

## 不同活化方法对微晶纤维素结构和 氧化反应性能的影响



WANG Xian-ling

王献玲, 方桂珍\*

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘 要:** 分别采用超声波与碱润胀对微晶纤维素进行活化, 比较了两种方法对微晶纤维素(MCC)超分子结构和物理特性的影响, 并通过与高碘酸钠的反应分析了不同活化方法对微晶纤维素选择性氧化性能的影响, 初步探讨了其作用机理。结果表明, 超声波作用后微晶纤维素的晶型没有发生改变, 晶粒尺寸基本不变, 但是超声波能使纤维素分子中的氢键受到破坏, 结晶度下降, 结构变得疏松, 表面和内部结构受到一定的损伤, 比表面积和可及度增大, 反应活性提高; 碱润胀后, 微晶纤维素的晶型发生了改变, 为纤维素 I 型和 II 型的混合物, 但碱润胀有消晶的作用, 使晶区发生破裂, 晶粒尺寸大幅度下降, 比表面积显著增加。两种活化方法都能显著提高纤维素的选择性氧化性能, 超声波和碱润胀活化后氧化纤维素(DAC)的醛基含量分别由未活化时的 71.3% 提高到 85.0% 和 88.8%。

**关键词:** 微晶纤维素; 超声波处理; 碱润胀; 氧化纤维素

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2007)03-0067-05

## Influence on Structure and Oxidation Reactivity of Microcrystalline Cellulose by Different Activation Methods

WANG Xian-ling, FANG Gui-zhen

(Key laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Northeast Forestry University, Ministry of Education, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Ultrasound treatment and alkali swelling were applied to activate microcrystalline cellulose (MCC) in order to improve its reactivity performance. Changes in supramolecular structure and physical characteristics among MCC after activation were compared. The influences of ultrasound treatment and alkali swelling on oxidation reactivity of MCC were investigated in the presence of sodium periodate. The mechanism of the change of reactivity after activation was discussed. The results showed that the type of MCC crystal was not changed and the size of crystalline was almost not changed after ultrasound treatment. However, after ultrasound treatment crystallinity of MCC was decreased and hydrogen bonds among MCC molecules were destroyed. MCC particles were broken into small particles and the surface was damaged. These changes are attributed to the increases of accessibility and specific surface area of MCC with an improvement on reactivity. The type of MCC crystal after alkali swelling was changed to the mixture of types I and II. The size of MCC crystal was decreased while specific surface area was increased remarkably through decrystallization by alkali swelling. Furthermore, aldehyde content of dialdehyde cellulose (DAC) was improved from 71.3% to 85.0% and 88.8% respectively by activation of ultrasound treatment and alkali swelling, indicating an improvement of regioselective oxidation reactivity of MCC in the presence of sodium periodate.

**Key words:** microcrystalline cellulose; ultrasound treatment; alkali swelling; dialdehyde cellulose

1979 年, Giordano 等人开发了与氧化淀粉结构相似的氧化纤维素<sup>[1]</sup>。氧化纤维素利用其结构上的活性醛基与尿素上的  $-NH_2$  发生 Schiff 反应, 生成尿素衍生物, 排出体外, 达到缓解尿毒症症状的作用。

收稿日期: 2006-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30471363); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060225008)

作者简介: 王献玲(1981-), 女, 山东聊城人, 硕士, 主要从事纤维素功能材料的研究

\* 通讯作者: 方桂珍, 教授, 博士, 博士生导师, 从事木材化学方面的研究和教学工作; E-mail: Fanggz@public.hr.hl.cn.

研究发现氧化纤维素具有稳定性好,不溶于水,生物相容性好,除去尿素数量是氧化淀粉3倍等优点<sup>[2]</sup>。但是由于纤维素的分子内和分子间存在着大量的氢键,同时纤维素聚集态结构的复杂性以及具有高的结晶度,使得纤维素对试剂的可及度低,溶解困难,反应均一性差,这直接影响到氧化纤维素制品的使用性能。因此,为了提高纤维素的反应均匀性和反应能力,在进行多相反应之前,纤维素都要进行溶胀或活化处理<sup>[3]</sup>。随着环境污染的加重,研究少用或不用化学药品,无污染的纤维素预处理技术,是当今纤维素活化领域的一项重要研究内容。超声波作为一种新的能量形式变革化学反应日益引起人们的关注和兴趣,但是将超声波技术应用于纤维素领域的研究则很少。碱润胀是纤维素的传统预处理方法,关于超声波和碱润胀两种活化方法对微晶纤维素结构和选择性氧化反应性能影响的比较未见报道。本研究采用超声波活化微晶纤维素,并与碱润胀方法进行比较,分析两种活化方法对微晶纤维素超分子结构、物理特性以及高碘酸钠选择性氧化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

**1.1.1 试剂** 微晶纤维素(MCC),A型,湖州展望药业有限公司;高碘酸钠,乙二醇,氢氧化钠,硫酸等均为分析纯。

**1.1.2 仪器** JY98-3D超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技有限公司;D/max-r B型X射线衍射仪,日本理学;Quanta 200扫描电子显微镜,美国FEI公司;Magna-560傅立叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司;WQL(LKY-2)型颗粒测定仪,厦门市中村精密仪器有限公司。

### 1.2 微晶纤维素活化处理

**1.2.1 超声波活化** 称取一定量的微晶纤维素加入到100 mL水中,用超声波细胞粉碎机进行处理,超声波功率750 W,采用冰水浴控制处理体系温度在40℃以下。处理后的MCC用蒸馏水充分洗涤,抽滤,真空干燥,研碎备用。

**1.2.2 碱润胀** 称取一定量的微晶纤维素加入到质量分数为14%的氢氧化钠溶液中,浸泡24 h,抽滤,用蒸馏水洗至中性,真空干燥,研碎备用。

### 1.3 活化微晶纤维素试样的分析

**1.3.1 保水值( $W_v$ )的测定** 称取0.15 g微晶纤维素或活化后的微晶纤维素,置于测定管中,于室温下吸水30 min后用离心机于 $4 \times 10^7$  r/min下离心15 min,取出样品,置于已知质量的称量瓶中称湿质量( $G_1$ ),然后真空干燥至质量恒定为绝干样品质量( $G_2$ )。 $W_v$ 按如下公式计算:

$$W_v = 100 \times (G_1 - G_2) / G_2$$

**1.3.2 X射线衍射(XRD)分析** 采用日本理学D/max-r B型X射线衍射仪观察MCC、活化后MCC的结晶结构,Cu靶, $K\alpha$ 射线,Ni片滤光, $\lambda = 15.405$  nm,管压45 kV,电流40 mA,扫描范围: $2\theta = 1 \sim 90^\circ$ ;分峰法计算结晶度( $X_c$ ),以谢乐公式计算晶粒大小( $L_{hkl}$ ),即 $L_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta$ , $\beta$ 为半峰宽, $K$ 为谢乐常数,取0.94。

**1.3.3 形态结构的扫描电镜(SEM)观察** 采用美国Quanta 200扫描电子显微镜观察微晶纤维素和超声波活化微晶纤维素的形态结构。

**1.3.4 粒径和比表面积测定** 采用颗粒测定仪测定微晶纤维素及活化后微晶纤维素的粒径和重力比表面积。以水为分散介质配成0.25%的悬浮液,进样量1 mL,密度为 $1.1 \text{ g/m}^3$ 的甘油-水混合液体为旋转流体,旋转流体用量30 mL,乙醇为缓冲溶液,圆盘转速2 000 r/min。

### 1.4 氧化纤维素(DAC)的制备

棕色三口烧瓶中加入蒸馏水,搅拌下加入4 g高碘酸钠,用硫酸调pH值为1~2,快速加入2 g微晶纤维素或活化后的微晶纤维素,升温至35℃,反应3.5 h,加入少量乙二醇,继续反应1 h。过滤,用蒸馏水充分洗涤至 $\text{IO}_3^-$ 消失,滤饼45℃真空干燥24 h,得到白色粉末状产物氧化纤维素。

氧化产物的定性分析:KBr压片法测产物的红外光谱;氧化产物的定量分析:碱熔法测醛基含量<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活化处理对纤维素超分子结构的影响

微晶纤维素和活化后微晶纤维素的 XRD 见图 1。从图中可以看出超声波活化后 MCC 的晶型没有改变,仍为 I 型,而碱润胀活化后 MCC 晶型发生了改变,晶型为纤维素 I 型和 II 型的混合体<sup>[5]</sup>,但二者都保持结晶区与无定形区共存的状态。 $2\theta$  为  $14.8^\circ$  和  $22.7^\circ$  处的衍射峰的峰强反映了纤维素分子中氢键的作用强度<sup>[6]</sup>,经超声波处理后,纤维素这两个结晶衍射峰的峰强比处理之前减弱,表明超声波处理使纤维素分子中氢键受到破坏。

由图 1 根据分峰法可以计算出纤维素试样的 X 射线衍射结晶度和晶粒大小,计算结果见表 1。从表中可以看出,超声波处理后,纤维素晶粒尺寸基本不变,结晶度下降,这可能是由于超声波空化效应的结果使非晶区和有结晶缺陷的区域的纤维素分子链迅速分开,自由度增加,氢键受到破坏,结晶度下降<sup>[7]</sup>。微晶纤维素经碱润胀处理后,结晶度下降不明显,但是晶粒尺寸明显下降,因为碱处理有消晶的效果,使晶区发生破裂。

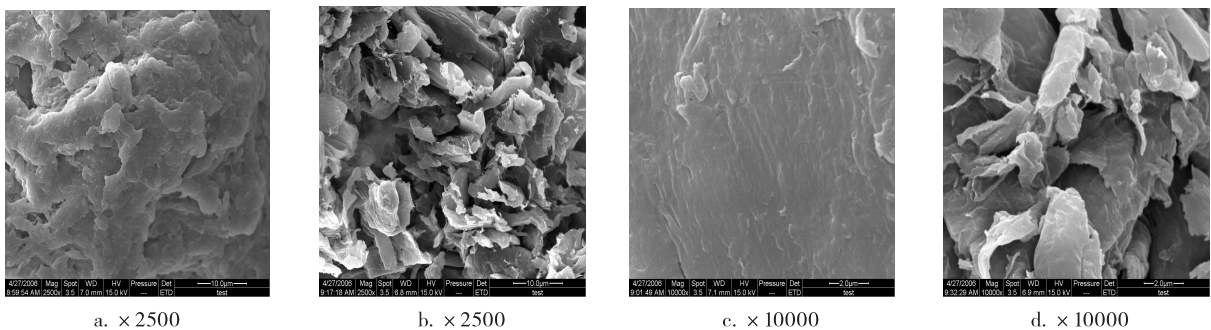
表 1 活化处理对微晶纤维素超分子结构的影响

Table 1 Influence of activation on supramolecular structure of MCC

试样 samples	活化方式 methods of activation	晶型 crystalline types	晶粒大小/nm crystal size	结晶度/% crystallinity
MCC <sub>0</sub>	未处理 untreated	I	4.915	62.42
MCC <sub>2</sub>	超声波活化 ultrasound treatment	I	4.957	61.36
MCC <sub>5</sub>	碱润胀活化 alkali activation	I + II	2.355	61.84

### 2.2 活化处理对纤维素物理特性的影响

2.2.1 超声波处理对纤维素形态结构的影响 Norman 和 Hung 的研究指出<sup>[8-9]</sup>,超声波空化效应产生的微射流可使纤维细胞壁产生裂纹,细胞壁发生位移和变形。图 2 是微晶纤维素经超声波处理前后的扫描电镜照片。从图 2 可以看出,原始微晶纤维素颗粒比较大,表面光滑,没有缺陷;超声波处理后微晶纤维素的表面结构发生了明显的变化,颗粒破碎,结构变得疏松,表面出现凹坑或裂纹,使微晶纤维素的比表面积增加,这些都有利于增加纤维素对试剂的可及度,从而改善其反应性能。

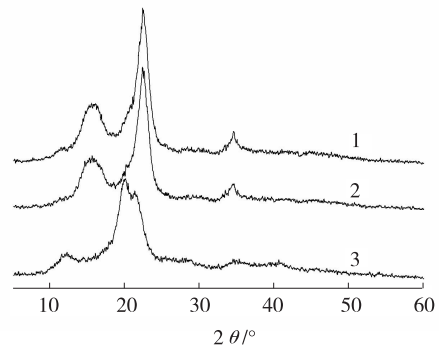


a, c. MCC; b, d. 超声波活化MCC ultrasound treated MCC

图 2 微晶纤维素和超声波活化后微晶纤维素的扫描电镜图

Fig. 2 SEM micrographs of MCC and ultrasound treated MCC

2.2.2 粒径和比表面积的变化 比表面积是评价多孔性物质的重要参数之一。颗粒越小,比表面积越大,与试剂接触面积越大,化学反应活性越高。从表 2 中可以看出,随着超声波作用时间的增加,重力比



1. 微晶纤维素MCC; 2. 超声波活化MCC ultrasound treated MCC; 3. 碱活化MCC alkali activated MCC

图 1 微晶纤维素试样的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectra of MCC before and after activation

表面积先增大后降低,碱润胀能显著提高微晶纤维素的比表面积。这是因为随着超声波作用时间的增大,纤维素的粒径变得更小,表面和内部结构的损伤程度增大,形态结构破碎,微晶纤维素变得更加松散,比表面积增大;但是继续增加超声波对微晶纤维素的作用时间,超声波空化泡崩溃引起的“热点”作用使纤维素颗粒有可能重新聚合到一起,使颗粒变大,比表面积变小,化学反应活性降低。碱润胀活化后 MCC 重力比表面积大于超声波活化后 MCC 的重力比表面积,因为碱处理有消晶的作用,使晶区发生破裂,晶粒尺寸大幅度下降。因此碱润胀活化引起 MCC 反应性能的改变大于超声波活化。

**2.2.3 保水值( $W_v$ )的变化** 对纤维素的化学反应来说,保水值依赖于纤维素材料的聚集态结构,微孔大小及其分布,可以反映内部试剂的可及程度。由表 2 可见,微晶纤维素经超声波活化处理后,结构变得疏松,对水的富集能力增大,保水值增大,吸水 30 min 时,悬浮液变得略发黏。随着超声波作用时间的增大,微晶纤维素结构的破坏程度增大,吸水润胀能力增加, $W_v$  随之增大。碱润胀活化后微晶纤维素的保水值增加得不是很多,因为碱润胀主要是起到消晶的作用,对纤维素的形态结构影响不是很大。

### 2.3 活化处理对氧化纤维素(DAC)醛基含量的影响

活化处理对氧化纤维素醛基含量的影响亦见表 2。微晶纤维素经超声波和碱润胀处理后,在同样条件下与  $\text{NaIO}_4$  反应活性大大提高。由超声波和碱润胀活化 MCC 所制得氧化纤维素的醛基分别由未活化时的 71.3% 提高到 85.0% 和 88.8%。超声波活化后氧化纤维素的醛基含量虽然略小于碱润胀,但远高于未经活化的产品。随超声波作用时间的增大,氧化纤维素的醛基含量先增大后减小。

表 2 活化处理对微晶纤维素试样物理特性和反应性能的影响

Table 2 Influences of activation on physical characteristics and reactivity of MCC

活化方式 methods of activation	活化时间 time of treatment	平均粒径/ $\mu\text{m}$ average particle size	重力比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ specific surface area	保水值/% water retention value	醛基/% aldehyde content
未活化 untreated	—	2.49	1.07	130.5	71.3
超声波活化 ultrasound treatment	5 min	2.16	1.25	144.6	82.5
	10 min	2.08	1.47	157.0	85.0
	15 min	2.09	1.45	168.4	81.7
	20 min	2.12	1.37	175.2	77.4
碱润胀活化 alkali activation	24 h	1.99	1.61	140.5	88.8

### 2.4 氧化纤维素的红外谱图分析

微晶纤维素和氧化纤维素的 FT-IR 图如图 3 所示。从 FT-IR 图中可以看出,无论是碱润胀活化 MCC 还是超声波活化 MCC 所制备氧化产物 DAC 在  $1730 \text{ cm}^{-1}$  处都有醛基峰出现;DAC 的 FT-IR 图中  $3360 \text{ cm}^{-1}$  处羟基伸缩振动吸收峰比 MCC 明显减弱; $1112$ 、 $1058 \text{ cm}^{-1}$  处醇中 C—O 伸缩振动吸收峰减弱或消失,可见纤维素被氧化为氧化纤维素。但是  $1730 \text{ cm}^{-1}$  处羰基 C=O 伸缩振动吸收峰强度比较小,因为醛基很少以游离醛基的形式存在,而是形成了水合半醛醇和分子内及分子间的半缩醛<sup>[10]</sup>,DAC 图中  $1026 \text{ cm}^{-1}$  处 C—O 伸缩振动吸收峰的存在,进一步说明羰基形成了半缩醛或缩醛的形式。MCC 和 DAC 在  $1641 \text{ cm}^{-1}$  都有一吸收峰,表明 MCC 和 DAC 强烈吸附水分用一般方法未能除去<sup>[4]</sup>。

### 2.5 活化处理提高纤维素反应性能的作用机理探讨

声化学效应的主要机理是产生超声波空化作用,当超声波作用于悬浮于水中的纤维素时,超声波空化对纤维素有两种作用:一是崩溃时微射流的冲击,一是崩溃激波对固体界面的损伤,其结果导致微晶纤维素的颗粒变小,表面和内部结构受到损伤,比表面积增加,保水值增大;同时,在超声波作用下,水对纤维素的润胀能力大大增强,纤维素分子链间的氢键受到一定程度的破坏,结晶度下降,分子排列的规整性减小,这些都使纤维素与试剂的可及度增大,微晶纤维素与高碘酸钠的反应活性提高,所制得氧化纤维素的醛基含量明显高于未处理的微晶纤维素。但随着超声波作用时间的增大,空化区域的局部高温高压可导致分子间强烈的相互碰撞和聚集,使比表面积下降;同时由于液体分子可能被裂解为自由基,从而发生一系列的化学反应,如纤维素链的断裂和增长,纤维素氧化物的生成等<sup>[6,11]</sup>,使活性羟基的数量减少,因此超声波处理时间过长时,纤维素与高碘酸钠的反应活性反而下降。由于超声波处理对纤

纤维素的晶粒尺寸和结晶度影响不是很大,只是引起纤维素比表面积的增加和可及度的增大,而且比表面积的增加幅度小于碱润胀活化纤维素,因此,超声波活化对纤维素氧化性能的影响稍微弱于碱润胀。碱润胀处理有消晶的效果,晶粒尺寸显著下降,纤维素的比表面积大幅度增加,同时由于碱在纤维素内润胀,使纤维素分子的聚集态结构打开,活性基团更多的暴露在外面,这些都使碱润胀纤维素的反应活性大大提高。

### 3 结论

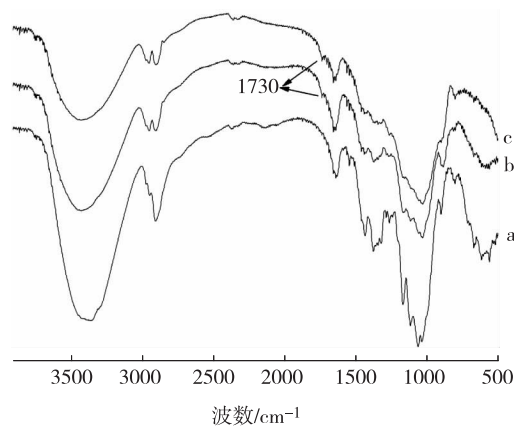
**3.1** 超声波处理后微晶纤维素(MCC)的晶型没有发生改变,晶粒尺寸基本不变,但超声波处理使纤维素的氢键受到部分破坏,结晶度下降,结构疏松,纤维素的保水值和比表面积增大,纤维素对试剂的可及度和反应活性显著提高。

**3.2** 碱润胀处理使纤维素的晶型发生改变,为纤维素 I 型和 II 型的混合体,碱润胀有消晶的作用,使晶区发生破裂,晶粒尺寸大幅度下降,比表面积显著增加,反应活性大幅度提高。

**3.3** 由超声波和碱润胀活化 MCC 所制得氧化纤维素的醛基含量分别由未活化时的 71.3% 提高到 85.0% 和 88.8%。

#### 参考文献:

- [1] 山口达明. キト被覆硝化尿素选择的化学吸着[J]. 医用高分子材料的进展,1990(4):17-23.
- [2] HEIZE R K. Cellulosic polymers by subsequent modification of 2,3-dialdehyde cellulose[J]. Cellul Chem Technol,1998,32(3):173-183.
- [3] 唐爱民,梁文芷. 纤维素预处理技术的发展[J]. 林产化学与工业,1999,19(4):81-88.
- [4] 郑昌戈,姚笑红,何艳辉,等. 双醛淀粉的合成及其氧化度的测定[J]. 湘潭大学自然科学学报,1996,18(1):70-73.
- [5] 王铁群,陈家楠. 纤维素在丝光化处理过程中结构变化的研究[J]. 纤维素科学与技术,1996,4(2):13-18.
- [6] 李松晔,刘晓非,庄旭品,等. 棉浆粕纤维素的超声波处理[J]. 应用化学,2003,20(11):1030-1034.
- [7] 熊轵,叶君,梁文芷. 超声方法对纤维素超分子结构的影响[J]. 声学学报,1999,24(1):66-70.
- [8] NORMAN J C,SELL N J,DANIELSKE M. Deinking laser-print paper using ultrasound[J]. Tappi,1994,77(3):151-158.
- [9] HUNG Chih-lin. Revealing fibril angle in wood science by ultrasonic treatment[J]. Wood and Fiber Science,1995,27(1):49-54.
- [10] VARMAT A J,CHAVAN V B. A study of crystallinity changes in oxidized cellulose[J]. Polymer Degradation and Stability,1995,49:245-250.
- [11] 任世学,方桂珍. 超声波处理对碱木素官能团含量的影响[J]. 中国造纸,2005,24(4):20-22.



a. MCC; b. 碱活化制得DAC DAC after alkali activation; c. 超声波活化制得DAC DAC after ultrasound treatment

图3 微晶纤维素和氧化纤维素的 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR spectra of MCC and DAC