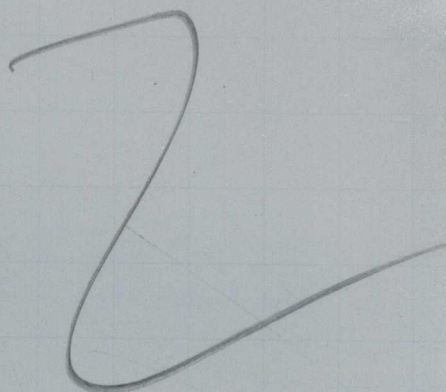
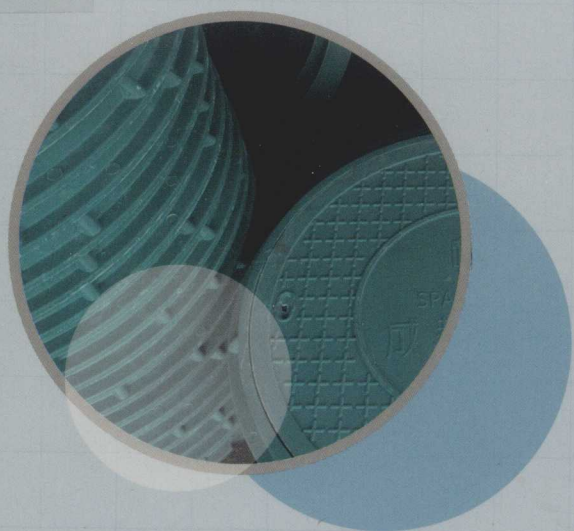




绿色可生物降解 纤维素基复合材料

许爱荣 刘汝宽 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

绿色可生物降解纤维素基 复合材料

许爱荣 刘汝宽 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

• 北京 •

内 容 提 要

随着人类的不断开采,化石能源的枯竭是不可避免的。而且,化石能源及其衍生品的使用也导致了生态环境的恶化,危害人类身体健康。因此,用可再生能源取代化石能源、用绿色环保型产品取代以塑料、化学合成纤维为代表的化石能源衍生品已成为未来的发展趋势。

本书对绿色可生物降解纤维素基复合材料进行了研究,均是当前绿色环保型复合材料领域研究非常热门的课题,内容丰富,结构严谨,可为广大工作者和生产经营管理者环保型纤维素/聚酯复合材料的制备提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

绿色可生物降解纤维素基复合材料/许爱荣,刘汝宽著. —北京:中国水利水电出版社,2019.3

ISBN 978-7-5170-7551-6

I. ①绿… II. ①许… ②刘… III. ①生物降解—纤维素—复合材料 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 056780 号

书 名	绿色可生物降解纤维素基复合材料 LÜSE KE SHENGWU JIANGJIE XIANWEISUJI FUHE CAILIAO
作 者	许爱荣 刘汝宽 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	三河市华晨印务有限公司
规 格	170mm×240mm 16 开本 13 印张 233 千字
版 次	2019 年 5 月第 1 版 2019 年 5 月第 1 次印刷
印 数	0001—2000 册
定 价	62.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

在人类社会的发展进程中,化石能源创造了辉煌灿烂的文明。但随着人类的不断开采,化石能源的枯竭是不可避免的。而且,化石能源及其衍生品的使用也导致了生态环境的恶化,危害人类身体健康。因此,用可再生能源取代化石能源、用绿色环保型产品取代以塑料、化学合成纤维为代表的化石能源衍生品已成为未来的发展趋势。迄今为止,在塑料、纤维、医用材料等领域,有望取代化石能源及其衍生品的绿色环保型高分子原料主要是纤维素和聚酯。但是,纯纤维素产品和纯聚酯产品常常存在一些缺陷。因此,将纤维素与聚酯进行复合改性,使其优势互补,制备生态友好型生物可降解纤维素/聚酯复合材料的研究备受重视。

本书第1章至第12章由许爱荣著,第11章和第12章由刘汝宽著,书中内容是作者根据多年从事纤维素/聚酯复合材料的制备及性能研究的积累撰写而成。同时,因木质纤维素生物质也属于绿色环保型原料,因此玉米芯、小麦秸秆、柳木及纤维素材料也作为此书的内容。全书共12章,第1章主要介绍绿色可降解纤维素/聚酯复合材料的研究进展,第2章主要介绍纤维素/聚乳酸复合膜的制备与表征,第3章至第7章主要介绍甲基纤维素/聚甲基丙烯酸甲酯(聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)、聚丁二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯)复合膜的制备与表征,第8、10章主要介绍玉米芯生物质气凝胶的制备与表征及其对次甲基蓝的吸附性能研究,第9、11、12章主要介绍柳木、小麦秸秆及纤维素气凝胶的制备与表征。

本书涉及内容均是当前绿色环保型复合材料领域研究非常热门的课题,内容丰富,结构严谨,作者长期在科研一线展开工作,实践经验丰富。本书的出版将为广大工作者和生产经营管理者环保型纤维素/聚酯复合材料的制备提供参考。

作 者

2018年10月

目 录

前言

第 1 章 绿色可降解纤维素/聚酯复合材料研究现状	1
1.1 纤维素及可生物降解聚酯的结构及性能研究	1
1.2 纤维素/可生物降解聚酯复合材料	4
1.3 离子液体及离子液体在纤维素材料制备中的应用研究	8
1.4 离子液体在木质纤维素材料制备中的应用	16
第 2 章 纤维素/聚乳酸复合膜的制备与表征	34
2.1 实验部分	37
2.2 纤维素/聚乳酸复合膜的形貌分析	42
2.3 纤维素/聚乳酸复合膜的固体核磁碳谱分析	44
2.4 纤维素/聚乳酸复合膜的红外谱图分析	45
2.5 纤维素/聚乳酸复合膜的 XRD 分析	46
2.6 纤维素/聚乳酸复合膜的热重分析	47
2.7 纤维素/聚乳酸复合膜的土埋生物降解分析	47
2.8 纤维素/聚乳酸复合膜的体外细胞培养分析	51
2.9 纤维素/聚乳酸复合膜的力学性能分析	52
2.10 热压缩对纤维素/聚乳酸复合膜力学性能的影响分析	53
2.11 结 论	55
第 3 章 纤维素/聚甲基丙烯酸甲酯复合膜的制备与表征	60
3.1 实验部分	61
3.2 纤维素/PMMA 复合膜的微观形貌分析	64
3.3 纤维素/PMMA 复合膜的固体核磁碳谱分析	65
3.4 纤维素/PMMA 复合膜的 XRD 分析	66
3.5 纤维素/PMMA 复合膜的热重分析	67
3.6 纤维素/PMMA 复合膜的力学性能分析	67
3.7 热压缩对纤维素/PMMA 复合膜力学性能的影响分析	69
3.8 纤维素/PMMA 复合膜的回收及再生回收膜的力学 性能分析	70

3.9	纤维素/PMMA 复合膜的耐水性分析	71
3.10	结论	72
第4章	纤维素/聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)复合膜的制备与表征	76
4.1	实验部分	77
4.2	纤维素/PLGA 复合膜的形貌分析	79
4.3	纤维素/PLGA 复合膜的固体核磁碳谱分析	81
4.4	纤维素/PLGA 复合膜的 XRD 分析	82
4.5	纤维素/PLGA 复合膜的热重分析	83
4.6	纤维素/PLGA 复合膜的力学性能分析	83
4.7	热压缩对纤维素/PLGA 复合膜力学性能的影响分析	85
4.8	纤维素/PLGA 复合膜的回收及再生回收膜的力学性能分析	86
4.9	纤维素/PLGA 复合膜的耐水性分析	87
4.10	结论	88
第5章	纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合膜的制备与表征	91
5.1	实验部分	91
5.2	纤维素/PBS 复合膜的形貌分析	93
5.3	纤维素/PBS 复合膜的固体核磁碳谱分析	95
5.4	纤维素/PBS 复合膜的红外光谱分析	96
5.5	纤维素/PBS 复合膜的 XRD 分析	97
5.6	纤维素/PBS 复合膜的热重分析	98
5.7	纤维素/PBS 复合膜的力学性能分析	99
5.8	热压缩对纤维素/PBS 复合膜力学性能的影响分析	100
5.9	纤维素/PBS 复合膜的回收及再生回收膜的力学性能分析	102
5.10	纤维素/PBS 复合膜的耐水性分析	103
5.11	结论	104
第6章	甲基纤维素/聚乳酸复合膜的制备与表征	107
6.1	实验部分	107
6.2	纤维素/PLA 复合膜的形貌分析	110
6.3	纤维素/PLA 复合膜的固体核磁碳谱分析	112
6.4	纤维素/PLA 复合膜的 XRD 分析	112
6.5	纤维素/PLA 复合膜的热重分析	113
6.6	纤维素/PLA 复合膜的力学性能分析	114
6.7	热压缩对纤维素/PLA 复合膜力学性能的影响分析	115

6.8	纤维素/PLA 复合膜的回收及再生回收膜的力学性能分析	117
6.9	纤维素/PLA 复合膜的耐水性分析	118
6.10	结论	118
第 7 章	纤维素/聚对苯二甲酸乙二醇酯复合膜的制备与表征	122
7.1	实验部分	123
7.2	纤维素/PET 复合膜的形貌分析	125
7.3	纤维素/PET 复合膜的固体核磁碳谱分析	127
7.4	纤维素/PET 复合膜的 XRD 分析	127
7.5	纤维素/PET 复合膜的热重分析	128
7.6	纤维素/PET 复合膜的力学性能分析	129
7.7	纤维素/PET 复合膜的耐水性分析	130
7.8	结论	131
第 8 章	玉米芯生物质气凝胶的制备与表征	134
8.1	实验部分	134
8.2	玉米芯气凝胶的形貌结构	138
8.3	原料玉米芯和玉米芯气凝胶的热重分析	144
8.4	玉米芯气凝胶的比表面积和平均孔径及对油的吸附性能	145
8.5	结论	147
第 9 章	柳木生物质气凝胶的制备与表征	152
9.1	实验部分	152
9.2	柳木气凝胶的形貌结构	156
9.3	原料柳木和柳木气凝胶的热重分析	161
9.4	柳木气凝胶的比表面积和平均孔径及对油的吸附性能	162
9.5	结论	164
第 10 章	玉米芯气凝胶对次甲基蓝的吸附性能研究	169
10.1	实验部分	169
10.2	原料玉米芯和不同浓度的玉米芯溶液制备的气凝胶对次甲基蓝的脱色率	173
10.3	吸附时间对次甲基蓝溶液的脱色率的影响	174
10.4	吸附温度对次甲基蓝溶液的脱色率的影响	175
10.5	最佳吸附时间和吸附温度对次甲基蓝的脱色率	176
10.6	结论	176
第 11 章	小麦秸秆气凝胶的制备与表征	178
11.1	实验部分	179

11.2	小麦秸秆气凝胶的形貌结构·····	181
11.3	小麦秸秆气凝胶的 IR 分析 ·····	182
11.4	小麦秸秆气凝胶的 XRD 分析 ·····	183
11.5	小麦秸秆气凝胶的 TGA 分析 ·····	184
11.6	结论·····	184
第 12 章	纤维素气凝胶的制备与表征 ·····	190
12.1	实验部分·····	192
12.2	纤维素气凝胶的形貌结构·····	194
12.3	纤维素气凝胶的 XRD 分析 ·····	195
12.4	纤维素气凝胶的 IR 分析 ·····	196
12.5	纤维素气凝胶的 TGA 分析 ·····	197
12.6	结论·····	197

第 1 章 绿色可降解纤维素/聚酯 复合材料研究现状

在人类社会的发展进程中,化石能源创造了辉煌灿烂的现代文明,但在导致地球环境恶化,使人类面临生存危机方面,化石能源及其衍生品又是罪魁祸首。2015 年习近平总书记提出本世纪末用非化石能源取代化石能源的目标。实现这一目标主要有两条重要途径:一是用可再生能源取代化石能源;二是用绿色环保型产品取代以塑料、化学合成纤维为代表的化石能源衍生品。因此,降低对化石能源及衍生品的依赖,开发利用可再生能源和绿色环保型产品,是我国推进形成绿色发展方式和生活方式,满足人民日益增长的优美生态环境需要的必然趋势。

木质纤维素生物质和纤维素是自然界储量最丰富的天然高分子原料,由于其具有可生物再生、生物降解、价格低廉、绿色环保等诸多优点,因此被视为化石能源潜在的替代品。

基于纤维素的材料种类很多,张金明等对含有纤维素的功能材料进行了综述,包括纤维素基纤维材料、膜材料、光电材料、杂化材料、智能材料、生物医用材料等^[1]。本章仅对纯纤维素材料、含纤维素的复合材料和木质纤维素生物质材料进行综述,这些材料具有可生物降解、可生物降解或绿色环保的特征。

1.1 纤维素及可生物降解聚酯的结构及性能研究

1.1.1 纤维素的结构及性能

随着化石资源的日益枯竭,人类越来越注重可再生资源的开发和利用。纤维素是地球上储量最丰富的可再生资源之一,具备易得、廉价、可降解以及良好的生物相容性等一系列优良特性^[1-2]。因此,有关纤维素的开发利用一直是广大科研工作者努力的方向之一。纤维素包括微晶纤维素、甲基纤

纤维素、羟基纤维素、羧基纤维素、细菌纤维素等^[3,4],在此仅对常用的微晶纤维素和甲基纤维素的结构及性能进行简述。

微晶纤维素(Microcrystalline Cellulose, MCC)主要是以 β -1,4-葡萄糖苷键结合的直链式高分子,属于多糖类物质^[4-5],具有白色、无臭、无味等物理性状,不溶于水、稀酸、有机溶剂和油脂等^[4-8]。由于具有较低聚合度和较大的比表面积等特殊性质,微晶纤维素被广泛应用于医药、食品、化妆品以及轻化工行业^[4-11]。微晶纤维素的分子结构示意图如图 1-1 所示。

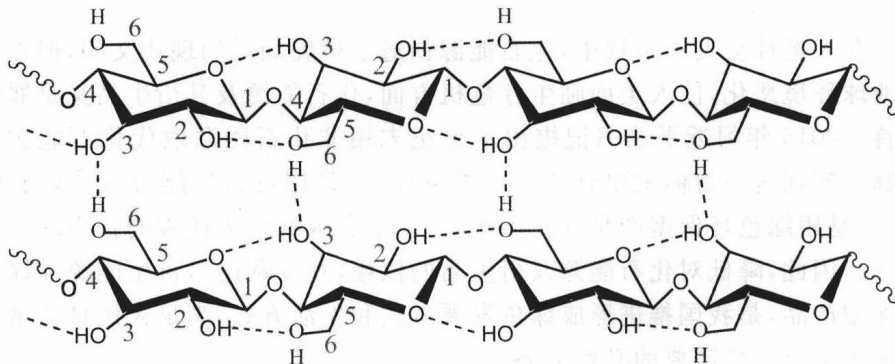


图 1-1 微晶纤维素分子的结构示意图

甲基纤维素(Methye Cellulose, MC)是纤维素的一种,甲基纤维素中约有三分之一的羟基被甲氧基取代,甲氧基连接于高分子链上的每一个葡萄糖酐单元^[12-14]。甲基纤维素的分子结构示意图如图 1-2 所示。甲基纤维素属于非离子型纤维素醚,无臭、无味,可以直接溶解于水中,具有较好的溶解性^[12-16]。此外,甲基纤维素成膜性、生物相容性和生物可降解性均较好,但是,在无水乙醇、氯仿和乙醚中均不溶^[12-16]。

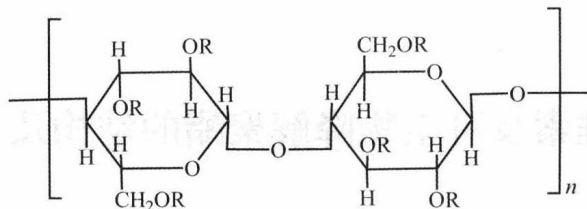


图 1-2 甲基纤维素分子的结构示意图(n 为聚合度, R 为 $-H$ 或 $-CH_3$)

此外,有关羟基纤维素、羧基纤维素、细菌纤维素等纤维素的结构及性能的资料和文献很容易查到,在此不再赘述。

1.1.2 可生物降解聚酯的结构及性能

可生物降解聚酯种类很多,在此仅简述和本书有关的几种聚酯,主要包

括聚乳酸(Polylactic Acid, PLA)、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl Methacrylate, PMMA)、聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)(Polylactic-co-glycolic Acid, PLGA)和聚丁二酸丁二醇酯(Poly Butylene Succinate, PBS)。

聚乳酸是乳酸分子中的羟基和羧基经过脱水缩合形成的聚合物,属于聚酯家族的一员^[22,23]。聚乳酸的分子结构示意图如图 1-3 所示。生产聚乳酸的原料在地球上的储量巨大,而且可以再生。聚乳酸的生产过程绿色环保、无污染,而且可以生物降解^[22-24],因此是理想的绿色高分子材料。聚乳酸的生物相容性、生物可降解性、透明性、光泽度、手感、耐热性以及抗冲击性能均较好,还具有一定的阻燃性、抗菌性和抗紫外性,因此作为理想的绿色高分子材料用途相当广泛^[24-27]。目前,聚乳酸作为应用最为广泛的高聚酯,在医药、化工、建筑、包装以及食品等诸多领域都有所应用。

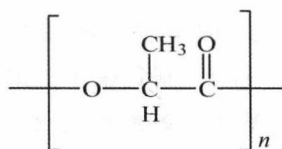


图 1-3 聚乳酸的分子结构示意图

但是,聚乳酸也有一些致命的弱点,如耐老化性不好,亲水性较差,很难与其他材料实现分子层面的均相复合。另外,聚乳酸材料的脆性大,强度往往不能满足要求,价格高昂、降解速度慢等^[28-31]。这些缺陷也极大地限制了聚乳酸材料的应用范围。

聚甲基丙烯酸甲酯是以丙烯酸及其酯类物质为原料通过聚合反应所制得的聚合物,属于丙烯酸类树脂的一种^[32-34]。聚甲基丙烯酸甲酯分子的结构示意图如图 1-4 所示。1948 年世界上第一个聚甲基丙烯酸甲酯浴缸的诞生标志着聚甲基丙烯酸甲酯的应用开始全面普及,为聚甲基丙烯酸甲酯的开发应用树立了一块全新的里程碑^[34-35]。现如今,我国现代化建设的步伐越来越快,许多街头标志、站牌灯箱以及夜间照明路灯和电话亭等公共设施开始大量涌现,在这其中大部分耗材均是聚甲基丙烯酸甲酯树脂^[39-41]。

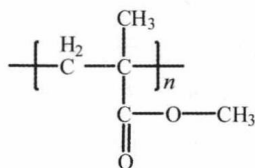


图 1-4 聚甲基丙烯酸甲酯分子的结构示意图

聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)是一种无定形有机高分子化合物,玻璃转化温度介于 40~60℃,具有良好的生物相容性、溶解性、可降解性和成膜性等

优良特性^[42-43]。而且,聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)无毒副作用,在制药、医用工程材料等领域被广泛应用^[42-44]。但由于其力学性能强度不够、亲水性差、取向性不好等缺点,在生产和使用过程中容易断裂、滑动^[45],这在很大程度上限制了聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)的应用。聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)的分子结构示意图如图 1-5 所示。

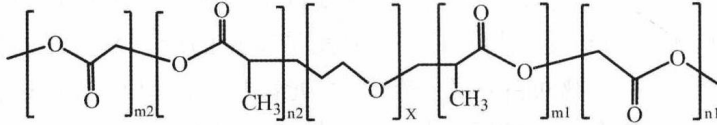


图 1-5 聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)的分子结构示意图

聚丁二酸丁二醇酯是由丁二酸和丁二醇通过缩聚反应制得的一种生物可降解热塑性结晶聚合物,一般为乳白色或者淡黄色固体,密度大约为 1.26 g/cm³,熔点在 114~118℃,加工温度范围宽^[46-48]。聚丁二酸丁二醇酯的分子结构示意图如图 1-6 所示。制备聚丁二酸丁二醇酯所用的原料可以通过多种途径获得。聚丁二酸丁二醇酯性能优良,近些年受到了广泛关注,表现出巨大的发展应用潜力。但是聚丁二酸丁二醇酯缺点也很明显,其较低的强度和硬度大大制约了聚丁二酸丁二醇酯在工程领域中的应用^[48-51]。为解决此问题将聚丁二酸丁二醇酯与其他材料复合改性用以制备新型复合材料,是目前研究较多的方法之一。

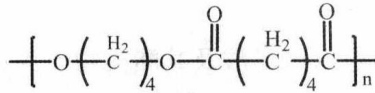


图 1-6 聚丁二酸丁二醇酯的分子结构示意图

1.2 纤维素/可生物降解聚酯复合材料

纤维素是自然界分布最广、储量最丰富的天然可再生生物质资源,具有价廉、生物可降解性和生物相容性好等优点^[52-55]。在当今这个化石资源日益枯竭的社会,纤维素被视为未来化工和新材料开发的重要原料,纤维素的开发与高值化利用具有重大的战略意义^[56-58]。目前,纤维素在新材料制备领域占有一席之地^[58,59]。通过一系列手段将纤维素与其他填料复合得到纤维素基复合材料,使之具有一些单一材料所不具备的新特性。这样大大拓宽了纤维素的应用范围。纤维素基复合材料的深度开发和普及对可再生资源的产业化利用以及环境保护和促进经济可持续发展等方面均有重要的

战略意义,各国科学家也在为此而不断探索^[59,60]。

1.2.1 纤维素/聚乳酸复合材料

现有研究的纤维素/聚乳酸复合材料主要有四类:第一类是天然植物纤维素/聚乳酸复合材料^[61-66];第二类是细菌纤维素/聚乳酸复合材料^[67,68];第三类是纳米纤维素/聚乳酸复合材料^[69-75];第四类是纤维素衍生物/聚乳酸复合材料^[76-78]。

在第一类天然植物纤维素/聚乳酸复合材料研究方面,常用的纤维素有亚麻、洋麻、黄麻、竹纤维等。Oksman 等^[61]通过挤出和模压方法,制得短亚麻纤维素/聚乳酸复合材料。但亚麻纤维并没有提高复合材料的拉伸强度,主要是因为两者的界面粘结性比较差。Budtova 等^[62]制备一种高孔隙度、低密度的亚麻/聚乳酸复合材料,其中亚麻是主体,约占总质量的 70%,聚乳酸起到了粘结剂的作用。具体做法为类似于气凝胶的亚麻纤维三维网状结构浸渍于聚乳酸的二氯甲烷溶液中,挥发溶剂后即制得该复合材料。该技术通过改变聚乳酸和亚麻纤维的比例,可调控复合材料的亲疏水性,所制得材料的抗压能力较纯亚麻纤维基材有显著提升,故在生物支架领域有着潜在的应用前景。Nishino 等^[63]对洋麻/左旋聚乳酸复合材料进行研究,洋麻纤维在复合材料体积含量为 70%时,初始模量为 6.3 GPa,拉伸强度为 62 MPa,与传统复合材料的性能相当。Plackett 等^[64]采用模压成型的方法制得了黄麻/聚乳酸复合材料,对复合材料的机械性能和热降解性能进行研究。对复合材料进行断口分析发现,材料拉伸断裂呈脆性,纤维和基体之间的空隙越少,界面粘结得越好,复合材料的强度越高。Lee 等^[65]以赖氨酸基二异氰酸酯作为偶联剂,制得竹纤维增强聚乳酸复合材料,研究复合材料的力学性能、酶降解性能等。随着竹纤维含量的增加,复合材料的断裂伸长率降低,这主要与材料的不连续性提高有关。在酶降解条件下,加入偶联剂后的复合材料的降解性下降。Sukmawan 等^[66]同样采用竹纤维增强聚乳酸,用蒸汽爆破法去除纤维束间的部分木质素,保留竹纤维表面的木质素,增加了竹纤维与聚乳酸的相容性,通过层压技术制备的竹纤维素/聚乳酸复合材料,能与玻纤增强聚乳酸相媲美,强度是低碳钢的 3 倍,断裂形貌与玻纤或碳纤维层压板类似。

在第二类细菌纤维素/聚乳酸复合材料的研究方面,细菌纤维素的化学组成和分子结构与天然植物纤维素相同,但没有类似于植物纤维素伴生的木质素、半纤维素和果胶等,结晶度高,具有超细的网状纤维结构^[67]。Lud-dee 等^[68]研究了不同尺寸($<90\text{ }\mu\text{m}$, $106\sim125\text{ }\mu\text{m}$, $150\sim180\text{ }\mu\text{m}$, $180\sim250$

μm)的细菌纤维素对聚乳酸的增强效果,发现细菌纤维素的加入反而造成材料拉伸强度和模量的降低。复合材料的性能与填料的尺寸和分散性相关,减小填料的尺寸、提高填料分散性是制备高性能复合材料的关键因素。

在第三类纳米纤维素/聚乳酸复合材料的研究方面,Okman 等^[69]用 $\text{LiCl}/N,N$ -二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)溶液溶胀微晶纤维素,并分离出纤维素纳米晶,然后,将纳米纤维素悬浮液注入聚乳酸熔体中混合挤出,由此得到纳米纤维素/聚乳酸复合材料,其延展性比单一聚乳酸增加了 8 倍,重要的是,由于 LiCl/DMAc 的存在,使复合材料发生了降解。Petersson 等^[70]先将纳米纤维素经表面活性剂处理,按质量百分含量为 5% 的比例添加至聚乳酸中,并采用溶液浇铸法制得纳米纤维素/聚乳酸复合材料,结果表明,纳米纤维素能很好地分散于聚乳酸中,同时复合材料的热稳定性和储能模量均得到很大的改善。Jonobi 等^[71]采用两步法制备了纳米纤维纤维素/聚乳酸复合材料。先制备高纤维素含量的聚乳酸母料,再将母料与聚乳酸通过双螺杆共混。虽然通过这种方法制备的复合材料力学性能和耐热性能都提高了,但分散性的问题没有解决。当纤维素的质量百分含量为 5% 的时候,复合材料上还能发现清晰的小白点,说明纤维素发生了团聚。Yano 等^[72-74]研究了用不同方法制备纳米纤维纤维素/聚乳酸复合材料。具体方法为:先将纳米纤维纤维素和聚乳酸在有机溶剂中预混,然后干燥、密炼和热压工艺后得到复合材料。当纳米纤维纤维素的质量分数为 10% 时,复合材料的模量和强力与纯聚乳酸相比,分别提高了 40% 和 25%。这种操作方法只适用于实验室,因为它操作过程复杂,比如溶剂置换、预混以及密炼等。Yano 等同时采用类似于造纸术的方法,获得纤维素微纤和聚乳酸纤维混合均匀的复合体,之后再通过热压成型,拉伸强力 and 模量都有提高。乳液共混法是制备纳米复合材料简便、高效的方法,可被推广到其他聚合物或纳米填料体系。Wang 等^[75]采用溶剂挥发法制备了在水中分散的聚乳酸微球,然后再与纳米纤维纤维素进行高压均质,将水去除并烘干热压后制得材料,其弯曲强力和模量有很大提高。然而,这种方法制备的复合材料,聚乳酸与纤维素没有进行复合。Qian 等^[76]的研究表明,采用硅烷偶联剂对纳米晶须纤维素进行处理,能增加纳米晶须纤维素与聚乳酸的相容性,从而改善复合材料的性能。

在第四类纤维素衍生物/聚乳酸复合材料的研究方面,Teramoto 等^[77,78]用纤维素二醋酸酯上的剩余羟基作引发剂,通过不同方法合成纤维素共聚物/聚乳酸。产物的断裂伸长率最大可达 2000%,但拉伸强度、杨氏模量均下降。Ogata 等^[79]在 CHCl_3 中利用溶液共混法制备了醋酸纤维素/聚乳酸共混膜,不加增容剂时产生较大的相分离;加入四异丙基钛酸盐可得

均一产物,但同时增大了体系的黏度和产物的水解速度,降低了产物的热分解温度,并使得聚乳酸微晶变小。

1.2.2 纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料

纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料主要有纳米纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料、微纤化纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料、纤维素衍生物/聚丁二酸丁二醇酯复合材料、微晶纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料。Huang 等^[80]将纤维素纳米晶须和聚丁二酸丁二醇酯分散在氯仿和甲醇的混合溶剂中,采用静电纺丝技术制备了纳米纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料,复合材料中纳米纤维素的含量为(0.5~5) wt. %。研究结果表明,在复合材料中加入纳米纤维素能提高复合材料的热稳定性、拉伸强度、杨氏模量、复合材料的亲水性以及孔隙度。而且,这种复合材料比纯聚丁二酸丁二醇酯具有更好的生物可降解性和生物相容性。在搅拌条件下,Li 等^[81]先将纳米纤维素/水悬浮液滴加到聚丁二酸丁二醇酯/N,N-二甲基甲酰胺溶液中,然后再加入过量的水使两者共沉淀,经过滤、真空干燥、热压后得到纳米纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料,复合材料中纳米纤维素的含量为(0.1~1) wt. %。研究结果表明,随纳米纤维素含量的增加,复合材料的拉伸强度和杨氏模量也增加,但是断裂伸长率降低。为了增加纳米纤维素和聚丁二酸丁二醇酯的互溶性,Zhang 等^[82]将邻苯二甲酸酐加入纳米纤维素和聚丁二酸丁二醇酯中,再经过熔融混合挤压成型得到纳米纤维素/聚丁二酸丁二醇酯复合材料。研究结果表明,在熔融混合过程中,邻苯二甲酸酐与纳米纤维素进行了化学反应。而且邻苯二甲酸酐的加入显著增加了复合材料的拉伸强度。但是,若邻苯二甲酸酐/纳米纤维素/聚丁二酸丁二醇酯混合物不经过熔融混合处理,复合材料的机械性能反而降低。

为了提高微纤化纤维素和聚丁二酸丁二醇酯的互溶性,Zhou 等^[83]用乙酰氯对微纤化纤维素进行修饰,然后再与聚丁二酸丁二醇酯复合。研究结果表明,乙酰氯对微纤化纤维素修饰后,微纤化纤维素与聚丁二酸丁二醇酯的界面相互作用增加,拉伸强度也增加。

Cihal 等^[84]把三乙酸纤维素和聚丁二酸丁二醇酯溶于氯仿,再将此溶液导入玻璃培养皿,溶剂蒸发后得到三乙酸纤维素/聚丁二酸丁二醇酯膜,复合膜中聚丁二酸丁二醇酯的含量为(0~30) wt. %。与三乙酸纤维素膜相比,复合膜具有更好的耐热性及气体阻隔性能。Shi 等^[85]将三乙酸纤维素和聚丁二酸丁二醇酯溶于氯仿,然后制备 0.5 mm 复合膜,再经热压、冷压、干燥得到三乙酸纤维素/聚丁二酸丁二醇酯膜,复合膜中三乙酸纤维素的

含量为(1~30) wt. %。研究结果表明,随三乙酸纤维素含量的增加,复合材料的杨氏模量也增加,但是拉伸强度和断裂伸长率降低。Tachibana 等^[86]采用熔融揉合制备了乙酸丁酸纤维素/聚丁二酸丁二醇酯膜,含有 10 wt. %的乙酸丁酸纤维素的复合膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 547% 和 35 MPa, 60 d 内不能生物降解,可以通过含量的调节改变复合膜的生物降解性能。

Phasawat^[87]等将微晶纤维素(MCC)与 PBS 熔融共混,成型制备得到 MCC/PBS 复合材料。研究表明,加入 MCC 后,MCC/PBS 复合材料的杨氏模量比纯 PBS 材料有所提升,但 MCC/PBS 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率却降低。另外,MCC 的加入对 PBS 的热性能几乎无影响。

根据文献调研,我们发现,有关纤维素/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料、纤维素/聚(D,L-乳酸-co-乙醇酸)复合材料的研究,至今未见报道。

1.3 离子液体及离子液体在纤维素材料制备中的应用研究

1.3.1 离子液体的定义、特性及种类

离子液体,又称室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquid, RTIL),是指在 100℃ 以下呈液态、由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的有机盐^[88]。离子液体中只存在阴、阳离子,不存在中性分子。

与易挥发有机溶剂相比,离子液体表现出了许多独特的性能^[89-92]:溶解对象范围广,对很多化学物质包括有机物、无机物等具有良好的溶解性能;几乎不挥发,可在高真空系统中使用,减少因挥发而产生的环境污染问题;较高的热稳定性、较宽的液态温度范围;化学稳定性较高、几乎不氧化、不燃烧、对水和空气稳定;较高的离子导电性和较宽的电化学稳定电位窗口;易回收、可循环使用;具有可设计性,可通过选择适当的阴离子或调变阳离子,调控离子液体的物理性质和化学性质。鉴于离子液体具有上述诸多特性,因此,许多学者把离子液体、超临界二氧化碳、双水相称为 21 世纪的三大绿色溶剂^[93]。

从理论上讲,根据阴阳离子的不同组合可设计合成出很多种类的离子液体。根据有机阳离子母体的不同,离子液体主要分为四类,分别是烷基咪唑类、烷基吡啶类、烷基季铵盐类和烷基季磷盐类。一些常用离子液体的阳离子结构如图 1-7 所示。其中,由于二烷基咪唑离子液体易于合成而且性质稳定,所以这类离子液体最为常用。除此之外,还有胍类离子液体、铯盐

离子液体、胆碱型阳离子、两性离子液体以及手性离子液体等。

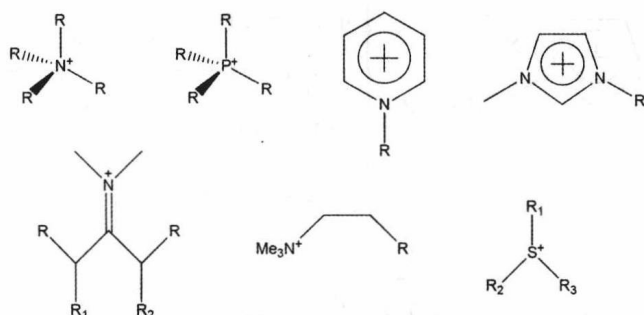


图 1-7 常用离子液体的阳离子结构示意图

由于离子液体的阴、阳离子具有可设计性,可以在离子液体的阴离子或阳离子结构中引入酸性或碱性基团,从而使其具有酸碱性。根据离子液体是否具有酸碱性,可将离子液体分为碱性离子液体和酸性离子液体。其中碱性离子液体可以分为 Lewis 碱性离子液体和 Brønsted 碱性离子液体;酸性离子液体可以分为 Lewis 酸性离子液体和 Brønsted 酸性离子液体。1975 年,Arnett 等^[94]提出阴离子为 $[\text{AlX}_4]^-$ 的离子液体,当离子液体中的阴离子以 Cl^- 和 $[\text{AlCl}_4]^-$ 的形式存在时,体系显 Lewis 碱性。阴离子为乳酸根、羧酸根^[95,96]、二氰胺根以及卤素负离子的离子液体,也具有潜在的强 Lewis 碱性。除了离子液体的阴离子具有潜在 Lewis 碱性外,还可以通过设计离子液体的阳离子合成出阳离子具有 Lewis 碱性的离子液体,例如在阳离子上引入能给出电子对的氨基($-\text{NH}_2$)^[97,98]等。碱性离子液体可以用作碱催化剂^[99,100]。能够接受质子的离子液体一般都具有潜在的 Brønsted 碱性。这类离子液体的阴离子主要包括 OH^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 等。由于 HSO_4^- 和 H_2PO_4^- 是强酸弱碱型离子,因此,通常用作酸性催化剂^[101-105]。Lewis 酸性的离子液体是由金属卤化物 MCl_x 和有机卤化物混合制得的,最具有代表性的是氯铝类离子液体,当离子液体中的阴离子以 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 及 $[\text{AlCl}_4]^-$ 为主要存在形式时,体系呈 Lewis 酸性。Brønsted 酸性离子液体是通过在常规离子液体的阳离子或阴离子,特别是在阳离子咪唑环的氮原子上绑接某些具有催化活性的酸性官能团而制得。首例具有较强 Brønsted 酸性的离子液体是由 Cole 等^[106]合成的,是在阳离子结构中引入了磺酸基。此后,酸性离子液体得到了广泛的应用和发展^[107]。Brønsted 酸性离子液体同时兼有固体酸和液体酸的优点,被认为是一类极具广阔应用前景的绿色溶剂及潜在的工业酸催化材料^[108]。一些常用 Brønsted 酸性离子液体的结构如图 1-8 所示。

根据阴离子是多核或是单核可将离子液体分为两类。阴离子为多核的