2.3　化学结构分析

采用 FT-IR 对纤维素溶解前后的红外光谱进行表征。Fig.5 是纤维素与再生纤维素的红外光谱图。由 Fig.5 可知,再生纤维素表现出与天然纤维素相似的特征带,表明溶解前后纤维素并没有发生化学反应,而特征峰的位移和强度变化显示了结构细节的变化。3163 cm^{-1},3145 cm^{-1} 和 3142 cm^{-1} 处的强吸收峰是 H—O 伸缩振动产生的[15],而特征峰的位移可以理解为 TBAH 水溶液削弱了纤维素大分子之间的氢键作用。2895 cm^{-1} 处是 C—H 的伸缩振动[16];1056 cm^{-1} 处吸收峰为纤维素大分子中吡喃环 C—O—C 的不对称伸缩振动[17],指纹区域 558 cm^{-1} 附近的特征峰表明了纤维素Ⅰ型的特征,而且溶解后再生纤维素的特征峰强度下降,表明纤维素可能发生了结构变化。此外,892 cm^{-1} 处吸收峰对应于纤维素的 I_β 结构,对于 RCF 和 RCF-Na^+-8,仍能观察到纤维素中的无序状态。纤维素原料与 RCF,RCF-Na^+-8 这 3 个谱图峰位所在波数位置相近,表明纤维素溶解前后官能团没有发生改变,溶解过程未有衍生化产物,只是大分子间的氢键断裂。证明 TBAH/H_2O 溶剂体系中引入 Na^+以后溶解过程仍是物理过程。

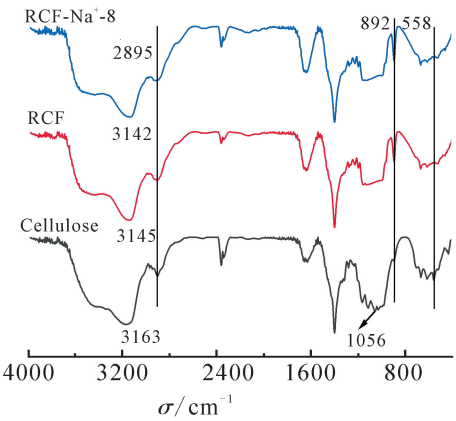


Fig. 5　FT-IR spectra of cellulosic raw material and recycled cellulose

2.4 晶体结构分析

采用 XRD 对纤维素和再生纤维素的结晶结构进行分析。Fig.6 为纤维素与再生纤维素的 XRD 谱图。由 Fig.6 可见，纤维素在 2θ = 15.1°，16.75° 和 34.50°处出现的衍射峰属于纤维素 Ⅰ 型[18]；再生纤维素在 2θ = 12.32° 和 20.26° 出现的衍射峰符合纤维素 Ⅱ 型，其衍射峰强度明显降低，且 2θ = 34.50° 处的衍射峰消失，主要原因是再生纤维素在凝固浴中固化成型的过程中，纤维素的羟基与该溶剂体系中的质子存在相互作用，导致纤维素的部分结晶结构转化为无定形结构，即纤维素 Ⅰ 转变为纤维素 Ⅱ 晶型[19]。由 XRD 图谱分析并通过式(2)计算可得纤维素原料的结晶度为 88.80%，经该溶剂体系溶解再生后，由式(3)计算出再生纤维素的结晶度为 79.10%。这可能是由于纤维素在 TBAH 溶剂体系溶解过程中，随着 TBA^+ 烷基侧链渗透至纤维片层间，通过 TBA^+ 高效离域化结合水的作用打开了分子间和分子内氢键，纤维素结晶区遭受破坏，从而降低了再生纤维素的结晶度[20]。Fig.7 为 TBAH/H_2O 溶剂体系加入不同浓度 Na^+ 得到的再生纤维素的 XRD 图谱。由式(3)计算得出 RCF-Na^+-2 结晶度为 80.57%，RCF-Na^+-8 结晶度为 81.40%，RCF-Na^+-12 结晶度为 81.86%，RCF-Na^+-16 结晶度为 83.30%。表明 TBAH/H_2O 体系中引入 Na^+ 后再生纤维素的结晶度升高，原因可能是 Na^+ 的存在使得纤维素大分子之间产生了较强的相互作用力，从而提升了纤维素溶解的难度，使得纤维素原有的结晶部分保留较多，因此，TBAH/H_2O 溶剂体系中 Na^+ 的存在对纤维素的溶解具有一定的阻碍作用。

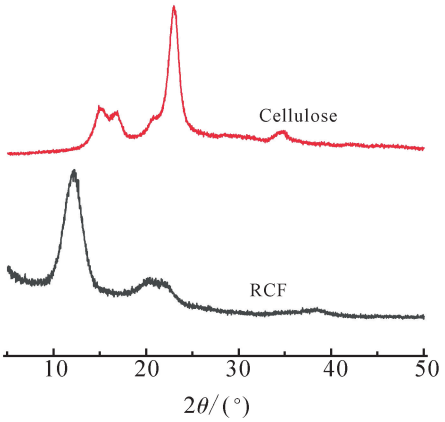


Fig. 6 XRD patterns of cellulose raw material and regenerated cellulose

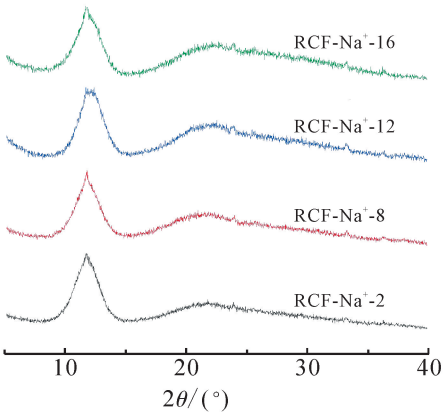


Fig. 7 XRD patterns of regenerated cellulose containing Na^+ in aqueous solution of TBAH

2.5 热稳定性分析

采用 TGA 对纤维素溶解前后的热稳定性进行分析。Fig.8 与 Fig.9 分别为天然纤维素、RCF 和 RCF-Na^+-8 的 TGA 和 DTG 谱图。由图可知，天然纤维素和 RCF，RCF-Na^+-8 初始分解温度均在 240 ℃以上，表明天然纤维素和 RCF，RCF-Na^+-8 都具有良好的热稳定性[21]。纤维素原料和 RCF，RCF-Na^+-8 在 100 ℃左右均有 1 个台阶峰，原因是纤维素中的自由水和结合水在加热条件下蒸发失重；200~400 ℃质量损失速率增加则是与纤维素大分子链开始断裂以及 C—H 键和 C—O 键的断裂相关；当天然纤维素和再生纤维素温度分别达到 360 ℃和 400 ℃以上时，纤维素的质量损失率下降，原因是纤维素主链的残留物高温成炭。天然纤维素的初始分解温度为 284.6 ℃左右，而 RCF 和 RCF-Na^+-8 的初始分解温度降低至 240.3 ℃左右。从 Fig.9 可以看出，纤维素溶解再生前后最大质量损失从 370 ℃下降至 330 ℃左右，表明再生后的纤维素热稳定性变差。再生纤维素在初始分解温度氢键断裂，其大分子结构被破坏后无定形区分解，然后结晶区内分子链开始降解。因此可以推测，再生纤维素的结晶度比天然纤维素低，在相对较低温度容易热分解。RCF-Na^+-8 的最大质量损失相对于 RCF 发生了轻微左移，表明在 TBAH 水溶液中 Na^+ 的存在一定程度上使得再生纤维素的热稳定性下降，这与纤维素溶解不充分导致浊度升高和黏度下降的结果一致。

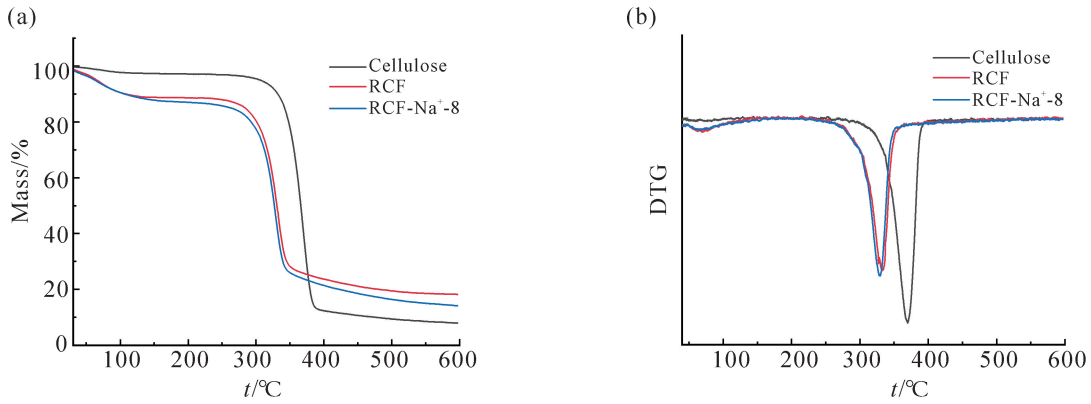


Fig. 8　(a) TGA and (b) DTG profiles of cotton cellulose and regenerated cellulose

2.6　Na^+ 对 TBAH/H_2O 溶剂体系溶解纤维素的影响机理

由于 TBAH 结构的特殊性，一定浓度的 TBAH 具有的疏水性和亲水性双亲特征和纤维素结构内部晶面的双亲特性相匹配，随着 TBA^+ 渗透至具有疏水性的葡萄糖环附近，通过 TBA^+ 的高效离域化结合水的作用打开纤维素各分子间或分子内的氢键进而溶解纤维素[22]。在纤维素溶解过程中，随着 TBAH/H_2O 溶剂体系中 Na^+ 浓度增加，阻碍了溶剂体系的溶解能力，使得纤维素溶液的浊度升高，黏度下降。笔者推测，当纤维素溶解体系中 Na^+ 浓度超过 2 mg/L 时，一些 Na^+ 与纤维素的羟基和醚氧原子配位，导致纤维素链强缔和，使得纤维素再析出，从而降低了纤维素在 TBAH 水溶液中的溶解度。纤维素与 Na^+ 复合物的结构如 Fig.9 所示。

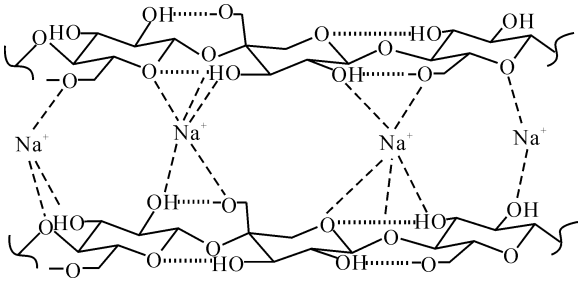


Fig. 9　Structure of cellulose complexes with Na^+

3　结论

通过多种表征分析了在 TBAH/H_2O 溶剂体系中 Na^+ 浓度对纤维素溶解性能的影响。结果表明，当体系中 Na^+ 浓度超过 2 mg/L 时，纤维素溶液的浊度升高、黏度降低，Na^+ 浓度超过 16 mg/L 后，纤维素分子链的缔和程度达到临界值，纤维素黏度基本不再变化。XRD 结果发现，纤维素溶解再生后晶型由纤维素 I 晶型转变为纤维素 Ⅱ 晶型，且 Na^+ 的存在使得再生纤维素的结晶度升高，在一定程度上阻碍了纤维素的溶解。FT-IR 结果表明，纤维素在含 Na^+ 的 TBAH/H_2O 溶剂体系中的溶解没有发生衍生化反应，溶解属于物理变化。因此，在实际生产过程中，TBAH/H_2O 溶剂体系中的 Na^+ 浓度应控制在 2 mg/L 以下，从而降低该溶剂体系在溶解回收过程中 Na^+ 累积对天然纤维素在 TBAH 溶剂体系中溶解的影响。

参考文献：

[1] 李鑫，游婷婷，许杜鑫，等. 新型溶剂体系下纤维素溶解机理研究进展[J]. 林产化学与工业，2020，40(5)：1-9.
Li X，You T T，Xu D X，*et al.* Research progress on the dissolution mechanism of cellulose in a new solvent system [J]. Forest Products Chemistry and Industry，2020，40(5)：1-9.

[2] Shirin N，Andreas K，Thomas H，*et al.* Investigation of cellulose dissolution in morpholinium-based solvents：impact of solvent structural features on cellulose dissolution[J]. RSC advances，2023，13：18639-18650.

[3] Wu Y，Si H，Yu X，*et al.* Enhancing the solubility and antimicrobial activity of cellulose through esterification modification using amino acid hydrochlorides[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2023，226：793-802.

[4] 靳宏, 崔世强, 张玉梅. 纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解机理研究进展[J]. 高分子通报, 2021(5): 29−37.
Jin H, Cui S Q, Zhang Y M. Research progress on the dissolution mechanism of cellulose in NMMO aqueous solution[J]. Polymer Bulletin, 2021(5): 29−37.

[5] Ferreira F V, Souza A G, Ajdary R, *et al.* Nanocellulose-based porous materials: regulation and pathway to commercialization in regenerative medicine[J]. Bioactive Materials, 2023, 29: 151-176. .

[6] Kurokawa N, Hotta A. Regenerated cellulose nanofibers fabricated through electrospinning and saponification of cellulose acetate as reinforcement of polylactide composites[J]. Cellulose, 2019, 26: 13-14.

[7] 李江琴, 姚凯利, 胡天丁, 等. 纤维素基膜材料的应用研究进展[J]. 功能材料, 2023, 54(6): 6080-6087.
Li J Q, Yao K L, Hu T D, *et al.* Research progress on the application of cellulose-based membrane materials[J]. Functional Materials, 2023, 54(6): 6080-6087.

[8] Liu D Q, Ma J F, Wang X, *et al.* High-strength and high-toughness tannic acid-modified cellulose films for food preservation[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59: 17769-17781.

[9] 许凤, 陈阳雷, 游婷婷, 等. 纤维素溶解机理研究述评[J]. 林业工程学报, 2019, 4(1): 1-7.
Xu F, Chen Y L, You T T, *et al.* Review of research on the mechanism of cellulose dissolution[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(1): 1-7.

[10] 梁锋, 李德深, 罗梦奎. 纤维素的溶胀与溶解[J]. 广州化工, 1987(4): 11-12.
Liang F, Li D S, Luo M K. Swelling and dissolution of cellulose [J]. Guangzhou Chemical Industry, 1987(4): 11-12.

[11] 王辉, 朱新生. 纤维素在氯化锂/N, N-二甲基乙酰胺溶剂体系中的溶解作用: 均相溶解动力学[J]. 国外丝绸, 2002(3): 36-40.
Wang H, Zhu X S.Solubility of cellulose in a lithium chloride/N, N-dimethylacetamide solvent system: homogeneous dissolution kinetics[J]. Foreign Silk, 2002(3): 36-40.

[12] Andanson J M, Padua A A H, Gomes M F C. Thermodynamics of cellulose dissolution in an imidazolium acetate ionic liquid[J]. Chemical Communications, 2015, 51: 4485-4487.

[13] Chen X, Chen X, Cai X M, *et al.* Cellulose dissolution in a mixed solvent of tetra (n-butyl) ammonium hydroxide/dimethyl sulfoxide via radical reactions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 2898-2904.

[14] Abe M, Fukaya Y, Ohno H. Fast and facile dissolution of cellulose withtetrabutylphosphonium hydroxide containing 40 wt% water[J]. Chemical communications, 2012, 48: 1808-1810.

[15] 来水利, 张昭, 王花, 等. 微晶纤维素的溶解及其阻燃性能[J]. 精细化工, 2021, 38(2): 310-316.
Lai S L, Zhang Z, Wang H, *et al.* Solubility and flame retardant properties of microcrystalline cellulose[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(2): 310-316.

[16] 解希娜, 庞莉娜, 徐磊, 等. 木纤维素浆粕在 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐中的溶解特征[J]. 毛纺科技, 2022, 50(3): 1-8.
Xie X N, Pang L N, Xu L, *et al.* Solubility characteristics of wood cellulose pulp in 1-butyl-3-methylimidazole chloride [J]. Wool Textile Technology, 2022, 50(3): 1-8.

[17] 包秀春, 刘金炜, 赵栋梁, 等. 纤维素结晶度与粗糙度关系的研究[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2021, 42(4): 83-86.
Bao X C, Liu J W, Zhao D L, *et al.* Study on the relationship between cellulose crystallinity and roughness[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University(Natural Science Edition), 2021, 42(4): 83-86.

[18] Lefroy K S, Murray B S, Ries M E.Effect of oil on cellulose dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium acetate[J]. ACS Omega, 2022, 7: 37532-37545.

[19] Chen Q, Zheng K, Fan Q, *et al.* Solvability and thermal response of cellulose with different crystal configurations[J]. Frontiers of Engineering Management, 2019, 6: 62-69.

[20] 马纪锋, 琚梦瑶, 何建新, 等. TBAH/H_2O 溶解体系中(Fe)Ⅲ对纤维素溶解性能的影响[J]. 纤维素科学与技术, 2023, 31(2): 52-58.
Ma J F, Ju M Y, He J X, *et al.* The effect of (Fe)Ⅲ on the dissolution performance of cellulose in the TBAH/H_2O dissolution system[J]. Cellulose Science and Technology, 2023, 31(2): 52-58.

[21] Du H, Qian X. The effects of acetate anion on cellulose dissolution and reaction in imidazolium ionic liquids[J]. Carbohydrate Research, 2011, 346: 1985-1990.

[22] Wei W, Meng F, Cui Y, *et al.* Room temperature dissolution of cellulose in tetra-butylammonium hydroxide aqueous solvent through adjustment of solvent amphiphilicity[J]. Cellulose, 2017, 24: 49-59.

Effect of Na^+ Content in TBAH/H_2O Solution on Cellulose Dissolution

Dongqi Liu[1], Haoran Zhang[1,2], Jifeng Ma[1], Shuang Hu[1], Jian Cao[2], Yuansen Hu[2]

(*1. College of Chemical Engineering and Materials, Xuchang College, Xuchang 461000, China;*
2. School of Bioengineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: In order to investigate the effect of Na^+ on the dissoulution of natural cellulose in tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) aqueous solution system and discuss the dissolution state of cellulose at different concentrations, polarizing microscope was used to observe the morphology of dissolved cellulose. Secondly, natural cellulose was dissolved in TBAH aqueous solution at different Na^+ concentrations. In order to obtain the critical value of the influence of Na^+ on the dissoulution of cellulose, turbidity meter and rotary viscometer were used to test the change of physical state of cellulose solution. The results show that within a certain concentration range, the presence of Na^+ is not conducive to the dissolution of natural cellulose in TBAH aqueous solution. When the concentration of Na^+ increases from 0 to 16 mg/L, the turbidity of cellulose solution increases from 22.1 NTU to 43.1 NTU, and the viscosity decreases from 47.2 mPa·s to 42.8 mPa·s. As Na^+ concentration continues to increase, the turbidity and viscosity of cellulose solution basically remain unchanged and reach a critical state. In view of the inevitability of Na^+ in actual production, this study has important practical guiding significance for the product quality control in the actual production process of new dissolution spinning of natural cellulose.

Keywords: natural cellulose; solvent; non-derivative dissolution; Na^+; dissolution solubility