DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.04.006

纳米微晶纤维素的制备与表征*

张 恒[1,2] 高洪坤[1] 王 哲[1] 林洺岑[1] 宋长生[1] 朱晓龙[1]

(1. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院,山东 青岛 266042; 2. 青岛市生态化工省部共建国家重点实验室,山东 青岛 266042)

摘 要

本文用硫酸水解微晶纤维素来制备纳米纤维素(nanocrystalline cellulose,以下简称为 NCC). 通过正交试验方法确定了硫酸水解法制备纳米纤维素的最佳反应条件,并通过粒径分析、XRD(X-ray diffraction)衍射、红外光谱(infrared spectroscopy,简称为 IR)分析和扫描电镜分析对所制备的纳米纤维素进行了表征. 对纳米纤维素粒径大小的影响因素中最主要的是硫酸浓度,其次是水解时间,最后是反应温度,最佳反应条件为硫酸浓度 60%,反应时间 2.5 h,反应温度 45 ℃;纳米纤维素的平均粒径为 187 nm,粒径分布系数 PDI 为 0.394;通过 XRD 衍射和红外光谱分析,可以看出纤维素的特征和晶体结构未发生明显变化.

关键词: 硫酸水解法,微晶纤维素,纳米纤维素.

中图分类号: TQ352.2

0 前 言

纤维素是地球上最古老、最丰富的天然高分子,是取之不尽用之不竭的天然可再生资源. 纤维素化学与工业始于一百六十多年前,是高分子化学诞生及发展时期的主要研究对象. 除了传统的工业应用外,如何交叉结合纳米科学、化学、物理学、材料学、生物学及仿生学等学科进一步有效地利用纤维素资源,开拓纤维素在纳米精细化工、纳米医药、纳米食品、纳米复合材料和新能源中的应用,成为国内外科学家竞相开展的研究课题[1].

纳米纤维素是直径小于 100 nm 的超微细纤维,也是纤维素的最小物理结构单元[2]. 与非纳米纤维素相比,纳米纤维素具有许多优良特性,如高结晶度、高纯度、高杨氏模量、高强度、高亲水性、超精细结构和高透明性等,加之具有天然纤维素轻质、可降解、生物相容及可再生等特性,其在造纸、建筑、汽车、食品、化妆品、电子产品、医学等领域有巨大的潜在应用前景[3-4].

通常情况下,纳米纤维素的制备方法有物理法和化学法[5-6]. 微纤化纤维素通常是通过高压机械处理天然纤维素,得到的新型高度润胀的胶体状 NCC,又称之为 MFC[7]. 机械法制备的 MFC,环境污染小,但采用机械法也有其弊端:制备的 MFC 粒径分布宽,且由于制备设备特殊,能量消耗较高,所以该方法目前应用较少. 常见的机械制备法指的是高压均质法和化学机械法.

目前制备纳米纤维素的主要方法是化学酸水解法,使用一定浓度的硫酸或者硫酸和盐酸的复合酸,在一定温度和时间条件下,发生酸水解反应,糖苷键断裂,降解掉纤维素无定形区,保留纤维素晶体[8].

本文采用了硫酸水解微晶纤维素的方法制备纳米纤维素,通过正交试验方法研究了硫酸水解法制备纳米纤维素的影响因素,并确定了这些因素影响纳米纤维素粒径的主次关系,得到了反应的最优条件. 并对制备的纳米纤维素进行了粒径、XRD 衍射、IR 光谱以及扫描电镜等性能的分析.

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

浓硫酸(H_2SO_4),分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;微晶纤维素,药用级,成都市科龙化工试剂厂;蒸馏水,自制.

收稿日期:2017-05-26

* 山东省自然科学基金(ZR2017MC032);生态化工国家重点实验室开放基金(KF1706);国家级大学生创新创业训练计划项目(201710426031);山东省科技重大专项(新兴产业)(2015ZDXX0403B03).

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

傅立叶红外光谱仪,VECTOR22,德国布鲁克公司;马尔文粒度测试仪,Zetasizer Nano-ZS900,马尔文(中国)仪器有限公司;Aida 离心机,TD5G,湖南凯达科学仪器有限公司;超声波清洗机,M2000,苏州创意电子有限公司;冷冻干燥机,FD-1A-50,上海比朗仪器制造有限公司;JSM-6700F,冷场发射扫描电镜,日本电子株式会社;XRD,DX-2700,布鲁克光谱仪器有限公司.

1.2 纳米纤维素的制备

用浓硫酸配制 135 g 60wt% 的 H_2SO_4 放在一边冷却. 将 4.5 g 微晶纤维素加入到单口烧瓶中,然后放入恒温水浴锅,将水浴锅温度设置为 45 ℃. 用分液漏斗缓慢加入配好的硫酸溶液,同时开始搅拌,直至搅拌均匀;反应 2.5 h 后,就可以得到乳白色纳米纤维素悬浮液,加入去离子水将其停止反应;然后将得到的纳米纤维素悬浮液进行离心,转速 10 000 r/min,多次离心除去上层酸;收集下层的纳米纤维素胶体移入已处理好的透析袋中,透析至 pH 中性. 最后透析得到纳米纤维素溶胶泛蓝光,放置 3 个月未发生分层.

1.3 纳米纤维素的表征

1.3.1 纳米纤维素粒径的测定

将少量乳液用蒸馏水按 1∶10 稀释至透明,取适量稀释液,采用马尔文 Malvern Zetasizer Nano-ZS90 型激光粒度分析仪测定其乳胶粒粒径分布,在系统温度 25 ℃,计数率 349.8 kcps,时间 60 s,测量位置 4.65 mm,且粒度测试条件:使用标准操作程序(SOP)方式,颗粒折射率 1.59,颗粒吸收率 0.01,水为分散剂,分散剂折射率 1.330.

1.3.2 NCC 悬浮液的冷冻干燥

首先将 NCC 悬浮液置于低温冰箱中冷冻结实,然后,打开冷冻干燥机的开关,进行预冷不少于 30 min;同时打开真空计开关,使冷冻干燥机处于真空状态,此时真空度显示为 999 Pa. 预冷结束后,将已冷冻好的 NCC 固体置于干燥盘中进行冷冻干燥,冷冻过的 NCC 固体在真空状态下,充分脱水直至得到干燥的 NCC 固体粉末.

1.3.3 XRD 射线衍射测定

将得到的 NCC 悬浮液进行冷冻干燥,得到干燥粉末状的纳米纤维素,将其在室温下,衍射角 2θ 的范围从 10°~60°内,扫描速率 0.02°/min,衍射设置参数(Cu 靶,40 kV,30 mA),进行 XRD 衍射分析.

结晶度指数 CrI 值可通过公式计算:

$$\mathrm{Cr}I = \frac{I_{002} - I_{\mathrm{am}}}{I_{002}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:CrI 为相对结晶度指数,I_{002} 是(002)晶面衍射强度,I_{am} 为 2θ 角附件的非结晶背景衍射的散射强度.

1.3.4 红外光谱测定

采用 KBr 压片法,对冷冻干燥的 NCC 固体研磨成粉末,然后将此悬浮液滴于 KBr 片基上铺平,待溶剂挥发后形成均匀的粉末薄层,采用 VECTOR22 型号的傅立叶红外光谱仪进行红外光谱分析.

1.3.5 扫描电镜分析

将 NCC 悬浮液进行冷冻干燥,尽可能使样品的表面结构保存完好,然后取样品 1 cm 左右大小,将其固定在试样盘上,并进行导电处理,使试样处于导电状态,样品处理完后对其进行扫描电镜分析.

2 结果讨论与分析

2.1 纳米纤维素正交试验

纳米纤维素制备最优条件的获得是通过三因素三水平正交实验得到的,表 1 是 NCC 正交实验的结果. 通过研究单因素硫酸浓度,反应温度,反应时间对制备纳米纤维素粒径分布的影响,每个因素三个水平,用 $L_9(3^4)$ 的正交表进行实验. 通过确定三个因素的水平组合,即最优组合.

表 1 正交实验结果及分析

序号	硫酸浓度/%	水解时间/h	反应温度/℃	平均粒径/nm
1	50	1.5	35	326
2	50	2	40	313
3	50	2.5	45	267
4	55	1.5	40	289
5	55	2	45	246
6	55	2.5	35	230
7	60	1.5	45	212
8	60	2	40	198
9	60	2.5	35	187
K1	302	275.7	247.7	
K2	255	252.3	266.7	
K3	199	228	241.7	
R	103	47.7	25.03	
主次顺序	硫酸浓度 > 反应时间 > 反应温度			
优水平	60%,2.5 h,45 ℃			

从 $L_9(3^4)$ 正交表中可以看出,对纳米纤维素粒径大小的影响因素中最主要的是硫酸浓度,其次是水解时间,最后是反应温度,并得到制备 NCC 的最优条件:硫酸浓度 60%,反应时间 2.5 h,反应温度 45 ℃. 在此条件下,做了多次重复验证实验,此时 NCC 的粒径在 187 nm 左右,得率为 56.04%.

2.2 纳米纤维素粒径的测定

通过正交实验得到制备纳米纤维素的最优工艺

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

条件,图 1 为在硫酸质量分数为 60%,反应温度 45 ℃,反应时间 2.5 h 的条件下水解微晶纤维素,然后采用 Zetasizer Nano ZS90 纳米粒径分析仪对纳米纤维素进行激光粒度分析,得到的纳米纤维素的粒径分布图. 从图中可以看出 NCC 平均粒径为 187 nm,这说明通过硫酸水解微晶纤维素可得到纳米尺寸的纤维素,在粒径分布图上可以看出 NCC 的粒径分布系数 PDI 值为 0.394,PDI = 0.394 < 1,说明制备的 NCC 的粒径分布比较窄,并且 PDI 值越小,证明制备的粒子粒径越均匀.

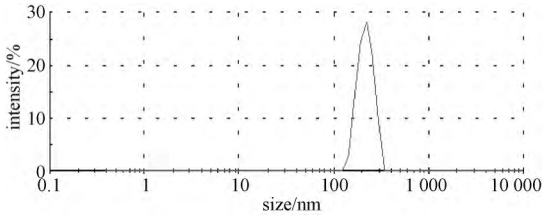


图 1　硫酸法制备的纳米纤维素的粒径分布图

2.3　XRD 射线衍射分析

图 2 为纳米纤维素的 XRD 衍射图,从 NCC 的衍射图中,可以看出 NCC 在 2θ = 16.38 和 2θ = 22.58 处都有衍射峰,这些特征都与 I 型纤维素的衍射图案[9] 相似,说明纤维素在硫酸水解的过程中,并没有发生晶体结构的变化,保证了其完整性.

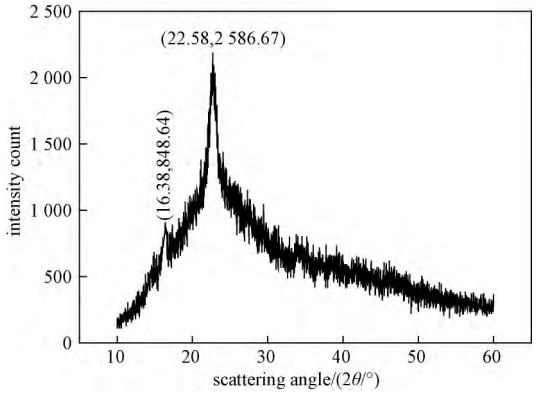


图 2　纳米纤维素的 XRD 图

通过公式 1 可知,公式中 I_{002} 晶面衍射强度为 2 586.67,I_{am} 为 2θ 角附件的非结晶背景衍射的散射强度 848.64,计算得到纳米纤维素的结晶度为 67.19%,从计算的结果上可以看出,纳米纤维素的结晶度要略高于纤维素的结晶度(64.32%),这是因为硫酸溶液进入到了纤维素的无定形区,加速了糖苷键的水解分裂,导致纤维素大部分的非结晶区和部分结晶区降解,从而提高了纳米纤维素的结晶度.

2.4　红外光谱分析

图 3 为 NCC 和 CC(结晶纤维素 crystalline cellulose,以下简称为 CC)的红外光谱图,从 NCC 和 CC 的红外光谱图上可以看出,NCC 和 CC 都存在 3 500 cm^{-1} 左右的吸收峰,表明 NCC 和 CC 存在着醇羟基的伸缩振动峰; NCC 在 1 730 cm^{-1} 左右存在 C = O 吸收峰,还有 1 420 cm^{-1},1 160 cm^{-1},1 110 cm^{-1} 这些吸收峰的存在,都表明 NCC 是 I 型纤维素,在谱图上纳米纤维素和纤维素特征峰并没有明显的变化,说明 NCC 的特征和结构并没有发生明显的变化.

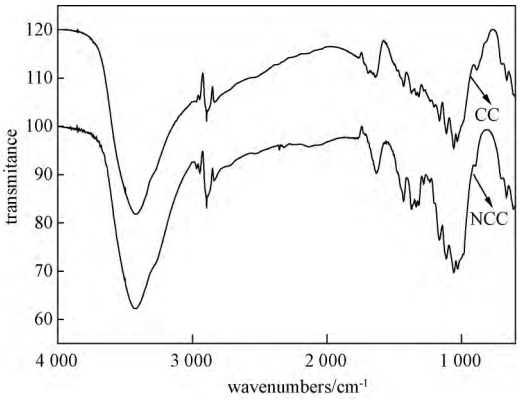


图 3　NCC 和 CC 的红外光谱图

2.5　冷场发射扫描电镜分析

图 4 为冷冻干燥的纳米纤维素的 SEM 图,从 SEM 图中可看出硫酸水解微晶纤维素制备出的 NCC 呈现棒状交织在一起,使得其具有大的比表面积; 从其 SEM 图上可以看出制备的 NCC 粒径大约在 100 ~ 200 nm 之间,而宽度在 7 ~ 8 nm 左右,以微晶纤维素为原料制备的 NCC,较细菌、被囊类动物纤维为原料制备的 NCC 粒径分布更窄,结晶度更

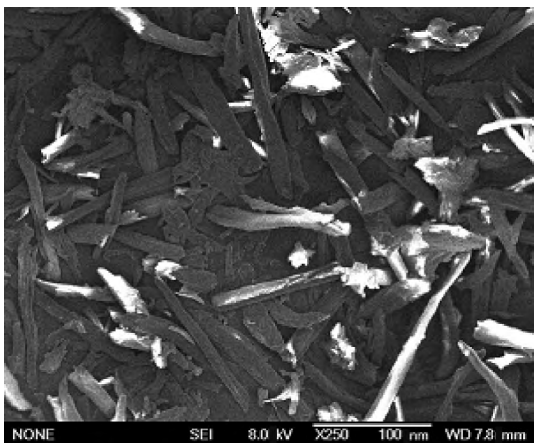


图 4　纳米纤维素的电子扫描电镜图

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

高,较盐酸水解制备的 NCC 表面含有更多的负电荷,且由于电荷之间较强的相互排斥作用,具有更好的胶体稳定性[10];从图上也可以发现制备的 NCC 有聚集的趋势,这可能是因为纳米纤维素表面上的羟基数目较多,并且 NCC 的粒径较小,使分子之间产生较大的分子间作用力,因而会使得其在干燥过程中易发生聚结. 为防止 NCC 出现团聚,形成较大的粒子影响乳化性能,所以将制得的 NCC 悬浮液进行超声分散处理,最终得到分布比较均匀的 NCC 悬浮液.

3 结 论

通过硫酸水解微晶纤维素制备纳米纤维素,得到平均粒径为 187 nm,粒径分布系数为 0.394,粒径较为均匀的纳米纤维素. 对纳米纤维素粒径大小的影响因素中最主要的是硫酸浓度,其次是水解时间,最后是反应温度,并得到制备 NCC 的最优条件: 硫酸浓度 60%,反应时间 2.5 h,反应温度 45 ℃. 通过 XRD 衍射可以看出,纤维素在硫酸水解的过程中,并没有发生晶体结构的变化,并且纳米纤维素的结晶度要略高于纤维素的结晶度. 通过 IR 光谱分析,发现 NCC 的特征和结构并没有发生明显的变化.

最后对冷冻干燥的纳米纤维素进行扫描电镜分析,从其 SEM 图上可以看出制备的 NCC 粒径大约在 100 ~ 200 nm 之间,而宽度在 7 ~ 8 nm 左右,以微晶纤维素为原料制备的 NCC,较细菌、被囊类动物纤维为原料制备的 NCC 粒径分布更窄,结晶度更高,较盐酸水解制备的 NCC 表面含有更多的负电荷,且由于电荷之间较强的相互排斥作用,具有更好的胶体稳定性.

参 考 文 献

[1] 叶代勇. 纳米纤维素的制备 [J]. 化学进展,2007,19(10):1568 - 1575.

[2] 范金石. 国外纳米木质纤维素研发概述 [J]. 国际造纸,2010,29(4):65 - 70.

[3] Lima M M D S,Borsali R. Rodlike cellulose microcrystals: structure,properties,and applications [J]. Macromol Rapid Communications,2004,25(7):771 - 787.

[4] Hubble M A,Rojas O J,Lucia L A,et al. Cellulosic nanocomposites: a review [J]. BioResources,2008,3(3):929.

[5] 董凤霞,刘文,刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用 [J]. 中国造纸,2012,31(6):68 - 73.

[6] 陈夫山,袁珊珊. 纳米纤维素的制备及其应用的研究进展 [J]. 造纸科学与技术,2015,34(6):46 - 49.

[7] Ahola S,Salmi J,Johansson L S,et al. Model films native cellulose nanofibrils prepare, swelling,and surface interactions [J]. Biomacromolecules,2008,9(4):1273 - 1282.

[8] 李伟,王锐,刘守新. 纳米纤维素的制备 [J]. 化学进展,2010,22(10):2060 - 2070.

[9] 张俐娜. 天然高分子科学与材料 [M]. 北京: 科学出版社,2007.

[10] 黄彪,卢麒麟,唐丽荣. 纳米纤维素的制备及应用研究进展 [J]. 林业工程学报,2016,1(5):1 - 9.

Research and Characterization of Nanometer Cellulose Prepared by Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose with Sulfuric Acid

Zhang Heng[1,2] Gao Hongkun[1] Wang Zhe[1] Lin Mingcen[1] Song Changsheng[1] Zhu Xiaolong[1]

(1. College of Marine Science and Biological Engineering,Qingdao University of Science & Technology,Qingdao Shandong 266042;
2. State Key Laboratory Base of Eco-chemical Engineering, Qingdao Shandong 266042)

Abstract

Nano-crystalline cellulose (NCC) was prepared by hydrolysis of microcrystalline cellulose with sulfuric acid. The optimum reaction conditions for the preparation of nanofibers by sulfuric acid hydrolysis were determined by orthogonal test. The prepared nanocellulose was characterized by particle size analysis,XRD(X-ray diffraction),IR

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(infrared spectroscopy) and scanning electron microscopy. The results were as follows: the most important factor in the size of nanofibers was the concentration of sulfuric acid, followed by the hydrolysis time, and finally the reaction temperature. Therefore, the optimum reaction conditions were sulfuric acid concentration 60%, reaction time 2. 5 h, reaction temperature 45 ℃. The average particle size of nano-cellulose was 187 nm and the particle size distribution coefficient was 0. 394. By XRD and IR spectroscopy, it was found that the characteristics and crystal structure of cellulose did not change significantly. Finally, the better particle size distribution of nano-cellulose was obtained.

Key words: sulfuric acid hydrolysis, microcrystalline cellulose, nano-cellulose.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net