

离子液体中纤维素的溶解及再生特性

翟蔚¹ 陈洪章^{2*} 马润宇¹

(1. 北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029;

2. 中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 探讨了不同来源纤维素在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯代盐 ([bmim]Cl) 中的溶解性能, 并采用红外光谱、X-射线衍射及热重分析等手段对木浆纤维素在离子液体 [bmim]Cl 中溶解和再生前后的结构变化进行了分析。结果表明, 未经活化的纤维素可直接溶解于离子液体 [bmim]Cl 而不发生其它衍生生化反应, 原纤维素聚合度越低, 溶解越容易。再生纤维素分子量较原纤维素有所降低, 结晶状态由纤维素转变为无定形纤维素, 再生后纤维素热分解温度降低, 热稳定性略有下降。

关键词: 纤维素; 离子液体; [bmim]Cl; 溶解; 再生

中图分类号: TQ35

引言

近年来, 随着不可再生资源的过度开采和日益紧张, 人们将目光重新集中到可再生资源的研究和开发上来, 纤维素作为世界上最丰富的天然可再生资源, 受到极大关注。天然纤维素结晶度高, 且分子间及分子内存在大量氢键, 具有难溶解、难融化和不可塑等特性, 影响应用。因此, 寻找纤维素有效的溶剂体系, 增加纤维素的可塑性与可及性, 是十分必要的。离子液体是完全由离子组成的在室温下呈液体状态的盐。2002年, 美国的 Rogers 等人发现某些类型的离子液体在受热时对纤维素有一定的溶解能力, 所形成的纤维素-离子液体溶液在干燥环境下性质稳定, 遇水时纤维素析出^[1]。此发现为人们多年来致力于寻找一种无毒、不挥发、溶解能力强、易回收的纤维素溶剂提供了可能。目前, 此方面研究多集中于新型离子液体的开发上, 而离子液体溶解纤维素的机理和再生纤维素性能方面的研究还鲜有报道。本文利用红外光谱、X-射线和热重分析等手段研究了离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯代盐 ([bmim]Cl) 溶解纤维素的条件和再生纤维素的性能, 并初步阐明了溶解机理。

1 实验部分

1.1 原料

木浆纤维素: 进口木浆粕, -纤维素含量 94%; 麦草纤维素: 麦草经汽爆后, 乙醇自催化制浆获得^[2], -纤维素含量 90%; 皇竹草纤维素: 皇竹草经汽爆后, 乙醇自催化制浆获得^[2], -纤维素含量 92%; N-甲基咪唑, 1-氯正丁烷, 分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 离子液体 [bmim]Cl 的合成 参照文献[3-4]方法合成。

1.2.2 纤维素在离子液体中的溶解 称取 6 g 纤维素投入 100 mL [bmim]Cl 中, 70~130 范围内恒温油浴加热, 在 N₂ 保护下连续搅拌, 直至偏光显微镜观测到满视野黑屏时为止, 此时纤维素已完全溶解于离子液体中。

1.2.3 再生纤维素膜的制备 将经过真空脱气的纤维素-离子液体热溶液均匀涂在水平放置的玻璃板上, 用另一块玻璃板水平压在上面并将其置于蒸馏水中浸泡一定时间, 缓慢抽开模板, 洗脱离子液体后将再生纤维素膜取出, 真空干燥, 得到无色透明再生纤维素膜。

1.3 聚合度测定

依照国标 GB5888-86 中的方法进行。

1.4 仪器与测试

X-射线衍射分析: 在日本理学 D/max 2400 上进行, 采用 Cu 靶产生的 K₂ 射线 (λ = 15.405 nm), 管压 40 kV, 管流 50 mA, 扫描速度 2 (°)/min。

收稿日期: 2006-03-28

基金项目: 国家“863”计划(2004CB71700)

第一作者: 男, 1974年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: hzchen@home.ipe.ac.cn

红外光谱分析:在 Perkin-Elmer 公司的 FTIR 2000 System 红外光谱仪上进行红外光谱扫描,采用 KBr 压片方式制备试样。扫描速度 0.2 cm/s ,扫描次数 16,扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

热重分析:在 Perkin-Elmer 公司的 PETGA-7 上进行,采用静态 TGA 模式。升温范围 $30 \sim 600$,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

再生纤维素膜强度测试:将真空干燥再生纤维素膜裁成 $5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的长方形,在上海信任达 XD-125D 微电脑拉力试验机上进行拉伸强度()和断裂伸长率()测试。拉伸速率 40 mm/min ,测试温度 25 ,相对湿度 65% 。

2 结果与讨论

2.1 纤维素在 [bmim]Cl 中的溶解性能

对比相同条件下 3 种纤维素在离子液体 [bmim]Cl 中的溶解情况,结果如图 1 所示。

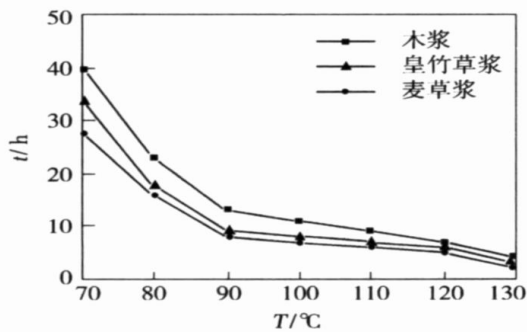


图 1 溶解温度对溶解时间的影响

Fig. 1 Effect of varying temperature on dissolution time

结果表明,3 种不同聚合度纤维素在离子液体 [bmim]Cl 中均可溶解,但相同条件下,达到同一溶解度(6%)所需时间不同;同一温度下,木浆纤维素所需溶解时间最长,皇竹草次之,而麦草纤维素所需时间最短,温度越低,区别越明显。这一结果根据纤维素溶解机理中的电子给予与接受(EDA)理论可以解释为:纤维素在溶剂中的溶解过程就是溶剂中的强极性离子攻击纤维素分子间和分子内氢键并使其键断裂的过程^[1],由于聚合度相对较低的纤维素中氢键含量少的非结晶区较多,而包含高反应活性羟基的多氢键结晶区较少,溶剂中的极性离子更易使氢键断裂而溶解。

2.2 纤维素在 [bmim]Cl 中溶解前后分子量变化

根据国家标准 GB5888-86 测得木浆、皇竹草和麦草纤维素聚合度(DP)分别为 680、580 和 430,经

离子液体再生后纤维素聚合度分别下降为 340、300 和 230。按照纤维素分子量 M 与聚合度 n 的换算公式($M = 162n$)可知,再生纤维素的分子量较溶解前有所下降。其原因可能是高温条件下,离子液体 [bmim]Cl 中高浓度、强极性的阴离子 Cl^- 在攻击纤维素分子间和分子内氢键的同时,破坏了纤维素的分子链,使分子链产生一定程度的断裂,造成纤维素聚合度的下降。

2.3 再生纤维素材料的强度性质

实验表明,再生纤维素膜强度与溶解温度有密切的关系。图 2 显示不同溶解温度下再生纤维素膜的强度情况。从图中可以看到,随溶解温度的提高,所得再生纤维素膜强度在不断下降。聚合度为 680 的木浆经离子液体 [bmim]Cl 溶解后再生得到的纤维素膜平均拉伸强度达到 170 MPa,断裂伸长率平均为 6.4%,比文献中提到的 NaOH ^[5]和 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)^[6]分别溶解聚合度为 806 和 1000 的木浆所得纤维素膜的强度高。

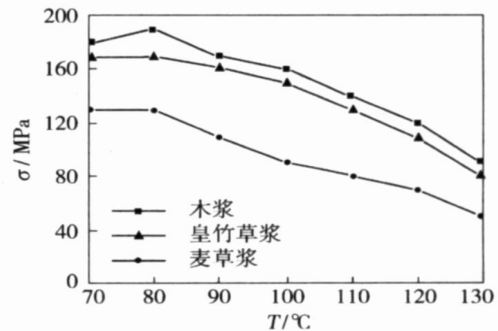


图 2 溶解温度对再生纤维素膜强度的影响

Fig. 2 Effect of dissolution temperature on the tensile strength of the cellulose membrane regenerated from [bmim]Cl

2.4 纤维素溶解再生前后晶型变化

对木浆纤维素及其在离子液体 [bmim]Cl 溶解再生后的纤维素膜进行了 X-射线衍射分析,结果如图 3 所示。

采用 Peakfit 程序对测得两种纤维素 X-衍射数据进行高斯分峰处理,得到木浆和再生纤维素特征衍射峰值,如表 1 所示。

对照表 1 中纤维素和纤维素的衍射特征峰理论值可知,所测木浆纤维素符合纤维素的特征,而再生纤维素与纤维素的特征衍射峰基本相符,说明木浆纤维素经离子液体 [bmim]Cl 再生后,晶型从纤维素转变为纤维素。

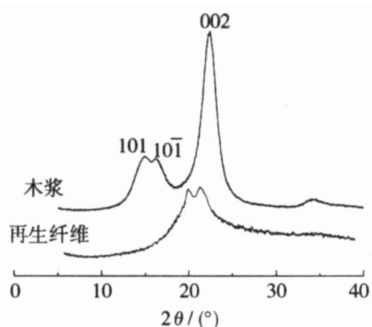


图 3 木浆和再生纤维素 X-射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of wood pulp cellulose and cellulose regenerated from [bmim]Cl

表 1 木浆和再生纤维素 X-射线特征衍射峰值

Table 1 Experimental data for characteristic of X-ray diffraction peaks of wood pulp and regenerated cellulose

纤维素类型	特征峰位置 $2 / (^\circ)$		
	101	$10\bar{1}$	002
木浆	14.9	16.3	22.5
再生纤维素	11.9	20.0	21.7
纤维素 ^[7]	14.8	16.6	22.7
纤维素 ^[7]	12.3	20.2	21.9

2.5 纤维素溶解再生前后红外光谱分析

对木浆纤维素及其在离子液体 [bmim]Cl 溶解再生后的纤维素膜进行了红外光谱分析,结果如图 4 所示。

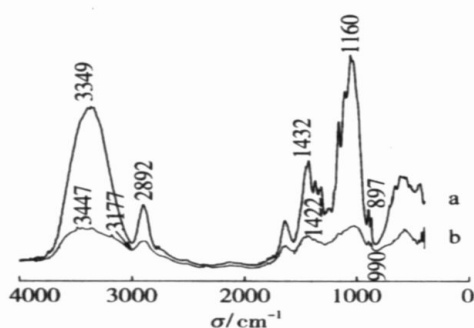


图 4 木浆(a)和再生纤维素(b)的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of wood pulp cellulose (a) and cellulose regenerated from [bmim]Cl (b)

3350、2890 和 1160 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表了纤维素分子中 $-\text{OH}$ 键伸缩振动、 $-\text{CH}$ 键伸缩振动及 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动,它们是纤维素和纤维素共有的特征吸收峰^[8]。从图 4 可看出,木浆和再生纤维素膜在这 3 处均存在明显的吸收峰,只是纤维素膜较木浆的峰面积有所下降,说明离子

液体 [bmim]Cl 对纤维素是直接溶解而未发生其它衍生化反应,溶解使木浆纤维素分子中部分氢键断裂,聚合度降低。

由图 4 还可看出,木浆纤维素谱图在 1432cm^{-1} 处有一个明显的吸收峰,经再生后峰位置移至 1423cm^{-1} 附近,且峰值大大减弱,符合文献 [9] 的报道。此外,与木浆不同的是,再生纤维素膜在 3447 和 3177cm^{-1} 处均有吸收峰,这一特点与文献 [10] 的结论相一致,说明木浆经离子液体溶解并再生后由纤维素变为纤维素。

2.6 纤维素溶解再生前后热重分析

对木浆纤维素及其在离子液体 [bmim]Cl 溶解再生后的纤维素膜进行了热重分析,结果如图 5 所示。

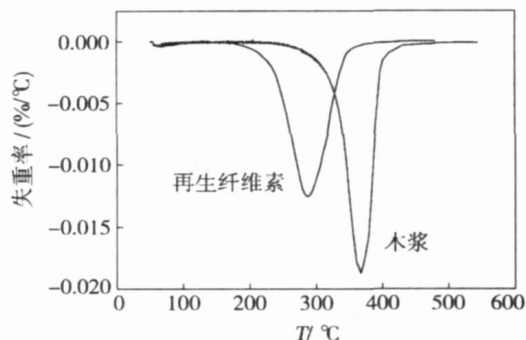


图 5 木浆和再生纤维素 DTG 曲线

Fig. 5 DTG curves of wood pulp and cellulose regenerated from [bmim]Cl

由图 5 可知,木浆纤维素和再生纤维素的热分解均分为 3 个阶段。木浆纤维素热稳定性较强,在温度到达 340 左右才开始明显分解,370 时失重速率达到最大值;而再生纤维素在 260 就开始分解,290 时达到最快失重速率,350 结束。从以上数据可知,经离子液体 [bmim]Cl 再生后,纤维素热稳定性有所下降。

2.7 离子液体的回收

在纤维素工业中,回收方式和程度是考察纤维素溶剂应用价值的重要因素之一。本研究中将分离出再生纤维素膜的水与离子液体混合液减压蒸馏后,置于真空干燥器中干燥 24 h 以上除去水分,回收得到离子液体,平均回收率为 96.20%。

3 结论

一定条件下,不同聚合度纤维素在离子液体 [bmim]Cl 中可直接溶解而不发生其它衍生化反应。

溶解于离子液体 [bmim]Cl 中的纤维素经水再生后, 由纤维素变为纤维素, 结晶度降低。再生纤维素较原纤维素的热稳定性有所降低, 但并不影响其材料应用价值。离子液体经回收可重复使用, 是一种良好的纤维素溶剂。

参考文献:

- [1] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, ROGERS R D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2002, 124: 4974 - 4975.
- [2] 陈洪章, 李佐虎. 乙醇处理汽爆麦草的试验研究[J]. 林产化学与工业, 2000, 20(3): 34 - 39.
- [3] QIAO Congzhen, ZHANG Yufen, ZHANG Jinchang, et al. Activity and stability investigation of [BMIM][AlCl₄] ionic liquid as catalyst for alkylation of benzene with 1-dodecene [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 276: 61 - 66.
- [4] LEADBEATER N E, TORENIUS H M, TVE H. Ionic liquids as reagents and solvents in conjunction with microwave heating: rapid synthesis of alkyl halides from alcohols and nitriles from aryl halides [J]. Tetrahedron, 2003, 59: 2253 - 2258.
- [5] 邵自强, 田永生, 谭惠民, 等. 软木纤维素蒸汽闪爆改性后成膜性能[J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(3): 272 - 275.
- [6] 吴江. -纤维素膜的制备、性能及应用研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2002.
- [7] ISOGAI A, USUDA M, KATO T, et al. Solidstate CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose polymorphs [J]. Macromolecules, 1989, 22: 3168 - 3172.
- [8] NELSON M L, CONNOR R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part . Spectra of lattice types , , and amorphous cellulose [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8: 1325 - 1341.
- [9] CARRILLO F, COLOM X, SUNOL J J, et al. Structure FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres [J]. European Polymer Journal, 2004, 40: 2229 - 2234.
- [10] ZHANG Lina, RUAN Dong, ZHOU Jinping, Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/ urea aqueous solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40: 5923 - 5928.

Structural characteristics of cellulose after dissolution and regeneration from the ionic liquid [bmim]Cl

ZHAI Wei¹ CHEN HongZhang² MA Run Yu¹

(1. College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: For many decades, considerable efforts have been devoted to the development of new solvents for cellulose which are non-toxic and do not cause derivatization of the solute. In recent years, it has been found that some types of ionic liquids are capable of dissolving cellulose. The structural differences between wood pulp and cellulose regenerated from the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([bmim]Cl) have been investigated using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetry (TG) measurements. The results show that the crystalline form of wood pulp cellulose transforms completely from cellulose to cellulose after regeneration from [bmim]Cl solution and that the regenerated cellulose exhibits a lower onset temperature of thermal decomposition. It is concluded that the ionic liquid [bmim]Cl is a good recyclable cellulose solvent with considerable potential for application in the cellulose industry.

Key words: cellulose; ionic liquid; [bmim]Cl; dissolution; regeneration