



引用格式:郑勇,彭聪虎,郑永军,等.半纤维素在离子液体中的溶解和再生过程研究[J].轻工学报,2016,31(2):15-20.

中图分类号:O645.4;TQ35 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.002

文章编号:2096-1553(2016)02-0015-06

# 半纤维素在离子液体中的溶解和再生过程研究

## Research on the dissolution and regeneration of hemicellulose in ionic liquids

郑勇,彭聪虎,郑永军,侯绍刚

ZHENG Yong, PENG Cong-hu, ZHENG Yong-jun, HOU Shao-gang

安阳工学院 化学与环境工程学院,河南 安阳 455000

*Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China*

### 关键词:

离子液体;半纤维素;  
木聚糖;溶解;再生

### Key words:

ionic liquid; hemicellulose; xylan; dissolution; regeneration

**摘要:**以6种典型的咪唑类离子液体为绿色溶剂,系统地测定了半纤维素的模拟化合物木聚糖在其中的溶解度.结果表明:氯盐型离子液体对木聚糖的溶解能力较强,在373.2 K时,木聚糖的溶解度最大可达12.09 g;当阴离子相同时,阳离子上含有羟乙基的离子液体对木聚糖的溶解能力最强,其次是阳离子上含有烯丙基和丁基的离子液体.采用红外光谱研究了木聚糖再生前后的组成和结构变化,从微观角度证明离子液体破坏了木聚糖中的氢键体系,使木聚糖分子中和分子间的氢键作用减弱,该过程是实现木聚糖溶解的主要原因.

收稿日期:2015-11-25

基金项目:国家自然科学基金项目(21406002);安阳市科技发展计划项目(2015035);安阳工学院博士启动基金项目(BQJ2014001)

作者简介:郑勇(1983—),男,河南省安阳市人,安阳工学院讲师,博士,主要研究方向为离子液体绿色应用.

**Abstract:** Six typical imidazolium-based ionic liquids were prepared and used as green solvents in the dissolution of the model compound of hemicellulose xylan. The result showed that chloride salts had higher dissolving capacity of xylan. The solubility of xylan could be as high as 12.09 g at 373.2 K. When containing the same anions, the ionic liquids with hydroxyethyl groups had highest dissolving capacity, followed by the ones with allyl and butyl groups. Based on IR spectra measurements, the composition and structure change before and after regeneration of xylan were studied. It was confirmed from microcosmic angle that the hydrogen bonding network in xylan had been partly destroyed by ionic liquids. This process was the main reason why xylan could be dissolved in ionic liquids.

## 0 引言

相对于煤和石油等不可再生能源,以绿色植物为代表的生物质能源具有储量大、可再生、绿色环保、价格低廉等优点,是制备氢气和乙醇等清洁能源的理想原料.绿色植物的主要成分是木质纤维素,它主要由纤维素、半纤维素和木质素三部分组成<sup>[1]</sup>.由于木质纤维素的成分比较复杂,通常情况下,木质纤维素难溶于常见溶剂,也难以有效分离.因此如何设计合适的溶剂,将木质纤维素各组分进行溶解并分离,是实现其绿色应用的突破口.以往溶解和分离木质纤维素多用酸、碱溶液和有机溶剂,这些溶剂体系普遍存在着污染重、成本高、回收率低等问题<sup>[2]</sup>.

室温离子液体对纤维素良好的溶解性能为木质纤维素的溶解和分离提供了可能.因此,近年来利用室温离子液体溶解和分离木质纤维素引起了学术界和产业界的高度重视,并取得了一些阶段性成果.其中,R. P. Swatloski等<sup>[3-5]</sup>国内外学者在溶解纤维素方面做了大量研究,为后续工作开辟了道路. I. Kilpeläinen等<sup>[6]</sup>以 [Bmim]Cl(1-丁基-3-甲基咪唑氯盐)、[Amim]Cl(1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐)和阳离子上含苄基的离子液体为溶剂,研究了富含木质素的木材在离子液体中的溶解. Y. Q. Pu等<sup>[7]</sup>从南方松硫酸盐浆中提取了木质素,并测定了这些样品在 [Mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]和 [Bmim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]等离子液体中的溶解度.

半纤维素是由木聚糖等戊糖和己糖构成的

高聚糖分子,结构较为复杂,自然界不存在半纤维素的纯品.相对于纤维素和木质素,目前对于半纤维素的溶解之研究很少,对此缺乏系统的认识.近年来的工作一般集中在通过有机溶剂、酸和碱试剂来进行半纤维素的提取和改性等<sup>[8-9]</sup>,鲜有文献报道离子液体对半纤维素的溶解研究之进展.

为了进一步研究离子液体对半纤维素的溶解性能和过程,本课题以半纤维素的主要成分木聚糖(结构如图1所示)作为半纤维素的模拟化合物的代表进行研究.本文拟先后测定 [Bmim]Cl, [Amim]Cl, [Hemim]Cl(1-羟乙基-3-甲基咪唑氯盐), [Bmim][N(CN)<sub>2</sub>](1-丁基-3-甲基咪唑双氰胺盐), [Amim][N(CN)<sub>2</sub>](1-烯丙基-3-甲基咪唑双氰胺盐)和 [Hemim][N(CN)<sub>2</sub>](1-羟乙基-3-甲基咪唑双氰胺盐)6种离子液体在不同温度下对木聚糖的溶解情况,比较不同离子液体对木聚糖溶解性能的差异,探讨木聚糖的再生问题.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与纯化

木聚糖(纯度约90%),美国Sigma公司产,研磨后置于真空干燥箱中于-0.1 MPa, 333 K下干燥48 h; N-甲基咪唑、氯代正丁烷、烯丙基氯、2-氯乙醇、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷,均为分析纯,北京化学试剂公司产,使用前通过蒸馏提纯,并经分子筛进行干燥;二氰胺钠(分析纯),营口三征有机化工股份有限公司产,

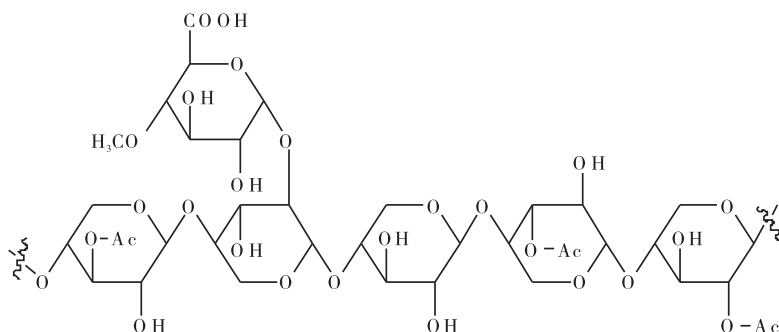


图1 木聚糖的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of xylan

置于真空干燥箱中,于 333 K 下干燥 48 h.

## 1.2 主要实验仪器

RET basic 型高精度恒温磁力搅拌器,德国 IKA 公司产;XYJ-802 型离心沉淀机,江苏医疗器械厂产;RE-58 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产;DZF-6020 型真空干燥箱,DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;FA2104 型电子分析天平,上海恒平科学仪器有限公司产;Nicolet 380 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司产;BX51 型偏光显微镜,日本 Olympus 公司产;AC-400M 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司产;MicrOTOF-Q II 型质谱仪,德国 Bruker 公司产;787 KF Titrino 型卡尔费休水分测定仪,瑞士 Metrohm 公司产.

## 1.3 离子液体的合成与表征

所有离子液体的合成均按照 Y. Zheng 等<sup>[10]</sup>的方法进行,产物的结构和纯度通过核磁共振谱、红外光谱、质谱和水分测定仪等进行系统测试,合成的离子液体质量纯度 >99.5%,含水量低于 0.05%,可以满足高精度实验的需要.

## 1.4 木聚糖溶解度的测定

溶解度的测定方法参考文献[10]. 首先将约为溶剂质量 0.1% 的木聚糖加入待测离子液体,并在干燥的气氛下加热至溶解(控温精度为  $\pm 0.5$  K). 待溶液在偏光显微镜下变澄清后,按照上述方式继续加入 0.1% 的木聚糖,直至

在既定的温度下达到饱和. 离子液体具有不同的熔点,测定溶解度时,温度需要保持在其熔点以上,即液体状态下才能完成. [Bmim]Cl 的熔点约为 338 K, [Hemim]Cl 的熔点约为 333 K, 其他离子液体的熔点低于 298 K. 如果温度太低,受热力学和动力学因素的控制,木聚糖几乎不溶解. 同时,考虑到过高温度下木聚糖溶液呈胶状的情况,实验温度也不能太高. 根据上述实际情况,选择实验温度范围为 330 ~ 390 K,并在该范围内各选取 5 个典型的温度点测定木聚糖的溶解度,在每个温度下,木聚糖在 1 h 之内完全溶解. 由于 [Bmim]Cl 和 [Hemim]Cl 的熔点较高,因此分别加热至 343.2 K 和 338.2 K 后开始测定溶解度,温度间隔均为 10 K. 溶解度最后按照每 100 g 离子液体所能溶解的木聚糖质量计算,溶解度的相对误差 <0.1%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 木聚糖在不同离子液体中的溶解度

不同温度下,木聚糖在咪唑氯盐型、咪唑双氰胺盐型离子液体中的溶解度,分别见图 2 和图 3. 显然,木聚糖在 6 种离子液体中均有一定的溶解度,相同温度下接近于纤维素在相同离子液体中的溶解度<sup>[11]</sup>. 其中,在 373.2 K 时,木聚糖在 [Amim]Cl 中的溶解度可达 12.09 g. 由此可知,木聚糖在 6 种离子液体中的溶解度有以下规律.

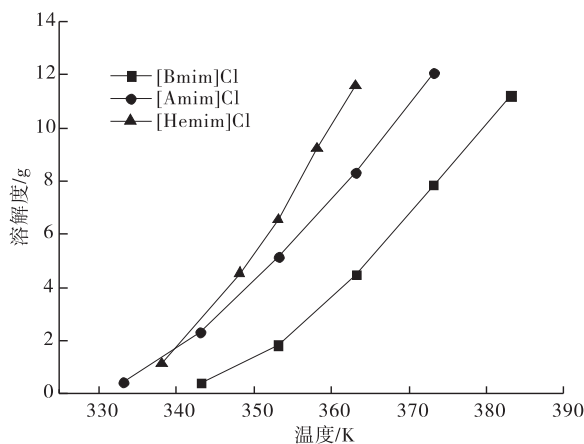


图2 木聚糖在咪唑氯盐型离子液体中的溶解度

Fig. 2 The solubility of xylan in chloride-based ionic liquids

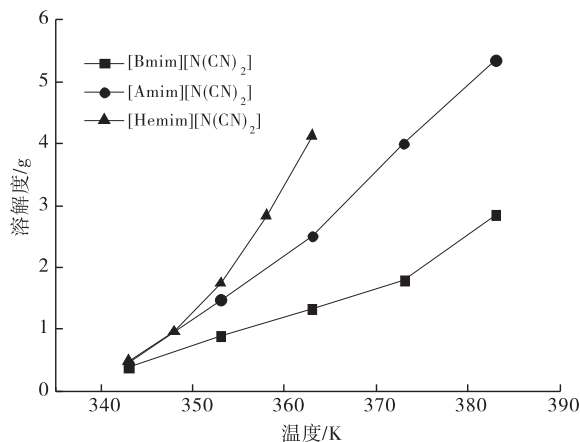


图3 木聚糖在咪唑双氰胺盐型离子液体中的溶解度

Fig. 3 The solubility of xylan in dicyanamide-based ionic liquids

1) 在所测温度范围内,随着温度的升高,木聚糖在离子液体中的溶解度呈曲线上升。但温度再升高时,往往随着体系黏度的增大,木聚糖逐渐达到表观的饱和,温度的升高很难使木聚糖继续溶解于离子液体中。

2) 在 353.2 K, 363.2 K 的实验温度下,木聚糖在离子液体中的溶解度大小顺序都为: [Hemim]Cl > [Amim]Cl > [Bmim]Cl > [Hemim][N(CN)<sub>2</sub>] > [Amim][N(CN)<sub>2</sub>] > [Bmim][N(CN)<sub>2</sub>]。

3) 在同等实验温度条件下,阴离子为氯离子的离子液体对木聚糖的溶解能力一般较阴离子为二氰胺根的离子液体强,这是由于氯离子形成氢键的能力较双氰胺根强,能够有效地破坏木聚糖中的氢键,从而促进木聚糖的溶解<sup>[10,12]</sup>。当阴离子相同时,阳离子上含有羟乙基的离子液体对木聚糖的溶解能力最强,其次是阳离子上含有烯丙基和丁基的离子液体,这是因为羟乙基与木聚糖之间形成氢键的能力比烯丙基、丁基强,能够有效破坏木聚糖内部的氢键网络,从而促进木聚糖的溶解。

4) 相同条件下,与文献[3-5,10]中报道的微晶纤维素、 $\beta$ -环糊精、葡萄糖等含有六碳糖成分的物质相比,木聚糖的溶解度较低。这是因为木聚糖主要由五碳糖聚合而成,分子中羟基所占程度较少,导致离子液体难以通过氢键效应促进其大幅溶解。

## 2.2 木聚糖的再生

在溶解的基础上,在溶液体系中加入适量的水或乙醇,可以实现木聚糖的再生,此为促进木聚糖分离和绿色应用的重要步骤。通过测定并比较木聚糖在溶解前和析出后的红外光谱,可研究其化学组成和结构的变化规律。木聚糖经离子液体 [Bmim]Cl 处理前后的红外光谱见图 4。由图 4 可知,在溶解前,木聚糖的 O—H 伸缩振动吸收峰位于  $3\ 367\ \text{cm}^{-1}$ ,而其析出后的 O—H 伸缩振动吸收峰位于  $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ ,发生了明显的蓝移;同时,析出后木聚糖的 O—H 伸缩、振动,使吸收峰的宽度变窄,这表明离子液体破坏了木聚糖中的氢键体系,使木聚糖分子中和分子间的氢键作用减弱<sup>[13]</sup>。其他离子液体体系中的再生木聚糖样品,结论相同。

另一方面,根据实际需要,可以使木聚糖以模状、线状和块状等形式析出。再生后的产物具有较低的聚合度、较弱的分子间氢键作用,这十分有利于木聚糖的催化转化,特别是水解制备

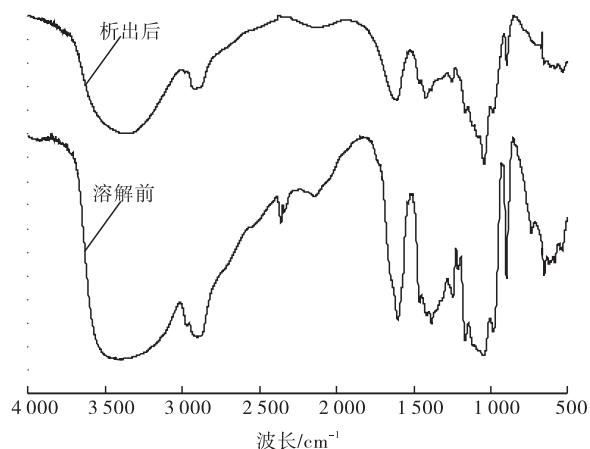


图4 木聚糖的红外光谱图

Fig. 4 The IR spectra of xylan

单糖和乙醇等物质。

### 3 结论

本文从解决木质纤维素的绿色溶解和分离问题出发,以离子液体为新型溶剂,研究了木聚糖的模拟化合物木聚糖的溶解和再生过程.在不同的温度下测定了木聚糖在6种典型咪唑类离子液体中的溶解度,结果表明:氯盐型离子液体对木聚糖的溶解能力较强,373.2 K时,木聚糖在[Amim]Cl中的溶解度可达12.09 g;当阴离子相同时,阳离子上含有羟乙基的离子液体对木聚糖的溶解能力最强,其次是阳离子上含有烯丙基和丁基的离子液体.通过红外光谱研究了木聚糖再生前后的组成和结构变化,从微观角度证明离子液体破坏了木聚糖中的氢键体系,使木聚糖分子中和分子间的氢键作用减弱,该过程是实现木聚糖溶解的主要原因.该研究对解决木聚糖的溶解和改性问题,以及木质纤维素的绿色应用将会起到积极的推动作用.未来,还需要加深对木聚糖溶解机理的认识,进一步提高木聚糖的溶解度,通过离子液体结构和性能的优化来实现木质纤维素中纤维素、木聚糖、木质素的高效分离,从而为各组分的绿色转化创造更为有利的条件.

### 参考文献:

- [1] MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass [J]. *Bioresource technology*, 2002, 83(1):37.
- [2] 李东娟,李坤兰,马英冲,等. 纤维素在离子液体溶剂中溶解性能的研究进展[J]. *合成纤维*, 2007(2):28.
- [3] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Journal of american chemical society*, 2002, 124(18):4974.
- [4] FUKAYA Y, SUGIMOTO A, OHNO H. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12):3295.
- [5] 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.
- [6] KILPELÄINEN I, XIE H B, KING A, et al. Dissolution of wood in ionic liquids [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2007, 55(22):9142.
- [7] PU Y Q, JIANG N, RAGAUSKAS A. Ionic liquid as a green solvent for lignin [J]. *Journal of wood chemistry and technology*, 2007, 27(1):23.
- [8] JACOBS A, PALM M, ZACCHI G, et al. Isolation and characterization of water-soluble hemicelluloses from flax shive [J]. *Carbohydrate research*, 2003, 338(18):1869.
- [9] SUN X F, Sun R C, Tomkinson J, et al. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst [J]. *Carbohydrate polymers*, 2003, 53(4):483.
- [10] ZHENG Y, XUAN X P, WANG J J, et al. The

- enhanced dissolution of  $\beta$ -cyclodextrin in some hydrophilic ionic liquids[J]. Journal of physical chemistry A, 2010, 114(11):3926.
- [11] ZHU S D, WU Y X, CHEN Q M, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review[J]. Green chemistry, 2006, 8(4):325.
- [12] 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  $^{13}\text{C}$  and  $^{35/37}\text{Cl}$  NMR relaxation study on model systems[J]. Chemical communication, 2006, 6(12):1271.
- [13] 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.

### 本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品、万方数据资源系统、维普网等中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。