



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150228

## 卤素阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系的影响

程小娟, 杨志恒, 刘泽华

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

**摘要:** 研究了不同卤素阴离子对纤维素/N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)/H<sub>2</sub>O 体系稳态流变性能、动态流变性能以及再生纤维素聚合度的影响. 实验结果表明: 在阴离子物质的量浓度相同时, 随着离子半径的增大, 体系的非牛顿指数  $n$ 、临界剪切速率  $\gamma_{cr}$  减小, 体系的黏度系数  $K$ 、零切黏度  $\eta_0$ 、结构黏度指数  $\Delta\eta$  增大; 储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  交点向低频区移动, 体系中纤维素的相对分子质量变大、相对分子质量分布变宽; Cl<sup>-</sup> 导致再生纤维素的聚合度下降, 而 Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 抑制纤维素降解作用明显.

**关键词:** 纤维素; NMMO; 卤素阴离子; 流变性能; 聚合度

**中图分类号:** TQ352.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2016)06-0050-05

## Effect of Halogen Anions on the Properties of Cellulose/NMMO/H<sub>2</sub>O System

CHENG Xiaojuan, YANG Zhiheng, LIU Zehua

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In this research, the effects of different halogen anions on the steady-state rheological properties, dynamic-state rheological properties of the cellulose/N-Methylmorpholine-N-oxide(NMMO)/H<sub>2</sub>O system and the degree of polymerization (DP) were investigated. The results showed that the non-Newtonian exponent  $n$  and the critical shear rate  $\gamma_{cr}$  decreased with the increase of the ionic radius at the same amount-of-substance concentration of the anions, while the power law coefficient  $K$ , the zero shear viscosity  $\eta_0$  and the structural viscosity index  $\Delta\eta$  of the solutions increased. The cross point of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  shifted to the zone of low frequency, and the relative molecular weight and the distribution of cellulose in the system increased with the increase of the ionic radius. Moreover, Cl<sup>-</sup> decreased the DP of the regenerated cellulose, while Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> inhibited the degradation of cellulose dramatically.

**Key words:** cellulose; NMMO; halogen anions; rheological properties; degree of polymerization

纤维素是地球上最丰富的生物质资源<sup>[1]</sup>, 但由于分子间以及分子内具有极强的氢键, 导致其不溶于水和大多数有机溶剂. 目前已有的纤维素溶剂有: 重金属-胺的络合物溶液、浓缩的金属盐溶液、冷 NaOH 溶液、硫氰酸/胺、氯化锂/二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)/H<sub>2</sub>O 体系等<sup>[2]</sup>. 其中, NMMO/H<sub>2</sub>O 体系是一类可以有效溶解纤维素的溶剂. 与其他溶剂相比, NMMO/H<sub>2</sub>O 对纤维素的溶解是物理过程, 无化学变化, 纤维素降解较少, 并且 NMMO 毒性低(低于乙醇<sup>[3]</sup>), 回收率高(回收率

99.5% 以上<sup>[4]</sup>), 基本无废弃物, 因此避免了传统工艺中污染严重的问题, 故称为“绿色工艺”, 可以生产纤维材料和薄膜材料, 具有广阔的应用前景.

纤维素在 NMMO 中的溶解机理为直接溶解机理, 即 NMMO 能够断裂纤维素分子间的氢键使纤维素溶解, 不产生纤维素衍生物<sup>[5]</sup>; NMMO 分子中的官能团 N→O 具有很强的极性(离解能 222 kJ/mol)<sup>[4]</sup>, 氧原子上的两对孤对电子可以和纤维素中的羟基(Cell—OH)形成氢键 Cell—OH⋯O←N, 生成纤维素-NMMO-H<sub>2</sub>O 络合物. 这种络合作用先在纤维素

收稿日期: 2015-12-03; 修回日期: 2015-12-29

作者简介: 程小娟(1990—), 女, 山西人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副教授, zehual@tust.edu.cn.

的非结晶区内进行,破坏纤维素大分子间原有的氢键,当过量的 NMMO 溶剂存在时,络合作用逐渐深入到结晶区内,破坏纤维素的聚集态结构,最终使纤维素溶解。

无机离子的存在会对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系产生影响,目前的研究仅限于无机阳离子(如 Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等<sup>[6]</sup>)对 NMMO 本身降解的影响,尚未见对阴离子的影响进行报道。而在无机阴离子中,卤素阴离子常见、易得,且经常作为离子液体的阴离子来研究纤维素的溶解。本文通过在纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系中添加一定量的可溶性无机盐,在保持相同的阳离子条件下,研究了卤素阴离子(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>)对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系流变性、纤维素相对分子质量大小及其分布(动态流变)、再生纤维素聚合度(铜乙二胺法)的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

质量分数 60% 的 NMMO 水溶液,上海贝合化工有限公司;阔叶木溶解浆(聚合度 700),山东巴普贝博浆纸有限公司;没食子酸丙酯、NaCl、NaBr、NaI,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;铜乙二胺,实验室自制。

RE-2000A 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;HAAKE MARS 型流变仪,德国 HAAKE(哈克)公司;CMT-4503 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 纤维素溶液的制备

向质量分数 60% 的 NMMO 溶液中加入适量的没食子酸丙酯,在 120 °C 和 0.01 MPa 真空度下减压蒸馏,直至 NMMO 中水含量降为 13.3%。加入一定量的阔叶木溶解浆以及无机盐,在 90 °C 下经过一段时间的润胀、搅拌后,再升高到 110 °C,溶解得到琥珀色透明的纤维素溶液。其他条件相同,将未添加无机盐的溶液体系作为空白样。

#### 1.2.2 纤维素溶液流变性能的测定

将纤维素溶液置于流变仪样品台上,在 90 °C 下测定纤维素溶液的稳态流变性能(剪切速率  $\dot{\gamma}$  为 0 ~ 300 s<sup>-1</sup>)和动态流变性能(测试频率 0.01 ~ 100 Hz)。

#### 1.2.3 纤维素聚合度的测定

纤维素聚合度采用经典的铜乙二胺法,参考 GB/T 1548—2004《纸浆黏度的测定》<sup>[7]</sup>进行实验。

称取一定量干燥好的纤维素膜试样,撕成小块置于试样溶解瓶中,加入 2~3 块紫铜片,用移液管吸取 25 mL 的蒸馏水置于试样溶解瓶中,然后再吸取 25 mL 铜乙二胺溶液置于溶解瓶中,将残留气体全部排出,塞好瓶塞,剧烈振荡试样至完全溶解。然后将溶液倒入毛细管黏度计中,测定(25 ± 0.1) °C 的流出时间,测量 3 次取平均值,最后计算出相对黏度,再由相对黏度查表得出特性黏度 $[\eta]$ ,计算出再生纤维素膜的聚合度 DP。

$$DP^{0.905} = 0.75[\eta]$$

式中:DP 为聚合度; $[\eta]$ 为特性黏度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴离子添加量对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系的影响

以 Cl<sup>-</sup>为代表,在纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系中分别添加 5%、10%、15%、20% 的 NaCl,经润胀、溶解后得到均一透明的纤维素溶液,测定其稳态流变性能,结果如图 1 所示。

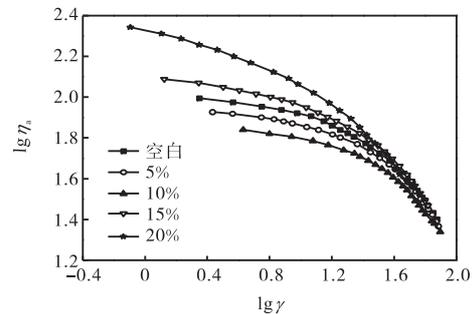


图 1 NaCl 添加量对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系稳态流变性能的影响

Fig. 1 Effect of sodium chloride dosage on the steady-state rheological properties of cellulose/NMMO/H<sub>2</sub>O system

图 1 表明:随着 NaCl 添加量的逐渐增加,纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系的表观黏度 $\eta_a$ 呈现先下降再上升的趋势,添加量在 10% 时黏度最小。结合 NMMO 对纤维素的溶解机理,在体系中添加 NaCl 会破坏纤维素分子中氢键,有利于 NMMO 分子和纤维素间的相互作用,降低体系的黏度<sup>[8-9]</sup>。而根据自由体积理论<sup>[10]</sup>,液体或固体物质的体积由被分子占据的体积和未被占据的体积两部分组成,后者即自由体积,以“孔穴”的形式分散于整个物质之中,正是由于自由体积的存在,分子链才可能发生运动,这也是影响流体流动的重要因素之一。纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系中

加入无机盐会占据溶液内的自由体积,导致溶液的黏度上升.当无机盐的存在使纤维素与溶剂间作用力的增加导致黏度下降的程度大于无机盐占据溶液自由体积而造成黏度上升的程度,溶液黏度呈现下降趋势,反之体系的黏度则会上升.

将添加不同用量 NaCl 的纤维素溶液涂制成膜,再生、干燥后采用铜乙二胺法测定聚合度,结果见表 1.表 1 表明:在纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系中添加 NaCl 会使再生纤维素膜的聚合度降低,但添加量对特性黏度影响并不明显.

表 1 不同 NaCl 添加量对再生纤维素聚合度的影响

Tab.1 Effect of sodium chloride dosage on the DP of re-generated cellulose

添加量/%	特性黏度/(mL·g <sup>-1</sup> )	聚合度
空白	372	505
5	352	474
10	354	478
15	351	472
20	357	481

## 2.2 不同阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系流变性能的影响

在纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系中分别添加相同物质的量浓度的 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>,经润胀、溶解后得到均一透明的纤维素溶液,测定其流变性能.

### 2.2.1 不同阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系稳态流变性能的影响

不同阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系稳态流变性能的影响如图 2 所示.

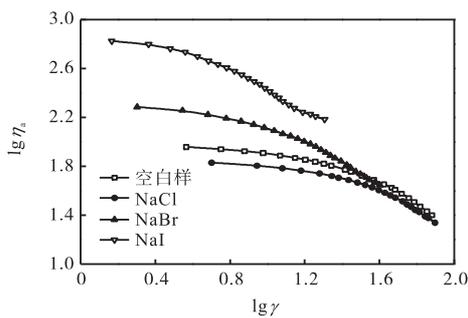


图 2 不同阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系稳态流变性能的影响

Fig.2 Effect of different anions on the steady-state rheological properties of cellulose/NMMO/H<sub>2</sub>O system

图 2 表明:在离子价位相同、离子浓度相同时,随着离子半径的增大,体系的黏度明显上升.在体系中添加 NaCl 后,体系黏度低于空白样,而添加 NaBr、NaI 后,体系黏度明显高于空白样.

当剪切速率在一定的范围逐步提高时,纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系的表观黏度  $\eta_a$  与剪切速率  $\gamma$  的双对数曲线均先出现一平台,然后随着剪切速率的增大,表观黏度逐渐降低,即呈现切力变稀现象,表明纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系属于假塑性非牛顿流体,可用幂律函数  $\eta_a = K\gamma^{n-1}$  ( $K$  为黏度系数,  $n$  为非牛顿指数) 来描述其流动行为.通过幂律函数的对数式,可拟合出图 1、图 2 中线性部分直线的斜率,由此得到非牛顿指数  $n$  和黏度系数  $K$ .此外,从  $\lg \eta_a - \gamma^{0.5}$  曲线还可以求得结构黏度指数  $\Delta\eta = -(\text{d} \lg \eta_a / \text{d} \gamma^{0.5}) \times 10^2$ .在非牛顿区内,切力变稀流体的  $\Delta\eta > 0$ ,该值可以表征高聚物溶液的结构化程度<sup>[11]</sup>,在一定范围内,  $\Delta\eta$  值越小,表明流体的结构化程度越小,溶液的可加工性(如纺丝)越好.通过外推这些曲线到零,可以得到体系的零切黏度  $\eta_0$ .通过对图 2 的流动曲线进行分析,可得到溶液流变性能,结果见表 2.

表 2 不同阴离子条件下的纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系稳态流变特性参数

Tab.2 The steady-state rheological parameters of cellulose/NMMO/H<sub>2</sub>O system under the conditions of different anions

阴离子	半径/nm	$n$	$\gamma_{cr}/s^{-1}$
空白	—	0.36	5.62
Cl <sup>-</sup>	0.18	0.38	6.18
Br <sup>-</sup>	0.20	0.33	4.79
I <sup>-</sup>	0.22	0.31	2.31
阴离子	$K$	$\eta_0$ /(Pa·s)	$\Delta\eta$
空白	456.98	99.32	8.36
Cl <sup>-</sup>	362.79	89.08	7.74
Br <sup>-</sup>	576.83	193.08	14.65
I <sup>-</sup>	1 301.28	699.82	24.42

图 2 和表 2 的结果表明:在阴离子价位相同、离子物质的量浓度相同的情况下,添加具有不同离子半径的无机盐,随着阴离子半径<sup>[12]</sup>的增大,纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系在相同剪切速率下的非牛顿指数  $n$ 、临界剪切速率  $\gamma_{cr}$  逐渐减小,体系的黏度系数  $K$ 、零切黏度  $\eta_0$ 、结构黏度指数  $\Delta\eta$  逐渐增大,纤维素溶液越来越偏离牛顿流体.如前所述,无机盐的加入可导致体系黏度下降,而无机盐会占据溶液内的自由体积,可导致溶液的黏度上升.溶液的黏度在这两种作用下产生变化.在同物质的量浓度下,Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 的半径大于 Cl<sup>-</sup> 的半径,对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系影响更为明显,黏度上升明显,甚至高于空白样.

### 2.2.2 不同阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O 体系动态流变性能的影响

图 3 为添加 NaCl、NaBr、NaI 的纤维素溶液在

90 °C下的动态流变曲线,用此曲线来表示不同阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O体系动态流变性能的影响.其中,储能模量  $G'$ 表示物质的弹性;耗能模量  $G''$ 表示物质的黏性<sup>[13]</sup>.结果表明,动态模量随角频率  $\omega$  的变化都表现出了相同的趋势.在低角频率区,纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O溶液的耗能模量  $G''$ 大于储能模量  $G'$ ,即体系的流变行为均显示出更多的黏性性质;随着角频率的增大,体系的弹性性质表现的越来越显著,储能模量  $G'$ 逐渐超过耗能模量  $G''$ .所有溶液的动态频率扫描结果都会被  $G'$ 和  $G''$ 的交点分成两个区域,而这个交点随着离子半径的增大逐渐向低角频率区、低模量区移动,交点对应的角频率  $\omega_c$  的倒数所表示的特征时间  $t_c(t_c = 1/\omega_c)$ 与聚合物网络缠结的松弛成正比,即与聚合物在流体体系中的表现相对分子质量的大小相关: $t_c \propto M_r$ (相对分子质量), $\omega_c$ 越大,聚合物的相对分子质量越小<sup>[14-15]</sup>.  $G'$ 和  $G''$ 的交点对应的模量  $G_c$ 与聚合物的相对分子质量分布有关,相对分子质量分散指数  $\pi = 10^5/G_c$ ,表示聚合物相对分子质量分布宽度, $\pi$ 值越大,聚合物相对分子质量分布越宽<sup>[13]</sup>.

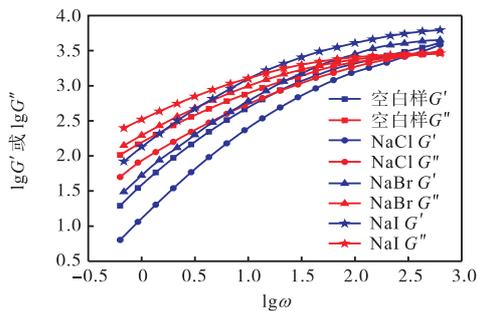


图3 不同阴离子对纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O体系动态流变性能的影响

Fig.3 Effect of different anions on the dynamic-state rheological properties of cellulose/NMMO/H<sub>2</sub>O system

由图3中纤维素溶液的动态流变曲线可得到溶液的动态特性参数,结果见表3.

表3 不同阴离子条件下的纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O体系动态流变特性参数

Tab.3 The dynamic-state rheological parameters of cellulose/NMMO/H<sub>2</sub>O system with different anions

阴离子	半径/nm	lg $G_c$	$G_c$ /Pa	$\pi$	lg $\omega_c$	$\omega_c$ /(rad·s <sup>-1</sup> )
空白	—	3.36	2 290.87	43.65	2.13	134.9
Cl <sup>-</sup>	0.18	3.42	2 630.27	38.02	2.46	288.4
Br <sup>-</sup>	0.20	3.29	1 949.84	51.29	1.67	46.77
I <sup>-</sup>	0.22	3.10	1 258.92	79.43	1.00	10.00

图3和表3的结果表明:在阴离子物质的量浓度、价位相同的情况下,随着阴离子半径<sup>[12]</sup>的增大,

体系中纤维素的相对分子质量大小依次为:Cl<sup>-</sup><空白<Br<sup>-</sup><I<sup>-</sup>;相对分子质量分布由宽到窄依次为:I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>空白>Cl<sup>-</sup>.

### 2.3 不同阴离子对再生纤维素聚合度的影响

采用铜乙二胺法测定再生纤维素的聚合度,结果见表4.表4的结果表明:在阴离子浓度、价位相同的情况下,添加具有不同离子半径的无机盐,随着阴离子半径的增大,再生纤维素的聚合度大小依次为:Cl<sup>-</sup><空白<Br<sup>-</sup><I<sup>-</sup>,这与在稳态曲线中观察到的阴离子半径越大,体系表观黏度高这一现象相吻合,也与动态流变曲线中得到的相对分子质量大小结果一致.

表4 不同阴离子对再生纤维素聚合度的影响

Tab.4 Effect of different anions on the DP of regenerated cellulose

阴离子	半径/nm	特性黏度/(mL·g <sup>-1</sup> )	聚合度
空白	—	372	505
Cl <sup>-</sup>	0.18	354	478
Br <sup>-</sup>	0.20	406	555
I <sup>-</sup>	0.22	473	657

## 3 结论

在纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O及加入无机盐的体系呈假塑性流体特征.随着NaCl添加量的增加,体系的黏度呈现先下降再上升的趋势,且添加量在10%时黏度最小.在卤素阴离子物质的量浓度一定时,随着阴离子半径的增大,纤维素/NMMO/H<sub>2</sub>O体系稳态流动曲线上移,体系的黏度增大;动态频率扫描中储能模量  $G'$ 和损耗模量  $G''$ 交点向低频区移动,即溶液中纤维素相对分子质量变大,相对分子质量分布变宽.再生后纤维素的聚合度与空白样相比呈现不同趋势,Cl<sup>-</sup>导致聚合度下降,Br<sup>-</sup>和I<sup>-</sup>有抑制降解的作用,因此可以通过调整阴离子的种类来控制聚合度.

### 参考文献:

- [1] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [2] Johnson D C. Solvents for cellulose[J]. Cellulose Chemistry and its Applications, 1985(1): 181-201.
- [3] 邢宗, 陈均志. 天然纤维素溶剂体系的研究进展[J]. 纸和造纸, 2009, 28(12): 26-31.
- [4] Rosenau T, Potthast A, Sixta H, et al. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system

- NMMO/cellulose (Lyocell process) [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26 (9) : 1763–1837.
- [ 5 ] 吴翠玲, 李新平, 秦胜利, 等. 新型有机纤维素溶剂: NMMO 的研究[J]. *兰州理工大学学报*, 2005, 31 (2) : 73–76.
- [ 6 ] Chanzy H, Paillet M, Hagege R. Spinning of cellulose from N-methyl morpholine N-oxide in the presence of additives[J]. *Polymer*, 1990, 31 (3) : 400–405.
- [ 7 ] 全国造纸工业标准化技术委员会. GB/T 1548—2004 纸浆黏度的测定[S]. 北京: 中国标准出版, 2004.
- [ 8 ] Bellesia G, Gnanakaran S. Sodium chloride interaction with solvated and crystalline cellulose; Sodium ion affects the cellotetraose molecule and the cellulose fibril in aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2013, 20 (6) : 2695–2702.
- [ 9 ] Liu D, Yu Y, Long Y, et al. Effect of  $MgCl_2$  loading on the evolution of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis at 325 °C [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35 (2) : 2381–2388.
- [ 10 ] 何曼君, 陈维孝. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 233.
- [ 11 ] 杨革生, 冯坤, 邵惠丽, 等. 竹纤维素/NMMO- $H_2O$  溶液流变性能的研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2008, 16 (3) : 54–59.
- [ 12 ] 奚干卿. 离子半径的研究[J]. *海南师范学院学报: 自然科学版*, 2001, 14 (3) : 68–75.
- [ 13 ] 顾广新, 胡赛珠, 邵惠丽, 等. 纤维素溶液的动态流变性质[J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2001, 27 (4) : 12–16.
- [ 14 ] 彭顺金, 邵惠丽, 胡学超. 氯化铵改性 Lyocell 纤维的研究: ( I )  $NH_4Cl$  存在下纤维素/NMMO- $H_2O$  纺丝溶液的流变学性质[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21 (5) : 98–101.
- [ 15 ] 张松洁, 邵惠丽, 胡学超. 纤维素/NMMO/水溶液流变性能的研究[J]. *合成纤维*, 2003 (6) : 13–17.

责任编辑: 周建军

(上接第 43 页)

- [ 11 ] 张运秋. 电容吸附法海水脱钙研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [ 12 ] Park K K, Lee J B, Park P Y, et al. Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination [J]. *Desalination*, 2007, 206 (1) : 86–91.
- [ 13 ] 郑光凤. 聚吡咯-不锈钢毡复合电极的制备及其电容性脱盐研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [ 14 ] Xu P, Drewes J E, Heil D, et al. Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology[J]. *Water Research*, 2008, 42 (10) : 2605–2617.
- [ 15 ] Zou L D, Li L X, Song H H, et al. Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination[J]. *Water Research*, 2008, 42 (8) : 2340–2348.
- [ 16 ] 蔡文波, 李桂菊, 刘笑研. 软模板法碳电极制备及在废水脱盐中的应用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9 (12) : 5927–5933.

责任编辑: 周建军