

# 毛竹纳米纤维素晶体的制备及特征分析

何文, 尤骏, 蒋身学, 张齐生

(南京林业大学竹材工程研究中心, 江苏 南京 210037)

**摘要:**以毛竹为原料,首先经过次氯酸钠和氢氧化钠溶液去除竹纤维中的木质素与半纤维素等成分,再通过30%硫酸溶液与超声波处理结合的方法分离出毛竹纳米纤维素晶体。通过扫描电镜(SEM)与透射扫描电镜(TEM)对分离过程中各阶段产物进行形态特征分析,研究表明,纳米纤维素晶体的直径在20~85 nm之间。傅里叶红外光谱(FTIR)与X射线衍射(XRD)分析显示,毛竹中的木质素以及半纤维素已基本被移去, $\alpha$ -纤维素以及纳米纤维素晶体的结晶度得到明显的提高。热重分析仪(TGA)分析显示各个分离阶段所得产物的热稳定性均高于原竹纤维,但纳米纤维素晶体的热稳定性较 $\alpha$ -纤维素的略低。

**关键词:**毛竹; $\alpha$ -纤维素;纳米纤维素晶体;酸处理;超声波处理

中图分类号:TQ352.6

文献标志码:A

文章编号:1000-2006(2013)04-0095-04

## Isolation and characterization analysis of cellulose nanocrystal from Moso bamboo

HE Wen, YOU Jun, JIANG Shenxue, ZHANG Qisheng

(Center of Bamboo Engineering Research, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Cellulose was extracted from Moso bamboo by carrying out bleaching and alkali treatments with acidified sodium chlorite solution and sodium hydrate solution, and then cellulose nanocrystal was isolated from extracted cellulose with the combination of (30%) sulphuric acid and ultrasonic treatment. According to the scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), the diameter of cellulose nanocrystal was in the range of 20–85 nm. The results of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) showed that the hemicellulose and lignin were removed extensively from the extracted cellulose, and the crystallinity of isolated  $\alpha$ -cellulose and cellulose nanocrystal were significantly increased. The thermal stability of bamboo at different purification stages was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and the thermal stability of the bamboo cellulose increased at every purification stages compared to the raw material, however, the cellulose nanocrystal showed a little lower thermal stability than that of isolated  $\alpha$ -cellulose.

**Key words:** Moso bamboo;  $\alpha$ -cellulose; cellulose nanocrystal; acid treatment; ultrasonic treatment

近年来,纳米纤维素由于具有较高的比表面积、杨氏模量、抗拉强度及低热膨胀系数等一系列独特的性质,在生物医疗、生物影像、纳米复合材料、气体阻隔薄膜以及透明的光学功能性材料方面显示了巨大的应用潜能<sup>[1-3]</sup>。尽管纳米纤维素能从藻类、被囊类植物以及细菌纤维素中分离出来,但是从天然植物细胞壁中制备纳米纤维素仍然是主要的途径<sup>[4]</sup>。

通常,用来分离高纯度的纳米纤维素的材料主要有天然植物纤维,如木材、棉花、大豆皮、大麻、剑麻、椰壳、香蕉皮、豌豆壳等。纳米纤维素的分离

方法主要包括力学处理(如细胞壁压溃法、碾磨、高压均质器等),生物化学处理法(如酸水解、纤维素酶解、TEMPO氧化法等),以及超声波处理(如静电纺丝法)等<sup>[5-8]</sup>。最近,采用化学与力学处理相结合的方法分离纳米纤维素也被一些研究者使用。通过上述方法可以生产出不同类型的纳米纤维素,这主要取决于纤维素原材料的性质、不同的预处理方法以及纳米纤维素分离工艺等<sup>[9]</sup>。

毛竹具有生长速度快、产量高等特点,逐渐受到人们的重视。与木材相似,毛竹主要化学成分为有机物,主要由纤维素、木质素和半纤维素等构成,

收稿日期:2012-07-05

修回日期:2013-01-07

基金项目:南京林业大学高层次人才引进基金项目

第一作者:何文,讲师,博士。E-mail: hewen2011@njfu.edu.cn。

引文格式:何文,尤骏,蒋身学,等. 毛竹纳米纤维素晶体的制备及特征分析[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2013,37(4):95

是天然的高分子聚合物<sup>[10-11]</sup>。目前,关于用毛竹分离纳米纤维素晶体的研究报道较为少见,如能成功从毛竹中分离出纳米纤维素晶体,将为纳米纤维素的利用提供一种新的原料途径。为此,笔者主要以毛竹为原材料,通过酸水解与超声波相结合的方式制备竹材纳米纤维素晶体,并对其形态特征、热学性质以及结晶度等性能进行了分析。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原材料

毛竹试材采自安徽省广德县(119.41°E, 30.89°N)低山丘陵坡地,竹龄4 a。毛竹粉直径为0.16~0.27 mm,南京林业大学竹材工程研究中心自制,其基本化学成分为纤维素质量分数52.4%,木质素质量分数22.7%,半纤维素质量分数19.3%。乙醇、甲苯、亚氯酸钠、硫酸、醋酸、氢氧化钾均购置于天源化工集团有限公司,所有化学试剂均为分析纯。

### 1.2 毛竹纤维素的提纯

在苯和乙醇按2:1体积比的混合液中对毛竹粉进行索式抽提6 h,除去竹粉中的部分抽提物;在75℃下,用酸性亚氯酸钠溶液(pH为4.5~5.0)对样品进行去木质素处理1 h,重复此过程6次,最后用蒸馏水洗净直到中性,得到综纤维素。在常温下,将综纤维素样品置入5%氢氧化钾溶液中浸泡24 h,然后在80℃下搅拌浸泡2 h,最后用蒸馏水洗净,直至pH为7,将洗净的样品置于冷冻干燥箱中干燥,所得样品即为纯度较高的 $\alpha$ -纤维素。

### 1.3 纳米纤维素晶体的制备

将提纯后的 $\alpha$ -纤维素按1:5(质量比)溶于30%的硫酸溶液中,90℃恒温水浴中加热搅拌2 h,待反应结束后,加入定量的去离子水终止反应。将酸处理后的水溶液在10 000 r/min下离心10 min,直至溶液pH达到6.0,然后经过透析使溶液呈中性。

将透析后的 $\alpha$ -纤维素按质量比1:1 000均匀混合于去离子水中,以超声波细胞粉碎仪(JY98-IIIID,宁波)在输出功率800 W的条件下超声处理15 min,得到纳米纤维素悬浮液,然后将该悬浮液进行离心分离,分离后悬浮在溶液中的物质即为纳米纤维素;最后将悬浮液经过冷冻干燥即得纳米纤维素晶体,置于4℃冰箱中冷藏。

### 1.4 纳米纤维素特征、性能分析方法

(1)扫描电子显微镜(SEM)观测:取出部分超声处理前后的悬浮液,将水溶液置换成乙醇溶液,

然后在105℃条件下真空干燥24 h,再用离子溅射仪对样品表面镀金处理,最后采用扫描电子显微镜(JSM-7600F,日本)进行形态观测,仪器加速电压为15 kV。

(2)透射电子显微镜(TEM)观测:取部分经过超声处理并离心后的纳米纤维素悬浮液滴于附有碳膜的铜网上,待水分完全挥发后,向样品中滴加几滴1%的磷钨酸溶液,样品晾干后采用透射电子显微镜(JEM-2100,日本)对纤维素纳米晶体的形态特征进行观测,电压200 kV,点分辨率2.3 nm。

(3)傅里叶红外光谱(FTIR)分析:取少量原料、综纤维素、 $\alpha$ -纤维素、纤维素纳米晶体样品通过纤维碾磨仪碾磨成粉末,然后与KBr混合,最后制成超薄的小球。将制好的试样通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet Magna 560, USA)对特征官能团进行表征。测定范围700~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ 。

(4)X射线衍射(XRD)测定:取少量原材料、综纤维素、 $\alpha$ -纤维素、纤维素纳米晶体样品分别通过纤维碾磨仪碾磨成粉末,然后压成薄片,使用X射线衍射仪(D/max 2200,日本)以镍渗透的CuK $\alpha$ 为辐射源( $\lambda=15.406$  nm)在40 kV和30 mA条件下进行测定,扫描范围 $2\theta$ 为0°~35°,扫描速率4°/min。根据XRD曲线,采用Segal法<sup>[12]</sup>计算各纤维素样品相对结晶度,计算公式为:

$$C_r = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] \times 100\%$$

式中: $C_r$ 是相对结晶度的百分率; $I_{002}$ 是(002)晶面衍射强度; $I_{am}$ 为 $2\theta$ 角附件的非结晶背景衍射的散射强度。

(5)热重(TG)分析:将毛竹纤维、 $\alpha$ -纤维素以及纤维素纳米晶体研磨成粉末,使用热重分析仪(Pyris 6,美国)在氮气保护条件下以10℃/min的升温速率对样品进行测定,温度范围为30~650℃。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米纤维素形态特征

试样的形态特征见图1。图1A为试样经亚氯酸钠溶液去除木质素后在扫描电镜下的形态特征,竹纤维直径约10  $\mu\text{m}$ ;图1B为试样经KOH溶液除去木质素及半纤维素后竹纤维的特征,其直径在5  $\mu\text{m}$ 左右;图1C和图1D为经酸液与超声波联合处理后得到的纳米纤维素晶体在透射电镜下的形态特征,晶体直径在20~85 nm之间,而且纳米晶体显示了较长的长度,即1~2  $\mu\text{m}$ 。

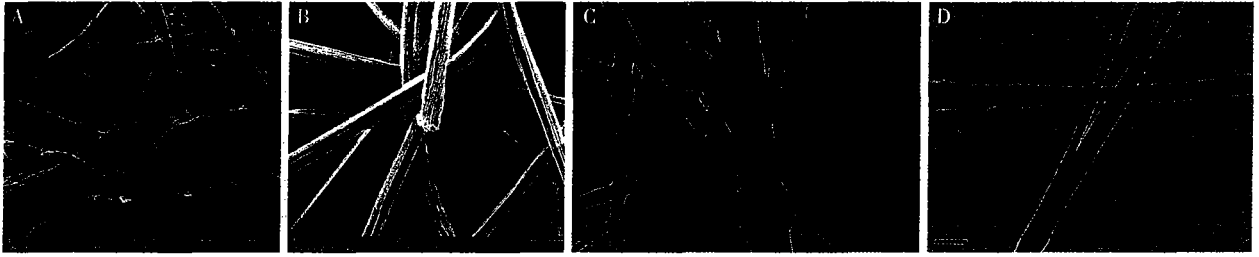


图1 NaClO<sub>3</sub>、KOH、酸液及超声波处理下纤维素样品的形态

Fig.1 The SEM and TEM morphology of cellulose nanocrystal after treated with NaClO<sub>3</sub>, KOH, acid and ultrasonic wave

2.2 竹纳米纤维素物理特性

竹纤维素几种样品的 FTIR 光谱见图 2A。在 3 340 cm<sup>-1</sup>附近所有样品均出现了一个较宽的吸收峰,这主要归因于纤维素以及吸着水中的醇羟基伸缩振动叠加而形成。同时,在 1 645 cm<sup>-1</sup>附近,所有样品均出现了一个吸收峰,这是由于纤维素晶体以及吸着水中—OH 的弯曲振动而引起<sup>[13-15]</sup>。从曲线Ⅲ与Ⅳ可以看出,这两个吸收峰透射率明显增强。所有曲线在 2 905 cm<sup>-1</sup>附近均出现了一个吸收峰,这主要归因于纤维素、半纤维素及木质素中的饱和脂肪族的 C—H 伸缩振动<sup>[15]</sup>。当移去半纤维素及木质素后,该峰的透射率也明显增强。根据曲线 I 和 II,在 1 701 ~ 1 737 cm<sup>-1</sup>区间出现的峰是由于半纤维素和木质素的 C=O 伸缩振动而引起,但是从曲线Ⅲ和Ⅳ可以发现这些峰已经完全消失,说明竹纤维中的半纤维素与木质素已经基本被完全分离。由于芳香环中的 C=C 振动,曲线 I 中在 1 509 cm<sup>-1</sup>附近出现了相应的振动峰;相反,在曲线 II、Ⅲ、Ⅳ中,这一峰却未出现,这也进一步证实木质素已基本被完全移去,且相比曲线Ⅲ与Ⅳ,结构基本上未发生改变,说明纤维素纳米晶体并未发生化学变化。

原竹纤维、漂白后及碱处理后的竹纤维以及纳米纤维素晶体的结晶度以图 2B 进行表征。所有

曲线在 2θ 为 16.5° 和 22°附近均出现了衍射峰,呈现了典型的纤维素 I 结构,说明在纳米纤维素的分离过程中并未发生晶体结构的变化<sup>[16]</sup>。

各样品结晶度见表 1。由表 1 可知,随着竹纤维中木质素、半纤维素的移去,样品的相对结晶度逐渐增大。而且,经过酸处理后,纳米纤维素晶体结晶度略高于 α-纤维素,这可能是由于酸更容易进入纤维素的非结晶区域,导致部分降解,从而提高了纳米纤维素晶体的结晶度<sup>[17]</sup>。

表 1 竹纤维各样品的结晶度

Table 1 The crystallinity of bamboo cellulose samples

样品 sample	I <sub>002</sub>	I <sub>am</sub>	相对结晶度/% relative crystallinity
原竹纤维(I)	1 158.33	416.67	64.02
综纤维素(II)	2 033.00	591.67	70.89
α-纤维素(III)	3 383.33	858.33	74.63
纳米纤维素晶体(IV)	3 433.33	833.33	75.70

原竹纤维、α-纤维素以及纳米纤维素晶体的热重分析曲线见图 2C。从图 2C 可以看出,α-纤维素在低于 380 °C 时显示了比原竹纤维较好的热稳定性,这是因为竹纤维中含有部分的半纤维素以及木质素等成分,通常半纤维素以及木质素的初始热解温度分别约为 145 °C 和 190 °C,所以在 250 °C 左右,原竹纤维的质量损失率迅速下降。而α-纤

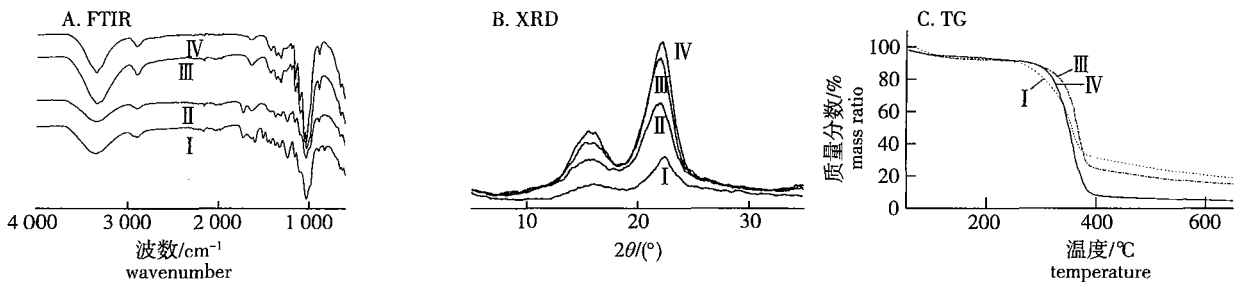


图 2 各种竹纤维样品的傅里叶红外图谱、XRD 分析图及热重曲线

Fig.2 The FTIR spectroscopy, XRD analysis and the TG curves of original bamboo, holocellulose, α-cellulose, cellulose nanocrystal

注: I. 原竹纤维; II. 综纤维素; III. α-纤维素; IV. 纳米纤维素晶体。

纤维素中仅含有纤维素成分,其分解温度约为300℃,因此,在300~400℃的温度范围内, $\alpha$ -纤维素的质量明显减少。当温度超过380℃后,原竹纤维表现出了略高的热稳定性,这可能是由于原竹纤维中部分残留的木质素以及抽提物热解而引起<sup>[18-19]</sup>。从图2C中也可以看出,纳米纤维素晶体在低于340℃的温度下热稳定性明显高于原竹纤维,但是热稳定性却低于 $\alpha$ -纤维素,这可能是由于 $\alpha$ -纤维素经酸处理后,由于酸根离子的存在减少了纤维素表面的活化能,从而降低了纳米纤维素晶体的热稳定性<sup>[19]</sup>。同时,通过强酸水解制得的纳米纤维素晶体,在水解过程中必然会导致大量的纤维素链被破坏和断裂,使得其表面存在着许多低分子质量的链段以及许多纤维素分子链的断裂点,加之排列不紧凑和不规整,形成大量的缺陷点。在较低的温度下,纳米纤维素晶体表面的这些低分子链段和缺陷点就容易吸热并逐步分解<sup>[20]</sup>。

### 3 结论

(1) 纳米纤维素晶体直径在20~85 nm之间,长度在1~2  $\mu\text{m}$ ,该长度明显高于其他纤维中分离出的纳米纤维素晶体。

(2) FTIR分析显示竹纤维中的木质素与半纤维素成分已基本被除去,主要成分为纤维素;XRD分析显示制备出来的纳米纤维素的结晶度也相对明显提高;TG曲线分析显示分离出来的纳米纤维素晶体的热稳定性略低于 $\alpha$ -纤维素,但明显高于竹原纤维。

#### 参考文献:

- [1] 李小芳,丁恩勇,黎国康,等.一种棒状纳米微晶纤维素的物性研究[J].纤维素科学与技术,2001,9(2):29-36.  
Li X F, Ding E Y, Li G K, et al. The research of properties of one kind of rodlike nanocrystal cellulose[J]. Cellulose Science and Technology, 2001,9(2):29-36.
- [2] 蒋玲玲,陈小泉.纳米纤维素晶体的研究现状[J].纤维素科学与技术,2008,16(2):73-78.  
Jiang L L, Chen X Q. The research status of nanocrystal cellulose[J]. Cellulose Science and Technology, 2008,16(2):73-78.
- [3] 叶代勇,黄洪,傅和青,等.纤维素化学研究进展[J].化工学报,2006,57(8):1782-1791.  
Ye D Y, Huang H, Fu H Q, et al. The development of cellulose chemistry[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006,57(8):1782-1791.
- [4] 杨淑惠.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [5] 叶代勇.纳米纤维素的制备[J].化学进展,2007,19(10):1568-1575.  
Ye D Y. The preparation of nanocellulose[J]. Progress in Chemistry, 2007,19(10):1568-1575.
- [6] Sherly A P, Doreen P, Spange S, et al. Solvatochromic and electrokinetic studies of banana brils prepared from steam-exploded banana ber[J]. Biomacromolecules, 2008,9(7):1802-1810.
- [7] Mwaikambo Y, Ansell M P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok bres for composite reinforcement[J]. Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1999,272(1):108-116.
- [8] Klemm D, Philipp B, Heinze T, et al. General considerations on structure and reactivity of cellulose[J]. Comprehensive Cellulose Chemistry, 2004,12(3):130-165.
- [9] 张齐生,关明杰,纪文兰.毛竹材质生成过程中化学成分的变化[J].南京林业大学学报:自然科学版,2002,26(2):7-10.  
Zhang Q S, Guan M J, Lan J W. The change of chemical composition of Moso-bamboo during growing[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2002,26(2):7-10.
- [10] 王汉坤,余雁,喻云水,等.不同竹龄毛竹材纤维饱和点的测定[J].南京林业大学学报:自然科学版,2010,34(6):91-94.  
Wang H K, Yu Y, Yu Y S, et al. The determination of Moso-bamboo fiber saturated point in different ages[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2010,34(6):91-94.
- [11] 李宁,白洋.竹纤维性质及其应用[J].纺织科技进展,2007,11(3):15-17.  
Li N, Bai Y. The application and properties of bamboo fiber[J]. Progress in Textile Science, 2007,11(3):15-17.
- [12] Segal L, Creely J J, Martin A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 2009,29(10):786-794.
- [13] Johnson R K, Zink-sharp A, Glasser W G. Preparation and characterization of hydrophobic derivatives of TEMPO-oxidized nanocelluloses[J]. Cellulose, 2011,18(6):1599-1609.
- [14] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nano bers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls[J]. Biore-source Technology, 2008,99(6):1664-1671.
- [15] 王菊华.新型功能性竹浆纤维的制备及结构与性能的研究[D].苏州:苏州大学,2008.  
Wang J H. The properties and structure of new functional bamboo fiber preparation[D]. Suzhou: Suzhou University, 2008.
- [16] Moran J I, Alvarez V A, Cyras V P, et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers[J]. Cellulose, 2008,15(1):149-159.
- [17] Li R, Fei J, Cai Y, et al. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production[J]. Carbohydrate Polymers, 2009,76(1):94-99.
- [18] Soares S, Camino G, Levchik S. Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995,49(2):275-283.
- [19] Rosa M F, Medeiros E S, Malmonge J A, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior[J]. Carbohydrate Polymers, 2010,81(1):83-92.
- [20] Xiao B, Sun X F, Sun R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw[J]. Polymer Degradation and Stability. 2001,74(2):307-319.

(责任编辑 刘昌来)