

研究论文

两种咪唑类离子液体对杉木粉的溶解性能

郭立颖, 史铁钧, 李 忠, 段衍朋

(合肥工业大学化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 合成了氯化 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑 ([HeMIM]Cl) 和氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑 ([AMIM]Cl) 两种离子液体, 并用红外和核磁谱图对其结构进行表征。以不同浓度的 NaOH 对杉木粉进行活化预处理, 比较了这两种离子液体对活化后的杉木粉的溶解能力, 并用红外光谱和 X 射线衍射分析了溶解前和溶解后杉木粉的化学结构与结晶结构的变化。结果表明, 两种离子液体对木材中的纤维素表现出一定的溶解能力, 且 [HeMIM]Cl 对杉木粉的溶解能力优于 [AMIM]Cl, 当选用浓度为 25% 的 NaOH 对杉木粉进行活化时, 溶解性能最佳, 且溶解后再生纤维素的结晶度变低。

关键词: 离子液体; 杉木粉; 溶解率; 再生率

中图分类号: TQ 351.01⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 05-1299-06

Solubilities of two kinds of imidazolium ionic liquids for fir powder

GUO Liying, SHI Tiejun, LI Zhong, DUAN Yanpeng

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract: Two kinds of ionic liquids, 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium chloride ([HeMIM]Cl) and 1-allyl-3-methyl imidazolium chloride ([AMIM]Cl) were synthesized, and the chemical structures of the ionic liquids were confirmed by FT-IR and NMR spectrum. The solubilities of the ionic liquids for fir powder activated with different concentrations of NaOH were studied respectively. The chemical structure and crystalline form of fir powder before and after dissolution were analysed by FT-IR and XRD. It showed that the ionic liquids all had a good solubility for cellulose in activated fir powder, and the solubility of [HeMIM]Cl was better than that of [AMIM]Cl. When the concentration of NaOH to activate fir powder was 25%, the solubility was the best, and the crystallinity of the regenerated cellulose after dissolution decreased.

Key words: ionic liquids; fir powder; dissolution ratio; regeneration ratio

引 言

随着可持续发展环保意识的增强, 环境友好产品的研制与开发备受世人关注。木材作为自然界中蓄积量丰富的可再生资源, 被认为是 21 世纪非常具有发展前景的材料^[1]。但由于木材结构中存在的

纤维素结晶结构及半纤维素和木质素形成的三元网状结构, 其开发和利用受到一定限制^[2]。如果用适当的方法能将木材的纤维素和木质素分离开来, 则可使其应用领域更为广泛而有效。

室温离子液体是近年来绿色化学新兴研究领域之一^[3], 以其特有的良溶剂性、强极性、不挥发、

2007-09-24 收到初稿, 2007-12-04 收到修改稿。

联系人: 史铁钧。第一作者: 郭立颖 (1981—), 女, 博士研究生。

Received date: 2007-09-24.

Corresponding author: Prof. SHI Tiejun. **E-mail:** stjhfut@163.com

难氧化、对水和空气稳定等优良性能而备受化学工作者的青睐,被认为是替代常用挥发有机溶剂的新型绿色溶剂^[4-5],在化学合成、电化学、萃取分离、材料制备等诸多领域的应用也日益为世人所关注。离子液体溶解纤维素方面的报道还较多,如 Swatloski 等^[6]发现 1-丁基-3-甲基咪唑 ([BMIM]Cl) 离子液体可以溶解纤维素;郭明等^[7]初步研究了离子液体对微晶纤维素的溶解性能等。Liu 等^[8]报道了 [BMIM]Cl 处理过的麦秆纤维素的酶水解,实现了麦秆中纤维素的聚合度和结晶度的降低,但利用室温离子液体溶解木材粉的研究至今尚未见明确报道。

本文以甲基咪唑、氯乙醇、氯丙烯为主要原料,合成了两种功能化离子液体氯化 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑 ([HeMIM]Cl) 和氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑 ([AMIM]Cl),并研究其对杉木粉的溶解性能,为离子液体在杉木的开发和利用等方面提供一些必要的理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验主要原料: N-甲基咪唑 (纯度 > 99%), Alfa Aesar 公司产品; 氯乙醇 (分析纯), 天津市光复精细化工研究所; 氯丙烯 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇、氢氧化钠、乙醚等均为分析纯, 均为上海化学试剂有限公司产品。杉木粉, 合肥某木材厂废弃料。

实验主要仪器: 用 MAGNA-IR750 型傅里叶红外光谱仪和 AVANCE AV-400 型超导傅里叶数字化核磁共振谱仪确认两种离子液体的化学结构; 用 MAGNA-IR750 型傅里叶红外光谱仪和 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪分别分析溶解前后杉木粉中纤维素的特征基团变化和结晶度变化; 采用 XSJ-HS 型显微图像电脑分析系统定时取样观察杉木粉的溶解形貌。

1.2 离子液体的合成与表征

参考文献 [9] 制备离子液体 [HeMIM]Cl, 将得到的产物经 FT-IR 和 ¹H NMR 确认; 参考文献 [10] 制备离子液体 [AMIM]Cl, 将得到的产物经 FT-IR 和 ¹H NMR 确认。

1.3 溶解实验

1.3.1 杉木粉的预处理 将杉木粉用清水清洗 3 遍后置于普通烘箱中, 70℃ 条件下干燥 24 h。将烘

干的木粉用万能粉碎机 (10000 r·min⁻¹) 粉碎后进行筛分, 得杉木粉的平均粒径为 0.2 mm (80 目), 再用不同浓度的 NaOH 在常温常压下进行活化^[11], 1 h 后抽滤, 再用甲醇洗涤若干遍, 直至将残余在木粉中的 NaOH 全部洗去, 用 pH 试纸检测滤液至中性后, 置于真空烘箱中 50℃、0.04 MPa 干燥 4 h 后备用。

1.3.2 杉木粉的溶解及离子液体的回收 将 0.4 g 的杉木粉和 10 g 的离子液体 (质量比为 1:25) 置于 25 ml 的圆底烧瓶中, 在 75℃ 水浴加热条件下磁力搅拌进行溶解。采用光学显微镜定时取样, 观察溶解形貌。溶解 4 h 后, 将溶解体系置于离心管中, 在 2500 r·s⁻¹ 的离心机中离心 3 min。移出上层清液后用甲醇洗涤下层残渣并过滤, 滤渣在 50℃、0.04 MPa 的条件下烘干 4 h 后进行称重, 计算。

将移出的上层清液中加入适量蒸馏水, 搅拌后使溶解的木材粉重新析出, 静置 24 h 后进行过滤, 得到再生木材粉滤渣, 再用甲醇洗涤 3 次, 在 50℃、0.04 MPa 条件下烘干 4 h 后称重, 计算。滤液经真空干燥除水即可回收离子液体, 计算回收率约为 90%。杉木粉的溶解率和再生率计算如下

$$\text{溶解率} = \frac{\text{溶解前杉木粉质量} - \text{溶解后残渣质量}}{\text{溶解前杉木粉质量}} \times 100\%$$

$$\text{再生率} = \frac{\text{实际再生杉木粉质量}}{\text{溶解前杉木粉质量} - \text{溶解后残渣质量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 [HeMIM]Cl 和 [AMIM]Cl 红外光谱分析

图 1 是 [HeMIM]Cl 的红外光谱图, 由图 1 可知, 波数为 2956 cm⁻¹、1574 cm⁻¹ 和 1167 cm⁻¹ 处分别对应咪唑环上 C—H、C=N 伸缩振动峰和 C—H 弯曲振动峰, 2876 cm⁻¹ 是取代基上 —CH₃ 的对称伸缩吸收峰, 1073 cm⁻¹ 处是羟乙基中 C—O 伸缩振动峰, 1450 cm⁻¹ 是 —CH₂OH 上的 C—H 面内弯曲振动峰, 755 cm⁻¹ 是咪唑环的弯曲振动峰, 3400 cm⁻¹ 是羟乙基和少量的水缔合成的 O—H 伸缩振动宽峰。

图 2 是 [AMIM]Cl 的红外谱图, 由图 2 可知, 3083 cm⁻¹ 处是侧链 =CH₂ 上 C—H 的伸缩振动吸收峰, 2857 cm⁻¹ 处是 —CH₃ 的对称伸缩吸收峰, 1573 cm⁻¹ 和 1167 cm⁻¹ 分别是环中 C=N 伸缩振动吸收峰和 C—H 弯曲振动峰, 1645 cm⁻¹ 是烯丙基上的 C=C 双键伸缩振动峰, 1424 cm⁻¹ 是侧链 —CH₂

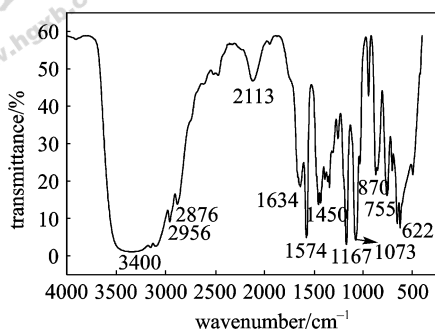


图 1 [HeMIM]Cl 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of [HeMIM]Cl

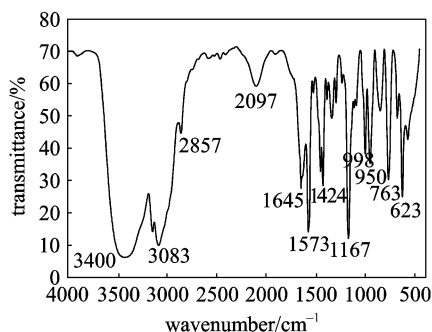


图 2 [AMIM]Cl 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of [AMIM]Cl

的 C—H 弯曲振动峰。998 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 分别对应于烯丙基中 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的 C—H 面内摇摆振动峰和 C—C 面内摇摆振动峰，763 m^{-1} 是咪唑环的弯曲振动峰，3400 cm^{-1} 是少量的水带来的杂峰。

2.2 [HeMIM]Cl 和 [AMIM]Cl 氢核磁共振谱图分析

将合成的 [HeMIM]Cl 和 [AMIM]Cl 两种离子液体分别以 DMSO 和 CDCl_3 为溶剂，进行氢核磁测试，得到的谱图分别见图 3 和图 4。

图 3 是 [HeMIM]Cl 的核磁谱图，图中 δ 为

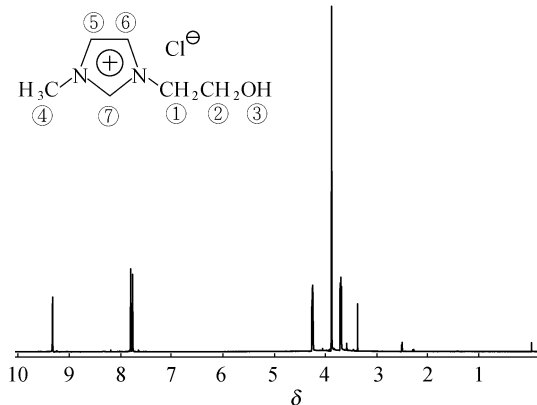


图 3 [HeMIM]Cl 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of [HeMIM]Cl

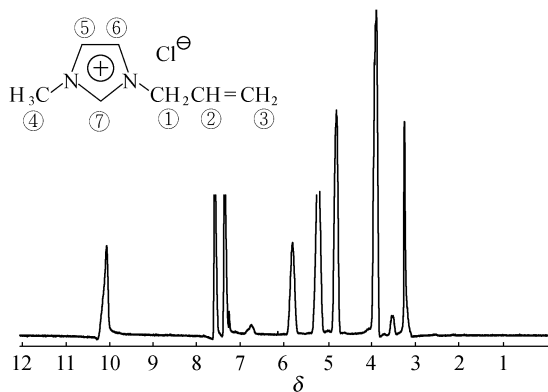


图 4 [AMIM]Cl 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of [AMIM]Cl

4.24、3.71 和 3.87 处分别对应于结构图中①、②和④位置的氢原子， δ 为 7.77 和 7.80 分别对应于⑤和⑥处的氢原子， δ 为 9.32 处对应⑦处的氢原子。③处是活泼氢，其 δ 值在 3.88 处，被④处的 δ 遮住，也可以从①②④处偏高的积分值得知。 δ 为 2.50 和 3.37 分别是溶剂和微量的水带来的杂峰。由此判定 [HeMIM]Cl 是目标产物。

图 4 是 [AMIM]Cl 的核磁谱图。图中 δ 为 4.80、5.22 和 5.81 分别对应结构图中①、②和③位置的氢原子， δ 为 3.88、7.26 和 7.59 分别对应④、⑤和⑥处的氢原子， δ 为 10.08 对应⑦处的氢原子。化学位移 δ 为 3.50 附近处是水中的氢原子，进一步说明了离子液体易吸水，且 [AMIM]Cl 是目标产物。

2.3 杉木粉的溶解实验

用合成的两种离子液体 [HeMIM]Cl 和 [AMIM]Cl 溶解木材粉，在不同浓度的 NaOH 活化作用下得到的溶解率和再生率两组曲线图分别见图 5 和图 6。

图 5 是 NaOH 的活化浓度与两种离子液体溶

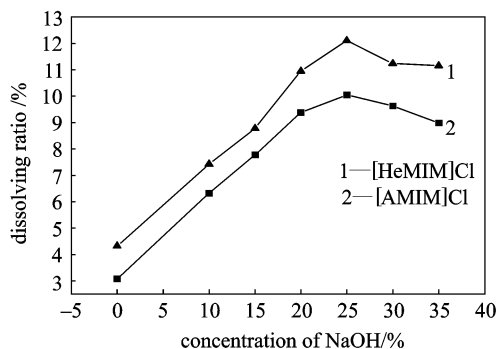


图 5 NaOH 浓度对杉木粉溶解率的影响

Fig. 5 Influence of concentration on solubility

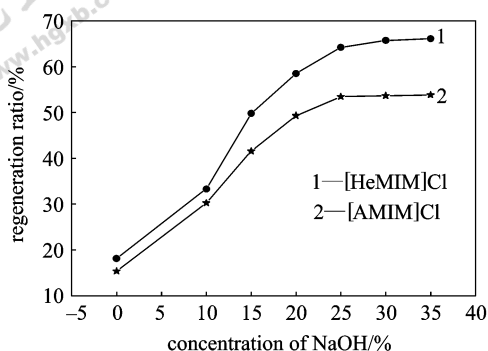


图 6 NaOH 浓度对杉木粉再生率的影响

Fig. 6 Influence of concentration on regeneration

解杉木粉的溶解率的关系曲线图。由图 5 可知，两种离子液体对未经活化（NaOH 的浓度为零）的原生木材粉的溶解效果都很差，随着 NaOH 浓度的增加，两种离子液体对杉木粉的溶解率也相应增加，在 NaOH 浓度达到 25% 时，[HeMIM]Cl 和 [AMIM]Cl 对木粉的溶解率均达到最大值，分别为 12.11% 和 10.05%。说明 NaOH 的活化浓度对溶解率有很大影响。这是因为在溶解前用 NaOH 活化木粉可以削弱木粉中纤维素分子间的作用力，破坏分子内和分子间氢键，纤维素纤维的微细结构发生深刻的变化，使被封闭在结晶区内的高反应活性的羟基裸露出来，促进了纤维素在离子液体中的溶解。因此，适当的 NaOH 浓度，可以更好的改善纤维素的微孔结构，促进反应试剂在其中的渗透、扩散和润胀，提高可及度，从而利于木材的纤维素被溶解。

图 6 是 NaOH 的活化浓度与两种离子液体溶解杉木粉的再生率的关系曲线图。由图 6 可知，两种离子液体对杉木粉的再生率均随着 NaOH 浓度的增加而增加，当 NaOH 浓度为 25% 时，再生率的数值变化趋于稳定。这是因为木粉再生率和溶解率存在一定关系，而木材的溶解率在 NaOH 浓度为 25% 时达到峰值，因此再生率在此浓度开始趋于平缓是可以理解的。综合两图的分析结果，可知活化剂 NaOH 浓度为 25% 时溶解效果最佳。

此外，两组曲线图清楚的说明了离子液体 [HeMIM]Cl 对杉木粉的溶解性能要优于 [AMIM]Cl。这是因为离子液体的阳离子 [HeMIM]⁺ 比 [AMIM]⁺ 更易于与纤维素中羟基上的氧结合，从而使得氢键更容易被破坏，这与离子液体液化纤维素的机理也是相吻合的^[6,10]。

2.4 溶解前后杉木粉的红外和 X 射线衍射分析

图 7 是溶解前未经碱处理的原生木材粉和经

[HeMIM]Cl 溶解后的木粉残渣的红外谱图。由图 7 可知，在 2909 cm⁻¹ 处的透过率可用来反映结晶度^[8]，溶解后杉木粉在该处的透过率增大，且峰形变钝，说明溶解后杉木粉中的纤维素结晶度降低了。1636 cm⁻¹ 处是木质素所含的苯环特征峰，该峰在溶解后变宽，透过率变大。1050 cm⁻¹ 和 1266 cm⁻¹ 处是纤维素的特征峰，溶解后该处的透过率增加，而且峰形变钝。而溶解前的 1120 cm⁻¹ 是纤维素 C—O—C 不对称伸缩产生的吸收峰在溶解后消失了。溶解后的杉木粉在 3397 cm⁻¹ 处透过率比溶解前有所增加，说明溶解后的杉木粉中结合水的含量减少了，同时也说明残渣中仍有纤维素的羟基存在。这说明杉木粉中的纤维素被部分溶解了。

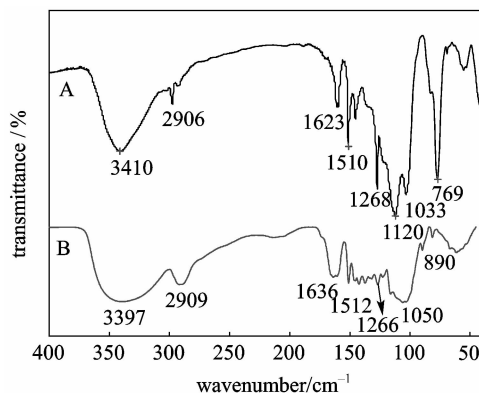


图 7 溶解前后杉木粉的 FT-IR 谱图

Fig. 7 FT-IR of fir powder before and after dissolving

A—original fir powder before dissolving;
B—fir powder draff after dissolving

图 8 是溶解前未经碱处理的原生木材粉和经 [HeMIM]Cl 溶解后木粉残渣的 X 射线衍射谱图。由图 8 可知，溶解前的杉木粉的衍射角 2θ 为 16.52°、22.34° 和 34.74°，这是木质纤维素的特征峰。而溶解后的木粉残渣在衍射角 2θ 为 16.52° 和 34.74° 处左右的特征峰消失，但在衍射角为 22.14° 处仍出现特征峰，此峰值较溶解前有所降低，且峰形略宽。这说明了经 [HeMIM]Cl 溶解后木质纤维素的结晶规整性变差，相对结晶度降低，但由于未被完全溶解的纤维素仍残留在残渣中，因此木粉残渣中仍有结晶特征峰存在，这与红外光谱分析结果是相一致的。

2.5 杉木粉溶解过程的形貌观察

杉木粉的溶解过程中，表现现象可以看到体系分两层，上层为离子液体，下层是杉木粉。

图 9 是以浓度为 25% 的 NaOH 活化处理过的

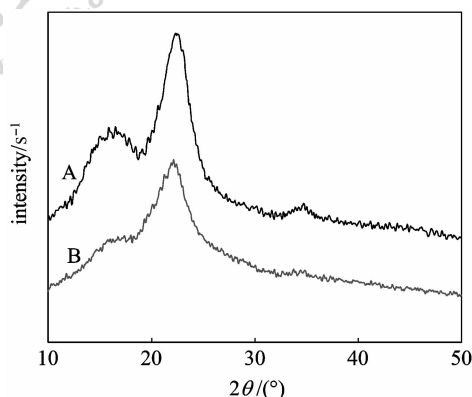


图8 溶解前后杉木粉的XRD谱图

Fig. 8 XRD of fir powder before and after dissolving

A—original fir powder before dissolving;
B—fir powder draff after dissolving

木粉被 [HeMIM]Cl 溶解的显微图片 (放大倍数 100)。图 9 (a) 是 NaOH 处理过的待溶解的木粉, 由图可见木粉是疏松多孔的网状结构。图 9 (b) 是被离子液体溶解 30 min 的形貌, 可以看到木粉被润湿后, 首先发生润胀, 使木材粉孔隙逐渐增大, 网状结构逐渐被破坏。图 9 (c) 是被离子液体溶解 60 min 的形貌, 木材中的纤维素成分组成的集束结构逐渐变得松散, 进而逐渐解离, 形成细丝状。图 9 (d) 是被离子液体溶解 90 min 的形貌, 可以看出随着溶解时间的延长, 纤维素细丝逐渐变细变短, 直至被完全溶解进入上层离子液体中, 而未被溶解的纤维素仍残留在不溶的木质素中, 以沉淀的形式落在容器的底部。这说明木材中的纤维素和木质素的交联网状结构彻底被打开, 实现了纤维素和木质素的分离。

3 结论

通过合成两种离子液体 [HeMIM]Cl 和 [AMIM]Cl, 研究其对杉木粉的溶解性能, 得到以下结论:

(1) FT-IR 和 ^1H NMR 谱图的结构分析确认了合成的离子液体氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑 ([AMIM]Cl) 和离子液体氯化 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑 ([HeMIM]Cl) 是目标产物。

(2) [AMIM]Cl 和 [HeMIM]Cl 均能部分溶解杉木粉中的纤维素, 且当 NaOH 的浓度为 25% 活化木粉时, 离子液体对杉木粉的溶解性能最佳, 且 [HeMIM]Cl 溶解性能优于 [AMIM]Cl。

(3) 溶解前后杉木粉的 FT-IR 谱图和 X 射线

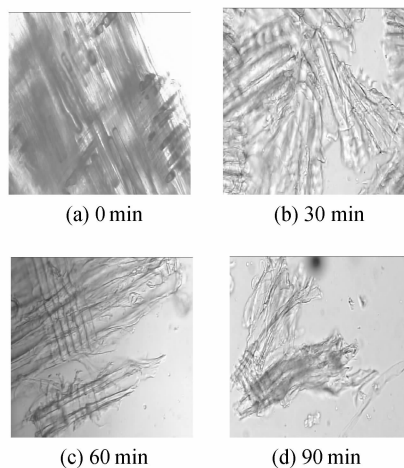


图9 [HeMIM]Cl 溶解杉木粉在不同时间内显微镜视野下的溶解形貌

Fig. 9 Optics microscope images of fir powder dissolution in [HeMIM]Cl at different time

衍射谱图都证明了杉木粉中部分纤维素被溶解了, 且溶解后纤维素结晶规整性变差, 相对结晶度降低。

(4) 溶解过程的形貌观察也说明了杉木粉中的纤维素被离子液体溶解, 实现了纤维素和木质素的分离。

References

- [1] Jie Shujun (揭淑俊), Zhang Qihui (张求慧), Zhao Guangjie (赵广杰). Liquefaction of wood and application of preparation macromolecule materials. *Communication of Forestry Chemistry* (林产化工通讯), 2005, **39** (6): 43-48
- [2] Wei Yuping (魏玉萍), Wang Donghua (王东华), Cheng Fa (程发). The preparation of polyurethane adhesives with benzylated wood. *Test and Research* (试验与研究), 2002 (1): 8-10
- [3] Seddon K R. Ionic liquids—a taste of the future. *Nature Materials*, 2003, **2** (6): 363-365
- [4] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids—solvents of the future. *Science*, 2003, **30** (2): 792-793
- [5] Zhao D B, Wu M, Kou Y, *et al.* Ionic liquids: application in catalysis. *Catalysis Today*, 2002, **74** (1/2): 157-189
- [6] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D. *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** (18): 4974-4975
- [7] Guo Ming (郭明), Yu Zheliang (虞哲良). Preliminary study on dissolubility of microcrystalline cellulose in the imidazolium ionic liquid. *Biomass Chemical Engineering*

- (生物质化学工程), 2006, **40** (6): 9-12
- [8] Liu Liying, Chen Hongzhang. Enzymatic hydrolysis of cellulose materials treated with ionic liquid [BMIM]Cl. *Chinese Science Bulletin*, 2006, **51** (20): 2432-2436
- [9] Luis C Branco, Joao N Rosa, Joaquim J Moura Ramos, Carlos A M Afonso. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chem. Eur. J.*, 2002, **8** (16): 3671-3677
- [10] Zhang Hao, Wu Jin, Zhang Jun, He Jiasong. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid; a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, 2005, **38** (20): 8272-8277
- [11] Wang Y L, Cheng B W, Zhao J S. Cellulose activation. *J. Tianjin Polytech. Univ.*, 2002, **21** (2): 83-86