

文章编号: 1674 - 7054(2010)02 - 0187 - 06

纤维素的溶解研究进展

徐田军, 冯玉红, 庞素娟

(海南大学 材料与化工学院 海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室 海南 海口 570228)

摘要: 纤维素(Cellulose)作为可持续发展的可再生生物资源受到高度重视。但因其高聚合度和高结晶性而导致了难以溶解,难以加工。新的溶剂体系的开发,特别是近年来发展的新型离子液体溶剂,使纤维素的溶解问题得以缓解。笔者对比分析了用于纤维素溶解的各种溶剂体系的研究现状、溶解机理及其优缺点,并特别介绍了离子溶剂体系的特点及其溶解机理,以及作为新兴的环保型溶剂的潜在前景,旨在为纤维素的改性、修饰及开发更多功能纤维素新材料提供参考。

关键词: 纤维素; 有机溶剂; 水溶剂; 酸溶剂; 离子液体

中图分类号: O 636.1⁺¹

文献标志码: A

纤维素(Cellulose)是自然界中广泛存在的可再生资源。随着各国对环境污染问题的日益重视,纤维素这种可持续发展的可再生资源的开发和应用愈来愈受到关注。目前,纤维素资源与纺织、轻工、化工、国防、石油、医药、生物技术、环境保护和能源等部门息息相关,被广泛应用于造纸、纤维膜、聚合物和涂料等纤维素材料的生产,但如何高效地分离出纤维素;研究制备纤维素基材料、再生纤维素以及纤维素晶体的物理化学结构,从而获得特殊性能的功能产品;研究开拓纤维素在新技术、新材料和新能源中的应用等等,成为国内外科学家竞相开展的研究课题^[1]。然而,纤维素的溶解一直是这个领域的难点。纤维素材料的加工成型及应用都离不开溶解。而在不同的溶剂中,纤维素溶解后的特性也表现出差异,例如液晶性质, Panar^[2], Werbowy^[3], Gray^[4]和 Gilbert^[5]等做了不同溶剂中的纤维素液晶体系的研究。Chanzy等^[6]报道了纤维素在NMMO(N-甲基吗啉-N-氧化物/水)中溶解后自身形成液晶相。这说明溶剂体系对纤维素基材料的研发有着重要的作用。笔者综述了纤维素的溶解最新研究进展,旨在为纤维素的改性、修饰及开发更多功能纤维素新材料提供参考。

1 纤维素的传统溶剂体系

纤维素的结构有2个明显的特点:(1)分子间和分子内强氢键作用;(2)纤维素纤维的局部规整的结晶序列^[7]。这两点使纤维素的溶解成为一大难题,影响到产物的加工和应用性能。要充分挖掘纤维素的应用性能,纤维素的溶解是瓶颈之一。

1.1 铜氨法 铜氨法的溶解机理被认为是溶解过程中形成了纤维素醇化物或是分子化合物^[8]。铜氨溶液对纤维素的溶解能力很强,但因铜和氨消耗量大,很难完全回收,而且污染严重,现已基本被淘汰。目前,铜氨溶剂主要用于纤维素聚合度的测试。其溶解度主要取决于纤维素的聚合度、温度以及金属络合物的浓度。铜氨溶液对氧和空气非常敏感,微量的氧就会使纤维素发生剧烈的氧化降解。纤维素铜氨化

收稿日期: 2009 - 12 - 22

基金项目: 国家自然科学基金(50763002, 50863002), 海南省自然科学基金项目(80605), 海南大学基金项目(hd09xm29, hd09xm72, hd09xm30)

作者简介: 徐田军(1979 -), 男, 江西萍乡人, 海南大学材料与化工学院2007级硕士研究生。

通信作者: 庞素娟, 女, 副教授, 联系电话: 0898 - 66278326, E-mail: psjuan95@yahoo.com.cn。

合物可被无机酸分解,产生纤维素沉淀——再生纤维素。

1.2 黏胶法 黏胶法溶解纤维素是一个包含化学反应的复杂过程。黏胶法制得的黏胶纤维具有良好的物理机械性能,其最大的缺陷是在生产过程中放出 CS_2 和 H_2S 等有毒气体和含锌废水,污染空气和水,破坏生态环境,而且操作费用昂贵。因此,黏胶法在过去的几年中已大量减少,特别是在发达国家已基本不再使用。

黏胶法的溶解机理是首先将纤维素用强碱处理生成碱纤维素,再与二硫化碳反应得到纤维素磺酸钠,然后溶解于 $NaOH$ 中,在纺丝溶液挤出的同时,中间化合物重新转化为纤维素^[9]。

1.3 酸溶剂法 对于酸溶剂,强调的是纤维素酸碱两性特征的“酸-碱概念”。质子酸、路易斯酸能在适当的浓度下溶胀和溶解纤维素,使纤维素的羟基质子化^[10]。当质子酸的量足够多、浓度适当时,纤维素就会溶解,例如硫酸和磷酸^[11]。硫酸的浓度小于 75% 时,只能使纤维素溶胀,不会溶解。对硫酸而言,最适宜的温度范围是 $0 \sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ^[12],温度过高将会导致纤维素的过度降解。同样,磷酸也只能在 81% ~ 85% 和 92% ~ 97% 这两个浓度区间内才能溶解纤维素,浓度小于 81% 时只会溶胀,在这两个浓度区间范围内只能部分溶解^[13]。此外,溶解纤维素的质子酸还有硝酸(68%)^[11]、盐酸(40% ~ 42%)^[14]等。对于作为纤维素溶剂的路易斯酸^[15],要求其反离子通常是一些低电荷大体积的阴离子,而且都需要相当高的浓度。

上述传统的溶剂体系在生产过程中由于二硫化碳和氨等有毒残留物质的存在,造成环境污染,环保问题无法解决,使其进一步的发展受到限制,有的已被淘汰。为了拓宽纤维素的应用,现在已有大量新的溶剂体系开发出来。

2 纤维素的新型溶剂体系

2.1 新型溶剂体系 新型的纤维素的溶剂可分为有机溶剂体系和水溶剂体系(又称之为无机溶剂体系)^[16]2种,具体分类如下:

有机溶剂体系	水溶剂体系
多聚甲醛/二甲基亚砷(PF/DMSO)	氢氧化钠/水($NaOH/H_2O$)
四氧化二氮/二甲基甲酰胺(N_2O_4/DMF)	氢氧化锂/尿素/水($LiOH/Urea/H_2O$)
二甲基亚砷/四丁基氯化铵·三水合物($DMSO/TBAF$)	氢氧化钠/尿素/水($NaOH/Urea/H_2O$)
二甲基亚砷/四乙基氯化铵($DMSO/TEAC$)	氢氧化钠/硫脲/水($NaOH/Thiourea/H_2O$)
氯化锂/二甲基乙酰胺($LiCl/DMAc$)	
N-甲基吗啉-N-氧化物/水($NMMO/H_2O$)	
氨/硫氰酸铵(NH_3/NH_4SCN)	
离子液体溶解体系	

纤维素的溶剂要求分子中必须含有电负性大、半径小的原子(离子),能与纤维素作用时产生强烈的氢键,来削弱或切断纤维素分子之间的氢键;或者含有电负性小、半径小的原子(离子),能与纤维素中的氧原子形成配位键,促使纤维素溶解于溶剂体系中,形成纤维素的溶液^[17]。众多的溶解方法各有千秋,适应的条件也是多种多样。

目前,最有发展前景的新型溶剂是有机溶剂体系中的离子溶解体系,它是当前研究的热点溶剂,笔者将在本文第3节重点介绍。

2.2 新型溶剂体系的溶解机理 关于纤维素的溶解机理,针对不同的溶剂体系,有不同的机理解释。目前认可的有以下几种纤维素-溶剂^[18]相互作用的理论。

2.2.1 有机溶剂体系的溶解机理 对于有机溶剂,大部分含有电负性大、半径小的原子(离子),如N原子和O原子,它们易与具有空轨道的原子形成配位键。Beger, Keck 和 Philipp^[19-20]提出的偶极非质子溶剂体系和含氧(碱性)溶剂体系的细分方式,单组分体系如NMMO,双组分体系如含氧碱性极性有机溶剂与LiCl组成的体系。假设靠库仑作用力生成了具有 Li^+Cl^- 离子偶极“扩充效应”的隐蔽离子氢键络合物,同时强调了纤维素长链上的 C_6 羟基所起的特殊作用^[21],即与N原子和O原子形成配位键。例如

NMMO, 其溶解机理过程见图 1^[22]。

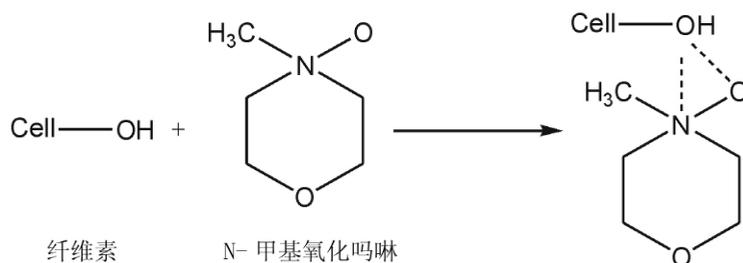


图 1 纤维素在 NMMO 中的溶解机理

在 LiCl/DMAc 溶剂体系中, Cl^- 与纤维素分子中羟基上的氢结合, 形成氢键并破坏纤维素晶格中原有氢键网络, 有利于 $(\text{DMAcLi})^+$ 离子对纤维素分子起溶剂化作用, 使纤维素分子链分离而溶解。其溶解反应式见图 2^[22]。

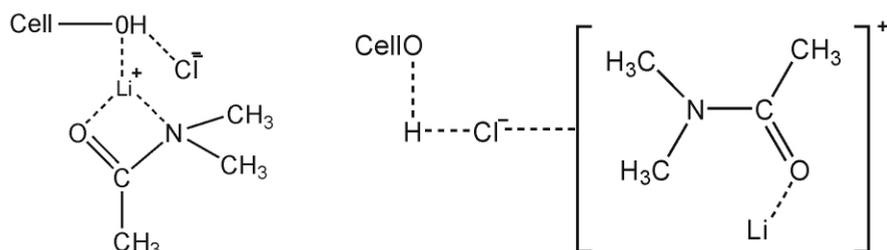


图 2 纤维素在 DMAc/LiCl 中的溶解机理

2.2.2 水溶剂体系的溶解机理 水溶剂体系中基本上都含有强碱物质, 如氢氧化钠、氢氧化锂等。假设纤维素长链上羟基的氧原子和氢原子参加了电子给体-受体相互作用, 在存在尿素的情况下, 纤维素和氢氧化钠进行反应, 生成 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{NaOH}]_n$ 和 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{ONa}]_n$, 这两个产物可以互相转化。温度越低, 纤维素钠 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{ONa}]_n$ 越易电离, 所以纤维素在低温下容易溶解。碱液还可以破坏纤维素分子间氢键, 尿素在碱环境中可以破坏分子内氢键。所以尿素的加入有利于促进纤维素的溶解。研究发现, 使用氢氧化钠/硫脲/尿素/水溶液作为纤维素的复合溶剂时, 该体系在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下能快速溶解纤维素, 且其过程是一个没有衍生物生成的直接溶解, 但该纤维素溶液在过高温下易凝胶化^[23]。这也充分说明了这种溶解机理的合理性。

迄今为止, 还没有一种普遍适用的理论模型可用于解释、理解和预测纤维素在非生化反应溶剂体系中溶解的作用机理^[18]。这主要是因为分子间可能存在多种相互作用方式, 以及不同的体系形成不同的络合物结构。同时, 除了能量因素之外, 还有几何因素, 即确定溶剂有效性起主要作用的活性试剂的分子大小和形状。所以, 只有对溶剂体系的研究有了充分的认识以后, 研发新的纤维素基材料才有了更可靠的平台。

3 离子液体溶剂体系

离子液体即是在室温下由某些盐溶解于有机溶剂组成的复合溶剂。将离子液体应用于纤维素的溶解, 主要在于它的独一无二的溶解属性, 以及萃取分离的方便性。与传统的纤维素溶剂相比, 离子液体还具有低挥发性、可回收利用、热性质稳定的优点, 减少了有机溶剂对环境造成的污染。另外, 离子液体还可用作新材料生产过程中的催化剂, 且与产物易于分离, 兼具优良的可设计性, 可以通过分子设计来获得特殊功能的离子液体。

常见的溶解纤维素的离子液体溶剂有 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$) (图 3a)、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 (AmimCl) (图 3b)、1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 ($[\text{BMIM}]\text{Cl}$)、氯化 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑盐 ($[\text{HeMIM}]\text{Cl}$) (图 3c)、1-乙基-3-甲基咪唑甲基膦酸酯盐 ($[\text{C}_2\text{mim}][(\text{MeO})$

RPO₂] (图 3d)、3-甲氧基-N-丁基吡啶氯盐、十四烷基苄基二甲基氯化铵等^[24]。

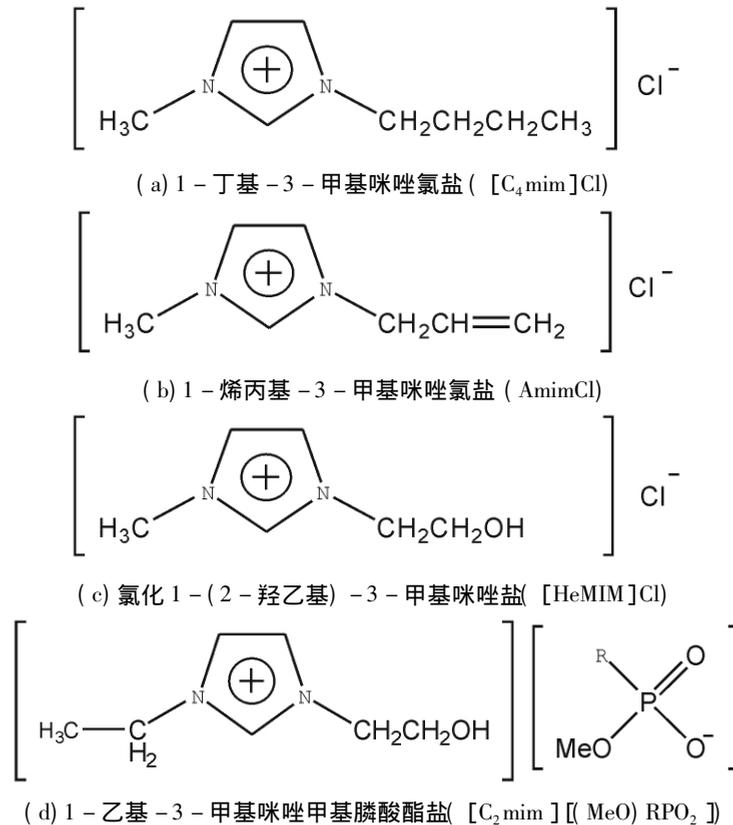


图3 有代表性的纤维素离子液体溶剂的化学结构

纤维素在离子液体溶剂体系中的溶解机理可以按照电子给体-受体络合物(EDA络合物)的假设和EDA作用模型进行解释^[25]。溶解过程可描述如下:纤维素-OH基的氧原子和氢原子参与EDA的相互作用,氧原子起了电子对给予体的作用,而氢原子作为电子接受体。其溶解机理过程见图4。

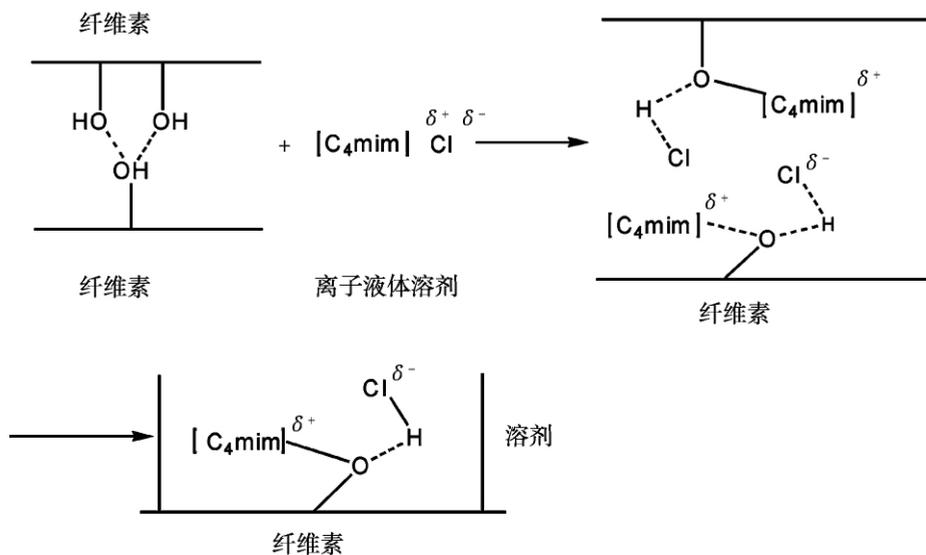


图4 离子液体溶解过程

2002年,美国阿拉巴马大学的 Scott K. Spear 等人^[26-27]就详细阐述了1-丁基-3-甲基咪唑氯盐离子液体([C₄mim]Cl)可以容易地溶解未经活化的纤维素,在此基础上又做了大量的研究工作^[28-29]。

2004年,北京航空航天大学以及中国科学院化学研究所任强等人^[30-31]研究了1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体(AmimCl),阐述了AmimCl是一种强大的、新颖的单组份非衍生化的纤维素溶剂,并

在此离子液体中制备了纤维素醋酸酯, 而且对纤维素在离子液体中的接枝共聚反应做了深入研究。

随着离子液体溶剂体系的不断研究及发展, 将会有更多的溶解纤维素的离子液体开发出来, 为纤维素的研究及应用提供更好的基础。

4 展望

纤维素的溶解是纤维素加工过程中的核心问题之一。在纤维素溶解的研究领域里, 多种新的纤维素溶解体系的开发, 为纤维素均相生化及开发多功能纤维素衍生物提供了良好的基础。

在科技快速发展的 21 世纪, 环保是人类发展的重要问题, 因此, 开发绿色环保的纤维材料将是新型工业的重要课题。利用离子液体作为溶剂进行纤维素的溶解, 由于其本身具有不会对环境造成污染、绿色环保、且可回收再利用等特点, 近年来逐渐成为一个研究热点。开发溶解性更好、操作更简便、制作周期更短的新型离子液体溶解体系, 将会是未来纤维素溶解的一个重要方向。

参考文献:

- [1] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 2871-2871.
- [2] GRAY D G. Transcrystallization of polypropylene at cellulose nanocrystal surfaces[J]. Cellulose, 2008, 15(2): 297-301.
- [3] STEPHANIE B C, GRAY D G. Dispersion of Cellulose Nanocrystals in Polar Organic Solvents David Viet[J]. Cellulose, 2007, 14: 109-113.
- [4] STEPHANIE B C, DAVID V, GRAY D G. Induced Phase Separation in Cellulose Nanocrystal Suspensions Containing Ionic Dye Species[J]. Cellulose, 2006, 13(6): 629-635.
- [5] DAI Q Z, JOHN F K, GILBERT R D, et al. Rheological behavior of lyotropic (acetyl) (ethyl) cellulose solutions with different chiroptical properties[J]. Polymer Preprints, 2003, 44(1): 1185-1186.
- [6] CHANZY H, PEGUY A. Oriented cellulose films and a mesophase system[J]. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1980, 18: 1137-1144.
- [7] 殷延开, 陈玉放, 戴现波, 等. 纤维素的溶解及活化过程[J]. 纤维素科学与技术, 2004, 12(2): 54-63.
- [8] 刘仁庆. 纤维素化学基础[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 160.
- [9] 杨文礼, 蒋昕培, 王庆瑞, 等. 纤维素与黏胶纤维[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981: 37.
- [10] TURBAK A F, HAMMER R B, PORTONY N A, et al. A critical review of cellulose solvent systems[J]. ACS Symposium Series, Washington, D C, 1977, 58: 12-25.
- [11] WARWICKER J O, SWELLING. In: N M Bikales, L Segal, eds. Cellulose and Cellulose Derivatives[M]. Vol. V, Part IV, New York: Wiley, 1971: 325-379.
- [12] SELLARS W, VILBRANDT F. Mercerization of cotton with sulfuric acid[J]. Am Dyest Rep, 1928, 17: 645.
- [13] WARWICKER J, JEFFRIES R, COLBRAN R L, et al. The Cotton Silk and Manmade Fibers Research Association[M]. Didsbury, Manchester, England: Shirley Institute, 1966.
- [14] WILLSTATTER R, ZECHMEISTER L. Hydrolysis of cellulose(1)[J]. Chem Ber, 1913, 46: 2401.
- [15] AALTONEN O, KARVINEN J, KOMPPA V, et al. Properties of rayon spun from cellulose dissolved in ethylpyridinium chloride solution[J]. Paperi ja Puu, 1977, 59(11): 739-742.
- [16] 王海云, 朱永年, 储富祥, 等. 溶解纤维素的溶剂体系研究进展[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(3): 54-58.
- [17] 李翠珍, 胡开堂, 施志超. 纤维素的新溶剂[J]. 纤维素科学与技术, 2002, 10(4): 60-64.
- [18] PHILIPP B, WAGENKNECHT W, NEHLS I, et al. 纤维素在新的非水有机溶剂体系中的均相衍生作用研究[J]. 林锡汉, 译. 高分子通报, 1990(1): 53-61.
- [19] HEINZE T, LIEBERT T, KLÜFERS P, et al. Carboxymethylation of cellulose in unconventional media[J]. Cellulose, 1999, 6: 153-165.
- [20] HEINZE T, LIEBERT T. Unconventional methods in cellulose functionalization[J]. Prog Sci, 2001, 26: 1689-1762.
- [21] 任天瑞, 沈斌, 李永红. 纤维素的均相化学反应[J]. 化学进展, 2004, 16(6): 948-953.
- [22] 刘瑞刚. 纤维素/NMMO/H₂O 溶液制备、溶液性能的研究和 Loycell 纤维的试制[D]. 东华大学, 1998: 16-21.
- [23] 查纯喜, 金华进, 顾利霞. 纤维素在氢氧化钠/硫脲/尿素/水溶液中的溶解和溶液特性[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2008, 34(1): 20-23.
- [24] 刘传富, 张爱萍, 李维英, 等. 纤维素在新型绿色溶剂离子液体中的溶解及其应用[J]. 化学进展, 2009, 21(9): 1800-1806.
- [25] 任强. 纤维素在离子液体中的溶解性能研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2003.
- [26] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. J. Am. Chem. Soc,

2002, 124: 4974–4975.

- [27] SWATLOSKI R P, ROGERS R D, HOLBREY J D. Dissolution and processing of cellulose using ionic liquids [P]. US 6, 824 599, 2004.
- [28] TURNER M B, HOLBREY J D, SPEAR S K, *et al.* Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids [J]. *Biomacromolecules* 2004 5: 1379–1384.
- [29] SWATLOSKI R P, HOLBREY J D, MEMON S B, *et al.* Using *Caenorhabditis elegans* to probe toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride based ionic liquids [J]. *Chem. Commun.* 2004 21: 668–669.
- [30] WU J, ZHANG J, ZHANG H, *et al.* Homogeneous Acetylation of Cellulose in a New Ionic Liquid [J]. *Biomacromolecules*, 2004 5: 266–268.
- [31] 任强, 武进, 张军, 等. 1-烯丙基-3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究 [J]. *高分子学报*, 2003(3): 448–450.

Progresses of Cellulose Solvent

XU Tian-jun, FENG Yu-hong, PANG Su-juan

(Key Laboratory of Ministry of Education for Application Technology of Chemical Materials in Hainan Superior Resources, College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: As biomass and reproduction resources for sustainable development, cellulose has been paid more and more attentions. Because of its high polymerization and crystallites degree, cellulose is difficult to dissolve in common solvents. The development of new solvent, especially new ionic liquid solvent, provided some new ways to solve the problem in recent years. In this paper, different solvent systems of cellulose were introduced, and the research existing condition, dissolve mechanism, application perspectives as new dissolvent for environmental protection were compared, whose purpose was to provide references for modification and decoration of cellulose and development of more cellulose materials with new functions.

Key words: cellulose; organic solvent; hydrosolvent; acid solvent; ionic liquid

(上接第186页)

Primer Screening in the Study on *Ligustrum lucidum* Ait. with ISSR Markers

LI Chuan-dai

(Agricultural College, Hainan University, Haikou 570228, China;)

Abstract: 50 ISSR primers were used in the ISSR-PCR amplification for 12 germplasm materials of *Ligustrum lucidum* Ait. from different areas, and 12 effective ISSR primers which were suitable for all germplasm materials of *Ligustrum lucidum* Ait. were selected out, which were used in the ISSR-PCR amplification for 12 germplasm materials of *Ligustrum lucidum* Ait. The results indicated that 228 distinct DNA bands are obtained, and 210 bands are polymorphic, which amount to 92.1% of the total bands amplified. Averagely, 19 bands could be obtained with each primer. The 12 primers selected could be effectively applied to ISSR analysis of the germplasm materials of *Ligustrum lucidum* Ait.

Key words: *Ligustrum lucidum* Ait.; ISSR marker; primer screening