

• 综述 •

天然纤维素的玻璃化行为及其热塑性加工研究进展

吴俊^{1,2}, 白娟^{1,3}, 廖永贵^{1*}, 陈平绪², 王艺璇¹, 周兴平^{1*}

(1. 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510520;

3. 武汉华丽环保科技有限公司, 武汉 430200)

摘要:纤维素是一种力学性能优异的天然高分子,但难溶不熔的特性限制了其应用范围。在过去的一百多年间,科研工作者一直在持续进行有关纤维素的基础理论和加工方法的研究,已在纤维素绿色溶解体系的构建及溶解机理解析方面获得了长足的进展,但纤维素的热塑加工仍缺少实质性突破。动态热分析是研究纤维素的玻璃转变及次级转变的重要方法,也是揭示纤维素大分子链在不同尺度上运动行为的有效手段,可为实现纤维素的直接热塑加工提供有益的线索。本文简要综述了纤维素的玻璃化行为及其热加工方面的研究进展,旨在为深入理解纤维素的基本运动行为提供更全面的视角,并促进其大规模应用。

关键词:纤维素; 难溶不熔; 玻璃化; 热加工

Advance in Glass Transition Behavior and Thermal Processing of Natural Cellulose

WU Jun^{1,2}, BAI Juan^{1,3}, LIAO Yong-gui^{1*}, CHEN Ping-xu², WANG Yi-xuan¹, ZHOU Xing-ping^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology,

Wuhan 430074, China; 2. Kingfa Science & Technology Co., Ltd, Guangzhou 510520, China;

3. Wuhan Huali Environmental Technology Co., Ltd, Wuhan 430200, China)

Abstract: Cellulose is a natural polymer with excellent mechanical properties, but its application is limited due to the very poor solubility and non-melting characteristics. Over the past 100 years, scientists have been continuously concentrating on the basic theories and processing methods of cellulose, and they have made significant progress in the construction of green cellulose dissolution systems and the analysis of dissolution mechanisms. However, there is still a lack of substantial breakthroughs on the thermoplastic processing of cellulose. The study of dynamic thermal analysis is an important method for investigating the glass transition and secondary transition behaviors of cellulose, and it is also an effective means to reveal the motion behavior of cellulose macromolecular chains at different scales. It can provide useful clues for achieving direct thermoplastic processing of cellulose. In this work, we briefly review the research advance in the glass transition behavior and thermal processing of natural cellulose, aiming to provide a more comprehensive perspective for in-depth understanding of the basic motion behavior of cellulose and to promote its large-scale application.

Keywords: Cellulose; Poor solubility and non-melting; Glass transition; Thermal processing

纤维素是自然界中最广泛存在的天然高分子,被认为是替代石油基合成高分子的最佳选择

之一^[1~4]。纤维素的工业化利用可以追溯至 19 世纪,其中硝化纤维素(赛璐珞)和再生黏胶纤维的

收稿:2023-06-19;修回:2023-07-23

* 通讯联系人:廖永贵(1976-),男,教授,主要从事功能高分子的研究。E-mail: ygliao@mail.hust.edu.cn;周兴平(1971-),男,教授,主要从事高分子复合材料的研究。E-mail: xpzhou@mail.hust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.008

生产甚至比高分子学科的建立更加源远流长^[5,6]。然而,在 20 世纪中叶,随着性能优良、成型简单的热固性和热塑性合成高分子的涌现,纤维素类产品一度在市场竞争中陷入低潮。时至今日,石油资源日渐枯竭、白色污染愈发严重,可持续发展的要求再次将纤维素拉回到人们的视野中,成为研究的热点。

湿法加工是纤维素利用的主要手段。纤维素的黏胶法溶解早在 1845 年就已发明^[7],至今仍是生产再生纤维素纤维的最主要方式,年产能约 580 万吨,主要集中在中国。由于需要大量使用有毒易燃的二硫化碳溶剂^[8],该路线对环境危害较大。经过学术界和产业界的持续探索,离子液体、氢氧化钠/尿素、N-甲基吗啉-N-氧化物水合物等绿色溶解再生体系陆续面世,不仅为纤维素湿法纺丝工艺提供了环境更加友好的工业路线,也为制备功能化的纤维素薄膜、纤维素凝胶、纤维素复合材料等提供了有效手段。然而,直接热塑成型的加工方式无论是从产品形式、工艺难度还是生产效率上,都具有更加明显的优势,其重要性不言而喻,但遗憾的是,纤维素的热塑加工迄今仍未得到有效解决^[9~14]。

纤维素分子链中富含羟基,大量羟基构成了复杂且强劲的氢键网络,使纤维素分子链紧密排列,因此赋予纤维素很高的结晶度、密度和优异的机械强度^[15,16]。同时,氢键网络也显著提高了内聚能,限制了分子链和链段的运动,使纤维素的熔点和玻璃化温度(T_g)大幅升高,并超过了其热分解温度^[17,18]。近年来关于纤维素 T_g 的理论预测和实验研究工作陆续出现,但所得出的结论却相去甚远,说明学术界对于这一问题尚未形成定论。当然,其中仍不乏一些创造性的工作,并让人们逐渐认识到,只要方法和条件得当,纤维素的热加工是有望实现的。

1 纤维素的玻璃化温度

普遍认为,过强的氢键相互作用使纤维素的熔点高于其热分解温度,因此难以观察到纤维素的热力学一级相变过程。在该情况下,研究纤维素的玻璃化行为显得尤其重要,科学家们试图揭示链段尺度下纤维素分子的运动能力,进而对整个高分子链的情况进行推测。有关纤维素 T_g 的研究工作汇总在表 1 中。

表 1 文献报道的纤维素玻璃化温度(T_g)						
Table 1 Glass transition temperature (T_g) of cellulose reported in the literature						
作者	时间	纤维素样品	方法	T_g	文献	描述
Kargin	1960	含溶剂的纤维素 ^a	测试机械变形温度	493 K	[21]	从含溶剂的纤维素 T_g 外推得到
Goring	1963	干纤维素	软化方法	504~526 K	[28]	T_g 值受含水量的影响小
Salmén	1977	含水纤维素	软化方法 & Kaeble 模型	493 K (基于 Kargin 的结果)	[22]	T_g 值随含水量增加而降低
Batzer	1981	含水纤维素	DSC	493 K (基于 Kargin 的结果)	[23]	T_g 值随含水量增加而降低
Hancock	1994	—	Gordon-Taylor/Kelley-Bueche 模型	假设为 500 K	[33]	T_g 值随含水量增加而降低
Vittadini	2001	含水纤维素	DSC & NMR	N. D. ^b	[20]	未观察到热力学和热机械松弛; 含水量大于 9%后纤维素分子 运动性显著提升
Szcze sniak	2008	含水纤维素	DSC & Kaeble's approach	493 K (基于 Kargin 的结果)	[24]	T_g 值随含水量增加而降低; 含 量低于 7%时,通过外推曲线预 测的 T_g 值与实验值差距明显
Paes	2010	球磨; 含水纤维 素	DMA, DSC & Couchman-Karasz 模型	478 K	[26]	通过含水纤维素的 T_g 值外推; 333 K 观察到物理老化信号
Roig	2011	脱水纤维素	DSC	357 K	[25]	直接测量
Kim	2013	再生纤维素膜	DMA & DSC	573 K	[27]	直接测量
Wu	2015	离子液体增塑	DSC & modified Gordon-Taylor/Kelley- Bueche 模型	353 K 456 K	[32]	自由体积转变 氢键网络逾渗

^a 三乙基苯基氢氧化铵; ^b 未测出。

纤维素氧化分解的起始温度为 453~503 K (180~230 °C)^[19],并且在玻璃化前后,纤维素的热容变化非常小^[20],因此直接测量干燥纤维素的 T_g 比较困难,增塑纤维素的玻璃化行为则较明显。最早关于纤维素玻璃化行为的研究可以追溯到 1960 年^[21],Kargin 等测定了不同有机溶剂含量下纤维素的热机械变形温度,并将其视为体系的 T_g 。将含 10 wt%~37 wt% 三乙基苯基氨基氧化物的纤维素的 T_g ,外推得出干燥纤维素的 T_g 为 493 K (220 °C)。该工作开创了纤维素玻璃化行为研究的先河^[22~24]。

水分子能够与羟基发生相互作用,因此对纤维素有良好的增塑作用。Batzer 等使用差示扫描量热法(DSC)测量了纤维素的 T_g ,尽管他们无法直接测出干燥纤维素的 T_g ,但可以测出含水纤维素的 T_g ^[23]。如图 1 所示,可能由于氢键密度的差异,与聚酰胺相比,水对纤维素的增塑效应更加明显。当纤维素的含水量达到 20 wt% 后,继续增加含水量,纤维素的 T_g 值趋于恒定,推测此时纤维素链之间的氢键已接近完全破坏,额外的水分子则形成聚集团簇。

此外,Szczęśniak 等也通过测量含水纤维素在 DSC 升降温曲线中的热流变化表征了纤维素的玻璃化行为^[24]。如图 2 所示,在含水量为 7 wt% 的

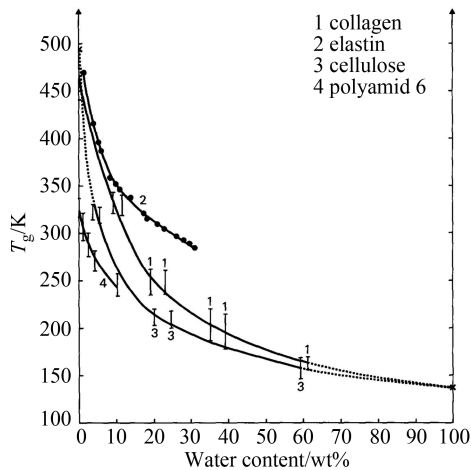


图 1 含水量对胶原蛋白(曲线 1)、弹性蛋白(曲线 2)、纤维素(曲线 3)、聚酰胺 6(曲线 4)的 T_g 的影响^[23] (1981 Springer Nature 版权许可)

Figure 1 The glass transition temperatures for collagen (curve 1), elastin (curve 2), cellulose (curve 3), and polyamide 6 (curve 4) as a function of water content (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright 1981 Springer Nature)

纤维素的升温曲线上,可以观察到一个与水分子相关的吸热峰。该吸热峰在后续的升温过程中重复出现,但峰强度减弱,且向高温移动,其原因可以归结为水的部分蒸发。在降温曲线上,纤维素的玻璃化行为比升温曲线更明显,对含水量仅为 5.3 wt% 的纤维素样品,上述变化依然清晰可见,且在第 1 次和第 2 次循环中的 T_g 几乎一致(图 3),这表明有少量的水分子紧密结合在纤维素分子上。如果将假设的纯纤维素的 T_g (据 Kargin 称为 493 K)代入 Kaelbe 模型,可以发现纤维素和水之间的相互作用使含水量小于 7 wt% 的纤维素 T_g 明显偏离理论曲线。随着水含量的增加,含水纤维素的玻璃化过程愈发明显,并且 T_g 与 Kaelbe 模型更加匹配。

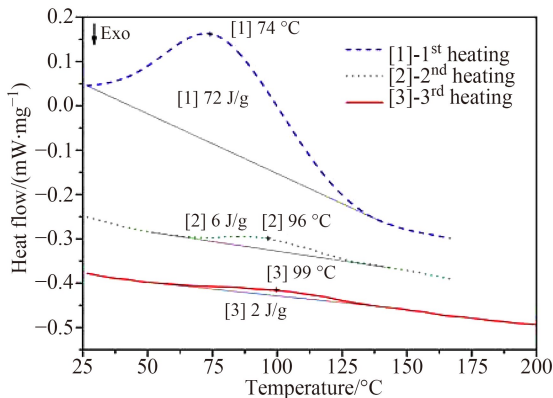


图 2 含水量 7 wt% 纤维素第一次、第二次和第三次 DSC 升温热流曲线^[24] (2008 Springer Nature 版权许可)

Figure 2 Heat flow curves of cellulose with 7 wt% water content in 1st to 3rd heating scans (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 2008 Springer Nature)

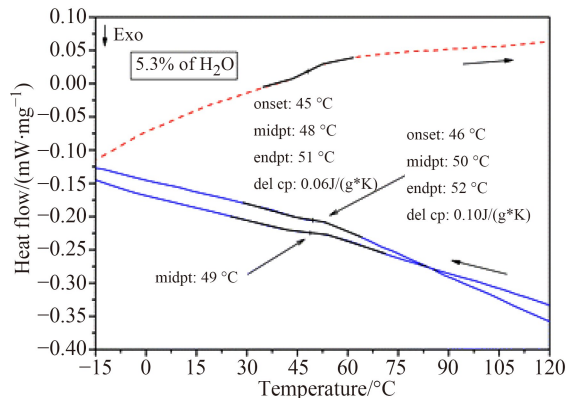


图 3 含水量 5.3% 的纤维素样品的 DSC 初次降温、初次升温(虚线)和二次降温曲线

Figure 3 First, second DSC cooling and first heating curves (dotted line) of cellulose with 5.3 wt% water content (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 2008 Springer Nature)

Roig 等通过连续的 DSC 扫描研究了水对纤维素玻璃化行为的影响^[25]。如图 4 所示,第一次升温过程中,由于水分挥发,曲线上出现明显的吸热峰。在第 2~4 次的连续升温扫描中,脱水后的纤维素表现出可重复的玻璃化行为。将纤维素在 60 °C 下退火 15 min 到 3 h,所出现的吸热峰与纤维素的 T_g 重叠,该转变可能与非晶区中氢键的破坏相对应。然而,所测的脱水纤维素的 T_g 仅为 357 K (84 °C),远低于此前研究所推断的 493 K。核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$ 和 $^2\text{H-NMR}$)的研究结果表明^[20],当纤维素中的水含量低于 3 wt% 时,水分子的运动能力极低,因而退火过程很难将这部分水从纤维素中移除,残留的水分会降低纤维素的 T_g 。

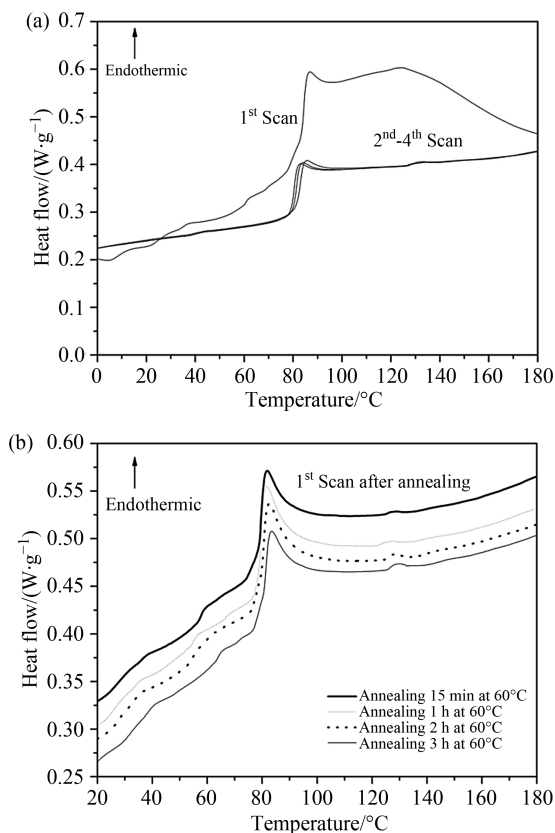


图 4 纤维素的 DSC 连续升降温曲线(a)和 60 °C 退火不同时长后的 DSC 升温曲线(b)^[25] (2011 IOP Publishing 版权许可)

Figure 4 DSC curves of cellulose for successive scans (a) and annealed at 60 °C for different time (b) (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright 2011 IOP Publishing)

通常,降低结晶度有利于表征聚合物的玻璃化过程。Paes 等^[26]通过球磨法对纤维素进行预

处理,使其达到完全无定形态,并对含水量 5 wt%~42 wt% 的无定形纤维素样品进行 DSC 表征。在这些 DSC 曲线上并未观测到明显的玻璃化信号,但均在相对较低的温度(333 K)出现一个吸热峰,该峰的位置不随含水量的变化而改变,其原因被归结于某些弱相互作用的解离。然而,通过动态力学分析(DMA),可以观察到 $\tan\delta$ 曲线上存在两个转变峰。如图 5 所示,含水量显著影响着 320~380 K 范围的转变峰,该转变峰认为是含水纤维素的 T_g 。使用 Couchman-Karasz 方程对 T_g 和含水量进行拟合,外推得到干燥纤维素的 T_g 值为 478 K (205 °C),与早先普遍认为的 493~503 K 结果相近。另一个转变峰出现在约 390 K,这可能与纤维素中少量结合水的重结晶相关。在测试过程中,弱结合的水分子在缓慢升温过程中逐渐挥发,仅剩下少量的结合水。不同含水量的样品在测试过程中最终趋于一致,因此该转变峰随水含量的变化并不明显。

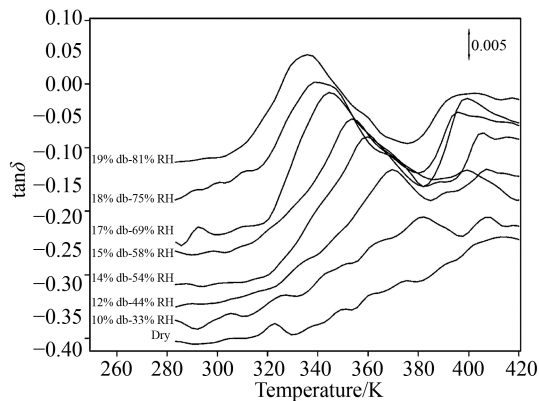


图 5 含水纤维素的 DMA 曲线^[26] (2010 Springer Nature 版权许可)

Figure 5 $\tan\delta$ curves of water containing celluloses (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright 2010 Springer Nature)

Kim 等使用 LiCl 和 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)溶解体系制备了再生纤维素薄膜,并对其进行拉伸处理,最后采用步进扫描 DSC(step-scan DSC)和 DMA 研究了纤维素的玻璃化行为,结果如图 6 所示^[27]。无论拉伸水平如何,再生纤维素在 DSC 曲线上均出现明显的玻璃化台阶。结合 DMA 曲线上 α_1 弛豫发生的温度,纤维素的 T_g 可确定为 573 K (300 °C)。至于 513 K (240 °C)附近的 α_2 弛豫,作者将其归因于无定形区域中氢键作用下链段的微小布朗运动。

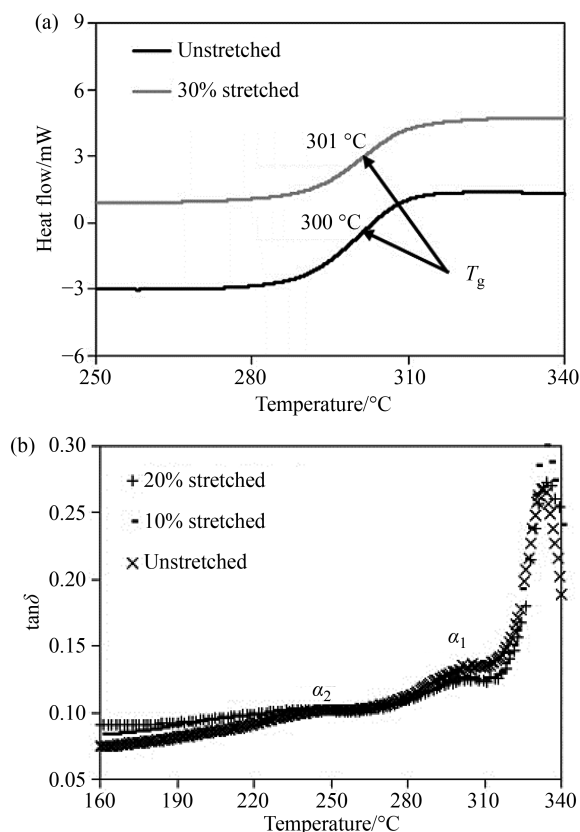


图6 拉伸处理后的再生纤维素膜的步进 DSC (a) 和 DMA (b) 曲线^[27] (2013 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 6 Step-scan DSC (a) and $\tan\delta$ curves (b) of regenerated and stretched cellulose films (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2013 John Wiley and Sons)

绝大多数研究结果表明纤维素的 T_g 与含水量相关,但 Goring 等设计的软化实验是一个例外^[28]。通过对毛细管中压实的纤维素粉末进行加热,可以在 504~526 K (231~253 °C) 温度区间观察到粉末的坍塌和融合,他们将该温度视为纤维素的 T_g 。水的存在对 T_g 影响较小,但扩大了转变的温度范围。实验还发现加热速率对 T_g 影响显著,这与二级相变的典型特征相符,但该现象并未引起更多关注和持续研究。

分子模拟方法也广泛应用于研究纤维素的玻璃化行为。Mazeau 等通过分子动力学模拟了干燥的无定形纤维素在不同温度下的比容,进而外推得到纤维素的 T_g 为 650 K (377 °C)^[29]。Chen 等利用 NPT 动力学方法模拟得出纤维素的 T_g 为 500 K (227 °C)^[30]。Zhang 等则通过 PCFF 分子动力学模拟计算得出纤维素的 T_g 为 402 K (129 °C)^[31]。上述模拟工作所采用的基础假设和边界条件不尽

相同,加之计算方法差异,导致所得到的 T_g 结果之间偏差较大。

综上所述,基于实验和理论模拟等手段,对纤维素玻璃化行为的研究已取得一系列进展,但这些工作所得出的 T_g 值和规律性不尽相同,这说明学术界对纤维素的玻璃化过程及其机理尚无定论。

本文作者采用双辊开炼机制备了离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑氯化物, BmimCl) 增塑的微晶纤维素(ICP),并通过 DSC 方法测试了离子液体含量为 25 wt%~70 wt% 的纤维素样品的 T_g ^[32]。考虑到纤维素是一种半晶态聚合物,少量离子液体作为增塑剂只能分布于纤维素的无定形区,因此通过关系式(1),换算得到离子液体在无定形区中的质量分数(w_p):

$$w_p = \frac{m_p}{m_p + m_c \cdot (1 - \varphi)} = \frac{c}{1 - \varphi + c\varphi} \quad (1)$$

其中, m_p 和 m_c 分别代表增塑剂和纤维素的质量, c 是 ICP 中增塑剂的含量, φ 为通过 X 射线衍射(XRD)测得 ICP 中纤维素的结晶度。Hancock 等通过 Gordon-Taylor/Kelley-Bueche (G-T/K-B) 模型研究了纤维素的 T_g 值与含水量的关系^[33],其结果与 Batzer 等的实验研究一致^[23],表明 G-T/K-B 方程用于纤维素增塑体系的 T_g 研究具有较高价值。本文作者采用此方程对含不同离子液体的 ICP 的 T_g 值进行了拟合,发现高离子液体含量时,实验值与理论曲线吻合得很好,但低离子液体含量时二者偏离明显^[32]。这是因为 G-T/K-B 方程本身是基于自由体积假设构建的,低离子液体含量下,纤维素残存的氢键对 T_g 值产生了影响。为了弥补 G-T/K-B 方程对于含氢键高分子 T_g 预测的缺陷,作者进一步提出了氢键网络逾渗模型来解释低增塑剂含量下纤维素发生链段运动所需的条件;对于低离子液体含量的 ICP,达到某一温度时,虽然纤维素获得了链段运动所需的自由体积,但由于受到氢键网络的制约,实际上无法发生链段运动。当温度进一步升高使氢键网络解离之后,纤维素链段才可自由运动,此时体系发生玻璃化。假设氢键网络解离温度与 BmimCl 含量呈线性关系,基于 G-T/K-B 方程和氢键网络逾渗行为,提出纯纤维素自由体积转变和氢键转变的温度分别为 353 K 和 456 K, ICP 宏观上所表现出的 T_g 即为二者中更高的那个值。基于纤维素链段运动能力的本质特征,区分自由体积和氢键对

T_g 的贡献,构建出 ICP 材料相图(图 7)。区域(I)中的 ICP 既不受自由体积的约束,也不受氢键网络的约束,因而具有最佳的链段运动能力和可加工性。

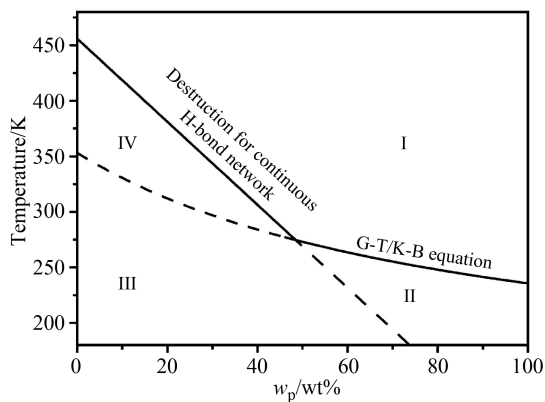


图 7 离子液体增塑纤维素(ICP)材料的相图^[32]
(2015 Springer Nature 版权许可)

Figure 7 Phase diagram of ionic liquid plasticized cellulose (ICP) (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright 2015 Springer Nature)

2 纤维素的热加工

基于以上研究结果,纯纤维素的 T_g 被认为是 456 K (183 °C),而大多数结晶高分子,其熔融温度 T_m 与 T_g 之间通常存在如下关系^[34]:

$$T_g = 0.67 \times T_m (\text{K}) \quad (2)$$

如果按此预测,纤维素的熔融温度 T_m 为 681 K (407 °C),远高于其分解温度^[35]。因此,纤维素的热加工通常认为是不可能实现的。尽管如此,在该领域仍然陆续涌现出一些有创造性和启发性的进展。

2.1 纤维素的激光热加工

1974 年,Back 等首次尝试了纤维素熔融实验^[36]。为了避免纤维素的热分解,他们使用 120 W 的激光器将纤维素迅速加热至 773 K (500 °C),仅持续 0.1 ms 后,就立即投入到液氮中冷却。快速的激光加热使纤维素中的纤维结构转变为泡状结构,表明纤维素变成了低黏度、易流动的熔体。

受上述工作启发,Schroeter 等设计了一种新型的激光设备用于纤维素的热处理(图 8)^[37]。将纤维素样品置于两个圆柱形金属棒之间,平均单向压力为 167 N/mm²,其中一个金属棒固定,另一个以 0.5 rod/s 的速度旋转。激光束用于对纤维

素样品进行加热,而多余的热量可通过金属棒快速耗散,从而避免热量的累积和纤维素的热降解。在热、剪切力、压力的共同作用下,纤维状的纤维素变成光滑、透明的薄片,表明纤维素已充分塑化、熔融。虽然激光加热方法难以大规模工业化生产,但该工作在理论上证明了纤维素热塑加工的可行性,具有重要意义。

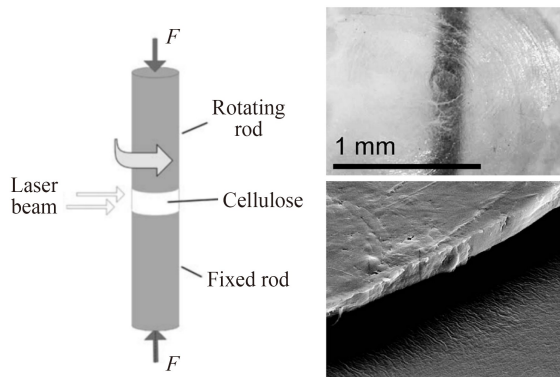


图 8 一种新型激光机械装置及加工纤维素盘^[37]
(2005 Springer Nature 版权许可)

Figure 8 Novel laser mechanical device and the processed cellulose disk (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2005 Springer Nature)

2.2 纤维素的高压热加工

为实现纤维素的热压加工,Zhang 等采用了一种如图 9 所示的新型背压-等通道转角挤压技术(BP-ECAP)^[38],在 150 °C 和 100 MPa 背压条件下,将干燥的纤维素以 25 mm/min 的速度挤压通过直角模具,强烈的剪切作用使纤维素表现出明显的熔融行为。该方法未借用任何助剂就实现了纤维素的自身塑化,制备得到具有连续形貌的纤维素棒材。经过球磨预处理破坏纤维素的结晶,可以进一步提升纤维素棒材的机械性能和外观均匀性。该研究为纤维素型材的挤出成型提供了一种潜在的方法,但苛刻的高压条件和较低的制造效率一定程度上限制了该方法的工业应用。

Wang 等对纤维素水凝胶进行热压,制得具有高拉伸强度的纤维素“生物基塑料”(图 10)^[39]。首先通过氢氧化钾/尿素/水溶解体系制备纤维素水凝胶,并采用不锈钢板夹住该水凝胶;接着在 0.1 MPa、90~190 °C 下干燥处理,随后将压力提升至 60 MPa 进行热压,得到纤维素片材;最后通过单向拉伸、二次热压和脱水干燥等一系列后处理,可将片材的拉伸强度提高至 248 MPa。如前所述,水作为增塑剂可提高纤维素的加工能力,并在

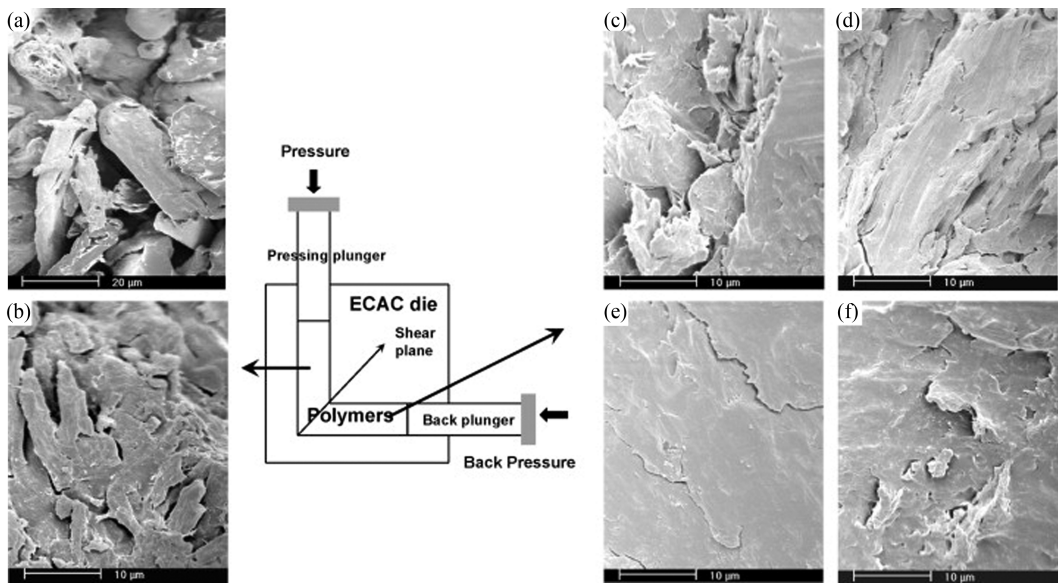


图 9 背压-等通道转角挤压(BP-ECAP)的设备示意图,以及纤维素样品的 SEM 照片:(a)粉末状的纤维素原材料;(b)未经预处理的纤维素通过转角挤压前的断面形貌;(c, d)未经预处理的纤维素通过转角挤压后的断面形貌;(e, f)经过球磨预处理的纤维素通过转角挤压后的形貌^[38](2012 Elsevier 版权许可)

Figure 9 Back pressure-equal channel angular processing (BP-ECAP) equipment and SEM images of cellulose powder (a), fracture surfaces of cellulos before passing the shear plane (b), after passing the shear plane at 150 °C, without prior-milling (c and d), and with prior-milling (e and f) (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2012 Elsevier)

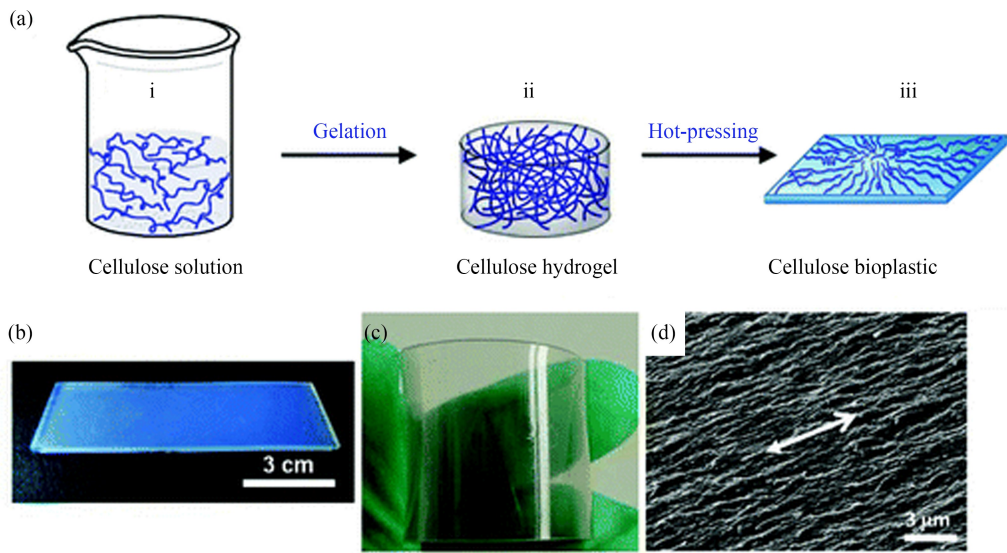


图 10 采用纤维素水凝胶热压法制备纤维素生物基塑料^[39](2013 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 10 Bioplastic prepared by hot-compressing cellulose hydrogel (Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry)

后续热压过程中从纤维素中去除。该片材因不再含水失去了可重复加工性,因此 Wang 等的方法不具备普适性。

Pintiaux 等对含水量为 2 wt%~8 wt%的纤维素在 267 MPa、250 °C 下单轴高压热压 30 s,制

备得到全纤维素复合材料(图 11)^[40]。该复合材料表面光滑,其 SEM 断面形貌表明在垂直于压缩方向上存在宽为 300~500 μm 的片层结构。当纤维素的含水量为 2 wt%、热压温度为 250 °C 时,全纤维素材料的力学性能最佳,模量达 1.9 GPa、

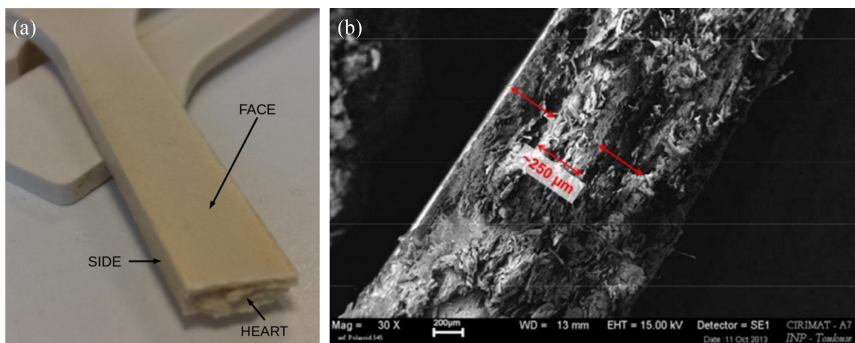


图 11 (a)热压成型的全纤维素材料样条,(b)断面形貌结构^[40](2019 Springer Nature 版权许可)

Figure 11 (a) Thermal compressed dog-bone all-cellulose specimen and (b) its heterogeneous structure (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2019 Springer Nature)

强度达 31.1 MPa,但远低于 Wang 通过热压纤维素水凝胶获得的片材^[39]。这可能是少量的水分子不足以使纤维素完全塑化,纤维素分子间的融合不足,没有形成足够的内聚力所致,同时芯层中的多孔结构作为缺陷也将导致材料的强度下降。

2.3 离子液体增塑纤维素的热加工

一般而言,增塑程度越高的纤维素,实现其热加工所需要的条件越温和。本文作者采用 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物(BmimCl)离子液体作为增塑剂,实现了微晶纤维素(MCC)的直接热塑加工^[32]。将 25 wt%~70 wt%的 BmimCl 增塑纤维素在 130 °C 的双辊开炼机上进行混炼。MCC 颗粒首先被 BmimCl 溶胀,其氢键网络结构被热剪切作用破坏。在高度溶胀的 MCC 中,纤维素分子获得充分的运动能力,发生流动、相互融合和缠结,从而宏观上赋予 ICP 热塑加工特性,可使用热成型设备(如双辊机、平板硫化机和注塑机)直接制备薄膜、板材和注塑件等制品。BmimCl 的沸点较高,在加工过程中可稳定保留在材料体系中,因此 ICP 可进行重复加工。结果表明,经过 5 次重复加工后,ICP 的机械性能未出现明显下降。通过改变加工温度和离子液体增塑剂的含量,可以优化 ICP 的加工条件,提升其性能。此外,得益于离子液体出色的电化学性能,ICP 具有优异的离子导电性,有望用于聚合物电解质体系,且可热塑加工的特性使其更适用于大规模的工业化应用^[41]。

值得注意的是,如 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物(AmimCl)和 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐(EmimAc)等其他种类的离子液体,破坏氢键网络的能力较强,也可用于纤维素的增塑^[42]。但在其

他天然高分子体系中,如同样具有复杂氢键网络的壳聚糖,这些离子液体会被固定在晶体网络中,无法发挥增塑效果^[43]。对纤维素衍生物,取代基会导致自由体积和空间位阻同时增加,二者对 T_g 的影响可能存在竞争关系^[44]。这些工作提醒我们,对具有不同结构和组织特征的氢键型聚合物,应采取针对性的增塑策略以达到提升可加工性的目的。

3 总结

在过去几十年,纤维素的玻璃化行为和热加工的研究困难重重,但仍取得了一定的进展。由于纤维素中存在连续的氢键网络,增塑剂,特别是离子液体的应用,在这些研究中发挥了重要作用。基于离子液体增塑纤维素的 T_g 与增塑剂含量的关系,我们可以确定天然纤维素的 T_g 值和玻璃转变机理,同时以优化其热加工条件。然而,离子液体增塑也会降低纤维素的机械强度。通过具有化学活性的离子液体对纤维素进行反应性增塑,或者将离子液体增塑的纤维素与其他可生物降解的聚合物进行熔融共混,可能是解决纤维素热加工和机械强度矛盾,开发新型热塑性纤维素基材料的有效方法。

参考文献:

- [1] Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(22), 3358-3393.
- [2] Helenius, G.; Bäckdahl, H.; Bodin, A.; Nannmark, U.; Gatenholm, P.; Risberg, B. *In vivo* biocompatibility of bacterial cellulose. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2006**, 76A(2), 431-438.

- [3] Mariano, M.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges. *J. Polym. Sci. B*, **2014**, 52(12), 791-806.
- [4] Chundawat, S. P. S.; Bellesia, G.; Uppugundla, N.; da Costa Sousa, L.; Gao, D. H.; Cheh, A. M.; Agarwal, U. P.; Bianchetti, C. M.; Phillips, G. N. Jr, Langan, P.; Balan, V.; Gnanakaran, S.; Dale, B. E. Restructuring the crystalline cellulose hydrogen bond network enhances its depolymerization rate. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(29), 11163-11174.
- [5] Hyatt, J. W.; Hyatt, I. S. Improvement in treating and molding pyroxyline. US, US105338A, 1870-07-12.
- [6] Day, L.; McNeil, I. Biographical dictionary of the history of technology. London: Routledge, **1998**.
- [7] Liebert, T. Cellulose solvents-remarkable history, bright future. In: Liebert, T., ed. Cellulose solvents: for analysis, shaping and chemical modification. Washington, DC: American Chemical Society, **2010**. 3-54.
- [8] Hauru, L. K. J.; Hummel, M.; Michud, A.; Sixta, H. Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution. *Cellulose*, **2014**, 21(6), 4471-4481.
- [9] Zhu, S. D.; Wu, Y. X.; Chen, Q. M.; Yu, Z. N.; Wang, C. W.; Jin, S. W.; Ding, Y. G.; Wu, G. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem.*, **2006**, 8(4), 325-327.
- [10] Zhou, J. P.; Zhang, L. N. Solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Polym. J.*, **2000**, 32(10), 866-870.
- [11] Zhao, H. B.; Kwak, J. H.; Wang, Y.; Franz, J. A.; White, J. M.; Holladay, J. E. Interactions between cellulose and *N*-methylmorpholine-*N*-oxide. *Carbohydr. Polym.*, **2007**, 67(1), 97-103.
- [12] Khaw, Y. Y.; Chee, C. Y.; Gan, S. N.; Singh, R.; Ghazali, N. N. N.; Liu, N. S. Poly(lactic acid) composite films reinforced with microcrystalline cellulose and keratin from chicken feather fiber in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(24), 47642.
- [13] Haq, M. A.; Habu, Y.; Yamamoto, K.; Takada, A.; Kadokawa, J. I. Ionic liquid induces flexibility and thermoplasticity in cellulose film. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 223, 115058.
- [14] Qiao, H. Y.; Li, M. Y.; Wang, C. Y.; Zhang, Y.; Zhou, H. M. Progress, challenge, and perspective of fabricating cellulose. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(18), 2200208.
- [15] Diddens, I.; Murphy, B.; Krisch, M.; Müller, M. Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering. *Macromolecules*, **2008**, 41(24), 9755-9759.
- [16] Yu, Y.; Wu, H. W. Significant differences in the hydrolysis behavior of amorphous and crystalline portions within microcrystalline cellulose in hot-compressed water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49(8), 3902-3909.
- [17] Sathitsuksanoh, N.; Zhu, Z. G.; Wi, S.; Percival Zhang, Y. H. Cellulose solvent-based biomass pretreatment breaks highly ordered hydrogen bonds in cellulose fibers of switchgrass. *Biotechnol. Bioeng.*, **2011**, 108(3), 521-529.
- [18] Wang, H.; Gurau, G.; Rogers, R. D. Ionic liquid processing of cellulose. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(4), 1519-1537.
- [19] Fan, J. J.; De bruyn, M.; Budarin, V. L.; Gronnow, M. J.; Shuttleworth, P. S.; Breiden, S.; MacQuarrie, D. J.; Clark, J. H. Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(32), 11728-11731.
- [20] Vittadini, E.; Dickinson, L. C.; Chinachoti, P. ¹H and ²H NMR mobility in cellulose. *Carbohydr. Polym.*, **2001**, 46(1), 49-57.
- [21] Kargin, V. A.; Kozlov, P.; Wan, N. T. Investigation of the glass phase transition temperature in cellulose. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1960**, 130: 356-368.
- [22] Salmén, L.; Back, E. The influence of water on the glass transition temperature of cellulose. *Tappi J.*, **1977**, 60(12), 137-140.
- [23] Batzer, H.; Kreibich, U. T. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides. *Polym. Bull.*, **1981**, 5(11), 585-590.
- [24] Szcześniak, L.; Rachocki, A.; Tritt-Goc, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, **2008**, 15(3), 445-451.
- [25] Roig, F.; Dantras, E.; Dandurand, J.; Lacabanne, C. Influence of hydrogen bonds on glass

- transition and dielectric relaxations of cellulose. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, 44(4), 045403.
- [26] Paes, S. S.; Sun, S. M.; MacNaughtan, W.; Ibbett, R.; Ganster, J.; Foster, T. J.; Mitchell, J. R. The glass transition and crystallization of ball milled cellulose. *Cellulose*, **2010**, 17(4), 693-709.
- [27] Kim, J. W.; Park, S.; Harper, D. P.; Rials, T. G. Structure and thermomechanical properties of stretched cellulose films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128(1), 181-187.
- [28] Goring, D. A. I. Thermal softening of lignin, hemicellulose, and cellulose. *Pulp Pap. Mag. Can.*, **1963**, 64(12), T517-T527.
- [29] Mazeau, K.; Heux, L. Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107(10), 2394-2403.
- [30] Chen, W.; Lickfield, G. C.; Yang, C. Q. Molecular modeling of cellulose in amorphous state. Part I: Model building and plastic deformation study. *Polymer*, **2004**, 45(3), 1063-1071.
- [31] Zhang, S.; Tang, C.; Xie, J. Y.; Zhou, Q. Improvement of thermal stability of insulation paper cellulose by modified polysiloxane grafting. *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 109(17), 172902.
- [32] Wu, J.; Bai, J.; Xue, Z. G.; Liao, Y. G.; Zhou, X. P.; Xie, X. L. Insight into glass transition of cellulose based on direct thermal processing after plasticization by ionic liquid. *Cellulose*, **2015**, 22(1), 89-99.
- [33] Hancock, B. C.; Zografi, G. The relationship between the glass transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids. *Pharm. Res.*, **1994**, 11(4), 471-477.
- [34] Calahorra, M. E.; Cortázar, M.; Eguiazábal, J. I.; Guzmán, G. M. Thermogravimetric analysis of cellulose: effect of the molecular weight on thermal decomposition. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 37(12), 3305-3314.
- [35] Mamleev, V.; Bourbigot, S.; Yvon, J. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose; the main step of mass loss. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 80(1), 151-165.
- [36] Back, E.; Nordin, S.; Nyrén, J. An indication of molten cellulose produced in a laser beam. *Text. Res. J.*, **1974**, 44(11), 915-917.
- [37] Schroeter, J.; Felix, F. Melting cellulose. *Cellulose*, **2005**, 12(2), 159-165.
- [38] Zhang, X. Q.; Wu, X. L.; Gao, D. C.; Xia, K. N. Bulk cellulose plastic materials from processing cellulose powder using back pressure-equal channel angular pressing. *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 87(4), 2470-2476.
- [39] Wang, Q. Y.; Cai, J.; Zhang, L. N.; Xu, M.; Cheng, H.; Han, C. C.; Kuga, S.; Xiao, J.; Xiao, R. A bioplastic with high strength constructed from a cellulose hydrogel by changing the aggregated structure. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(22), 6678-6686.
- [40] Pintiaux, T.; Heuls, M.; Vandenbossche, V.; Murphy, T.; Wuhler, R.; Castignolles, P.; Gaborieau, M.; Rouilly, A. Cellulose consolidation under high-pressure and high-temperature uniaxial compression. *Cellulose*, **2019**, 26(5), 2941-2954.
- [41] Wu, J.; Liao, Y. G.; Ye, Y. S.; Zhou, X. P.; Xie, X. L. Direct thermal processing of cellulose plasticized with ionic liquids and its composites as polymer electrolytes. *Abs. Paper. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 249, 338.
- [42] Nishita, R.; Kuroda, K.; Suzuki, S.; Ninomiya, K.; Takahashi, K. Flame-retardant plant thermoplastics directly prepared by single ionic liquid substitution. *Polym. J.*, **2019**, 51(8), 781-789.
- [43] Chen, M. J.; Runge, T.; Wang, L. L.; Li, R. M.; Feng, J.; Shu, X. L.; Shi, Q. S. Hydrogen bonding impact on chitosan plasticization. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 200, 115-121.
- [44] Chen, Z. Y.; Zhang, J. M.; Xiao, P.; Tian, W. G.; Zhang, J. Novel thermoplastic cellulose esters containing bulky moieties and soft segments. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6(4), 4931-4939.