

# 微晶纤维素/1-丁基-3-甲基咪唑氯体系 流变性能研究\*

张文凯, 王悦, 李玮, 张黎明

(中山大学新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室//  
聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室//  
化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯(BmimCl)可用作溶解微晶纤维素(MCC)的优良溶剂。通过稳态剪切和动态扫描测试考察了微晶纤维素离子液体溶液的流变性能。结果表明,所有浓度的MCC/BmimCl溶液在高剪切速率和低剪切速率表现出剪切变稀行为。温度和浓度对MCC/BmimCl溶液的黏弹性产生重要影响。将复合黏度数据用于Cross模型,并利用Arrhenius公式计算了不同浓度MCC/BmimCl溶液的流动活化能。

**关键词:** 微晶纤维素; 离子液体; 1-丁基-3-甲基咪唑氯; 稳态剪切; 活化能

**中图分类号:** O631 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)02-0060-05

## Rheology Properties of Microcrystalline Cellulose/ 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Solutions

ZHANG Wenkai, WANG Yue, LI Wei, ZHANG Liming

(DSAPM Lab// PCFM Lab of CM Institute // School of Chemistry  
and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) was used as a good solvent to dissolve cellulose. The rheological properties of the cellulose ionic liquid (MCC/BmimCl) solutions were investigated by steady shear and oscillatory shear measurements. The results indicated that all the MCC/BmimCl solutions showed a shear thinning behavior at both high shear rates and low shear rates. The concentration of MCC/BmimCl solution and temperature had an important influence on the viscoelastic properties of MCC/BmimCl solution. Cross viscosity model was used to fit experimental data of complex viscosity, and the activation energies for shear flow were determined using Arrhenius formula.

**Key words:** microcrystalline cellulose; ionic liquids; 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; shear rheology; activation energy

纤维素是自然界中含量极为丰富的可再生的天然高分子,木、棉、麻中均含大量纤维素。由于它无毒、可再生、可生物降解和易于修饰等特点作为原料大量用于工业生产,如造纸、印染、纺织、食品和医药行业<sup>[1]</sup>。

但是,纤维素中分子链内和链间存在大量氢键使它难溶解于水和一般的有机溶剂。迄今为止只有

有限的几类溶剂可以应用于纤维素的溶解,如DMAc/LiCl、DMF/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NMNO、DMSO/TBAF,或一些熔融状态的金属盐水合物如LiClO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O和LiSCN·2H<sub>2</sub>O,但是这些溶剂体系仍然存在毒性大、成本高、难回收或加工不稳定等缺点。

近年来,离子液体作为一种较为理想的纤维素的替代溶剂和反应介质成为国内外纤维素研究领域

\* 收稿日期: 2009-10-07

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(9151027501000115)

作者简介: 张文凯(1986年生),男,硕士生;通讯作者: 李玮; E-mail: ceslwei@mail.sysu.edu.cn

的热点。离子液体有其他溶剂不可比拟的优点:液程宽、溶解能力强、无挥发性且易于回收等等<sup>[2]</sup>。由此开发出的纤维素用离子液体也是层出不穷,Robin Rogers<sup>[3]</sup>最先发现1-丁基-3-甲基咪唑氯盐离子液体(BmimCl)可以溶解纤维素,此外还有AmimCl、EmimAc、BmimAc和EmimCl<sup>[4]</sup>等。

离子液体的结构与合成越来越多的应用在天然多糖的研究中,比如将天然多糖的溶液纺成纤维,甚至加工成其他多种形态制备生物材料的基体<sup>[5]</sup>、纳米复合物<sup>[6]</sup>等等。

纤维素/离子液体体系流变特性对上述纤维素的加工和改性具有重要的意义。目前对于纤维素/离子液体的表征尤其是流变表征还很少。张军等<sup>[7]</sup>研究了纤维素的质量分数在3%以下时cellulose/AmimCl溶液的流变性质;Liu<sup>[8]</sup>和Petrovan<sup>[9-10]</sup>以BmimCl为溶剂对木浆纤维素溶液进行动态剪切实验,估算了溶液的活化能。Martin等<sup>[11]</sup>以EmimAc为溶剂,研究了微晶纤维素、spruce sulfite pulp(SSP)和bacterial cellulose(BC)几种纤维素在相当宽的温度和浓度范围内的稳态剪切行为。

本文以离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐为溶剂溶解微晶纤维素,着重考察温度、浓度对MCC/BmimCl剪切黏度、动态模量、复合黏度的影响,分析纤维素溶液从亚浓溶液到浓溶液的流变性能,讨论这种典型的纤维素离子液体体系的流动活化能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

微晶纤维素,Fluka化学试剂公司;N-甲基咪唑,南京天尊化学试剂有限公司,纯度 $w$ 为99%,KOH干燥后减压蒸馏;1-氯丁烷,国药集团化学试剂有限公司,化学纯,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>干燥后常压蒸馏。离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BmimCl)合成按照文献<sup>[12]</sup>方法合成,纯度以<sup>1</sup>H NMR表征。 $\delta_{\text{H}}$ (CDCl<sub>3</sub>) = 10.58(s, 1H, N—CH=N), 7.82和7.64(s, 2H, N—CH=CH—N), 4.36(t, 2H, N—CH<sub>2</sub>), 4.14(s, 3H, H—CH<sub>3</sub>), 1.92(m, 2H, N—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38(m, 2H, N—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.96(t, 3H, N—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

### 1.2 微晶纤维素(MCC)/BmimCl溶液制备

实验前所有仪器和试剂在80℃条件下真空干燥24 h。取10 g BmimCl离子液,加入已知质量的

微晶纤维素(MCC),在100℃、Ar气保护下搅拌1 h得到澄清溶液,分别配制浓度 $w$ 为2%、4%、6%、8%、10%的MCC/BmimCl溶液。再经真空脱除气泡,将溶液转至血清瓶密封后放入硅胶干燥器中待测试。

### 1.3 流变测试

利用TA公司ARES/RFS高级旋转流变仪来表征MCC/BmimCl溶液的流变性,夹具采用25 mm平行板。分别在298、350、363和373 K做以下的测试内容:

(1) 动态应变扫描:固定频率从0.1%~100%进行应变扫描,在线性区选择0.5%应变进行动态频率扫描;

(2) 动态频率扫描测试,频率范围:0.1~100 rad/s;

(3) 稳态剪切速率测试,剪切速率范围:0.01~100 s<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素/BmimCl溶液的稳态剪切

图1是不同浓度MCC/BmimCl溶液在298 K和363 K时的剪切黏度与剪切速率的关系,从图中可以看出,当温度为298 K时,MCC/BmimCl溶液的剪切黏度随剪切速率的增大而降低,呈现高分子溶液所具有的剪切变稀行为;而在温度较高时,溶液在高剪切速率下出现剪切变稀,在低剪切速率(约0.01~0.1 s<sup>-1</sup>)也出现剪切变稀,而在中间剪切速率范围内呈现牛顿流体行为。这种“三区域”流动曲线是液晶高聚物体系流变行为的一般特征。Burghardt<sup>[13]</sup>认为区域I(低剪切黏度下的剪切变稀)反映了一种堆叠的多域结构,在此区域剪切流动不能使网络分子发生取向,而应当是与区域结构有关的变形弹性直接导致了低剪切速率下的黏度增加。区域II和III(中间的牛顿区域和高剪切速率下的剪切变稀)则是一般聚合物的典型特征。区域III与非线性黏弹效应有关,纤维素分子网络结构被剪切作用破坏而发生取向,从而导致黏度的下降。张军等<sup>[3]</sup>通过DLS研究纸浆纤维素/AmimCl稀溶液(纤维素浓度 $w$ 小于1%)发现AmimCl分子和纤维素分子易于形成动力学上的聚集体,这些聚集体之间通过氢键均可形成某种物理网络结构,低剪切速率下的剪切变稀应归于这种物理网络结构的破坏;纤维素浓度较高时由于体系反映的是纤维素分子形成的网络作用而不是前述聚集体形成的网络作用,所以整个剪切过程区域I没有出现。但我

们在  $w = 10\%$  的微晶纤维素/BmimCl 溶液中也发现了区域 I，因此这里应该归于液晶高聚物体系的变形弹性特征。

与纤维素在其他体系中一样，MCC/BmimCl 溶液的黏度随温度的升高而减小，随浓度的增大而增大。

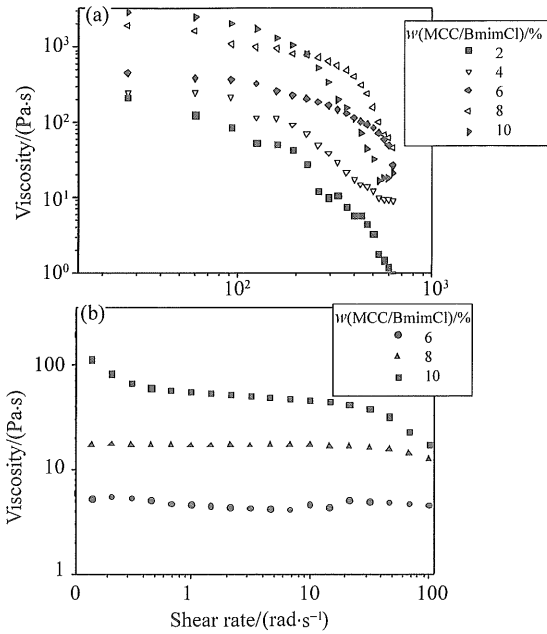


图 1 不同浓度 MCC/BmimCl 溶液在 298 K (a) 和 363 K (b) 时的剪切黏度与剪切速率的关系  
Fig. 1 Changes of steady shear viscosity as functions of shear rate for MCC/BmimCl solutions with different concentrations at 298 K (a) and 363 K (b)

图 2 是通过剪切黏度与零剪切黏度比值  $\eta / \eta_0$ ，对简化的剪切速率  $\gamma / \gamma_0$  作图得到。其中零剪切黏度  $\eta_0$  通过图 2 中牛顿流体范围内剪切黏度数据获得， $\gamma_0$  代表牛顿流体区域起始 ( $\eta = 0.9\eta_0$ ) 的剪切速率值。图 2 更能直观的看出高低两个简化剪切速率段的典型的剪切变稀行为。

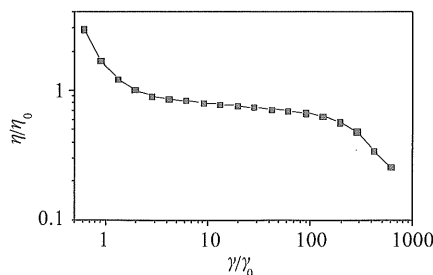


图 2  $w = 10\%$  MCC/BmimCl 溶液在 350 K 下简化后的剪切黏度和剪切速率关系  
Fig. 2 Changes of shear viscosity as functions of shear rate in the reduced form for the dissolving  $w = 10\%$  MCC/BmimCl solutions at 350 K

## 2.2 MCC/BmimCl 体系的黏弹性

### 2.2.1 动态模量

(1) 浓度的影响 图 3 是不同质量浓度的 MCC/BmimCl 溶液在 298 K 和 363 K 时的动态模量。从图 3 (a) 中可以看出，在 298 K 时，弹性模量 ( $G'$ ) > 黏性模量 ( $G''$ )，体系表现为弹性性质占主导， $G'$  与  $G''$  均随浓度的增大而增大。但是黏弹性变化趋势在不同浓度表现有差异，在较低黏度 (2%) 时，离子液的作用占主导，由于静电作用形成凝胶态， $G'$  几乎不发生变化；在较高黏度 (8%) 时，纤维素分子受到剪切力的作用发生解缠，表现为弹性模量上升。

而当温度为 363 K 时， $G'' > G'$ ，体系表现为黏性性质占主导。 $G'$  与  $G''$  均随浓度的增大而增大，随频率的增加， $G'$ 、 $G''$  有交叉的趋势。

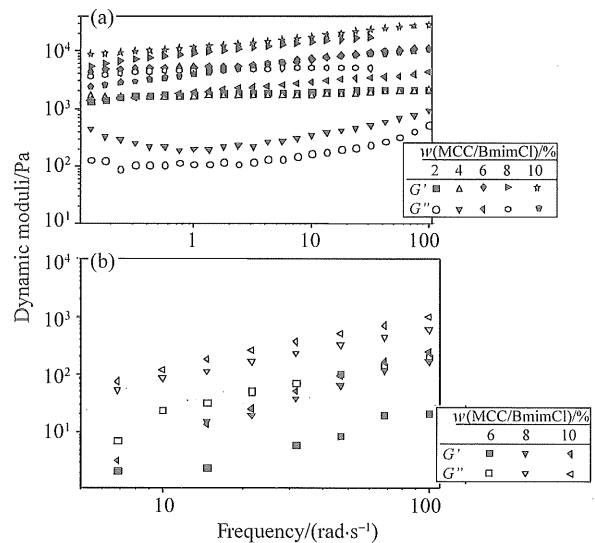


图 3 不同质量分数的 MCC/BmimCl 溶液在 298 K (a) 和 363 K (b) 时的动态模量  
Fig. 3 Dynamic moduli for different mass fraction of MCC/BmimCl solution at 298 K (a) and 363 K (b)

(2) 温度的影响 图 4 是  $w$  为 8% 的 MCC/BmimCl 溶液在不同温度下的动态模量，从图中可以看出，温度对  $G'$  和  $G''$  影响很大。当温度为 298 K 时， $G' > G''$ ，MCC 溶液表现为弹性性质；在高温下， $G'' > G'$ ，MCC 溶液表现为黏性性质，随着温度的升高， $G'$ 、 $G''$  均有所下降。

2.2.2 复合黏度 图 5 是不同浓度的 MCC/BmimCl 溶液在 350 K 时的复合黏度与频率的关系曲线，从图中可以看出，随着溶液浓度的下降，纤维素离子液体溶液的复合黏度也下降，而且所有的黏

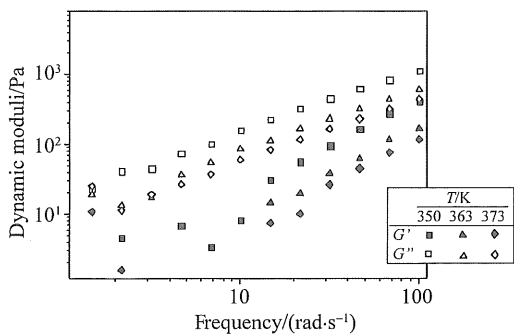


图 4  $w = 8\%$  MCC/BmimCl 溶液在不同温度下的动态模量  
Fig. 4 Dynamic moduli for  $w = 8\%$  MCC/BmimCl solutions at different temperatures

度曲线也呈现一定的剪切变稀行为。363 K、373 K 的数据未给出，但曲线的走势基本相同，黏度值均比 350 K 的黏度值低。

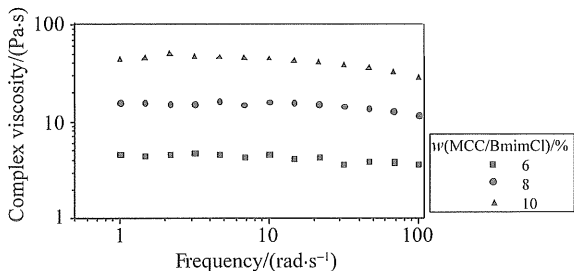


图 5 不同质量分数的 MCC/BmimCl 溶液在 350 K 时的复合黏度与频率的关系  
Fig. 5 Changes of complex viscosity as functions of frequency for MCC/BmimCl solutions with different mass fraction at 350 K

2.2.3 MCC/BmimCl 溶液活化能 Bird<sup>[15]</sup>用简化变量的方法得到剪切黏度和动态模量的拟合曲线，由以下方程计算温度移动因子

$$\alpha_T = \frac{\eta_0(T) T_0}{\eta_0(T_0) T} \quad (1)$$

根据复合黏度的数据用三参数的 Cross 方程预测零剪切黏度

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\gamma)^{1-n}} \quad (2)$$

其中， $\lambda$  是时间常数， $n$  为指数。

活化能也可以通过  $\alpha_T$  根据 Arrhenius 公式求出

$$\alpha_T = \exp\left[\frac{\Delta E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3)$$

根据 (2) 得到一定温度和浓度下的  $\eta_0$ ，利用

(1) 式求出  $\alpha_T$ ，进而根据 (3) 求出不同浓度和温度下的 MCC/BmimCl 体系的活化能。

将 298、350、363 和 373 K 时的  $\eta^* \sim \gamma$  数据用 Cross 方程拟合，得到线性较好的直线，如  $w = 8\%$  MCC/BmimCl 溶液在 298 K 下复合黏度的数据用 Cross 方程模拟得到图 6 中的直线。

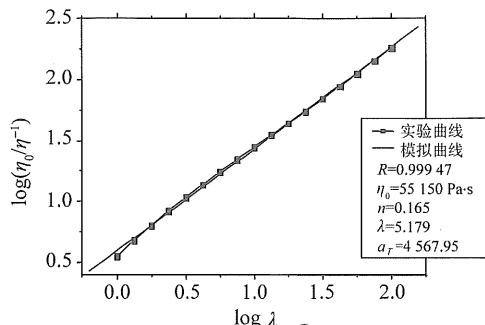


图 6  $w = 8\%$  MCC/BmimCl 溶液在 298 K 下复合黏度数据用 Cross 方程模拟的直线  
Fig. 6 Complex viscosity data fitted with Cross model for  $w = 8\%$  MCC/BmimCl solutions at 298 K

以  $\ln(\alpha_T)$  对  $1/T$  作图，得到 Arrhenius 图，如图 7 所示。由直线的斜率得到 MCC/BmimCl 体系的活化能，并列于图 7 中。纤维素离子液溶液的流动活化能在 42.98 ~ 111.91 kJ/mol 之间，与相应浓度的 Lyocell 溶液的活化能相近<sup>[16]</sup>。

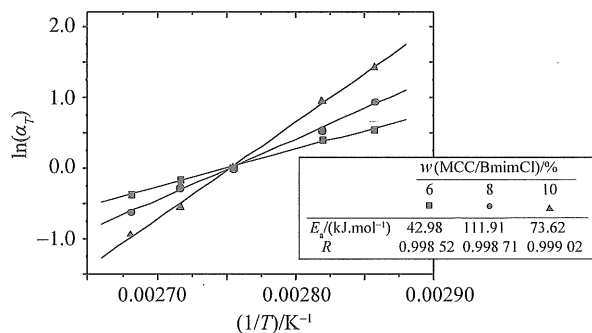


图 7 由移动因子得到的不同浓度下的 Arrhenius 图 (Cross 模型)  
Fig. 7 Arrhenius plots for the shift factors of different solution concentrations (Cross model)

### 3 结 论

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯 (BmimCl) 是微晶纤维素 (MCC) 的优良溶剂。对 MCC/BmimCl 溶液的稳态剪切的结果表明，所有浓

度的溶液表现出了剪切变稀行为,除在中间剪切速率和高剪切速率下出现一般聚合物溶液所有的流变特征外,在低剪切速率下出现液晶高聚物特有的剪切变稀行为。动态模量的结果表明,常温下 MCC/BmimCl 体系主要体现离子液体的流变行为,在整个浓度范围内均表现出凝胶的性质;温度升高溶液黏性增加。

通过 Cross 模型计算出不同浓度和温度下的零剪切黏度,并利用 Arrhenius 公式计算 MCC/BmimCl 溶液的流动活化能,活化能依赖溶液的浓度以及计算中采用的模型,得到的数值与 Lyocell 溶液相近。

#### 参考文献:

- [1] RICHARDSON S, GORTON L. Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives [J]. *Anal Chim Acta*, 2003, 497:27.
- [2] ROGERS R D, SEDDON K R. Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities [M]. ACS Symposium Series 902 Washington DC: American Chemical Society, 2005.
- [3] 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: 8272 - 8277.
- [4] BIRGIT K, CHRISTOPH M, FRANK M. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids [J]. *Cellulose*, 2008, 15: 59 - 66.
- [5] TURNER M B, SPEAR S K, HOLBREY J D. Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids [J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1379 - 1384.
- [6] GUNARANJAN V, SARAVANABABU M, VICTOR P. Preparation of biopolymer fibers by electrospinning from room temperature ionic liquids [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7:415 - 418.
- [7] KUANG Q L, ZHAO J C, NIU Y H, et al. Celluloses in an ionic liquid: the rheological properties of the solutions spanning the dilute and semidilute regimes [J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112:10234 - 10240.
- [8] LIU L Y, CHEN H Z. Study on the rheological behavior of cellulose materials/ionic liquid solutions [J]. *J Cellul Sci Technol*, 2006, 14:8 - 12.
- [9] SAMMONS R J, COLLIER J R, PETROVAN S. Rheology of 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride cellulose solutions. I. Shear rheology [J]. *J Applied Polymer Science*, 2008, 110: 1175 - 1181.
- [10] COLLIER J R, WATSON J L, PETROVAN S. Rheology of 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride cellulose solutions. II. Solution character and preparation [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111:1019 - 1027.
- [11] GERICKE M, SCHLUFTER K, LIEBERT T. Rheological properties of cellulose/ionic liquid solutions: from dilute to concentrated states [J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10 (5):1188 - 1194.
- [12] 卢泽湘,袁霞,吴剑,等. 咪唑类离子液体的合成和光谱表征 [J]. *化学世界*, 2005(3): 841.
- [13] BURGHARDT W R. Macromol. Molecular orientation and rheology in sheared lyotropic liquid crystalline polymers [J]. *Chem Phys*, 1998, 199:471.
- [14] SAALWACHTER K, BURCHARD W, KLUFERS P. Cellulose solutions in water containing metal complexes [J]. *Macromolecules*, 2000, 33:4094.
- [15] BIRD R B, CURTISS C F, ARMSTRONG R C. *Fluid Mechanics* [M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1987.
- [16] PETROVAN S, COLLIER J R, MORTON J H. Rheology of cellulosic *N*-methylmorpholine oxide monohydrate solutions [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77:1369.