

新型 CO₂ 可逆离子液体体系制备纤维素膜的结构与性能

潘宝海^{1,2} 陈 来¹ 陈 景^{2,3} 那海宁^{2,3*} 朱 锦²

(1.上海大学材料与科学学院高分子材料与工程,上海 200444;
2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波市高分子材料重点实验室,宁波 315201;
3.中国科学院宁波工业技术研究院慈溪生物医学工程研究所,宁波 315204)

摘 要 以新型 CO₂ 可逆离子液体 CO₂/DBU/DMSO 体系经溶解、沉积制备出纤维素膜,系统探究了沉积浴的种类、溶剂组成及溶解时间对纤维素膜结构与性能的影响。研究表明,经该体系充分溶解并水沉积得到的纤维素膜具有 I 型与 II 型结晶并存的结构,与原纤维素的固有结晶结构相近。所得纤维素膜具有良好的力学性能,拉伸强度达到 55.9MPa,断裂伸长率为 9%。因此,新型 CO₂ 可逆离子液体体系的运用,为简便易行制备性能良好的纤维素膜提供了重要的技术途径。

关键词 纤维素,可逆离子液体,二氧化碳

Structure and property of cellulose film prepared by novel CO₂ reversible ionic liquid system

Pan Baohai^{1,2} Chen Lai¹ Chen Jing^{2,3} Na Haining^{2,3} Zhu Jin²

(1.Department of Polymer Materials,School of Materials Science and Engineering,Shanghai University,Shanghai 200444;2.Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials,Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,Chinese Academy of Sciences,Ningbo 315201;
3.Cixi Institute of Biomedical Engineering,Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences,Ningbo 315204)

Abstract The preparation of cellulose film by use a novel CO₂reversible ionic liquid (CO₂/DBU/DMSO) system with the process of dissolution and deposition were mainly focused on. After that, the effects of type of deposition baths, composition of solvent and dissolution time on the structure and property of cellulose films were systematically investigated. The results shown that the cellulose films prepared by complete dissolving and water deposition owned the crystal structure with both cellulose I and cellulose II. It was similar to the intrinsic crystal structure of original cellulose. The obtained cellulose film had excellent mechanical properties. Its tensile strength reached to 55.9MPa and elongation at break was 9%. Utilization of this new type CO₂ reversible ionic liquid system provided an important technical approach to simply prepare cellulose film with good performances.

Key words cellulose, reversible ionic liquid, carbon dioxide

纤维素是一种经济绿色可再生的天然高分子材料,年产量接近 1.5×10^{12} 吨^[1-2],由于与化石资源同源,因而是补充、替代化石资源并维系未来可持续发展的理想原材料。通过加工改性可将纤维素制备成不同材料或衍生物,在现代工业中具有广泛的应用

领域^[3]。

由于纤维素中含有大量羟基,形成大量分子内与分子间氢键,产生高度结晶,这使得纤维素无法熔融、不易溶解,导致其加工与衍生化均比较困难^[4]。事实上,解决纤维素高效溶解问题是实现其后续加

基金项目:国家自然科学基金(51773217、21978310);宁波市自然科学基金(2019A610026);国家重点研发计划项目(2017YFE0102300);山东省重点研发计划项目(2019JZZY020217)

作者简介:潘宝海(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为生物基高分子材料。

联系人:那海宁(1981-),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究方向为生物质转化利用技术与应用。

工的关键。在过去几十年中,研究人员曾创建了几类溶解体系,主要包括 *N,N*-二甲基乙酰胺氯化锂(DMAc-LiCl)^[5]、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)^[6]、碱金属氢氧化物的水溶液(NaOH/H₂O、NaOH/脲/H₂O、LiOH/硫脲/H₂O)^[7]和二甲基亚砜四丁基氟化铵(DMSO-TBAF)^[8]等。但由于毒性、安全及难回收等问题,使这些溶剂体系的应用受到极大限制。近年发展起来的离子液体体系,如氯化-1-丁基-3-甲基咪唑(BMIMCl),具有低蒸气压和可回收的特点,也曾被认作应用潜力巨大的绿色溶剂体系^[9]。然而,该体系存在成本高和提纯难等问题,且重复利用过程比较繁琐。为针对性解决上述问题, Jessop 等^[10]于2005年开发出 CO₂ 可逆离子液体体系,该体系可在温和的条件下(室温,0.1MPa,CO₂)由非离子状态转变为离子状态,通过移除 CO₂ 又可恢复到初始的非离子状态,在纤维素的加工改性与溶剂回收方面极具优势。近年来,研究人员重点围绕纤维素在 CO₂ 可逆离子液体体系的溶解原理与溶液行为进行研究, Yang 等^[11]和 Zhang 等^[12]分别应用 CO₂/DBU(1,8-二氮二环[5.4.0]十一碳-7-烯)/DMSO 体系证实,纤维素可被转化为碳酸盐溶于 DMSO 中。

截至目前,针对 CO₂ 可逆离子液体体系对纤维素溶解原理的认识已逐渐清晰,但真正利用该体系进行纤维素材料的加工应用却鲜有报道。因此,本研究在充分考虑该体系绿色、安全、易于回收等优势的基础上,通过系统研究,探讨 CO₂/DBU/DMSO 体系溶解沉积制备纤维素膜的过程方法,并围绕纤维素膜的结构与结晶调控,寻求获取良好力学性能的技术思路与实施条件。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

玉米芯纤维素(工业级)来自圣泉集团,于80℃真空干燥12h后使用;1,8-二氮二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU,99%),阿拉丁化学试剂有限公司;DMSO(化学纯)阿拉丁化学试剂有限公司;CO₂(>99.99%),宁波万力气体公司;乙醇(分析纯)与丙酮(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。

耐压反应器(10mL),美国 CEM 公司;加热磁力搅拌器(C-MAG HS-7 型),德国 IKA 公司;真空烘箱(DZF-6050 型),上海一恒科学仪器有限公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国 Thermo 公司;偏光显微镜(BX51 型),日本 Olympus 公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM, S4800 型),日本 Hitachi 公司;X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance 型),美国 Bruker 公司;热重/差热综合分析仪(TGA, TGA/DSC1 型),Mettler-Toledo 公司;万能材料试验机(5567 型),美国 Instron 公司。

1.2 实验方法

将纤维素按4%(wt,质量分数)与DMSO混合加入到密闭反应釜中,同时以纤维素中脱水葡萄糖单元(AGU)化学当量的2倍、2.5倍、3倍、4倍分别向其中加入DBU;在密闭状态下,持续通入0.5MPa的CO₂,于50℃下溶解0.5~3h;将所得纤维素溶液置于玻璃板上,并用刮膜器均匀刮至厚度为0.5mm;然后采用先预浸沉积(分别以乙醇、丙酮或去离子水作为沉积液)至定型成膜,而后在室温下自然晾干制备纤维素膜;所得纤维素膜经水洗除去残余的DBU与少量残留溶剂后,于80℃下真空干燥24h,得到透明纤维素膜制品。

1.3 分析测试

使用偏光显微镜观察纤维素溶液的溶解状态;利用红外光谱测试仪对纤维素膜进行分析,扫描范围500~4000cm⁻¹,分辨率0.09cm⁻¹,每个样品扫描32次;纤维素膜的微观形貌使用场发射扫描电子显微镜观察,加速电压为4kV;纤维素膜的结晶采用XRD进行测定,扫描范围2θ=10~40°;采用热重/差热综合分析仪进行TGA测试,测试温度50~800℃,N₂氛围,升温速率20℃/min;力学性能测试采用万能材料试验机,拉伸速度5mm/min。

2 结果与讨论

2.1 纤维素的溶解与沉积制膜研究

纤维素在 CO₂/DBU/DMSO 体系中的溶解机理如图1所示。纤维素羟基与 DBU 及 CO₂ 反应,生成纤维素碳酸盐溶于 DMSO 中。

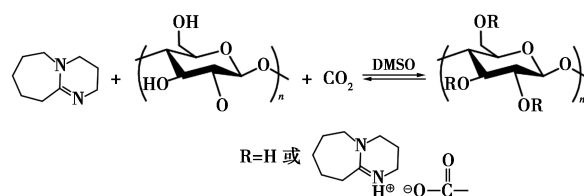


图1 纤维素在 CO₂/DBU/DMSO 体系中的反应溶解机理

图2进一步给出了纤维素在不同DBU含量的CO₂/DBU/DMSO体系中的溶解情况。由图可见,当DBU与纤维素中AGU的比例(DBU/AGU)为

2~2.5 时,随着溶解时间的延长,纤维素能够逐渐溶解至平衡,但即便溶解时间超过 3h,纤维素仍不能完全溶解在溶剂体系中。而当 DBU 与纤维素中 AGU 的比例达到 3 及以上时,经过充分的溶解,纤维素即能完全溶解在溶剂体系中。这是因为在 CO_2 /DBU/DMSO 体系中,纤维素主要是通过羟基与 CO_2 、DBU 反应生成可溶性纤维素碳酸盐进而实现溶解。由于每个 AGU 中含有 3 个羟基,由前述机理可知,需要与摩尔当量超过 3 的 DBU 作用才能发生充分反应,实现完全溶解。若 DBU 含量不足,则仅能实现部分溶解。

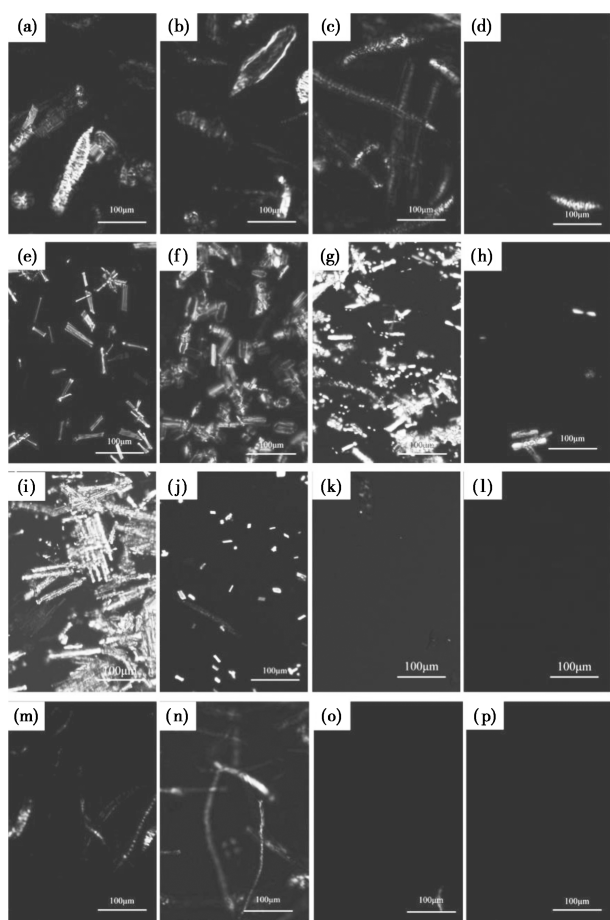


图 2 不同 DBU 含量的 CO_2 /DBU/DMSO 体系中纤维素溶液的偏光显微镜照片

[DBU/AGU(溶解时间)分别为:(a)2/1(0.5h);(b)2/1(1h);(c)2/1(2h);(d)2/1(3h);(e)2.5/1(0.5h);(f)2.5/1(1h);(g)2.5/1(2h);(h)2.5/1(3h);(i)3/1(0.5h);(j)3/1(1h);(k)3/1(2h);(l)3/1(3h);(m)4/1(0.5h);(n)4/1(1h);(o)4/1(2h);(p)4/1(3h)]

选取纤维素在 CO_2 /DBU/DMSO 体系中完全溶解的溶液,使用不同的沉积浴制备纤维素膜,并对其进行 XRD 分析,结果见图 3。从图 3 可看出,原纤维素在 $2\theta=21.9^\circ$ 处有一个强衍射峰、 15.8° 处有

一个弱峰,反映出原纤维素含有 I 型及 II 型结晶并存的结构^[13-16]。分别经水、乙醇及丙酮沉积得到的纤维素膜,在 $20\sim 22^\circ$ 出现一个较宽的衍射峰,展示出纤维素膜存在 II 型结晶。不仅如此,经水沉积得到的纤维在 15.8° 处还呈现出衍射峰,这也说明经水沉积浴得到的纤维素膜含有少量的纤维素 I 型结晶结构。由以上分析可知,经水沉积得到的纤维素膜与原纤维素的固有结晶结构更为接近,并且具有更高的结晶度。而随着沉积剂极性的逐渐下降^[17],分别使用乙醇和丙酮作为沉积剂得到的纤维素膜所呈现的结晶结构仅以 II 型结晶为主,结晶度也相对较低。

进一步对比未经沉积浴沉积、通过直接干燥得到的纤维素膜,发现该膜尽管在 15.8° 及 21.9° 处分别出现了代表纤维素 I 型及 II 型结晶的衍射峰,但结晶度远低于经沉积得到的纤维素膜。由此可见,尽管真空干燥条件能够促使纤维素碳酸盐中 CO_2 发生缓慢脱除,从而实现纤维素膜的沉积制备,但这一过程比较缓慢。当纤维素分子链中一个 AGU 脱除 CO_2 时,其临近的 AGU 还会保持着碳酸盐的化学组成结构及溶解性,而这一现象并不利于纤维素膜形成较好的结晶结构。

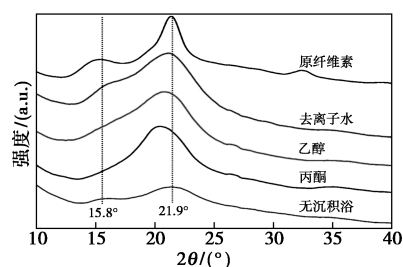


图 3 不同沉积浴得到的纤维素膜的 XRD 图

2.2 水沉积制备纤维素膜及微观结构分析

过往的研究表明^[18-19],原纤维素因结晶度高且结晶结构完善具有优异的性能,模量与强度远超通用塑料,一般可与工程塑料相媲美,而低结晶度纤维素的力学性能却较差。由上述分析可知,在 CO_2 /DBU/DMSO 的体系中,由水沉积方法制备的纤维素膜具有更加完善的结晶结构与结晶度,有利于通过结晶调控获得较高的综合力学性能。

分别选用 DBU/AGU 比例为 2 和 3(即纤维素部分及完全溶解)的溶液通过水沉积的方法制备纤维素膜,膜的微观形貌与如图 4 所示。由图可见, DBU/AGU 为 2 的部分溶解体系,经 0.5h[图 4(a)]和 1h[图 4(b)]溶解制备的纤维素膜表面粗糙,存在大量尺寸达到数十乃至百微米级的颗粒。从颗

粒纤维状的外观上判断,这些大尺寸颗粒均是部分未完全溶解纤维素。将溶解时间延长到 2h[图 4(c)]后,纤维素膜表面大尺寸颗粒数量开始减少。继续将溶解时间延长到 3h[图 4(d)],纤维素膜表面趋于平整,仅出现个别大尺寸的颗粒,膜表面更多出现 1~2 μm 的小颗粒。由 DBU/AGU 为 3 的溶液得到的纤维素膜[图 4(e)~(h)],其表面微观结构也呈现由粗糙向平整的转变过程。当溶解时间延长至 2h[图 4(g)]和 3h[图 4(h)]时,纤维素膜表面未发现任何大尺寸颗粒,仅出现少量尺寸为 1~2 μm 的小颗粒。纤维素膜所呈现出表面形貌的变化,切实反映了纤维素在 CO₂/DBU/DMSO 体系中的溶解效果,与溶液的偏光显微镜(图 2)分析结果相吻合。不仅如此,由 AGU/DBU 为 3 的完全溶解体系得到纤维素膜的表面所呈现的细小颗粒可看出,沉积浴诱导在一定程度上具有促进纤维素在沉积再生成膜过程中产生再次结晶的作用^[20]。

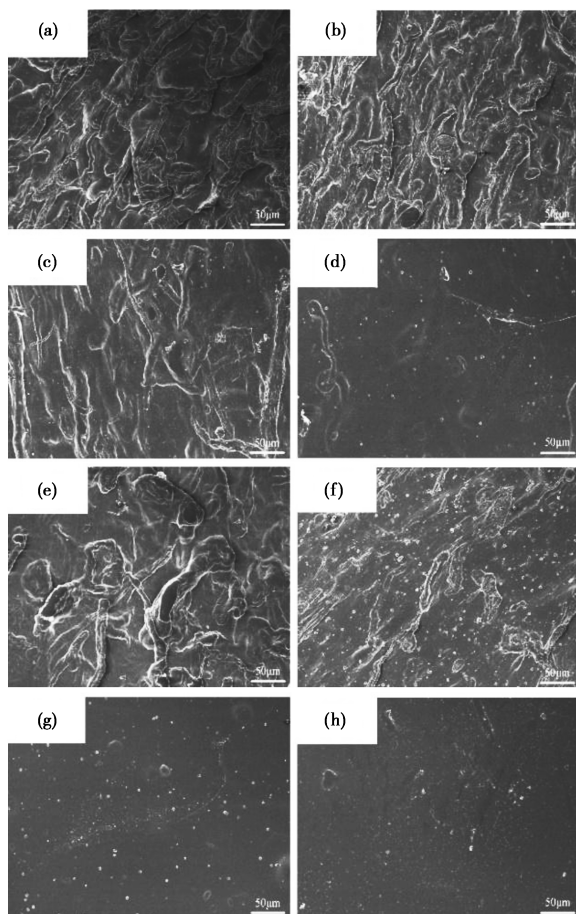


图4 水沉积纤维素膜的 SEM 图

[DBU/AGU(溶解时间)分别为:(a)2/1(0.5h);(b)2/1(1h);(c)2/1(2h);(d)2/1(3h);(e)3/1(0.5h);(f)3/1(1h);(g)3/1(2h);(h)3/1(3h)]

当 DBU/AGU 的比例为 2 时[图 5(a)],所有纤维素膜均在 2θ 为 15.8° 及 21.9° 处具有衍射峰,这反映出纤维素膜具有相似的晶型;相比较而言,经 0.5h 溶解得到纤维素膜具有较高的结晶度,并且随着溶解时间的延长,纤维素膜的结晶度逐渐降低。当 DBU/AGU 的比例为 3 时[图 5(b)],随着溶解时间的延长,纤维素膜的结晶情况也呈现出相似的变化。将这一结果与偏光显微镜(图 2)及 SEM(图 4)的测试结果相对比可知,在 CO₂/DBU/DMSO 体系中,纤维素溶解的越充分,得到的纤维素膜的结晶度越低。

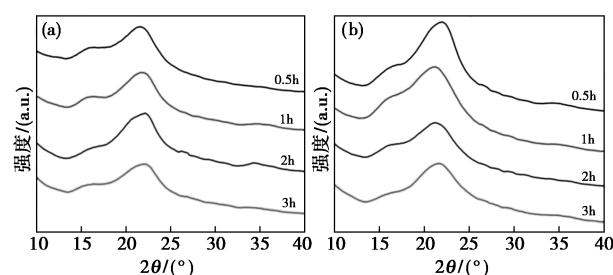


图5 水沉积得到纤维素膜的 XRD 谱图

[(a)DBU/AGU=2;(b)DBU/AGU=3]

进一步通过 FT-IR 对纤维素膜进行观察,结果如图 6 所示,由图可见,所得纤维素膜均呈现出相似的红外吸收峰,其中 1165cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动峰, $2850\sim 2925\text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 伸缩振动峰, 3300cm^{-1} 左右为羟基的伸缩振动峰,这也表明纤维素经反应溶解、水沉积成膜过程后,本身具备的化学结构并未发生明显改变。

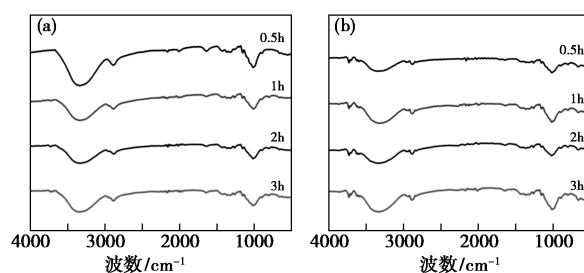


图6 水沉积得到纤维素膜的 FT-IR 谱图

[(a)DBU/AGU=2;(b)DBU/AGU=3]

2.3 纤维素膜的性能研究

围绕所得的纤维素膜分别进行力学及耐热性能分析,结果如图 7 所示,由图可见,在 DBU/AGU 的比例为 2 的体系中[图 7(a)],仅通过溶解 2h 得到的纤维素膜的拉伸强度达到 40MPa,断裂伸长率约为 9%;溶解 0.5h、1h 及 3h 得到的纤维素膜,拉伸强度均在 30MPa 左右,断裂伸长率为 5%。可见,尽管纤维素膜具有一定的结晶,但整体上力学性能

图5 给出了纤维素膜的 XRD 谱图,由图可见,

不高。而 DBU/AGU 的比例为 3 的体系[图 7 (b)],溶解 0.5h 和 1h 得到纤维素膜的拉伸强度分别为 34.7MPa 和 43.7MPa。继续延长溶解时间至 2h 和 3h,纤维素膜的拉伸强度分别达到 51.6MPa 和 55.9MPa,断裂伸长率最高也能达到 9%。通过力学性能的评价可知,尽管原纤维素的固有结晶度高,甚至可通过部分溶解的方式将结晶结构传递到纤维素膜中,但因原纤维素的纤维状外型容易造成缺陷,从而降低了材料的力学性能。相比较而言,由完全溶解、水沉积得到纤维素膜的力学性能更优,由这一过程诱导产生的结晶结果更有助于膜材料产生更高的力学性能^[21]。此外,CO₂/DBU/DMSO 是一种新型 CO₂ 可逆离子液体体系,随着其成分及溶解过程的调控,能够很容易地引导纤维素膜中结晶结构的形成与构成,经过适当的条件控制,在获取较高力学性能纤维素膜的方面更具优势。

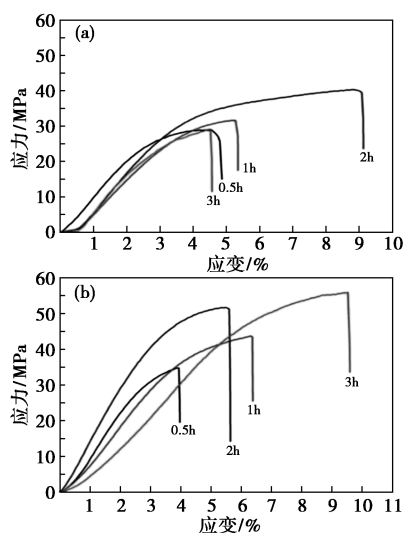


图 7 水沉积得到纤维素膜的应力-应变曲线
[(a)DBU/AGU=2;(b)DBU/AGU=3]

图 8 给出了纤维素膜的 TGA 测试曲线,由图可见,当 DBU/AGU 的比例为 2 时[图 8(a)],溶解 0.5h、1h、2h、3h 分别得到纤维素膜 5%失重温度为 299、275、266、271℃,呈现出纤维素膜中所含原纤维素越多则耐热稳定性能越高的现象。而 DBU/AGU 的比例为 3 的体系[图 8(b)],随着溶解时间的延长,纤维素膜的耐热性能则出现先减小后增大的趋势,溶解 1h 得到的纤维素膜 5%失重的温度最低。由此可看出,有沉积再生诱导纤维素形成的结晶更有利于纤维素膜热稳定性的提升。

3 结论

利用不同极性沉积剂实现了由 CO₂/DBU/

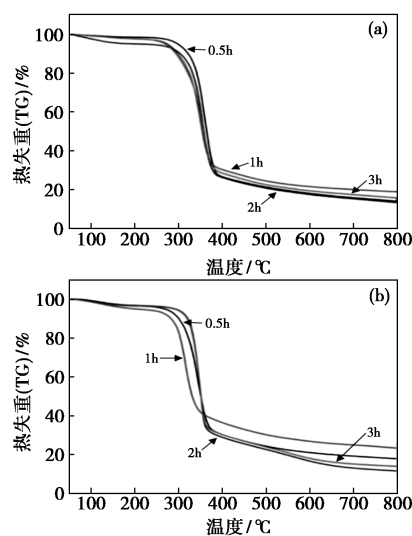


图 8 纤维素膜的 TGA 曲线图
[(a)DBU/AGU=2;(b)DBU/AGU=3]

DMSO 溶剂体系经“溶解-沉积”制备纤维素膜结晶结构的调控,在此基础上,结合溶液组成与溶解时间等条件优化,得到拉伸强度达到 55.9MPa、断裂伸长率为 9%的纤维素膜。该方法的发展将为推动高性能纤维素膜的设计制备提供重要的理论技术支撑,为促进纤维素类材料的高效转化利用发挥重要作用。

参考文献

- [1] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [2] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials [J]. *Science*, 2006, 311(5760): 484-489.
- [3] Wang Y, Wang X, Xie Y, et al. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application [J]. *Cellulose*, 2018, 25(7): 3703-3731.
- [4] 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.
- [5] Cho H M, Gross A S, Chu J W. Dissecting force interactions in cellulose deconstruction reveals the required solvent versatility for overcoming biomass recalcitrance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(35): 14033-14041.
- [6] Fink H P, Weigel P, Purz H J, et al. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1473-1524.
- [7] Cai J, Zhang L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5(6): 539-548.

(下转第 59 页)