



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150110

## 双醛纳米晶纤维素的制备及其表征

黄日晋, 杨志恒, 程小娟, 刘泽华

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

**摘要:** 阔叶木溶解浆经酸水解制备纳米晶纤维素(NCC), 采用高碘酸钠法对 NCC 进行氧化制备双醛 NCC, 探讨了高碘酸钠使用量、pH、反应温度和反应时间对双醛 NCC 醛基含量的影响。结果表明, 适宜的氧化反应条件为: 高碘酸钠与 NCC 质量比为 2、pH 3、反应温度 40 °C、反应时间 4 h, 此时双醛 NCC 醛基含量为 73%。FTIR、XRD、AFM 和聚合度检测表明: 双醛 NCC 已经生成; 溶解浆纤维素水解成 NCC 后的结晶度以及 NCC 氧化成双醛 NCC 后的结晶度都发生了变化; NCC 呈梭形棒状结构, NCC 氧化后粒径变小; 聚合度在纤维素水解成 NCC 后大幅降低, 经过高碘酸钠氧化, 聚合度进一步下降。

**关键词:** 纳米晶纤维素; 高碘酸盐; 氧化; 双醛纳米晶纤维素

中图分类号: TQ352.79 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2016)04-0051-05

## Preparation and Characterization of Dialdehyde Nano-crystalline Cellulose

HUANG Rijin, YANG Zhiheng, CHENG Xiaojuan, LIU Zehua

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,  
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Nano-crystalline cellulose (NCC) was prepared through acid hydrolysis using dissolving pulp from hard wood, and then oxidized with sodium periodate to generate dialdehyde NCC. Oxidizing reaction parameters such as dosage of sodium periodate, pH, reaction temperature to time were investigated in detail. The results show that the optimized reaction conditions are as follows: sodium periodate to NCC mass ratio was 2, pH was 3, the reaction temperature was 40 °C and reaction time was 4 h, and then dialdehyde NCC with 73% of the content of aldehyde groups was obtained. The results of characterizations with FTIR, XRD, AFM and the degree of polymerization (DP) show that dialdehyde NCC formed after oxidation, crystallinity of both NCC and dialdehyde NCC changed compared with dissolving pulp cellulose. The NCC has the rod structure and its size decreased after oxidization. The DP decreased significantly after hydrolysis and decreased further after oxidization with sodium periodate.

**Key words:** nano-crystalline cellulose (NCC); periodate; oxidation; dialdehyde NCC

纳米晶纤维素(nano-crystalline cellulose, NCC)在性能上拥有比一般的纤维素更优秀的特性, 如高结晶度、高纯度、高比表面积、高杨氏模量、高强度和高透明度等, 加之其具有生物材料的轻质、可降解、生物相容及可再生等特性<sup>[1]</sup>, 使得 NCC 在造纸、食品、化妆品和医药等领域拥有巨大的应用前景<sup>[2]</sup>。NCC 的羟基可以作为反应位点, 将新的基团引入 NCC 中, 得到各种新的 NCC 衍生物, 从而进一步扩展了纤维素的应用。在众多改性剂中, 高碘酸盐可以选择

性将 NCC 葡萄糖单元中 C2—C3 键断裂并氧化成醛基<sup>[3]</sup>, 活性醛基赋予了 NCC 新的性能, 可作为交联剂、吸附剂、增强剂等反应性试剂应用于多种领域<sup>[4]</sup>。

本文以阔叶木溶解浆为原料, 通过酸水解法制备 NCC, 再利用高碘酸钠对 NCC 进行氧化制备双醛 NCC, 探索各反应因素对醛基含量的影响, 并使用 FTIR、XRD、AFM 和聚合度等手段对 NCC 和双醛 NCC 进行表征。

收稿日期: 2015-09-01; 修回日期: 2015-09-25

基金项目: 天津市科技支撑计划资助项目(12ZCZDZX01100)

作者简介: 黄日晋(1990—), 男, 广西人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副教授, zehual@tust.edu.cn.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

阔叶木溶解浆(聚合度 705, 结晶度 74%, 干度 94.5%), 山东巴普贝博浆纸有限公司; 硫酸, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 高碘酸钠、氢氧化钠、无水甲醇、乙二醇、盐酸羟胺、百里香酚蓝, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 实验室自制。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 NCC 的制备

阔叶木溶解浆经过粉碎, 过 60 目筛的粉末作为 NCC 的制备原料。称取适量溶解浆粉末于三口烧瓶中, 缓缓加入质量分数为 60% 的浓硫酸, 并置于 35 °C 恒温水浴锅中搅拌; 反应结束后, 加入大量去离子水终止反应, 将悬浊液用高速冷冻离心机离心, 取沉淀物用去离子水洗涤, 再离心, 重复数次, 直至悬浊液 pH 约为 2; 离心后的悬浊液转移至截留相对分子质量为 14 000 的透析袋中, 置于去离子水中透析 3 ~ 5 d, 直至悬浊液的 pH 为 5 后取出; 透析结束后, 将产物置于冷冻干燥箱中干燥, 备用。

#### 1.2.2 双醛 NCC 的制备

高碘酸钠具有强氧化性, 它能选择性地氧化纤维素葡萄糖单元中的 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 键, 生成 2 个醛基<sup>[5]</sup>。称取一定量高碘酸钠和去离子水于棕色三口烧瓶中, 用硫酸调节 pH, 同时加入一定量制备的 NCC 粉末, 在恒温水浴锅中搅拌进行反应, 反应结束后取出样品, 用去离子水将样品洗涤过滤, 直至无 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 残留(先在淀粉碘化钾试纸上滴上少量滤液, 再加一滴稀硫酸, 至试纸不变色为止), 样品冷冻干燥后保存。

### 1.3 醛基含量的测定方法

采用半微量盐酸羟胺法<sup>[6]</sup>测量双醛 NCC 的醛基含量。用锥形瓶准确称取 0.10 g 干燥的双醛 NCC, 加入 25 mL 质量浓度为 60 g/L 的盐酸羟胺甲醇溶液, 并加入一定量百里香酚蓝甲醇溶液, 在 65 °C 水浴下回流 2 h, 冷却至室温后, 用 0.03 mol/L 氢氧化钠甲醇标准溶液进行滴定, 溶液由粉红色变为黄色时即为终点。醛基含量(%)表示每 100 个葡萄糖单元中被氧化的葡萄糖单元的数量。

$$\text{醛基含量} = \frac{c_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{2\,000\,m + 161} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $V_1$  为样品消耗 NaOH—CH<sub>3</sub>OH 溶液的体积, mL;  $V_2$  为空白实验所消耗的 NaOH—CH<sub>3</sub>OH 溶液的

体积, mL;  $c_{\text{NaOH}}$  为 NaOH—CH<sub>3</sub>OH 溶液的浓度, mol/L;  $m$  为称取双醛 NCC 的质量, g; 161 为 NCC 分子中葡萄糖单元转化为双醛基的平均相对分子质量。

### 1.4 表征方法

#### 1.4.1 FTIR

将 NCC 和双醛 NCC 粉末真空干燥后, 样品按照质量比为 1 : 100 的比例与 KBr 混合压片。采用美国 Brookhaven Instruments 公司的 VERTEX-70 型红外光谱仪进行检测。扫描范围 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 2 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32。

#### 1.4.2 XRD

采用日本理学 D/max2500 PC 型 X 射线衍射仪检测纤维素、NCC 和双醛 NCC 的结晶结构。Cu 靶,  $K\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154$  nm), 管电压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描速率 4.8 °/min, 衍射角范围 10° ~ 60°。对于天然纤维素(纤维素 I), 结晶度  $X_c$  采用曲线相对高度(峰强度)法计算<sup>[7]</sup>。

$$X_c = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $I_{002}$  为 (002) 晶面衍射强度;  $I_{\text{am}}$  为无定形区衍射强度, 对纤维素 I,  $I_{\text{am}}$  为  $2\theta = 18.0^\circ$  的衍射强度。

#### 1.4.3 AFM

将 NCC 和双醛 NCC 制成悬浊液, 并将其稀释, 用超声波细胞破碎仪分散均匀, 用一洁净的滴管吸取一滴悬浊液滴于云母片上, 自然风干, 采用日本电子公司 JSPM-5200 型原子力显微镜进行观察, 轻敲模式, 像素 512 × 512。

#### 1.4.4 聚合度

聚合度的测定, 参考 GB/T 1548—2004 《纸浆黏度的测定》。用试样溶解瓶称取一定量冷冻干燥后的样品, 溶解瓶中加入若干紫铜片, 随后准确量取 25 mL 蒸馏水并加入溶解瓶, 再准确加入 25 mL 铜乙二醇溶液, 塞紧瓶塞, 剧烈摇晃溶解瓶直至样品完全溶解, 将溶液倒入毛细管黏度计中, 测定 (25 ± 0.1) °C 的流出时间, 测量 3 次取平均值, 最后计算出相对黏度, 再由相对黏度查表得出特性黏度  $[\eta]$ , 由式 (3) 计算出纤维素膜的聚合度 DP。

$$\text{DP}^{0.905} = 0.75[\eta] \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对醛基含量的影响

#### 2.1.1 高碘酸钠用量

在反应温度 40 °C、pH 3、反应时间 3 h 的条件

下,探讨高碘酸钠用量对醛基含量的影响,结果如图1所示.由图1可知:高碘酸钠用量越高,醛基含量越大,当高碘酸钠与NCC质量比达到2时,醛基含量趋于平稳.

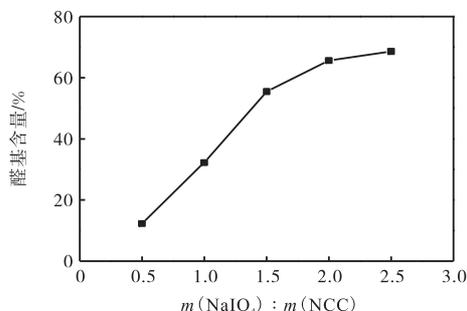


图1 高碘酸钠用量对醛基含量的影响

Fig. 1 Effect of sodium periodate dosage on the content of aldehyde groups

高碘酸钠选择性氧化葡萄糖单元上的 $\text{C}_2-\text{C}_3$ 键,其用量越大,反应的氧化效率越高,醛基含量越高.但高碘酸钠用量过大会发生纤维素分子还原端的“过度氧化”,纤维素分子链上的失水葡萄糖单元由末端逐步脱落,纤维素发生降解,甚至最后被完全溶解<sup>[8]</sup>,故高碘酸钠与NCC的质量比取2为佳.

### 2.1.2 pH

反应体系pH影响着高碘酸钠的氧化性能,当反应体系pH较高时,高碘酸钠不稳定,容易发生变化,其氧化效果大幅下降甚至丧失,容易致使双醛NCC醛基含量下降,因此,本实验在酸性条件下进行<sup>[9]</sup>.在高碘酸钠与NCC质量比为2、反应温度 $40^\circ\text{C}$ 、反应时间3h的条件下,探讨反应体系pH对醛基含量的影响,结果如图2所示.由图2可知:当反应体系 $\text{pH}=3$ 时,醛基含量最高.当溶液pH过低时,虽然高碘酸钠的氧化性提高,但其易发生还原反应,使得参与氧化的高碘酸钠量减少,醛基含量亦随之降低;当pH过高时,反应体系酸度不够,高碘酸钠氧化性降低.因此,反应体系pH应选择3.

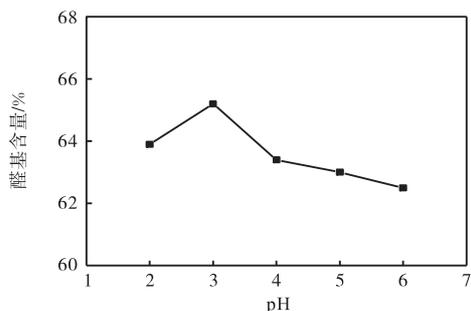


图2 pH对醛基含量的影响

Fig. 2 Effect of pH on the content of aldehyde groups

### 2.1.3 反应温度

在高碘酸钠与NCC质量比为2、pH 3、反应时间3h的条件下,探讨反应温度对醛基含量的影响,结果如图3所示.由图3可知:双醛NCC醛基含量随着温度升高呈先上升再下降的趋势.提高反应温度能够加快NCC的氧化反应速率,从而醛基含量会随之升高,反应温度在 $40^\circ\text{C}$ 时醛基含量达到最高值.温度继续升高,醛基含量反而下降,主要是因为过高的温度会使高碘酸钠分解并生成碘<sup>[10]</sup>,对制备双醛NCC造成干扰,且高碘酸钠含量降低,使得醛基含量降低.故本实验选择 $40^\circ\text{C}$ 作为氧化反应温度.

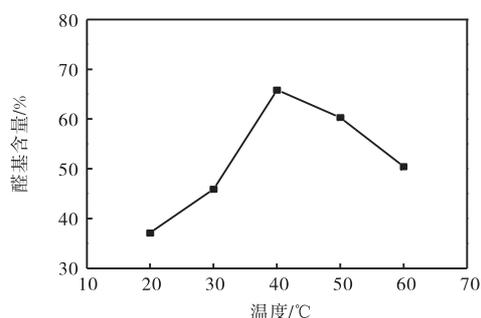


图3 反应温度对醛基含量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the content of aldehyde groups

### 2.1.4 反应时间

在高碘酸钠与NCC质量比为2、pH 3、反应温度 $40^\circ\text{C}$ 的条件下,探讨反应时间对醛基含量的影响,结果如图4所示.

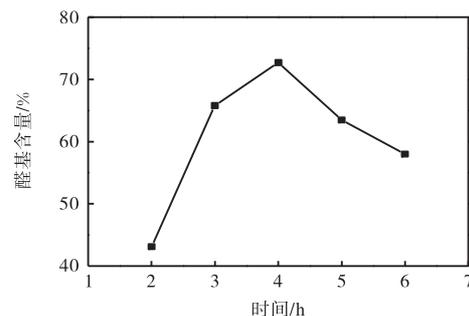


图4 反应时间对醛基含量的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the content of aldehyde groups

由图4可知:随着反应时间的延长,醛基含量快速增加,当时间达到4h后,醛基含量开始下降.NCC结晶度高,反应的可达度低,氧化剂分子难以渗透到结晶区内部与纤维素反应,因此延长反应时间较难提高醛基含量.而反应时间过长,双醛NCC上的醛基会和纤维素链上的羟基发生缩合反应,生成半缩醛消耗了一部分的醛基,使得醛基含量下降<sup>[11]</sup>.

所以在本实验条件下,反应时间为 4 h 时,醛基含量最高,达到 73%.

### 2.2 双醛 NCC 的表征

本实验通过改变高碘酸钠的用量得到不同醛基含量的双醛 NCC. 例如:高碘酸钠与 NCC 质量比为 0.5、反应温度 40 °C、pH 3、反应时间 4 h 时,双醛 NCC 醛基含量为 14%;高碘酸钠与 NCC 质量比为 2、反应温度 40 °C、pH 3、反应时间 4 h 时,双醛 NCC 醛基含量为 73%.

#### 2.2.1 FTIR

NCC 以及醛基含量为 14%、73% 的双醛 NCC 样品的红外光谱如图 5 所示.

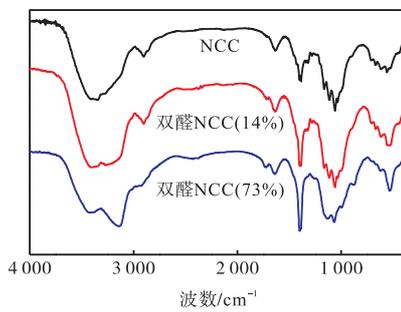


图 5 不同样品的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of different samples

在图 5 中,3 350  $\text{cm}^{-1}$  处大而宽的峰是 O—H 伸缩振动吸收峰,说明存在羟基;2 910  $\text{cm}^{-1}$  附近是伯碳 C—H 的伸缩振动吸收峰,1 720  $\text{cm}^{-1}$  处为—CHO 特征吸收峰,1 640  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰是羧基伸缩振动峰,1 450  $\text{cm}^{-1}$  处是 C—O—C 伸缩振动峰. 对比不同样品的谱图发现:醛基含量为 73% 的双醛 NCC 样品在 3 350  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰有所减弱,说明该样品羟基减少,形成了醛基;两种双醛 NCC 样品在 2 910  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰减弱,且 1 722  $\text{cm}^{-1}$  处出现醛基的特征吸收峰,证明 NCC 葡萄糖单元上有醛基产生. 对比两种双醛 NCC 样品的谱图,由于醛基含量为 73% 的双醛 NCC 的醛基含量较高,因此它的醛基特征吸收峰强度要强于醛基含量为 14% 的双醛 NCC<sup>[12-15]</sup>.

#### 2.2.2 XRD

X 射线衍射图的不同特征反映高聚物结晶结构的差别,衍射图中的峰高(衍射强度)和半峰宽(衍射角)与颗粒内部结晶区中的晶粒大小形状有关,晶粒越大,衍射峰越高,半峰宽越小. 不同样品的 X 射线衍射图如图 6 所示.

纤维素从结构上可分为结晶区和非结晶区,图 6 可证实纤维素内部明显存在结晶区. 4 种样品在  $2\theta = 22^\circ$  左右处都有 1 个强的峰,在  $2\theta = 14^\circ \sim 18^\circ$  有 1 个

较小的峰,证明 4 种样品皆为纤维素 I 型晶体<sup>[16]</sup>. 溶解浆(结晶度 74%)酸水解成 NCC(结晶度 91%)后,结晶度升高,这是由于酸首先进攻纤维素的无定形区而保留结晶区的缘故;NCC 被氧化成双醛 NCC 后,结晶度分别下降至 86%、80%,是因为随着氧化的进行,羟基减少,NCC 的结晶区被破坏,结晶结构逐渐减少导致结晶度降低,醛基含量为 73% 时,结晶度降低明显.

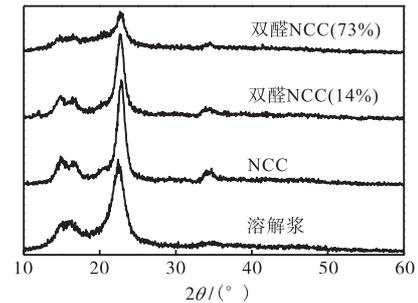
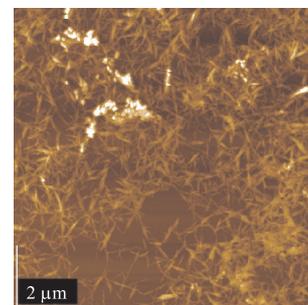


图 6 不同样品的 X 射线衍射图

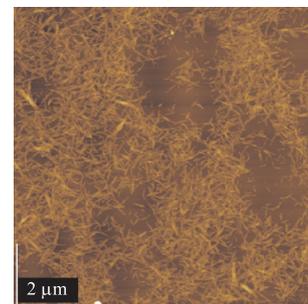
Fig. 6 XRD patterns of different samples

#### 2.2.3 AFM

NCC 以及醛基含量为 73% 的双醛 NCC 样品的原子力显微镜图片见图 7.



(a) NCC



(b) 双醛 NCC(73%)

图 7 NCC 和双醛 NCC 的 AFM 图

Fig. 7 AFM of NCC and dialdehyde NCC

由图 7 可知:NCC 呈梭形棒状结构,宽度在 10 nm 左右,平均长度为 395 nm;NCC 经过高碘酸钠

氧化后,纤维素大分子有所降解,双醛 NCC(73%),宽度在 10 nm 左右,平均长度为 348 nm. AFM 观察样品直径较文献报道的尺寸<sup>[17]</sup>大,这主要是由于 AFM 针尖效应对样品表面的影响,因此与实际相比所测得的样品尺寸偏大<sup>[18]</sup>.

#### 2.2.4 聚合度

不同纤维素样品的聚合度见表 1.

表 1 不同纤维素样品的聚合度  
Tab. 1 DP of different cellulose samples

样 品	聚合度
溶解浆	705
NCC	144
双醛 NCC(73%)	75

纤维素的酸水解过程中,浓酸会使纤维素分子中 $\beta$ -(1,4)糖苷键断裂,而且,纤维素中含有大量无定型区,水解容易进行,所以在纤维素酸水解成 NCC 后,聚合度大幅下降;而在 NCC 被高碘酸钠氧化后,分子链也受到一定程度的破坏,虽然高碘酸盐对纤维素葡萄糖结构单元中的 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 的反应相对专一,其聚合度也有较大幅度下降.

### 3 结 论

(1)采用高碘酸钠法对 NCC 进行氧化制备双醛 NCC 的适宜条件为:高碘酸钠与 NCC 的质量比为 2、反应温度 40 ℃、pH 3、反应时间 4 h; FTIR 检测出了醛基的存在,证明了双醛 NCC 生成. 该条件下得到的双醛 NCC 醛基含量为 73%.

(2)纤维素水解成 NCC、NCC 氧化成双醛 NCC 后结晶度均发生了变化;NCC 呈梭形棒状结构,氧化后粒径变小,聚合度也大幅降低.

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 王俊芬,吴玉英,张学铭. 自制纳米纤维素助留/助滤剂及其增强效果[J]. 纸和造纸,2015,34(2):27-29.
- [3] Verma V, Verma P, Ray P, et al. 2,3-Dihydrazone cellulose: Prospective material for tissue engineering scaffolds [J]. Materials Science and Engineering: C, 2008, 28(8):1441-1447.
- [4] Sun B, Hou Q, Liu Z, et al. Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive[J]. Cellulose, 2015, 22(2):1135-1146.
- [5] Yang H, Alam M N, van de Ven T G M. Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers[J]. Cellulose, 2013, 20(4):1865-1875.
- [6] 刘燕,冯亚青,李熙凤,等. 氧化纤维素的制备研究[J]. 化学工程,2002,30(6):54-58.
- [7] 崔懂礼,杨雅兴,金燕,等. 马铃薯渣纤维素的纯化及纳纤化[J]. 天津科技大学学报,2015,30(1):51-55.
- [8] 熊捷,叶君,何小维,等. 改进非均相高碘酸氧化纤维素反应[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(3):172-175.
- [9] Liu X L, Wang L J, Song X P, et al. A kinetic model for oxidative degradation of bagasse pulp fiber by sodium periodate[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(1):218-223.
- [10] 陶芙蓉,王丹君,宋焕玲,等. 高碘酸钠催化微晶纤维素的氧化[J]. 分子催化,2011,25(2):119-123.
- [11] 赵希荣,夏文水. 高碘酸钠氧化棉布纤维反应条件的研究[J]. 纤维素科学与技术,2003,11(3):17-21.
- [12] Peng F, Ren J L, Xu F, et al. Comparative study of hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugarcane bagasse[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(14):6305-6317.
- [13] Sun R C, Sun X F, Liu G Q, et al. Structural and physicochemical characterization of hemicelluloses isolated by alkaline peroxide from barley straw[J]. Polymer International, 2002, 51(2):117-124.
- [14] Zaman M, Xiao H N, Chibante F, et al. Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1):163-170.
- [15] Liu Z H, Fatehi P, Sadeghi S, et al. Application of hemicelluloses precipitated via ethanol treatment of pre-hydrolysis liquor in high-yield pulp[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(20):9613-9618.
- [16] Tang Y J, Yang S J, Zhang N, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis[J]. Cellulose, 2014, 21(1):335-346.
- [17] 唐丽荣,黄彪,戴达松,等. 纳米纤维素晶体的制备及表征[J]. 林业科学,2011,47(9):119-122.
- [18] 吕维刚,力虎林,杨得全,等. 纳米颗粒材料表面形貌结构 AFM 表征中针尖干扰的修正与评价[J]. 物理,2000,29(4):237-240.

责任编辑:周建军