

木质纤维素纳米纤丝制备及形态特征分析*

陈文帅 于海鹏** 刘一星 蒋乃翔 陈 鹏

(东北林业大学生物材料科学与技术教育部重点实验室 哈尔滨 150040)

摘 要 以阔叶树材杨木木粉为原料,始终保持纤维处在水润涨的状态下,利用亚氯酸钠在酸性条件下脱除木质素,氢氧化钾脱除半纤维素,然后借助高强度超声波的空化作用,依次制备了综纤维素、纯化纤维素及木质纤维素纳米纤丝(WCNF).通过傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)对 WCNF 制备过程中的化学组分、晶型结构、结晶度及形态特征变化进行了表征,并进一步利用图像分析系统对 WCNF 的直径分布进行了测量统计.结果表明,WCNF 的主要成分为纤维素,其晶型结构仍为纤维素 I 型,结晶度为 65.68%,较之原料木粉提高了 12.33%.所得纤丝的直径集中分布在 5~32 nm 之间,长度大于 10 μm ,长径比高于 300,纤丝间相互交织成网状缠结结构. WCNF 的高结晶度、高长径比、纳米尺度、网状缠结结构,显示其为一种十分理想的增强增韧材料.

关键词 木质纤维素, 纳米纤丝, 形态特征, 超声处理

纳米纤维素由于具有高强度、高比表面积、生物相容性好、可生物降解等优点,被广泛应用于增强复合材料、吸附材料、过滤材料、生物医药材料等领域,具有重要的应用价值,成为近年来纤维素科学领域的研究热点^[1,2]. 材料的结构、形态可赋予材料一些特殊的性质,因此近年来,许多研究都致力于制备具有棒状、晶粒状、或丝网状结构的纳米纤维素材料,如:纳米微晶纤维素(cellulose nanocrystal)^[3,4]、纤维素纳米晶须(cellulose whiskers)^[5~7]、纤维素纳米纤丝(cellulose nanofibrils^[8,9], microfibrillated cellulose^[10,11])等. 其中的木质纤维素纳米纤丝(wood cellulose nanofibrils, 简称 WCNF)具有较高的长径比及网状缠结结构^[9],且具有比棉花、海藻、细菌的纤维素纤丝更加精细的结构(3~5 nm 宽,几微米长)^[12,13]和丰富低廉的制备原料,并在其制品中展现出较高的强度(138 GPa)^[14]、较低的热膨胀系数($8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[15]及较低的密度(1.6 g/cm³)^[16]. WCNF 这些显著的特征使其可与增强材料碳纳米管相匹及^[17,18],并已在耐高温柔性显示器^[19]、高强度透明纸^[15]等高性能产品领域具备了较好的应用潜力,关于其制备及形态特征方面的研究也日渐受到人们的关注.

在 WCNF 的制备原料木材及木质纤维浆料

中,纤维素纤丝间及纤丝与半纤维素、木质素间存在着复杂的结合力及连接结构^[20],这给 WCNF 的提取带来了较大的困难,需要借助很强的作用力才能实现 WCNF 的分离. 目前,关于 WCNF 制备方面的研究已开展了较多的尝试,利用机械高压匀质处理^[10,11]、酶水解结合机械高压匀质处理^[21,22]、TEMPO 催化氧化法结合机械高压匀质处理^[23,24]、高强度精磨处理^[25]、高速冲击破碎处理^[26]、高强度超声波破碎处理^[27,28]等手段,均可在木材或木质纤维浆料中分离出直径低于 100 nm 的 WCNF. 但是由于木材细胞壁复杂的多层结构及纤维素分子内分子间的氢键作用^[29],致使以上方法分离得到的 WCNF 多为纤丝聚集体,且直径分布在较宽的范围.

为了获得形貌尺寸均匀的 WCNF, Abe 等^[9,15,30]指出可以首先利用化学方法除去木粉中的木质素及大部分半纤维素,且在整个处理过程中要始终保持材料处在水润涨的状态下,以避免在去除基体物质后,纤丝间形成强烈的氢键作用,影响后期的机械开纤效果. 在此基础上,利用高强度机械精磨处理提纯的纤维素水溶液,即可获得直径均匀分布在 15 nm 左右的 WCNF. 但是高强度机械精磨方法会产生较高的温度及较高的剪切力,使得纤丝发生降解并降低了纤丝的长度,也间

* 2009-12-07 收稿,2010-01-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 30771680)、中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 DL09EB01-3)和东北林业大学青年拔尖人才支持计划资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yuhaipeng20000@yahoo.com.cn

接影响了纤丝的长径比. Cheng 等^[28,31,32] 利用高强度超声波处理纤维素纤维,制得了直径分布在纳米至微米尺度的纤维素纤丝,表明高强度超声波可以实现纤维素纤丝间的分离, Li 等^[33] 的研究也表明超声波活化处理可在纤维素微米/纳米纤丝的制备过程中发挥出较大的作用. 但迄今为止,利用高强度超声波处理脱除木质素及半纤维素后的水润胀状态下的纤维素,制备纤维素纳米纤丝方面的研究,仍鲜见报道.

本文在始终保持木质纤维处在水润胀状态的条件 下,利用亚氯酸钠脱除木质素,氢氧化钾脱除半纤维素,然后借助高强度超声波的空化作用,制得了直径尺寸分布均匀的高长径比、网状缠结的 WCNF,对其制备过程中的化学组分、晶型、结晶度及形貌特征变化进行了表征和分析,并进一步对其直径进行了测量及统计.

1 实验部分

1.1 原材料

杨木木粉,试材取自哈尔滨市帽儿山林场,利用植物粉碎机将木粉粉碎至 60 目,室温下储存备用. 苯,天津市科密欧化学试剂开发中心,分析纯;无水乙醇和氢氧化钾,天津市天力化学试剂有限公司,分析纯;冰乙酸,天津市博迪化工有限公司,分析纯;亚氯酸钠,天津市光复精细化工研究所,化学纯试剂.

1.2 材料制备

WCNF 的制备过程及制备过程中的中间产物如图 1 所示. 精确称取 2 g 杨木木粉,置于索氏提取器中,利用体积比为 2:1 的苯/乙醇溶液在 90℃ 下抽提 6 h,脱除抽提物. 然后利用亚氯酸钠在酸性条件下 (pH = 4~5,冰醋酸调节) 脱除木质素,制得综纤维素,接下来利用氢氧化钾处理综纤维素脱除其中的大部分半纤维素,并进一步对获得的纤维素进行纯化处理,制得碱处理后的纤维素,由于此时的纤维素纯度较高,为此称为纯化纤维素. 最后将制得的纯化纤维素配制成质量浓度为 1% 的水悬浊液,置于超声波植物细胞粉碎机 (JY98-3D,宁波新芝生物科技股份有限公司) 中超声处理,超声功率 1200 W,超声时间 30 min,制得 WCNF. 整个操作过程中木质纤维始终保持水润胀状态,以防止纤丝间的聚集.

1.3 测试分析方法

利用美国 Nicolet Magna 560 型傅里叶变换红

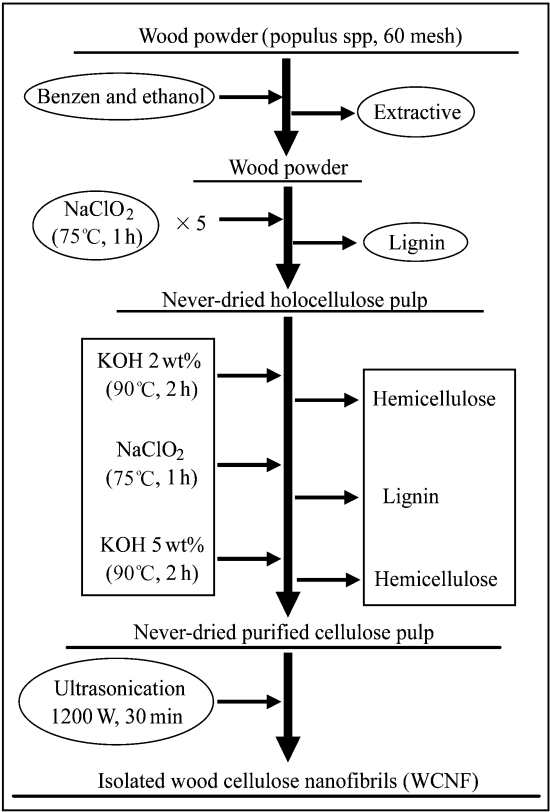


Fig. 1 Experimental procedure for the preparation of WCNF

外光谱仪 (FTIR) 测试样品的化学组分, KBr 压片. 利用日本理学的 D/MAX 2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶型结构和结晶度, 测试采用铜靶, 射线波长为 0.154 nm, 扫描角度范围为 5°~40°, 扫描速度为 4 (°)/min, 步距 0.02°, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA; 结晶度计算依据 Segal 法. 利用美国 FEI 公司的 Quanta200 型扫描电镜 (SEM) 观察样品的微观形貌结构, 高真空模式, 工作电压 12.5 kV, 束斑 5.0. 利用荷兰 FEI/Philips 公司的 TCNAI G2 型透射电镜 (TEM) 观察 WCNF 的微观形貌结构, 将一滴分散均匀的 WCNF 水悬浊液滴在 230 目的碳支持膜铜网上, 待样品干燥后进行观测, 工作电压 80 kV. 利用北京天地宇公司的 V5.2 版彩色图像计算机分析系统测量及统计 WCNF 的直径.

2 结果与讨论

2.1 WCNF 制备过程中的化学组分分析

利用傅里叶变换红外吸收光谱来分析 WCNF 在制备过程中的化学组分变化 (图 2). 纤维素、半纤维素和木质素的分子结构及特征吸收峰归属分别列于图 3^[34] 与表 1. 利用亚氯酸钠脱除木质素

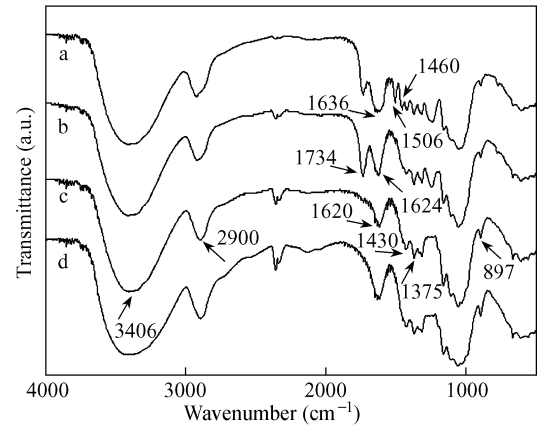


Fig. 2 FTIR spectra of (a) wood powder, (b) holocellulose, (c) purified cellulose and (d) WCNF

Table 1 Absorption bands for functional groups of cellulose, hemicellulose and lignin

Component	Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group	Component	Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group
Cellulose	4000 ~ 2995	hydrogen-bonded OH stretching	Lignin	4000 ~ 2995	Hydrogen-bonded OH stretching
	2900	CH stretching		2900	CH stretching
	1430	HCH and OCH in-plane bending vibrations		1636	C=O stretching in conjugated aryl ketone of lignin carbonyl groups
	1375	CH deformation vibration		1598	Aromatic skeletal stretching plus C=O stretching
	895	Anomeric carbon atom (C1) vibration		1506	Aromatic skeletal stretching
Hemicellulose	4000 ~ 2995	Hydrogen-bonded OH stretching		1460	CH ₂ deformation vibration
	2900	CH stretching			
	1737	C=O stretching in unconjugated ketone, carbonyl and aliphatic groups (xylan)			
	1620	C=O stretching			

—CH 的弯曲振动和 897 cm⁻¹ 处的异头碳(C₁) 振动等特征吸收峰均可明显地体现出纤维素(图 3a) 的谱图特征^[35]. 综纤维素谱图中代表杨木半纤维素(图 3b) 聚木糖的发色基团 C=O 的伸缩振动吸收峰(1734 cm⁻¹), 在纯化纤维素的谱图中基本消失, 但在 1620 cm⁻¹ 处仍出现了 C=O 的特征吸收峰^[34], 中等宽度, 强度较弱, 表明 KOH 处理已将大部分半纤维素脱除, 但在纯化纤维素中仍然残存有少量的半纤维素. 这些半纤维素一部分是稀碱溶液不溶的半纤维素, 另一部分则是在反应后期因碱液浓度的降低而重新回吸到纤维素中的部分. Iwamoto 等^[36] 的研究表明, 这部分少量的半纤维素有利于木质纤维素的纳米纤维化, 对后续的 WCNF 提取具有积极的作用. 在经过高强度超声波活化处理后的 WCNF 红外谱图(图 2d) 中, 体现出了与纯化纤维素十分相近的谱图特征, 两条曲线基本吻合, 说明超声处理并未对纯化纤维素的基团特征产生影响, WCNF 保留了

后, 在综纤维素的谱图(图 2b) 中, 表征木质素(图 3c) 中的—CH₂ 变形振动的吸收峰(1460 cm⁻¹) 变得不明显, 而—CH₂ 存在于木质素苯环间的侧链上, 说明木质素侧链已发生降解. 与此同时, 表征木质素侧链上的羰基(C=O) 伸缩振动的吸收峰(1636 cm⁻¹) 和表征苯环骨架结构伸缩振动的吸收峰(1500 ~ 1600 cm⁻¹) 发生了明显变化, 说明综纤维素中含有较少的苯环结构, 进一步证明大部分木质素已经从木粉中脱除, 这与 Abe 等^[30] 报道的实验结果相一致. 在纯化纤维素的红外谱图(图 2c) 中, 在 3406 cm⁻¹ 处—OH 的伸缩振动, 2900 cm⁻¹ 处—CH 的伸缩振动、1430 cm⁻¹ 处—CH₂ 与—OCH 的面内弯曲振动、1375 cm⁻¹ 处

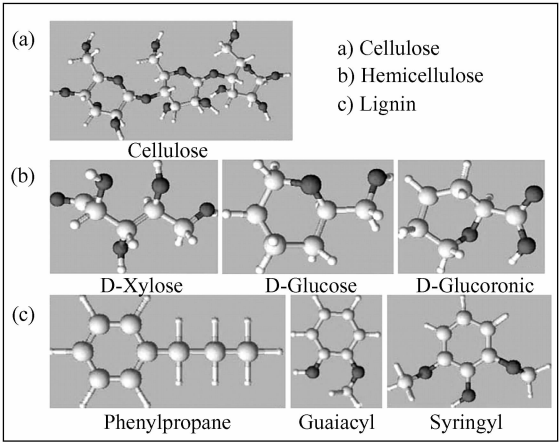


Fig. 3 The molecular structure of (a) cellulose, (b) hemicellulose and (c) lignin ^[34]

纯化纤维素自身的化学组分及官能团活性. 随着木质素及大部分半纤维素的脱除, 所得 WCNF 的质量约为 1.1 g, 产率接近 55%, 略高于杨木木粉中的纯纤维素的含量(40% ~ 50%), 进一步证明

所得 WCNF 中仍含有少量的半纤维素,并具有较高的纤维素纯度.

2.2 WCNF 制备过程中的晶型及结晶度分析

WCNF 的结晶度是决定其强度及力学性能的主要因素^[30],利用 X 射线衍射可以分析 WCNF 在整个制备过程中的晶型及结晶度变化情况.图 4 为杨木木粉、综纤维素、纯化纤维素和 WCNF 的 X 射线衍射谱图.从图中可见,WCNF 与其它木质纤维素材料的衍射峰的位置基本保持一致,主要在 16.5°及 22.6°处出现两个衍射峰,分别对应于 101 晶面及 002 晶面的衍射吸收峰,属于纤维素 I 型,说明在整个处理过程中,木质纤维素晶体自身的晶型结构并没有改变,WCNF 仍然保留了天然纤维素的单斜晶结构.而图 4 中相对结晶度的测试结果表明,随着木质素及大部分半纤维素的脱除,样品的结晶度值逐渐升高,这一结晶度的升高并非木质纤维素自身的晶型及结晶结构发生变化或受到破坏所致,而是纤维中木质素、半纤维素及纤维素无定形区含量的降低所引起的纤维素结晶度的相对升高.经过高强度超声波处理前后的纯化纤维素与 WCNF 的结晶度分别为 66.39% 和 65.68%,主要衍射峰对应的晶区宽度分别为 3.94 nm 和 3.96 nm,基本保持一致.并未出现相关文献^[31]所述的纤维素结晶度随着超声处理的进行而显著提高的现象,主要原因在于超声处理前木质纤维组分中的大部分半纤维素、木质素等非晶物质已经脱除,在水润胀的状态下,大部分水替代了它们被脱除后的位置,使得纤丝间的氢键

作用力变弱.超声处理产生了高度的空化作用,将纤丝完整地分离出来,保留了纤丝自身的完整结构,使得 WCNF 具有与纯化纤维素较一致的结晶度.这一高结晶度的 WCNF 在增强聚合物复合材料领域具有较优的应用潜力.

2.3 WCNF 制备过程中的形态特征分析

木质纤维结构的性质强烈依赖于其尺寸和形状.图 5 示出了 WCNF 制备过程中的木粉、综纤维素、纯化纤维素及 WCNF 的电镜照片.从图 5 (a)中可以看出,木粉纤维为纺锤形或圆棒状结构,直径在 15~30 μm 之间,长径比约为 20~50.利用亚氯酸钠脱除木质素后,木粉纤维的圆棒状结构破碎为综纤维素(图 5b)中导管的短而扁平的片状结构和纤维的细长中空棒状结构,纤维细胞壁的内外两侧部分暴露出来,这有利于 KOH 进入到细胞壁内部,进而脱除掉大部分半纤维素.利用 KOH 处理综纤维素后(图 5c),导管组织的特征基本消失,主要原因可能是碱液与导管组织发生了化学反应,然后将其溶出.综纤维素纤维经 KOH 处理后得到了纯化纤维素纤维,纤维呈细长的扁平片状结构,厚度较薄,且彼此间相互分离,单根纤维的宽度约为 15~20 μm.纯化纤维素在经过高强度超声波处理后,得到了分散均匀的 WCNF 水悬浊液. WCNF 的尺寸和形状(图 5d)较之纯化纤维素纤维发生了明显的变化,纤丝直径达到了纳米尺度,长度仍高于 10 μm,高于文献中报道的采用高强度机械精磨处理^[37]所得的 WCNF 的长度,主要原因在于脱除木质素及大部分半纤维素后,纯化纤维素自身因基体物质的脱除而形成了一种空间网状结构,纤丝间存在一定的空隙^[9],彼此间的作用力较低.在高强度超声波的空化作用下,纤丝在各个方向上受到了均等的冲击作用力,纳米纤丝得以完整地分离出来,较好地保留了天然纤维素纤丝的长度.这一高长径比的纤丝表面暴露着大量的羟基,羟基间相互吸引使纤丝相互交织成网状缠结结构.但由于羟基间作用力较大,也使得部分纤丝在纵向上相互搭接在一起,形成了纤丝聚集体(图 5d),增加了纤丝的直径宽度,但在整体上并未影响到 WCNF 的网状结构. WCNF 这一独特的高长径比、网状缠结结构使其在增强聚合物的同时,还能起到很好的增韧作用.

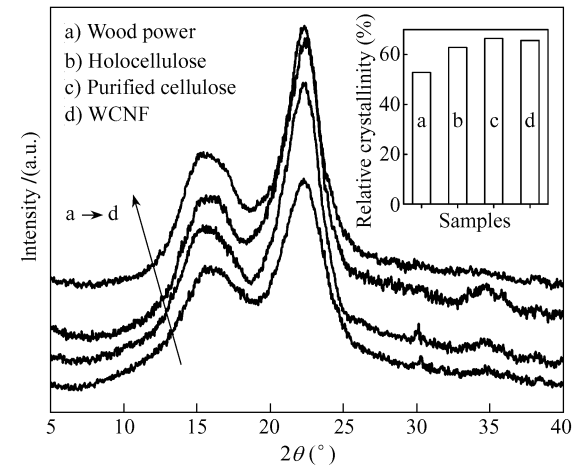


Fig. 4 XRD patterns and relative crystallinity (inset) of (a) wood powder, (b) holocellulose, (c) purified cellulose and (d) WCNF

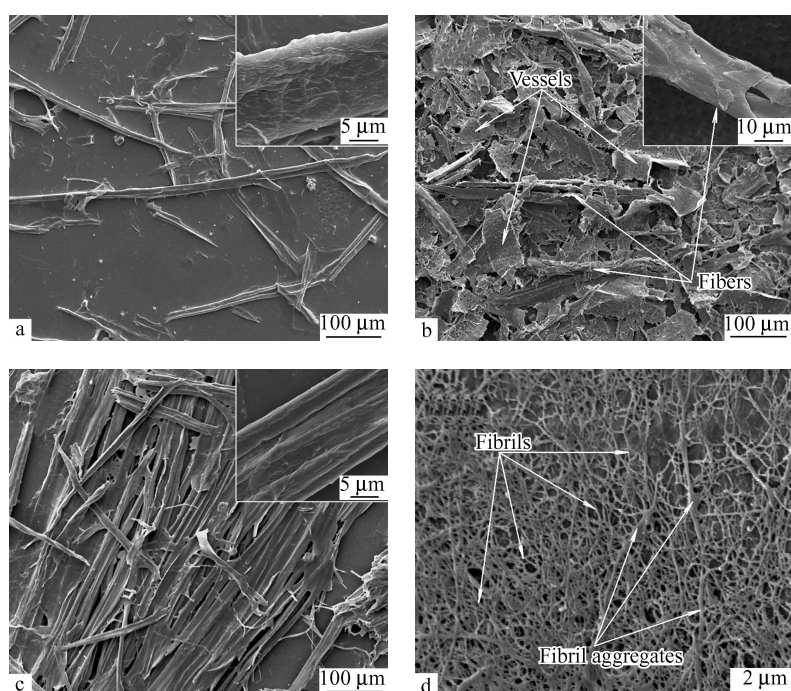


Fig. 5 SEM images of (a) wood powder, (b) holocellulose, (c) purified cellulose and (d) WCNF

2.4 WCNF 的直径尺寸分析

为了进一步深入研究 WCNF 的形态特征,利用图像分析软件对不同倍率下 WCNF 的多幅透

射电镜(TEM)图片(图 6)进行测量,统计得到了 562 个直径尺寸数据,并作直径分布图(图 7)加以分析.

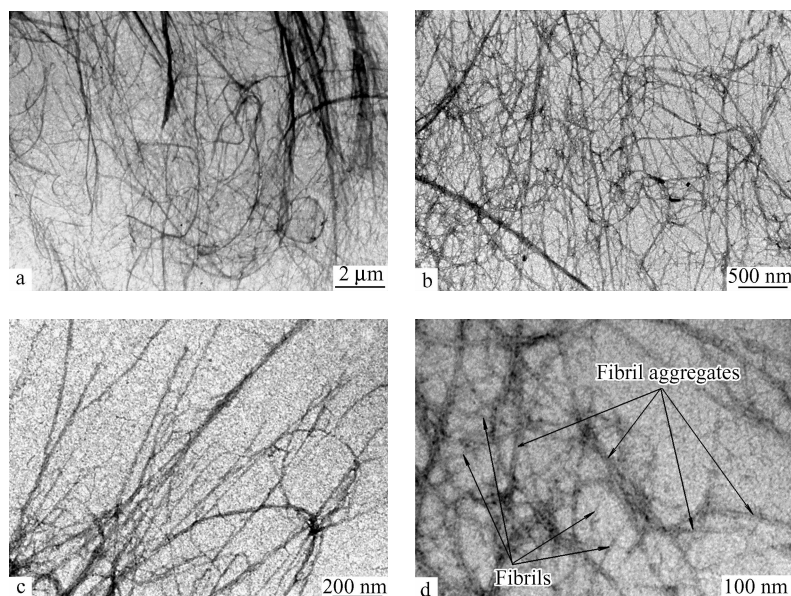


Fig. 6 TEM images of WCNF at different magnifications

a) 4200 X; b) 20500 X; c) 43000 X; d) 105000 X

从图 7 中可见,WCNF 的直径分布直方图中出现了 2 个较为明显的峰,峰值分别对应在 13 nm 和 24 nm 处,结合图 6 中 WCNF 的 TEM 图片可知,13 nm 附近的直径分布曲线对应的是单根

WCNF 的直径,主要分布在 5 ~ 16 nm 之间. 而 24 nm 附近的直径分布曲线对应的则是两根或 3 根纳米纤丝聚集体的直径,主要分布在 17 ~ 32 nm 之间. 在全体 WCNF 中,以直径分布在 5 ~ 16 nm

区间存在的单根纤丝、直径在 17 ~ 32 nm 区间存在的两根或三根纤丝聚集体形式存在的纤维比例分别为 48.2% 和 35.4%, 直径在 33 nm 以上的纤丝聚集体仅占全体的 16.4%, 这说明 WCNF 的纤丝直径集中分布在 5 ~ 32 nm 之间, 十分均匀, 纤

丝间并未出现因羟基含量较高而使得大量纤丝发生聚集的现象, 而是相互交织成网状结构(图 6)。WCNF 的纳米级精细尺度及网状缠结结构, 极大地提高了其与聚合物的界面胶接面积, 可充分发挥其在聚合物中的纳米效应及增强增韧性能。

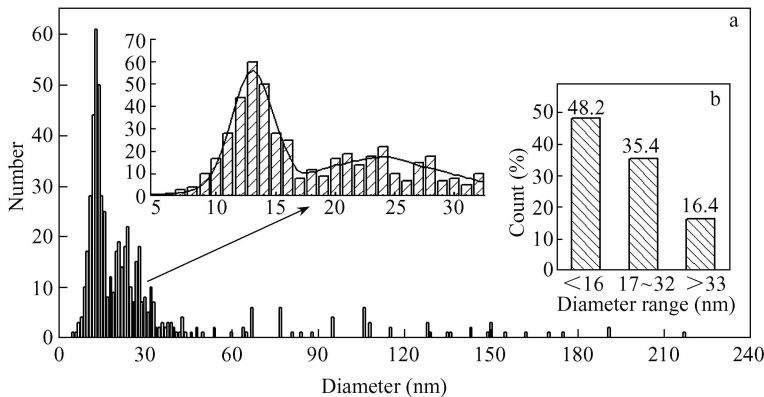


Fig. 7 (a) Diameter distribution of WCNF obtained by measuring the diameter on TEM micrographs; (b) Count proportion of WCNF with diameter less than 16 nm, 17 ~ 32 nm, and larger than 33 nm

3 结论

在始终保持纤维处在水润涨状态的条件下, 利用化学方法脱除木粉中的木质素及大部分半纤维素, 然后借助高强度超声波的空化作用, 制得了形貌尺寸均一的 WCNF。所得 WCNF 的主要成分

为纤维素, 晶型结构仍为纤维素 I 型, 结晶度达 65.68%, 直径集中分布在 5 ~ 32 nm 之间, 长度大于 10 μm , 长径比高于 300, 且相互交织成网状缠结结构。该材料可望在增强聚合物纳米复合材料、耐高温柔性电器透光膜、光透明功能纸等领域获得潜在性应用。

REFERENCES

- 1 Wegner T H, Jones P E. Cellulose, 2006, 13: 115 ~ 118
- 2 Berglund L A. Cellulose-Based Nanocomposites. In: Mohanty A K, Misra M, Drzal L T, eds. Natural Fibers, Biopolymers and Their Biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis CRC Press, 2005. 807 ~ 832
- 3 Beck-Candanedo S, Roman M, Gray D G. Biomacromolecules, 2005, 6: 1048 ~ 1054
- 4 Bondeson D, Mathew A, Oksman K. Cellulose, 2006, 13: 171 ~ 180
- 5 Azizi Samir M A S, Alloin F, Sanchez J Y, El-Kissi N, Dufresne A. Macromolecules, 2004, 37: 1386 ~ 1393
- 6 Kvien I, Tanem B S, Oksman K. Biomacromolecules, 2005, 6: 3160 ~ 3165
- 7 Azizi Samir M A S, Alloin F, Dufresne A. Biomacromolecules, 2005, 6: 612 ~ 626
- 8 Hult E L, Larsson P T, Iversen T. Polymer, 2001, 42: 3309 ~ 3314
- 9 Abe K, Iwamoto S, Yano H. Biomacromolecules, 2007, 8: 3276 ~ 3278
- 10 Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp, 1983, 37: 815 ~ 827
- 11 Nakagaito A N, Yano H. Cellulose, 2008, 15: 555 ~ 559
- 12 Saito T, Nishiyama Y, Putaux J L, Vignon M, Isogai A. Biomacromolecules, 2006, 7: 1687 ~ 1691
- 13 Saito T, Hirota M, Tamura N, Kimura S, Fukuzumi H, Heux L, Isogai A. Biomacromolecules, 2009, 10: 1992 ~ 1996
- 14 Nishino T, Takano K, Nakamae K. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1995, 24: 1647 ~ 1651
- 15 Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, Yano H. Adv Mater, 2009, 20: 1 ~ 4
- 16 Nakagaito A N, Yano H. Appl Phys A, 2004, 78(4): 547 ~ 552
- 17 Beecher J F. Nat Nanotechnol, 2007, 2: 466 ~ 467
- 18 Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Adv Mater. 2006, 18: 689 ~ 706
- 19 Okahisa Y, Yoshida A, Miyaguchi S, Yano H. Compos Sci Technol, 2009, 69: 1958 ~ 1961

- 20 Page D H, El-Hosseiny F, Winkler K. *Nature*, 1971, 229: 252 ~ 253
- 21 Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, Ruokolainen J, Laine J, Larsson P T, Ikkala O, Lindström T. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1934 ~ 1941
- 22 Henriksson M, Berglund L A, Isaksson P, Lindström T, Nishino T. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1579 ~ 1585
- 23 Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 162 ~ 165
- 24 Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 2485 ~ 2491
- 25 Iwamoto S, Nakagaito A N, Yano H, Nogi M. *Appl Phys A*, 2005, 81: 1109 ~ 1112
- 26 Chakraborty A, Sain M, Kortschot M. *Holzforschung*, 2005, 59: 102 ~ 107
- 27 Zhao H P, Feng X Q, Gao H J. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 073112
- 28 Cheng Q Z, Wang S Q, Rials T G. *Compos Part A-Appl S*, 2009, 40: 218 ~ 224
- 29 Somerville C, Bauer S, Brininstool G, Facette M, Hamann T, Milne J, Osborne E, Paredez A, Persson S, Raab T, Vorwerk S, Youngs H. *Science*, 2004, 306: 2206 ~ 2211
- 30 Abe K, Yano H. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1017 ~ 1023
- 31 Cheng Q Z, Wang S Q, Rials T G, Lee S H. *Cellulose*, 2007, 14: 593 ~ 602
- 32 Wang S Q, Cheng Q Z. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(2): 1270 ~ 1275
- 33 Li Q Q, Renneckar S. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1025 ~ 1032
- 34 Morín J I, Alvarez V A, Cyras V P, Vázquez A. *Cellulose*, 2008, 15: 149 ~ 159
- 35 Oh S Y, Yoo D I, Shin Y, Seo G. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 417 ~ 428
- 36 Iwamoto S, Abe K, Yano H. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1022 ~ 1026
- 37 Iwamoto S, Nakagaito A S, Yano H. *Appl Phys A*, 2007, 89: 461 ~ 466

A METHOD FOR ISOLATING CELLULOSE NANOFIBRILS FROM WOOD AND THEIR MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS

CHEN Wenshuai, YU Haipeng, LIU Yixing, JIANG Naixiang, CHEN Peng

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

Abstract Toward exploiting cellulose nanofibrils with high aspect ratio and nano-order-unit interconnected web-like structure from poplar wood, a novel route was demonstrated, which combined the usual chemical procedures with high intensity ultrasonic treatment of the material in the water-swollen state. Firstly, lignin in the sample was removed using an acidified sodium chlorite solution. Secondly, the sample was treated with potassium hydroxide in order to leach hemicellulose. Lastly, the sample was processed with high intensity ultrasonication. Never-dried holocellulose, never-dried purified cellulose and wood cellulose nanofibrils (WCNF) were obtained, respectively. The changes of WCNF on the chemical composition, crystalline structure, crystallinity and morphologies during the preparation process were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and the diameter distribution of WCNF was further calculated and analyzed by image analysis method. The results showed that the main composition of WCNF was cellulose with crystalline structure of I type, and the crystallinity of WCNF was 65.68%, 12.33% higher than that of the raw material wood. The diameters, lengths and aspect ratio of WCNF were about 5 ~ 32 nm, longer than 10 μm and larger than 300, respectively. The nanofibrils of WCNF were also interconnected into unique web-like structure. The characteristics including high crystallinity, high aspect ratio, nano-order-scale, web-like entangled structure, and so on, indicate that WCNF is a perfect reinforcing and toughening material.

Keywords Wood cellulose, Cellulose nanofibrils, Morphological characteristics, Ultrasonication