

纳米微晶纤维素表面改性研究*

王 能¹ 丁恩勇² 程镭时^{1**}

(¹ 华南理工大学高分子研究所 广州 510640) (² 中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 分别对纳米微晶纤维素(NCC)的表面进行醋酸酯化、羟乙基化和羟丙基化改性,利用 FT-IR、TEM、¹³C-NMR、TGA 对改性产物进行表征,研究不同的表面改性方法对纳米微晶纤维素性能的影响.结果表明,利用这几种方法改性后的 NCC,经干燥后都可以重新分散在适当的溶剂中,且颗粒粒径没有明显变化,但不同改性产物的热性能有所差异.

关键词 纳米微晶纤维素,表面改性,再分散性,醋酸酯化,羟乙基化,羟丙基化

纳米微晶纤维素(nanocrystalline cellulose, NCC)可通过混合酸^[1]或硫酸^[2~4]降解纤维素原料得到,由于它的颗粒粒径小,比表面积大,因此具有一些特有的光学性质^[2~4]、流变性能^[5,6]和机械性能^[7].这些特性使得 NCC 具有广泛的应用:可用来制备防伪标签和高级变色油墨^[8];也可以与其它材料复合制备可降解的纳米材料^[7,9].

由于 NCC 颗粒的比表面积极大,表面羟基十分丰富.在干燥过程中,粒子之间很容易通过氢键作用而团聚.团聚后的 NCC 很难用物理方法使其再分散,限制了其应用前景.如何提高 NCC 的再分散性,尤其是在有机溶剂中的分散性,越来越引起人们的关注^[10~12].目前改善 NCC 的再分散性主要通过两种方法,一是加入表面活性剂^[10,11];二是通过化学接枝的方法^[12].后一方法最大的优点就是在高离子浓度下 NCC 悬浮液仍具有很好的稳定性.但是接枝改性方法的反应条件比较苛刻.本工作旨在通过一些简易的化学改性方法,对 NCC 进行表面修饰,改善 NCC 的再分散性.

1 实验部分

1.1 样品制备

NCC 通过对微晶纤维素(MCC)混合酸水降解制得^[1],用去离子水反复洗涤至约中性,离心分离得到 NCC 浆糊(固含量 30%).

样品 NCC-CA, NCC 醋酸酯化表面改性.取 10 g NCC 浆糊加入三口烧瓶中,加入异丙醇 40 mL,加入适量醋酸酐和硫酸,于 40℃ 恒温水浴中反应 3 h.

样品 NCC-HEC, NCC 羟乙基表面改性.取 10 g NCC 浆糊加入三口烧瓶中,加入异丙醇 60 mL 和 NaOH 1.5 g.于室温下搅拌 1 h,移入冰水浴(2~5℃)冷却 30 min,加入环氧乙烷,于冰水浴中反应 30 min,升温至 50℃,恒温反应 8 h.

样品 NCC-HPC, NCC 羟丙基表面改性.取 10 g NCC 浆糊加入三口烧瓶中,加入异丙醇 60 mL 和 NaOH 1.5 g.于室温下搅拌 1 h,移入冰水浴(2~5℃)冷却 30 min,加入环氧丙烷,于冰水浴中反应 30 min,升温至 50℃,恒温反应 8 h.

所有样品均于烘箱中在 80℃ 下干燥 48 h.

1.2 样品表征

红外光谱分析采用美国 Nicolet 760 型傅立叶红外转换光谱仪.微晶观察采用日本电子出品的 JEM-1010 型透射电子显微镜.结晶形态测试采用日本 Rigakav D/max-1200 型 X-射线衍射仪,样品的结晶度由分峰法计算得到.核磁共振分析采用 Bruker 公司 DRX 400 型 400 兆超导核磁共振谱仪.热失重分析采用美国 TA Instruments 公司出品的 TGA 2050 热重分析仪.高纯氮气保护,升温速率为 20 K/min.

2 结果与讨论

2.1 红外表征

图 1 列出了改性前后 NCC 的红外谱图.对比谱图可以看出,经过醋酸酯化表面改性的 NCC-CA 在 1720 cm⁻¹ 处有一个明显的小尖峰(C=O 的伸缩振动吸收峰^[13]),表明产物中有醋酸纤维素酯的存在.经羟乙基或羟丙基表面改性后的 NCC,其

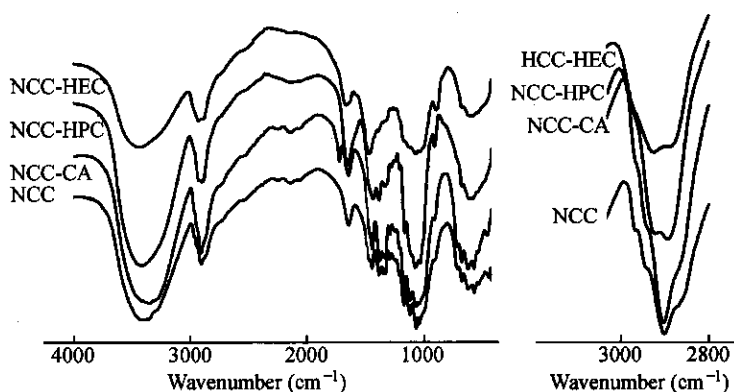


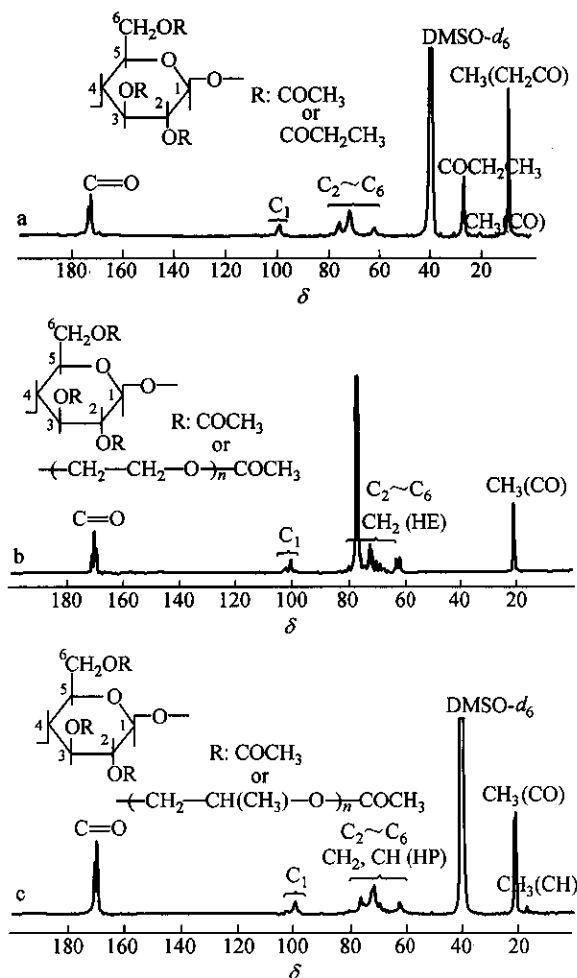
Fig. 1 FT-IR spectra of surface modified NCC samples

红外谱图与未改性的 NCC 的红外谱图基本相似,但在 890 cm^{-1} 附近多了一个再生纤维素的特征峰.说明在反应过程中,在 NaOH 作用下,NCC 首先由纤维素 I 转变为纤维素 II,然后再进一步反应.将样品在 2900 cm^{-1} 处的谱图放大,就可以看出它们的差别,NCC 与 NCC-CA 在 2900 cm^{-1} 附近表现为一个强的 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰和一个微弱的 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动峰,而 NCC-HEC 与 NCC-HPC 在此处则形成两个强度相近的双峰.这是由于经羟乙基或羟丙基表面改性后,在 NCC 表面引入了更多的 $-\text{CH}_2$ 基团,使其峰的强度得以增加,因此表现为明显的双峰^[14],分别对应于 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动峰(2920 cm^{-1} 附近)和 $-\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰(2890 cm^{-1} 附近).

2.2 取代度表征

本文采用 ^{13}C -NMR 检测表面改性产物的取代度^[15].但由于 NCC 的表面改性产物中含有大量未参与反应的纤维素分子链,使得它很难溶于一般的有机溶剂.为准确地测定 NCC 表面改性产物的取代度,必须对改性产物再作进一步的转化改性.转化通常采用丙酰化^[16]和乙酰化改性^[17,18]两种方法.文中对 NCC-CA 进行丙酰化转化改性^[16],对 NCC-HEC、NCC-HPC 则进行乙酰化转化改性^[17,18].产物干燥后利用 FT-IR 检测酰化是否完全,即丙酰化或乙酰化后在 3400 cm^{-1} 处的羟基特征峰基本消失(红外谱图略),即认为丙酰化或乙酰化完全.

图 2 分别列出了样品 NCC-CA、NCC-HEC 及 NCC-HPC 再经酰化后的 ^{13}C -NMR 谱图.图中对各个峰的归属都做了标识.图 3 分别给出了样品 NCC-CA 丙酰化后、NCC-HEC 和 NCC-HPC 乙酰化后在羧基区域的 ^{13}C -NMR 放大谱图.

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of the modified samples

a) NCC-CA by propionylated; b) NCC-HEC by acetylated;
c) NCC-HPC by acetylated

NCC-CA 丙酰化后在羧基碳区,出现两组峰^[16].低场的三重强峰(b, $\delta = 172 \sim 174$)对应于丙酰基的羰基碳,高场的三重弱峰(a, $\delta = 168 \sim 170$)对应于乙酰基的羰基碳.NCC-HEC 乙酰化后在羧基碳区为四重峰^[17],高场的三重峰(169.3 ,

169.8,170.2)分别对应于纤维素链上 2,3,6 位上的乙酰基上的羰基碳,最低场的峰(170.9)对应于羟乙基上乙酰基的羰基碳.NCC-HPC 乙酰化后在羧基碳区也出现四重峰^[18],但与 NCC-HEC 乙酰化的产物略有不同的是,它在 169.3,169.6,170.6

处的 3 个峰分别对应于纤维素链上 2,3,6 位上乙酰基上的羰基碳,而在 170.3 处的峰则对应于羟丙基上乙酰基的羰基碳.根据相对应的羰基碳的峰的面积,可以计算出 NCC-CA、NCC-HEC、NCC-HPC 的取代度分别为 0.031、0.18 和 0.30.

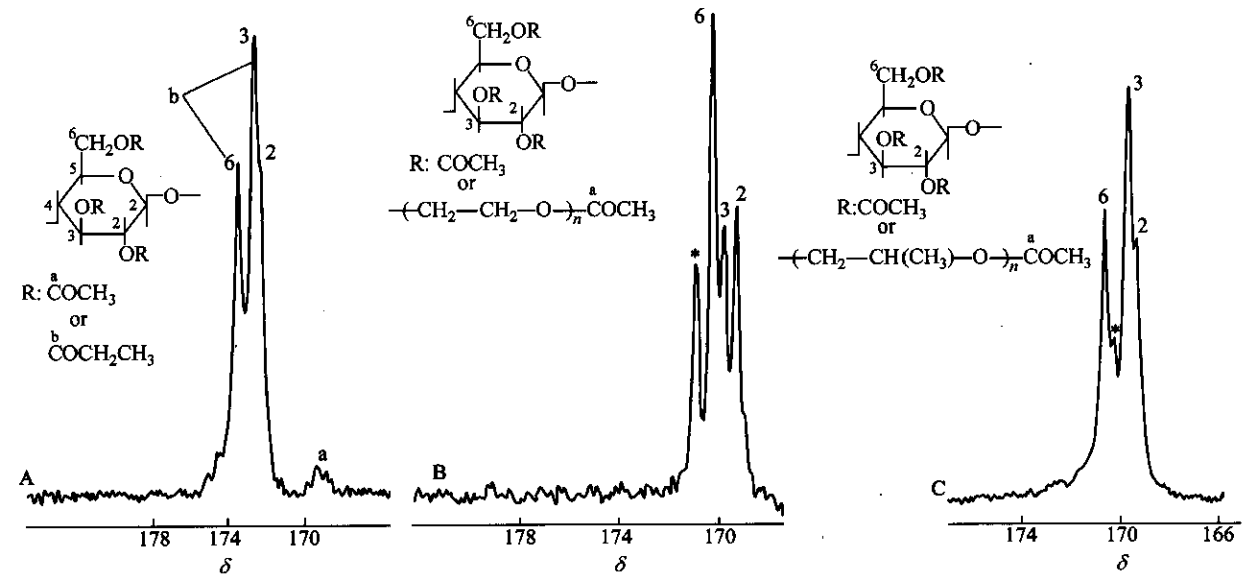


Fig. 3 The magnification spectra of ¹³C-NMR of modified samples

在表面改性中,控制产物的取代度十分重要.产物的取代度过低,NCC 的再分散性不能得到改善;但如果产物取代度过高,不仅会导致产物结晶度的大幅下降,甚至有可能溶于溶剂从而失去颗粒的特性.

2.3 改性产物的再分散性和 TEM 表征

将改性后的 NCC 产物与未改性的 NCC 于烘箱中 80℃下干燥 48 h.考虑表面改性基团的溶剂化作用和极性,为改性产物选取了不同的分散介质(见表 1).分别取 0.5 g 样品加入到各自的分散介质中(约 50 mL),再经一定时间的超声振荡,得到它们的再分散性能(见表 1).从表中可以看出,未经改性的 NCC 干燥后,在超声振荡 240 min 后,依旧不能再分散.而经过改性后的 NCC,在适当的分散介质中,超声振荡 120 min 后,均可以再分散,得到稳定的悬浮液.如再分别取少量悬浮液,用 20 倍的去离子水进一步稀释后(质量浓度约为 0.5‰),再超声振荡 20 min,均可得到泛蓝光的透明溶液.这表明干燥后的改性产物在分散体系中,经超声波作用,已经重新分散为纳米颗粒.说明利用这几种表面改性方法对 NCC 进行表面修饰后,可以大大改善 NCC 的再分散性.

Table 1 The re-dispersibility of NCC and modified NCC after desiccation

Samples	Media	Ultrasonic time (min)	Dispersibility
NCC	Deionized water	240	To agglomerate
NCC-CA	Weak acetic acid	120	Dispersible
NCC-HEC	Deionized water	120	Dispersible
NCC-HPC	Deionized water	120	Dispersible

为了观察改性前后 NCC 的粒径和形态变化,将得到的透明的泛蓝溶液,分别取少量于铜网上,干燥后做 TEM 观察,分别得到改性产物再分散后的 TEM 照片(见图 4).NCC 的 TEM 照片则是将制得的 NCC 悬浮液直接稀释后,经超声分散后,再进行 TEM 观察得到.

从图 4 的 TEM 照片可以观察到在铜网上 NCC 颗粒之间仍有部分团聚发生,这是由于在干燥过程中,溶剂的不断挥发使得 NCC 粒子之间自发团聚而导致的.但是从团聚的边缘部分的颗粒轮廓和未团聚部分的颗粒,我们依旧可以看出,未改性的 NCC 基本为球形颗粒,颗粒粒径主要分布在 30 ~ 50 nm 之间.经几种不同表面改性后的 NCC 经再分散后,基本上也都为球形颗粒,颗粒粒径也主要分布在 30 ~ 50 nm 之间.说明利用这几种表面改性方法对 NCC 进行表面修饰后不仅可以改善其再分散性,而且改性后 NCC 的颗粒的粒

径也没有发生明显改变。

通过化学接枝的方法对 NCC 进行表面修饰后,首先由于 NCC 表面的羟基基本被取代,使得 NCC 颗粒之间很难形成氢键或者氢键作用大为减弱,极大地减少了颗粒之间的静电吸引力;同时由于引入的基团与分散体系有很好的相溶性,因此溶剂分子很容易通过溶剂化作用渗入到改性后的

NCC 颗粒表面,阻止了颗粒之间的直接相互作用^[19],从而使其不仅容易分散而且能稳定存在于溶剂体系中.另外由于在 NCC 表面引入了新的基团,使得颗粒表面变得蓬松,粒子之间堆砌不紧密,颗粒之间的吸附作用也大为减弱,因此在外力作用也易于重新分散。

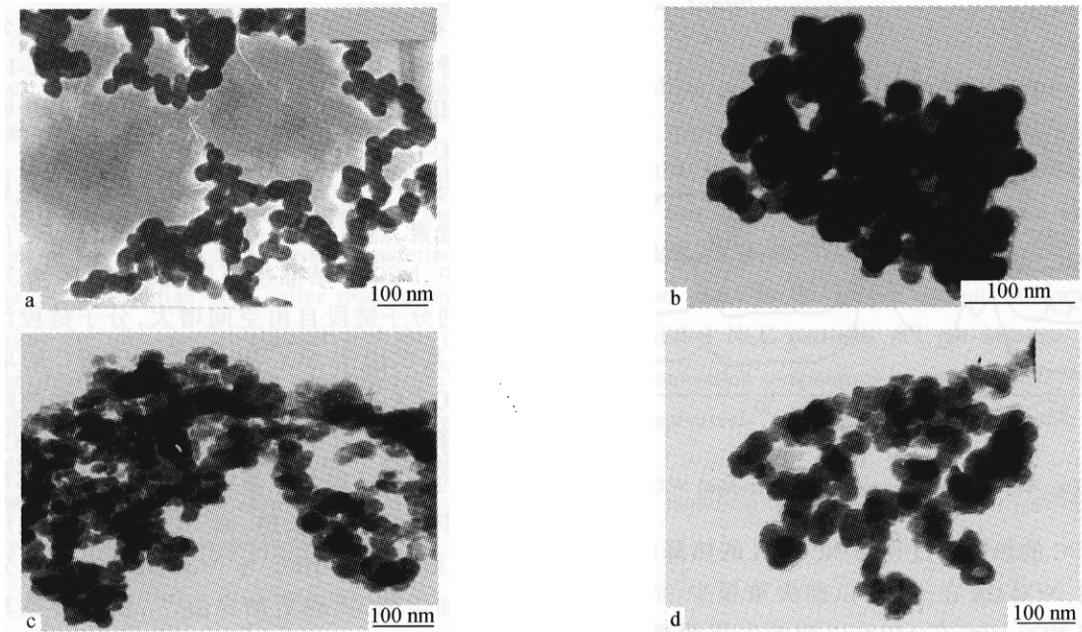


Fig. 4 The transmission electron microscope photographs of re-dispersion NCC and modified NCC samples

2.4 热失重行为

从样品的 TGA 谱图(图 5a 和 5b)及表 2 可以发现,改性前后 NCC 的热失重行为有着重大差异.即使有着与 NCC 几乎相同结晶结构(见图 6)和结晶度的 NCC-CA,其热行为也与 NCC 有着极大差异.这是由于 NCC 悬浮液虽然用去离子水已洗涤至约中性,但由于 NCC 的强吸附性,表面上的部分羟基依旧吸附有微量硫酸根基团^[20].因此升温时,在 H⁺ 的作用下,NCC 在很低温度就开始降解,并由此形成两个明显的降解区间^[1].在经过表面改性后,NCC 颗粒表面的羟基与引入的官能团发生反应形成共价键,使得硫酸根基团不再吸附于 NCC 表面.由此导致改性后 NCC 的开始降解温度明显提高。

结合图 6 观察,在 NCC 的改性产物中,NCC-CA 的 X 衍射曲线与 NCC 相似,基本保持了纤维 I 的晶形;由于 NCC-HEC 与 NCC-HPC 是在碱性条件下反应,因此其 X 衍射曲线与纤维素 II 的衍射曲线^[21]相似,但是其结晶度较 NCC-CA 下降了很多(见表 2).由此可能导致 NCC-HEC 与

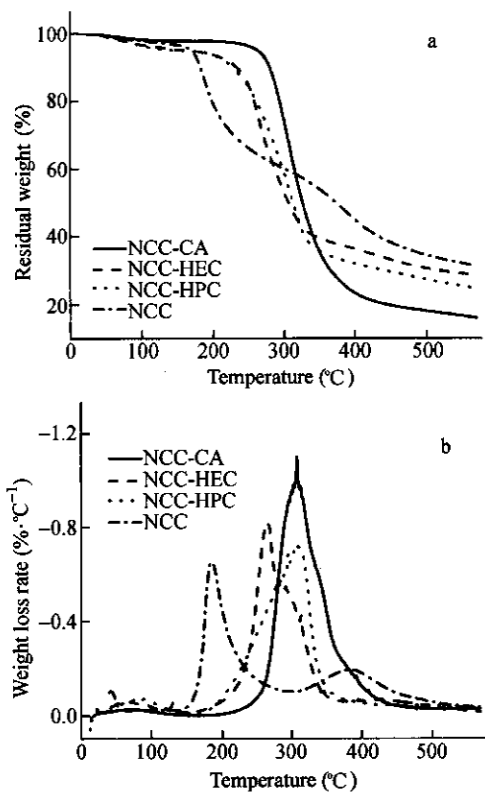


Fig. 5 The TG curves of NCC and modified NCC

Table 2 The degree of substitution and TGA data of surface -modified NCC

Samples	Degree of crystallinity (%)	Degree of substitution	Weight loss RT-150℃ (%)	Onset temperature (℃)
NCC-CA	82	0.031	2.16	277.8
NCC-HEC	50	0.18	4.88	241.1
NCC-HPC	59	0.30	5.09	241.6
NCC	81	—	3.28	162.9

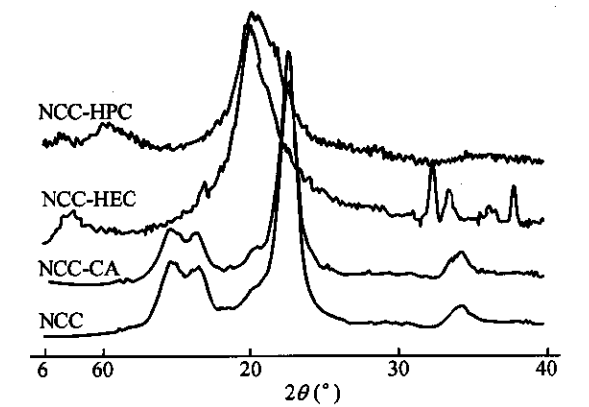


Fig. 6 The X-ray curves of NCC and modified NCC

NCC-HPC 的热降解过程与 NCC-CA 的热降解过程的不同.NCC-CA 在 150℃ 以前失重很少,而 NCC-HEC 与 NCC-HPC 在 150℃ 以前的失重明显增大.且 NCC-CA 的开始降解温度明显比 NCC-HEC 与

NCC-HPC 的开始降解温度高.这些行为在试样的热失重微分曲线(图 5b)上表现得更为明显.

纤维素由于吸附性强,通常吸附有一定的水分子.因此在 150℃ 以前都存在着不同程度的失重,纳米微晶纤维素也不例外.但是 NCC-HEC 与 NCC-HPC 在 150℃ 以前的失重明显比 NCC-CA 高,这可能是由于 NCC-HEC 或 NCC-HPC 的结晶度较低(见表 2),无定形区增多,因此吸附的水分子增多而导致的.从表 2 中还可以看出,NCC-HEC 与 NCC-HPC 的开始降解温度基本相同,但是明显低于 NCC-CA 的开始降解温度.这可能有以下几方面原因,首先由于在碱性条件下,NCC 首先转变为碱纤维素,然后再进一步反应.在碱纤维素的转变过程中,NCC 的结晶度下降,无定形区增多,NCC 表面的分子链段自由空间增大,分子链段活动更自由.其次由于 NCC-HEC 与 NCC-HPC 的取代度比 NCC-CA 高,由此进一步导致了产物的结晶度的下降.另外由于生成的 NCC-HEC 或 NCC-HPC 末端的羟基还能与体系中的环氧乙烷或环氧丙烷进一步反应,生成长链,而 NCC-CA 则不能形成长链.进而使 NCC-HEC 与 NCC-HPC 表面的分子链段更加柔顺,活动更加自由^[22].由此导致其开始降解温度较 NCC-CA 的低.

REFERENCES

1 Wang Neng(王能),Ding Enyong(丁恩勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(6):925 ~ 928
2 Revol J F,Godbout L,Dong X M,Gray D G,Chanzy H,Maret G. Liq Crystal,1994,16:127 ~ 134
3 Araki J,Kuga S.Langmuir,2001,17:4493 ~ 4496
4 Revol J F,Bradford H,Giasson J,Marchessault R H,Gary D G. Int J Biol Macromol,1992,14:170 ~ 172
5 Bercea M,Navard P.Macromolecules,2003,33:6011 ~ 6016
6 Araki J,Wada M,Kuga S,Okano T. Colloids Surface A:Physicochem Eng Aspects,1998,142:75 ~ 82
7 Dufresne A,Vignon M.Macromolecules,1998,31:2693 ~ 2696
8 Revol J F,Godbout L,Gray D G. J Pulp Paper Sci,1998,24:146 ~ 149
9 Favier V,Chanzy H,Cavaill  J Y. Macromolecules,1995,28:6365 ~ 6367
10 Gouss  C,Chanzy H,Excoffier G,Soubeyrand L,Fleury E. Polymer,2002,43:2645 ~ 2651
11 Heux L,Chauve G,Bonini C. Langmuir,2000,16:8210 ~ 8212
12 Araki J,Wada M,Kuga S. Langmuir,2001,17:21 ~ 27
13 Antonio J,O'Reilly T,Cavaille J Y. Cellulose,1997,4:305 ~ 320
14 McCormick C L,Callais P A. Polymer,1987,28:2317 ~ 2323
15 Takahashi S I,Fujimoto T,Barua B M,Miyamoto T,Inagaki H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem Edition,1986,24:2981 ~ 2993
16 Tezuka Y,Tsuchiya Y. Carbohydrate Research,1995,273:83 ~ 91
17 Tezuka Y,Imai K. Polymer,1989,30:2288 ~ 2291
18 Tezuka Y,Imai K. Carbohydrate Research,1990,196:1 ~ 10
19 Vincent B. Chem Eng Sci,1993,48:429 ~ 436
20 Dong X M,Gray D G. Langmuir,1997,13:2404 ~ 2409
21 Majdanac L D,Poleti D,Teodorovic M J. Acta Polymer,1991,42:351 ~ 357

THE SURFACE MODIFICATION OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE

WANG Neng¹, DING Enyong², CHENG Rongshi¹

(¹ The Institute of Polymer, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(² Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650)

Abstract In order to improve the redispersibility of nanocrystalline cellulose (NCC) particles, three grafted reactions with acetylation, hydroxyethylation and hydroxypropylation, respectively were introduced to modify the NCC particle surface. The most advantages of these three methods were that the reaction condition was simple and was easily controlled, while the redispersibility of the resulting products was improved distinctly at the same time. The properties of the modified NCC were characterized by FT-IR, ¹³C-NMR, TEM and TGA. The results showed that the products of the modified NCC, after desiccation, could be dispersed again in the proper solvents to form stable suspensions by ultrasonic treatments, and the diameter of the modified NCC particles did not increase clearly. However, their thermal behaviors were different. The beginning decomposition temperature of the products that NCC was surface modified *via* hydroxyethylation or hydroxypropylation, respectively, was distinctly lower than that of NCC *via* acetylation, due to their low degree of crystallinity.

Key words Nanocrystalline cellulose (NCC), Surface modification, Redispersibility, Acetylation, Hydroxyethylation, Hydroxypropylation