

TEMPO 氧化法制备玉米秸秆氧化纳米纤维素

Preparation of corn straw

oxidized nano-cellulose by tempo oxidation method

车春波 邓晶晶 王辰旭 闫美娜 付梦男

(哈尔滨商业大学食品工程学院环境工程系, 黑龙江 哈尔滨 150028)

Che Chunbo Deng Jingjing Wang Chenxu Yan Meina Fu Mengnan (Department of environmental engineering, School of food engineering, Harbin Commercial University, Heilongjiang Haerbin 150028)

摘要: 以玉米秸秆为原料, 采用碱法提取纤维素, 最后利用 TEMPO/NaBr/NaClO 催化氧化体系对提取的纤维素进行处理制备氧化纳米纤维素。以提取物中纤维素含量为评价指标探讨了纤维素碱提取条件; 以催化氧化产物中羧基含量和持水率为评价指标探讨了 TEMPO 氧化法制备氧化纳米纤维素效果; 并利用红外光谱 (FT-IR) 和 x-射线衍射 (XRD) 对制得的氧化纳米纤维素进行表征。

关键词: 催化氧化; 碱提取; 氧化纳米纤维素; 羧基; 持水率

Abstract: Corn straw was used as raw material, cellulose was extracted by alkali method, and then oxidized nano-cellulose was prepared by tempo /NaBr/ NaClO catalytic oxidation system. The alkali extraction conditions of cellulose were discussed with the content of cellulose in the extract as the evaluation index; the effect of tempo oxidation method on the preparation of oxidized nano-cellulose was discussed with the content of carboxyl group and water holding rate of catalytic oxidation products as the evaluation index; and the prepared oxidized nano-cellulose was characterized by FT-IR and XRD.

keywords: catalytic oxidation; alkali extraction; oxidized nano-cellulose; carboxyl group; water holding capacity

0 引言

玉米秸秆作为农作废弃物被资源化再利用, 高附加值、高经济收益是目前玉米秸秆综合利用的趋势和方向。根据报道可知, 玉米秸秆的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素, 其总质量占秸秆干物质的 70%~80%, 而纤维素含量在 30%~40%^[1]。因此, 提取玉米秸秆中的纤维素可以是一条高附加值、高经济收益再利用的有效途径。

天然生物质纤维素是环境友好型材料, 而纳米纤维素因其具有强度高、刚性好、质量轻、可生物降解、生物相容性、可再生等特性^[2-3], 被广泛应用于高性能复合材料、医学、环保、食品、化妆品等方面^[4-7]。因此, 利用玉米秸秆提取纤维素并制备的纳米纤维素属于绿色可再生材料, 符合能源和新材料发展, 更符合可再生资源战略^[8]。纤维素分子是由 D-葡萄糖以 β -(1,4) 糖苷键 C₁ 椅式构象连接而成的线性大分子, 其中每个葡萄糖基六元环上都含有 2 个仲羟基和 1 个伯羟基, 使得 3 个羟基在反应中显示出不同的活性^[9-10]。2,2,6,6-四甲基哌啶自由基 (TEMPO) 是一种稳定的硝酰自由基, 能够选择性地与多糖类物质的伯羟基催化氧化, 使伯羟基转化为羧基^[11-12]。利用 TEMPO 制备纳米纤维素被认为是一种有效的方法^[13-15]。因此, 文中采用 TEMPO/NaBr/NaClO 体系, 对从玉米秸秆中提取出来的纤维素进行选择性氧化制备纳米纤维素。

1 实验部分

1.1 原料

氢氧化钠 (NaOH)、冰乙酸 (CH₃COOH)、亚氯酸钠

(NaClO₂)、次氯酸钠 (NaClO)、溴化钠 (NaBr)、无水乙醇 (CH₃CH₂OH)、醋酸钙 [(CH₃COO)₂Ca·H₂O]、2,2,6,6-四甲基哌啶自由基 (TEMPO), 均为分析纯。

1.2 纤维素的提取

玉米秸秆经洗净烘干粉碎过 60 目筛后称取 5g, 加入 NaOH 溶液后在一定温度条件下搅拌一定时间, 洗至中性抽滤得滤渣, 加入 100mL 0.25mol·L⁻¹ 脱色剂 NaClO₂, 滴加 CH₃COOH 调节 pH 值在 3~4 之间, 在 75℃ 条件下搅拌至溶液变为白色, 水洗至中性后抽滤, 将滤渣冷冻干燥得纤维素样品。

1.3 氧化纳米纤维素的制备

称取一定质量 1.2 中提取的纤维素, 加水搅拌至纤维素呈悬浊液, 依次加入 TEMPO 和 NaBr, 在搅拌条件下逐滴滴加一定体积的 NaClO 溶液, 用 NaOH 溶液调节 pH 值至 10, 在室温下反应一段时间, 再加入 2mL 乙醇终止反应, 用 0.5mol·L⁻¹ 的 HCl 调节 pH 至 7, 继续搅拌 5min, 水洗至无 Cl⁻ 后抽滤, 将滤渣冷冻干燥得氧化纳米纤维素样品。

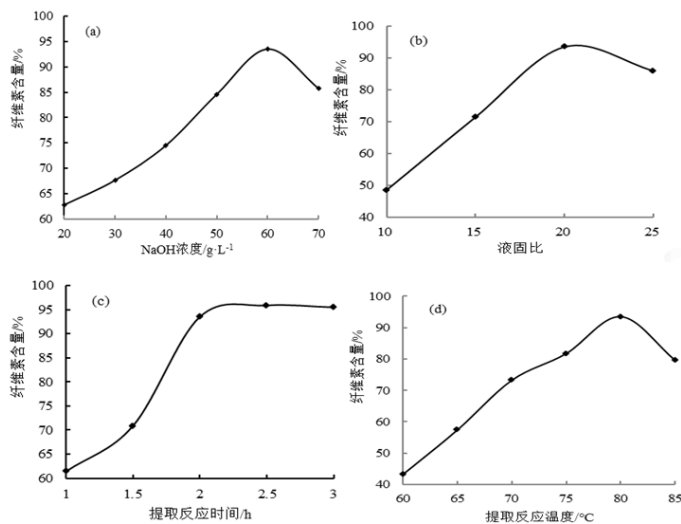
1.4 分析测试方法

在 400~4000cm⁻¹ 波数下进行样品红外光谱 (FT-IR) 测试, 分析其官能团变化情况; 在扫描角度范围 10°~90° 条件下进行样品的 X 射线衍射 (XRD) 测试, 分析其结晶度情况; 采用范鹏程^[16] 法进行纤维素含量的测定; 采用醋酸钙法进行纤维素中羧基含量的测定; 采用差量法进行纤维素持水率的测定。

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆中纤维素的提取

在液固比为 20:1 (mL:g), 提取温度为 80℃, 提取时间为 2h 的条件下加入 NaOH 溶液的浓度分别为 20g/L、30g/L、40g/L、50g/L、60g/L、70g/L, 测得提取后样品中纤维素含量结果如图 2-1 (a) 所示。在 NaOH 溶液的浓度为 60g/L, 提取温度为 80℃, 提取时间为 2h 的条件下, 液固比分别为 10:1、15:1、20:1 和 25:1 (mL:g), 测得提取后样品中纤维素含量结果如图 2-1 (b) 所示。在 NaOH 溶液的浓度为 60g/L, 液固比为 20:1 (mL:g), 提取时间为 2h 的条件下提取温度分别为 60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃, 测得提取后样品中纤维素含量结果如图 2-1 (c) 所示。在 NaOH 溶液的浓度为 60g/L, 液固比为 20:1 (mL:g), 提取温度为 80℃ 的条件下提取时间分别为 1h、1.5h、2h、2.5h、3h, 测得提取后样品中纤维素含量结果如图 2-1 (d) 所示。



(a) NaOH 溶液的浓度不同; (b) 液固比不同;

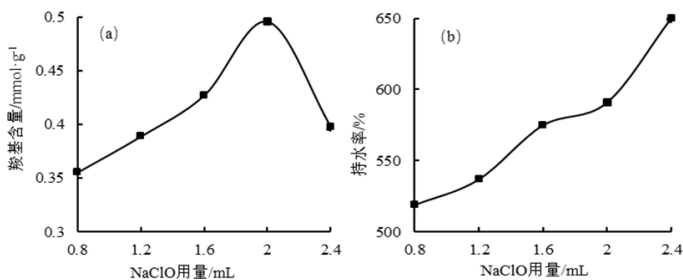
(c) 提取时间不同; (d) 提取温度不同

图 2-1 各因素对玉米秸秆中纤维素提取的影响

由图 2-1 可知, 提取纤维素的最佳条件为 NaOH 溶液浓度在 60g/L、玉米秸秆粉末与 NaOH 溶液的液固比为 20:1、提取时间为 2h、提取温度为 80℃ 时, 得到的样品中纤维素含量最高可达到 93.52%。

2.2 TEMPO 氧化体系对制备氧化纳米纤维素的影响

2.2.1 NaClO 的用量对制备氧化纳米纤维素的影响



(a) 羧基含量; (b) 持水率

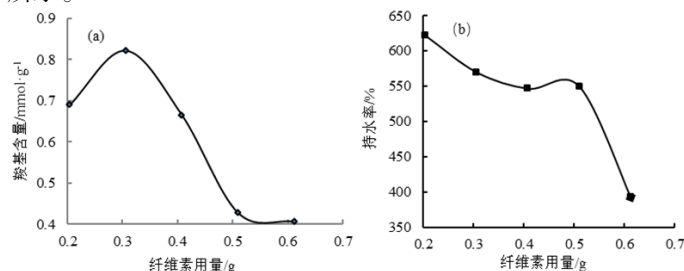
图 2-2 NaClO 用量的影响

称取纤维素 0.510g (约为 3.15mmol), TEMPO 加入量为 0.0147g, NaBr 加入量为 0.162g, 加入 1.24mol · L⁻¹ 的 NaClO 溶液分别为 0.8mL、1.2mL、1.6mL、2.0mL、2.4mL, 室温条件下反应 60min。测得的结果如图 2-2 所示。

由图 2-2 (a) 和 (b) 可知, 在一定范围内随着 NaClO 用量的增加, 与羧基含量、持水率存在一定线性关系, 呈现增加的趋势。在氧化体系中 NaClO 是主氧化剂, 将纤维素中伯羟基氧化为醛基后最终氧化成羧基, 当 NaClO 用量超过 2.0mL 时样品中羧基含量下降, 这很可能是由于在反应的过程中, 纤维素中未被除去的木质素与半纤维素溶出消耗了 NaClO, 或者是当 NaClO 用量过高时, 导致玉米秸秆纤维素发生降解, 溶解于溶液中。

2.2.2 n(纤维素):n(TEMPO) 对制备氧化纳米纤维素的影响

称取 TEMPO 0.0148g, NaBr 0.162g, NaClO 2.0mL, 保持 n(纤维素):n(TEMPO) 摩尔比为 20:1、30:1、40:1、50:1、60:1 的条件下取纤维素 0.204g、0.306g、0.408g、0.510g、0.612g。调节 pH 值为 10, 室温反应 60min。结果如图 2-3 所示。



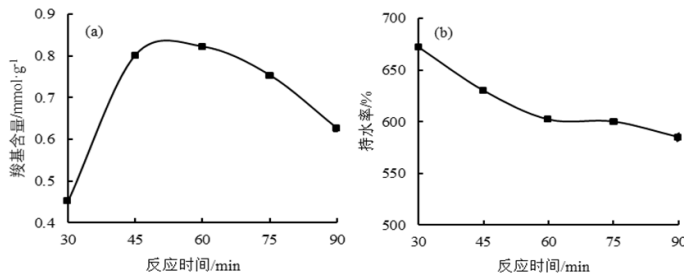
(a) 羧基含量; (b) 持水率

图 2-3 n(纤维素):n(TEMPO) 对制备纳米纤维素的影响

由图 2-3 可知, 随着 n(纤维素):n(TEMPO) 摩尔比增高, 样品中羧基含量呈现先增后减的趋势, 这是由于 TEMPO 在反应体系中起催化作用, 当 n(纤维素):n(TEMPO) 超过 30:1 时, 随着纤维素的增多导致催化效率的下降, 所以产生的羧基量逐渐减少, 从而导致样品细纤维素化程度下降, 表现为持水率随之降低。

2.2.3 反应时间对制备氧化纳米纤维素的影响

n(纤维素):n(TEMPO) 摩尔比为 30:1, 称取纤维素 0.305g、TEMPO 0.0146g、NaBr 0.163g、NaClO 2.0mL。调节 pH 值为 10, 在室温条件下反应 30min、45min、60min、75min、90min。得到结果如图 2-4。



(a) 羧基含量; (b) 持水率

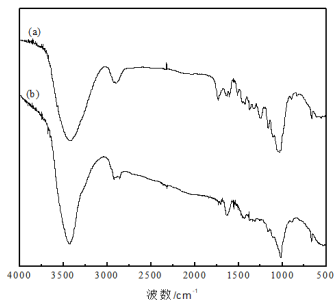
图 2-4 反应时间对制备纳米纤维素的影响

由图 2-4 可知, 在反应达到 60min 时, 羧基含量达到最高值 0.8219mmol · g⁻¹。在 30min 到 60min 的时间内羧基含量上升。当反应时间越来越长时, 其中的纳米纤维素很可能溶解于水中。在图 2-4 (b) 持水率减少也可以说明一部分纤维素溶解于水中。

2.3 氧化纳米纤维素的表征

由图 2-5 (a)、(b) 对比可知, 经 TEMPO 氧化后的纤维素, 在 3400cm⁻¹ 处的伸缩振动峰无明显变化, 在 1750cm⁻¹ 处出现了明显的羧基 (C=O) 吸收峰, 这表明在

氧化处理后，纤维素上含有羧基基团，同时仍有部分羟基未被氧化。



(a) TEMPO 氧化后的纤维素；(b) 脱色处理后的纤维素
图 2-5 FT-IR 光谱图

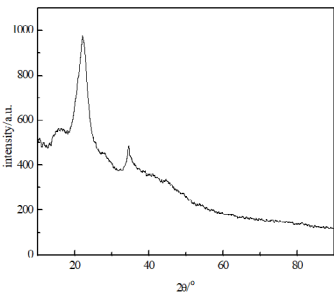


图 2-6 TEMPO 氧化后纤维素的 XRD 图

由图 2-6 可知，在 2θ 为 16° 、 23° 和 35° 处存在衍射峰，为典型的纤维素 I 的结晶结构^[17]。由谢乐公式计算得平均粒径为 120.6nm，属于纳米级微粒。

3 结论

①利用碱提法对玉米秸秆中所含的纤维素进行提取，提取物中纤维素最佳含量可达 93.52%；②利用 TEMPO 氧化体系对纤维素进行催化氧化处理得到了氧化纳米纤维素；③通过对制得的氧化纳米纤维素进行表征发现，经过 TEMPO 体系氧化后纤维素中引入了羧基基团，且平均粒径在纳米级。

参考文献：

[1] 冯仰廉，张子仪. 低质粗饲料的营养价值及合理利用 [J]. 中国畜牧杂志, 2001, 37(6): 3-5.
[2] Siro I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review [J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459-494.
[3] 胡云，金刚. 纳米纤维素的制备及研究项目 [J]. 中华纸业, 2013, 34(6): 33-36.
[4] 甄文娟，单志华. 纳米纤维素在绿色复合材料中的应用研究 [J]. 现代化工, 2008, 28(6): 85-88.
[5] Tang J, Sisler J, Grishkewich N, et al. Functionalization of

cellulose nanocrystals for advanced applications [J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 494: 397-409.

[6] 王阳，赵国华，肖丽，等. 源于食品加工副产物纳米纤维素晶体的制备及其在食品中的应用 [J]. 食品与机械, 2017, 33(2): 1-5.
[7] 董凤霞，刘文，刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用 [J]. 中国造纸, 2012(6): 68-73.
[8] 康宏亮，刘瑞刚，黄勇. 纤维素基功能材料的研究进展 [J]. 高分子通报, 2016(9): 87-98.
[9] Ye Daiyong, Montané D, Farriol X. Preparation and characterization of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61(4): 446-454.
[10] Ye Daiyong, Montané D, Farriol X. Preparation and characterization of methylcellulose from Miscanthus sinensis [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62(3): 258-266.
[11] Bragd P L, Besemer A C, Bekkum H V. Selective oxidation of carbohydrates by 4-AcNH-TEMPO/peracids systems [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(4): 397-406.
[12] Bragd P L, van Bekkum H, Besemer A C. TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: Survey of methods and applications [J]. Topics in Catalysis, 2004, 27(1): 49-66.
[13] Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2485-2491.
[14] Fukuzumi H, Saito T, Kumamoto Y, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(1): 162-165.
[15] Hirota M, Tamura N, Saito T, et al. Surface carboxylation of porous regenerated cellulose beads by 4-acetamide-TEMPO/NaClO/NaClO₂ system [J]. Cellulose, 2009, 16(15): 841-851.
[16] 范鹏程，田静，黄静美，等. 花生壳中纤维素和木质素含量的测定方法 [J]. 重庆科技学院学报 (自然科学版), 2008, 10(5): 64-67.
[17] Johar N, Ahmad I, Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk [J]. Industrial Crops and Products, 2012, 37(1): 93-99.

作者简介：

车春波，从事专业：工业废水处理，毕业院校：哈尔滨工程大学。

(上接第 108 页)

表 2 容器、管线及受限空间总烃含量标样分析结果表

比对项目	新方法	旧方法(单机)	旧方法(多机)
分析结果报出时间 (min)	10	50	20
使用设备数量	1	1	2
使用员工数量	1	1	2

5 结论

综上所述，通过和其他在用方法的数据比对，此方法得到的结果没有显著性差异，此方法有着分析速度快、使用设备和人员力量少的优点。由于此方法的总烃结果以甲烷计，实际分析时总烃结果会偏高，但对于实际生产中的应用不构成影响。在实际分析过程中，能够更快速准确的报出分析结果，更好的满足生产需要，同时能够降低人员劳动强度，减少仪器设备的购置成本以及减少试剂消耗。