

·研究简报·

酸碱处理后纳米微晶纤维素的热行为分析*

王能 丁恩勇**

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

关键词 纳米微晶纤维素, 热行为, pH值, DSC

纳米微晶纤维素(Nanocrystalline cellulose, NCC)可通过天然纤维素或微晶纤维素经强酸降解而制得^[1-3].它不但具有纤维素的基本结构与性能,还具有纳米颗粒的特性^[4],如巨大的比表面积、超强的吸附能力和高的反应活性,因此导致其性质与普通纤维素的性质有很大差异^[5],也使得外部体系对其性能有着比较显著的影响^[6-8].

通过强酸降解的方法来制备NCC,反应后体系中存在大量的酸与杂质^[7],因此需要将产物反复洗涤以得到纯净的NCC.通常采用两种方法,一种方法是将产物直接用去离子水反复洗涤直至中性;另一种方法是将产物先用去离子水洗涤至弱酸性后,加入NaOH溶液调节体系的pH值至弱碱性,再用去离子水洗涤至中性.但经过两种不同的处理方法得到的NCC的热行为有很大差异.基于此,本文对不同pH值下的NCC的结构与热行为进行了研究,尤为详细地研究了其热行为的变化规律.

1 样品制备

微晶纤维素(MCC),工业级,广东省高要市高丽助剂厂;NCC制备,取35g MCC于1000mL广口瓶中,分别加入540mL去离子水,270mL浓硫酸,90mL盐酸.于超声波中超声振荡8h.然后静置,用去离子水反复洗涤;样品a,将产物洗涤至pH \approx 1,静置48h,体系pH值不变.离心分离,烘干;样品b,将产物洗涤至pH \approx 5,静置48h,体系pH值不变.离心分离,烘干;样品c,将产物洗涤至pH \approx 7,离心分离,静置48h,体系pH值不变.烘干;样品d,将产物洗涤至pH \approx 5,加入NaOH溶液,调节体系pH \approx 9,静置48h,体系pH值不变;再洗涤至中性,静置48h,体系仍为中性.离心分离,烘干;样品e,将产物洗涤至pH \approx 5,离心分离,将所得产

物加入质量浓度为0.25%的NaOH溶液中,静置48h;再洗涤至中性,静置48h,体系pH值不改变,离心分离,烘干.

2 样品表征

采用氧瓶燃烧法(GB4497-84)测定样品的硫含量.微晶观察采用日本电子出品的JEM-1010型透射电子显微镜.结晶度和结晶形态测试采用日本Rigaku D/max-1200型X-射线衍射仪.热分析采用美国PE公司DSC-2C型差示扫描量热仪,升温速度为5K/min,高纯氮气,扫描温度范围为273K~573K.

所制得的样品均采用氧瓶燃烧法检测硫元素的含量.经测定,所有样品中均不含硫元素,因此确定样品中不存在纤维素硫酸酯和硫酸等杂质.

3 结构表征

将样品a~e与MCC于去离子水中分散并稀释,再经超声振荡后于TEM下观察,得到图1.从图中可以看出,MCC降解得的NCC基本为圆球形颗粒,颗粒粒径主要分布在30~50nm之间,且其颗粒的粒径基本不受酸、碱处理的影响.而MCC的形状则很不规则,且颗粒粒径较NCC的粒径大很多.

从图2中的NCC与MCC的X-射线衍射谱图可以看出,在降解过程中,主要破坏的是MCC中的无定形区^[9],其结晶区基本不受影响,因此NCC都保持了MCC原有的纤维素I的晶形^[10].通过分峰法计算所得的结晶度数据(见表1)来看,不同pH值下NCC的结晶度相差很小,但都比MCC的结晶度略小.这是由于NCC颗粒粒径很小,比表面积大,由此导致NCC表面无定形区所占比例比增大而造成的.

* 2004-06-01 收稿, 2004-07-23 修稿; ** 通讯联系人

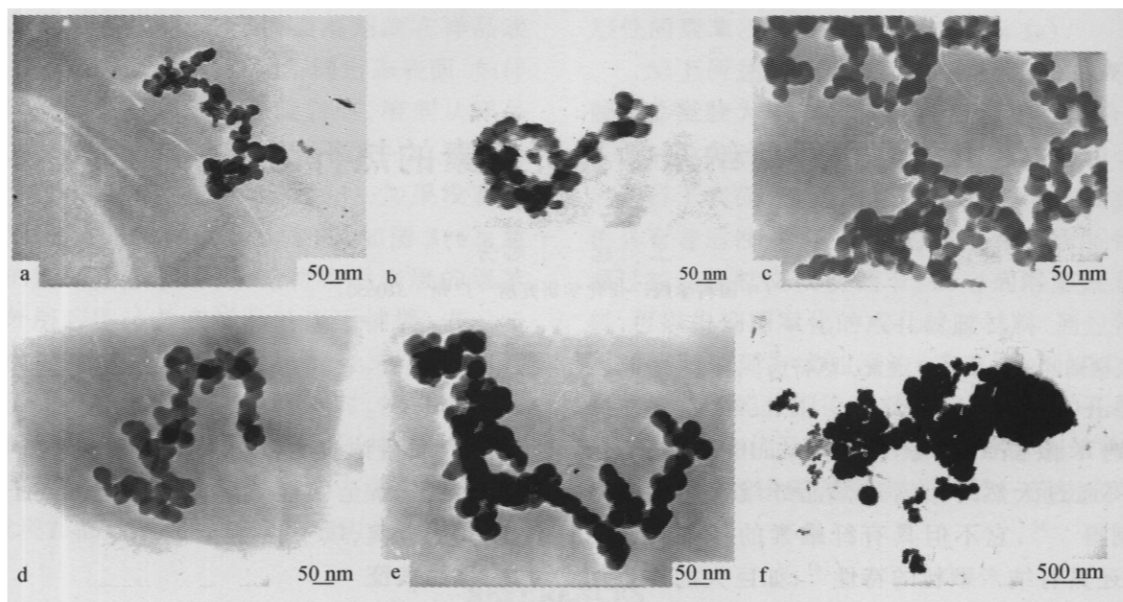


Fig. 1 TEM photos of NCCs and MCC

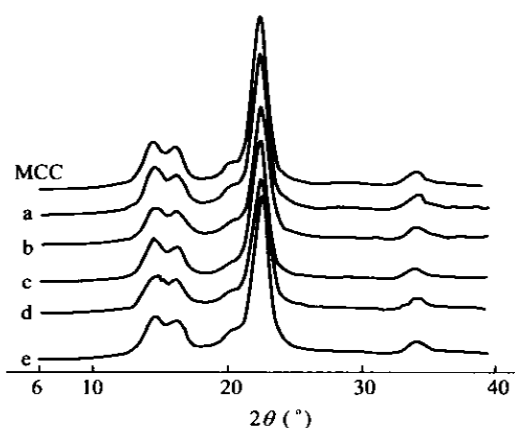


Fig. 2 X-ray-curves of NCCs and MCC

4 DSC 表征

样品 a、b、c 首先从 25℃ 升温至 120℃, 样品 d、e、MCC 从 25℃ 升温至 180℃, 除去纤维素中吸附的水分子, 然后降至室温, 再重新开始升温, 得到各个不同取代度 (DS) 样品的 DSC 二次升温曲线 (见图 3), 各 DSC 曲线的具体参数列于表 1 中。

Table 1 DS and DSC data for samples

Sample	DS (%)	Weight (mg)	Temperature of endothermic peak-(°C)			
			Beginning T_1	Onset T_2	First peak T_{m1}	Second peak T_{m2}
A	79	13.40	144	159	183	
B	80	13.28	152	166	187	
C	81	13.64	147	159	185	
D	82	13.16	230	232	234	238
E	76	10.01	231			
MCC	83	7.13	293			

从图 3 各个样品 DSC 二次升温曲线可以看出, 样品 a、b、c 在高温区都只有一个大而宽的吸热峰; 它们在 120℃ 前的 DSC 基线都比较平稳, 在 150℃ 左右开始吸热降解 (样品 a、b、c 的吸热峰的开始温度 T_1 分别为 144℃、152℃、147℃; 外推起始温度 T_2 分别为 159℃、166℃、159℃); 其吸热峰极值温度 T_{m1} 都在 185℃ 左右。而样品 d 在高温区则有两个尖而窄的吸热峰, 且两个吸热峰的极值温度仅相差 4℃; 相对于样品 a、b、c, 样品 d 的吸热峰的开始温度 T_1 有了明显的提高 (T_1 为 230℃, T_2 温度 232℃)。而样品 e 的 DSC 曲线与 MCC 的相似, 即没有明显的吸热峰, 只有一个强烈吸热的降解趋势; 但其吸热的开始温度比 MCC 的低很多 (样品 e 的 T_1 为 231℃, MCC 的 T_1 为 293℃)。

由于各个 NCC 样品中均不存在纤维素硫酸酯、硫酸等杂质, 因此其 DSC 曲线是 NCC 本身热学行为的表现。且由于不同 pH 值下 NCC 的晶形与结晶结构相同, 其结晶度也相差很小。因此, 不同 pH 值下, NCC 热学行为的不同, 不是由于其结晶度、结晶结构以及结晶区构型不同而导致的; 而应是由于 NCC 在不同 pH 值下, 其表面组成和表面结构形态发生了变化, 从而导致了其热学行为的不同。

5 热行为分析

DSC 基线反应的是物质热容量的变化, 基线的这些变化是由于样品分子结构及聚集态结构的

变化所引起的.从图3可以看出,所有NCC样品的吸热降解温度较MCC都有了很大的下降.其原因首先是由于MCC通过强酸降解为NCC后,聚合度显著减小,粒径急剧减小,其比表面积显著增加,因此表面上的末端碳和外露的反应活性基团显著增加,导致其热稳定性降低^[5].其次通过强酸水解制得的NCC,在水解过程中,必然会导致大量的纤维素链段被破坏和断裂.这样使得NCC的表面存在着许多低分子量的链段和许多纤维素分子链的断裂点,加之排列不紧凑和不规整,形成许多缺陷点.在较低的温度下NCC表面的这些低分子量链段和缺陷点就吸热并逐步分解.再次,就是在MCC的水解过程中,会形成许多纤维素低分子量链段,这部分链段也会被NCC强大的表面吸附力吸附在其表面.在降解过程中,这部分低分子量链段也会先吸热并分解.这几方面的综合因素导致NCC的热降解温度较MCC的低.

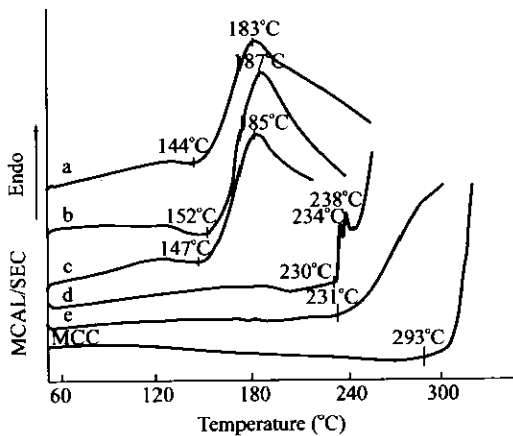


Fig. 3 DSC curves of NCCs and MCC in second time heating (heating rate: 5 K/min)

但同是NCC,样品a、b、c、d、e的DSC二次升温曲线也不相同.样品a、b、c较样品d、e的吸热分解温度低了很多,而且有一个大而宽的吸热峰.这是由于NCC是通过强酸水解的得到的,降解后体系中有大量的 H^+ 存在,由于NCC的比表面积极大,其表面效应导致其吸附能力很强,使其表面

吸附了大量的 H^+ .样品a、b都是在酸性条件下直接干燥,导致体系中大量的 H^+ 都吸附于NCC的表面.样品c是用去离子水洗涤过滤至中性,没有用NaOH中和,由于NCC的强吸附性,导致其表面吸附的 H^+ 很难被彻底的洗涤干净,所以NCC表面总会残留有一定的 H^+ .因此,当样品被加热时,由于表面 H^+ 的存在和催化作用,导致样品在很低的温度下就开始吸热并使之分解^[11-13].降解过程中,一部分 H^+ 随着NCC的降解而脱离纤维素纳米微晶,一部分则由表面向NCC内部转移,导致其内部的纤维素分子链的进一步快速降解,因此形成一个大而宽的吸热峰.

而样品d、e的吸热分解温度较样品a、b、c提高了很多.这是由于NaOH溶液的加入一方面中和了体系中剩余的 H^+ ,提高样品的热稳定性;另一方面是由于NCC表面的低分子量的纤维素分子链被NaOH溶解^[14],表面的缺陷点在NaOH的作用下进行链段重排,形成稳定的结构,从而导致其热稳定性提高.

值得注意的是弱碱性体系下的样品d在230°C~238°C有两个紧靠的尖而窄的吸热峰,这说明样品有一个边熔融边分解的过程.这是由于NaOH溶液的加入,一方面导致NCC表面的部分纤维素分子链链段进行重排并形成较稳定的结构,另一方面也导致其表面被吸附的部分低分子量的纤维素链段溶解;但由于NaOH溶液浓度很低,不能使NCC表面所有的低分子量链段都能进行重排以形成稳定结构,因此在表面还会存有部分缺陷.因此在升温过程中,就会发生低分子量纤维素链段吸热分解,高分子量链段吸热熔融的现象.但随着NaOH溶液浓度的增加,NCC表面的纤维素链段全部进行重排形成了稳定的结构,同时NCC表面被吸附的低分子量链段更多地被溶解,从而使得NCC表面结构与内部结构的差异减小,导致其DSC曲线就与MCC的相类似,只出现一个强烈的吸热降解趋势.

REFERENCES

- Li X F, Ding E Y, Li G K. Chinese Journal of Polymer Science, 2001, (3): 291 ~ 296
- Revol J F, Godbout L, Dong X M, Gray D G, Chanzy H, Maret G. Liq Crystal, 1994, 16: 127 ~ 134
- Ding Enyong (丁恩勇), Li Xiaofang (李小芳), Li Guokang (黎国康). China patent (中国专利), C08B1, 00117261. 2000-07-18
- Zhang Lide (张立德), Mou Jimei (牟季美). Nanophase materials and Nanostructure (纳米材料和纳米结构). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2001. 51 ~ 93
- Li Xiaofang (李小芳), Ding Enyong (丁恩勇), Li Guokang (黎国康). Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术). 2001, 9:

39 ~ 36

- 6 Catherine D Edgar, Gray D G. *Macromolecules*, 2002, 35:7400 ~ 7406
- 7 Dong X M, Kimura J, Jean-Francois R, Gray D G. *Langmuir*, 1996, 12:2076 ~ 2082
- 8 Dong X M, Gray D G. *Langmuir*, 1997, 13:2404 ~ 2409
- 9 Gao Jie(高洁), Tang Liegui(汤烈贵). *Cellulose Science(纤维素科学)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1999. 188 ~ 190
- 10 Majdanac L D, Poleti D, Teodorovic M J. *Acta Polymer*, 1991, 42:351 ~ 357
- 11 Sultakulova A, Sarybaeva R I, Afanasev B A. *Cellulose Chem Technol*, 1995, 29:3 ~ 9
- 12 Tinh N, Eugene Z, Edward M, Barrall II. *J Macromol Sci-Rev Macromol Chem*, 1981, 20:1 ~ 65
- 13 Roy A K, Sen S K, Mathew M D, Das A. *Cellulose Chem Technol*, 1994, 28:219 ~ 231
- 14 Isogai A, Atalla R H. *Cellulose*, 1998, 5:309 ~ 319

THERMAL BEHAVIOR OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE TREATED BY ACID OR ALKALI

WANG Neng, DING Enyong

(Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Nanocrystalline cellulose (NCC) was prepared from microcrystalline cellulose (MCC) by acid hydrolysis. It was observed that the diameter of NCC particles mainly distributed over 30 ~ 50 nm by transmission electron microscope (TEM). The crystal form and degree of crystallinity were detected by X-Ray diffraction. The results showed that NCC and MCC have the same crystal form of cellulose I, and that the reactions mainly occurred in the amorphous region of MCC during the acid hydrolysis process. The thermal behavior of NCC in different pH conditions was characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The consequences indicate that the thermal stability of NCC distinctly decreased by contrast with the thermal stability of MCC, and that the thermal stability of NCCs in alkali conditions was higher than that of NCCs in acid conditions. The specific surface area distinctly increased with sharp decreasing of the particle size of NCC. This induced the end carbons and active groups of surface of NCC to increase sharply, therefore caused the thermal stability of NCC to distinctly abate. That NCC has very strong adsorption affinity is the cause of the obvious difference of thermal behavior of NCC in different pH. In acid conditions the surface of NCC adsorbed a great lot of H^+ , which induced the cellulose chains of surface of NCC to decompose at low temperature catalyzed by H^+ . When adding sodium hydroxide solution, on one hand the H^+ of surface of NCC was neutralized; on the other hand, the cellulose chains of low molecular weight were dissolved in sodium hydroxide solution and the defects of surface of NCC rearranged and stable structure formed. These factors improved the thermal stability of NCC in alkali conditions.

Key words Nanocrystalline cellulose (NCC), Thermal behavior, pH, DSC