

TEMPO 氧化法制备五节芒纤维素纳米纤丝及其悬浮液稳定性和流变行为表征

李秀雯^{1,2}, 姜学泓¹, 王静芳¹, 李 强¹, 钱 俊^{1,2}, 吴 强^{1,2}, 王思群³

(1. 浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江农林大学 浙江省木材科学与技术重点实验室, 浙江 临安 311300; 3. 美国田纳西大学 可再生碳材料中心, 诺克斯维尔 37996)

摘要: 五节芒 *Miscanthus floridulus* 的纤维素含量高。为高效利用五节芒, 采用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (TEMPO) 氧化处理五节芒纤维素, 再通过高压均质制备了五节芒纤维素纳米纤丝 (CNF)。透射电镜 (TEM) 观察发现, 五节芒纤维素纳米纤丝为纤维状结构, 直径为 (10.0 ± 2.3) nm, 长度在微米级, 表面羧基质量摩尔浓度为 $1.98 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; Zeta 电位结果表明: 五节芒纤维素纳米纤丝悬浮液具有极好的储存稳定性。稳态流变测试表明: 纤维素纳米纤丝悬浮液随着固含量提高, 黏度升高, 剪切变稀行为增强; 动态流变测试表明, 由于五节芒纤维素纳米纤丝的高长径比, 其悬浮液在固含量为 0.56% 时, 即表现出明显的凝胶行为; Cox-Merz 规则在纤维素纳米纤丝固含量较低时适用, 而当纤维素纳米纤丝固含量为 0.56% 时不适用。图 7 参 10

关键词: 林业工程; 五节芒; 纤维素纳米纤丝; TEMPO 氧化; 高压均质; 流变行为

中图分类号: TQ351.01; S781.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2016)04-0667-06

Stabilization and rheological behavior of *Miscanthus floridulus* cellulose nanofibril prepared by TEMPO-mediated oxidation

LI Xiuwen^{1,2}, JIANG Xuehong¹, WANG Jingfang¹, LI Qiang¹, QIAN Jun^{1,2}, WU Qiang^{1,2}, WANG Siqun³

(1. School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Wood Science and Technology, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 3. Center for Renewable Carbon, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA)

Abstract: To better use the stalk of *Miscanthus floridulus*, a species of perennial grass with high cellulose content, a *M. floridulus* cellulose nanofibril (CNF) was prepared by 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)-mediated oxidation and successively isolated by high pressure homogenization. Analysis consisted of using a transmission electron microscopy (TEM), NaOH conductometric titration, zeta potential, steady and dynamic rheology tests, and the Cox-Merz rule. Results of TEM observations showed that *M. floridulus* CNF had a fibril structure (10.0 ± 2.3) nm in diameter and several micrometers in length; its surface carboxyl content was $1.98 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ measured by NaOH conductometric titration. Zeta potential results revealed that *M. floridulus* CNF suspensions were very stable. The steady rheology test found that *M. floridulus* CNF suspensions performed shear thinning behavior—the higher the CNF content, the higher the viscosity with a stronger shear thinning behavior. The dynamic rheology test showed that *M. floridulus* CNF suspensions exhibited a storage and loss modulus platform with low frequencies at a content of 0.56%, which indicated a gel structure had formed. Furthermore, the Cox-Merz rule applied in *M. floridulus* CNF suspensions at low CNF content but did not apply at CNF content of 0.56%. Therefore, the *M. floridulus* CNF can be prepared successfully by TEMPO-mediated ox-

收稿日期: 2015-07-17; 修回日期: 2015-09-19

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201504603); 国家自然科学基金资助项目(21404092)

作者简介: 李秀雯, 从事纳米纤维素研究。E-mail: lxwkyjy@163.com。通信作者: 吴强, 副教授, 博士, 从事生物质材料的制备与表征、聚合物流变学等研究。E-mail: wuqiang@zafu.edu.cn

idation method, and perform good storage stability. The *M. floridulus* CNF suspension can form gel at low concentration suggests its potential in thickener and flocculant applications. [Ch, 7 fig. 10 ref.]

Key words: forest engineering; *Miscanthus floridulus*; cellulose nanofibril; TEMPO-oxidized; high pressure homogenizer; rheological behavior

纳米纤维素由于高强度、高模量、高比表面积、可生物降解及生物相容性好等优点,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,是近年来纤维素领域的研究热点^[1]。纳米纤维素主要包括纤维素纳米纤丝(cellulose nano-fibril, CNF)和纤维素纳米晶体(cellulose nano-crystal, CNC)。CNF主要通过高速剪切力和摩擦力将纤维素分子胀化、分离成直径为纳米级、长度为微米级的微纤丝束,主要加工设备有高压均质机、高速研磨机和微射流分散仪;CNC主要通过硫酸酸解制得,是一种长径比为10~30左右的棒状纤维素晶体^[2-3]。与CNC相比,CNF有更高的长径比,且更适于产业化。在高剪切力加工制备CNF之前,通常会对纤维素进行预处理,2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化预处理是一种主要的预处理方法^[4]。通过TEMPO预氧化,再采用高剪切处理,可制备长径比高、晶体结构破坏小且在水中分布均匀的CNF。根据原材料和制备工艺的差异,制得CNF的形态也不尽相同。SAITO等^[5]研究了松树 *Pinus* spp.木浆、棉花 *Gossypium* spp.和细菌纤维素通过TEMPO预处理制备的CNF。在相同的制备工艺下,松树木浆CNF的直径为3~5 nm,棉花CNF的直径约为10 nm,而细菌纤维素CNF的直径则达到了20 nm左右。五节芒 *Miscanthus floridulus* 是常见的野外群生禾本科Gramineae植物,资源丰富,纤维素质量分数高(47.9%)^[6],可作为纳米纤维素的原材料,作者曾研究五节芒CNC的制备工艺^[6],但目前对五节芒CNF的制备及性能研究未见报道,因此,本研究以五节芒纤维素为原料,先通过TEMPO对其进行氧化处理,再采用高压均质来制备五节芒CNF,并表征了五节芒CNF的形态、表面羧基含量及其悬浮液的稳定性和流变行为,以期在五节芒CNF的制备及应用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料和设备

TEMPO,质量分数为98%,阿拉丁试剂公司;次氯酸钠(NaClO),质量分数为74.44%,北京百灵威科技有限公司;溴化钠(NaBr),分析纯,华蓝化学有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸(HCl),分析纯,阿拉丁试剂公司;氯化钠(NaCl),分析纯,南京化学试剂有限公司;五节芒纤维素,自制^[6]。高压均质机,AH-BASIC,ATS工业系统(上海)有限公司;Zeta电位及粒度分析仪,ZetaPALS,美国Brookhaven公司;应变控制型旋转流变仪,ARES-G2,美国TA公司;pH计,CT-6021A,深圳市柯迪达电子有限公司。

1.2 纤维素纳米纤丝的制备

1.2.1 五节芒纤维素制备 将五节芒粉末用蒸馏水浸泡,在70℃恒温下用磁力搅拌器搅拌,待它们变为黄色后用去离子水洗涤抽滤,除去水溶性杂质;再将所得固体与0.90 mol·L⁻¹的氢氧化钾(KOH)溶液混合,在水浴中加热至90℃搅拌反应4 h,除去半纤维素,用大量去离子水洗至中性进行抽滤,得到黄色絮状物;之后,再将黄色絮状物用无水乙醇浸没,磁力搅拌4 h,除去蜡层,以利于抽滤,抽滤产物浸入0.15 mol·L⁻¹亚氯酸钠溶液,用醋酸调节到pH 3~4,在70℃水浴下搅拌5 h,抽滤,用去离子水洗至中性得到白色固体,烘干可得五节芒纤维素^[6]。

1.2.2 TEMPO氧化预处理 称取一定量五节芒纤维素置于蒸馏水中浸泡2 d,搅碎,加入TEMPO与溴化钠混合,至TEMPO完全溶解(红色消失),再将次氯酸钠加入上述悬浮液,开始氧化反应,悬浮液初始pH值为11~12,随着反应时间增加,pH值逐渐降低,为保持最佳反应速率,通过滴加0.5 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液以保持悬浮液pH值为pH 10,当pH值不再下降,反应结束。将TEMPO处理好的纤维素悬浮液抽滤多次(3~5次)至中性,再把中性的纤维素悬浮液稀释到约为5.0 g·kg⁻¹,用于高压均质。

1.2.3 高压均质 采用高压均质机对五节芒纤维素悬浮液进行处理,控制压力10⁵ kPa左右,循环均质3次,即得到透明果冻状胶体,装瓶后经超声波清洗机超声5 min除去气泡,可用于性能表征。

1.3 性能表征

1.3.1 CNF 悬浮液初始固含量测定 CNF 悬浮液原液的固含量是用于测定 CNF 羧基含量和控制 CNF 悬浮液固含量的基本参数, 需要精确表征。取一定量的五节芒 CNF 悬浮液加入锡纸杯中(锡纸质量 m_0 , g), 称量, 记为 m_1 , g; 放入烘箱中于 105 °C 下烘干至恒量, 取出后用分析天平称量, 记为 m_2 , g。则此 CNF 悬浮液的固含量(w , %) 为: $w=(m_2-m_0)/(m_1-m_0) \times 100\%$ 。通过 3 次测定取平均值, 得到五节芒 CNF 悬浮液原液的固含量为 0.33%。

1.3.2 五节芒 CNF 表面羧基含量测定 CNF 的表面羧基含量是其主要性能参数。在三口烧瓶中加入 10 g CNF 悬浮液原液、20 mL 0.01 mol·L⁻¹ 氯化氢溶液及 80 mL 0.001 mol·L⁻¹ 氯化钠溶液, 搅拌均匀, 用 0.01 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液进行滴定, 滴定温度为 25 °C, 记录每次滴定氢氧化钠溶液的量和对应的电导率, 作图计算可得 CNF 表面的羧基含量。

1.3.3 透射电镜(TEM)观察 用滴管取待测 CNF 悬浮液(固含量约为 0.01%), 滴 1 滴在电镜铜网上, 用醋酸双氧铀染色, 干燥 2 min, 为电镜观察用的样品, 随后用 TEM 进行观察。

1.3.4 Zeta 电位测试 采用 ZetaPALS 的 Zeta 电位测试模式表征 CNF 悬浮液的 Zeta 电位, 测试条件为 25 °C, 测试 5 个循环, 取平均值。

1.3.5 流变行为表征 采用旋转流变仪进行流变测试, 稳态流变测试: 剪切速率范围为 10⁻¹~10³ s⁻¹; 动态测试分为动态应变扫描和动态频率扫描, 动态应变扫描条件: 在 10 rad·s⁻¹ 下, 应变范围 0.1%~100%; 动态频率扫描条件: 扫描频率范围 0.1~100.0 rad·s⁻¹, 应变为 10%(根据应变扫描结果, 确保所有样品的测试均在线性黏弹区域), 测试温度均为 25 °C。为获得更宽固含量范围 CNF 悬浮液的流变行为, 通过旋转蒸发仪, 除去 CNF 悬浮液原液中的部分水分, 得到较高固含量的 CNF 悬浮液, 再通过烘箱干燥法得到固含量为 0.56%。在该固含量下, CNF 悬浮液表现出明显的凝胶行为。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜(TEM)形貌观察

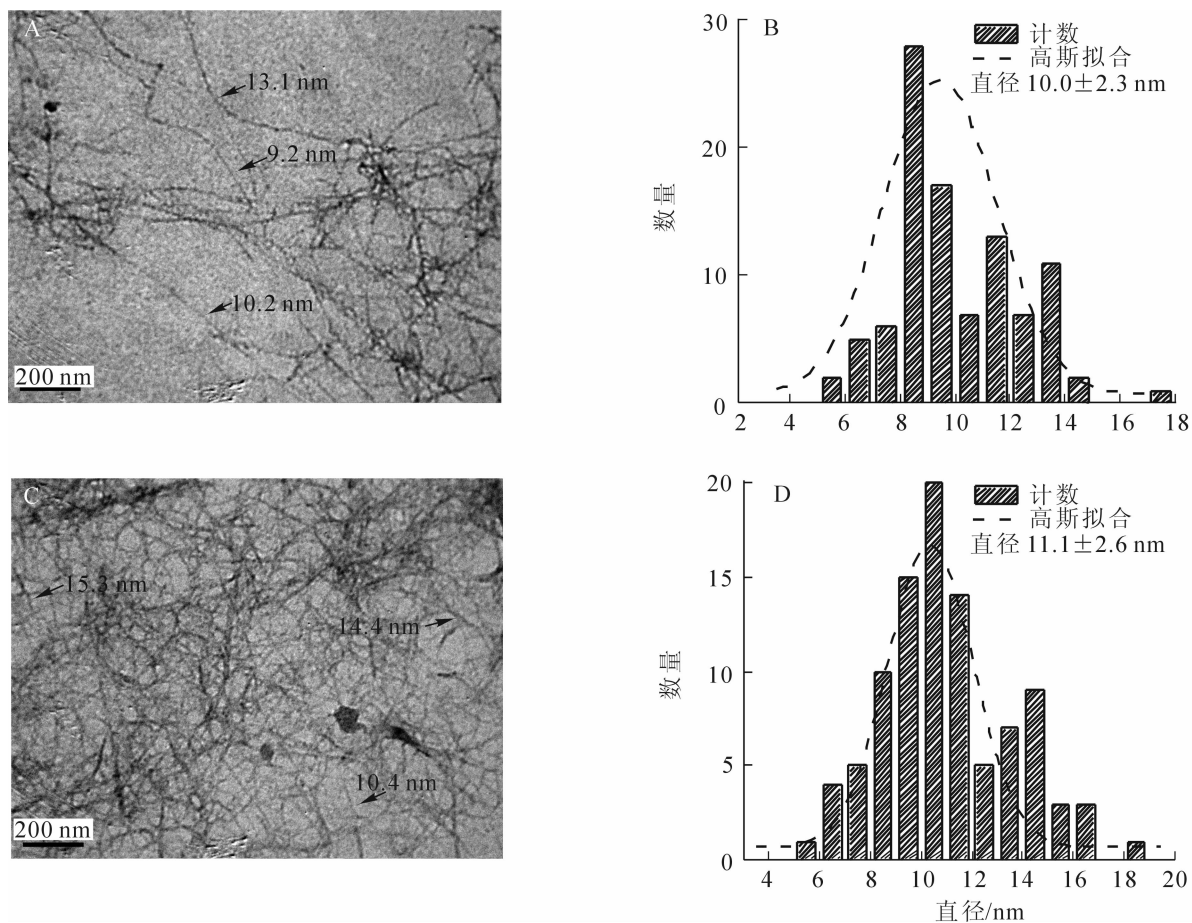
图 1A 为五节芒纤维素通过 TEMPO 氧化处理后高压均质得到的五节芒 CNF 的透射电镜照片, 由图可知, 五节芒 CNF 为直径在纳米级的微细纤维, 且 CNF 之间剥离较好。通过测量统计, 可得其直径为 (10.0 ± 2.3) nm, 长度为微米级别, 见图 1B, 表明五节芒纤维素可通过 TEMPO 氧化与高压均质成功制备 CNF。图 1C 和图 1D 给出了相同处理工艺得到的棉花 CNF 和其直径统计结果, 棉花 CNF 的直径为 (11.1 ± 2.6) nm, 比较发现, 五节芒 CNF 具有更小的直径和更好的剥离程度。

2.2 羧基含量的滴定

通过 TEMPO 氧化处理会使纤维素表面带有羧基^[2]。羧基在水中会电离成羧酸根负离子, 有利于 CNF 在水中形成稳定的悬浮液, CNF 表面羧基的含量决定着 CNF 制备的难易及在水相中的稳定性。表征 CNF 表面羧基主要通过氢氧化钠标准溶液滴定^[7]。图 2 给出了 CNF 悬浮液电导率随氢氧化钠滴加量的变化曲线, 可知, 随着氢氧化钠滴加量的增加, CNF 悬浮液电导率的变化分为 3 个阶段。第 1 阶段: CNF 悬浮液电导率呈线性下降; 第 2 阶段: 当氢氧化钠滴加量达到 19.6 mL 时, CNF 悬浮液电导率变化缓慢, 出现平台区; 第 3 阶段: 当氢氧化钠滴加量达到 24.2 mL 时, CNF 悬浮液电导率开始随着氢氧化钠滴加量的增加线性上升。这与文献[7]报道一致, 平台区可用于计算 CNF 表面羧基含量, 具体公式如下: $\sigma=[c \times (V_2-V_1)]/m$ 。其中: σ 为羧基含量, c 为滴定的氢氧化钠浓度, V_1 与 V_2 为出现平台的初始和结束时所对应氢氧化钠溶液的体积, m 为 CNF 质量(可通过 CNF 悬浮液原液浓度换算)。由上式得到 CNF 表面羧基质量摩尔浓度为 1.98 mmol·g⁻¹, 棉花 CNF 的表面羧基质量摩尔浓度为 1.09 mmol·g⁻¹, 比五节芒 CNF 低, 这也是棉花 CNF 较五节芒 CNF 剥离不够彻底, 直径偏大的原因。

2.3 Zeta 电位测试

Zeta 电位是表征胶体分散系稳定性的重要指标, 一般认为 Zeta 电位绝对值大于 30 mV, 表明体系比较稳定。Zeta 电位绝对值越大, 体系越稳定。图 3 给出了五节芒 CNF 悬浮液的 Zeta 电位随 CNF 固含量的变化, 由于 CNF 表面带有羧酸根, 五节芒 CNF 悬浮液的 Zeta 电位显示为负值; 所有浓度下, 悬浮液 Zeta 电位的绝对值为 55~65 mV, 表明五节芒 CNF 悬浮液非常稳定; 随着 CNF 固含量的上升, Zeta



A 和 B 为五节芒 CNF；C 和 D 为棉花 CNF。

图 1 CNF 透射电镜照片及其直径统计结果

Figure 1 TEM images and their diameter statistics of *Miscanthus floridulus*

电位绝对值略有下降,表明体系稳定性降低,这主要是体系中电荷浓度增加导致 CNF 表面电荷屏蔽引起的。OKITA 等^[8]通过 TEMPO 氧化法制备了不同纤维素原材料的 CNF,在固含量为 0.1% 时,各 CNF 悬浮液的 Zeta 电位在 -70 mV 左右,与我们测得的结果非常接近。

2.4 流变行为研究

2.4.1 稳态剪切行为 图 4 给出了五节芒 CNF 悬浮液在不同浓度下的稳态剪切黏度(η_a)与剪切速率($\dot{\gamma}$)的关系。由图 4 可知,CNF 悬浮液 η_a 随着固含量增加而上升;当 CNF 固含量为 0.17% 时,CNF 悬浮液在低剪切速率(小于 0.2 s^{-1})时,表现出牛顿流体行为,当剪切速率大于 0.2 s^{-1} 时,出现剪切变稀行为;

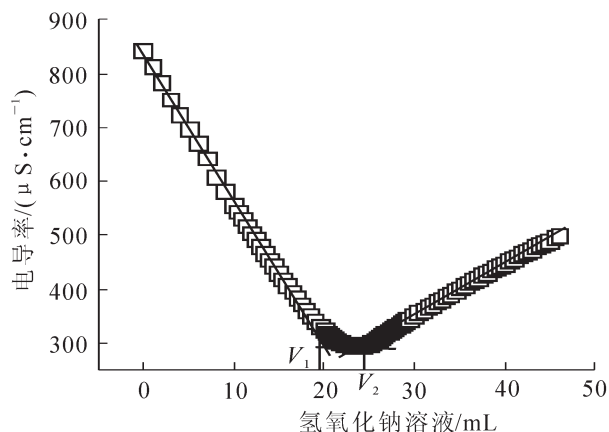


图 2 五节芒 CNF 悬浮液的电导率滴定曲线

Figure 2 Conductometric titration curves of *Miscanthus floridulus* CNF

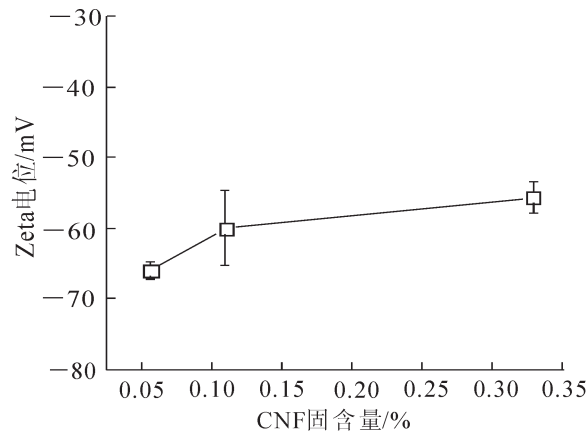


图 3 不同固含量五节芒 CNF 悬浮液的 Zeta 电位

Figure 3 Zeta potentials of *Miscanthus floridulus* CNF aqueous suspension as a function of CNF content

固含量高于 0.17% 的 CNF 悬浮液, 在给定剪切速率下, CNF 悬浮液均表现出剪切变稀行为, 且固含量越高, 剪切变稀现象越明显。这主要是由于 CNF 在悬浮液存在着缠结, 剪切会破坏缠结结构, 使 CNF 悬浮液的黏度下降, 表现出剪切变稀行为; 固含量越高缠结密度越高, 缠结结构所对应的松弛时间越短, 破坏缠结所需的剪切速率越低, 因此, CNF 悬浮液固含量越高, 表现出的剪切变稀行为越明显。

2.4.2 动态流变行为 动态应变(γ)扫描既可考察体系的结构对外界刺激的响应程度, 也可确定体系的线性黏弹区域。图 5 给出了 25 °C, 角频率(ω)为 10 rad·s⁻¹ 时, 不同浓度 CNF 悬浮液的储能模量(G')对 γ 的依赖性。可知, 随应变增加, G' 开始保持不变, 当应变大于 10% 左右时, G' 开始下降, 这是由于 CNF 结构被破坏所致, CNF 的浓度越高, G' 开始下降所对应的应变越小。在动态测试的浓度范围内, 为保证所有体系都处于线性黏弹区间, 控制应变为 10%。

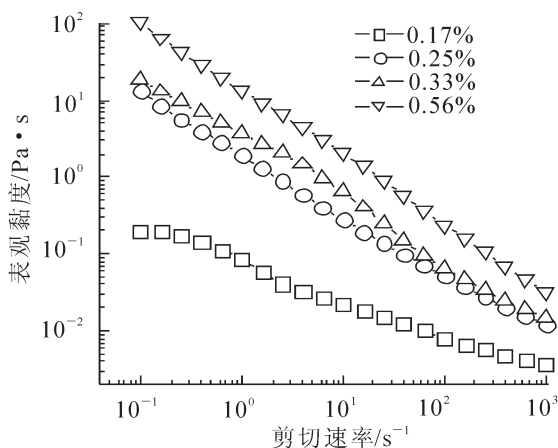


图 4 25 °C 时, 不同固含量五节芒 CNF 悬浮液的表现黏度与剪切速率关系图

Figure 4 Apparent viscosity (η_a) as a function of shear rates ($\dot{\gamma}$) for CNF aqueous suspensions with different *Miscanthus floridulus* CNF content at 25 °C

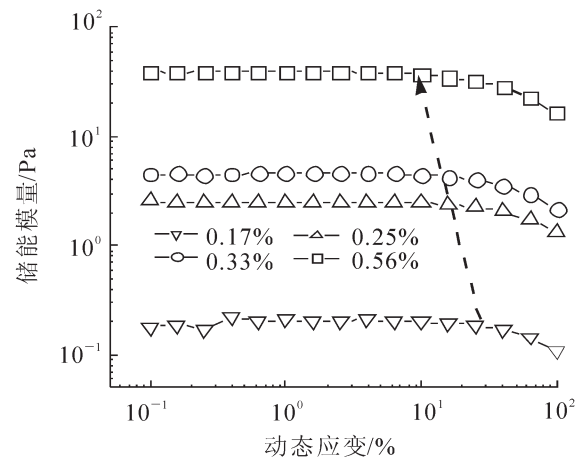


图 5 不同浓度五节芒 CNF 悬浮液的应变扫描曲线

Figure 5 Dependence of dynamic storage modulus (G') on strain amplitude for different concentrations of *Miscanthus floridulus* CNF suspensions at 25 °C and 10 rad·s⁻¹

图 6 分别给出了 25 °C, 应变 10% 时, 不同固含量五节芒 CNF 悬浮液的 G' , 损耗模量(G'')与 ω 的关系。由图可以发现, 随着 ω 降低, G' 和 G'' 逐渐下降, 在低频率时 G' , G'' 与 ω 的斜率与纤维素纳米纤丝的固含量相关, CNF 固含量越低, 斜率越大, 随着 CNF 固含量上升, 斜率逐渐变小, 当固含量为 0.56% 时, G' 与 G'' 几乎不随 ω 变化, 出现了平台, 表明体系在该固含量下已具有明显的网络结构, 表现出凝胶形态。

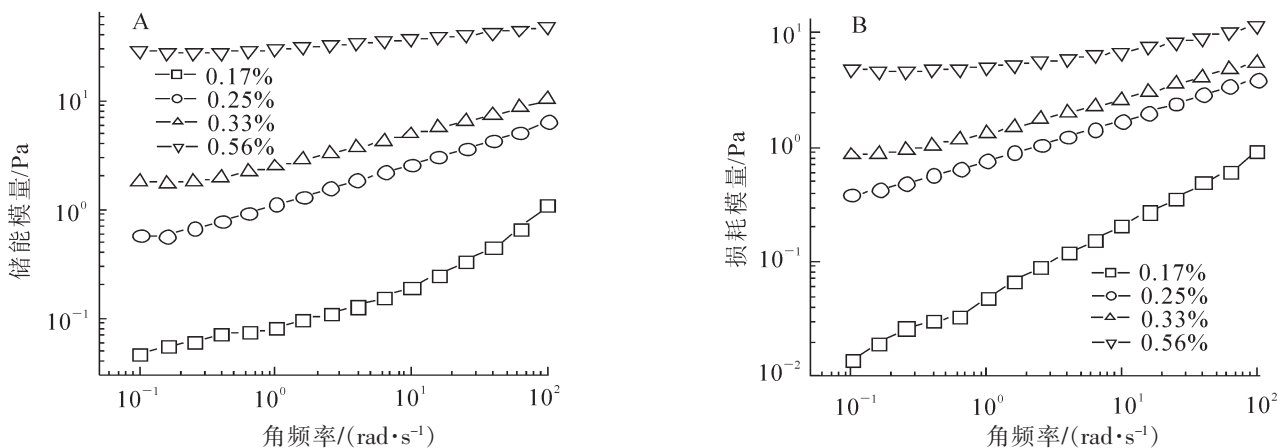


图 6 25 °C 时不同浓度五节芒 CNF 悬浮液的储能模量(A, G')和损耗模量(B, G'')随角频率的变化

Figure 6 Plots of (A) storage modulus (G') and (B) loss modulus (G'') versus ω for *Miscanthus floridulus* CNF suspensions with different concentrations at 10% strain at 25 °C

Cox-Merz 规则认为,当稳态测试时的剪切速率等于动态测试时的角频率时,表观黏度(η_a)与动态复合黏度(η^*)的绝对值大致相等^[9]。Cox-Merz 规则是一个将动态测试与稳态测试联系起来的经验规则,由于涉及到线性与非线性流体的性质,至今,还没有研究者给出理论证明。如果体系的流变特性不符合 Cox-Merz 规则,则可能表明,体系中存在较强的长程相互作用,且分子间相互作用引起的热焓变化要比简单的拓扑缠结更重要。图 7 给出了 25 °C,应变在 10%时,不同固含量五节芒 CNF 悬浮液的动态复合黏度和稳态表观黏度数据。由图 7 可知,当 CNF 悬浮液的固含量为 0.17%, 0.25% 和 0.33% 时, η_a 与 η^* 基本重合,表明体系符合 Cox-Merz 规则。而当 CNF 悬浮液固含量为 0.56% 时, η_a 大于 η^* , Cox-Merz 规则不适用,这与 CNC 悬浮液流变行为表现一致^[10],可能是随着 CNF 固含量增加,体系中的长程作用增加导致的。

3 结论

五节芒可通过 TEMPO 预氧化结合高压均质成功制得纤维素纳米纤丝(CNF),其直径为 10.0 ± 2.3 nm,长度达微米级,表面羧基质量摩尔浓度为 $1.98 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,较相同制备工艺得到的棉花 CNF 有更小的直径和更好的剥离程度。五节芒 CNF 悬浮液具有很好的储存稳定性,随着固含量的增加,稳定性会略有下降。五节芒 CNF 悬浮液出现剪切变稀行为,浓度越高,剪切变稀行为越明显;在 CNF 固含量为 0.56% 时,体系就出现了 G' , G'' 平台,表现出凝胶结构, Cox-Merz 规则在该浓度失效。

4 参考文献

- [1] KLEMM D, KRAMER F, MORITZ S, *et al.* Nanocelluloses: a new family of nature-based materials [J]. *Angew Chem*, 2011, **50**(24): 5438 – 5466.
- [2] 卿彦, 蔡智勇, 吴义强, 等. 纤维素纳米纤丝研究进展[J]. 林业科学, 2012, **48**(7): 146 – 152.
QING Yan, CAI Zhiyong, WU Yiqiang, *et al.* Study progress on cellulose nanofibril [J]. *Sci Silv Sin*, 2012, **48**(7): 146 – 152.
- [3] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2007, **19**(10): 1568 – 1575.
YE Daiyong. Preparation of nanocellulose [J]. *Progr Chem*, 2007, **19**(10): 1568 – 1575.
- [4] ISOGAI A, SAITO T, FUKUZUMI H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(1): 71 – 85.
- [5] SAITO T, NISHIYAMA Y, PUTAUX J L, *et al.* Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2006, **7**(6): 1687 – 1691.
- [6] 陈宇飞, 吴强, 徐光密, 等. 五节芒纳米纤维素晶体制备工艺的正交分析[J]. 浙江农林大学学报, 2014, **31**(3): 399 – 403.
CHEN Yufei, WU Qiang, XU Guangmi, *et al.* Orthogonal experiments and analysis on cellulose nano-crystals extracted from *Miscanthus floridulus* [J]. *J Zhejiang A & F Univ*, 2014, **31**(3): 399 – 403.
- [7] JIANG Feng, HSIEH Y L. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, **95**(1): 32 – 40.
- [8] OKITA Y, SAITO T, ISOGAI A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-Mediated Oxidation [J]. *Biomacromolecules*, 2010, **11**(6): 1696 – 1700.
- [9] COX W P, MERZ E H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities [J]. *J Polym Sci*, 1958, **28**(118): 619 – 622.
- [10] WU Qiang, MENG Yujie, WANG Siqun, *et al.* Rheological behavior of cellulose nanocrystal suspension: Influence of concentration and aspect ratio [J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, **131**(15): 338 – 347.

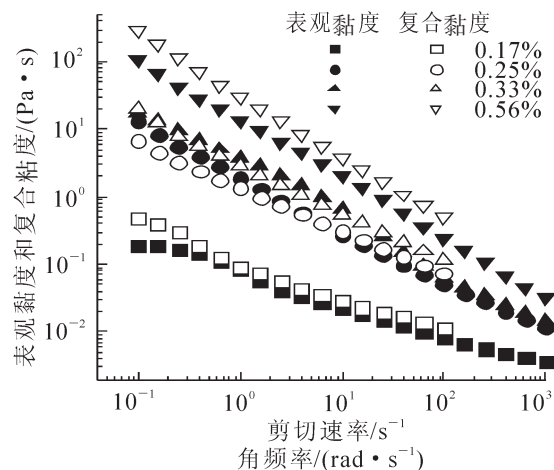


图 7 五节芒 CNF 悬浮液的 Cox-Merz 规则比较
Figure 7 Cox-Merz rule comparisons of *Miscanthus floridulus* CNF (The open symbols represent the steady shear viscosity η_a and the solid symbols denote complex viscosity η^*)