

以纳米纤维素晶须悬浮液为原料制备纳米硝化棉

王文俊, 邵自强, 张凤侠, 李永红, 王飞俊

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘 要:将精制棉在冰浴中超声波处理 15 min, 以 H_2SO_4 (质量分数 64%) 为催化剂, 液固比为 17.5 mL/g, 在 45 °C 下恒温搅拌 1 h, 制备出平均直径在 15~30 nm, 平均长度在 150~250 nm 的纳米纤维素晶须。以纳米纤维素晶须悬浮液为原料, 硝酸(质量分数为 92.5%) 为硝化液制备出硝化纤维素。结果发现, 由于纳米纤维素具有尺寸小、比表面积大、在硝酸中分散均匀等特点, 与传统微米级直径的精制棉相比, 其硝化速度快, 极限含氮量高, 在 5 min 时即实现了纤维素的完全硝化。

关键词:材料科学; 纳米纤维素; 硝化棉; 酸水解; 精制棉; 纳米材料

中图分类号: TJ55; TQ562⁺.21

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2011)02-0073-04

Preparation of Nano Cellulosenitrate Based on Cellulose Nano-whisker

WANG Wen-jun, SHAO Zi-qiang, ZHANG Feng-xia, LI Yong-hong, WANG Fei-jun

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Nanocellulose with average diameter of 15–30 nm and length of 150–250 nm was prepared by sulfuric acid (mass ratio of 64%) as catalyst, acid-to-pulp ratio of 17.5 mg/L and the cotton linter ultrasonically pretreated for 15 min in ice bath. The nitrocellulose was obtained in the nanocellulose suspensions by 92.5wt% HNO_3 solution. The results show that due to its tiny dimension, large specific surface and heterogeneous dispersion in nitric acid, nanocellulose had faster nitration rate and higher extreme nitrogen content compared with that of micron-dimensional cotton linter. The nanocellulose were completely nitrified within 5 min.

Key words: material science; nanocellulose; cellulosenitrate; hydrolysis; cotton linter; nano material

引 言

纳米纤维素是指一维尺寸达到 1~100 nm 的纤维素, 一般可以通过强酸水解掉纤维素中的无定形区域, 得到结晶度很高的纳米纤维素晶体(NCC), 其中形貌是棒状纤维的纳米纤维素晶体称为纤维素晶须(CNW)^[1-2]。CNW 具有较大的比表面、表面能和反应活性, 并且质轻, 力学性能优异^[3], 因而具有广阔的应用前景。传统的以精制棉为原料制备硝化棉的工艺。由于硝化液中同时含有硫酸和硝酸, 因此, 废酸的后处理与再利用非常复杂。此外, 硝化液中的硫酸与纤维素反应生成的纤维素硫酸酯会降低硝化棉的安定性。

以 CNW 为原料制备硝化纤维素, 由于 CNW 特殊的尺寸和表面效应, 使反应在一种近似均相的

条件下进行, 将可能改变纤维素的硝化特性。目前普遍采用酸催化水解的方法制备纳米纤维素, 制备工艺条件受原料性质的影响很大^[4-8]。本研究以棉纤维素为原料, 选择超声波预处理方法, 以较高浓度的单一硫酸为水解催化剂, 采用正交试验确定了纳米纤维素的最佳制备条件。以纳米纤维素悬浮液为原料在无硫酸存在的情况下, 制备出含氮量 14.1% 左右的纳米纤维素硝酸酯。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

精制棉, 聚合度 800~1000, 西安北方惠安化学工业集团有限公司; 浓硫酸, 发烟硝酸, 北京化工厂; 截留分子量为 8000~14000 的透析袋, 美国 Sorlabio 公司。

收稿日期: 2010-10-13; 修回日期: 2011-01-12

作者简介: 王文俊(1967-), 女, 博士, 副教授, 从事天然高分子的功能化研究。

LG10-2.4A 型医用离心机,北京医用离心机厂;KQ3200B 型超声波清洗器,功率 150 W,昆山市超声仪器有限公司;NICOLET 6700 IR spectrometer 型红外光谱仪;Vario EL 型元素分析仪,德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司;JEM-200CX 型透射电子显微镜,日本电子公司;HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.2 纳米纤维素悬浮液的制备

将准确称量的纤维素原料浸入质量分数为 64% 的硫酸溶液中,在设定温度的水浴中搅拌反应一定时间,加水稀释 10 倍使反应停止,离心洗涤 2~3 遍,取悬浮液在去离子水中透析至 pH 值恒定,得到纳米纤维素的悬浮液。使用孔径为 $0.22\ \mu\text{m}$ 的滤膜抽滤,然后置于 $50\ ^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥直至恒重,备用。

1.3 纳米纤维素悬浮液的硝化

将纳米纤维素悬浮液加入到发烟硝酸中,在冰浴下反应一定时间,将反应液倒入大体积的去离子水中稀释使反应停止。反复离心、洗涤至溶液 pH 值恒定。

1.4 纳米硝化棉的制备

将得到的纳米纤维素悬浮液稀释约 100 倍,浓度大约为 $0.03\ \text{mg/mL}$,超声波震荡 7 min,充分分散后,取出少量备用。将铜网浸在取出的悬浮液中 5 min 充分吸附,取出,将吸附悬浮液的铜网放在质量分数为 0.1%~1% 的醋酸铀染色液中数秒。将铜网晾干,用透射电镜观察。

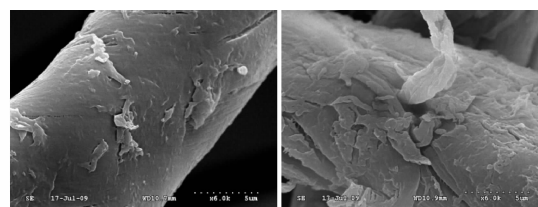
2 结果与讨论

2.1 超声波处理对棉纤维表面形貌的影响

将棉纤维素预先在冰浴中超声波处理 15 min,抽滤烘干待用。超声波处理前后棉纤维的扫描电镜(SEM)照片见图 1。从图 1 可看出,经过处理的棉纤维表面不再光滑,出现很多毛刺和劈裂,这将有利于酸液的浸入,使棉纤维的可及度和反应活性增加^[9]。

2.2 纳米纤维素制备条件的优化

CNW 的形貌与原料和制备条件密切相关。当原料固定时,主要受制备条件的影响。其中,水解温度(A)、水解时间(B)、固液比(C)是 3 个主要影响因素。设计了三因素三水平正交实验表如表 1 所示。



(a) 超声波处理前 (b) 超声波处理后

图 1 超声波处理前后棉纤维的 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of cotton linter fibre before(a) and after(b) ultrasonic treatment

表 1 正交实验设计表

Tab 1 Orthogonal experiment design table

Levels	$T_{\text{水解}}/^\circ\text{C}$ (A)	$t_{\text{水解}}/\text{h}$ (B)	液固比/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)(C)
1	45	1	17.5
2	60	4	32.0
3	75	8	50.0

按照表 1 在 9 个不同条件下水解纤维素,纳米纤维素的得率均大于 90%。将制备的样品在透射电镜下观察(见图 2)可以看到,纳米纤维素晶须的平均直径为 $15\sim 30\ \text{nm}$,平均长度为 $150\sim 250\ \text{nm}$ 。

另外,对比图 2 各图可以发现,由于制备条件不同,纳米晶须在形态、尺寸和团聚情况等方面存在细微的差异。图 2(a)、(c)、(g) 中纳米纤维素晶须呈针状,界面清晰,团聚少;而图 2(e)、(i)、(h) 中纳米纤维素晶须形态松散,有的呈碎片状,团聚现象明显。总的趋势是随着反应条件的加剧,如反应时间延长、温度升高、固液比增大,纳米纤维素晶须变得松散,而且碎片增多,团聚明显。这是由于在温度为 $45\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间 1 h、液固比 $17.5\ \text{mL/g}$ 的条件下就可以将纤维素水解至微原纤的尺寸,反应条件进一步加剧,基元原纤中结晶不完善的部分被进一步水解,导致晶须变得松散,甚至产生碎片,边界模糊,团聚也更易发生。纳米纤维素晶须形态的不同是否会对其进一步的衍生反应性能产生影响还有待进一步的研究。

由此得出,制备纳米纤维素悬浮液的最佳条件为:以质量分数为 64% 的 H_2SO_4 为催化剂,液固比选择 $17.5\ \text{mL/g}$,在 $45\ ^\circ\text{C}$ 下恒温搅拌反应 1 h。

2.3 纳米纤维素悬浮液的硝化规律

以纳米纤维素晶须为原料,质量分数 92.5% 的硝酸为硝化液,研究了硝化时间对硝化纤维素含氮量的影响。图 3 是纳米纤维素及其硝化产物的红外谱图。

由图 3 可见,与硝化前的纳米纤维素相比,硝化产物的红外谱图中,在 $1640\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1280\ \text{cm}^{-1}$ 处分别出现对应硝基的不对称和对称伸缩的吸收峰,而 $3300\sim 3500\ \text{cm}^{-1}$ 处与羟基对应的吸收峰明显减

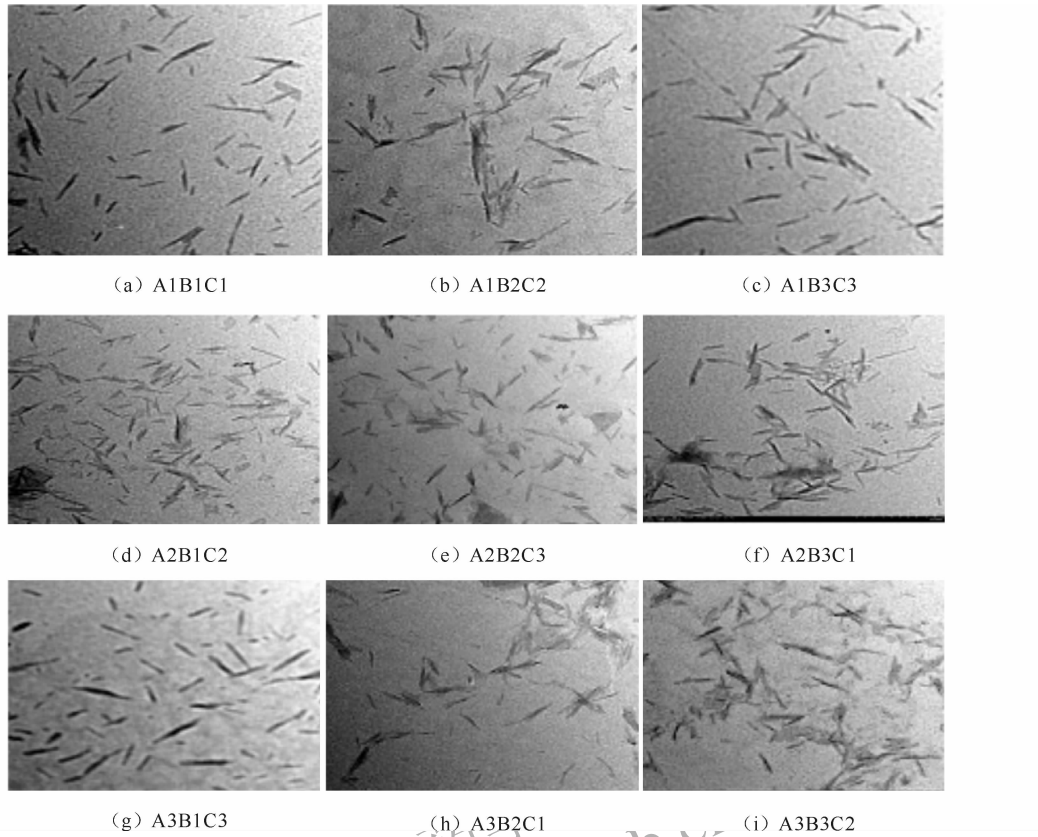


图 2 不同制备条件下纳米纤维素晶须的正交试验结果的 TEM 图

Fig. 2 TEM photographs of CNW prepared under different conditions

弱。这表明经过硝酸处理之后纳米纤维素已经转变成硝化纤维素。

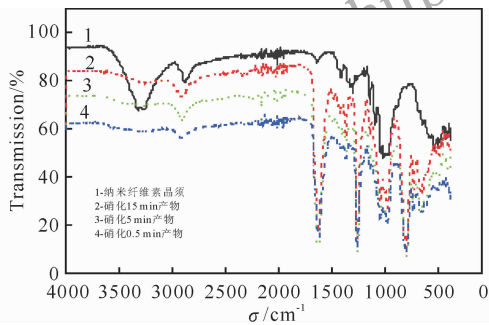


图 3 纳米纤维素及其硝化产物的红外谱图
Fig. 3 The infrared spectra of nanocellulose and its nitrification product

图 4 是硝化纤维素含氮量随硝化时间的变化规律曲线。由图 4 可以看到, 当硝化时间为 0.5 min 时, 硝化纤维素的含氮量已经高达 13.42%。之后, 随着硝化时间延长, 硝化纤维素的含氮量逐渐增大。5 min 时硝化纤维素的含氮量为 14.38%, 继续延长硝化时间, 产物的含氮量保持稳定。

以上实验结果反映出以纳米纤维素为原料制备硝化纤维素的几个显著特点: (1) 反应速度快; (2) 所得产物的极限含氮量高。在 5 min 时即可使纤维素达到完全硝化。从理论上讲, 纤维素分子每

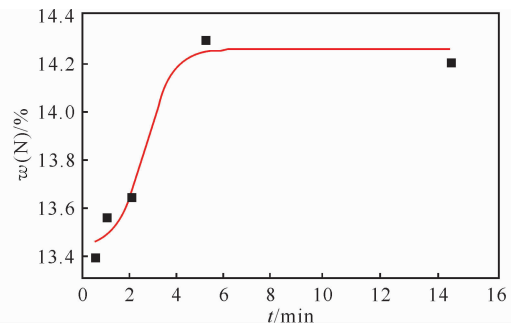


图 4 硝化纤维素含氮量随硝化时间的变化曲线

Fig. 4 Curve of nitrogen content of nanonitrate vs. nitrification time

个脱水葡萄糖单元上的 3 个羟基都被硝酸酯基取代时, 硝化纤维素的含氮量为 14.14%。但这一计算结果是在纤维素相对分子质量很大、端基的贡献可忽略不计的前提下得到的。而纳米纤维素经历水解后聚合度大大降低, 此时端基的贡献开始凸显, 由于端基上有 4 个羟基, 如果它们全部被硝酸酯基取代, 那么, 硝化纤维素的含氮量就会大于 14.14%。当然不完全排除实验误差的影响, 但可以认为硝化时间为 5 min 时, 纤维素已经非常接近被完全硝化。在这样短的时间内达到近似完全的硝化, 这在以精制棉为原料的传统硝化过程中是不

可能得到的结果。两者在结果上的差异主要归因于纳米纤维素的特殊结构和状态。纳米纤维素晶须的直径只有 15~30 nm, 相当于几个晶胞堆砌在一起的尺寸, 因此, 纤维素分子间氢键量少, 强度低, 而且大量的羟基暴露于晶须表面, 与硝酸的反应活性很强。同时, 纳米纤维素晶须以悬浮液的形式在硝酸中均匀分散, 硝化反应在近似均相的条件下进行。这些都使得其硝化反应的历程和动力学明显区别于微米级纤维素纤维的硝化。

3 结 论

(1) 将精制棉在冰浴中超声处理 15 min, 以质量分数为 64% 的 H_2SO_4 为催化剂, 液固比选择 17.5 mL/g, 在 45℃ 下恒温搅拌 1 h, 得到了平均直径在 15~30 nm, 平均长度在 150~250 nm 的纳米纤维素晶须, 得率在 90% 以上。

(2) 纳米纤维素具有尺寸小、比表面积大、在硝酸中分散均匀等特点, 其硝化速度快, 极限含氮量高, 在 5 min 时即实现了纤维素的完全硝化。

参 考 文 献:

- [1] 汪恽翔, 张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2008(7):66-76.
WANG Yi-xiang, ZHANG Li-na. Recent developments of materials in natural polymers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008(7):66-76
- [2] Azizi S, Fannie A, Alain D. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2):612-626.
- [3] Page D H, EL Hosseiny F. The mechanical properties of single wood pulp fibres; Part VI. Fibril angle and the shape of the stress strain curve[J]. Pulp Pap, 1983, 9(4):99-100.
- [4] 李小芳, 丁恩勇, 黎国康. 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, 6(2):29-36.
LI Xiao-fang, DING En-yong, LI Guo-kang. Rod-like nano-crystalline cellulose: structure and thermal properties[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2001, 6(2):29-36.
- [5] 丁恩勇, 李小芳, 黎国康. 一种球形纳米微晶纤维素的制备方法: CN00117261.1[P]. 2002-02-06.
- [6] 石光, 孙林, 陈锦龙等. 天然纤维素纳米粒子的制备及性质[J]. 华南师范大学学报, 2008, 11(4):68-73.
SHI Guang, SUN Lin, CHEN Jin-long, et al. Preparation and property of natural nanocellulose particles[J]. Journal of South China Normal University, 2008, 11(4):68-73.
- [7] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(11/12):2535-2544.
- [8] Pu Yun-qiao, Zhang Jian-guo, Elder. Investigation into nanocelluloses versus acacia reinforced acrylic films [J]. Composites; Part B; Engineering, 2007, 38(3):360-366.
- [9] 唐爱民. 超声波作用下纤维素纤维结构与性质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2000.
- [1] 汪恽翔, 张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2008(7):66-76.
WANG Yi-xiang, ZHANG Li-na. Recent developments of materials in natural polymers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008(7):66-76
- [2] 刘剑洪, 田德余, 赵彦晖, 等. 二硝酰胺铵推进剂的能量特性[J]. 火炸药学报, 2000, 23(2):1-3.
LIU Jian-hong, TIAN De-yu, ZHAO Yan-hui, et al. Energetic characteristic of ammonium dinitramide propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 23(2):1-3.
- [3] 王伯周, 刘愆, 张志忠, 等. 氨基甲酸酯法合成 ADN[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3):49-51.
WANG Bo-zhou, LIU Qian, ZHANG Zhi-zhong, et al. Synthesis of ammonium dinitramide from ethyl carbamate[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(3):49-51.
- [4] Lobbecke S, Krause H H, Pfeil A. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition[J]. Propell, Explo, Pyrote, 1997, 22:184-188.
- [5] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature [J]. Combustion and Flame, 1993, 92:178-186.
- [6] Pavlov A N, Grebennikov V N, Nazina L D, et al. Thermal decomposition of commonium dinitramide and mechanism so anomalous decay of dinitramide salts[J]. Russ Chem Bull, 1999, 48(1):50-54.
- [7] Chan M L, Tumer A, Merwin L, et al. ADN Propellant Technology [C]//Challenges in Propellants and Combustion - 100 Years after Nobel: The Forth International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion Stockholm. Sweden: Begell House, Inc. Publishers, 1996:27-31.
- [8] 刘子如. 含能材料的热分解[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008:166-173.

(上接第 64 页)