

综述评论

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2020.05.001

新型溶剂体系下纤维素溶解机理研究进展



LI Xin

李鑫, 游婷婷, 许杜鑫, 李海潮, 吴玉英, 许凤*

(北京林业大学 生物质化学北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 综述了近年来国内外学者们提出的新型纤维素溶剂体系, 包括水相溶剂体系(氢氧化钠/水、碱/尿素/水和 NaOH/硫脲/水、季铵盐/水和季磷盐/水、熔融无机盐水合物)和有机溶剂体系(氯化锂/N,N-二甲基乙酰胺、离子液体、低共熔溶剂)溶解纤维素的能力及溶解机理, 并探讨了不同溶剂体系的优缺点, 为未来纤维素绿色溶剂开发利用提供参考。

关键词: 纤维素; 新型溶剂; 溶解; 机理

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2020)05-0001-09

引文格式: 李鑫, 游婷婷, 许杜鑫, 等. 新型溶剂体系下纤维素溶解机理研究进展[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(5): 1-9.

Research Progress on Dissolution Mechanism of Cellulose in Novel Solvent Systems

LI Xin, YOU Tingting, XU Duxin, LI Haichao, WU Yuying, XU Feng

(Beijing Key Laboratory of Lignocellulosic Chemistry, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The cellulose dissolution capability and dissolution mechanism of current novel solvent systems, including aqueous solvent systems (NaOH aqueous solution, alkali/urea and NaOH/thiourea aqueous solution, quaternary ammonium/phosphine aqueous solution, and molten inorganic salt hydrates) and organic solvent systems (LiCl/N,N-dimethylacetamide, ionic liquids and deep eutectic solvents) were reviewed. Sequentially, the advantages and disadvantages of various solvents were discussed, which could provided a reference for the future development and utilization of green cellulose solvents.

Key word: cellulose; novel solvent systems; dissolution; mechanism

纤维素是植物细胞壁的主要化学组分之一, 大量存在于木材、秸秆、竹子、棉等木质纤维原料中。开发纤维素膜、丝、凝胶等生物质基材料以及改性制备羟甲基纤维素等衍生物, 在化工、纺织、医药卫生、油田化学和生物化学等领域具有广阔的应用前景^[1]。考虑到煤炭、石油、天然气等不可再生资源的日益枯竭, 充分高效地利用纤维素这类可再生资源, 对维持社会经济的可持续发展、减少传统能源工业对不可再生资源的依赖具有重要意义^[2]。纤维素是由 D-吡喃葡萄糖通过 β -1,4 糖苷键连接而成的线型高分子多糖, 其中大量醇羟基容易形成多重的分子间和分子内氢键, 削弱了大部分羟基的亲合作用, 从而使其难溶于水和普通有机溶剂。目前, 溶解纤维素的方法可以分为衍生化溶解法和直接溶解法, 前者溶解过程中溶剂体系与纤维素发生衍生化反应促进溶解, 例如, NaOH/CS₂、多聚甲醛/二甲基亚砷、N₂O₄/二甲基甲酰胺等溶剂体系; 后者属于物理溶解, 溶剂体系主要破坏纤维素氢键网络, 包括 N-甲基吗啉-N-氧化物 (NMMO) 体系、碱水溶液体系、LiCl/二甲基乙酰胺、离子液体等。当前的纤维素工业化溶解技术

收稿日期: 2020-04-01

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目资助(2017YFD0601004)

作者简介: 李鑫(1995—), 女, 山西原平人, 博士生, 主要从事生物质能源材料与化学品方面的研究

* 通讯作者: 许凤, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源高值转化为化学品及功能材料研究; E-mail: xfx315@bjfu.edu.cn.

主要有黏胶法和莱赛尔法,黏胶法采用衍生溶剂 NaOH/CS_2 溶解纤维素,通过与纤维素发生化学反应形成纤维素衍生物,使其溶解,该生产过程工艺繁琐,会排放 CS_2 等有害物质,造成环境污染并损害人体健康,不利于可持续发展;莱赛尔法生产技术中采用绿色溶剂 NMMO 物理溶解纤维素,环境友好,但价格昂贵,且溶剂的热不稳定性及相关副反应发生可能引起爆炸性危险^[3]。因此,开发和应用工艺简单、安全有效的新型纤维素溶剂是影响纤维素市场竞争力的核心。溶解纤维素的新型溶剂体系包括两类:一类是水相溶剂体系,即由两种或两种以上组分组成的含水混合液,水在溶解过程中有润胀纤维素、降低溶液黏度、调节试剂两亲性等作用;另一类是有机溶剂体系,即完全由有机组分组成的非水溶剂。本文结合国内外最新研究进展,将近年来开发的两类新型纤维素溶剂体系进行了综述,以期对未来开发出更加低廉环保、溶解性能优异的高效溶剂体系提供参考。

1 水相溶剂体系

1.1 氢氧化钠/水溶剂体系

$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系是能溶解纤维素的最简单、经济的溶剂体系^[4]。较低相对分子质量 ($< 40\ 000$) 的非结晶态纤维素在 $4\ ^\circ\text{C}$ 可溶解于 $8\% \sim 10\%$ NaOH 溶液中,但溶解度较小^[5]。为了提高纤维素在 NaOH 溶液中的溶解性能,需要利用蒸汽爆破技术^[6]、水热处理^[7]、酶修饰^[8]、机械球磨^[9] 等手段对纤维素进行前处理。Kamide 团队^[6] 将纤维素与 NaOH 溶液的混合物置于高温高压蒸汽(如 $183 \sim 252\ ^\circ\text{C}$, $1.0 \sim 4.9\ \text{MPa}$,持续 $15 \sim 300\ \text{s}$) 中,经爆破后迅速减压,破坏了纤维素的超分子结构,从而获得高浓度纤维素溶液。他们认为蒸汽爆破使纤维素吡喃糖环 C_3 上的仲羟基(见图 1)与相邻葡萄糖单元环上羟基氧原子之间的氢键局部断裂,从而提高纤维素在 NaOH 溶剂体系中的溶解能力。纤维素经高温水热($173\ ^\circ\text{C}$, $30 \sim 70\ \text{min}$) 处理后,可直接溶解于 NaOH 溶液中,但其相对分子质量和结晶度均会降低^[7]。另外,将纤维素分散液添加到纤维素酶的醋酸缓冲液中进行酶处理,可得到相对分子质量、结晶度及氢键数目较少的纤维素,该纤维素经过滤和洗涤即可溶解在 NaOH 溶液中^[8]。对纤维素进行机械球磨也可以降低其结晶度、打破分子间和分子内氢键,从而提高纤维素的溶解度^[9]。

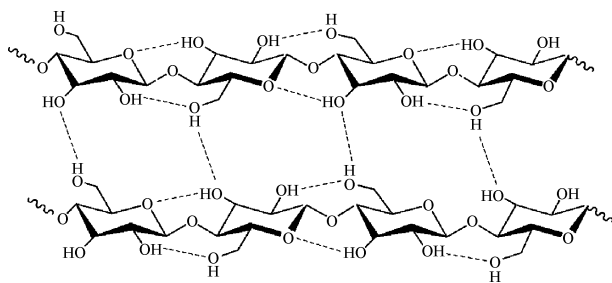


图 1 纤维素的分子结构

Fig. 1 Cellulose molecular structure

在高浓度 NaOH 溶液中,强电负性 OH^- 与纤维素羟基反应生成带负电荷的碱纤维素,并通过静电作用吸引钠离子,使纤维素氢键断裂,进而实现溶解^[10]。核磁(NMR)技术和拉曼光谱分析结果显示:随着 NaOH 浓度增大,纤维素 C 原子化学位移线性增大,在溶液中的存在形态由 Na-纤维素 I 复合物转变为 Na-纤维素 II 复合物^[11-12]。Moigne 等^[13] 对溶解机理进行深入研究发现,纤维素在 8% NaOH 溶液中的溶解是一个不断破坏纤维素分子氢键的过程,氢键逐步解离形成多层次结构。因此,影响纤维素溶解的主要因素是其分子结构和分子链所处的化学环境。 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 体系虽然价格低廉,但溶解能力有限,只能溶解低相对分子质量或经过前处理的纤维素和再生纤维素,难以实现纺丝或制膜工业化生产。

1.2 碱/尿素和 $\text{NaOH}/$ 硫脲水溶液体系

基于前人对碱水体系的探索,张俐娜院士团队开发了无毒、低成本、快速低温溶解纤维素的碱/尿素和 $\text{NaOH}/$ 硫脲水溶液体系。其中,碱的种类对溶解效果影响较大,研究表明:在 $-12\ ^\circ\text{C}$ 条件下,没有经过前处理的黏均相对分子质量(M_η)为 $1.14 \times 10^5 \sim 3.72 \times 10^5$ 的纤维素在 7% $\text{NaOH}/12\%$ 尿素和 4.2% $\text{LiOH}/12\%$ 尿素体系中完全溶解只需 $2\ \text{min}$,但在 $\text{KOH}/$ 尿素中却无法溶解^[14]。另外, 9.5% $\text{NaOH}/4.5\%$ 硫脲体系预冷至 $-5\ ^\circ\text{C}$ 同样能够迅速溶解纤维素,利用湿法纺丝可以制备出力学性能优良(拉伸强度为 $2.0 \sim 2.2\ \text{cN/dtex}$) 的纤维素丝^[14]。 $\text{NaOH}/$ 尿素、 $\text{LiOH}/$ 尿素和 $\text{NaOH}/$ 硫脲体系溶解纤维素机理如图 2 所示,低温下 NaOH 水合物 $[\text{Na}^+(\text{OH})_m \cdot \text{OH}^-(\text{OH})_n]$ 或 LiOH 水合物 $[\text{Li}^+(\text{OH})_m \cdot \text{OH}^-(\text{OH})_n]$

更容易与纤维素羟基结合形成新的氢键网络,从而破坏纤维素自身分子内和分子间氢键,尿素或硫脲分子通过动态自组装快速包覆在蠕虫状碱和纤维素的氢键网络外部,形成碱-尿素-水的集群或 NaOH-硫脲-水的集群,DSC 和 ^{13}C NMR 分析结果证明:这种稳定自组装集群的形成促使纤维素快速溶解,同时尿素或硫脲稳定已溶解的纤维素分子,阻止其聚集或凝胶化^[15]。Huang 等^[16]采用固态 NMR 技术研究了 LiOH/尿素/纤维素体系中 Li^+ 的存在形式及各组分之间的相互作用,结果表明:4 种不同形式的 Li^+ 与纤维素链相互作用,阻止链自聚集,促进溶解。另外,其他生物聚合物,如甲壳素、壳聚糖等在低温碱/尿素水溶液也可以溶解,其溶解机理与纤维素的溶解机理一致^[17-18]。然而,由于碱/尿素和 NaOH/硫脲水溶液体系只能溶解草浆、甘蔗渣浆等低聚合度的纤维素,且纤维素在预冷溶剂中存在分散不均匀、易发生凝胶化、溶解条件苛刻等问题,阻碍了该体系的工业化进程^[19]。

1.3 季铵盐/季磷盐水溶液及其复合溶剂体系

季铵盐/季磷盐水溶液是一种常温快速溶解纤维素的新型溶剂体系,该体系解决了碱/尿素和 NaOH/硫脲水溶液体系溶解条件苛刻的难题。Heinze 等^[20]报道称四丁基氟化铵三水合物($\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)/二甲基亚砜(DMSO)体系在室温下可快速(15 min)溶解相对分子质量高达 105 300 的纤维素。在此溶解体系中, F^- 与水产生氢键作用,加入纤维素后, F^- 与纤维素的羟基形成新的氢键,破坏了纤维素自身氢键网络,从而溶解纤维素^[21]。2012 年,四丁基氢氧化铵(TBAH)和四丁基氢氧化磷(TBPH)水溶液体系室温溶解纤维素的研究成果被相继报道,室温溶解纤维素溶剂体系引起了学术界的极大关注^[22]。TBAH 和 TBPH 水溶液在室温条件下可以快速(5 min)溶解 20% 的未经前处理的微晶纤维素,制得透明溶液,且纤维素未被降解或衍生化^[22]。Alves 等^[23]利用固态 NMR 技术对该溶剂体系中固体和液体的纤维素信号分别进行了表征,结果表明:与 NaOH-纤维素溶液相比,在 TBAH/ H_2O 溶液中的液体纤维素 C 原子信号明显强于固体的信号,表明 TBAH/ H_2O 体系溶解纤维素能力更强。

季铵盐/季磷盐水溶液体系溶解纤维素机理主要涉及自由基反应、双亲性调控等。Chen 等^[24]提出微晶纤维素在 TBAH/DMSO 溶剂体系中的溶解机理是自由基反应,即纤维素溶解度与混合溶剂中的自由基量呈正相关,如图 3 所示,DMSO 自由基首先进攻纤维素还原性末端,使纤维素链从还原性末端打开,导致分子间氢键($\text{C}_6\text{-OH}\cdots\text{OH-C}_3$)暴露在溶剂中,最终溶解。此外,调控季铵盐水溶液与纤维素晶体之间的双亲性,可实现对该溶剂体系的增溶作用。Wei 等^[25]为了提高 TBAH 水溶液对纤维素的溶解度,在溶剂中添加尿素,研究表明:40%~60% TBAH 水溶液随浓度不同表现出不同的双亲性,加入尿素可以屏蔽已溶解纤维素分子的疏水区域,从而抑制纤维素再生。TBAH 和 TBPH 水溶液体系溶解纤维素的条件温和、溶解度高且体系中允许含有大量水分,因此是一类有巨大潜力的纤维素溶剂体系^[26]。

1.4 熔融无机盐水合物

近年来,原料易得、价格低廉的熔融无机盐水合物作为纤维素的新溶剂受到了研究者的广泛关注。常用来溶解纤维素的无机盐水合物有: $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{SCN})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及混合体系 $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{NaClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}/\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{Ca}(\text{SCN})_2/\text{H}_2\text{O}$ 等^[27-28]。早在 20 世纪 70 年代,Richard 和 Williams 就使用甲基 β -D-吡喃葡萄糖作为模型物研究 ZnCl_2 水溶液和纤维素之间的作用,结果表明: ZnCl_2 与 D-吡喃葡萄糖上的 C_2 和 C_3 邻羟基之间存在复合结构^[29]。Lu 等^[30]研究指出:在 80 °C 时,细菌纤维素在 $\text{ZnCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中的最大溶解度为 5.5%,制备的再生

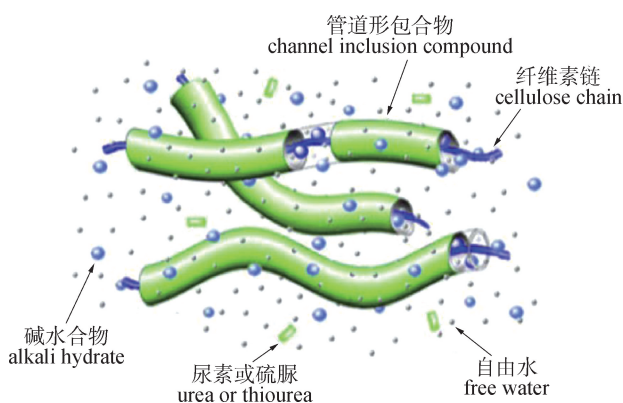


图2 NaOH/尿素体系溶解纤维素的机理^[15]

Fig. 2 Dissolution mechanism of cellulose in NaOH/urea system^[15]

纤维由于表面原纤化和低结晶度,机械性能较差。另外,未经任何前处理的木浆在 100 °C 下可以溶解于 55% 的 $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 水溶液中,这是由于 Ca^{2+} 与骨架葡萄糖环中的氧原子(主要为 C_6 位置)相互作用,破坏纤维素的分子结构^[31]。纤维二糖在无机盐溶液中的溶解规律遵循 Hofmeister 序列,即溶解度由大到小为 $\text{ZnCl}_2 > \text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O} > \text{KCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$,其溶解机理是金属阳离子水合物与纤维素 C_5 和 C_6 位置的氧原子相互作用,与金属阳离子结合的 Cl^- 进而去破坏纤维素氢键^[32]。Yang 等^[28]提出了一种新的纤维素溶解再生工艺,即纤维素在 110 ~ 130 °C 溶解于 54% ~ 60% LiBr 水溶液中,经凝固再生后制备出具有高度多孔三维结构的再生纤维素凝胶。纤维素在熔融无机盐水合物中的溶解机理尚不明朗,仍需要进一步研究。

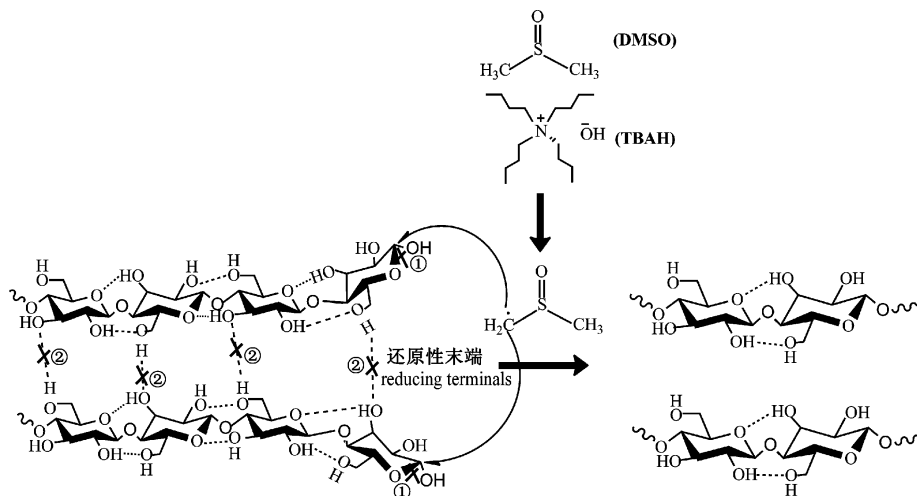


图3 TBAH/DMSO体系溶解纤维素的机理^[24]

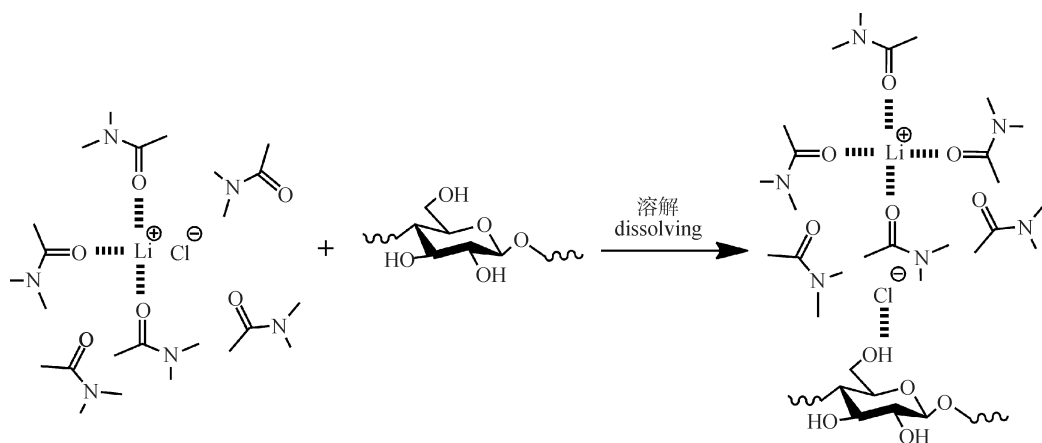
Fig. 3 Dissolution mechanism of cellulose in TBAH/DMSO system^[24]

2 有机溶剂体系

2.1 氯化锂/N,N-二甲基乙酰胺溶剂体系

LiCl 与 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)简单复合对纤维素表现出了良好的溶解能力,这与络合物分子的空间结构有关^[33]。其中, LiCl 的质量分数对纤维素溶解度影响较大,研究表明:当复合体系中 LiCl 的质量分数为 10% 时,纤维素(聚合度为 550)最大溶解度可达 16%^[34]。Matsumoto 等^[35]指出 LiCl/DMAc 体系可以在室温下溶解高相对分子质量($>1\ 000\ 000$)的纤维素,且纤维素无明显降解。为了加快溶解速度,需要对纤维素进行前处理,常用的处理手段是将纤维素原料机械粉碎、活化、在水或二氧六环中溶胀后再加入乙醇、甲醇或丙酮等进行溶剂交换^[36-37]。

目前该体系被广泛接受的溶解机理有两种,其中一种是由 McCormick 等提出的,即 Li^+ 与 DMAc 的羰基之间形成离子-偶极配合物,而 Cl^- 和纤维素的羟基之间形成氢键^[38]。Morgenstern 等^[39]通过观察和分析 ^7Li NMR 的化学位移,证实了 Li^+ 与纤维素链之间存在密切的相互作用,并提出新的机理,即在 LiCl/DMAc 溶解纤维素的过程中, Li^+ 内配位层中的一个 DMAc 分子被一个纤维素羟基取代。Zhang 等^[40]在此基础上继续提出了 $\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ 离子对同时裂解打破了纤维素分子间氢键(图 4),纤维素羟基质子与 Cl^- 形成强氢键,而 Li^+ 与 DMAc 分子形成溶剂化物,该溶剂化物通过与 Cl^- 形成氢键作用来达到电荷平衡,进而实现溶解。 LiCl/DMAc 体系溶解的纤维素溶液无色透明,且纤维素在其中不会发生显著降解,因而该体系在分析技术、制备纤维素衍生物等领域具有广泛的用途^[41]。然而,通过对 LiCl/DMAc 体系进行光散射研究发现,纤维素稀溶液中存在小的团聚体,利用机械剪切作用可以暂时消除这些团聚体^[42],但是,当 LiCl 的质量分数低于 6% 或纤维素的质量分数高于 2% 时,纤维素溶液中存在不溶物,且该溶液随储存时间延长黏度逐渐降低,证明纤维素在其中处于亚稳态^[43]。同时, LiCl/DMAc 溶剂体系价格昂贵、回收困难的缺点也限制了其商业应用的开发。

图 4 LiCl/DMAc 体系溶解纤维素的机理^[40]Fig. 4 Dissolution mechanism of cellulose in LiCl/DMAc system^[40]

2.2 离子液体及其复合溶剂体系

离子液体(ILs)是指在相对较低的温度($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)下以液体形式存在的盐溶剂体系,具有不易挥发性、化学和热稳定性、不可燃性、较低的蒸汽压、结构可设计性等优异性能^[44]。2002年,Rogers团队^[45]首次报道了烷基咪唑类离子液体可物理溶解纤维素,开辟了一类新型纤维素溶剂的研究领域。随后,Zhang等^[46]在咪唑阳离子结构中引入带有不饱和双键的烯丙基,合成了新型室温离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AmimCl),未经任何前处理的纤维素样品可以溶解在其中,并且以水为凝固溶制备的再生纤维素薄膜具有较高的机械性能。在此基础上,熔点更低、黏度更小和溶解能力更强的1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EmimAc)被成功合成^[47]。至此,ILs在纤维素化学中的应用开始引起科学家们广泛的关注,越来越多新型ILs被陆续报道。可溶解纤维素的新型ILs类型主要有咪唑类、吡啶类、胆碱类和超碱类等。新型功能化咪唑羧酸盐,在没有额外能源消耗下,表现出极强的纤维素室温溶解能力^[48]。Sixta等^[49]研发的新型超碱类离子液体1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯醋酸盐([DBNH][Ac]),可以用于离子液体纤维(Ioncell)的制备,离子液体纤维的物理和化学性能均超越了目前商业人造纤维的性能,为工业化生产提供了可能。Fu等^[50]以吡啶和氯丙烯为原料,采用一步合成法制备出新型吡啶类离子液体N-丙烯基吡啶氯盐([APy]Cl),该体系对棉浆粕纤维素具有优异的溶解能力。Ren等^[51]在氮气保护下,合成了9种胆碱类离子液体,其中胆碱牛磺酸([Ch][Tau])对小麦秸秆纤维素的溶解能力最佳。综上,ILs溶解纤维素能力大致排序为:咪唑类>超碱类>吡啶类>胆碱类。ILs对纤维素溶解尽管有效,但是ILs具有强吸水性且溶解过程中存在溶解速度慢、黏度大和成本高等问题,因此,研究者们对ILs溶解纤维素的工艺进行了改进或将ILs与其他共溶剂复合,如添加金属盐^[52]、质子惰性共溶剂^[53]、固体酸^[54]、氢键受体^[55]等,以期达到助溶的效果。

对于ILs溶解纤维素的机理,尤其是阴阳离子在溶解过程中各自所起的作用,目前仍然存在争议,特别是阳离子所起的作用,研究者们还没有清晰的认识或形成共识。Fukaya等^[56]首次提出ILs阴离子与纤维素羟基的相互作用是影响纤维素溶解的主要因素,并且表征了阴离子的氢键接受能力。同时,溶解过程的分子模拟显示,ILs的进攻目标是纤维素中的葡萄糖残基,阴离子与纤维素羟基之间存在较强的相互作用。Remsing等^[57]采用NMR技术对溶解机理的进一步研究表明:纤维素在1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(C_4mimCl)中的溶剂化涉及纤维素羟基质子与ILs氯离子之间的化学计量氢键,而与阳离子之间没有必然关系。

然而,Zhang等^[47]通过系统NMR研究证明:纤维素在EmimAc中的溶解是阴阳离子与纤维素羟基共同作用的结果,阴离子与纤维素羟基氢形成氢键,阳离子通过咪唑环上的活泼氢与纤维素羟基氧相互作用(见图5)。Lu等^[58]为进一步验证阳离子在纤维素溶解中不可或缺的作用,合成了13种相同阴离子、不同阳离子的ILs,探究发现,阳离子通过与纤维素的羟基氧或醚氧形成氢键结合从而提高纤维素的溶解度,阴

离子竞争/空间位阻会降低纤维素的溶解度。此外,纤维素链与 ILs 之间的作用比纤维素链与水或甲醇的作用力强,除了阴离子与纤维素羟基形成强氢键,一些阳离子通过疏水作用与多糖接触,也证实了阳离子在纤维素溶解过程中有不可替代的作用^[59]。因此,ILs 的阴阳离子协同破坏纤维素氢键是目前学术界普遍接受的溶解机理。含有乙基、烯丙基、2-羟基乙基、2-甲氧基乙基、丙烯酰氧基丙基等官能团的甲基咪唑阳离子、吡啶阳离子、乙基吗啉阳离子、甲基吡啶阳离子等,与 Ac^- 、癸酸根(Dec^-)、 HCOO^- 、 Cl^- 、苯酸根(BEN^-)、磷酸二甲酯根(DMPO^{4-})、磷酸二乙酯根(DEP^-)、磷酸二正丁酯根(DBP^-)、 Br^- 等阴离子相结合,对纤维素的溶解效果最佳^[60]。ILs 作为一类新型、高效的绿色纤维素溶剂,具有巨大的产业化潜力。据报道,最近山东恒联新材料有限公司基于 ILs 体系的一万吨再生纤维素膜生产线已建成,正在试运行。但人们对 ILs 的高效合成、毒性评价、循环利用等重要问题仍有待深入研究。

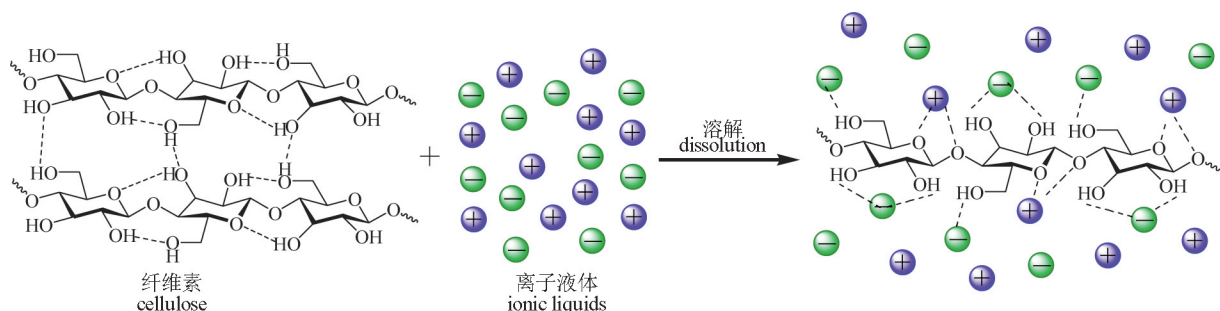


图5 离子液体体系溶解纤维素的机理^[47]

Fig.5 Dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids^[47]

2.3 低共熔溶剂体系

低共熔溶剂(DESs)是由氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)通过分子间氢键作用连接形成的一种低熔点绿色溶剂,具有和离子液体相似的物理化学特性,且制备方法简单、成本低廉^[61]。HBA 主要为季磷盐、季铵盐、咪唑鎓盐等,HBD 主要包括羧酸、胺、醇或碳水化合物等。

HBA 和 HBD 的物质的量比值、种类、结构显著影响 DESs 对纤维素的溶解度。2012 年,Francisco 等^[62]首次将 DESs 用作木质纤维素加工的溶剂,并测试了脯氨酸-苹果酸不同物质的量比值时组成的 DESs 溶解纤维素的能力,发现随着脯氨酸在 DESs 中比例的增加,纤维素溶解度增大,当脯氨酸与苹果酸的物质的量比为 3:1 时,纤维素的溶解度达 0.78%,而物质的量比 2:1 时,纤维素的溶解度降低为 0.25%。Sharma 等^[63]采用氯化胆碱(ChCl)、溴化胆碱、甜菜碱为 HBA,尿素、乙二醇、丙三醇为 HBD 合成 DESs,并利用其溶解纤维素,研究表明: ChCl -尿素(物质的量 1:2)在 100 °C 下可溶解 8.0% 纤维素,但实验结果无法重现^[64],而 ChCl -乙二醇(物质的量 1:2)在任何工艺条件下均不能溶解纤维素。此外,季铵盐类和酰胺类物质反应制备的 DESs 具有较强溶解纤维素的能力,含丁基的季铵盐类 DESs 对纤维素的溶解度可达 6.5%~7.8%,远远大于含乙基(5.5%)和甲基(5.0%)的季铵盐类 DESs。同时,丁基季铵盐-酰胺类 DESs 中不同阴离子对纤维素溶解能力也不同,可排序为 $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{HSO}_4^- < \text{Ac}^-$ 。该季铵盐-酰胺类 DESs 溶解纤维素的机理符合纤维素羟基氢原子和氧原子参与电子接受和电子供给原理,阴离子与纤维素羟基缺电子基团上的氢原子之间存在电子诱导作用,季铵盐阳离子与纤维素羟基氧原子发生反应,有效破坏了纤维素结构中的分子间氢键,从而使纤维素溶解^[65]。Fu 等^[66]采用光谱分析和量子化学理论计算的方法对纤维素在超碱类 DESs 中的溶解机理进行深入探究,研究表明:当纤维素在 DESs 中溶解时,HBA 和 HBD 与纤维素之间形成复杂的非共价作用,DESs 自身的氢键强度降低,纤维素氢键网络被破坏,分子链结构松弛,进而溶解。此外,纤维素在 DESs 中的溶解性与其哈密特酸度函数(H)、氢键碱度(β)和极性(π^*)等成正相关。Ren 等^[67]制备了一系列 ChCl 类 DESs 并探讨了其溶解纤维素的能力,研究表明当 DESs(ChCl -咪唑物质的量 3:7)的 H (1.869)、 β (0.864)和 π^* (0.382)值最高时,纤维素的溶解度最大(2.48%)。DESs 溶剂体系对纤维素的溶解研究仍然处于初始阶段^[68],纤维素在大多数已知的 DESs 中溶解度都较低,且高溶解度数据重现性较差,纤维素溶解机理和再生机理

报道有限。

3 溶解机理对比分析

纤维素基产品的制备及应用与其溶解程度密切相关,深入探究纤维素溶解机理,寻找一种优异的新型纤维素溶剂至关重要。表1对比和总结了纤维素在水相溶剂体系和有机溶剂体系中的溶解机理,有利于为新型纤维素溶剂体系的开发提供依据和参考。

表1 纤维素在各种溶剂体系的溶解机理

Table 1 The dissolution mechanism of cellulose in the various solvent systems

溶剂类型 solvent type	溶剂组成 solvent composition	溶解温度 dissolving temperature	溶解机理 dissolution mechanism	参考文献 references
水相溶剂体系 aqueous solvent systems	氢氧化钠/水 NaOH/H ₂ O	-5 - 5 °C	静电作用、氢键破坏 electrostatic interactions, hydrogen bond destruction	[4] - [5], [10]
	碱/尿素/水 alkali/urea/H ₂ O, NaOH/硫脲/水 NaOH/thiourea/H ₂ O	-12 °C, -5 °C	蠕虫状复合物、氢键破坏 channel inclusion compound, hydrogen bond destruction	[14] - [15]
	季铵盐/水 quaternary ammonium/H ₂ O, 季磷盐/水 quaternary phosphine/H ₂ O	室温 room temp.	自由基反应、双亲性调控、氢键破坏 free radical reaction, amphiphilic regulation, hydrogen bond destruction	[22], [24] - [25]
	熔融无机盐水合物 molten inorganic salt hydrates	80 - 130 °C	氢键破坏 hydrogen bond destruction	[28], [30] - [31]
有机溶剂体系 organic solvent systems	氯化锂/N,N-二甲基乙酰胺 LiCl/N,N-dimethylace-tamide	80 - 165 °C	电荷平衡原理、氢键破坏 charge balance, hydrogen bond destruction	[33] - [35], [40]
	离子液体 ionic liquids	20 - 130 °C	阴阳离子协同破坏氢键 hydrogen bond destruction by anions and cations	[45] - [48]
	低共熔溶剂 deep eutectic solvents	20 - 120 °C	电子接受和电子供给原理、氢键破坏 electron-withdrawing and electron-donating, hydrogen bond destruction	[62] - [65]

4 结语

我国木质纤维原料充足,研究纤维素基生物可降解材料具有重要的发展前景,对建设环境友好、经济健康发展的社会具有重大意义。天然纤维素须经过有效溶解才能生产再生纤维素,因此纤维素溶剂及溶解技术是其高值化加工利用的关键。与传统纤维素溶剂体系相比,新型纤维素溶剂体系生产再生纤维素的工艺流程简单、绿色环保、操作安全,特别是季铵盐/季磷盐水体体系、离子液体溶剂体系和低共熔溶剂体系,发展潜力巨大。季铵盐/季磷盐水体体系实现了纤维素在常温和大气环境下地快速可控溶解,已应用于纤维素纤维纺丝工程化研究中。离子液体的可设计性为纤维素工业化绿色加工提供了更多可能,为纤维素的高值化利用提供了崭新的平台。尽管低共熔溶剂成本低廉,但溶解纤维素的效果有限,亟需通过分子设计及复配提高低共熔溶剂对纤维素的溶解度。因此,对现有纤维素溶解技术及溶解机理的深入总结有助于以新视角研究纤维素溶剂,对后续开发更加廉价、绿色、高效的纤维素新溶剂具有重要的指导作用。

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): 1782-1791.
YE D Y, HUANG H, FU H Q, et al. Advances in cellulose chemistry[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [2] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3941-3994.
- [3] 顾立基. 氰乙基纤维素的研制及探讨[J]. 化工新型材料, 1999, 27(2): 17-18.
GU L J. The preparation and exploration of cyanoethyl cellulose[J]. New Chemical Materials, 1999, 27(2): 17-18.

- [4] ISOGAI A, ATALLA R H. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions[J]. *Cellulose*, 1998, 5(4):309–319.
- [5] KAMIDA K, OKAJIMA K, MATSUI T, et al. Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration IR and ^{13}C -NMR[J]. *Polymer Journal*, 1984, 16(12):857–866.
- [6] YAMASHIKI T, MATSUI T, SAITOH M, et al. Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 1: Influence of cellulose resources on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility and solid structure[J]. *British Polymer Journal*, 1990, 22(1):73–83.
- [7] WAWRO D, STEPLEWSKI W, BODEK A. Manufacture of cellulose fibres from alkaline solutions of hydrothermally-treated cellulose pulp[J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2009, 17(3):18–22.
- [8] LE MOIGNE N, JARDEBY K, NAVARD P. Structural changes and alkaline solubility of wood cellulose fibers after enzymatic peeling treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(2):325–332.
- [9] AGO M, ENDO T, OKAJIMA K. Effect of solvent on morphological and structural change of cellulose under ball-milling[J]. *Polymer Journal*, 2007, 39(5):435–441.
- [10] SEN S, MARTIN J D, ARGYROPOULOS D S. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(8):858–870.
- [11] PORRO F, BÉDUÉ O, CHANZY H, et al. Solid-state ^{13}C NMR study of Na-cellulose complexes[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8):2586–2593.
- [12] YAMASHIKI T, KAMIDA K, OKAJIMA K, et al. Some characteristic features of dilute aqueous alkali solutions of specific alkali concentration ($2.5\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) which possess maximum solubility power against cellulose[J]. *Polymer Journal*, 1988, 20(6):447–457.
- [13] MOIGNE N L, NAVARD P. Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water[J]. *Cellulose*, 2010, 17(1):31–45.
- [14] LUE A, ZHANG L. Advances in aqueous cellulose solvents[J]. *ACS Symposium Series*, 2010, 1033:67–89.
- [15] CAI J, ZHANG L, CHANG C, et al. Hydrogen-bond-induced inclusion complex in aqueous cellulose/LiOH/urea solution at low temperature[J]. *Chemphyschem*, 2010, 8(10):1572–1579.
- [16] HUANG H, GE H, SONG J, et al. NMR study on the roles of Li^+ in the cellulose dissolution process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1):618–624.
- [17] FANG Y, DUAN B, LU A, et al. Intermolecular interaction and the extended wormlike chain conformation of chitin in NaOH/urea aqueous solution[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(4):1410–1417.
- [18] DUAN J, LIANG X, CAO Y, et al. High strength chitosan hydrogels with biocompatibility via new avenue based on constructing nanofibrous architecture[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(8):2706–2714.
- [19] LU A, ZHANG L, RUAN D. Inclusion complex formation of cellulose in NaOH-thiourea aqueous system at low temperature[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007, 208(21):2359–2366.
- [20] HEINZE T, DICKE R, KOSCHELLA A, et al. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201(6):627–631.
- [21] ASS B A, FROLLINI E, HEINZE T. Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(11):1008–1013.
- [22] ABE M, FUKAYA Y, OHNO H. Fast and facile dissolution of cellulose with tetrabutylphosphonium hydroxide containing 40 wt% water[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(12):1808–1810.
- [23] ALVES L, MEDRONHO B, ANTUNES F E, et al. Dissolution state of cellulose in aqueous systems. I: Alkaline solvents[J]. *Cellulose*, 2016, 23(1):247–258.
- [24] CHEN X, CHEN X F, CAI X M, et al. Cellulose dissolution in a mixed solvent of tetra (*n*-butyl) ammonium hydroxide/dimethyl sulfoxide via radical reactions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3):2898–2904.
- [25] WEI W, MENG F, CUI Y, et al. Room temperature dissolution of cellulose in tetra-butylammonium hydroxide aqueous solvent through adjustment of solvent amphiphilicity[J]. *Cellulose*, 2017, 24(1):49–59.
- [26] ABE M, KURODA K, OHNO H. Maintenance-free cellulose solvents based on onium hydroxides[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(8):1771–1776.
- [27] HEINZE T, KOSCHELLA A. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: A mini review[J]. *Polímeros*, 2005, 15(2):84–90.
- [28] YANG Y J, SHIN J M, KANG T H, et al. Cellulose dissolution in aqueous lithium bromide solutions[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3):1175–1181.
- [29] RICHARDS N J, WILLIAMS D G. Complex formation between aqueous zinc chloride and cellulose-related *D*-glucopyranosides[J]. *Carbohydrate Research*, 1970, 12(3):409–420.
- [30] LU X, SHEN X. Solubility of bacteria cellulose in zinc chloride aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1):239–244.
- [31] HATTORI M, SHIMAYA Y, SAITO M. Structural changes in wood pulp treated by 55 wt% aqueous calcium thiocyanate solution[J]. *Polymer Journal*, 1998, 30(1):37–42.
- [32] LIU Z, ZHANG C, LIU R, et al. Dissolution of cellobiose in the aqueous solutions of chloride salts: Hofmeister series consideration[J]. *Cellulose*, 2016, 23(1):295–305.
- [33] TURBAK A F, ELKAFRAWY A, SNYDER JR F W, et al. Process for forming shaped cellulosic product; US 4352770[P]. 1982-10-05.
- [34] TSYGANKOVA N, GRINSHPAN D, KOREN A. MNDQ modelling of complex formation in N, N-dimethylacetamide-lithium chloride cellulose dissolving system[J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 1996, 30(5/6):353–357.
- [35] MATSUMOTO T, TATSUMI D, TAMAI N, et al. Solution properties of celluloses from different biological origins in $\text{LiCl}\cdot\text{DMAc}$ [J]. *Cellulose*, 2001, 8(4):275–282.
- [36] HENNIGES U, SCHIEHSE S, ROSENAU T, et al. Cellulose solubility: Dissolution and analysis of “problematic” cellulose pulps in the solvent system DMAc/LiCl [J]. *ACS Symposium Series*, 2010, 1033:165–177.
- [37] RAUS V, ŠTURCOV A, DYBAL J, et al. Activation of cellulose by 1,4-dioxane for dissolution in N, N-dimethylacetamide/LiCl[J]. *Cellulose*, 2012, 19(6):1893–1906.
- [38] DAWSEY T, MCCORMICK C L. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: A literature review[J]. *Journal of Macromolecular Science: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1990, 30(3/4):405–440.

- [39] MORGENSTERN B, KAMMER H, BERGER W, et al. ^7Li -NMR study on cellulose/LiCl/N, N-dimethylacetamide solutions [J]. *Acta Polymerica*, 1992, 43(6):356-357.
- [40] ZHANG C, LIU R, XIANG J, et al. Dissolution mechanism of cellulose in N, N-dimethylacetamide/lithium chloride: Revisiting through molecular interactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118(31):9507-9514.
- [41] NAWAZ H, PIRES P A R, EL SEOUD O A. Kinetics and mechanism of imidazole-catalyzed acylation of cellulose in LiCl/N, N-dimethylacetamide [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2):997-1005.
- [42] RÖDER T, MORGENSTERN B, SCHELOSKY N, et al. Solutions of cellulose in N, N-dimethylacetamide/lithium chloride studied by light scattering methods [J]. *Polymer*, 2001, 42(16):6765-6773.
- [43] JOHNSON D L. Compounds dissolved in cyclic amine oxides; US 3447939 [P]. 1969-06-03.
- [44] PINKERT A, MARSH K N, PANG S, et al. Ionic liquids and their interaction with cellulose [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12):6712-6728.
- [45] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellose with ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(18):4974-4975.
- [46] 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(20):8272-8277.
- [47] ZHANG J, ZHANG H, WU J, et al. NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(8):1941-1947.
- [48] XU A, CHEN L, WANG J. Functionalized imidazolium carboxylates for enhancing practical applicability in cellulose processing [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11):4158-4166.
- [49] SIXTA H, MICHUD A, HAURU L, et al. Ioncell-F: A high-strength regenerated cellulose fibre [J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2015, 30(1):43-57.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] XU A, WANG J, WANG H. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(2):268-275.
- [53] MINNICK D L, FLORES R A, DESTEFANO M R, et al. Cellulose solubility in ionic liquid mixtures: Temperature, cosolvent, and antisolvent effects [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(32):7906-7919.
- [54] MENG Y, PANG Z, DONG C. Enhancing cellulose dissolution in ionic liquid by solid acid addition [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 163:317-323.
- [55] JIANG J, XIAO Y, HUANG W, et al. An insight into the influence of hydrogen bond acceptors on cellulose/1-allyl-3-methyl imidazolium chloride solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 178:295-301.
- [56] FUKAYA Y, HAYASHI K, WADA M, et al. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: Required factors for anions [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10:44-46.
- [57] REMSING R C, SWATLOSKI R P, ROGERS R D, et al. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride: A ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems [J]. *Chemical Communications*, 2006, 12:1271-1273.
- [58] LU B, XU A, WANG J. Cation does matter: How cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(3):1326-1335.
- [59] LIU H, SALE K L, HOLMES B M, et al. Understanding the interactions of cellulose with ionic liquids: A molecular dynamics study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(12):4293-4301.
- [60] LIU Y R, THOMSEN K, NIE Y, et al. Predictive screening of ionic liquids for dissolving cellulose and experimental verification [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(23):6246-6254.
- [61] TANG X, ZUO M, LI Z, et al. Green processing of lignocellulosic biomass and its derivatives in deep eutectic solvents [J]. *Chemsuschem*, 2017, 10(13):2696-2706.
- [62] FRANCISCO M, VAN DEN BRUINHORST A, KROON M C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(8):2153-2157.
- [63] SHARMA M, MUKESH C, MONDAL D, et al. Dissolution of α -chitin in deep eutectic solvents [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(39):18149-18155.
- [64] OSCH D J G P V, KOLLAU L J B M, BRUINHORST A V D, et al. Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 19(4):2636-2665.
- [65] 陈子澍, 赵子暄, 张绍蒙, 等. 季铵盐/酰胺类低共熔溶剂的制备及其对纤维素的溶解性能 [J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(5):97-103.
- CHEN Z S, ZHAO Z X, ZHANG S M, et al. Effect of hydrogen bonding of ammonium-based deep eutectic solvents on cellulose dissolution [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2018, 38(5):97-103.
- [66] FU H, WANG X, SANG H, et al. Dissolution behavior of microcrystalline cellulose in DBU-based deep eutectic solvents: Insights from spectroscopic investigation and quantum chemical calculations [J/OL]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 299:1-20 [2020-01-20]. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112140>.
- [67] REN H, CHEN C, WANG Q, et al. The properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and their performance in the dissolution of cellulose [J]. *BioResources*, 2016, 11(2):5435-5451.
- [68] CHEN Y L, ZHANG X, YOU T T, et al. Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: A mini-review [J]. *Cellulose*, 2019, 26(1):205-213.