

# 玉米秸秆纳米纤维素的制备及表征\*

谭丽 杜超 李海龙

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 本文以玉米秸秆为原料, 通过氢氧化钠预处理、TEMPO/NaBr/NaClO 氧化体系氧化及高压均质制备纳米纤维素。利用光学显微镜、透射电镜、傅立叶红外光谱、X-射线衍射和热失重分析对玉米秸秆纳米纤维素的形态结构、化学结构、结晶性能和热稳定性进行表征和分析。结果表明, 制备的玉米秸秆纳米纤维素直径大约为 4 ~ 7 nm, 长度大约为 200 ~ 500 nm, 结晶度为 61.97%。玉米秸秆经碱预处理及 TEMPO 氧化后, 半纤维素和木质素的脱除效果显著, 而纤维素晶形没有发生变化。

**关键词:** 玉米秸秆; 预处理; TEMPO 氧化; 均质; 纳米纤维素

中图分类号: O0636.1<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1671-4571(2016)05-0010-04

玉米是我国的第三大种植作物, 产量巨大。玉米秸秆是玉米生产过程中的主要废弃物, 其主要由纤维素、半纤维素和木质素组成<sup>[1]</sup>。在我国农村, 玉米秸秆主要作为肥料、饲料和燃料加以利用, 这造成了巨大的资源浪费和环境破坏。如何综合利用玉米秸秆等来增加其经济效益和环境效益, 引起了国内外广泛的关注。目前, 以农业秸秆为原料生产燃料乙醇<sup>[1-4]</sup>是主要的研究方向。其次, 有研究报道通过改性玉米秸秆纤维吸附重金属(如铬、铜等)离子废水<sup>[5,6]</sup>, 为玉米秸秆高值化利用提供了新的思路。与此同时, 由于玉米秸秆中含有大量的纤维素, 所以可将其用于纳米纤维素的制备, 然而目前关于玉米秸秆制备纳米纤维素的研究报道甚少。纳米纤维素是至少有一维尺寸达到纳米级别的纤维素材料的统称, 是纤维素的最小物理结构单元<sup>[7]</sup>。纳米纤维素具有高结晶度、高杨氏模量、高强度和高透明性等<sup>[8,9]</sup>优良性能。当前, TEMPO 氧化结合机械处理是应用最广泛的纳米纤维素制备方法之一, 其优点如下<sup>[10-13]</sup>: 可在不改变纤维素的晶体结构的前提下选择性地对纤维素 C6 位上的伯羟基氧化为羧基; 氧化过程引入大量羧基到纤维表面, 减弱纤维素分子层结构中氢键连接, 可促进纳米原纤化, 大幅度降低后续机械作用的能耗。

本文以玉米秸秆为原料, 在氢氧化钠预处理的基

础上, 通过 TEMPO/NaBr/NaClO 氧化体系氧化及高压均质来制备纳米纤维素, 并利用不同手段对所制备的纳米纤维素进行表征和分析, 为利用玉米秸秆直接制备纳米纤维素提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

玉米秸秆 2266-四甲基哌啶-1-氧化物自由基(TEMPO) 购于 Aladdin-阿拉丁试剂(上海)有限公司。次氯酸钠、溴化钠、氢氧化钠等购于广州化学试剂厂。

微型植物粉碎机(FZ102型, 天津泰斯特公司)、高压均质机(NanoGenizer, 苏州微流纳米生物技术有限公司)、光学显微镜(日本)透射电镜仪(H7650型, 日本公司)、原子力显微镜(Multimode8型, 德国 Bruker 公司)、X-射线衍射分析仪(德国 Bruker 公司)、热重分析仪(Q500/Q50型, 美国 TA 公司)、红外光谱仪(VerTex70, 德国 Bruker 公司)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 原材料预处理

称取 10g(绝干) 40 ~ 80 目玉米秸秆细末, 置于 100mL 的氢氧化钠溶液(5%) 中, 利用超声仪在 50℃ 下处理 2 小时, 过滤洗涤得到样品。

作者简介: 谭丽, 女, 硕士研究生, 主要从事纳米纤维素的研究。

通讯作者: 李海龙, 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事制浆化学与生物技术研究。

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(31370585); 广东省科技计划项目(2015A020215007); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2015ZM054)。

### 1.2.2 纳米纤维素的制备

取 5g(绝干)预处理样品分散成 1%(质量分数)浓度的悬浮液,依次加入 TEMPO、NaBr 和 NaClO,其用量分别为:0.015g/g 绝干、0.1g/g 绝干和 7mmol/g 绝干)。反应过程中用 NaOH 溶液控制反应体系的 pH 值(9.5 ~ 9.8),反应结束后,去离子水反复洗涤得氧化纤维,高压均质得到纳米纤维素悬浮液。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 纤维形态的分析

利用光学显微镜、透射电镜(TEM)及原子力显微镜(AFM)观察原料及各阶段产物的表观形貌和尺寸特征。透射电镜测试时加速电压为 80kV。原子力显微镜晶体悬臂探针参数:悬臂弹性常数 40N/m,探针长度 125 $\mu$ m,针尖半径 8nm。以去离子水为对照,利用紫外分光光度计测量纳米纤维素悬浮液的透光率。

#### 1.3.2 傅立叶红外光谱分析(FTIR)

将样品研磨成粉末均匀分散在 KBr 中,压片后用傅立叶变换红外光谱仪进行表征,扫描范围为 400 ~ 4000 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描速度为 4 $^{\circ}$ /min。

#### 1.3.3 X-射线衍射分析(XRD)

通过 X-射线衍射观察样品的结晶结构,实验条件:铜靶 40kV 40mA,衍射角范围为 5 $^{\circ}$  ~ 40 $^{\circ}$ ,扫描速度为 0.02 $^{\circ}$ /s。晶度指数(CrI)的计算依据 Segal 经验公式<sup>[14]</sup>:

$$\text{CrI}(\%) = (I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002} \times 100$$

式中  $I_{002}$  代表纤维素(002)晶面( $2\theta = 22.5^{\circ}$ )的衍射强度,  $I_{\text{am}}$  代表纤维素无定形区( $2\theta = 18^{\circ}$ )的衍射强度。

#### 1.3.4 热稳定性分析

在热重分析仪上进行热稳定性分析。全程通氮气保护,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}$  /min,升温范围为室温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维形态特征的分析

图 1 所示为玉米秸秆原料、碱预处理后样品及 TEMPO 氧化纤维的光学显微镜图。由该图可以发现,玉米秸秆经 NaOH 预处理和 TEMPO 氧化后,原料中绝大部分的半纤维素和木素被脱除,使得其中的纤维素分离出来,无序地搭接在一起。图 2、图 3 是玉米秸秆纳米纤维素 TEM 图、AFM 图及其悬浮液的透光率曲线和光学图片。由图中可以看出,高压均质

后,玉米秸秆纳米纤维素悬浮液清澈透明,透光率可达 80%,其纤维素呈丝状,经测量计算,直径约为 4 ~ 7nm,长度约为 200 ~ 500nm,长径比大。单根纳米纤维间存在弯曲、扭结和交织现象,这可能与高压均质中机械作用有关。

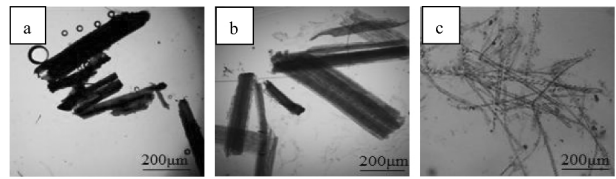


图 1 玉米秸秆(a)、预处理样品(b)和 TEMPO 氧化纤维(c)的光学显微镜图

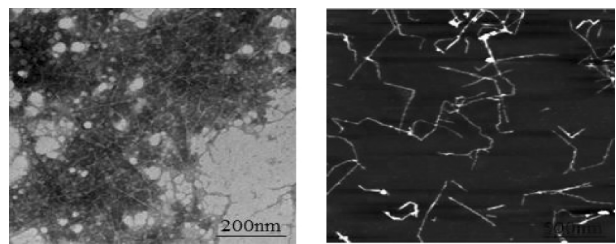


图 2 纳米纤维素的透射电镜和原子力显微镜图

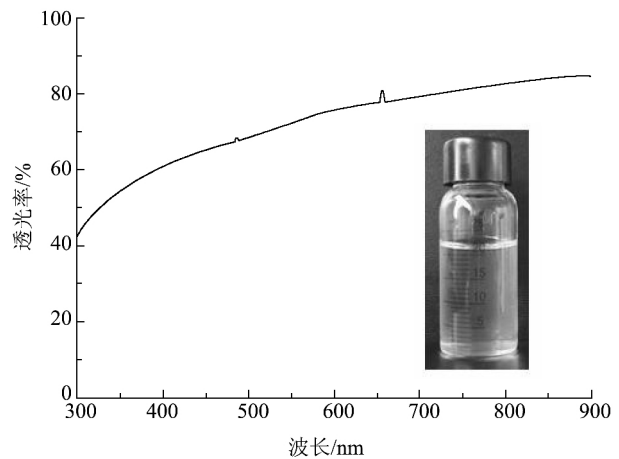


图 3 纳米纤维素悬浮液(0.1%)的透光率曲线及光学图片

### 2.2 傅立叶交换红外光谱分析

图 4 为原料、预处理样品、TEMPO 氧化纤维的红外光谱图。由图 3 可以发现,玉米秸秆原料经过 NaOH 预处理后,波数 1736 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,此峰为半纤维素中的乙酰基和糖醛酯基团或木质素的阿魏酸和对羟基苯丙烯酸的特征峰<sup>[15]</sup>,这表明玉米秸秆通过预处理后,其半纤维素和木质素去除效果显著。在原料预处理及氧化过程中没有新的吸收峰生成,即没有产生新的官能团,因而制备的纳米纤维素仍保留纤维素的基本结构。

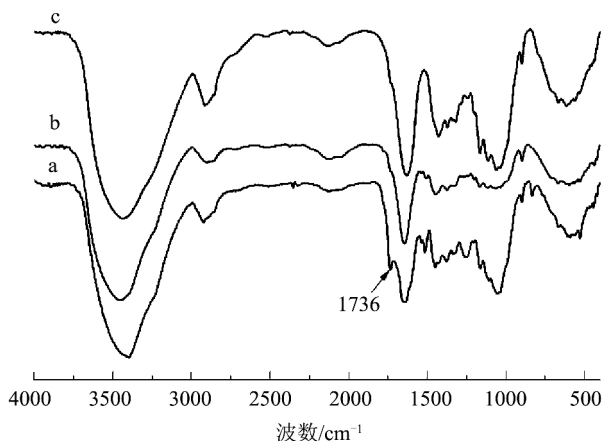


图4 玉米秸秆(a)、预处理样品(b)、TEMPO氧化纤维(c)的红外光谱图

### 2.3 X-射线衍射分析

图5为原料及各阶段产物的X-射线衍射图。2θ在22.5°、35.1°左右的衍射峰,对应典型的I型纤维素(002)晶面和(004)晶面,2θ在15.5°、16.3°两个衍射峰分别代表I型纤维素的(101)晶面和(10 $\bar{1}$ )晶面。原料、碱预处理后样品和TEMPO氧化纤维的晶面衍射峰位置一致,即纤维素的晶体结构没有发生变化,这是因为TEMPO氧化纤维主要作用于纤维素的结晶区表面及不定形区<sup>[16]</sup>。氧化纤维经过均质后,(004)晶面衍射峰消失,这说明均质对纤维素结晶区有一定的破坏作用。

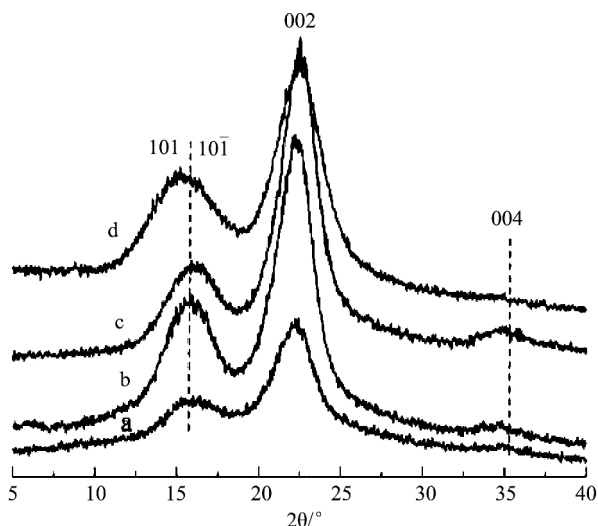


图5 玉米秸秆(a)、预处理样品(b)、TEMPO氧化纤维(c)和纳米纤维素(d)的X-射线衍射图

各阶段产物的结晶度如表1所示,玉米秸秆经过NaOH预处理,结晶度由56.19%增至68.71%,这是因为去除了原料中大部分的不定形半纤维素和木素,提高了整体的结晶度。经TEMPO氧化进一步去除

残留的半纤维素等,促使结晶度继续增大,达76.13%。之后因机械作用一定程度破坏了纤维素结晶区,纳米纤维素结晶度下降。

表1 样品的结晶度

样品	2θ( am) / °	2θ(002) / °	结晶度 / %
玉米秸秆	18.21	22.20	56.19
预处理样品	18.53	22.20	68.71
TEMPO氧化纤维	18.68	22.59	76.13
纳米纤维素	18.77	22.60	61.97

### 2.3 热稳定性分析

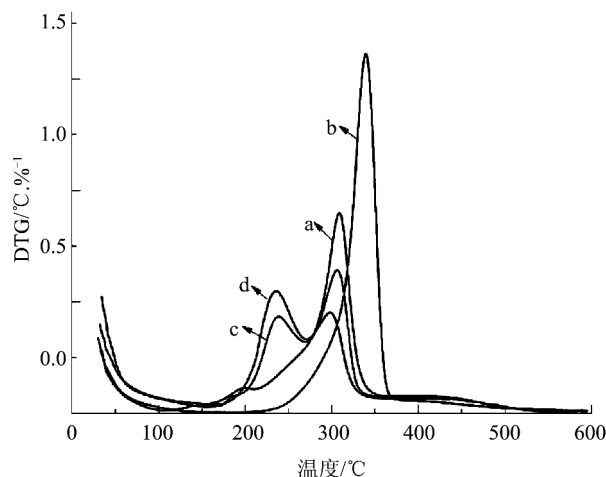
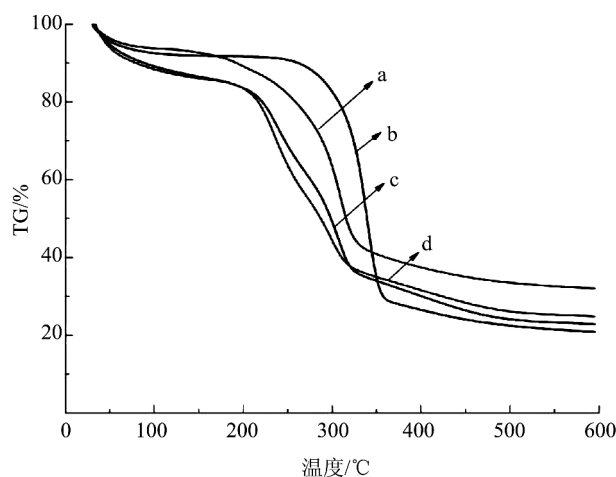


图6 玉米秸秆(a)、预处理样品(b)、TEMPO氧化纤维(c)纳米纤维素(d)的热重分析曲线(TG)和热重微分曲线(DTG)

从图6可知,当温度小于150°C时,因水分蒸发的原因原料及各阶段的产物均出现小的热失重现象。其中氧化纤维和纳米纤维素表面存在大量的亲水性羧基,所以热失重相对而言更明显。原料和预处理样品的最大降解温度分别为310°C、340°C,这是因为原料中含有更多的半纤维素,而半纤维素比纤维素的热分解温度低,因而降低了原料纤维的稳定性<sup>[17]</sup>。TEMPO氧化引入了大量的羧基,而羧基在相对较低

的温度就开始发生降解<sup>[18]</sup>,所以氧化纤维的初始热分解温度低。其中,TEMPO 氧化浆的 DTG 曲线在 238℃ 和 306℃ 存在两个峰,前一个峰可能与葡萄糖醛酸基团(含 C6 羧基的葡萄糖单元)的热降解有关,后一个峰则是与葡萄糖单元之间的糖苷键断裂有关<sup>[19]</sup>。由图可知,均质后的纳米纤维素较氧化纤维热稳定性下降。热降解完成后,原料、预处理样品、氧化纤维和纳米纤维素的残余量分别为 32.2%、24.8%、20.1% 和 22.8%。

### 3 结论

玉米秸秆经过碱预处理及 TEMPO 氧化后,原料中的半纤维素和木素脱除效果显著,且在该处理过程中纤维素结晶结构(纤维素 I 型)基本保持不变,而结晶度则由原料的 56.19% 逐步上升至 68.71% 和 76.13%。TEMPO 氧化后的样品经过高压均质后可制备直径大约为 4 ~ 7nm,长度大约为 200 ~ 500nm 的纳米纤维素,其结晶度为 61.97%。该纳米纤维素悬浮液具有良好的透光率,其透光度可达 80%。因此,由该方法制备的玉米秸秆纳米纤维素可作为增强增韧添加材料,应用于透明膜材料或其他复合材料的制备,来改善其机械性能。

#### 参考文献

- [1] Prasad S, Singh A, Joshi H C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues [J]. Resources, Conservation and Recycling 2007 50(1): 1-39.
- [2] Hahn-Hägerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund M-F, et al. Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today [J]. Trends in biotechnology 2006 24(12): 549-556.
- [3] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review [J]. Bioresource Technology 2002 83(1): 1-11.
- [4] 李慧玲, 任俊莉, 王帅阳, 等. 农业废弃物转化成能源及高附加值化学品的研究进展 [J]. 生物质化学工程 2012 46(6): 55-60.
- [5] Zheng L, Dang Z, Yi X, et al. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk

- [J]. J Hazard Mater 2010 176(1-3): 650-6.
- [6] Chen S, Yue Q, Gao B, et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study [J]. Bioresour Technol 2012 113: 114-20.
- [7] 范金石. 国外纳米木质纤维素研发概述 [J]. 国际造纸 2010, 29(4): 65-70.
- [8] Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review [J]. Cellulose 2010 17(3): 459-494.
- [9] Mesquita J O P, De Donnici C L, Pereira F V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan [J]. Biomacromolecules 2010 11(2): 473-480.
- [10] Habibi Y, Chanzy H, Vignon M R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers [J]. Cellulose 2006 13(6): 679-687.
- [11] 蒙启骏. 半纤维素对 TEMPO 氧化纸浆制备纳米纤维素的影响 [D]. 广州: 华南理工大学 2015.
- [12] 张倩, 付时雨, 李海龙, 等. TEMPO 氧化体系氧化蔗渣浆的性能及形貌分析 [J]. 造纸科学与技术 2012 (4): 27-30.
- [13] 徐媚, 徐梦蝶, 戴红旗, 等. TEMPO 及其衍生物制备纳米纤维素及其智能调节方法的研究进展 [J]. 纤维素科学与技术, 2013 21(1): 70-77.
- [14] Segal L, Creely J, Martin A, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.
- [15] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues: wheat straw and soy hulls [J]. Bioresour Technol 2008 99(6): 1664-71.
- [16] Okita Y, Saito T, Isogai A. TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp [J]. Holzforschung, 2009, 63(5).
- [17] Ouajai S, Shanks R A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments [J]. Polymer Degradation and Stability 2005 89(2): 327-335.
- [18] Abraham E, Deepa B, Pothan L A, et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach [J]. Carbohydrate Polymers 2011 86(4): 1468-1475.
- [19] Fukuzumi H, Saito T, Okita Y, et al. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose [J]. Polymer Degradation & Stability 2010 95(9): 1502-1508.

## Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Corn Stalk

Tan Li Du Chao Li Hai-long

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

**Abstract:** In this paper, cellulose nanofibers were prepared from corn stalk by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO)-mediated oxidation and homogenization. Samples were characterized by optical electron microscopy, TEM, FTIR, XRD and TGA. The result shows that the diameter and length of cellulose nanofibers are 4 ~ 7nm and 200 ~ 500nm, respectively. And the crystallinity of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers is 61.97%. Moreover, the hemicelluloses and lignin were removed greatly by TEMPO-mediated oxidation and the structure of cellulose wasn't changed.

**Keywords:** corn stalk; pretreatment; TEMPO-mediated oxidation; homogenization; cellulose nanofibers