

· 研究简报 ·

溶液预凝胶化对再生纤维素水凝胶膜性能的影响^{*}

毛云增^{1,2} 王 昊² 汪 东² 沈 衡² 杨曙光¹ 马敬红¹
赵 宁² 刘瑞刚² 徐 坚^{1,2**}

(¹ 东华大学纤维材料改性国家重点实验室 材料科学与工程学院 上海 201620)

(² 北京分子科学国家实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 研究了溶液预凝胶化对纤维素/NaOH/尿素水溶液体系以浸没沉淀相转化法制备的再生纤维素水凝胶膜的影响. 通过静态拉伸、扫描电子显微镜研究了预凝胶化温度、凝固浴温度、凝固浴组成对再生纤维素水凝胶膜结构和性能的影响. 结果表明, 与常规的浸没沉淀相转化法相比, 使溶液预凝胶化可以提高所制备的水凝胶膜的机械性能. 经 60 °C 预凝胶 30 min 后制备的水凝胶膜, 拉伸强度比未经预凝胶处理的水凝胶膜提高 85%. 凝固浴温度的升高和凝固浴中硫酸浓度的增大均会导致形成具有较大孔结构的纤维素水凝胶膜, 机械性能也随之下降.

关键词 预凝胶, 浸没沉淀相转化, 纤维素, 水凝胶, 强度, 孔隙率

高分子膜材料在组织工程^[1,2]、药物释放^[3]、分离工程^[4,5]等领域具有广阔的应用前景. 20 世纪 60 年代初, Loeb 和 Sourirajan^[6] 将醋酸纤维素溶液浸入非溶剂中, 通过相转化法制备出世界上第一张具有实际应用价值的非对称醋酸纤维素反渗透膜. 再生纤维素因其良好的化学稳定性、生物相容性、湿态下良好的韧性等得到了广泛的关注. 如今, 各种各样的纤维素材料已被广泛应用于微滤^[7]、超滤^[8,9]、反渗透^[10]和气体分离^[11,12]等领域. 在再生纤维素膜制备领域, 传统的黏胶工艺仍然占据主导地位, 但是黏胶工艺中大量使用的 CS₂ 及其工艺过程中的副产物对环境造成污染. 武汉大学张俐娜课题组发现了绿色环保的基于 NaOH/尿素水溶液的纤维素低温溶剂体系^[13], 并通过浸没沉淀相转化法制备了再生纤维素膜, 所制备的再生纤维素膜可以作为微滤膜, 在废水处理领域中得到应用^[14], 也可以得到具有优异气体阻隔性能的再生纤维素膜, 用于包装材料^[15].

浸没沉淀相转化法具有工艺简便、膜孔径可控性较高等优点, 在超滤、微滤高分子薄膜制备领域得到广泛的应用. 这种方法涉及到溶剂和凝固

剂的交换, 所以控制溶剂和凝固剂的双扩散过程对于所制备的高分子膜材料的性能至关重要. 使用纤维素/NaOH/尿素水溶液体系制备再生纤维素膜材料时, 在凝固过程中由于溶剂与非溶剂双扩散速率非常快, 相分离过程过于剧烈, 导致再生纤维素膜均一性和力学性能降低^[16], 不利于得到高性能的再生纤维素水凝胶材料及分离膜材料. 为了提高力学性能, 梁松苗等^[17,18]在低温条件下使纤维素溶液预凝胶化, 然后再进行凝固, 得到了结构均匀的再生纤维素水凝胶膜. 研究发现该纤维素水凝胶膜由许多水凝胶微球紧密堆积而成, 拉伸强度提高约 80%. 其不足是低温条件下用于分子链间通过氢键而形成凝胶的时间较长(约 3 周)^[18].

以前的研究发现, 纤维素/NaOH/尿素水溶液体系在较高温度下可以较快地凝胶化^[19]. 为了应用 NaOH/尿素水溶液体系高效制备结构形貌可控的再生纤维素膜, 本文采用先升温预凝胶再凝固的方法, 得到了不同形貌结构的再生纤维素水凝胶材料. 通过静态拉伸、扫描电子显微镜等方法研究了再生纤维素水凝胶膜的结构和性能, 探讨

* 2014-01-06 收稿, 2014-02-27 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: jxu@iccas.ac.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14004

了预凝胶温度、凝固浴温度、凝固浴组成等因素对所制备的纤维素水凝胶膜的形貌及力学性能的影响. 研究表明, 这种预凝胶与浸没沉淀转化法结合的方法可以显著提高纤维素水凝胶膜的机械性能.

1 实验原料

纤维素棉短绒浆粕, 由湖北化纤集团公司(湖北, 襄樊)提供. 由黏度法测得黏均分子量为 1.01×10^5 . 氢氧化钠、尿素、硫酸均为分析纯, 购自北京化工厂, 所有试剂未经处理直接使用.

2 试样制备与测试

2.1 水凝胶膜的制备

将 4 g 纤维素分散在 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 100 g 7 wt%

NaOH/12 wt% 尿素水溶液中, 以 2000 r/min 机械搅拌 5 min 得到纤维素溶液. 将溶液以 10000 r/min 离心 5 min, 脱去气泡, 得到透明溶液. 将透明溶液倒入带有圆形凹槽(直径约 150 mm, 深度约 1 mm)的聚四氟乙烯模具中, 然后用干净的玻璃板将溶液密封在凹槽内, 防止加热溶液过程中水分的挥发. 经过在不同温度下的预凝胶化处理, 取下聚四氟乙烯模具, 将溶液及玻璃板放入不同浓度、不同温度的凝固浴中, 得到再生纤维素水凝胶膜. 制备过程如图 1. 未经预凝胶处理的透明纤维素溶液在玻璃板上刮膜后, 浸入水中制得纤维素水凝胶膜. 所有的纤维素水凝胶膜经反复冲洗后, 保存于去离子水中.

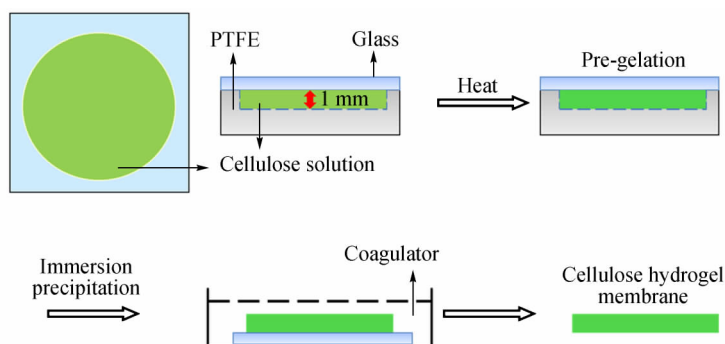


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation process of cellulose hydrogel membranes by solution pre-gelation

2.2 测试与性能表征

通过 DMA Q800 测试力学性能. 通过控制拉力变化(controlled force)的方式进行静态拉伸测试, 力的增加速度为 1 N/min. 所有的样品均剪成长条状(长约 20 mm, 宽约 5 mm), 测试结果为 5 次测试的平均值.

水凝胶膜孔隙率是根据水凝胶中所含水分的体积百分比估算, 计算公式为:

$$P = \frac{(m_1 - m_2)/\rho_{\text{水}}}{(m_1 - m_2)/\rho_{\text{水}} + m_2/\rho_{\text{纤维素}}}$$

式中, m_1 为纤维素水凝胶膜的质量, 纤维素水凝胶膜充分溶胀后, 用吸水纸吸干表面的水分称重获得. m_2 为纤维素水凝胶膜中纤维素的质量, 将水凝胶膜在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干至恒重后称重获得.

式中, $\rho_{\text{水}} = 1.0\text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{纤维素}} = 1.5\text{ g/cm}^3$.

水凝胶膜断面形貌是采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7500F)进行观察. 将样品于 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻干燥, 经液氮冷冻淬断, 断面喷金后观察形貌.

3 预凝胶温度对水凝胶膜力学性能及形貌的影响

纤维素难于溶解的原因在于其分子链内和分子链间很强的氢键相互作用. 在 NaOH/尿素水溶液体系中, NaOH 可以破坏纤维素分子间氢键, 钠离子、水分子、以及尿素分子在纤维素分子链上形成一个包含结构, 该结构可以阻止纤维素链之间相互聚集, 并将纤维素分子链以分子水平分散在水溶液中. 低温下, 纤维素溶液是相对稳定的. 当温度升高时, 分子热运动剧烈使得包含结构遭到破坏, 纤维素分子链上的羟基暴露出来, 纤维素分子链通过氢键作用相互聚集形成稳定的网络单元, 这些网络单元随加热时间的增长而增多, 进一步形成凝胶^[19].

对比溶液预凝胶处理与未经预凝胶处理制备的纤维素水凝胶膜的机械性能的差异, 预凝胶处理条件分别为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下加热纤维素溶液 30 min, 然后将溶液浸入 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中凝固成膜. 作为参照, 未经预凝胶处理的溶液在相同的

条件下直接浸入凝固浴中成膜. 图 2 和表 1 分别给出了所得到的再生纤维素水凝胶膜的拉伸曲线以及对应的拉伸强度、断裂伸长率. 由结果可以看出, 与未经凝胶化处理得到的水凝胶膜相比, 先预凝胶再凝固得到的纤维素水凝胶膜具有更高的拉伸强度和断裂伸长率. 60 ℃ 预凝胶 30 min 后, 制备的水凝胶膜拉伸强度提高 85%, 原因是在加热预凝胶过程中, 纤维素链之间通过氢键作用形成了物理交联^[17], 浸入凝固浴后, 分子链之间的物理交联限制了分子链的快速无规聚集, 因此提高了水凝胶膜的拉伸强度. 当预凝胶温度从 40 ℃ 提高到 60 ℃ 后, 水凝胶膜具有更好的拉伸强度, 随着凝胶温度的提高, 相同时间内凝胶更充分, 得到物理交联限制了分子链的快速无规聚集, 因此提高了水凝胶膜的拉伸强度. 当预凝胶温度从 40 ℃ 提高到 60 ℃ 后, 水凝胶膜具有更好的拉伸强度, 随着凝胶温度的提高, 相同时间内凝胶更充分, 得到

Table 1 Mechanical properties of regenerated cellulose hydrogel membranes

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
a	0.61 ± 0.06	59.5 ± 2.1
b	0.95 ± 0.14	77.5 ± 3.5
c	1.13 ± 0.01	80.0 ± 7.1
d	0.63 ± 0.10	67.5 ± 6.4

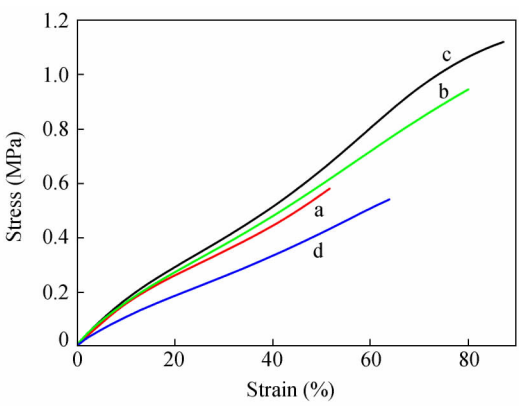


Fig. 2 Representative tensile stress-strain curves of regenerated cellulose hydrogel membranes: (a) control sample prepared without using pre-gelation, (b), (c) and (d) pre-gelled for 30 min at 40, 60 and 80 ℃, respectively, and then precipitated in water

的水凝胶膜强度较高. 当溶液在 80 ℃ 预凝胶时, NaOH 与尿素反应剧烈^[20], 致使溶液体系性质发生变化, 溶液颜色由无色透明变为黄色, 制备的水凝胶膜机械性能变差, 因此过高的预凝胶温度不利于高强度水凝胶膜的制备.

图 3 为纤维素水凝胶膜断面的 SEM 照片. 纤维素水凝胶膜断面均呈现多孔结构, 且不同条件下制备的纤维素水凝胶膜的孔径没有明显差别. 表明不同温度下的预凝胶化过程对所制备的纤维素水凝胶膜的多孔结构和孔径影响较小.

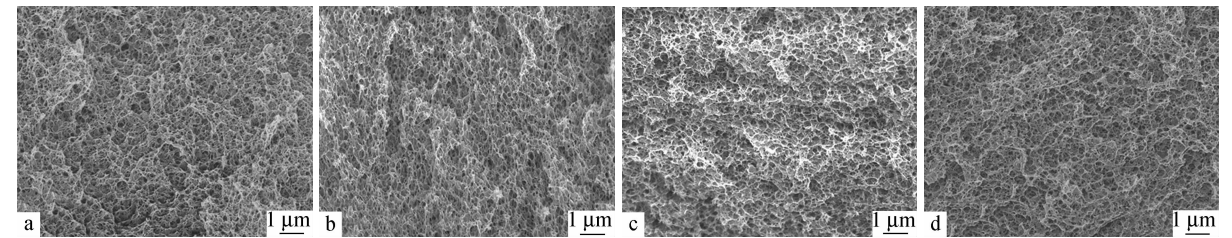


Fig. 3 SEM micrographs of the cross-section of the fractured cellulose hydrogel membranes: (a) control sample prepared without using pre-gelation, (b), (c) and (d) pre-gelled for 30 min at 40, 60 and 80 ℃, respectively, and then precipitated in water

4 凝固浴温度对水凝胶膜强度及形貌的影响

高分子溶液在凝固浴中凝固时, 溶剂和凝固剂的双扩散对相分离过程及其相结构有重要影响, 并最终影响所得到的膜材料的结构和性能. 为此, 研究了凝固浴的温度对所制备的纤维素水凝胶膜的影响.

在样品制备过程中, 将纤维素/NaOH/尿素水溶液在 60 ℃ 条件下预凝胶 30 min 之后, 再浸入到 20 ℃、40 ℃、60 ℃ 和 80 ℃ 的水中凝固成膜. 实

验结果发现, 随着凝固浴温度的升高, 所制备的纤维素水凝胶膜的断裂强度下降(图 4(a)). 这一实验结果表明, 降低凝固浴温度有利于制备机械性能优异的水凝胶. 在纤维素/NaOH/尿素水溶液中, 纤维素分子间和分子内的氢键被 NaOH/尿素分子破坏^[21]. 在浸没沉淀相转化法过程中, 随着溶剂和凝固剂双扩散的进行, 溶液中的溶剂分子体系与纤维素分子之间的相互作用逐渐被破坏, 使得纤维素分子间和分子内的氢键得以重新构

建,从而形成网络结构. 随凝固浴温度提高,溶剂和凝固剂的扩散速率加快,使得相分离过程加快,导致纤维素分子链快速地沉淀出来(温度从20 ℃提高至 80 ℃时,凝固时间从约 5 min 缩短至 10 s),使纤维素分子链没有充分的时间进行氢键网络的构建和重排^[22],从而导致所制备的纤维素

水凝胶膜的强度随凝固浴温度的升高而降低. 图 4(b)为所制备的纤维素水凝胶膜的含水率随着凝固浴温度的升高而升高,表明所制备的纤维素水凝胶膜的致密程度随着凝固浴温度的升高而下降. 因此,降低凝固浴的温度,有利于得到具有致密结构、机械性能更好的纤维素水凝胶膜.

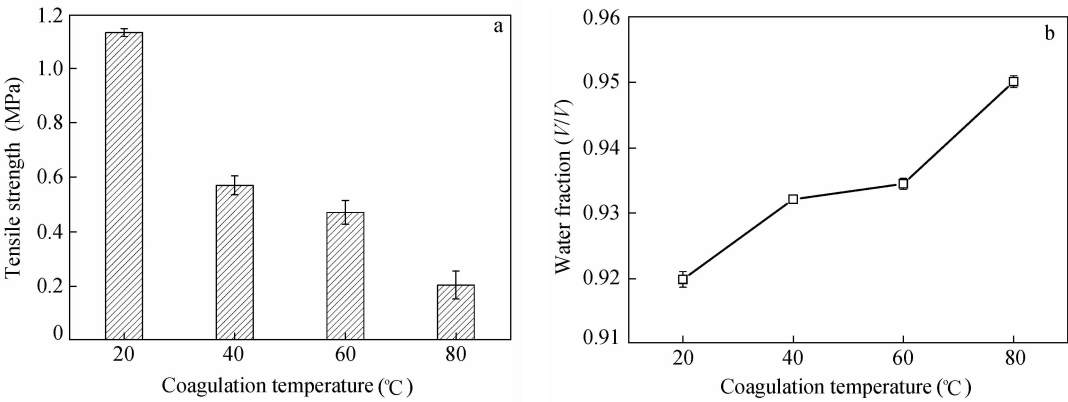


Fig. 4 (a) Tensile strength of the cellulose hydrogel membranes and (b) volume fraction of water in the cellulose hydrogels as function of coagulation bath temperature

图 5 为不同凝固浴温度下制备的纤维素水凝胶膜冻干后典型的断面形貌. SEM 结果表明,随着凝固浴温度的升高,所得到的纤维素水凝胶膜内部的孔洞随之增大. 这一结果与图 4(b)的结果

相吻合. 通过改变凝固浴的温度,可以有效控制所制备的纤维素水凝胶膜的孔洞尺寸,可用于制备具有预定孔径的再生纤维素微滤或超滤膜材料.

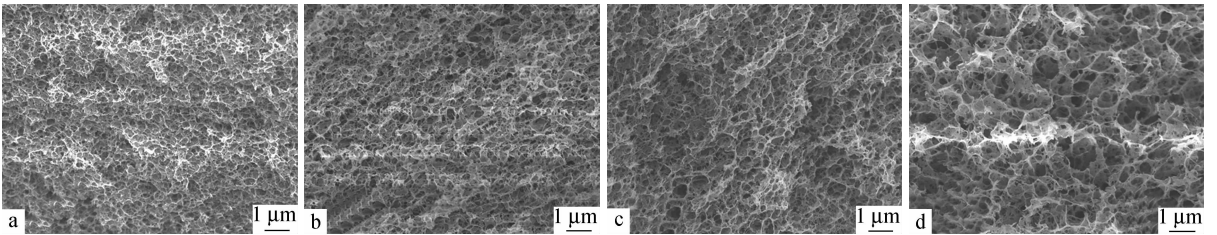


Fig. 5 SEM micrographs of the cross-section of the fractured cellulose hydrogel membranes obtained in the coagulation bath with a temperature of (a) 20 ℃, (b) 40 ℃, (c) 60 ℃, and (d) 80 ℃

5 凝固浴浓度对水凝胶膜强度及形貌的影响

纤维素/NaOH/尿素水溶液凝固过程中,酸的存在可以有效地中和溶液中的 NaOH,从而对纤维素溶液的相分离过程产生重要影响.

将纤维素溶液在 60 ℃下预凝胶 30 min 后,分别浸入 20 ℃的不同浓度的硫酸水溶液中凝固成膜. 随着凝固浴中硫酸浓度的增加,所制备的纤维素水凝胶膜的断裂强度逐渐下降(图 6(a)),含水量随之增加(图 6(b)). 研究发现^[23],凝固浴中硫酸浓度的提高仅使再生纤维素的黏均分子量略微降低,因此,可以排除分子量降低引起水凝胶膜机

械强度的可能. 随着凝固浴中硫酸浓度的增加,凝固过程中溶剂和凝固剂的双扩散过程加快,从而加剧纤维素溶液的相分离过程,使得纤维素分子链快速相分离固化,没有充分的时间进行氢键网络的构建和重排,因此,导致水凝胶膜强度降低.

图 7 为在不同硫酸含量的凝固浴中凝固所制备的纤维素水凝胶膜冻干后的典型断面形貌. 可以看出,随着凝固浴中硫酸浓度的提高,所得到的水凝胶膜的断面孔径有增大的趋势. 同提高凝固浴温度所产生的效果相比,改变凝固浴中的硫酸浓度对水凝胶膜的孔径影响较小. Liu 等^[24]报道

了将纤维素/NaOH/尿素水溶液直接浸入含不同浓度硫酸的凝固浴中凝固,得到了类似的结果.

综上所述,随着双扩散的进行,溶剂的损失和凝固剂的进入会引起纤维素溶液发生相分离,导致纤维素分子链聚集,形成纤维素富相区及贫相

区,纤维素凝胶膜中形成了多孔结构,孔尺寸主要取决于溶剂和非溶剂的双扩散速率.采取溶液预凝胶与浸没沉淀相转化相结合的方法,通过降低凝固浴温度和凝固浴浓度,可以得到结构致密、机械性能优异的再生纤维素水凝胶膜.

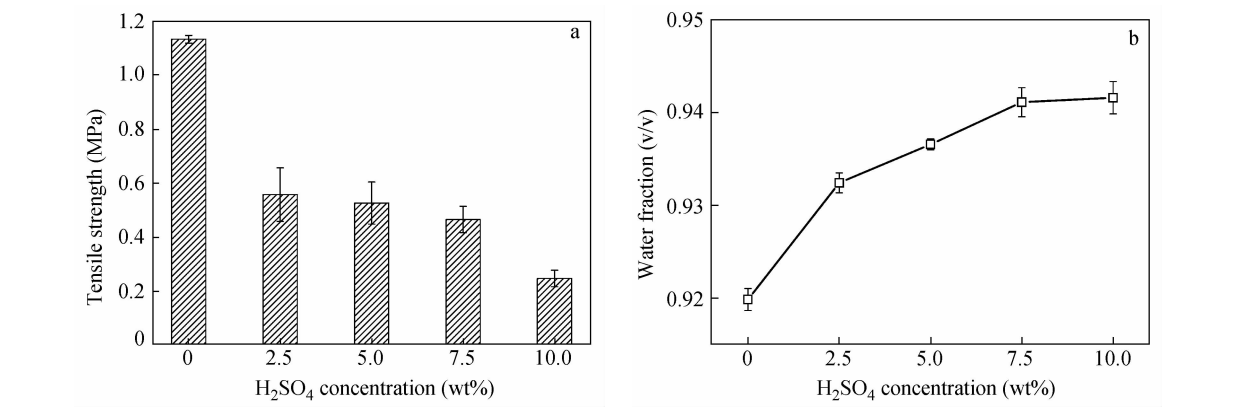


Fig. 6 (a) Tensile strength and (b) volume fraction of water of the cellulose hydrogel membranes in the cellulose hydrogels as function of H₂SO₄ concentration in coagulation bath at 20 °C

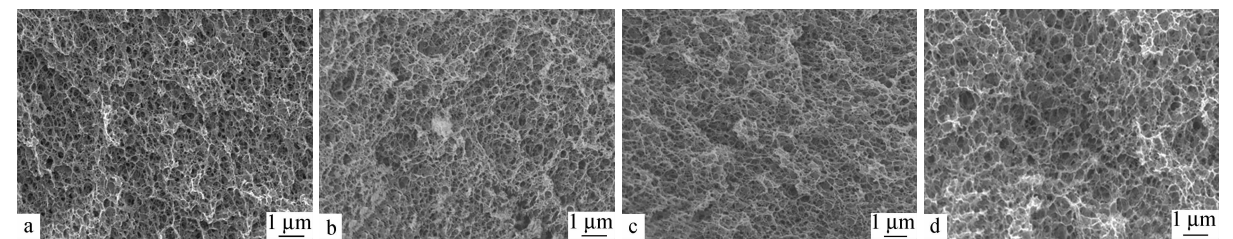


Fig. 7 SEM micrographs of the cross-section of the fractured cellulose hydrogel membranes obtained in the coagulation bath with the H₂SO₄ concentration of (a) 2.5 wt% , (b) 5.0 wt% , (c) 7.5 wt% and (d) 10.0 wt% , respectively , at 20 °C

6 结论

通过将纤维素/NaOH/尿素水溶液先加热预凝胶后凝固成膜发现,纤维素溶液的预凝胶化,可有效地提高再生纤维素水凝胶膜的机械性能,克

服了低温预凝胶化过程时间长、制备效率较低的缺点.在溶液预凝胶化的基础上,通过降低凝固浴温度和凝固浴中硫酸浓度,可以制备得到结构致密、机械性能更好的纤维素水凝胶膜.

REFERENCES

1 Saska S, Scarel C, Raquel M, Lucas N T. J Mater Sci Mater Med, 2012, 23 (9) : 2253 ~ 2266
2 Li J S, L Y, Liu X, Zhang J, Zhang Y. J Mater Chem B, 2013, 1 (4) : 432 ~ 437
3 Yu D G, Chi A W, Wang X, Li X Y, Li Y, Liao Y Z. J Membrane Sci, 2013, 428 : 150 ~ 156
4 Jing B X, Wang H T, Lin K Y. Polymer, 2013, 54 (21) : 5771 ~ 5778
5 Yong W F, Li F Y, Xiao Y C. J Membrane Sci, 2013, 407 : 47 ~ 57
6 Leob S, Sourirajan S. Adv Chem Ser, 1963, 38 : 117 ~ 132
7 Ma H Y, Burger C, Hsiao B S, Chu B. Biomacromolecules, 2012, 13 (1) : 180 ~ 186
8 Kumari A, Sarkhel G, Choudhury A. J Appl Polym Sci, 2012, 124 : 300 ~ 308
9 Gorey C, Escobar, Isabel C. J Membrane Sci, 2011, 383 (1) : 272 ~ 279
10 Duarte A P, Bordado J C, Cidade M T. J Appl Polym Sci, 2008, 109 (4) : 2321 ~ 2328
11 Kim W G, Lee J S, Bucknall D G, Koros W J, Nair S. J Membrane Sci, 2013, 441 : 129 ~ 136

- 12 Mao Zhiming(毛智明), Jie Xingming(介兴明), Cao Yiming(曹义鸣), Liu Dandan(刘丹丹), Zhou Meiqing(周美青), Yuan Quan(袁权). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (4): 395 ~ 401
- 13 Lina Zhang(张俐娜), Jie Cai(蔡杰), Jinping Zhou(周金平). *Chinese patent Appl*(中国发明专利). CN 1482159A. 2004-03-17
- 14 Liu S L, Zeng J, Tao D D, Zhang L N. *Cellulose*, 2010, 17: 1159 ~ 1169
- 15 Yang Q L, Fukuzumi H, Saito T, Isogai A, Zhang L N. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 2766 ~ 2771
- 16 Mao Y, Zhou J P, Cai J, Zhang L N. *J Membrane Sci*, 2006, 279: 246 ~ 255
- 17 Cai J, Zhang L N. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 183 ~ 189
- 18 Liang S M, Zhang L N, Li Y F, Xu J. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 594 ~ 602
- 19 Weng L H, Zhang L N, Ruan D, Shi L H, Xu J. *Langmuir*, 2004, 20: 2086 ~ 2093
- 20 Sachinvala N, Winsor D L, Maskos K, Grimm C, Hamed O, Vigo T L, Bertoniere N R. *J Org Chem*, 2000, 65: 9234 ~ 9237
- 21 Cai J, Zhang L N, Liu S L, Liu Y T, Xu X J, Chen X M, Chu B, Guo X L, Xu J, Cheng H, Han C C, Kuga S. *Macromolecules*, 2008, 41: 9345 ~ 9351
- 22 Cai J, Wang L X, Zhang L N. *Cellulose*, 2007, 14: 205 ~ 215
- 23 Zhou J P, Zhang L N, Shu H, Chen F G. *J Macromol Sci Phys B*, 2002, 41: 1 ~ 15
- 24 Liu S L, Zhang L N. *Cellulose*, 2009, 16: 189 ~ 198

Studies on Properties of Regenerated Cellulose Hydrogel Membranes Prepared by Solution Pre-gelation

Yun-zeng Mao^{1,2}, Hao Wang², Dong Wang², Heng Shen², Shu-guang Yang¹,
Jing-hong Ma¹, Ning Zhao², Rui-gang Liu², Jian Xu^{1,2}

(¹ State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

(² Beijing National Laboratory for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Regenerated cellulose hydrogel membranes were prepared by introducing pre-gelation of the solution into the typical preparation procedure of immersion precipitation phase inversion of cellulose/NaOH/urea aqueous solution. The influences of the pre-gelation temperature, the sulphuric acid concentration and temperature of the coagulation bath on the structure and properties of the regenerated cellulose hydrogel membranes were investigated by static mechanical stretching and SEM. It was found that pre-gelation could effectively improve the mechanical properties of the resultant cellulose hydrogel membranes without obviously changing in the pore structure. The tensile strength of the membrane prepared by pre-gelation at 60 °C for 30 min was 85% higher than that of the control sample obtained without using pre-gelation. Both the increase in the temperature and the sulphuric acid concentration of the coagulation bath resulted in the formation of larger pores in the membranes accompanied with decrease in the mechanical properties.

Keywords Pre-gelation, Immersion precipitation phase inversion, Cellulose, Hydrogel, Strength, Porosity