

季铵型离子液体为溶剂的纤维素溶液流变性能研究

陈丹妮, 姜泽明, 张力平*

(北京林业大学, 林木生物质化学北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要:研究以一种新型的离子液体季铵盐/DMSO 作为溶剂对纤维素浆粕进行溶解, 利用旋转粘度计测定不同浓度季铵盐/DMSO/纤维素溶液的粘度与温度关系, 发现高浓度高聚合度纤维素溶液的粘度受温度影响更大。利用马尔文旋转流变仪测定不同浓度季铵盐/DMSO/纤维素溶液的流变性能, 发现该溶液为切力变稀的非牛顿流体, 并分析了溶液组成及温度对非牛顿指数、结构粘度指数的影响, 通过 Arrhenius 方程计算发现, 季铵盐/DMSO 纤维素溶液的粘流活化能变化不受溶液浓度影响。

关键词:纤维素; 季铵盐; 粘度; 流变性能

引言

纤维素作为一种自然界中可再生资源, 不仅储量非常丰富, 而且来源非常广泛, 在石油煤炭资源势必枯竭的未来是一种重要的可再生资源, 但是由于纤维素的热分解温度低于熔融温度, 使得生产许多纤维素产品都需要将纤维素进行溶解后才能进行加工, 而纤维素中存在大量的分子内和分子间氢键, 在固态下聚集成不同水平的原纤结构, 使得纤维素分子具有在大多数溶剂中不溶解的特点, 这给纤维素应用开发造成了很大的困难^[1]。因此, 对纤维素的溶解研究一直备受关注^[2,3]。传统的纤维素溶解方法有粘胶法、铜氨溶液法等, 但这些方法均存在溶解能力较为低下、溶解过程使用大量有毒化学品等缺陷, 开发一种高效、环保的纤维素溶剂成为近年来研究的重点。2002 年, Swatloski 等^[4]首次发现的新型绿色溶剂——离子液体是一种很有前途的新型纤维素溶剂。由此, 使用离子液体溶解纤维素的研究引起了广泛关注和重视^[5]。目前, 关于离子液体中纤维素的溶解机理以及新型高效离子液体的开发研究已有很多报道, 其中, Xu 等^[6]研究发现离子液体溶解纤维素的能力与阴离子氢键接受能力有关; Fukaya 等^[7]合成了不含卤素而以甲酸基为阴离子的离子液体[Amim][HCO₂]。此外, Zhu 等^[8]利用离子液体在实验室成功制备了纤维素衍生物及其复合材料和新型功能性材料等。

最近有研究发现, 向离子液中加入极性非质子溶剂, 可以在不影响纤维素溶解的同时, 改善离子液体诸如粘度高、溶解慢等缺陷。其中, Zhao 等^[9]研究了在咪唑离子液体中加入分别 DMSO、DMF、CH₃OH、H₂O 后的溶液特性及溶解机理。目前已经有许多关于纤维素溶液流变学研究, Cai 等^[10~12]研究了纤维素/NaOH/尿素体系流变性能, Dorn 等^[13]研究了纤维素 NMMO 体系稳定性与流变性能, Kosan 等^[14,15]研究了咪唑基离子液体稳态流变性能, 但相较于纯离子液体纤维素溶液的流变学研究, 复合离子液体纤维素溶液的流变学研究目前报道较少^[16]。

研究纤维素溶液体系的流变性能, 不仅在理论上具有重要的价值, 更重要的是, 溶液的流变性能对于溶液后续加工成型来说是一个非常重要的参考数据。对纤维素溶液进行流变性能的测试, 有利于选取流变性能合适的纤维素溶液, 并对加工成型的工艺参数选择和确定具有重要指导意义。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.12.006

收稿: 2016-07-08; 修回: 2017-10-22;

基金项目: 国家林业局 948 项目 (No. 2013-4-03);

作者简介: 陈丹妮 (1996—), 女, 本科在读;

* 通讯联系人: 张力平, 博士, 教授, 北京林业大学材料科学与技术学院, 研究方向为功能高分子材料。E-mail: zhanglp418@163.com.

本文以一种新型离子液体季铵盐/DMSO 作为溶剂对纤维素浆粕进行溶解,并研究了这种新型季铵盐/DMSO/纤维素溶液体系的流变性能,探讨了季铵盐/DMSO/纤维素溶液体系流变性能与溶液组成、温度等因素的关系,并对溶液特性进行了分析。

1 实验部分

1.1 原料与设备

纤维素浆粕:聚合度分别为 750 和 1100,记为 cell-1 和 cell-2; α -纤维素的含量 $>90\%$,山东日照森博股份有限公司生产;季铵盐类离子液体:90%,日本东京化成工业株式会社;二甲基亚砷:化学纯,北京化工厂。马尔文公司 CVO-II 型旋转流变仪;NDJ-1 旋转式粘度计。

1.2 样品的制备和测试

配制一定比例的季铵盐/DMSO 的复合溶剂,将溶剂放入到 50mL 血清瓶中,加热到 40°C ,然后将一定量的纤维素迅速加入,在恒定的温度下搅拌 1h,使浆粕充分溶解,制备不同浓度的纤维素溶液。利用真空脱泡法去除溶液中的气泡。利用上法配制不同浓度的 cell-1 和 cell-2 溶液,使用旋转粘度计在不同温度下测定所配置的纤维素溶液的粘度,使用马尔文旋转流变仪测定所配制的 cell-1 溶液的流变性能。

2 结果与讨论

2.1 季铵盐/DMSO/纤维素溶液的粘度与温度的关系

图 1 为季铵盐/DMSO/纤维素溶液粘度(η)与温度的关系。从图中可以看出,当纤维素溶液的浓度较低时,温度对粘度的影响作用不大;随着纤维素溶液浓度的增大,温度对溶液粘度的影响逐渐增大。对比图 1(a)和 1(b)可以发现,对于两种聚合度不同的纤维素溶液而言,聚合度较小的 cell-1 溶液的粘度受温度的影响较小,而聚合度较大的 cell-2 溶液的粘度受温度的影响较大。

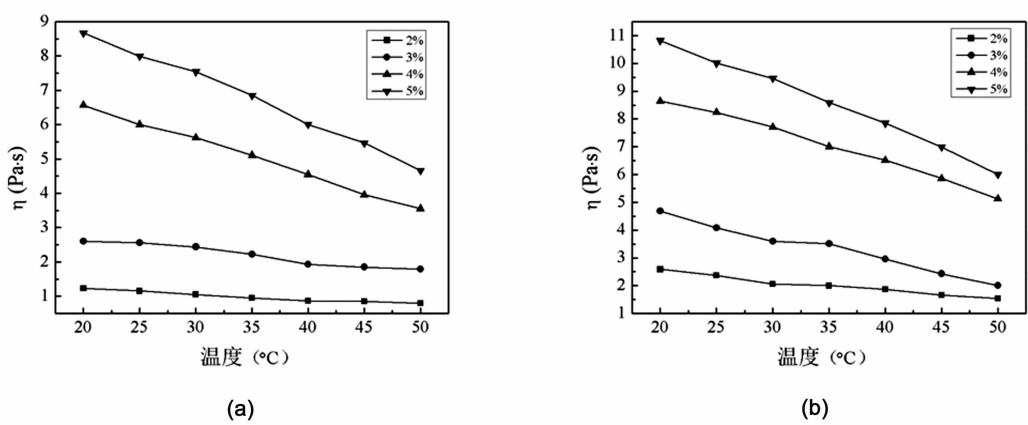


图 1 (a) cell-1 和 (b) cell-2 溶液粘度和温度的关系

Figure 1 Viscosity as a function of temperature for (a) cell-1 and (b) cell-2 solutions at different concentrations

2.2 季铵盐/DMSO/纤维素溶液的流变性能

2.2.1 溶液流变性能与纤维素溶液组成之间的关系

2.2.1.1 非牛顿指数 n 与原液组成之间的关系 图 2 表示的是 20°C 时不同浓度的季铵盐/DMSO/纤维素溶液剪切应力(σ)与剪切速率(γ)的关系。从图 2 中可以看出,当纤维素溶液浓度为 2% 时,且在低剪切速率下, $\lg\sigma$ 的值随着 $\lg\gamma$ 值的增加呈线性增加,当剪切速率增大到一定程度时, $\lg\sigma$ 的值随着 $\lg\gamma$ 值增加变化趋缓。当不同浓度的纤维素溶液施加相同剪切速率时,剪切应力的大小顺序为 $8\% > 6\% > 4\% > 2\%$ 。

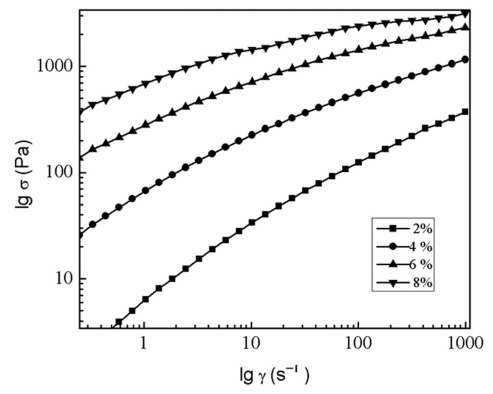


图 2 不同浓度的纤维素溶液的剪切应力与剪切速率的关系

Figure 2 Shear stress as a function of shear rate for solutions with different cellulose concentrations

习惯上使用非牛顿指数 n 表征流体偏离牛顿流体的程度。溶液的非牛顿指数 n 可利用公式 $n = d\lg\sigma/d\lg\dot{\gamma}$ ^[17] 求出,结果如图 3 所示。对于假塑性流体来说,非牛顿指数 $n < 1$,且 n 越小,溶液的剪切应力随剪切速率的增大而增加幅度越小。从图 3 可以看出,季铵盐/DMSO/纤维素溶液属于假塑性流体,随着纤维素溶液浓度的增大,非牛顿指数呈下降趋势。当溶液中纤维素的浓度为 2% 时,其接近牛顿流体,即纤维素质量分数越小溶液越接近牛顿流体。当纤维素溶液浓度为 2%~4% 时,非牛顿指数 n 值随溶液浓度的增大而下降较快;当纤维素溶液浓度为 4%~8% 时,非牛顿指数 n 值随溶液浓度的增大而下降减缓。

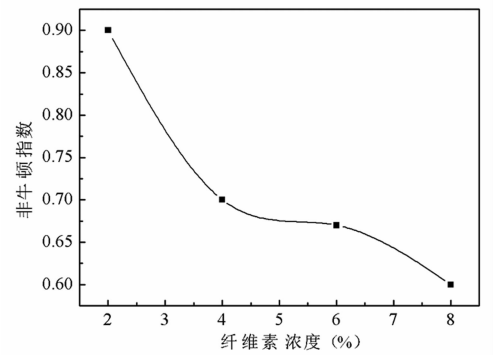


图 3 非牛顿指数与纤维素浓度之间的关系

Figure 3 Non-Newtonian index as a function of concentration for solutions with cellulose fibers

2.2.1.2 季铵盐/DMSO/纤维素溶液的结构粘度指数与原液组成之间的关系 图 4 表示的是不同浓度的季铵盐/DMSO/纤维素溶液的剪切粘度与剪切速率的关系。由图中曲线可以看出,纤维素溶液的剪切粘度随着剪切速率的增大不断下降,表明季铵盐/DMSO/纤维素溶液为切力变稀流体。当纤维素溶液的浓度为 2% 时,剪切速率的变化对溶液的剪切粘度影响并不显著,低剪切速率时,剪切粘度近似呈线性变化;随着纤维素溶液浓度的增加,溶液的剪切粘度随剪切速率的增大而下降较快,切力变稀表现的更为明显。这种现象非常类似 Kuang 等^[18]的研究,纤维素离子液体稀溶液在低剪切速率区即存在切力变稀区域,在高剪切速率区切力变稀明显。

图 5 表示不同浓度的纤维素溶液的 $\lg\eta-\dot{\gamma}^{1/2}$ 曲线。表征流体的结构化程度通常用结构粘度指数,结构粘度指数是衡量流体可加工性好坏的重要尺度,定义为 $\Delta\eta = - (d\lg\eta/d\dot{\gamma}^{1/2}) \times 10^2$ 。结构粘度指数越小,表示流体的结构化程度越小,越容易加工。溶液的结构化程度与溶解工艺密切相关。根据公式 $\Delta\eta = - (d\lg\eta/d\dot{\gamma}^{1/2}) \times 10^2$,可以计算出不同纤维素浓度的季铵盐/DMSO/纤维素溶液的结构粘度指数,计算

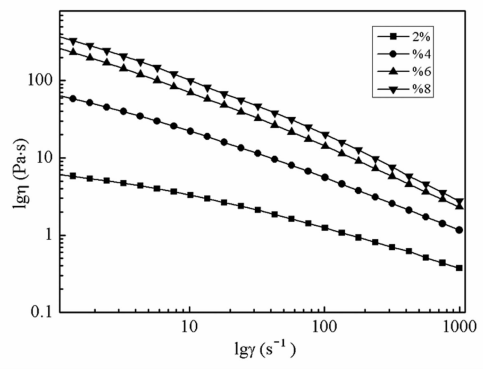


图 4 不同浓度的纤维素溶液的剪切粘度和剪切速率的关系

Figure 4 Shear viscosity as a function of shear rate for solutions with different cellulose concentrations

结果如图 6 所示。由该图可看出,随着溶液中纤维素浓度的增大,溶液的结构粘度指数也随之增加。这是由于随着纤维素溶液浓度的增大,纤维素分子链之间的线密度增大,分子之间的接触机率增大,导致溶液的结构化程度增加。当溶液中纤维素的浓度为 2%,溶液的结构粘度指数很小;当纤维素溶液浓度为 2%~4%时,溶液的结构粘度指数随浓度的增大而上升较快;当纤维素溶液的浓度为 4%~6%时,溶液的结构粘度指数随浓度的增加而增加缓慢;当纤维素浓度为 6%~8%时,溶液结构粘度指数随浓度的增加又急剧上升。

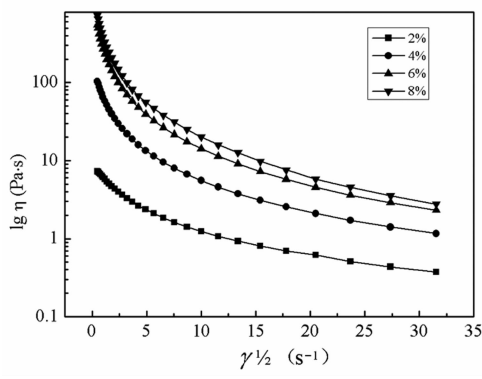


图 5 不同浓度的纤维素溶液的 $\lg \eta - \gamma^{1/2}$ 曲线

Figure 5 Logarithm of viscosity versus square root of shear rate for solutions with different cellulose concentrations

2. 2. 2 温度对季铵盐/DMSO/纤维素溶液流变行为的影响

2. 2. 2. 1 温度对非牛顿指数的影响 图 7 为不同浓度的季铵盐/DMSO/纤维素溶液在不同温度下的剪切应力与剪切速率的关系。从图中可以看出,不同纤维素浓度的溶液在相同的剪切速率下,溶液的剪切应力均随浓度的增大而增大,并且随温度的升高而降低。这与分子热运动有关,当升高温度时,纤维素分子热运动加快,纤维素大分子之间的缠结速率小于解缠速率,分子之间的相互作用力减小,导致季铵盐/DMSO/纤维素溶液的流动性增大,剪切应力相应的减小。

利用公式 $n = d \lg \sigma / d \lg \gamma$,可求出不同浓度的纤维素溶液的非牛顿指数与温度的关系,如图 8 所示。随着溶液中纤维素浓度的逐渐增大,溶液的非牛顿指数越来越小,溶液愈偏离牛顿流体。对同一浓度的纤维素溶液,其非牛顿指数随温度的升高而逐渐增大,溶液的流动性也变大,但不同浓度的纤维素溶液的增加幅度稍有差别。

2. 2. 2. 2 温度与结构粘度指数的关系 温度是影响纤维素溶液流变性能的重要因素,所以纤维素溶液的结构性与温度有着密切的联系。结构粘度指数可以用来表征流体的的粘度随温度的变化。结构粘度

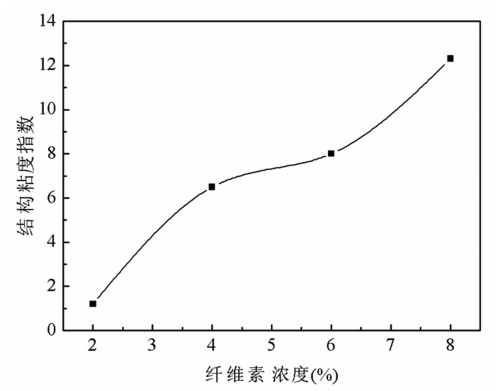


图 6 结构粘度指数与纤维素浓度之间的关系

Figure 6 Structural viscosity index as a function of concentrations of cellulose

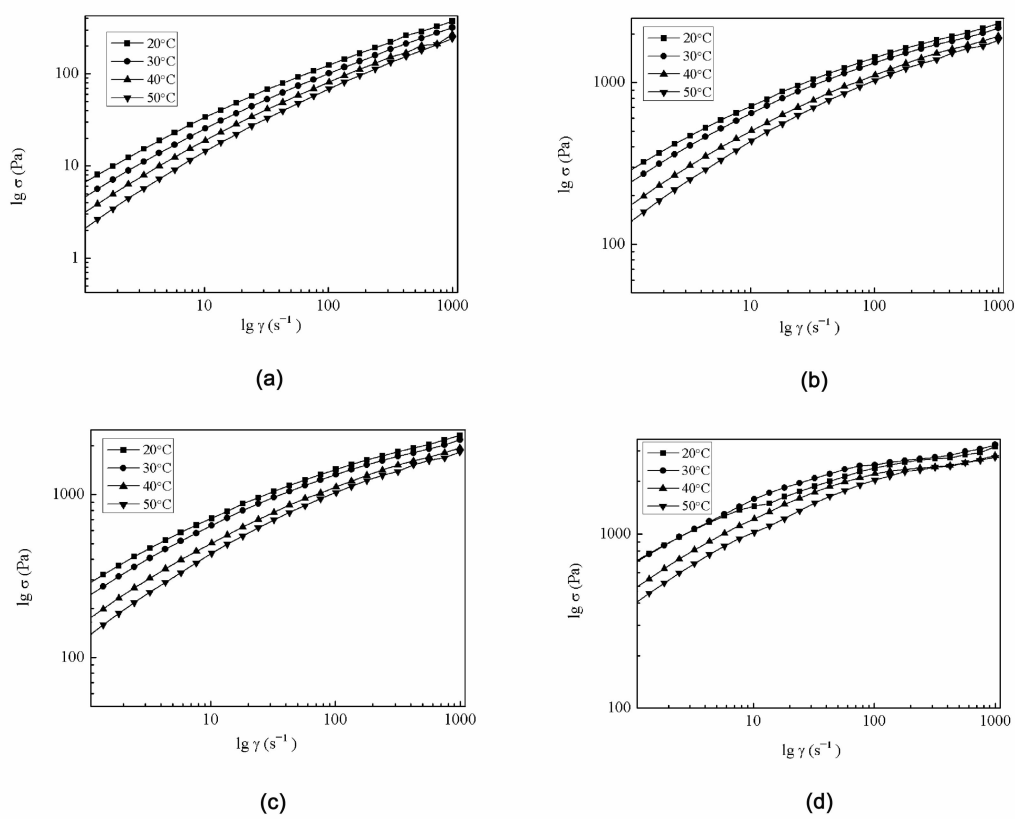


图 7 不同浓度的纤维素溶液在不同温度下的剪切应力与剪切速率的关系

(a) 2% (wt), (b) 4% (wt), (c) 6% (wt), (d) 8% (wt)

Figure 7 Shear viscosity as a function of shear rate at various temperatures(20°C to 50°C)in solutions, with (a) 2% (wt), (b) 4% (wt), (c) 6% (wt), and (d) 8% (wt) of cellulose fibers

指数比较大时,表明流体受温度影响较小,粘度随温度变化不大。溶液的结构性也会随着时间的变化而变化,溶液存放时间越长,粘度增大越多。结构粘度指数与流体的可加工性有关,把溶液细流的可达到最大长度记作 L_x ,则有 $\Delta\eta$ 越大, L_x 越小,可加工性越差。所以在溶液加工时,尽量减小原液的结构化程度,不仅可以增加可加工性,还可以改善再生纤维的质量。

图 9 为在不同温度下测得的不同浓度的季铵盐/DMSO/纤维素溶液的剪切粘度与剪切速率的关系

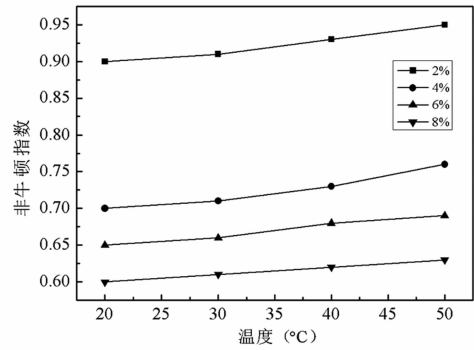


图 8 不同浓度的纤维素溶液的非牛顿指数与温度的关系

Figure 8 Non-Newtonian index as a function of temperature for solutions with different cellulose concentrations

曲线,以 $\lg \eta - \gamma^{1/2}$ 曲线形式表示。从图 9 中可以看出,在不同温度下,不同浓度纤维素溶液的剪切粘度都随着剪切速率的增大而下降。在同一剪切速率下,相同浓度溶液的剪切粘度均随温度的升高而降低,不同浓度的纤维素溶液的剪切粘度随浓度的增大而增大。

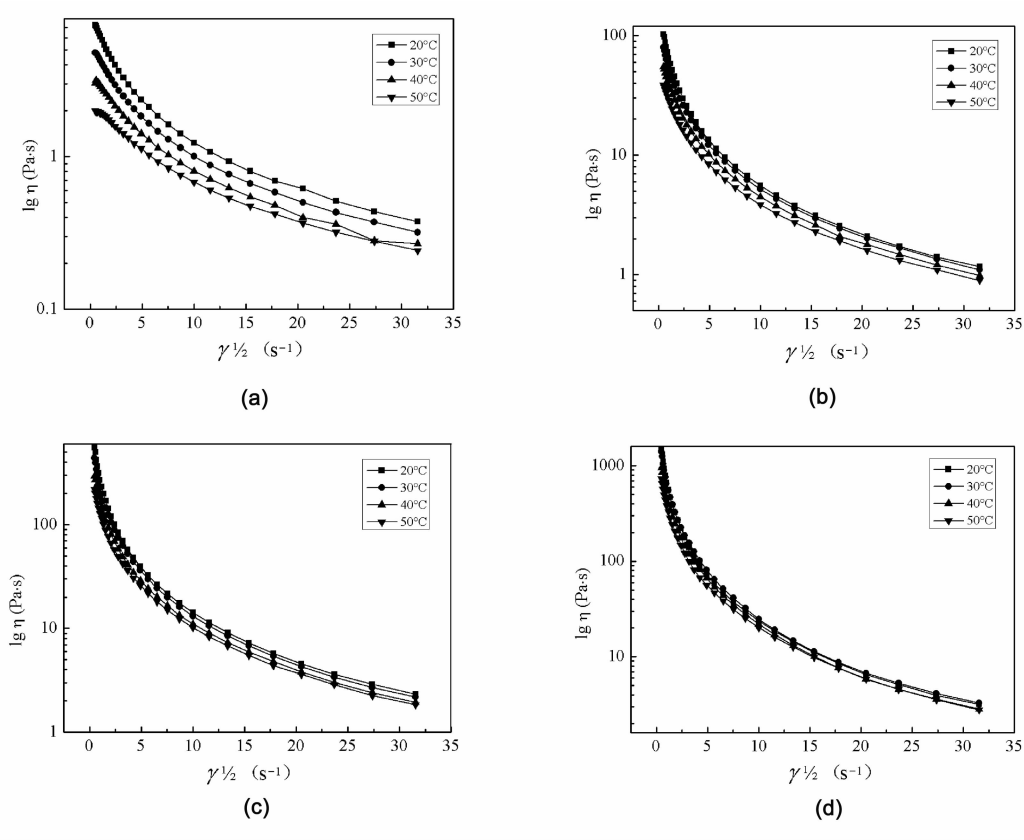


图 9 不同浓度的纤维素溶液在不同温度下的 $\lg \eta - \gamma^{1/2}$ 曲线

(a) 2% (wt), (b) 4% (wt), (c) 6% (wt), (d) 8% (wt)

Figure 9 Logarithm of viscosity versus square root of shear rate at various temperatures (20°C to 50°C) in solutions, with (a) 2% (wt), (b) 4% (wt), (c) 6% (wt), and (d) 8% (wt) of cellulose fibers

图 10 为对应的季铵盐/DMSO 纤维素溶液的结构粘度指数与温度的关系。由该图可以看出,相同浓度的纤维素溶液,结构粘度指数随着温度的升高都有所下降;不同浓度的纤维素溶液的结构粘度指数随温度变化趋势有所不同。当温度超过 40℃ 时,粘度指数下降比较缓慢,这是因为大分子链段能自由运

动,纤维素溶液体系能够快速的在解体和缠结之间建立动态平衡。

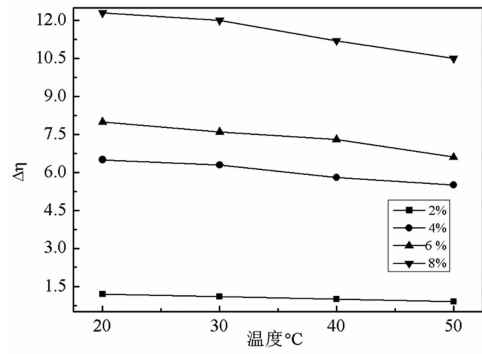


图 10 不同浓度的纤维素溶液的结构粘度指数与温度的关系

Figure 10 Structural viscosity index as a function of temperature for cellulose solutions at different concentrations

2.2.2.3 粘流活化能 对于高分子材料而言,粘流活化能是指流大分子链段克服位垒,由初始位置跃迁到附近的“空穴”所需要的最小能量。利用分子运动学理论解释,像在水、单糖、维生素等由小分子组成的流体中,这些小分子向空穴扩散的过程影响流体的粘度。像由纤维素大分子组成的流体中,可以把纤维素大分子链假想为自由链段模型,则纤维素分子之间的相对位移可视为大分子链段克服位垒向空穴跃迁的结果。扩散和跃迁都是与分子运动过程,所以受温度的影响很大。在一定的温度范围内,可用 Arrhenius 方程表示高聚物流体的剪切粘度与温度的关系:

$$\eta = A \cdot \exp(E_{\eta}/RT) \tag{1}$$

取其对数形式

$$\ln \eta = \ln A + (E_{\eta}/R) \times (1/T) \tag{2}$$

式中: η —剪切粘度(Pa·s), E_{η} —粘流活化能(kJ/mol), T —绝对温度(K), R —气体常数, A —常数。
对于相同的流体来说,由于流体浓度的不同,粘流活化能也不同。粘流活化能的大小受温度和剪切速率影响。图 11 表示的是剪切速率为 200s^{-1} ,测定得到的不同浓度的纤维素溶液的剪切粘度与温度的关系,以 $\ln \eta$ — $1/T$ 曲线的形式表现。从图中可以看出, $\ln \eta$ 与 $1/T$ 基本上呈线性关系。利用直线的斜率求出不同浓度溶液的 E_{η}/R 值,然后再计算不同浓度季铵盐/DMSO/纤维素溶液的粘流活化能 E_{η} 计算结果如表 1。

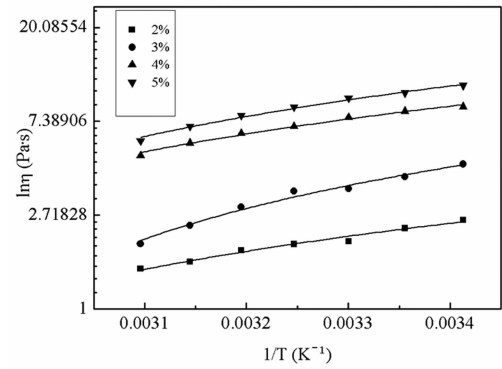


图 11 不同浓度的纤维素溶液在剪切速率为 200s^{-1} 时的 $\ln \eta$ — $1/T$ 曲线

Figure 11 Natural logarithm of viscosity versus reciprocal of temperature for solutions with 2%(wt), 4%(wt), 6%(wt), and 8%(wt) of cellulose fibers ($\gamma=200\text{s}^{-1}$)

粘流活化能是流体对于温度敏感性的一种标志。粘流活化能的值越大,流体对于温度的变化越敏

感。大分子的分子链的刚柔性对粘流活化能也有一定影响,分子链越柔, E_{η} 越小,反之,越大。同时,如果大分子之间的相互作用力大,分子链段向空穴发生跃迁需要克服的能垒也就越高,表现出粘流高。当粘流活化能越大,温度对流体体系粘度的影响也越大。当溶液的粘流活化能较大时,粘度非常容易受到温度的影响,很难保证加工过程的稳定性。

表 1 同一剪切速率($\gamma=200\text{s}^{-1}$)下不同浓度溶液的粘流活化能
Table 1 Viscous flow activation energy for solutions with different cellulose concentrations ($\gamma=200\text{s}^{-1}$)

纤维素的浓度/%	E_{η}/R	$E_{\eta}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
2	3.3254	27.634
3	4.2568	35.374
4	3.4296	28.50
5	3.6437	30.280

表 1 中 E_{η} 的值介于 27.634~35.374kJ/mol。Sammons 等^[19]将聚合度为 670 的纤维素溶于 [Bmim]Cl 中,制得了 8%(wt)、10%(wt)、12%(wt)的纤维素溶液,其粘流活化能介于 79.13kJ/mol~100.38kJ/mol,远高于本体系的粘流活化能。可以预测本体系在加工工程中稳定性更优越。随着纤维素溶液浓度的递增,粘流活化能的变化是没有规律的。所以在加工时,在工艺许可的条件之下可以适当增大纤维素溶液的浓度。

3 结论

(1)该溶解体系下,纤维素浓度较低时,温度对溶液粘度的影响相较于传统离子液体较小;随着溶液温度提高,体系对于温度的敏感性有所增加;纤维素聚合度也影响体系对于温度的敏感性,具体表现为纤维素聚合度较大的溶液粘度受温度影响较大;

(2)该体系与典型高分子溶液类似,不同浓度的溶液随着剪切速率的增大,剪切粘度表现出下降趋势,表明本溶液体系为切力变稀流体。当纤维素浓度小于 2%时,剪切速率的变化对溶液剪切粘度影响不显著,随着纤维素浓度的增加,溶液的剪切粘度随剪切速率的增大下降加剧,切力变稀现象更明显;

(3)与高分子真溶液和高分子熔体类似,该溶液在温度相同时,剪切应力随浓度和剪切速率的增大而增大,剪切粘度随浓度增大而增大,随剪切速率增大而减小,非牛顿指数随浓度的增大而减小,结构粘度指数随浓度的增大而增大;当浓度相同时,剪切应力随温度的升高而减小,剪切粘度随温度的升高而减小,非牛顿指数随温度的升高而增大,结构粘度指数随温度的升高减小;

(4)季铵盐/DMSO 纤维素溶液的粘流活化能随溶液浓度递增没有明显的变化规律,其中纤维素浓度为 3%时粘流活化能最大,2%、4%、5%的粘流活化能大小较为类似。

参考文献:

[1] Pinkert A, Marsh K N, Pang S, Staiger M P. Chem Rev, 2009,109(12):6712~6728.
[2] 李琳,赵帅,胡红旗. 纤维素科学与技术,2009,2:69~75.
[3] 李昌志,王爱琴,张涛. 化工学报,2013,64(1):182~197.
[4] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. J Am Chem Soc, 2002,124(18):4974~4975.
[5] 张金明,吕玉霞,罗楠,武进,余坚,何嘉松,张军. 高分子通报,2011,(10):138~153.
[6] Xu A, Wang H. Green Chem, 2010,12(2):268~25.
[7] Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. Biomacromolecules, 2006,7(12):3295~3297.
[8] Zhu S, Wu Y, Chen Q, Yu Z, Wang C, Jin S, Ding Y, Wu G. Green Chem, 2006,8(4):325~327.
[9] Zhao Y, Liu X, Wang J, Zhang S. J Phys Chem B, 2013,117(30):9042~9049.
[10] Cai J, Zhang L. Biomacromolecules, 2006,7(1):183~189.

- [11] Jin H, Zha C, Gu L. Carbohydr Res, 2007,342(6):851~858.
- [12] Rodriguez R, Alvarez-Lorenzo C, Concheiro A. J Controlled Release, 2003,86(2/3):253~265.
- [13] Dorn S, Wendler F, Meister F, Heinze T. Macromol Mater Eng, 2008,293(11):907~913.
- [14] Kosan B, Michels C, Meister F. Cellulose, 2008,15(1):59~66.
- [15] Moosavi M, Khashei F, Sharifi A et al. Ind Eng Chem Res, 2016,55(33):9087~9099.
- [16] Lv Y, Wu J, Zhang J, Niu Y, Liu C, He J, Zhang J. Polymer. 2012;53(12):2524~2531.
- [17] 史铁钧,吴德峰. 高分子流变学基础. 北京:化学工业出版社,2011:7~9.
- [18] Kuang Q, Zhao J, Niu Y, Zhang J, Wang Z. J Phys Chem B, 2008,112,10234~10240.
- [19] Sammons R J, Collier J R, Rials T G, Petrovan S. J Appl Polym Sci, 2008,110(2):1175~1181.

Rheological Properties of Quaternary Ammonium/DMSO/Cellulose Solutions

CHEN Dan-ni, JIANG Ze-ming, ZHANG Li-ping*

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

Abstract: In our research, cellulose pulp dissolved in quaternary ammonium/DMSO solution which is a new kind of ionic liquids. The viscosity of quaternary ammonium/DMSO/cellulose solutions at different concentrations was measured using a rotational viscometer. The results showed that when the concentration of cellulose was high and the degree of polymerization was high, the viscosity of the solution was more sensitive to temperature. The rheological properties of the solutions were determined by rheometry. The results showed that the quaternary ammonium/DMSO/cellulose solution was a shear-thinning fluid at all concentrations. The structural viscosity, non-Newtonian index, and viscous flow activation energy of the solutions were also discussed. Through analysis using the Arrhenius equation, the viscous flow activation energy of the solutions was hardly influenced by the solution concentrations.

Key words: Cellulose; Quaternary ammonium; Viscosity; Rheological properties