

电子束辐照制备纳米纤维素

崔国士^{1,2} 杨蓓^{1,2} 赵红英^{1,2} 束兴娟^{1,2} 樊茹^{1,2}

¹ (河南科高辐射化工科技有限公司 洛阳 471000)

² (河南省辐射化学新材料重点实验室 洛阳 471000)

摘要 以纤维素浆粕为原料,经电子束辐照降解、湿法磨浆、高压均质处理,成功制备出纳米纤维素分散液。结果表明,纳米纤维素制备优化工艺为:纤维分散液质量分数为2%,磨浆次数为5次,NaOH质量分数为5%,吸收剂量为100 kGy,由此制备出的纳米纤维素直径在60 nm左右,长度为1 μm左右。

关键词 电子束辐照,降解,纳米纤维素

中图分类号 TL13, TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.050302

Preparation of nano-cellulose by electron beam radiation

CUI Guoshi^{1,2} YANG Bei^{1,2} ZHAO Hongying^{1,2} SHU Xingjuan^{1,2} FAN Ru^{1,2}

¹(Henan Kegao Radiation Chemical Technology Co. Ltd., Luoyang 471000, China)

²(Henan Key Laboratory for Radiation Chemistry Advanced Materials, Luoyang 471000, China)

ABSTRACT Cellulose pulp was used as raw material and a nano-cellulose dispersion was successfully prepared via electron beam radiation degradation, wet refining, and high-pressure homogenization treatment. The results showed that the parameters in the nano-cellulose preparation optimization process were as follows: the fiber dispersion concentration was 2%, refining frequency was 5 times, alkali concentration was 5%, and absorbed dose was 100 kGy. The diameter and length of the prepared nano-cellulose were approximately 60 nm and 1 μm, respectively.

KEYWORDS Electron beam radiation, Degradation, Nano-cellulose

CLC TL13, TL99

纳米纤维素具有许多独特的性能,如:优异的力学强度(比钢强十倍)、吸附性能、可反应性、纳米尺寸效应,且来源丰富、可再生、可生物降解,是纤维素科学研究的前沿领域和研究热点^[1-3]。纳米纤维素主要的制备方法有机械研磨法^[4]、氧化降解法^[5-6]、酶解法^[7-8]、酸解法^[9-10]等。氧化降解与酸解法均属于化学法处理,工业化生产过程中存在高污

染、高能耗等问题。酶解法属于生物法处理,缺点是效率低、成本高,且大多停留在实验室阶段,实际应用很少。

目前,辐射加工最常用的射线源是放射性同位素⁶⁰Co γ射线和电子加速器产生的高能电子束。主要应用领域包括辐射灭菌^[11-12]、辐射改性^[13-14]、辐射固化^[15-16]、辐射降解^[17-18]等。与γ射线辐照相比,

基金资助:河南省科技创新人才项目(184200510025)、河南省科学院预先研究项目(豫财预[2016]80号)资助

第一作者:崔国士,男,1964年9月出生,2010年于东华大学材料科学与工程学院获博士学位,研究员, E-mail: cuiiguoshi2008@126.com

收稿日期:初稿 2018-05-16; 修回 2018-07-16

Supported by Science and Technology Innovation Talent Project of Henan Province (184200510025), Pre-research Project of Henan Academy of Sciences([2016]No.80)

First author: CUI Guoshi (male) was born in September 1964, and received his doctor's degree from the College of Material Science and Engineering, Donghua University in 2010, professor, E-mail: cuiiguoshi2008@126.com

Received 16 May 2018; accepted 16 July 2018

电子加速器作为一种新型的辐照装置,能源利用率高、辐照效率高、不存在放射性废物污染等问题。尤其在辐照降解纤维素方面,电子束快速高效、无需任何化学药剂,不存在环境污染问题^[19-20]。因此,本研究采用电子束辐照降解技术制备纳米纤维素,为纳米纤维素高效、无污染的绿色工业化生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

纤维素浆粕(智利星针叶纤维素浆粕);氢氧化钠(NaOH)(勃天化工科技有限公司),工业纯。

AB0.5-60 高频高压型自屏蔽电子直线加速器(无锡爱邦辐射技术有限公司);单相电动石磨机(济宁双盛机械有限公司);偏光显微镜(上海光学仪器厂);M-110P 型高压均质机(美国 MFIC);原子力显微镜(美国 AFMworkshop)。

1.2 纳米纤维素的制备

将原料纤维素浆粕通过引布进行电子加速器辐照,通过调整加速器的电流量及引布卷绕速度控制纤维素浆粕吸收剂量,辐照后的纤维素浆粕按照一定的料液比进行打浆处理,之后加入一定浓度的 NaOH 溶液搅拌均匀,放置于电动石墨机中进行多次磨浆、中和、洗涤后再进行高压均质处理即得纳米纤维素分散液。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 聚合度测试

按照 GB/T1548—2004《纸浆粘度的测定》测定纤维素的特性粘度 $[\eta]$ 的数值,再根据木、棉天然纤维素的聚合度(DP,以 D_p 表示)与特性粘度的关系式, $D_p^{0.905}=0.75[\eta]$,计算纤维素的聚合度。

1.3.2 纤维素稳定性测试

将纤维分散液置于 500 mL 量筒中,静置 12 h 后测量上层清液的体积。

1.3.3 原子力显微镜分析

采用原子力显微镜观察纳米纤维素形貌。

2 结果与讨论

2.1 纤维分散液的实验结果与讨论

2.1.1 浆料浓度对磨浆效果的影响

取未辐照纤维素浆粕,浸泡于 500 mL 水中,用高速打浆机打浆 1 min,使纤维充分分散(以下简称纤维分散液),然后用电动石磨研磨 1 遍,进行磨浆试验,考察磨浆效果,结果如表 1 所示。

表 1 浆料浓度对磨浆效果的影响

浆料浓度 / % Slurry concentration	磨浆情况 Refining effect
1	可顺利磨浆 Smooth refining
2	可顺利磨浆 Smooth refining
3	打卷、卡磨 Windings, inconvenience

由表 1 可知,1%和 2%的浆料分散液均可以顺利实施磨浆;3%的浆料分散液在磨浆过程中,纤维很容易在磨盘间打卷,将磨盘顶起造成卡磨,导致磨浆无法正常进行。浆料浓度越高,则磨浆效率越高,从生产成本和磨浆效果考虑,确定磨浆浓度为 2%。

2.1.2 NaOH 浓度对纤维分散液稳定性的影响

确定了 2%的磨浆浓度后,向纤维分散液中加入不同浓度的 NaOH 水溶液,用电动石磨机磨浆 5 次后,依据稳定性测试方法进行测试,结果见表 2。通常,上层清液体积越少,表明浆液越稳定,打浆程度越高,纤维分丝帚化越充分。由表 2 可以看出,随着 NaOH 水溶液浓度的提高,磨浆后的纤维分散液稳定性越来越好。NaOH 水溶液质量分数在 3%~6%,纤维分散液的稳定性明显提高,且稳定性继续增加的趋势变缓。确定 NaOH 水溶液的质量分数为 5%。

表 2 NaOH 水溶液浓度对纤维分散液稳定性的影响

Table 2 Effects of NaOH concentration on the stability of fiber dispersion solution

NaOH 水溶液浓度 NaOH concentration / %	0	1	2	3	4	5	6
清液体积 Liquid volume / mL	430	345	189	89	67	53	46

2.1.3 磨浆次数对纤维分散液稳定性的影响

确定了质量分数为 2% 的磨浆浓度，向纤维分散液中加入质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液，搅拌均匀后，测试磨浆次数对纤维分散液稳定性的影响，结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出，磨浆次数显著影响磨浆效果。随着磨浆次数的增加，磨浆后的纤维分散液稳定性显著增加。当磨浆次数达到 10 次和 15 次时，几乎

无液体析出。但是，从能耗与成本角度考虑，磨浆次数越多，能耗越高。因此，磨浆次数选 5 次。

2.1.4 吸收剂量对纤维分散液稳定性的影响

选取辐照至不同吸收剂量的纤维素浆粕，制成纤维分散液，加入质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液，搅拌均匀，磨浆 5 次后，测试不同吸收剂量对纤维分散液稳定性的影响，结果如表 4 所示。将磨浆后的纤维分散液在显微镜下观察，如图 1 所示。

表 3 磨浆次数对纤维分散液稳定性的影响
Table 3 Effects of refining times on the stability of fiber dispersion solution

磨浆次数 Number of refining	3	5	7	10	15
清液体积 Liquid volume / mL	76	53	34	0	0

表 4 吸收剂量对纤维分散液稳定性的影响
Table 4 Effects of absorbed dose on the stability of fiber dispersion solution

吸收剂量 Absorbed dose / kGy	0	30	60	100	200
清液体积 Liquid volume / mL	53	24	10	0	0

由表 4 可知，吸收剂量显著影响磨浆效果，随着吸收剂量的增加，磨浆后的纤维分散液稳定性显著增加。当吸收剂量为 30 kGy 时，磨浆后的纤维分散液稳定性已明显优于未辐照的试样。当吸收剂量达到 100 kGy 和 200 kGy 时，磨浆后的纤维分散液已基本不析出清液。

图 1 为纤维分散液的显微镜照片。由图 1 可知，经过电动石磨 5 次磨浆，不同吸收剂量条件下所获得的纤维素分散液在显微镜下均观察到了长度约 1 μm 的超微细纤维。随着吸收剂量的增加，超微细

纤维的数量和比例在逐渐增加，残留的粗纤维数量逐渐减少。由此可知，电子束辐照对于纤维在磨浆过程中的分丝帚化起到了重要作用。

2.2 纳米纤维分散液的实验结果与讨论

将纤维分散液用高压均质机进一步处理，得到均一半透明分散液即为纳米纤维素分散液。通过原子力显微镜观察纳米纤维素如图 2 所示。由图 2 可看出，纳米纤维素聚集严重，但仍可分辨出大量直径 60 nm 左右，长度 1 μm 左右的纳米纤维素。

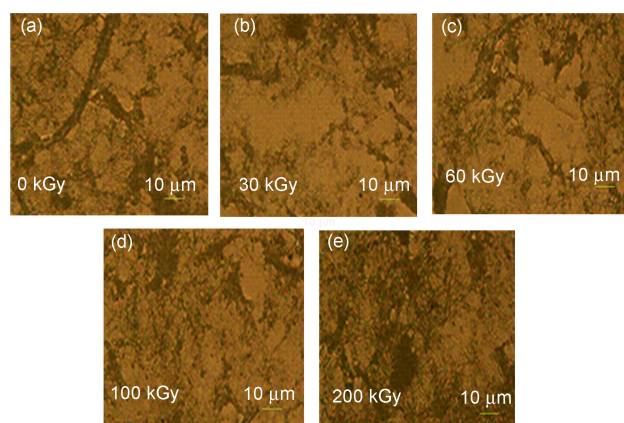


图 1 不同吸收剂量条件下磨浆获得纤维素分散液的显微镜图片

Fig.1 Micrograph of cellulose dispersion obtained by refining at different absorbed doses

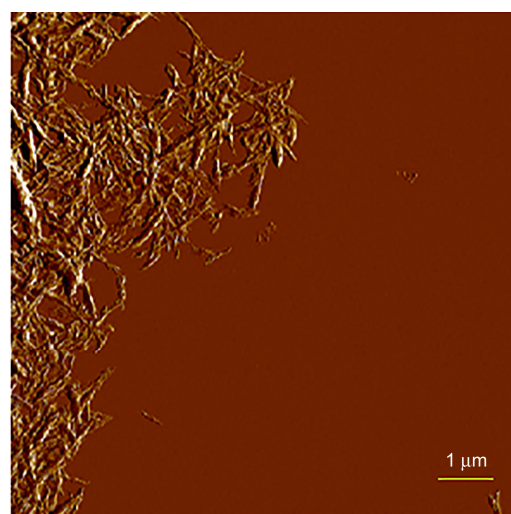


图 2 纳米纤维素原子力显微镜图片

Fig.2 Atomic force microscope picture of nano-cellulose

3 结论

确定了纳米纤维素制备最优工艺为: 纤维分散液质量分数为 2%, 磨浆次数为 5 次, NaOH 溶液质量分数为 4%~6%, 吸收剂量为 100 kGy。电子束辐射技术对于纤维在磨浆过程中分丝帚化起到了重要作用。原子力显微镜观察到纳米纤维素直径 60 nm 左右, 长度 1 μm 左右。本研究为纳米纤维素绿色工业化制备提供一定依据, 但是纳米纤维素分散液团聚现象严重, 是今后研究的重点方向。

参考文献

- 1 吴清林, 梅长彤, 韩景泉, 等. 纳米纤维素制备技术及产业化现状[J]. 林业工程学报, 2018, 3(1): 1-9. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.2018.01.001.
WU Qinglin, MEI Changtong, HAN Jingquan, *et al.* Preparation technology and industrization status of nanocellulose[J]. Jouranal of Forestry Engineering, 2018, 3(01): 1-9. DOI: 10.13360/j.issn.2096-1359.2018.01.001.
- 2 李逸, 王可鑫, 郑卓辉, 等. 纳米纤维素复合材料的应用进展 [J]. 纸和造纸, 2016, 35(12): 26-28. DOI:10.13472/j.ppm.2016.12.007.
LI Yi, WANG Kexin, ZHENG Zhuohui, *et al.* Application progress of nano-cellulose composites[J]. Paper and Paper Making, 2016, 35(12): 26-28. DOI: 10.13472/j.ppm.2016.12.007.
- 3 徐威宇. 植物纤维原料制备纳米纤维素的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
XU Weiyu. The research of nanocellulose fiber raw material[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- 4 孙启伟. 绿色法制备纳米木薯渣及其在橡胶复合体系的应用初探[D]. 南宁: 广西大学, 2017.
SUN Qiwei. Green fabrication of nano cassava dregs and its potential application in rubber[D]. Nanning: Guangxi University, 2017.
- 5 欧华杰, 陈港, 蒋晨颖, 等. NMMO 预处理制备微纳米纤维素及其在纸页增强中的应用[J]. 造纸科学与技术, 2017, 36(6): 57-60. DOI: 10.19696/j.issn1671-4571.2017.06.013.
OU Huajie, CHEN Gang, JIANG Chenying, *et al.* Preparation of cellulose nanofibrils and its application in paper coating[J]. Paper Science & Technology, 2017, 36(6): 57-60. DOI: 10.19696/j.issn1671-4571.2017.06.013.
- 6 申玲玲, 张放, 任浩, 等. 氧化纤维对纳米纤维素气凝胶微球的影响[J]. 纤维素科学与技术, 2017, 25(3): 1-7. DOI: 10.16561/j.cnki.xws.2017.03.02.
SHEN Lingling, ZHANG Fang, REN Hao, *et al.* Effect of oxidized fibril on cellulose nanofiber based aerogel microsphere[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2017, 25(3): 1-7. DOI: 10.16561/j.cnki.xws.2017.03.02.
- 7 刘宁, 崔丹丹, 黎晨晨. 纤维素酶制备香蕉皮纳米纤维素的工艺条件研究[J]. 中国食品添加剂, 2018(2): 112-117.
LIU Ning, CUI Dandan, LI Chenchen. Study on the process conditions of preparation of nano-cellulose in banana peel by cellulose[J]. China Food Additives, 2018(2): 112-117.
- 8 汪雪琴, 卢麒麟, 林凤采, 等. 纤维素酶解预处理辅助超声法制备竹浆纳米纤维素[J]. 农业工程学报, 2018, 34(9): 276-284.
WANG Xueqin, LU Qilin, LIN Fengcai, *et al.* Preparation of cellulose nanofibrils from bamboo pulp by pretreatment combined with ultrasound method [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(9): 276-284.
- 9 陈浩. 纳米纤维素抗菌材料的制备及应用[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2017.
CHEN Hao. Preparation and application of nanocellulose based antibacterial materials[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2017.
- 10 曹菲, 赵鑫, 胡英成, 等. 基于离子液体的椰壳纤维纳米纤维素的制备与表征[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(5): 139-145.
CAO Fei, ZHAO Xin, HU Yingcheng, *et al.* Preparation characterization of nanocellulose from coconut husk fibers based on ionic liquids[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2017, 37(5): 139-145.
- 11 张莉会, 蔡芳, 何建军, 等. 辐照对榨菜品质及其贮存效果的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2017, 35(5): 050401. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rrj.35.050401.
ZHANG Lihui, CAI Fang, HE Jianjun, *et al.* Effects of irradiation on the quality and storage time of mustard[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2017, 35(5): 050401. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rrj.35.050401.
- 12 龙薇运. 低剂量电子束辐照对蛤蜊保藏影响的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
LONG Weiyun. Research on the effects of low dose electron beam irradiation on clam preservation[D].

- Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- 13 张伯武, 俞初红, 沈蓉芳, 等. 伽马射线辐照技术制备石墨烯基功能材料的研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2017, **35**(2): 020101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rj.35.020201.
- ZHANG Bowu, YU Chuhong, SHEN Rongfang, *et al.* Progress in research on preparation of grapheme-based functional materials using gamma-ray irradiation technology[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2017, **35**(2): 020101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2017.rj.35.020201.
- 14 张茂江, 胡江涛, 王明磊, 等. 低能电子束辐射交联改性 PP/LLDPE 五层共挤 POF 热收缩膜的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, **34**(4): 37-42. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2018.04.007.
- ZHANG Maojiang, HU Jiangtao, WANG Minglei, *et al.* Properties of PP/LLDPE five-layers POF shrink film modified with low energy electron beam irradiation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, **34**(4): 37-42. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2018.04.007.
- 15 马志远. ^{60}Co - γ 射线对室温固化耐温型低红外发射率涂层性能的影响[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- MA Zhiyuan. Effect of ^{60}Co - γ ray on performance of low infrared emissivity coating cured at room temperature and applied at moderate temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016.
- 16 贾晓斌, 彭佳, 杜纪富, 等. 聚氨酯丙烯酸酯的电子束固化及其性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2015, **33**(1): 010303. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010303.
- JIA Xiaobin, PENG Jia, DU Jifu, *et al.* Study on electronic-beam-cured aqueous polyurethane acrylates system and its properties[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2015, **33**(1): 010303. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010303.
- 17 刘华平, 胡晓丹, 张晓红, 等. 伽玛射线辐照降解水溶液中土霉素及其降解路径的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2015, **33**(1): 010301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010301.
- LIU Huaping, HU Xiaodan, ZHANG Xiaohong, *et al.* Study on γ -radiolytical degradation of oxytetracycline in aqueous solution and its degradation pathway[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2015, **33**(1): 010301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.010301.
- 18 徐培军, 鲍阳阳, 郑明, 等. 普施安红 MX-5B 的电子束辐照降解[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2015, **21**(6): 694-700.
- XU Peijun, BAO Yangyang, ZHENG Ming, *et al.* Degradation of procion Red MX-5B in aqueous solution using electron beam[J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2015, **21**(6): 694-700.
- 19 孙坚. 微晶纤维素的辐射降解及超细处理[C]//中国核学会. 中国核科学技术进展报告—中国核学会 2009 年学术年会论文集: 第一卷·第八册. 北京: 原子能出版社, 2009: 5.
- SUN Jian. Radiation degradation and ultrafine treatment of microcrystalline cellulose[C]//China Nuclear Society. China nuclear science and technology progress report—proceedings of the 2009 annual meeting of the Chinese Nuclear Society: Volum 1 · Issue 8. Beijing: Atomic Energy Press, 2009: 5.
- 20 Kholodkova E M, Ponomarev A V. Combined effect of heat and radiation on degradation of cellulose[J]. High Energy Chemistry, 2012, **46**(4): 292-293. DOI: 10.1134/S0018143912040091.