

桐壳纤维预处理及可及度的表征

林国良^{1,2}, 刘敏毅^{1,2}, 陈庆华³

(1.福建工程学院 土木工程学院, 福建 福州 350118; 2.福建工程学院 生态环境与城建学院, 福建 福州 350118;
3.福建师范大学 环境科学与工程学院, 福建 福州 350117)

摘要: 对桐壳纤维分别施予超声波、丝光化(加热 30、60、90 ℃)、丝光化(冷却-30、-5、0 ℃)3种方法预处理,采用 XRD、FTIR、SEM 进行表征,研究结果表明经过丝光化处理后,植物纤维的可及度有一定程度的提高,桐壳纤维部分由 cellulose I 结构转变为 cellulose II 结构,而同等条件下的水处理则不出现这样的变化;此外,超声波处理对植物纤维可及度的提高最为有利。研究证实了氢键含量及类型可以与红外结晶指数、结晶度指数从不同维度佐证植物纤维可及度的变化,红外结晶指数可宏观指示结晶程度,结晶度指数佐证桐壳纤维聚集态结构的有序程度,而分子间氢键含量可指示桐壳纤维内部结构状态的不同。

关键词: 桐壳纤维; 氢键; 可及度; 分峰拟合

中图分类号: TQ352.62

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2016)04-0356-06

The pretreatment and accessibility characterization of tung shell fiber

Lin Guoliang^{1,2}, Liu Minyi^{1,2}, Chen Qinghua³

(1.College of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;
2.College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;
3.College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

Abstract: To research the accessibility and structure of tung shell fiber and the effects of N-O 'KI, CrI index, hydrogen bond content on the accessibility of the tung shell fiber, ultrasonic wave, mercerization (heating at 30, 60, 90 ℃) and mercerization (cooling at -30, -5, 0 ℃) were adopted to pretreat the tung shell fiber. XRD, FTIR and SEM were used to characterize the products. The N-O 'KI, CrI index, (inter-molecule) hydrogen bond content of the tung shell fiber decrease after mercerization, indicating the increase of the accessibility of the tung shell fiber. The O(6)H-O(2)' appeared by resolution of hydrogen-bonded OH stretching, which is consistent with the characterization of FTIR, as the structure of the tung shell fiber changed from cellulose I to cellulose II after mercerization treatment. The structural change is different from that of the Tung shell fiber pretreated in water, with the accessibility increasing the most under the ultrasonic wave. The results confirm that the content and patterns of the hydrogen bond, N-O 'KI and CrI index can be combined to characterize the accessibility of the plant fibers from different dimensions. The N-O' KI illustrates the crystallization degree from a macroscopic view, the CrI index shows the order degree of the aggregate structure of the tung shell fiber, while the hydrogen bonding content reflects the difference of the internal structure of the fiber.

Keywords: tung shell fiber; hydrogen bond; accessibility; peak-differenating

收稿日期: 2016-07-23

基金项目: 福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JB13147, JA160340)

第一作者简介: 林国良(1981-), 男, 福建莆田人, 讲师, 博士, 主要从事复合材料、绿色材料的研究。

植物纤维分子结构链内,其葡萄糖苷含有的3个醇羟基之间、及其与表面水分子之间均可形成氢键^[1],这种氢键的形成会使植物纤维形成螺旋状,并进一步聚集成结晶性基元原纤,将大部分的高反应性羟基封闭在晶区内,降低了其与化学试剂的可及度,进而影响植物纤维参与化学反应的均一性。因此,在植物纤维参与化学反应前,有必要对其进行预处理,使其反应官能团充分暴露,提高反应试剂对植物纤维的可达性。而可及度可以对预处理效果的进行有效反馈,其表征方法主要有X射线衍射^[2]、核磁^[3]、差热分析^[4]、红外光谱^[5]、拉曼光谱^[6]等。XRD的Segal法和红外光谱的红外结晶指数法均能较为简便的测试植物纤维的可及度,这些方法主要是通过光谱学反应出的植物纤维结晶区和无定形区的大小来测试反应试剂对植物纤维的可达性。

在植物纤维的氢键研究中,吕惠琳^[7]证实分子间氢键的结合在稳定纤维素链的结构时占主要作用,而分子内氢键则处于辅助地位;Yan Wanga^[8]也印证了在纤维素重结晶的过程中分子的氢键发生了重排。因此,本研究认为植物纤维氢键的变化可以反馈出的纤维素晶体结构的变化,尤其是不同类型的氢键的转换,可以用于指示植物纤维内结晶区和无定形区的变化。因此,本文采用超声、丝光化(加热)、丝光化(冷却)的3种方法对桐壳纤维进行预处理,并侧重以分峰法测量分子间氢键含量的大小来佐证通过XRD和红外结晶指数表征的预处理前后桐壳纤维可及度的大小。

1 实验材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

桐壳纤维:由宁德桐油公司提供,委托建阳木粉厂研磨加工并过400目网筛;NaOH:AR,上海,国药集团化学试剂有限公司。KQ-250型超声波振荡器,101型电热鼓风干燥箱,DW-40W100型低温冰箱,B-260型恒温水浴锅,D/max-rB型X射线衍射,KYKY-1000B型扫描电子显微镜,AT-AVAR360型红外光谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 超声波处理桐壳纤维

精确称量桐壳纤维,按质量比为1:49混入蒸馏水中,混合均匀,置于超声波振荡器中,超声

换能器辐射面浸入溶液,在设定条件下进行超声波处理,离心机离心分离,溶剂抽干,抽滤后在20℃下风干12 h。

1.2.2 预处理桐壳纤维

精确量取桐壳纤维混入25 mL的蒸馏水或质量分数为10%的NaOH溶液中,混合均匀,在设定温度下置于水浴锅中加热30 min或置于低温冰箱,使其冷冻30 min,离心机离心处理后分离,抽干溶剂,在NaOH溶液中预处理的植物纤维还需经过蒸馏水反复冲洗,之后再行抽滤,后于20℃下风干12 h。

以上实验的参比样均为不经处理的样品。

1.3 分析方法

1.3.1 保水值

精确称取处理后的桐壳纤维 m_1 置于10 mL的离心试管中,加水于20℃下振摇1 h,以6 000 r/min的转速离心处理15 min后减压过滤,称其质量为 m_2 ,按下式测得其保水值:

$$\text{保水值} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%.$$

1.3.2 FT-IR

红外光谱仪测试样品,红外结晶指数按下式计算:

$$\text{红外结晶指数} = a_{1\,372} / a_{2\,900},$$

式中, $a_{1\,372}$ 为 $1\,372\text{ cm}^{-1}$ 的谱带强度, $a_{2\,900}$ 为 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带强度。

用Origin软件对红外谱图中的羟基吸收峰进行分峰拟合处理,辨识分峰的归属,确定其为分子内或分子间的氢键,计算各峰面积以此确定各类氢键的相对百分含量。

1.3.3 XRD

对桐壳纤维进行X射线扫描,采用Segal法通过峰强对比反映纤维素分子中结晶区和无定形区的比例,计算纤维素的结晶度(Crystallinity index)。Cu靶,K α 射线,Ni片滤光, $\lambda = 15.405\text{ nm}$,管压:45 kV,电流:40 mA,扫描范围: $2\theta = 1(^{\circ}) \sim 9(^{\circ})$ 结晶度。

$$\text{结晶度} = [(I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002}] \times 100,$$

式中, I_{002} 为 $22^{\circ}(2\theta)$ 的衍射峰的峰强, I_{am} 为 $14.8^{\circ}(2\theta)$ 的衍射峰的峰强

1.3.4 SEM

采用扫面电镜在加速电压为25 kV下对预先进行喷金处理的桐壳纤维进行形貌观察。

2 结果与分析

2.1 不同溶液中加热、冷冻处理对桐壳纤维处理效果的影响

处理后桐壳纤维的红外谱图 (850 ~ 1 400 cm^{-1} 波段) 如图 1 所示。由图 1 可以看出水溶液处理和 NaOH 处理后的桐壳纤维, 在 898 cm^{-1} 处的 β -D-葡萄糖苷^[9] 的特征峰分别向高频方向移动至约 908 cm^{-1} 处 (过热) 和 910 cm^{-1} (冷却) 处, 这与分子内和分子间氢键含量的变化有关^[9]; 此

外, 在设定的温度条件下, 经过 NaOH 处理后的桐壳纤维在 1 228 cm^{-1} 处均出现一个代表 cellulose II 的特征吸收峰^[5], 且 1 045 cm^{-1} 的 $\nu_{\text{C-OH}}$ 峰均分化为 1 025 ~ 1 028 cm^{-1} 和 1 052 ~ 1 054 cm^{-1} 两个峰, 这可能是由于经过碱液处理后桐壳纤维结构转化为 cellulose II, 从而使 $\nu_{\text{C-OH}}$ 峰发生分化, 而在设定温度下的水溶液处理中, 桐壳纤维未出现新峰, 也未出现峰的分化, 则表明水溶液处理不会使桐壳纤维的结构发生转变。

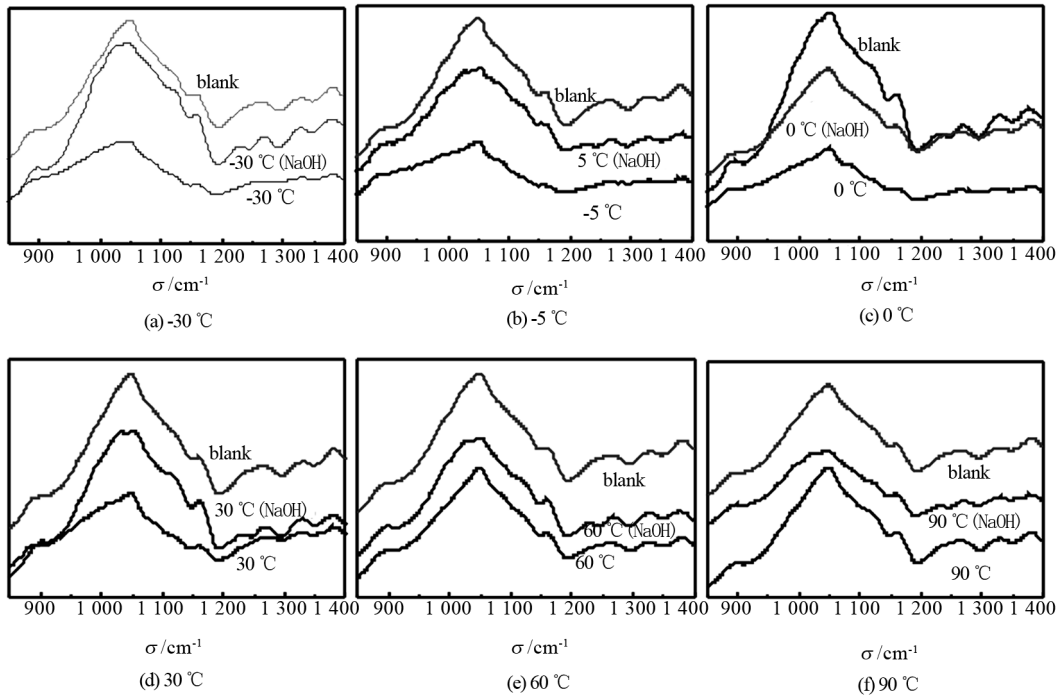


图 1 预处理桐壳纤维的红外光谱图

Fig.1 The FTIR of Tung shell fiber after pretreatment

用 origin 软件将桐壳纤维位于 3 424 cm^{-1} 的羟基吸收峰进行红外分峰拟合处理, 并以 -30、-30 (NaOH)、30、30 $^{\circ}\text{C}$ (NaOH) 的分峰图为例 (见图 2)。对水溶液处理的桐壳纤维而言, 其羟基吸收峰可以拟合并归属为 3 300 cm^{-1} (分子间氢键 O(6)H-O(3)')、3 430 cm^{-1} (分子内氢键 O(3)H-O(5)) 和 3 550 cm^{-1} (分子内氢键 O(2)H-O(6)) 3 个峰; 而对 NaOH 溶液中处理的桐壳纤维而言, 除了与水溶液处理的桐壳纤维相同的 3 个峰之外, 还在 3 195 cm^{-1} 处出现了一个属于在 cellulose II 结构中才出现的代表 O(6)H-O(2)' 的分子间氢键作用力的新峰^[9]。分峰拟合的结果再次说明经过碱液处理后, 桐壳纤维已由天然纤

维 (cellulose I) 转变为丝光纤维素 (cellulose II)。

表 1 为桐壳纤维的红外结晶指数、结晶度和分子间氢键含量的变化情况。有趣的是这 3 个指数都可以用于表征植物纤维的可及度, 但是却出现各有不同的变化; 随着处理温度的升高, 无论在水溶液和在 NaOH 溶液中, 桐壳纤维的红外结晶指数和分子间氢键含量整体上均呈现下降趋势, 且经 NaOH 处理后的红外结晶指数下降得更为明显, 这说明 NaOH 可以渗透到结晶区, 使晶格发生改变, 将部分晶区转变为无定形区^[10]; 而 NaOH 处理后桐壳纤维的结晶度指数略有下降, 与经过水溶液处理后结晶度指数大幅度下降形成鲜明对比, 这种不同的变化说明热处理可以使桐壳纤维

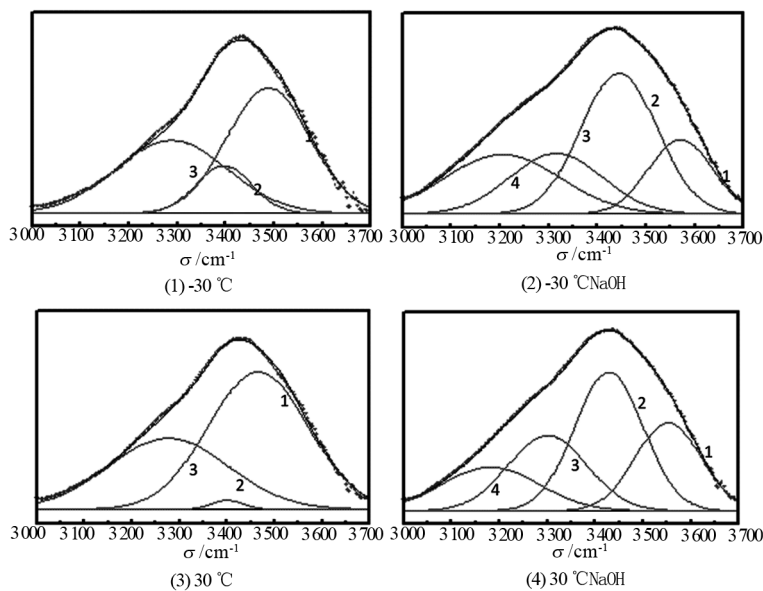


图 2 桐壳纤维的红外分峰图

Fig.2 Resolution of hydrogen-bonded OH stretching of tung shell fiber after treatment

表 1 红外结晶指数、结晶度、分子间氢键含量随温度变化情况

Tab.1 The change of N-O'KI, WRV and inter-molecule hydrogen-bond content of tung shell fiber with temperature

$\theta/^{\circ}\text{C}$	红外结晶指数/%		结晶度/%		分子间氢键含量/%	
	水	NaOH	水	NaOH	水	NaOH
空白	1.28		54.62		42.02	
-30	1.26	1.22	38.56	48.17	38.37	35.22
-5	1.25	1.11	25.38	50.98	41.46	41.10
0	1.20	1.01	21.19	51.95	39.55	38.81
30	1.96	1.00	17.42	52.80	38.32	39.02
60	1.18	0.99	16.96	54.90	37.87	38.36
90	1.01	0.81	14.92	54.52	35.53	35.44

的聚集态发生转变,破坏桐壳纤维的结晶区,但当 NaOH 的丝光化叠加热处理后,NaOH 不仅破坏了桐壳纤维的结晶区,同时也会使无定形区的弱连接点被破坏,使得分子伸展得较为平直,纤维取向度提高,在 X 射线衍射的作用下,反而表现出桐壳纤维表观有序度增加^[2];在两种处理介质中分子间氢键含量都出现下降,这说明分子间氢键的破坏是结晶区破坏的主要表现,而分子间氢键含量在两种介质中未出明显差异则可能是由于在 NaOH 处理后,桐壳纤维虽有更多的结晶区被破坏,但无定形区的有序性也增加,微观上则是新的 O(6)H-O(2)' 分子间氢键的形成,NaOH 处理后的总分子间氢键含量与水溶液处理时少量的分子

间氢键 O(6)H-O(3)' 发生断裂的相当^[11-12]。因此,可以看出,虽然红外结晶指数、结晶度和分子间氢键含量均可以用于表征桐壳纤维经过预处理后的结晶程度,但这 3 个指数各有其指征意义,红外结晶指数可简易反应结晶程度,结晶度指数可佐证桐壳纤维聚集态结构的有序程度,而分子间氢键含量可表现桐壳纤维分子内和分子间的相互作用,进而指示桐壳纤维结构状态的不同。

根据以上实验,推测桐壳纤维的结构在经过 NaOH 处理后发生了改变,根据 Kolpak and Blackwell^[13] 给出的纤维素结构,绘制了桐壳纤维在处理前后氢键发生的变化,如图 3 所示。

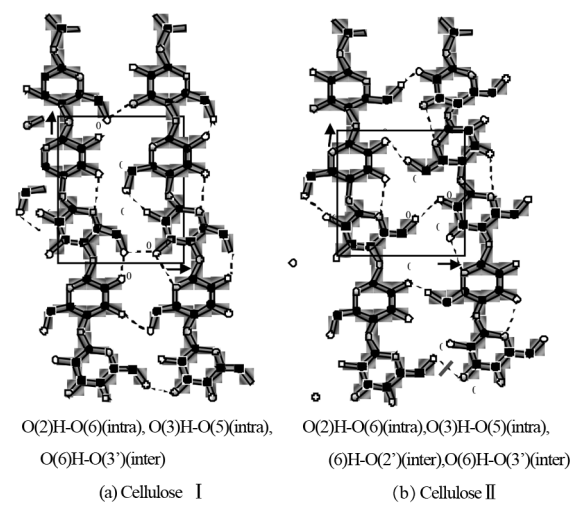


图 3 桐壳纤维氢键类型图

Fig 3 Hydrogen-bonding patterns of tung shell fibre (proposed by Kolpak and Blackwell)

2.2 超声波处理方法

为了进一步察看这 3 个指数对于桐壳纤维可及度的表征差异,又对桐壳纤维采用常用的超声波处理方法以进行比对,选取了在 25 kHz、400 W 的超声处理条件下,对桐壳纤维给予 30、180、360、600、1 000 s 不同的处理时间,表 2 可见不同处理时间对桐壳纤维红外结晶指数、分子间氢键含量、结晶度指数、保水值的影响。

从表 2 可知,随处理时间增长,红外结晶指数的降低和保水值的增大都说明桐壳纤维结晶程度的下降,尤其是保水值的增大说明加长超声处理时间,有利于提高桐壳纤维的比表面积,从而增大

表 2 不同处理时间对桐壳纤维红外结晶指数、分子间氢键和保水值的影响

Tab.2 The effect of processing time on N-O'KI, WRV and inter-molecule hydrogen-bond and water holding of tung shell fiber

编号	t/s	红外结晶指数/%	分子间氢键含量/%	结晶度/%	保水值/%
U ₀	0	1.283	42.02	54.62	145.8
U ₁	30	1.212	12.56	35.78	175.0
U ₂	180	1.203	12.43	28.88	186.3
U ₃	360	1.195	11.89	21.54	186.6
U ₄	600	1.200	10.66	16.57	178.9
U ₅	1 200	1.204	10.23	15.24	152.2

其对试剂的浸润性,其参与化学反应的活性增加;结晶度指数的下降也印证了桐壳纤维的结晶区和无定形区在超声波的作用下均发生离解;且桐壳纤维的分子间氢键在经过超声波作用后,与之前的丝光化处理相比,大为减弱,这可能是由于桐壳纤维在超声作用下裂解为自由基,使活性羟基的数量减少^[5]。

图 4 的 SEM 图有助于观察超声波对桐壳纤维结构的冲击作用:未处理的桐壳纤维结构完整,初生壁 P 层影像清晰(图 4(a));随之,桐壳纤维在短时间的超声波冲击下,初生壁出现裂纹甚至碎裂(图 4(b)、(c));在处理时间达到 360 s 时,桐壳纤维的次生壁外层 S₁和次生壁中层 S₂剥离,隐约可见部分露出的微纤维(图 4(d));在处理时间达到 600 s 时,次生壁基本脱除,清晰可见微纤维维持基本的纤维形貌,在处理时间为 1 200 s 以后,已不具有纤维结构,可见微纤维出现分丝帚化现象(图 4(e)、(f))^[14-15]。可见,超声波处理对桐壳纤维的结构有较大的破坏作用。

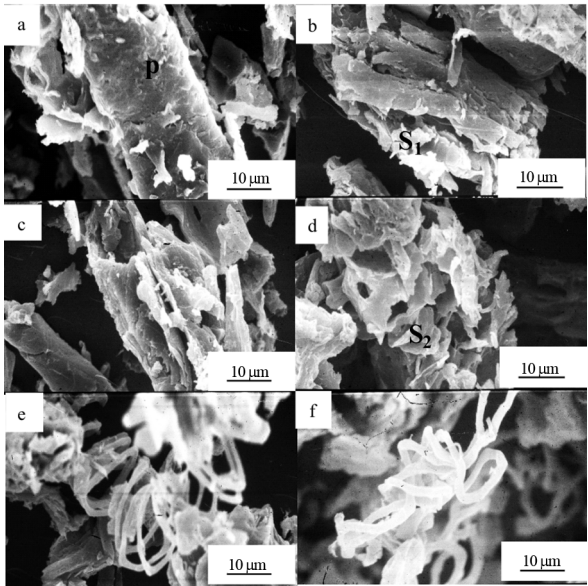


图 4 超声波处理后桐壳纤维的扫描电镜图

Fig.4 The SEM of tung shell fiber after ultrasonic-treatment

3 结论

对桐壳纤维进行超声、丝光化(加热)、丝光化(冷却)3 种预处理方法,探索提高桐壳纤维可及度的有效方法,并通过分子间氢键含量来佐证红外结晶指数、结晶度指数表征的可及度大小。

通过以上实验,可初步得出以下结论:

(a)红外结晶指数、分子间氢键含量和结晶度指数可以用来表征桐壳纤维的结晶情况,并进而指示桐壳纤维的试剂可及度,这3个指数有一定的类同性,但又有所区别,在结晶度下降时,这3个指数均呈下降趋势,红外结晶指数可简易反应结晶程度,结晶度指数可佐证桐壳纤维聚集态结构的有序程度,而分子间氢键含量可表现桐壳纤维分子内和分子间相互作用的形式和大小,进而指示桐壳纤维结构状态的不同。

(b)加热和冷却均对植物纤维的可及度提高有一定的作用,总体而言,加热效果优于冷却;丝光化叠加加热处理,可以使桐壳纤维的结晶度在一定程度上下降,但NaOH的预处理方式会使桐壳纤维由cellulose I型转变为cellulose II型,并使其表观有序度提高。

(c)最后,超声波处理可使桐壳纤维断裂变形,随处理时间的增加,桐壳纤维整体形貌受到较大的破坏,从而有助于提高桐壳纤维试剂的浸润性。

参考文献:

- [1] Gao Peiji, Liu Jie, Zhang Yuzhong. The change of the supermolecular structure in the process of biodegradation of natural cellulose; Discussion on the role of the breaking of hydrogen bond in the degradation of cellulose[J]. Progress in Natural Science, 1998, 8(4): 391-396.
- [2] Nam S H, French A D, Condon B D, et al. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 135(1): 1-9.
- [3] Miura K, Nakano T. Analysis of mercerization process based on the intensity change of deconvoluted resonances of ^{13}C CP/MAS NMR: Cellulose mercerized under cooling and non-cooling conditions[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 53(1): 189-195.
- [4] Miranda M I G, Bica C I D, Nachtigall S M B, et al. Kinetic thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC-TGA and MDSC techniques[J]. Thermochimica Acta, 2013, 565(10): 65-71.
- [5] Abidi N, Cabrales L, Haigler C H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 598-606.
- [6] Mutungi Christopher, Passauer Lars, Onyango Calvin, et al. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 100(16): 9-16.
- [7] Lu Huilin, Ma Yongwen, Wan Jinquan, et al. Research on hydrogen bonding patterns of holo-cellulose by XRD and FT-IR[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2011, 26(1): 1-5.
- [8] Yan Wanga, Jie Liana, Wana Jinquan, et al. A supramolecular structure insight for conversion property of cellulose in hot compressed water: Polymorphs and hydrogen bonds changes[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133(20): 94-103.
- [9] Sang Youn oh, Yoo Dong Il, Shin Younsook, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(15): 2376-2391.
- [10] Karuna N, LuZhang, Walton J H, et al. The impact of alkali pretreatment and post-pretreatment conditioning on the surface properties of rice straw affecting cellulose accessibility to cellulases[J]. Bioresource Technology, 2014, 167: 232-240.
- [11] Karimi K, Taherzadeh M J. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity[J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 1008-1018.
- [12] Pönni R, Kontturi E, Tapani V. Accessibility of cellulose: Structural changes and their reversibility in aqueous media[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(2): 424-429.
- [13] Kolpak F J, Blackwell J. Determination of the structure of cellulose[J]. Macromolecules, 1976, 9: 273-278.
- [14] Zhang Meifang, Qin Yuanhang, Ma Jiayu, et al. Depolymerization of microcrystalline cellulose by the combination of ultrasound and Fenton reagent[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 31: 404-408.
- [15] Csiszar E, Kalic P, Kobol A, et al. The effect of low frequency ultrasound on the production and properties of nanocrystalline cellulose suspensions and films[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 31: 473-480.

(特约编辑:黄家瑜)