
 研究论文

# 不同溶剂溶解制备纤维素溶液及其流变性能

程雨桐 汪东 袁红梅 曹石林 陈礼辉 黄六莲\* 林珊\*  
(福建农林大学材料工程学院, 福建福州, 350108)

**摘要:** 分别采用N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)离子液体(ILS)、二甲基乙酰胺/氯化锂(DMAc/LiCl)、NaOH/尿素(Urea)以及传统的铜乙二胺(CED, 铜氨法)和二硫化碳/氢氧化钠(CS<sub>2</sub>/NaOH, 黏胶法)6种不同的溶剂体系溶解纤维素得到均匀的纤维素溶液, 研究相同条件下不同纤维素溶液的稳态和动态流变性能。结果表明, 所有纤维素溶液均属于假塑性流体, 表观黏度随剪切速率的增大而降低; CED和CS<sub>2</sub>/NaOH溶剂体系制得的纤维素溶液加工性能相对较好, 但对纤维素大分子的破坏性相对较强; NMMO和ILS溶剂体系制得的纤维素溶液加工性能相对较差, 但对纤维素大分子的破坏性相对较小; DMAc/LiCl和NaOH/Urea溶剂体系制得的纤维素溶液的加工性能和对纤维素大分子的破坏性则介于传统溶剂体系(CED及CS<sub>2</sub>/NaOH)和新型溶剂体系(NMMO及ILS)之间。

**关键词:** 纤维素; 溶液; 溶剂体系; 流变性能

中图分类号: TS721; O636.9

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2020.01.01

近年来, 天然聚合物类材料成为研究热点, 其中来源最丰富的纤维素因环保无毒、低成本、具有生物相容性、可生物降解性、热稳定性和化学稳定性而受到关注<sup>[1-5]</sup>。纤维素因氢键作用及其紧密结构而难以溶解, 这限制了其进一步的开发应用。与纤维素早期溶解中采用的黏胶法或铜氨法相比, 近年来出现了一系列纤维素的新溶剂体系, 如N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)、NaOH/尿素(Urea)、离子液体和二甲基乙酰胺/氯化锂(DMAc/LiCl)等溶解体系<sup>[1-6]</sup>。将纤维素经物理溶解、凝固浴再生制备再生纤维素材料, 是实现纤维素工业化应用, 如纺织、包装、生物医学及光学/电气设备类纤维素膜材料的重要途径。

纤维素溶液流变学性质极大影响再生纤维素纺丝或制膜的可加工性, 决定纺丝或制膜的工艺参数<sup>[7-9]</sup>。Lucile D等<sup>[7]</sup>发现, 纤维素/1,5-二氮杂二环[4.3.0]非-5-戊烯酸丙酯([DBNH][CO<sub>2</sub>Et])溶液的特性黏度比纤维素/1-乙基-3-甲基咪唑鎓([EMIM][OAc])溶液高两倍以上。Lu F等<sup>[8-9]</sup>研究了25℃下 $\alpha$ -纤维素/1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐([EMIM]Ac, 0.1 wt%~10 wt%)、 $\alpha$ -纤维素/1-烯丙基-3-甲基咪唑甲酸盐([AMIM]Cl, 0.1 wt%~

10 wt%)溶液的动态流变学性质。稀释、半稀释非缠结和缠结态时, 纤维素溶液特性黏度对浓度的指数分别为1.0、2.0和4.7。Zimm和Rouse模型可用于描述稀释和半稀释非缠结态的线性黏弹性响应。Cox-Merz规律不适用于复数黏度小于稳态剪切黏度的低浓度纤维素溶液, 随着浓度的增大, 溶液中纤维素形成均匀的缠结结构, 纤维素链的运动从Zimm模型转变为Rouse模型, 且与Cox-Merz规律的偏差消失。采用1-乙基-3-甲基咪唑氯化物([EMIM]Cl)和二甲基亚砜(DMSO)溶解 $\alpha$ -纤维素时, 纤维素浓度不变, 溶液的复数黏度 $\eta^*$ 、缠结分子链段间的蠕动时间 $t_{au(rep)}$ 和弛豫时间 $t_{au(e)}$ 均随着溶剂中DMSO含量的增加而降低, 纤维素大分子链的缠结数量减少, 缠结分子链的摩尔质量 $M_e$ 保持不变<sup>[10]</sup>。此外, 高浓度(10 wt%~25 wt%)木浆纤维素/[AMIM]Cl溶液是剪切稀化(80℃~120℃)的假塑性流体<sup>[11-12]</sup>, 随着纤维素浓度的增大, 溶液的储能模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ 增大<sup>[11]</sup>。吴翠玲等<sup>[13]</sup>和李金宝等<sup>[14]</sup>认为, 增大纤维素浓度和浆粕聚合度均会增大NMMO·H<sub>2</sub>O/纤维素溶液的黏度。加入DMSO可降低纤维素溶液黏度, 但没食子酸丙酯

收稿日期: 2019-03-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31971612); 福建省自然科学基金青年创新(2019J05044); 福建省自然科学基金(2016J01208); 福建农林大学科技创新基金(KFA18007A和KFA18003A)。

作者简介: 程雨桐, 女, 1994年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 清洁制浆技术, 植物资源化学与新材料。

\* 通信联系人: 黄六莲, 教授; 主要研究方向: 清洁制浆技术, 植物资源化学与新材料; E-mail: hll65212@163.com。

林珊, 高级实验师; 主要研究方向: 植物资源化学与新材料; E-mail: ls99036@163.com。

(GPE) 减缓了其下降程度<sup>[13]</sup>。程小娟<sup>[15]</sup>发现, 向 NMMO·H<sub>2</sub>O/纤维素溶液中添加 Li<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Br<sup>-</sup> 或 I<sup>-</sup> 后, 溶液的表现黏度均下降。Li 等<sup>[16]</sup>研究了不同浓度的纤维素/LiCl·DMAc 溶液的流变学性质, 发现溶液在加热和冷却时均会变成胶状。纤维素溶液从室温加热到高温会发生相分离, 从溶胶不可逆地转变为凝胶, 冷却过程(从室温到低温)诱导纤维素溶液从更黏稠转变为更有弹性, 该过程完全可逆。钟璇等<sup>[17]</sup>研究表明, 9% NaOH/5% 硫脲/5% 尿素/纤维素溶液的结构黏度指数随溶液温度的升高和纤维素质量分数的增大而增大。该溶液纺丝的适宜温度范围是 5℃~25℃。林珊等<sup>[18]</sup>发现, 壳聚糖/纤维素/ZnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶液的表现黏度、结构黏度指数、零切黏度、G' 和 G'' 随着壳聚糖/竹浆纤维素含量的增加而增大, 而温度升高时各参数值均下降。有研究表明, 随着纤维素浓度的增大, 纤维素/铜乙二胺溶液的黏度增大, 而溶液温度升高, 黏度降低<sup>[19]</sup>。此外, 关于将丝素蛋白和纤维素溶于 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl) 制得的共混溶液<sup>[20]</sup>、纤维素/乙胺羟乙基壳聚糖(EHC)/NMMO 溶液<sup>[21]</sup>和纤维素/微纤化纤维素(MFC)/NaOH/ZnO 溶液<sup>[22]</sup>的流变学性质也均有研究。

选择适当的溶剂体系对于再生纤维素纺丝或制膜至关重要。在适当的溶剂体系中, 纤维素大分子链才能保持高流动性, 所以溶剂体系对再生纤维素纤维或膜的最终性质影响显著。本研究采用 6 种不同的溶剂体系包括 NMMO、[BMIM]Cl 离子液体(ILS)、DMAc/LiCl、NaOH/Urea 以及传统的铜乙二胺(CED, 铜胺法)和二硫化碳(CS<sub>2</sub>)/NaOH(CS<sub>2</sub>/NaOH, 黏胶法)分别溶解纤维素, 制备均匀的纤维素溶液, 研究纤维素溶液的稳态和动态流变性能, 以期为纤维素溶液的后续纺丝和制膜等工业化应用提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 原料

BC: 商业溶解竹浆, 聚合度(DP)为 650, 福建邵武中竹纸业提供, 粉碎至棉絮状, 烘干备用; [BMIM]Cl: 分析纯, 中科院兰州化学物理研究所提供; NMMO 固体粉末: ≥97%, 购自天津海纳川; NaOH、LiCl、CS<sub>2</sub>、没食子酸正丙酯(PG): 分析纯, 购自上海阿拉丁; DMAc: 分析纯, 购自上海麦克林; 铜乙二胺(CED): 中国制浆造纸研究院有限公司配制。

### 1.2 不同溶剂体系溶解制备纤维素溶液

据课题组前期研究结果<sup>[6]</sup>表明, BC 浓度低于 4 wt% 时, 溶解后 BC 溶液太稀不利于成膜, BC 浓度超过 4 wt%, 溶解后 BC 溶液黏度很大, 温度降低后易成凝胶状, 故本研究中制备的 BC 溶液浓度均为 4 wt%。

配制含水量 13.3% 的 NMMO 溶剂, 加入一定量的 PG。90℃ 下投入 BC, 提高温度至 110℃ 进行溶解, 90℃ 下抽真空或静置脱泡, 得 NMMO 纤维素溶液<sup>[23]</sup>。

90℃ 下将 BC 加入 [BMIM]Cl 中, 快速搅拌至溶解, 静置脱泡、冷却得 ILS 纤维素溶液。

取 90.0 g DMAc 和 10.0 g LiCl 配制成 DMAc/LiCl 溶液。将 BC 用碱液进行处理, 使其完全溶胀, 再加入 DMAc/LiCl 溶液中, 在 120℃ 下搅拌溶解、静置脱泡得 DMAc/LiCl 纤维素溶液。

按照 NaOH : Urea : 水的最佳质量比为 7 : 12 : 81 配制 300.0 g 的 NaOH/Urea 溶液体系, 在 -12℃ 下冷冻 8~10 h。将 BC 迅速倒入装有 NaOH/Urea 溶液的烧杯内并高速搅拌, 完全溶解后静置脱泡得 NaOH/Urea 纤维素溶液。

25℃ 下将 BC 加入到 CED 溶液中, 搅拌至溶解, 静置脱泡得 CED 纤维素溶液。

在高速搅拌下将 BC 加入到 NaOH 溶液中, 再加入 14 mL 的 CS<sub>2</sub> 溶液, 于振荡器中振荡 15 min, 最后在黄化机上反应 4 h, 静置脱泡得 CS<sub>2</sub>/NaOH 纤维素溶液。

采用德国 Haake MARS III 型流变仪的锥板模式, 分别测定 NMMO、ILS、DMAc/LiCl、NaOH/Urea、CED 和 CS<sub>2</sub>/NaOH 纤维素溶液的稳态及动态流变性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素溶液的稳态流变性能

#### 2.1.1 不同纤维素溶液流动曲线随剪切速率的变化

图 1 分别为 NMMO、ILS、DMAc/LiCl、NaOH/Urea、CED 和 CS<sub>2</sub>/NaOH 纤维素溶液的  $\lg\eta_a \sim \gamma$ 、 $\lg\tau \sim \gamma$  流变曲线 ( $\gamma$  是剪切速率、 $\eta_a$  是表现黏度、 $\tau$  是剪切应力), 测试温度为 30℃。由图 1(a) 可知, 所有纤维素溶液的  $\eta_a$  均随着  $\gamma$  的增大而减小, 呈典型的假塑性流体“剪切稀化”现象, 形成了高度缠结的网络或纤维素分子聚集体, 这与其他一些纤维素溶液相似<sup>[9]</sup>。因为纤维素溶液中存在两种交联点, 即因分子间氢键作用而在纤维素大分子间、纤维素大分子与溶剂分子间形成的交联点, 及因范德华力和物理缠结作用而在纤维素大分子链间形成的交联点。纤维素溶液中所有

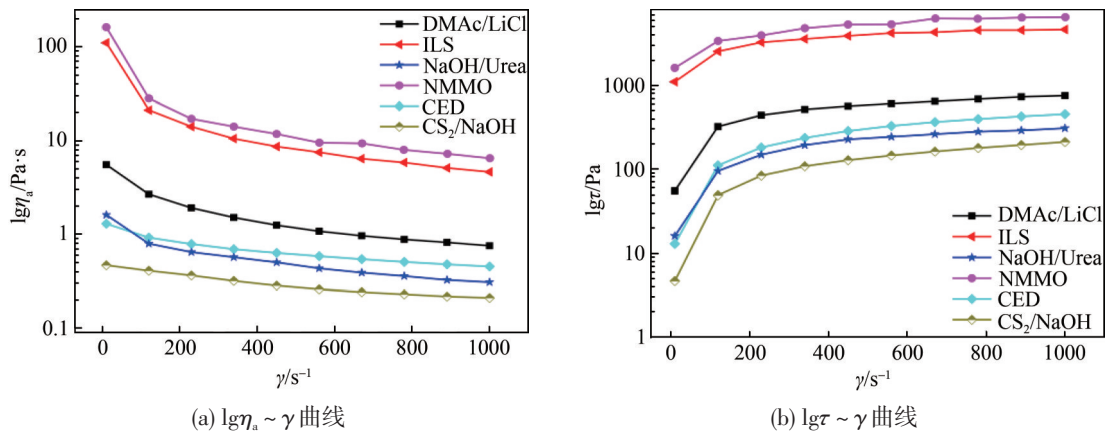


图 1 不同纤维素溶液的稳态流变性能

的交联点由于分子热运动而处于不断解体和重建状态<sup>[14]</sup>。稳态模式下，随着 $\gamma$ 增大到一定值时，纤维素溶液中大分子交联点的解体速度大于重建速度，溶液中的交联点减少，纤维素大分子间的相互阻力降低，相对运动加速，所以溶液的流动阻力减小， $\eta_a$ 降低。 $\gamma \leq 230 \text{ s}^{-1}$ 时，随着 $\gamma$ 的增大， $\eta_a$ 下降很快； $\gamma > 230 \text{ s}^{-1}$ 后，几乎打开了纤维素大分子间所有的交联点， $\eta_a$ 变化的幅度变小<sup>[18]</sup>，纤维素溶液的流变性能很难改善。图 1(b)中，随着 $\gamma$ 的增大， $\tau$ 增大，当 $\gamma$ 增大到  $230 \text{ s}^{-1}$ 后， $\tau$ 基本恒定，与图 1(a)的结果一致。

2.1.2 纤维素溶液的流体性质和加工性能

Ostwald-de-Waele 方程 (式(1)) 可用于测试纤维素溶液与牛顿流体的偏差程度。其中， $K$ 是稠度指数，反映纤维素溶液的黏度，黏度越大， $K$ 值越大， $n$ 是流动特性指数<sup>[9]</sup>。NMMO、ILS、DMAc/LiCl、NaOH/Urea、CED 和  $\text{CS}_2/\text{NaOH}$  纤维素溶液的  $n$  值可根据式(1)和式(2)来计算。

$$\tau = K\gamma^n \tag{1}$$

$$\lg \tau = \lg K + n \lg \gamma \tag{2}$$

其中， $\tau$ 是剪切应力，Pa。

图 2 是不同纤维素溶液的  $\lg \tau \sim \lg \gamma$  曲线，曲线的斜率即为相应纤维素溶液的  $n$  值，如表 1 所示。图 2 和表 1 中所有纤维素溶液的  $n$  值均小于 1，表明 NMMO、ILS、DMAc/LiCl、NaOH/Urea、CED 和  $\text{CS}_2/\text{NaOH}$  溶解得到的纤维素溶液均为假塑性流体。

表 1 不同纤维素溶液的流动特性指数  $n$  和结构黏度指数  $\Delta\eta$

纤维素溶液	NMMO	ILS	DMAc/LiCl	NaOH/Urea	CED	$\text{CS}_2/\text{NaOH}$
$n$	0.31	0.32	0.56	0.64	0.61	0.81
$\Delta\eta$	4.33	4.35	2.92	2.39	1.58	1.32

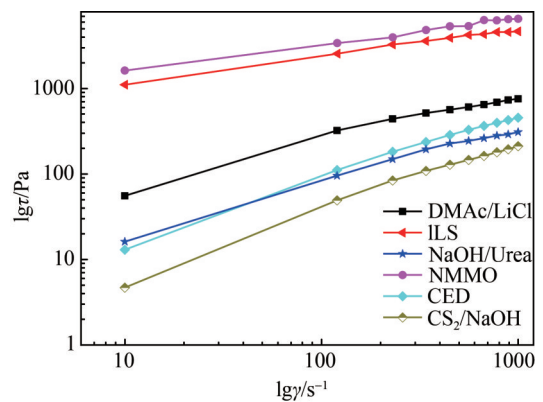


图 2 不同纤维素溶液的  $\lg \tau \sim \lg \gamma$  曲线

结构黏度指数  $\Delta\eta$  反映纤维素溶液的结构化程度和加工性能，受溶液制备条件的影响<sup>[24]</sup>。剪切稀化流体在非牛顿区  $\Delta\eta > 0$ ， $\Delta\eta$  越小，该流体的结构化程度越低，加工性能则越好，即可纺或成膜性能越好。反之， $\Delta\eta$  越大，则加工性能越差，可纺或成膜性能越差<sup>[25]</sup>。

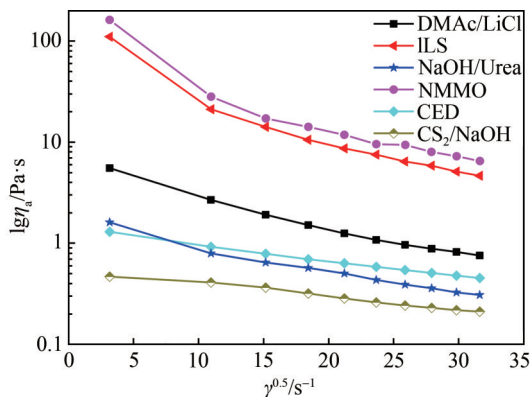
$\Delta\eta$  可通过式(3)计算：

$$\Delta\eta = - (d\lg\eta_a/d\gamma^{0.5}) \times 100\% \tag{3}$$

图 3 是不同纤维素溶液的  $\lg \eta_a \sim \gamma^{0.5}$  曲线，表 1 列出了各溶液的  $\Delta\eta$  值。由图 3 和表 1 可知，相同温度下，CED 和  $\text{CS}_2/\text{NaOH}$  纤维素溶液的  $\Delta\eta$  值相对较小，溶液中纤维素大分子交联点的密度相对较小，溶液流动性也相对较好，纺丝或成膜加工性能相对较好；NMMO 和 ILS 纤维素溶液  $\Delta\eta$  值相对较大，纺丝或成膜加工性能相对较差；NaOH/Urea 和 DMAc/LiCl 纤维素溶液  $\Delta\eta$  值则介于中间，表明其纺丝或成膜加工性能次于 CED 和  $\text{CS}_2/\text{NaOH}$  纤维素溶液，但优于 NMMO 和 ILS 纤维素溶液。

2.2 纤维素溶液的动态流变性能

测量交变应力作用下 (动态模式) 纤维素溶液的

图3 不同纤维素溶液的  $\lg \eta^* \sim \gamma^{0.5}$  曲线

流变性能，能同时表征纤维素溶液的黏性和弹性，分别对应于复数模量  $G^*$  和复数黏度  $\eta^*$ 。稳态测定中的法向应力差相当于  $G^*$  的实部  $G'$ ，即储能模量或动态模量，表征弹性； $G^*$  的虚部  $G''$ ，即损耗模量，表征黏性。非牛顿黏度用  $\eta^*$  的实部动态黏度  $\eta'$  来表征；虚数黏度  $\eta''$  是  $\eta^*$  的虚部，表征弹性<sup>[26]</sup>，如式(4)~式(6)所示。

$$\tan \delta = \frac{G''(f)}{G'(f)} \quad (4)$$

$$G^* = G'(f) + iG''(f) \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G'}{f} - i\frac{G''}{f} \quad (6)$$

式中， $\tan \delta$  为损耗角正切； $f$  为剪切频率； $i$  为虚数单位。

### 2.2.1 纤维素溶液储能模量和损耗模量随剪切频率的变化

高聚物溶液可表现出固体或液体的性质和状态，通过  $G'$  和  $G''$  来确定<sup>[27]</sup>。 $G'$  与纤维素溶液的弹性成分有关，受纤维素大分子的交联、缠结或聚集结构等影响； $G''$  与纤维素溶液的黏性有关，受溶液的类型

液态组分影响，两者均与纤维素溶液的加工性能相关。

不同纤维素溶液的动态流变性能  $G' \sim f$  曲线和  $G'' \sim f$  曲线如图4所示。由图4可知，30℃下 NMMO、ILS、DMAc/LiCl、NaOH/Urea、CED 和  $CS_2/NaOH$  纤维素溶液的  $G'$ 、 $G''$  均随着剪切频率  $f$  的增大而增大。低频范围内， $G'' > G'$ ，表明纤维素溶液流变性质以黏性为主；随着  $f$  增大， $G' > G''$ ，纤维素溶液则主要呈弹性性质。其中，NMMO 纤维素溶液和 ILS 纤维素溶液的  $G'$  和  $G''$  相对较大，表明两种溶液中纤维素大分子的数量相对较多，交联点也相对较多，溶液发生形变的力量相对较大，即  $G'$  相对较大，而纤维素大分子链也 更难运动，需要损耗更多的能量，故  $G''$  也很大。 $G'$  和  $G''$  数值的大小次序依次为 NMMO > ILS > DMAc/LiCl > NaOH/Urea > CED >  $CS_2/NaOH$ 。CED 和  $CS_2/NaOH$  纤维素溶液的  $G'$  和  $G''$  数值相对较小，溶液中纤维素大分子的数量相对较少，表明这两种溶剂对纤维素大分子的破坏性相对较大。

### 2.2.2 纤维素溶液复数黏度随剪切频率的变化

图5是纤维素溶液复数黏度  $\eta^* \sim f$  流变曲线。由图5可知，随着  $f$  的增大，NMMO、ILS、DMAc/LiCl、NaOH/Urea、CED 和  $CS_2/NaOH$  纤维素溶液的  $\eta^*$  均下降，呈剪切稀化现象。当  $f$  增大时，施加到纤维素溶液的剪切应力相应地增大，因而更容易打开纤维素大分子链间的交联点，溶液的流动阻力减小，因此  $\eta^*$  也减小了。NMMO 纤维素溶液和 ILS 纤维素溶液的  $\eta^*$  相对较大，表明这两种溶液中纤维素大分子和分子链间的交联点相对较多，溶液的流动阻力相对较大。 $\eta^*$  值的大小顺序依次为 NMMO > ILS > DMAc/LiCl > NaOH/Urea > CED >  $CS_2/NaOH$ 。CED 和  $CS_2/NaOH$  纤维素溶液

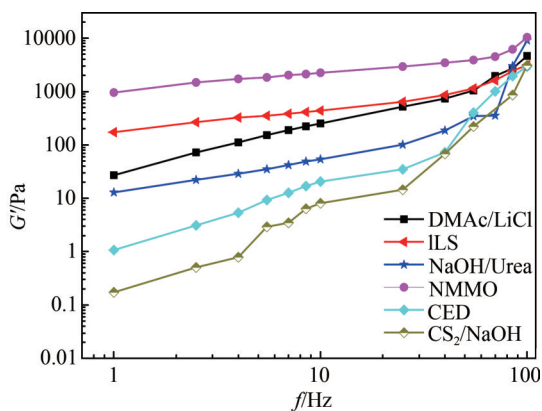
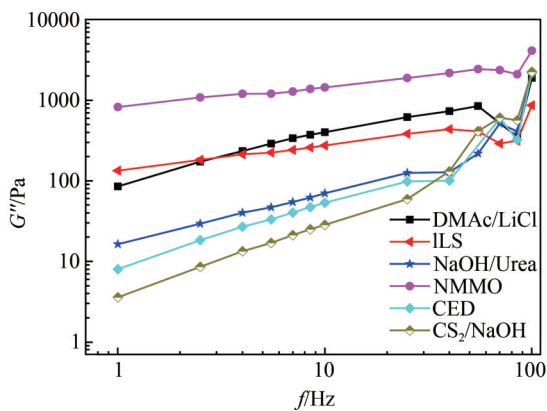
(a)  $G' \sim f$  曲线(b)  $G'' \sim f$  曲线

图4 不同纤维素溶液的动态流变性能

的 $\eta^*$ 相对较小,表明CED和 $\text{CS}_2/\text{NaOH}$ 溶剂对纤维素大分子的破坏性相对较强,这一结论与 $G'$ 、 $G''$ 测定结果一致。

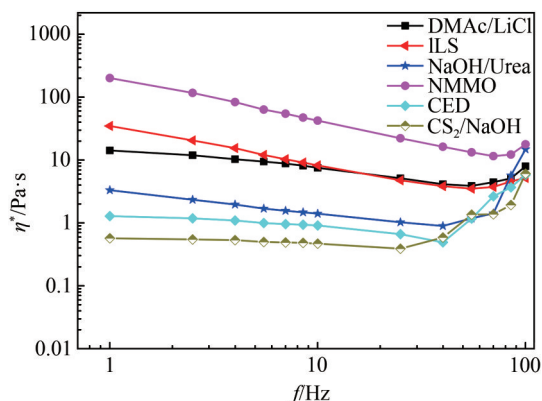


图5 不同纤维素溶液的 $\eta^* \sim \omega$ 流变曲线

### 3 结论

分别采用N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)离子液体(ILS)、二甲基乙酰胺/氯化锂(DMAC/LiCl)、NaOH/尿素(Urea)以及传统的铜乙二胺(CED)和二硫化碳( $\text{CS}_2$ )/NaOH 6种不同溶剂体系溶解纤维素得到均匀的纤维素溶液,研究相同条件下不同纤维素溶液的稳态和动态流变性能。NMMO、ILS、DMAC/LiCl、NaOH/Urea、CED和 $\text{CS}_2/\text{NaOH}$ 纤维素溶液的流动特性指数 $n$ 均小于1,表观黏度 $\eta_a$ 随剪切速率 $\gamma$ 的增大而下降,均属假塑性流体;CED和 $\text{CS}_2/\text{NaOH}$ 纤维素溶液的结构黏度指数 $\Delta\eta$ 相对较小,加工性能相对较好,而NMMO/纤维素溶液和ILS/纤维素溶液的 $\Delta\eta$ 相对较大,加工性能相对较差;储能模量 $G'$ 、损耗模量 $G''$ 和复数黏度 $\eta^*$ 数值的大小次序依次NMMO>ILS>DMAC/LiCl>NaOH/Urea>CED> $\text{CS}_2/\text{NaOH}$ ,表明NMMO和ILS纤维素溶液中纤维素大分子和分子链间的交联点相对较多,而CED和 $\text{CS}_2/\text{NaOH}$ 两种溶剂对纤维素大分子的破坏性相对较强。

### 参考文献

- [1] Wang S, Lu A, Zhang L N. Recent advances in regenerated cellulose materials[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53: 169.
- [2] Thakur V K, Voicu S I. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 146: 148.
- [3] Zhao R N, Tang Y J, Shen X C, et al. Electro-conductive nanocrystalline cellulose film filled with  $\text{TiO}_2$ -reduced graphene oxide nanocomposite[J]. Paper and Biomaterials, 2018, 3(4): 26.
- [4] LIN Kuangye, AN Xingye, LIU Hongbing. Application of nano-cellulose in pulp and paper industry[J]. China Pulp & Paper, 2018, 37(1): 60.
- [5] 林旷野, 安兴业, 刘洪斌. 纳米纤维素在制浆造纸工业中的应用研究[J]. 中国造纸, 2018, 37(1): 60.
- [6] YANG Huayu, WANG Xiwen. Preparation and characterization of cellulose-PET non-woven fabric membrane[J]. China Pulp & Paper, 2018, 37(2): 24.
- [7] 杨华宇, 王习文. 纤维素-PET 无纺布复合膜的制备及表征[J]. 中国造纸, 2018, 37(2): 24.
- [8] LIN Shan. Preparation of antibacterial cellulose membranes and their application in the depth treatment of water[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2013.
- [9] 林 珊. 纤维素抗菌膜的制备及其深度水处理研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013.
- [10] Lucile D, Philipp N, Barbara M, et al. Rheology of cellulose-[DBNH][ $\text{CO}_2\text{Et}$ ] solutions and shaping into aerogel beads[J]. Green Chemistry, 2018, DOI: 10.1039/C8GC01189C.
- [11] Lu F, Song J, Cheng B W, et al. Viscoelasticity and rheology in the regimes from dilute to concentrated in cellulose 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate solutions[J]. Cellulose, 2013, 20(3): 1343.
- [12] Lu F, Wang L J, Ji X J, et al. Flow behavior and linear viscoelasticity of cellulose 1-allyl-3-methylimidazolium formate solutions[J]. Carbohydrate Polymer, 2014, 99: 132.
- [13] Wang L J, Gao L, Cheng B W, et al. Rheological behaviors of cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/dimethylsulfoxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110: 292.
- [14] Lu F, Song J, Cheng B W, et al. Rheological properties of concentrated 1-allyl-3-methylimidazolium chloride cellulose solutions[J]. Advanced Materials Research, 2011, 199: 3.
- [15] Lu F, Cheng B W, Song J, et al. Rheological characterization of concentrated cellulose solutions in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(4): 3419.
- [16] WU Cuiling, LI Xiping, QIN Shengli, et al. Study on the rheological behavior of cellulose/monohydrate of N-methylmorpholine-N-oxide solutions[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2005, 13(1): 34.
- [17] 吴翠玲, 李新平, 秦胜利, 等. 纤维素/NMMO· $\text{H}_2\text{O}$ 溶液体系流变性能的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(1): 34.
- [18] LI Jinbao, YANG Guoxin, YU Weiyan, et al. Rheological characteristics on solution of NMMO/cellulose with different degree of polymerization and its combination[J]. Paper Science & Technology, 2015, 34(2): 31.
- [19] 李金宝, 杨国鑫, 余伟燕, 等. 影响NMMO纤维素溶液流变性的因素[J]. 造纸科学与技术, 2015, 34(2): 31.
- [20] Cheng Xiaojuan. The impact of inorganic salts on the properties of cellulose/NMMO system[D]. Tianjin: Tianjin Science and Technology University, 2016.
- [21] 程小娟. 无机盐在纤维素/NMMO溶液体系中的作用规律研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
- [22] Li W J, Zhang F Y, Wang W K, et al. Rheological transitions and *in-situ* IR characterizations of cellulose/LiCl·DMAC solution as a function of temperature[J]. Cellulose, 2018, 25(9): 4955.

- [17] ZHONG Xuan, TONG Xiantao, LI Xinda, et al. Study of rheological behavior of cellulose in NaOH/Thiourea/Urea aqueous solutions [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2013, 21(3): 62.  
钟璇, 童贤涛, 李欣达, 等. 纤维素在 NaOH/硫脲/尿素水溶液中的流变性能研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2013, 21(3): 62.
- [18] LIN Shan, CHEN Lihui, ZHOU Yonghui. Preparation and rheological properties of cellulose/chitosan/ZnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O solution [J]. *Journal of Huazhong Normal University (Natural Science Edition)*, 2012, 46(6): 700.  
林珊, 陈礼辉, 周永辉. 纤维素/壳聚糖/ZnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶液的制备及其流变性能[J]. *华中师范大学学报(自然科学版)*, 2012, 46(6): 700.
- [19] ZHANG Xuyou. The solution and regeneration of cellulose in copper ammonia solution and copper ethylenediamine solution [D]. Qingdao: Qingdao University, 2012.  
张须友. 纤维素在铜氨溶液和铜乙二胺溶液中的溶解及再生[D]. 青岛: 青岛大学, 2012.
- [20] Yao Y B, Mukuze K S, Zhang Y M, et al. Rheological behavior of cellulose/silk fibroin blend solutions with ionic liquid as solvent [J]. *Cellulose*, 2014, 21: 675.
- [21] Li Y, Liu X F, Zhuang X P, et al. Rheological behavior and spinnability of ethylamine hydroxyethyl chitosan/cellulose co-solution in N-methylmorpholine-N-oxide system [J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(5): 778.
- [22] Eve S, Marja R, Jukka S. Effect of rheological properties of dissolved cellulose/microfibrillated cellulose blend suspensions on film forming[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 119: 62.
- [23] Li S, Liu S N, Huang F, et al. Preparation and characterization of cellulose-based nanofiltration membranes by interfacial polymerization with piperazine and trimesoyl chloride [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13168.
- [24] WANG Dan, SUN Dongping, SHEN Xinyuan. Studies on the rheological behavior of bacterial cellulose/LiCl/DMAC solution [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2008, 16(3): 60.  
王丹, 孙东平, 沈新元. 细菌纤维素/LiCl/DMAC 溶液体系流变性的研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2008, 16(3): 60.
- [25] SONG Jun, TAN Xiaorui, CHENG Bowen, et al. Rheological behavior of cellulose solution with [AMIM]Cl as solvent [J]. *Journal of Textile Research*, 2010, 31(11): 11.  
宋俊, 谭晓瑞, 程博闻, 等. [AMIM]Cl 为溶剂的纤维素溶液的流变性能[J]. *纺织学报*, 2010, 31(11): 11.
- [26] ZHENG Wei. Cellulose fiber and hollow fiber membranes spinning use ionic liquids as solvent [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2008.  
郑伟. 离子液体法纺制纤维素纤维及中空纤维膜的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2008.
- [27] LU Fei. The study of rheological behaviors of cellulose/ionic liquids and cellulose fibers by the twin-screw-dry-wet spinning technology [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2013.  
陆飞. 纤维素/离子液体浓溶液的流变性能及其双螺杆挤出纺丝成形研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2013.

## Preparation and Rheological Properties of Cellulose Solutions from Different Solvents

CHENG Yutong WANG Dong YUAN Hongmei CAO Shilin CHEN Lihui

HUANG Liulian\* LIN Shan\*

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian Province, 350108)

(\* E-mail: hll65212@163.com; ls99036@163.com)

**Abstract:** Six different solvent systems including N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) ionic liquid (ILS), dimethylacetamide/lithium chloride (DMAc/LiCl), NaOH/urea, traditional copper (II)-ethylenediamine complex (CED) and CS<sub>2</sub>/NaOH were employed respectively to dissolve cellulose and different uniform cellulose solutions were obtained. Steady state and dynamic rheological properties of different cellulose solutions were investigated under the same condition. The results showed that all cellulose solutions were pseudoplastic fluids and the apparent viscosity decreased with the increasing of shear rate. The cellulose solutions prepared by CED and CS<sub>2</sub>/NaOH had the relatively good processing performance, however the destructive effect on cellulose macromolecules was relatively strong. The cellulose solutions obtained through NMMO and ILS dissolution had relatively inferior processing performance with relatively weak destructive effect on cellulose macromolecules. The processing properties of the cellulose solution and the destructive effect on cellulose macromolecules obtained from DMAc/LiCl and NaOH/Urea solvents were between the traditional solvent systems (CED and CS<sub>2</sub>/NaOH) and new type of solvent systems (NMMO and ILS).

**Keywords:** cellulose; solution; solvent system; rheological properties

(责任编辑: 陈丽卿)