

碱热协同高压射流方法对微纤化纤维素物化特性的影响

赵 纯, 吴 雪*, 刘 斌, 孙世琪, 李汇琳

(北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘要:微纤化纤维素及其分散液因其独特的性能受到广泛关注。本研究采用不同浓度 NaOH 溶液恒温热处理协同高压射流的方法进行微纤化纤维素的制备研究。电镜观察结果说明, 10% 以上 NaOH 溶液的处理对纤维素的剥离效果更好, 12% 和 14% NaOH 溶液促使纤维素棒状结构卷曲。微纤化纤维素样品的结晶度随 NaOH 浓度增加而降低, 当 NaOH 浓度为 14% 时, 微纤化纤维素的结构由纤维素 I 转化为纤维素 II。随着 NaOH 浓度升高, 微纤化纤维素样品的热稳定性变差, 样品的拉伸强度和弹性模量变低, 而断裂伸长率几乎不发生改变。

关键词:微纤化纤维素; NaOH 处理; 高压射流; 微细化

引言

微纤化纤维素是纳米材料的代表之一, 它不仅保留了天然纤维素的特性, 而且赋予纳米粒子高强度、高结晶度、高比表面积和高拉伸强度^[1~3]。在医学上, 微纤化纤维素特殊的超微形态能牢固地吸附药物及其它配料, 所形成片剂不易吸湿, 可迅速崩解, 因而被广泛用于制造咀嚼药片、糖衣片和膜衣片等^[4]; 在废水处理中, 利用微纤化纤维素良好的分散性、稳定性和多孔网状结构, 非常适合作为制备纳米零价铁的负载材料, 应用于造纸废水的深度处理^[5]; 在造纸业中, 微纤化纤维素比表面积增大, 而且表面存在大量的极性羟基, 将其加入到纸浆中, 能够与纸浆纤维紧密结合, 从而提高纸浆纤维之间的结合力, 因此微纤化纤维素可作为制浆造纸过程中的增强剂、助留剂和助滤剂^[6~10]。

微纤化纤维素的制备通常采用剪切、摩擦等机械力作用将原料解离成纳米级宽度和微米级长度的微纤丝束。主要加工设备为高压均质机、高速剪切均质机、高压微射流机等。Iwamoto 等^[11]将纤维素浆料经高速剪切均质机处理 15 次, 得到直径 50~100nm 的纤维素微纤。Lee 等^[12]以微晶纤维素为原料, 采用高压微射流机在 137.9MPa 下制备微纤化纤维素, 处理 5~10 次时, 显著提高了纤维素薄膜的拉伸弹性模量和拉伸强度, 但基本不影响薄膜的热稳定性。然而, 单纯的机械力作用能耗高、操作次数多, 限制了微纤化纤维素的规模化工业生产, 诸多前处理方法研究, 如氢氧化钠、硫化钠或亚硫酸钠等纯化处理, 可以在纤维的表面引入电荷, 然后通过机械力作用来获得纤维素微纤, 从而降低能量损耗^[13~18]。郭婷等^[19]将微晶纤维素的碱性分散液在 60℃, 300r/min 的转速下搅拌 2h 后, 经 100MPa 高压均质机处理 30 次, 经碱处理制得的微纤化纤维素比未经碱处理的结晶度大, 热稳定性强。高压射流原理是将物料以高压状态射入孔径为微米级的阀体, 在阀孔入口处产生巨大的压力梯度, 使物料受到高速剪切作用, 完成初次粉碎; 物料经阀孔后形成高速射流, 在阀孔出口处物料受到速度差和湍流作用, 完成二次破碎。笔者比较发现, 高压均质机的机械力作用通道为圆盘状缝隙, 缝隙圆面两维尺寸较大, 仅缝隙宽度方向为微米级, 即仅宽度单一维度有巨大的压力和速度梯度, 而高压微射流的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.07.006

收稿: 2019-12-30; 修回: 2020-06-01;

基金项目: 国家重点研发计划资助(2016YFD0400305);

作者简介: 赵纯(1997-), 女, 硕士研究生, 机械工程专业。E-mail: Z_Chun163@163.com;

* 通讯联系人: 吴雪(1974-) 女(汉族), 河南南阳人, 主要从事食品加工技术与装备研究。E-mail: wuxue@th.btbu.edu.cn, kni.net

机械力作用通道为微米级孔道,孔断面两个方向尺寸皆为微米级,即在两维方向存在巨大的压力和速度梯度。本文尝试 NaOH 预处理结合高压微射流两维方向皆有机机械力作用的特点,通过微观结构观察、结晶度、热稳定性和纤维薄膜拉伸力学特性进行分析,以探讨该制备方法对细化纤维素粒径和性状的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

纤维素(标称 $90\mu\text{m}$):化学级,Aladdin 公司;NaOH:化学级,Aladdin 公司。

1.2 仪器与设备

高压射流均质机,NCJJ-Q 007/200,电机功率 750W,廊坊通用机械制造有限公司;601 型电磁搅拌机,上海三信仪表厂,主轴转速 $0\sim 1500\text{rpm}$ 可调;质构分析仪,型号 TMS-PRO,美国 FTC 公司生产;FD-1A-50 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司,冷阱温度 -55°C ;飞纳台式扫描电镜,荷兰 Phenomworld 公司生产,全量程采用:激光衍射法与完全迷失光散射理论,湿法测量范围为 $0.02\sim 2000\mu\text{m}$,重复性 $\pm 0.5\%$,准确性 $\pm 1\%$;STA7200 热重分析仪,日本 HITACHI 公司生产;XPert³ Powder X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 纤维素悬液配制与化学预处理 纤维素粉分别与 2%、4%、6%、8%、10% 的 NaOH 溶液以质量比 3:97 混匀, 70°C 处理 1h 后,软化水洗涤至 pH 值 7.0~7.5,高速搅拌机(500r/min , 2min)混匀分别得到 5 个化学预处理样品。

1.3.2 高压射流处理 高压射流均质处理每个样品 4 次,工作压力 120MPa。直接取部分样液进行扫描电镜分析。经真空冷冻干燥制得的冻干粉作为 X 衍射分析和热重分析样品。

1.3.3 扫描电镜分析 将每个高压射流处理样品稀释 5 倍,均匀搅拌后,滴 1 滴至样品台的导电胶上自然晾干,喷金处理 90s 后,在 10kV 电压下进行扫描电镜观察。

1.3.4 X 衍射分析 对 5 个冻干粉样品其进行 X 衍射分析。分析条件为:铜靶,入射线波长 0.15418nm ,Ni 滤波片,扫描射线角度变动范围 2θ 约 $10\sim 30^\circ$ 之间;扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$;结晶度 C_l 由公式(1)确定:

$$C_l = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{200}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_l 为结晶度,用百分数来表示, I_{200} 为 $2\theta = 22.6^\circ$ 时的衍射峰值,表示衍射强度总和,该衍射强度总和为纤维素结晶区域和无定形区域; I_{am} 是 $2\theta = 18.6^\circ$ 时的衍射峰值,表示纤维素无定形区域的衍射强度。

1.3.5 热重分析 对 5 个冻干粉样品分别进行热失重分析,最高温度为 650°C ,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.6 纤维素薄膜拉伸性能分析 取原样悬液和经 1.3.2 高压射流处理的 5 个液态样品各 30mL 置于试管中,滴入 3 滴甘油,用真空抽滤机抽滤成膜,每个样品制备 3 片膜。将所有制备的膜置于 60°C 的恒温箱中烘干 48h。

应用 10mm 宽标准切刀将样品膜切成样条,用千分尺测量厚度 b 并记录,用 FTC-质构仪进行拉伸实验,每个膜样品测量 3 次。拉伸条件为:拉伸速度 0.5mm/s ,拉伸标距 10mm。

拉伸强度:

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{A} \quad (2)$$

式中: σ 为拉伸强度(MPa), $F_{\max}$ 为最大拉力(N), A 为膜样品的初始断面面积 $A = 10 \times b (\text{mm}^2)$, b 为膜样品厚度(mm)。

断裂伸长率:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (3)$$

式中: ε 为应变, 用比值或百分数表示, L_0 为试样的初始标距 (mm), ΔL_0 为样标记之间的长度增量 (mm)。

拉伸弹性模量:

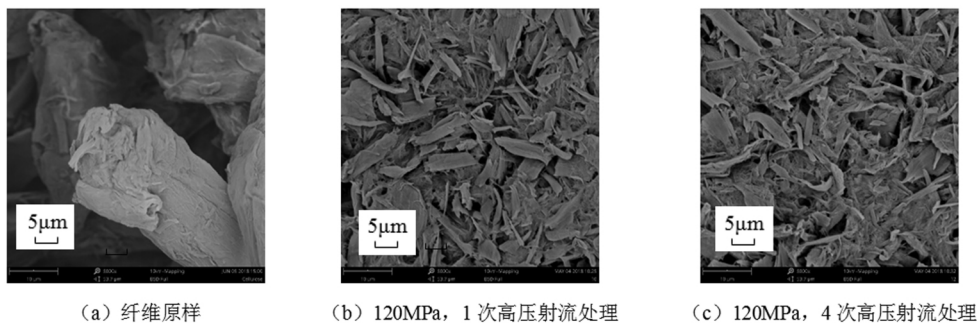
$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (4)$$

式中: E 为拉伸弹性模量 (MPa), σ_1 为应变值 $\varepsilon_1 = 0.0005$ 时测量的应力 (MPa), σ_2 为应变值 $\varepsilon_2 = 0.0025$ 时测量的应力 (MPa)。

2 结果与分析

2.1 扫描电镜观察

图 1 为单纯高压射流处理扫描电镜观察, 高压射流的超微细化作用明显, 主要表现在纤维长度方向上的断裂和直径方向的撕裂剥离, 4~5 次操作基本接近设备的极限微细化水平, 继续增加操作次数与获得的微细化效果甚微, 与普通高压均质机 10~15 次操作微细化效果相当^[20]。与图 2(a)~(c) 经过 NaOH 预处理+高压射流处理纤维形态比较, 说明 NaOH 预处理虽然在纤维束长度方向的断裂强化能力有限, 但明显强化了纤维束直径方向的撕裂剥离。其原因为, 纤维素在碱性金属氢氧化物水溶液中, 会发生强烈的溶胀反应, 降低纤维素的聚合度和结晶度。



(a) 纤维原样

(b) 120MPa, 1 次高压射流处理

(c) 120MPa, 4 次高压射流处理

图 1 高压射流处理的纤维素电镜观察

Figure 1 Electron microscopy of cellulose treated with high pressure jet

图 2 是经过碱热协同高压射流处理后的纤维素形态: 如图(a)~(c)所示, 6%到 10%NaOH 处理的纤维素直径和长度方向的尺寸明显变小, 部分纤维素直径已经降到 $1\mu\text{m}$ 以下, 大部分直径都在 $5\mu\text{m}$ 以下, 长度降至 $20\mu\text{m}$ 内; 由(b)和(c)图对比可知, 8%NaOH 处理浓度的纤维素形状呈立体杆状, 说明它本身具有的束状结构依然存在, 而 10%NaOH 处理浓度的部分纤维素束状结构已经延展平成薄片状, 所以较高浓度 NaOH 溶液对纤维素的剥离效果更好; 如图(d)、(e)所示, 12%和 14%NaOH 处理的纤维素样品形态结构已经发生明显改变, 开始形成网状结构。其可能原因为, 纤维素剥离程度增大, 纤维变细, 更细小的纤维在剥离过程中并未完全断裂而导致形成网状结构。

2.2 X 衍射分析

如图 3 所示, 随着 NaOH 预处理处理浓度增加, 高压射流纤维素样品 X 衍射强度的两个峰值均越来越低, 其中 14%NaOH 处理的样品已经没有任何两个明显的峰。根据 1.3.4 中的计算公式得到的结晶度结果表明, 随着 NaOH 处理浓度的增加, 纤维素的结晶度降低, 14%NaOH 预处理的纤维素的衍射强度峰值已经偏离 22.6° 衍射角。这是因为 NaOH 溶液处理纤维素会发生溶胀反应, 且具有浓度依赖性, 碱液

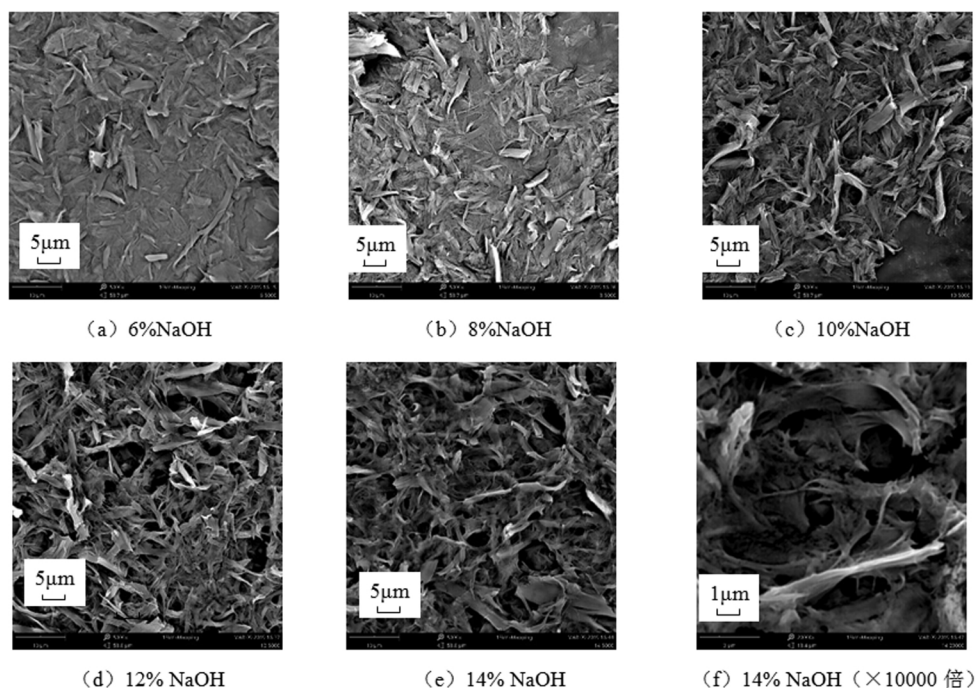


图 2 NaOH 预处理+高压射流(120MPa,4 次)处理的纤维素扫描电镜观察
Figure 2 Scanning electron microscopy of cellulose treated by NaOH pretreatment+high pressure jet (120MPa, 4 times)

浓度越高,纤维素向碱纤维素转变过程中,会优先向有序度较低的晶型转变,使纤维素结晶度降低。随着碱液浓度升高,纤维素的分子链排列方式会发生改变,纤维素晶体外表上的氧碳比降低,纤维素 I 转化为纤维素 II 的结构形态。

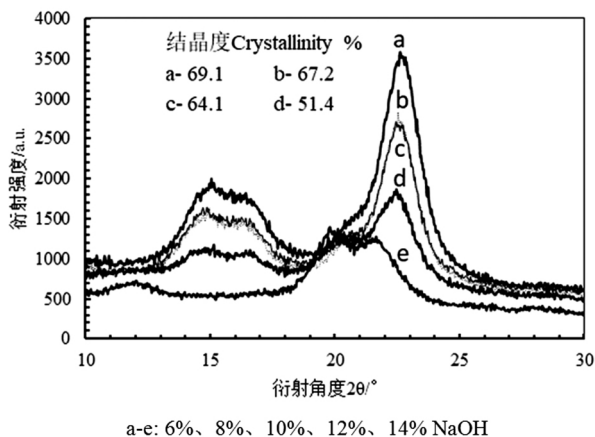


图 3 高压射流处理纤维素样品(不同 NaOH 预处理浓度)的 X 衍射分析
Figure 3 X-ray diffraction analysis of cellulose samples (different NaOH pretreatment concentration) treated by high-pressure jet

2.3 热重分析

如图 4 所示,随着 NaOH 处理浓度的升高,最大失重速率逐渐减小,最大失重速率发生的温度逐渐降低,样品的热稳定性越低。纤维素原样在 371.5℃ 达到最大失重速率 48%/min,而 14%NaOH 溶液处理的样品在 335.2℃ 的时候达到最大失重速率 23%/min,14%处理的样品热稳定性最差。结合 2.2 X 衍

射分析的结果,随着 NaOH 预处理浓度升高,纤维素分子链的排列方式发生改变,纤维素 I 转化为了纤维素 II,结晶度降低,分子间作用力就减弱,熔融温度变低,所以热稳定性变差。

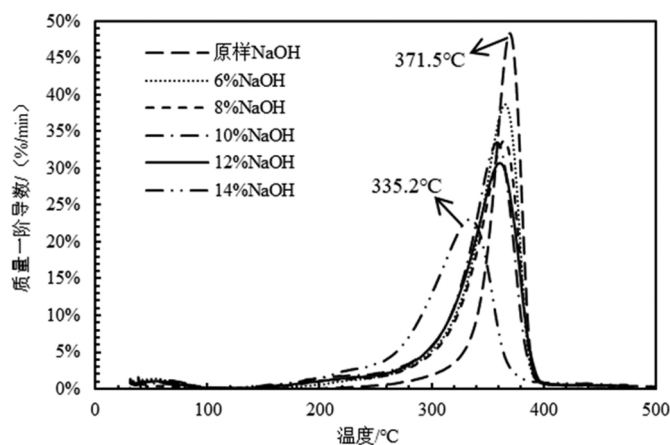


图 4 高压射流处理纤维素样品(不同 NaOH 预处理浓度)的热重分析

Figure 4 Thermogravimetric analysis of cellulose samples (different NaOH pretreatment concentrations) treated by high-pressure jet

2.4 纤维素薄膜拉伸性能分析

纤维素原样中,因纤维个体长径比较小,所制备的薄膜样品交联结构松散,过于松脆,无法获得正常的拉伸实验数据。如图 5 所示,经过 NaOH 预处理和高压射流处理制备的纤维素薄膜样品的拉伸曲线在断裂前基本呈线性规律变化。10%相比于 6%NaOH 预处理制备的薄膜样品,其拉伸曲线呈现小幅的迟滞拖后,线性规律略有变形,这与更高浓度 NaOH 预处理造成纤维素结晶度下降一致,这会造成拉伸过程薄膜样品的蠕变增强。

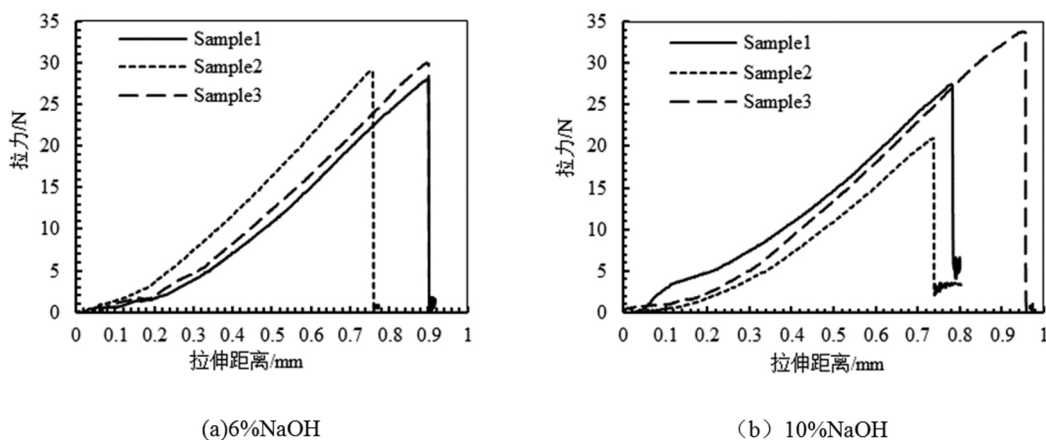


图 5 不同 NaOH 浓度预处理制备的纤维薄膜拉伸曲线

Figure 5 Tensile curves of cellulose films prepared by pretreatment with different NaOH concentrations

如表 1 所示,随着 NaOH 预处理浓度的增加,高压射流处理的纤维素液制备的薄膜拉伸强度和弹性模量都有所降低,而断裂伸长率几乎不发生改变。其中 6%和 10%的抗拉强度和弹性模量指标较高,表明其力学性能较好;而 14%的力学性能最差。与 2.2 的结晶度结果一致,结晶度越小,拉伸强度和弹性模量越小。

表 1 不同 NaOH 浓度预处理+高压射流处理制备的薄膜拉伸性能比较
Table 1 Comparison of tensile properties of films prepared by different NaOH concentration
pretreatment+high pressure jet

	6%NaOH	8%NaOH	10%NaOH	12%NaOH	14%NaOH
拉伸强度/MPa	27.58	22.36	24.57	20.04	15.03
断裂伸长率	8.53%	8.27%	8.26%	8.52%	8.72%
弹性模量/MPa	434.59	333.69	409.80	343.10	240.42

3 结论与展望

本文结合 NaOH 预处理和高压射流处理制备微纤纤维素发现,高压射流处理可以作为纤维素超微细化的有效手段,4~5 次操作基本接近设备的极限微细化水平;NaOH 预处理能有效强化高压射流处理对纤维素微束直径方向的撕裂剥离,获得的更细的纤维素微纤,然而 NaOH 预处理浓度超过 10%后,经高压射流制备的微纤化纤维素结晶度和热稳定性降低,微纤化纤维素薄膜的拉伸性能也明显下降。后续拟开展低于 10%NaOH 预处理协同高压射流处理制备微纤化纤维素的深入研究,通过增加纯化分离处理操作,以期微纤化纤维素产品具备更好的微观结构和拉伸性能等。

参考文献:

- [1] 姚一军,王鸿儒. 化工进展,2018,37(2):599~609.
- [2] Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Chem Soc Rev, 2011, 40: 3941~3994.
- [3] Zhu H L, Luo W, et al. Chem Rev, 2016, 116(16): 9305~9374.
- [4] Torivnen K, Sievanen J, Hjelt T, et al. Cellulose, 2012, 19: 821~829.
- [5] 项秀东. 纳米零价铁/微纤化纤维素的制备及在造纸废水中的应用. 广州:华南理工大学,2015.
- [6] Brown E E, Laborie M P G. Biomacromolecules, 2007, 8: 3074~3081.
- [7] 李金宝,杨国鑫,修慧娟. 造纸科学与技术,2015,34(3):35~37.
- [8] 张俊华. 微纤化纤维素的制备及其对纸张增强效果的应用研究. 南宁:广西大学,2008.
- [9] Sehaqui H, Allais M, Zhou Q, et al. Compos Sci Technol, 2011, 71(3): 382~387.
- [10] 薛彬. 微纳米纤维素的制备及在纸张涂布中的应用. 广州:华南理工大学,2012.
- [11] Iwamoto S, Nakagaito A N, Vano H. Appl Phys A, 2007, 89: 461~466.
- [12] Lee S Y, Chun S J, Kang I A, et al. J Ind Eng Chem, 2009, 15(1): 50~55.
- [13] Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, et al. Biomacromolecules, 2007, 8(6): 1934~1941.
- [14] 吴雪,刘斌,冯涛. 食品与机械,2009,25(3):65~68.
- [15] 杜海顺,刘超,张苗苗,孔庆山,李滨. 化学进展,2018,30(4):448~462.
- [16] Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. J Appl Polym Sci, 1983, 37(1): 815~827.
- [17] 罗成成,王晖,陈勇. 化工进展,2015,34(3):767~773.
- [18] 蔡杰,吕昂,周金平,张俐娜. 纤维素科学与材料. 北京:化学工业出版社,2015.
- [19] 郭婷,裴莹,郑学晶,汤克勇. 功能材料,2016,47(1):1049~1052.
- [20] Oleksandr N, Mohamed N B, Julien B. Ind Crop Prod, 2016, 93: 2~25.

Effect of Alkali-heat and High Pressure Jet on Physicochemical Properties of Nanocellulose

ZHAO Chun, WU Xue*, LIU Bin, SUN Shi-qi, LI Hui-lin

(College of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University,
Beijing 100048, China)

Abstract: Microfibrinized cellulose and its dispersions have attracted extensive attention because of their unique properties. The preparation of microfibrinized cellulose was studied by means of constant temperature heat treatment with different concentration NaOH solution and high pressure jet. The results showed that the treatment with NaOH solution above 10% had a better effect on the stripping of cellulose, and 12% and 14% NaOH solution promoted the crimp of cellulose rod structure. Micro fiber is changed, the crystallinity of cellulose samples decreased with increasing concentration of NaOH, when NaOH concentration was 14%, micro fibrillating fiber structure by cellulose I into cellulose II. With the increase of NaOH concentration, the thermal stability of microfibrized cellulose samples becomes worse, the tensile strength and elastic modulus of samples become lower, and the elongation at break hardly changes.

Key words: Nanocellulose; NaOH treatment; High pressure jet; Micronization