

离子液体溶解纤维素的应用研究进展

李茂刚 罗康碧* 李沪萍 苏 毅

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 纤维素是当今世界上分布最广、最丰富的生物质。由于纤维素难溶解,导致其利用率仅有 7%。目前,离子液体作为溶解纤维素的溶剂为纤维素的有效溶解提供了一个崭新的平台,拓展了纤维素应用领域的前景。主要综述了离子液体溶解纤维素的应用研究进展。归纳了咪唑盐、吡啶盐和新型氨基酸胆碱三种类型离子液体对纤维素物质的溶解研究现状;最后,对该领域的研究进行了展望。

关键词 离子液体,纤维素,溶解,应用

Progress on the application of ionic liquid to dissolve cellulose

Li Maogang Luo Kangbi Li Huping Su Yi

(College of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract Cellulose is the most widely distributed and abundant biomass in the world. Because cellulose is difficult to dissolve, its utilization rate is only 7%. At present, ionic liquid as solvent for cellulose dissolution provide a new platform for the effective dissolution of cellulose, which broadens the prospect for cellulose application. The advance in the application of ionic liquid for cellulose dissolution were reviewed. In the application study, research status of cellulose matter dissolved by three types of ionic liquids including the imidazolium salt, the pyridinium salt and new type of amino acid choline was summarized. Finally, the research of this field was forecasted.

Key words ionic liquid, cellulose, dissolution, application

近几年来,资源短缺、能源枯竭和生态破坏已成为全球生产面临的最严重的社会与经济问题,为了全球经济可持续发展,遵循绿色化学的基本原则,开发和利用可再生高分子聚合物成为了研究的焦点,而纤维素就是可再生高分子聚合物的一种。因纤维素自身的特殊结构极大地阻碍了纤维素的溶解与应用,传统的纤维素溶解方法如铜氨法、粘胶法和酸溶剂法等,因生产过程中存在严重的污染,逐渐被淘汰^[1]。因此,开发一种新型绿色的纤维素有效溶剂成为解决这一问题的关键^[2]。

作为三大“绿色溶剂”之一的离子液体为纤维素的有效溶解提供了一个崭新的平台。离子液体或称室温离子液体,在常温或较低温($<100^{\circ}\text{C}$)情况下呈液体状态^[3],不仅具有常规有机溶剂的特性,而且还表现出许多独特的性能,例如:(1)具有低蒸汽压,或

几乎零蒸汽压,不挥发,不具爆炸性、可燃性;(2)具有较宽的电化学窗口;(3)具有很强的极性,并能通过改变或调整阴、阳离子的种类来改变其极性、亲水性和憎水性,使之成为“设计者的溶剂”^[4];(4)具有很宽的溶解范围,且化学性能稳定,选择溶解性强,可以溶解有机物、无机物、金属有机化合物和生物大分子等。

2002 年,Swatoski 等^[5]提出了咪唑类离子液体可以溶解纤维素。随后,越来越多的研究人员进行了离子液体对纤维素的溶解研究,从而掀起了离子液体溶解纤维素的研究热潮。目前,涌现出了种类繁多的离子液体应用于纤维素溶解能力的研究,主要研究热点是以咪唑和吡啶为阳离子配位不同阴离子的离子液体对纤维素的溶解研究。笔者主要从不同种类阴离子着手,综述了咪唑类、吡啶类和胆碱

基金项目:国家自然科学基金(21666015);云南省人才培养项目(kksy201305126)

作者简介:李茂刚(1992-),男,硕士研究生,主要从事磷化工及化工材料方面的研究。

联系人:罗康碧,博士,教授。

类离子液体对纤维素的溶解机理和研究状况,为离子液体在该领域的研究提供参考。

离子液体作为近年来发展起来的一类高效“绿色”溶剂,其阴、阳离子是溶解纤维素的关键因素,不同阴、阳离子构成的离子液体其自身的黏度、熔点和化学性能等参数也不尽相同^[6]。因此,研究离子液体溶解纤维素的机理,将有助于对不同生物质纤维素进行针对性预处理和筛选新型离子液体体系。

1 纤维素和离子液体的结构特点

1.1 纤维素

纤维素是由 β -1,4-糖苷连接 D-吡喃型葡萄糖基构成的生物大分子,其连接是通过氢键的缔合作用^[7]。纤维素的结晶度和氢键模式对纤维素的化学行为有着很强的影响,纤维素的聚集态结构复杂、结晶程度高,一般的有机/无机溶剂很难将其溶解。

1.2 离子液体

离子液体是指全部由分子量较大的有机阳离子和分子量较小的无机/有机阴离子组成的低温熔盐^[8]。离子液体作为一种新型非分子溶剂,由于阴、阳离子相对较大且不对称,使得晶格重叠堆放不规则,阴、阳离子之间可以相互振动,甚至可以平动、转动,导致离子之间的范德华力不强、晶格能降低、氢键较弱。离子液体对有机化合物和无机化合物都有良好的溶解性,且具有无挥发性、强抗氧化性、强极性和易回收等优良性质^[9],成为一种可代替传统有机溶剂溶解纤维素的绿色溶剂。经国内外大量的实验研究发现,离子液体中的阴离子结合能力强,是很好的氢键受体,在溶解纤维素中起到了举足轻重的作用。

2 离子液体溶解纤维素的应用研究现状

不同种类离子液体中溶解纤维素最有效的溶剂是含有 Cl^- 的离子液体,而含有 BF_4^- 和 PF_6^- 的离子液体则不具备溶解纤维素的能力^[10]。目前咪唑盐类离子液体的研究应用最为广泛,吡啶盐类和新型氨基酸胆碱类离子液体对纤维素溶解也有着良好的效果。

2.1 咪唑盐类离子液体的应用

咪唑类离子液体作为优秀的溶剂,被广泛应用于无机/有机材料和高分子聚合物的溶解方面。以咪唑作为离子液体的阳离子,不同的阴离子(如

Cl^- 、 CH_3COO^- 和 HSO_4^-)组合对纤维素均表现出较好的溶解性^[11-12]。咪唑盐类离子液体采用一步合成法制备,其化学稳定性好,对纤维素的溶解能力强且工艺条件简单,是最早被用于纤维素溶解的一类离子液体。

Megyeri 等^[13-15]采用不同的咪唑类氯盐对不同纤维素进行了溶解研究。Megyeri 等^[13]用 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐[BMIM]Cl 对研磨过的小麦秸秆进行预处理和水解,再施加纤维素酶对水解后的纤维素进行酶分解得到葡萄糖。研究表明,该离子液体预处理小麦秸秆后,不仅对纤维素酶的抑制作用不明显,而且大幅增加了酶解后葡萄糖的含量,可广泛应用于农业废物处理。Swatloski 等^[14]利用微波加热方式研究了用氯化 1-丁基-3-甲基咪唑[BMIM]Cl 离子液体溶解木材或棉花,得到纤维素溶解后的光学透明液体。与常规加热相比,微波加热纤维素的溶解更快。研究发现,纤维素能够从加入水的离子液体中沉淀出来,并且可以独立控制生成各种形式的再生纤维素,但大部分都是由纤维素 I 型转变为纤维素 II、III 型。另外,该法生成的再生纤维素性能优越,是具有环境效益和成本优势的潜在再生纤维素生产方式。Miyafuji^[15]采用 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物[C₂MIM]Cl 作为溶剂处理木材。实验发现,[C₂MIM]Cl 能够有效地溶解原木浆中的纤维素,使其转化成低分子量化合物。其中离子液体不仅作为溶剂,还是将木材或纤维素化学转化为有用的低分子量化合物的纽带。大量研究发现纤维素溶解度和溶液性质可以通过选择离子液体组分来控制,其中小阳离子和卤化物阴离子更有利于纤维素溶解。

Andanson^[16]探索进行了 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸[BMIM]OAc 和二甲基亚砜(DMSO)混合溶解微晶纤维素研究。实验表明,在 45℃ 时,单一[C₄C₁Im]OAc 离子液体溶解 10% (wt,质量分数,下同)纤维素需要几个小时,而混合溶剂只需要 15min。研究证实,在乙酸系离子液体中,纤维素的溶解涉及阴离子和纤维素之间形成新的氢键网络,在加入 DMSO 后,DMSO 作为共溶剂,起到了改善离子液体溶剂化能力和导电性的作用,可降低溶剂黏度,促进溶液中流体的质量传递,但不会显著影响阴离子和阳离子或离子液体与纤维素聚合物之间的相互作用。

关倩等^[17]采用 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑硫酸氢盐[HSO₃-BMIM]HSO₄ 离子液体对秸秆进

行了溶解研究。结果表明,当反应温度为 200℃、反应时间为 1h、离子液体使用量为 26% 时,秸秆的溶解度最大达到了 85.5%。对残渣进行表征发现,在溶解过程中,纤维素和半纤维素溶解较好,而木质素的溶解不完全,但总溶解度达到了预期目标。

2.2 吡啶盐类离子液体的应用

N-烃基吡啶盐类离子液体对纤维素也有良好的溶解性,相对于咪唑盐类具有低黏度、工艺条件较为温和的优点。*N*-烃基类离子液体溶解纤维素后,再生的纤维素稳定性高、不易降解,且离子液体的循环效率较高^[18],在溶解纤维素领域也有较多的研究。

付林林等^[19-20]以吡啶和氯丙烯为原料,采用一步合成法制得了一种新型离子液体——*N*-丙烯基吡啶氯盐[APy]Cl,并研究了其溶解棉浆粕纤维素的能力。结果表明,该离子液体溶解纤维素的能力随着温度的升高而增强,在 120℃、反应 15min 时,溶解度可高达 19.71%;升高温度加快了纤维素分子和离子液体之间的相互作用,降低了体系的自由能,加快了纤维素的溶解。但是,随着温度的持续升高,离子液体的黏度加大,纤维素的溶解趋于平稳。之后,加入反溶剂,可使溶于离子液体中的纤维素再生。对再生纤维素进行表征发现,溶解过程中,纤维素没有发生衍生化反应,离子液体对纤维素的溶解是直接的,可将 I 晶型纤维素转化为 II 晶型纤维素,且获得的 II 晶型纤维素热稳定性良好。

刘雁红等^[21]研究了棉秆纤维素在溴代 *N*-乙基吡啶[EPy]Br 离子液体中的溶解性能,考察了溶解温度、分离方式、溶解时间和水液质量比等因素对再生纤维素过程的影响。结果表明,在反应温度为 120℃、溶解时间为 30min、采用冷却至室温后加冷水分离的方式以及在水液比为 1:2 的条件下,棉秆纤维素的溶解效率高达 73%,纤维素可直接溶解在离子液体中。对分离后的离子液体进行循环使用,5 次循环后,离子液体的性能未减,质量损失仅 5.7%。

Rashid 等^[22]研究了以吡啶为阳离子与不同阴离子:甲酸[HCOO^-]、乙酸[CH_3COO^-]和丙酸[$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$]组成的 3 种离子液体来溶解和再生木质素。结果表明,3 种离子液体对木质素的溶解度顺序为吡啶甲酸>吡啶乙酸>吡啶丙酸,其中阴离子的氢键碱度越低、烷基链长度越短,越有利于木质素的溶解。使用水作为反溶剂对木质素进行再

生,发现再生过程为纯物理过程,无化学反应参与,满足绿色化学的基本原则。热重(TGA)分析发现,再生木质素比原始木质素的热稳定性能有所增加。另外,纤维素在此类离子液体中的溶解度极低,这种木质素的选择性溶解对纤维素的后续处理利用以及木质素的回收利用都是相当有利的。

2.3 其他类离子液体的应用

当前,咪唑盐类和吡啶盐类离子液体研究应用最为广泛,但是存在价格昂贵和自身不易降解等不足。近期研究发现,新型胆碱类和非咪唑盐类离子液体也能有效地溶解纤维素,且再生纤维素性能优异^[23]。合成胆碱类离子液体的原料主要为再生试剂,而溶液本身容易降解不会对环境造成污染,在溶解纤维素方面具有广泛的应用前景。

Ren 等^[24]在氮气保护下,合成了 9 种胆碱类离子液体,包括烷基化衍生物甘氨酸(肌氨酸和 *N,N*-二甲基甘氨酸)、牛磺酸、乙酰丙酸、糠酸和无机酸等离子液体,并应用于小麦秸秆的预处理实验。结果表明,9 种离子液体中的胆碱牛磺酸[Ch][Tau]对小麦秸秆纤维素的溶解能力最佳。在温度为 80℃、反应 6h、胆碱牛磺酸离子液体含量为 10% 的条件下,先对小麦秸秆进行预处理,随后对预处理后的小麦秸秆进行酶解,获得的酶解还原糖的产率很高,达到了 79.7%,说明可再生磺酸盐类胆碱离子液体对预处理木质纤维素有着很好的前景。

候雪丹^[25]通过简单、经济的方法制备了新型[胆碱][氨基酸]离子液体,研究了木质纤维素生物质中的主要组分(纤维素、木聚糖及木质素)在[胆碱][氨基酸]离子液体中的溶解性。研究表明,除[胆碱][天冬氨酸][Ch][Asp]及[胆碱][谷氨酸][Ch][Glu]外,其余 16 种[胆碱][氨基酸]离子液体水均能显著提高水稻秸秆的水解效率。

Hummel 等^[26]研发了一种具有低熔点、低黏度等优点的新型非咪唑类离子液体—1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯酯[DBNH]OAc,并将其运用在牛皮纸纤维素的溶解实验中。结果表明,当反应温度为 60℃、反应时间为 90min、离子液体含量为 13% 时,牛皮纸纤维素完全溶解;随后进行了再生实验,得到了 Lyocell 型纤维素纤维,该再生纤维具有良好的物理和化学性能,且性能超越了目前商业人造纤维,这使得生物质废料得到了再次利用,可实现资源的再循环利用。

3 结语

离子液体作为溶剂,具有无挥发、热稳定性强、无毒和便于回收等诸多优点,目前广泛应用于桔杆、棉杆、木材和纸等纤维素的溶解研究。咪唑类、吡啶类和胆碱类阳离子偶合无机酸阴离子(Cl^- 、 HSO_4^-)、有机酸阴离子(甲酸、乙酸、氨基酸等)对纤维素均有较好的溶解效果。离子液体应用在纤维素的溶解和再生过程,不仅可解决纤维素难利用的问题,还可从源头上杜绝为实现纤维素再生利用而对环境造成的破坏。今后在纤维素应用研究领域中,离子液体的合成和应用将会朝着低成本、高效率、易回收的方向发展。

参考文献

- [1] 高延东,周梦怡.纤维素溶解研究进展[J].造纸科学与技术,2013,32(4):41-46.
- [2] 张须友.纤维素在铜氨溶液和铜乙二胺溶液中的溶解及再生[D].青岛:青岛大学,2012.
- [3] 王倩.BMIBF 和 BMINO 离子液体的性质及光谱研究[D].沈阳:沈阳师范大学,2010.
- [4] 陈珣.以离子液体为溶剂的纤维素溶液的流变特性研究[D].上海:东华大学,2011.
- [5] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(18):4974-4975.
- [6] 杨永环,郭艳,李风光,等.纤维素在 1-丁基-3-甲基咪唑系列离子液体中的溶解性能研究[J].江苏师范大学学报(自然科学版),2012,30(4):56-60.
- [7] 余兴莲,王丽,徐伟民.纤维素酶降解纤维素机理的研究进展[J].宁波大学学报(理工版),2007,20(1):78-82.
- [8] 雷艳秋,黄晓玲,刘鹰,等.咪唑基离子液体固定分离 CO_2 的研究进展[J].应用化学,2012,29(4):367-375.
- [9] 王远东.离子液体的黏度与阻抗特性及其分析应用[D].济南:山东师范大学,2008.
- [10] 叶君,赵星飞,熊捷.离子液体在纤维素研究中的应用[J].化学进展,2007,19(4):478-484.
- [11] 张保芳,蒲敏,陈标华,等.一类新型绿色环保的介质材料—咪唑类离子液体[J].材料科学与工程学报,2006,24(1):165-168.
- [12] 叶君,赵星飞,熊捷.离子液体在纤维素研究中的应用[J].化

学进展,2007,19(4):478-484.

- [13] Megyeri G, Nemestóthy N, Polakovic M, et al. Application of ionic liquids in the utilization of the agricultural wastes: towards the one-step pre-treatment and cellulose hydrolysis [J]. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 2015, 43(2): 85-89.
- [14] Swatloski R P, Rogers R D, Holbrey J D. Dissolution and processing of cellulose using ionic liquids, EP, US6824599 [P]. 2004-08-21.
- [15] Miyafuji H. Liquefaction of wood by ionic liquid treatment [J]. Materials Science, 2013, <http://dx.doi.org/10.5772/51798>.
- [16] Andanson J M. Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids [J]. Green Chemistry, 2014, 16(5):2528-2538.
- [17] 关倩,蒋剑春,徐俊明,等.酸性离子液体催化麦秸液化及其产物分析[J].农业工程学报,2016,32(12):206-211.
- [18] 曹海涛.纤维素/离子液体复合体系溶液制备及可纺性研究[D].天津:天津工业大学,2015.
- [19] Fu L L, Zhao D S, Ren P B, et al. Synthesis of pyridinium-based ionic liquid and its dissolubility of cellulose [J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(9):39-42.
- [20] 赵地顺,付林林,任培兵,等.N-烯丙基吡啶氯盐离子液体/有机溶液复合溶剂对纤维素的溶解性能[J].高分子材料科学与工程,2012,28(7):31-34.
- [21] 刘雁红,邓宇.棉秆纤维素在离子液体中溶解及分离的工艺参数[J].农业工程学报,2009,25(9):259-263.
- [22] Rashid T, Kait C F, Iyyasamy R, et al. Dissolution of kraft lignin using protic ionic liquids and characterization [J]. Industrial Crops & Products, 2016, 84:284-293.
- [23] 侯雪丹.用[胆碱][氨基酸]离子液体预处理木质纤维素生物质的研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [24] Ren H, Zong M H, Wu H, et al. Efficient pretreatment of wheat straw using novel renewable cholinium ionic liquids to improve enzymatic saccharification [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(6):1788-1795.
- [25] 侯雪丹.用[胆碱][氨基酸]离子液体预处理木质纤维素生物质的研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [26] Hummel M, Michud A, Tantt M, et al. Ionic liquids for the production of man-made cellulosic fibers: opportunities and challenges [J]. Advances in Polymer Science, 2015, DOI: 10.1007/12_2015_307.

收稿日期:2016-12-14