

文章编号: 0253-9721(2008)02-0129-04

离子液体在天然高分子材料中的应用进展

程凌燕, 刘巍巍, 张玉梅, 王华平

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要 近几年离子液体在聚合反应和聚合物加工方面的应用研究引起了广泛的关注。详述了纤维素、蛋白质等天然高分子材料在离子液体中的溶解和再生, 包括溶解现象、溶解机制以及溶解和再生前后天然高分子的结构和性能变化等, 为开发以离子液体为溶剂的天然高分子材料的加工技术奠定基础。

关键词 离子液体; 天然高分子; 纤维素; 蛋白质; 溶解; 再生

中图分类号: TQ 340.41 文献标识码: A

Application of ionic liquids in natural polymer materials

CHENG Lingyan, LIU Weiwei, ZHANG Yumei, WANG Huaping

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract Recently the application of ionic liquids in polymerization and polymer processing has attracted much attention. This paper reviewed the dissolution and regeneration of natural polymer materials using ionic liquids as solvents, including dissolution phenomena, dissolution mechanism and the structure and performance variation before cellulose dissolved and after regenerated, which lays a foundation for the development of new process technique for natural polymer materials using ionic liquids as solvent.

Key words ionic liquid; natural polymer; cellulose; protein; dissolution; regeneration

自然界中存在着丰富的可再生天然高分子, 如动植物及微生物体内的多糖, 作为生命基础的蛋白质, 植物中的木质素等。在石油资源日益短缺的今天, 充分利用丰富的可再生天然高分子资源具有深远的意义。然而, 大多数天然高分子材料都没有热塑性, 其成型加工一般采用溶解再生或衍生化的技术路线, 而且天然高分子材料一般都是强极性化合物, 只能溶解在强极性溶剂或强酸、强碱中, 这些溶剂给环境造成污染。美国、日本以及欧洲的发达国家相继将这些污染严重的技术转移到发展中国家, 当然这并不是解决问题的根本办法。寻找天然高分子材料的环保加工技术, 成为多年来科学工作者不懈的目标, 如以 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)为溶剂的纤维素加工技术等。

离子液体是近年来兴起的一类极具应用前景的环保型溶剂, 其以不挥发、对水和空气稳定, 对无机、

有机化合物以及高分子材料具有良好的溶解性而广泛应用于电化学^[1]、有机合成^[2-3]、化工分离^[4]、材料制备^[5]等领域。最近, 以离子液体为溶剂, 将纤维素、丝蛋白、羊毛角蛋白等天然高分子材料溶解和再生以及衍生化反应, 已成为纤维材料加工的新技术之一。本文综述了离子液体在天然高分子材料中的应用情况, 为该技术的应用发展提供理论依据。

1 离子液体溶解纤维素

1.1 溶解现象

1934 年, Graenacher 发现了第 1 个可以溶解纤维素的有机熔融盐 N-乙基吡啶氯化物^[6], 但因其较高的熔点(118 ~ 120℃), 没有得到应用发展。2002 年, Swatloski 等首先发现纤维素无需活化可以直接溶解在室温离子液体中^[7], 为纤维素新溶剂体系的研究

收稿日期: 2007-04-10 修回日期: 2007-07-11

基金项目: 上海市科委项目(04JC14011)

作者简介: 程凌燕(1982—), 女, 硕士生。研究方向为纤维素纤维的清洁化生产。张玉梅, 通讯作者, E-mail: zhangym@dhu.edu.cn.

开辟了新领域。Swatloski 等在研究了不同结构的离子液体对纤维素溶解速率和溶解度的影响之后,发现阴离子为 BF_4^- 、 PF_6^- 的离子液体不能溶解纤维素,而阴离子为 Cl^- 、 Br^- 、 SCN^- 的离子液体能够溶解纤维素,并且通过微波加热可以提高溶解速率和溶解度,其中纤维素在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物((BMIM)Cl)中的溶解度可以高达 25%,但是随着阳离子中烷基链的增长,溶解度下降。研究过程中还发现,当纤维素在(BMIM)Cl 中的质量分数达到 10%时,通过热台偏光显微镜观察到溶液有双折射现象,称之为液晶现象,但文中没有相应的图片,且至今仍然没有这方面的详细报道。以水、乙醇、丙酮等为凝固剂,可以实现纤维素的再生,这为纤维素成膜或成纤奠定了很好的基础。

2003 年,任强等合成了一种新的室温离子液体,1-烯丙基-3-甲基咪唑((AMIM)Cl)氯化物^[8-9],同样对纤维素有很好的溶解性能,室温状况下,纤维素在(AMIM)Cl 中可以溶胀,60℃搅拌的条件下,纤维素可以很快溶解在(AMIM)Cl 中。随着温度的升高,纤维素在(AMIM)Cl 中的溶解速度加快,比较(AMIM)Cl 和(BMIM)Cl 对纤维素的溶解能力,发现同样溶解条件下含有双键的(AMIM)Cl 占有明显优势,推测其原因可能是(AMIM)Cl 的阳离子尺寸较小,但这一推测尚未得到进一步的验证。

2005 年,罗慧谋等合成了氯化 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑((HeMIM)Cl)离子液体,发现 70℃时活化后的微晶纤维素在(HeMIM)Cl 中的溶解度达到 5%~7%^[10],但是,由于含羟基季铵盐的热稳定性差,温度超过 80℃就开始分解,因此,(HeMIM)Cl 溶解纤维素的最高温度为 70℃,没有实用价值。

Heinze 则以(BMIM)Cl、3-甲基-N-丁基氯代吡啶((BMPy)Cl)和苄基二甲基十四烷基氯化铵(BDTAC)3 种离子液体作为溶剂,探讨了不同聚合度($DP = 290 \sim 1\ 200$)的纤维素的溶解情况,发现 3 种离子液体都是纤维素的直接溶剂,在溶解过程中没有发生纤维素的衍生化反应,且纤维素的溶解度随其聚合度升高而降低^[11]。

1.2 纤维在离子液体中的溶解机制

从上述溶解现象中可以发现,能够溶解纤维素的离子液体的共同特征是阴离子一般为卤素离子。正如 Swatloski 等^{[7]4975}所推测的,原因可能是 Cl^- 电负性强,能够与纤维素大分子上的羟基形成氢键,从而破坏了纤维素分子间或分子内的氢键作用。

对于这一推测,Moulthrop 等首先采用高分辨率

^{13}C NMR 对纤维素和纤维素低聚物在离子液体中的构象进行了研究。结果表明,纤维素在离子液体溶液中的构象与 β -(1→4)糖苷型纤维素低聚物相似,以此推测纤维素在(BMIM)Cl 溶液中处于无序状态,表明纤维素分子内和分子间的氢键被破坏^[12]。

张浩等则根据离子液体的电导率随温度的变化关系推测,当温度高于某一临界温度时,(AMIM)Cl 中的离子对解离成独立的 Cl^- 和 (AMIM)⁺,不仅仅是 Cl^- 与纤维素羟基中的质子形成氢键,而且离子液体的阳离子与纤维素羟基中的氧形成氢键,从而破坏纤维素原有分子内和分子间氢键,最终导致纤维素完全溶解^{[9]8275},这一推测还有待于进一步的验证。

为深入研究纤维素在离子液体中的溶解机制,Rensing 等^[13]采用 ^{13}C 和 $^{35/37}\text{Cl}$ NMR 研究了纤维素/离子液体溶液中(BMIM)Cl 的化学位移。结果发现,随着纤维素二糖/离子液体溶液浓度的增大,离子液体(BMIM)Cl 中阳离子 C-4' 和 C-1'' 的弛豫时间变化很小,而离子液体中阴离子 Cl^- 的弛豫时间随着溶液浓度的增大而显著降低,表明离子液体中阳离子与纤维素之间不存在相互作用, Cl^- 与纤维素羟基质子之间存在较强的相互作用。由式 $\lambda_{\text{obs}} = \lambda_{\text{free}} + (\lambda_{\text{bound}} - \lambda_{\text{free}})N \frac{[\text{carb}]_{\%} MW_{\text{IL}}}{MW_{\text{carb}}(100 - [\text{carb}]_{\%})}$ (其中 λ_{obs} 、 λ_{free} 和 λ_{bound} 分别为观察到的、自由的和受限制的 $^{35/37}\text{Cl}$ 信号的线宽, MW_{IL} 和 MW_{carb} 分别为离子液体和糖的分子量, $[\text{carb}]_{\%}$ 为碳水化合物的含量, N 为相互作用化学计量比)计算了纤维素二糖和葡萄糖与离子液体相互作用的化学计量比分别为 7.8 和 4.9,如果考虑溶质中的自由羟基数,可以得出纤维素大分子链中的羟基和离子液体中的 Cl^- 以 1:1 的化学计量比形成氢键,这也否定了关于离子液体中阳离子与高分子羟基上的氧形成氢键的推测。

对于离子液体(HeMIM)Cl,罗慧谋等指出^{[10]234},除离子液体中 Cl^- 和阳离子与纤维素作用外,阳离子侧链上有羟基,该羟基也可能与纤维素分子上的羟基形成氢键,进一步降低了纤维素分子内或分子间氢键,在阳离子、 Cl^- 和纤维素分子链上羟基的共同作用下,促进纤维素在离子液体(HeMIM)Cl 中的溶解,从而溶解性能优于离子液体(BMIM)Cl 和(AMIM)Cl。

1.3 纤维素的再生

对于纤维素/离子液体溶液可以通过添加水、乙醇、丙酮等凝固剂实现纤维素的再生^{[7]4795}。文献[7-11]均对再生前后纤维素的形态、结构和性能进

行了表征。

纤维素在离子液体中溶解前后的 FT-IR 谱图几乎完全相同,表明离子液体是纤维素的直接溶剂,溶解过程中没有发生纤维素的衍生化反应^{[9]8275}。

纤维素在离子液体中的溶解均导致其聚合度有所降低^{[9]8276-8277},这是纤维素在其他溶剂^[14]中溶解也会发生的,纤维素在离子液体中溶解的时间越长,溶解温度越高,纤维素降解的程度越大。有文献指出^{[11]523},采用(BMIM)Cl 和 BDTAC 作为溶剂时,微晶纤维素没有发生降解,云杉亚硫酸盐浆和棉短绒也只发生轻微降解;而采用(BMPy)Cl 作为溶剂时 3 种纤维素均发生很大程度的降解。

用 SEM 研究结果表明,以(BMIM)Cl 为溶剂,再生后的纤维表面形态明显改变,再生纤维表面粗糙,聚集的织态结构变成均相的宏观结构^{[7]4795};而以(AMIM)Cl 为溶剂,再生纤维素膜表面和内部均为致密的织态结构^{[9]8276},但该结果的说服力并不是很强,因为再生后的膜结构在很大程度上取决于凝固剂和凝固工艺条件,并不仅仅由溶剂决定。

再生纤维素的热分解温度降低,一定程度上反映了其热稳定性略有降低,而其中(AMIM)Cl 再生纤维素的分解温度略高于(BMIM)Cl 再生纤维素,这应该归结于分子量的差别。同时,再生纤维素热分解残留物均较原生纤维素要多,但二者的热分解残留量相近,从不同纤维素样品的 DTG 曲线可以看出,纤维素再生前后热失重的速率也存在差别^{[8]450}。

张浩等采用 XRD 研究表明,纤维素浆粕在离子液体(AMIM)Cl 中溶解、再生后,纤维素发生了由晶型 I 向晶型 II 的转变^{[9]8275}。罗慧谋等以离子液体(HeMIM)Cl 为溶剂对经碱活化处理后的纤维素进行了溶解和再生实验,发现再生前后纤维素的晶型没有改变^{[10]234}。

2 天然蛋白质在离子液体中的溶解

2.1 蚕丝蛋白在离子液体中的溶解和再生

蚕丝是天然高分子材料,主要成分是蚕丝蛋白质,与合成高分子相比蚕丝具有较好的力学性能。蚕丝蛋白实际上由 2 个大分子组成,分子量分别为 391 和 26 kDa。重链的结晶区主要由重复的 GAGAGS 氨基酸单元组成。这些区域为含有大量氢键的反平行的 α -晶型结构。氢键和结晶区的疏水性使蚕丝蛋白难于溶解在一般的有机溶剂中。文献^[15]发现蚕丝蛋白可以在离子液体中溶解,蚕丝蛋

白在离子液体中的溶解度和离子液体的阴、阳离子有关,其中阴离子具有更大的影响作用。100℃时,蚕丝蛋白在离子液体(EMIM)Cl 中的溶解度可达 23.3%。

广角 X 射线衍射研究表明,溶液加热到 100℃后,丝蛋白的结晶结构消失,离子液体破坏了蚕丝结晶区的氢键。拉曼光谱分析表明,乙腈和甲醇均可作为蚕丝蛋白再生的凝固剂,而水不能作为蚕丝蛋白再生的凝固剂。再生膜的结构和凝固剂有关,以乙腈为凝固剂产生较小结晶度的螺旋结构,而甲醇为凝固剂时则产生较高结晶度的透明膜,判定大分子为 β 型的平行排列结构^[16]。

2.2 羊毛角蛋白在离子液体中的溶解

角质化蛋白质因其独特的结构,使其不能熔融,只能通过选择适当的溶剂并控制适度的降解才能制成溶液。角蛋白质溶液不仅可以用于纺丝,也可以作为纺织品的整理剂,制取角蛋白质溶液具有广阔的应用前景。角蛋白质的大分子之间主要通过—S—S—建立起稳定的结合,角蛋白质中的二硫键含量很高,而二硫键使相邻的多肽链和自身多肽链相交联,形成立体网状结构,这是天然角蛋白在各种溶剂中不溶的原因。离子液体具有强烈的破坏氢键的能力,Xie 等研究了羊毛角蛋白纤维在不同离子液体中的溶解性能,X 射线衍射结果表明,溶解过程中羊毛角蛋白的 α -螺旋结构受到了破坏,热失重分析表明再生羊毛角蛋白纤维的热稳定性比天然羊毛角蛋白纤维要好^[17]。

此外,研究人员还发现含双氰胺基阴离子的离子液体可以溶解淀粉、环糊精等碳水化合物^[18]。文献^[19]报道了一种低黏度、极性、不含卤素离子的离子液体 1,3-二烷基咪唑甲酸盐对淀粉、木聚糖、角质和环糊精等多糖具有较好的溶解能力。Turner 等在溶解纤维素之前或者之后,把功能化添加剂或者溶解(如燃料、配位剂和其他高聚物)或者分散(如纳米粒子、黏土、霉)在离子液体中,制备了各种纤维素共混或复合物材料^[20-21]。Xie 等采用离子液体(BMIM)Cl 作溶剂制备了羊毛角蛋白/纤维素复合物材料如纤维和膜^[17]。

3 结 语

开发挥发性有机溶剂的替代溶剂,采用生物可再生资源做原料是化学研究的重要内容。离子液体应用于天然高分子材料不仅可以减少环境污染,对

于缓解日益紧张的石油资源问题也有着重要意义。这方面的研究工作还处于刚起步的阶段,天然高分子材料在离子液体中的溶解技术有待进一步提高,溶解机制和很多相关的物理化学问题有待进一步研究,尤其是其成型加工的后续工艺还需大量的研究。目前全世界只有为数不多的几个研究小组进行这方面的研究,但是从已经研究出的结果来看,这方面的研究应用前景十分广阔,相信这一领域的研究必将得到越来越多的重视。

FZXB

参考文献:

- [1] Carlin R T, Osteryoung R A, Wilkes J S, et al. Studies of titanium(IV) chloride in a strongly lewis acidic molten salt: electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy[J]. *Inorganic Chemistry*, 1990, 29: 3003 – 3009.
- [2] Welton T. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Review*, 1999: 99, 2071 – 2082.
- [3] Cinzia C, Daniela P. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity[J]. *J Phys Org Chem*, 2005, 18: 275 – 297.
- [4] Jonathan G H, Heather D W, Richard P S, et al. Room temperature ionic liquids as novel media for "clean" liquid-liquid extraction [J]. *Chemical Communications*, 1998 (16): 1765 – 1766.
- [5] Przemyslaw K. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes[J]. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 3 – 12.
- [6] Graenacher C. Cellulose solution: US Patent, 1 943 176[P]. 1934 – 01 – 09.
- [7] Richard P S, Scott K S, John D H, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. *J AM CHEM SOC*, 2002, 124: 4974 – 4975.
- [8] 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 – 451.
- [9] Zhang H, Wu J, Zhang J, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8272 – 8277.
- [10] 罗慧谋, 李毅群, 周长忍. 功能化离子液体对纤维素的溶解性能研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005 (21): 233 – 235.
- [11] Heinze T, Schwikal K, Barthel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5: 520 – 525.
- [12] Moulthrop J S, Swatloski R P, Moyna G, et al. High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions [J]. *Chemical Communications*, 2005(12): 1557 – 1559.
- [13] Richard C R, Richard P S, Robin D R, et al. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems [J]. *Chemical Communications*, 2006(1): 1271 – 1273.
- [14] Mohammad R K. Comparison of various solvents for determination of intrinsic viscosity and viscometric constants for cellulose [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86: 2189 – 2193.
- [15] David M P, Lawrence F D, Deborah G C, et al. Dissolution and regeneration of bombyxmori silk fibroin using ionic liquids[J]. *J AM CHEM SOC*, 2004, 126: 14350 – 14351.
- [16] David M P, Lawrence F D, Rajesh R N. Regenerated silk fiber wet spinning from an ionic liquid solution[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2005, 15: 4206 – 4208.
- [17] Xie H B, Li S H, Zhang S B. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7: 606 – 608.
- [18] Liu Q B, Janssen M H A, Rantwijk F V, et al. Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7: 39 – 42.
- [19] Yukinobu F, Akiko S, Hiroyuki O. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12): 3295 – 3297.
- [20] Megan B T, Scott K S, John D H, et al. Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1379 – 1384.
- [21] Megan B T, Scott K S, John D H, et al. Ionic liquid-reconstituted cellulose composites as solid support matrices for biocatalyst immobilization [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2497 – 2502.