



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190130

植物纤维的阳离子化改性及其对纤维结构的影响

张世超, 刘佳璇, 李 群

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 通过对纤维阳离子化预处理过程进行优化, 制备表面带有正电荷的阳离子纳纤化纤维素 (CNFC). 采用红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射光谱 (XRD) 和热重分析 (TG) 对阳离子化前后纤维的结构和热稳定性变化进行分析. 利用扫描电镜 (SEM) 对 CNFC 的表面形貌进行观察. 结果表明最佳醚化条件为: 醚化温度 50 °C、醚化时间 2.5 h、NaOH 与醚化剂 EPTMAC 的物质的量比为 2.0, 醚化剂 EPTMAC 与纤维素葡萄糖单元的物质的量比为 1.5. 经过阳离子化处理, 纤维素的结晶度和热稳定性降低.

关键词: 阳离子化; 纳纤化纤维素; 阳电荷密度; 结晶结构; 热稳定性

中图分类号: TS721⁺.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2020)05-0015-05

Cationic Modification of Plant Fibers and its Effect on Fiber Structure

ZHANG Shichao, LIU Jiakuan, LI Qun

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

Abstract: Cationic nanofibril cellulose (CNFC) with positive charge on the surface was prepared through optimizing the pretreatment process of fiber cationization. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X ray diffraction spectroscopy (XRD), and thermogravimetric (TG) were used to analyze the changes of fiber structure and thermal stability before and after cationization. The surface morphology of CNFC was observed with scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the optimum etherification conditions were as follows: the etherification temperature was 50 °C, etherification time 2.5 h, the molar ratio of NaOH to etherification agent EPTMAC 2.0, and the molar ratio of EPTMAC to cellulose glucose unit was 1.5. After the cationic treatment, the crystallinity and thermal stability of the cellulose decreased.

Key words: cationization; nanofibril cellulose; positive charge density; crystal structure; thermal stability

纤维素是由 D-吡喃式葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键连接而成的一种植物源多糖. 它是地球上最丰富的可再生天然高分子材料, 是植物结构中最主要的增强成分, 几乎占木材有机组成部分的 50%. 由于对环保和生物相容性产品的需求日益增长, 在各种应用领域, 如医药、化妆品、汽车工业、纺织或包装, 纤维素基材料成为众多研究的重点和热点. 与天然纤维素纤维相比, 纳纤化纤维素 (NFC) 具有更大的比表面积、更高的结晶度和更高的透明度使其具有更高的均一性、更高的拉伸强度和杨氏模量、更小的纤维尺寸 (更高的纵横比) 和表面大量的反应性羟基^[1]. 目

前, 已经有许多研究表明 NFC 在复合材料中具有增强作用. 胡月等^[2]以木粉为原料通过化学结合机械处理的方法制备出 NFC 并利用真空过滤的方法获得了高强度且透明性很高的 NFC 薄膜, 测试结果表明: NFC 膜的拉伸强度高达 102 MPa, 弹性模量高达 5 741 MPa, 透过率高达 86.9%. 同时, 这些薄膜也具有良好的气体阻隔性, 在许多涂层和阻隔技术中都有应用价值^[3].

然而, 在植物组织中纤维素分子链之间由于庞大的氢键网络使纤维素纤维的解离十分困难, 往往需要巨大的机械能耗, 从而限制了 NFC 的规模化制备和

收稿日期: 2019-04-29; 修回日期: 2019-06-05

基金项目: 国家重点研发计划项目资助 (2017YFB0307900)

作者简介: 张世超 (1991—), 男, 河南平顶山人, 硕士研究生; 通信作者: 李 群, 研究员, liqun@tust.edu.cn

应用. 通过对纤维进行阳离子化改性, 在其表面引入正电荷可以促进纳米纤丝的分选. 同时, 特别是在造纸和印染行业, 阳离子纳纤化纤维素作为添加剂不仅可以提高产品的强度, 而且能增加阴离子助剂和染料分散性和留着率, 提高纤维的可染性^[4]. 目前, 阳离子改性的研究大多集中在 NFC 产品的制备和表征上, 很少关注改性对纤维结构的影响, 因此探索阳离子化处理对纤维结构的影响, 为功能性 NFC 的制备和优化提供理论参考是十分重要的.

本研究以 2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵 (EPTMAC) 为阳离子醚化剂对针叶木漂白硫酸盐浆 (NBKP) 进行化学预处理, 通过对预处理过程的优化并经过后续的高压均质处理, 制得阳离子纳纤化纤维素 (CNFC), 研究植物纤维的阳离子改性及其对纤维结构的影响.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

NBKP, 初始打浆度为 16°SR, 取自中国制浆造纸研究院有限公司. 氢氧化钠、EPTMAC、异丙醇、冰醋酸、盐酸、浓硫酸, 分析纯; 溴化钾, 色谱纯. 所用药品均购自国药集团化学试剂有限公司.

SK06 GT 型超声波清洗器, 上海科导超声仪器有限公司; Mutek™ PCD-04 型颗粒电荷测定仪, 瑞典 BTG 公司; FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 天津港东科技发展股份有限公司; JSM-IT300 型扫描电子显微镜 (SEM); XRD-7000S/L 型 X 射线衍射仪 (XRD), 岛津企业管理 (中国) 有限公司; Q50-TGA 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA 仪器公司.

1.2 纤维的阳离子化处理

10 g 分散均匀的浆料配制成 35% 的浓度后被引到聚乙烯袋中, 加入 NaOH 粉末和少量异丙醇, 手工捏合至混合均匀, 在 30 °C 下用超声波清洗器辅助分散 30 min, 每隔 10 min 手搓一次; 然后加入一定量的 EPTMAC 固体醚化剂, 将混合物置于恒温水浴锅中进行醚化反应, 每隔 10 min 手搓一次; 最后加入质量分数为 30% 的冰醋酸溶液终止反应, 并用去离子水彻底冲洗, 去除反应副产物及未反应的试剂.

1.3 阳离子纤维的高压均质处理

阳离子纤维被稀释到 1% 的浓度并引到高压均质机中, 先使浆料在无压条件下循环 2 次确保悬浮液完全分散, 这样可以防止直接加压导致纤维在均质阀与冲击环的狭小间隙里团聚而造成设备堵塞; 然后逐渐

增大压力到 40 MPa 并循环 15~20 次, 收集产品冷藏备用.

1.4 分析方法

1.4.1 阳电荷密度的测定

采用胶体反滴定法测定阳离子纤维的阳电荷密度. 具体方法如下: 向阳离子纤维中加入去离子水配成浓度为 0.5% 的悬浮液, 调节 pH = 2.5 以去除纤维表面阴离子的干扰. 取适量待测样品置于小烧杯内, 加入足量的标准阴离子聚电解质 (PES-Na), 然后置于磁力搅拌器上搅拌 2 h, 离心取上清液, 用颗粒电荷测定仪以标准阳离子聚电解质 (poly-DADMAC) 反滴定该上清液中未反应的 PES-Na.

1.4.2 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对纤维进行结构分析. 将样品与光谱纯 KBr 在 105 °C 的电热鼓风干燥箱中干燥 4 h 后, 取 100 mg KBr 与 1 mg 样品混合后研磨粉碎, 然后用压片机在 10 MPa 压力下挤压 1 min 进行制片, 用傅里叶红外光谱仪对样品进行扫描测定, 光谱记录范围为 400~4 000 cm⁻¹.

1.4.3 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射仪研究样品纤维素的晶体结构并计算结晶度. 测试条件如下: Ni 片滤波, 靶型铜, 辐射 Cu-K α , 电压 46 kV, 电流 100 mA, 测试的范围 2 θ = 10°~32°, 扫描速率 2°/min. 利用 Jade 6.0 软件通过分峰拟合的方法计算样品的结晶度.

1.4.4 热重分析

采用热重分析仪分析纤维素的醚化反应对纤维热稳定性的影响, 具体步骤如下: 称取 5 mg 干燥的待测样品置于热重分析仪中, 测试在连续流动的氮气氛围下进行, 氮气的流量为 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 升温范围为 50~600 °C.

1.4.5 扫描电镜分析

分散好的纤维样品经过喷金处理后用扫描电镜进行表面形貌分析.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对纤维阳离子化的影响

在 NaOH 用量为纸浆纤维质量的 30%、醚化剂用量与纤维素脱水葡萄糖单元物质的量比为 0.5 的条件下, 研究醚化温度 (控制醚化时间为 3 h) 和醚化时间 (控制醚化温度为 50 °C) 对阳离子纤维电荷密度的影响, 结果如图 1 所示.

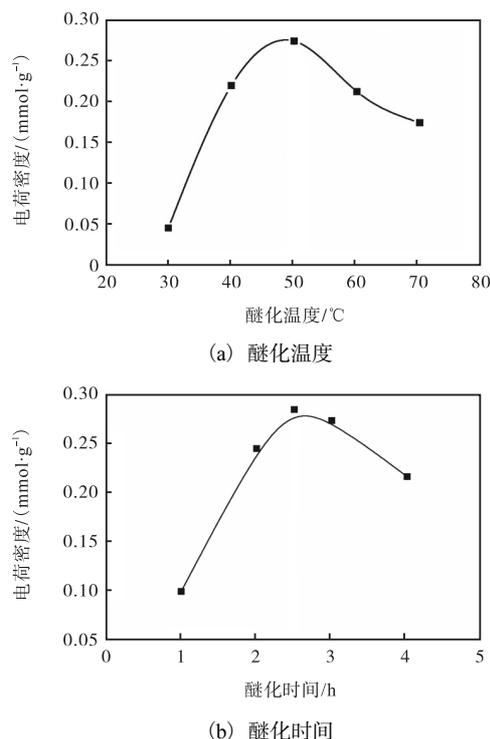


图 1 醚化温度和醚化时间对纤维阳离子化的影响

Fig. 1 Effects of temperature and time for etherification on the cationization of fibers

由图 1(a) 看出: 随着醚化温度的升高, 阳离子纤维的电荷密度先上升后下降. 当温度从 30 °C 增加到 50 °C 时, 阳电荷密度从 0.045 mmol/g 增大到了最大值 0.271 mmol/g. 之后温度继续升高到 70 °C, 电荷密度逐渐下降. 这是因为温度升高不仅促进了纤维素的润胀, 同时又降低了醚化剂的黏度, 使 NaOH 溶液和醚化剂更加容易进入到纤维的内部活化并与羟基反应, 因此纤维阳离子化程度逐渐上升. 但是温度过高时, 醚化剂和阳离子纤维的碱性水解加剧, 造成阳离子化反应程度下降^[5]. 由图 1(b) 可以看出: 醚化时间对电荷密度的影响与醚化温度对电荷密度的影响趋势基本一致, 即随着反应时间的延长, 阳离子纤维的电荷密度呈现先增大后减小的趋势. 当反应时间从 1 h 延长到 2.5 h 时, 阳电荷密度从 0.098 mmol/g 增大到了最大值 0.282 mmol/g, 之后继续延长时间到 4 h, 电荷密度逐渐降低. 这是由于纤维内部复杂的结构导致了试剂的渗透性和可及性较低, 因此试剂与纤维内部羟基的接触以使羟基活化并与醚化剂发生反应所需的时间比较长; 但时间过长会导致 EPTMAC 以及产物的水解速度加快, 表面阳电荷密度减小.

2.2 试剂用量对纤维阳离子化的影响

在醚化时间为 2.5 h、醚化温度为 50 °C 的条件下, 研究了 NaOH 用量(控制醚化剂与纤维素脱水葡

萄糖单元物质的量比为 0.5) 以及醚化剂用量(控制 NaOH 的与醚化剂物质的量比为 2.0) 对阳离子纤维电荷密度的影响, 结果如图 2 所示.

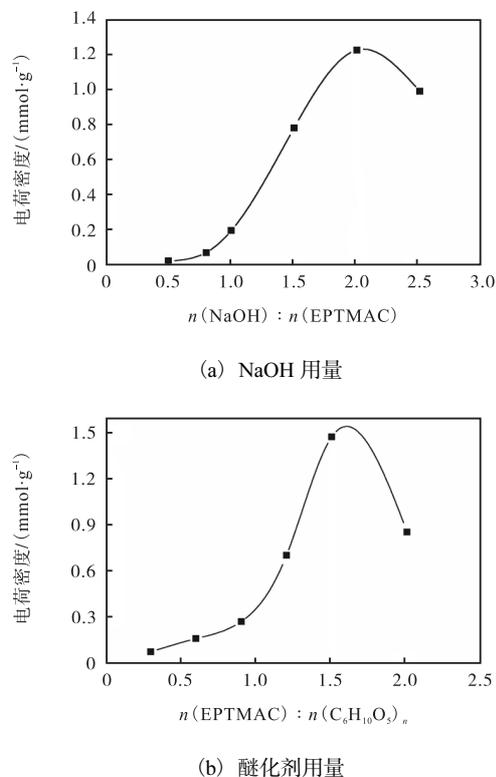


图 2 试剂用量对纤维阳离子化的影响

Fig. 2 Effect of reagent dosage on the cationization of fibers

由图 2(a) 看出: 随着 NaOH 用量的增加, 阳离子纤维的电荷密度先增加后降低. 当 NaOH 与醚化剂物质的量比从 0.5 增加到 2.0 时, 阳电荷密度从 0.024 mmol/g 剧烈增加到了 1.22 mmol/g; 然后继续增加 NaOH 用量, 阳电荷密度降低. 这是因为 NaOH 的存在一方面能活化纤维素羟基使之反应性提高, 另一方面也为醚化反应提供必需的碱性环境, 促进环氧基的亲核反应. 在 NaOH 用量较低的情况下, 用于醚化反应发生的有效 NaOH 的量很低, 导致阳离子化程度低; 随着 NaOH 用量的增加, 进入纤维内部的 NaOH 和醚化剂量增加, 大量的羟基和环氧基团被活化而发生反应, 使醚化程度大幅度提高; 然而继续加入过量的 NaOH 会导致 EPTMAC 和阳离子纤维的降解, 纤维阳离子化程度下降.

由图 2(b) 可见: 随着醚化剂用量的增加, 阳离子纤维的电荷密度呈现先增大后减小的趋势. 当醚化剂用量与纤维素脱水葡萄糖单元物质的量比从 0.3 增加到 1.5 时, 电荷密度从 0.07 mmol/g 增加到最大值, 达到 1.46 mmol/g; 继续增加醚化剂的用量, 电荷

密度有所下降. 这是因为体系中醚化剂浓度过大, 导致醚化剂和已产生的阳离子纤维碱性水解加剧; 另外从分子层面考虑, 当纤维素上一部分羟基被季铵基团取代后, 由于空间位阻效应和静电排斥作用, 其他位置羟基的反应也受到了阻碍^[5].

2.3 阳离子化对纤维官能团结构的影响

原浆纤维和阳离子纤维的红外光谱如图 3 所示. 由图 3 可知: 3417 cm^{-1} 处附近均有羟基强烈的伸缩振动峰, 吸收峰面积较大^[6-7]; 2920 cm^{-1} 处的吸收峰归属于葡萄糖六元环上的 C—H 伸缩振动; 1640 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由纤维在空气中吸收水分导致^[8]; 901 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于纤维素葡萄糖单元之间糖苷键的 C—H 伸缩振动; 1043 cm^{-1} 附近的吸收峰为纤维素以及产物的醚键(C—O—C)的特征吸收峰^[9]. 与原浆纤维不同的是, 阳离子纤维的谱图在 1480 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰, 即 C—N 键伸缩振动吸收峰, 这是由纤维素羟基被季铵盐基团取代而引入的氮甲基造成的. 这说明醚化反应改变了纤维素的官能团结构, 完成了季铵盐在纤维素上的接枝^[10].

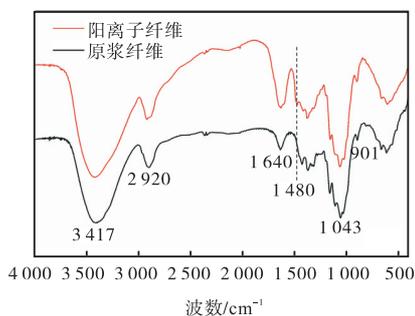


图 3 原浆纤维和阳离子纤维的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of original fibers and cationic fibers

2.4 阳离子化对纤维结晶结构的影响

原浆纤维和阳离子纤维的 X 射线衍射对比如图 4 所示. 原浆纤维表现出典型的纤维素 I 型结构, 即 X 射线衍射图谱有 3 个非常明显的峰, 分别在 22.6° 、 15.1° 和 16.2° 处, 分别对应纤维素主结晶峰(002)和(101)、(10 $\bar{1}$)晶面结构, 结晶度为 73.6%. 而对于阳离子改性后的纤维, 结晶峰强度明显降低, 主结晶峰(002)向左偏移, 且在 12.3° 和 20.6° 出现了两个新的峰, 证明部分纤维素的结晶形态由纤维素 I 型转变为纤维素 II 型, 这是因为碱处理导致纤维素发生重结晶. 结晶度从 73.6% 下降到 58.3%, 这主要是因为试剂渗入结晶区和羟基被取代削弱了分子间氢键作用, 破坏了纤维素的结晶结构^[11].

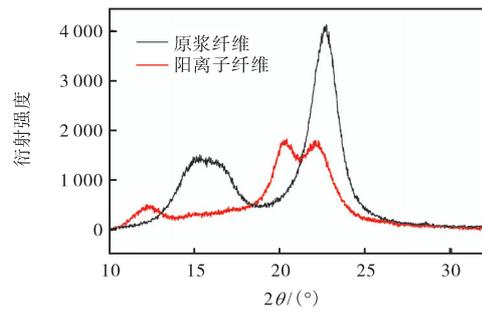


图 4 原浆纤维和阳离子纤维的 X 射线衍射图

Fig. 4 X ray diffraction patterns of original fibers and cationic fibers

2.5 阳离子化对纤维热稳定性的影响

利用热重法测定了纤维在室温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的热性能, 原浆纤维和阳离子纤维的质量随温度变化的热重(TG)曲线如图 5 所示.

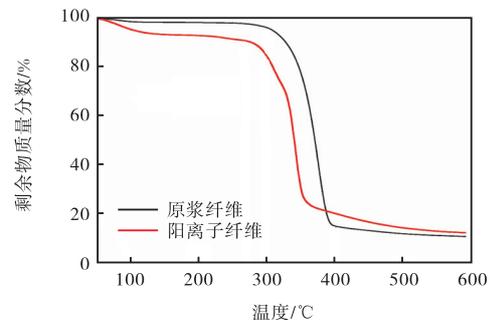


图 5 原浆纤维和阳离子纤维的热重分析曲线

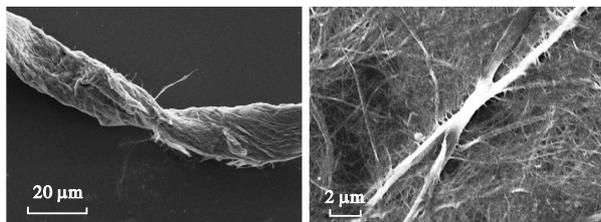
Fig. 5 Thermogravimetric analysis curves of original fibers and cationic fibers

由图 5 可见: 纤维的质量损失过程主要分为三步. 第一步是温度从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 这是由于纤维表面水分以及纤维素内部结合水分的蒸发而造成的质量损失; 第二步是温度从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重, 是由于纤维素的分解而产生的, 这一步是失重的主要过程, 大约 80% 的质量都是在这一步损失掉的; 第三步失重是由于部分分解的纤维素在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温发生氧化和炭化以及不易挥发的盐或矿物质等造成的^[12]. 相比于原浆纤维, 阳离子纤维的 TG 曲线上的第二步失重过程开始较早, 即在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始发生降解, 这可能与阳离子纤维结晶度降低有关. 另外还发现, 阳离子纤维在 $275\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ 失重率减小, 这是因为醚化反应产生新的结构与纤维素的稳定性不同^[13-15]. 这些结果清楚地表明, 阳离子改性后的纤维素稳定性下降.

2.6 阳离子纤维的形貌分析

高压均质处理前后的阳离子纤维的扫描电镜图片如图 6 所示. 从图 6(a)可以看出, 改性后得到的阳

离子纤维在 NaOH 的作用下发生润胀,表面粗糙,纤维结构疏松,细胞壁发生剥落,纤维表面出现了分丝起毛现象,部分纤丝从纤维束中初步解离出来。如图 6(b)所示,结构疏松的纤维束经过后续的高压均质作用,纤丝进一步分离成直径在 100 nm 左右、长度在几微米的 CNFC。



(a) 未高压均质处理 (b) 高压均质处理后

图 6 阳离子纤维的扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of cationic fibers

因此,通过以上结果可以得出对纤维进行阳离子处理不仅可以提高 NFC 的制备效率,还能拓宽其应用范围,这是因为纤维素的醚化反应在纤维表面引入正电荷,微纤丝之间由于静电斥力作用而使氢键作用减弱,因此再在机械外力作用下很容易发生解离。

3 结论

(1) 纤维阳离子化的最佳条件为:醚化温度 50 °C、醚化时间 2.5 h、醚化剂 EPTMAC 与纤维素葡萄糖单元的物质的量比为 1.5、NaOH 与醚化剂的物质的量比为 2.0。在此条件下制备得到的 CNFC 直径分布在纳米尺寸,表面电荷密度达到 1.46 mmol/g。

(2) 阳离子化处理导致纤维素的结晶结构发生变化,从纤维素 I 型转变为纤维素 II 型,结晶度下降,热稳定性下降。

(3) 阳离子化处理改变了纤维素的官能团结构,在纤维表面引入了正电荷,使纤维结构更加疏松,微纤丝之间由于静电斥力作用而更加容易解离。

参考文献:

[1] Isogai A. Wood nanocelluloses: Fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials[J]. *Journal of Wood Science*, 2013, 59(6): 449–459.
 [2] 胡月,李大纲,徐丽,等. 高强度透明纳米纤维素膜的制备及性能研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2012, 20(3): 51–56.
 [3] Hayaka F, Tsuguyuki S, Tadahisa I, et al. Transparent

and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 162–165.

- [4] 谢玮. 纤维基造纸助留助滤剂的制备与应用研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2009.
 [5] 潘安龙,吴修利,邢大辉,等. 半干法制备高取代度阳离子淀粉及表征[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 6–10.
 [6] Jahan M S, Saeed A, He Z, et al. Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose[J]. *Cellulose*, 2011, 18(2): 451–459.
 [7] Zaman M, Xiao H, Chibante F, et al. Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 163–170.
 [8] Ren J L, Sun R C, Liu C F, et al. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(11): 2579–2587.
 [9] Liu Z, 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.
 [10] Zhang F L, Pang Z Q, Dong C H, et al. Preparing cationic cotton linter cellulose with high substitution degree by ultrasonic treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 132: 214–220.
 [11] Aguado R, Moral A, Tijero A. Cationic fibers from crop residues: Making waste more appealing for papermaking[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 174: 1503–1512.
 [12] 张雪,白雪峰. 几种纤维素类生物物质的热重分析研究[J]. *化学与黏合*, 2011, 33(6): 10–14.
 [13] Hablot E, Bordes P, Pollet E, et al. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93(2): 413–421.
 [14] Yan L, Tao H, Bangal P R. Synthesis and flocculation behavior of cationic cellulose prepared in a NaOH/urea aqueous solution[J]. *Clean: Soil, Air, Water*, 2009, 37(1): 39–44.
 [15] Danilovas P P, Rutkaite R, Zemaitaitis A. Thermal degradation and stability of cationic starches and their complexes with iodine[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 112: 721–728.

责任编辑:周建军