

PFI磨机械预处理对精制竹纤维性能的影响研究

李 漫¹, 房桂干^{1,2}, 蔡照胜³, 邓拥军^{1,2}, 周 静¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210037;
3. 盐城工学院化学化工学院, 盐城 224051)

摘 要: 采用 $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 深度脱木质素和机械法预处理(PFI磨打浆), 溶解残余木质素, 并松动竹纤维细胞壁多层结构, 增加纤维素的比表面积暴露更多的游离羟基。采用新型纤维质量分析仪检测预处理过程纤维形态的变化; 离心法测定浆料的保水值, 评价细胞壁帚化程度; X射线衍射仪(XRD)分析揭示预处理程度与纤维素结晶度变化的关系; 最后采用氧化法验证预处理对竹纤维素反应性能的改善程度。结果表明, 高转数的PFI机械处理对竹纤维性能影响显著, 纤维分丝帚化由0.781%升至1.072%, 保水值(WRV)从112.8%升至213.6%。经过PFI的高转速后, 纤维素结晶度指数从66.4%降至50.0%。在氧化反应中, 纤维素的氧化度从0.85增至1.03 mol/AGU, 羟基氧化率增大了约25%, 纤维的试剂可达性得到改善, 竹纤维的化学反应性能显著提高。

关键词: 竹纤维; PFI磨; 分丝帚化; 反应性能

中图分类号: TQ353

文献标志码: A

0 引 言

随着生物质能源经济的发展, 未来越来越多的化学品将由生物质原料转化得到^[1]。早在2004年, 美国能源部(USDOE)由生物质原料衍化得到12种化学品, 并被用作生物基础化学物质^[2]。纤维素是地球上最丰富的生物质原料, 具有优良的生物相容性和可降解性能^[3]。近年来, 纤维素及其衍生物的生物、化学和机械等性能被广泛研究, 高纯度和高反应性纤维素原料的需求量在各种纤维素高值化利用领域越来越高^[4]。然而, 天然纤维素分子内和分子间存在大量氢键, 同时纤维素形态结构和聚集态结构的复杂性以及高结晶度, 使得纤维素的试剂可及度低以及溶解困难, 纤维素反应性能较低会直接影响纤维素制品的质量和性能。因此要提高纤维素的反应活性, 往往需要通过化学法、机械精炼、生物酶等方法对纤维素进行预处理。已有报道中, 陈明凤^[5]使用超声碱联用处理纤维素, 50 min后可使纸浆纤维素结晶度由49.7%降至41.17%; 徐诚^[6]在碱润胀纤维后采用骤冷骤热处理可使木浆纤维素结晶度由原料的76.3%降至49.3%, 并且使乙酰化后的取代度由2.28增至2.51。除此之外, 生物酶预处理方法也逐渐得到关注, 但此方法成本高、实验条件苛刻。

PFI磨是最常用的机械预处理方法之一, 可通过挤压和剪切作用使纤维素初生壁和次生壁外层被破除、纤维横向被切断且细纤维化, 达到纤维的压溃、揉搓、疏解、分丝帚化等目的^[7], 对纤维素的结晶结构和细胞壁产生一定的破坏作用。目前, PFI机械预处理对竹纤维反应性能的影响研究鲜有报道。本文采用PFI磨对竹纤维进行预处理, 探究不同打浆转数对竹纤维性能的影响, 最后采用纤维氧化反应分析预处理对竹纤维反应性能的改善效果, 以便为后续竹浆纤维的高值化利用提供依据。

1 实 验

1.1 原料、试剂及仪器

漂白硫酸盐竹浆板, α -纤维素含量为88.06%, 购置于贵州赤天化。高碘酸钠(NaIO_4)、氢氧化钠(NaOH)、过氧化氢(H_2O_2)等购置于国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。PFI打浆机, 西北轻工业学院机械厂, 型号ZQS7; 台式高速冷冻离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限责任公司, 型号H1850R; 加拿大FQA纤维质量分析仪, 型号LDAO2140; 徕卡多媒体光学显微镜, DN4000B型号; X-射线衍射仪, 德国布鲁公司, 型号D8-FOCUS; 紫外分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司, 型号T6。

收稿日期: 2017-10-17

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0601005); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2017ZX003); 江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM2014012)

通信作者: 房桂干(1966—), 男, 博士、研究员, 主要从事高得率制浆新技术及生物质高效利用方面的研究。fangguigan@icifp

1.2 竹浆纤维深度脱木素

使用二氧化氯漂白和过氧化氢强化碱抽提二步法对漂白竹浆进行精制处理;质量分数为 0.7% 的二氧化氯,质量分数为 5% 的过氧化氢,质量分数为 3% 的碱(NaOH)。

1.3 PFI机械预处理

取相当于 30 g 的绝干竹浆纤维,在浓度为 10%,打浆间隙为 0.20 mm,打浆压力为 33.3 N/cm 的条件下,采用不同转数进行纤维预处理。注意每次打浆结束后,仔细收集浆槽内所有浆料,加蒸馏水补充打浆过程中蒸发掉的水分以保持浆浓始终为 10%。

1.4 纤维性能分析

形态分析:电子显微镜下观察不同预处理程度下竹纤维的形貌变化;FQA 纤维质量分析仪测定 PFI 打浆过程中纤维的相态变化。

保水值(WRV)测定:取相当于 0.25 g 绝干浆装于带有滤网的不锈钢离心管中,在温度 23 ℃,离心力为 3000g 的条件下离心 30 min,取出后于 105 ℃下干燥至恒重,测定保水值。

X-射线衍射(XRD):辐射源为铜靶,波长 $\lambda=0.154$ nm,衍射角 2θ 在 $5^\circ\sim 40^\circ$ 范围内,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 0.05 min^{-1} ,得到 X 射线衍射曲线。利用文献[8-9]提出的经验结晶指数 CrI 。结晶指数 CrI 按照式(1)计算:

$$CrI = \frac{I_{\text{total}} - I_{\text{am}}}{I_{\text{total}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, I_{am} ——无定形区的衍射峰强度, a.u.(纤维素 I 为 $2\theta=18^\circ$, 纤维素 II 为 $2\theta=16^\circ$); I_{total} ——主结晶峰的最大衍射强度, a.u.(纤维素 I 为 $2\theta=22.6^\circ$, 纤维素 II 为 $2\theta=20.8^\circ$)。

1.5 反应性能分析

采用纤维素的氧化反应测定 PFI 机械预处理对竹纤维反应性能的影响。研究表明^[10](如图 1 方程式所示),高碘酸盐可攻击纤维素分子的 C_2 和 C_3 处羟基并将其氧化生成二醛纤维素(DAC),且在氧化过程中无副反

应发生。可通过测定高碘酸盐的反应量来计算纤维素氧化度(Do 为一个葡萄糖残基单元(AGU)所消耗的高碘酸盐摩尔数,单位为 mol/AGU)。

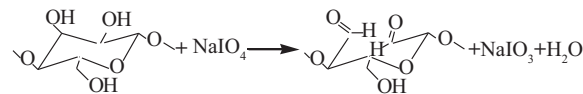


图1 纤维素氧化反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of cellulose oxidation

准确称取 2 g 竹纤维,加入到 0.18 mol/L 的高碘酸钠溶液中,60 ℃下避光反应 4 h 后取少量残余反应液在紫外分光光度计 290 nm 下测量吸光度,从而推算出高碘酸钠反应量:

$$Do = \frac{n_i}{n_{\text{AGU}}} \quad (2)$$

式中, n_i ——高碘酸钠的消耗量, mol; n_{AGU} ——葡萄糖单元数量。

2 结果与讨论

2.1 深度脱木素

文中使用的竹纤维原料由实验室漂白竹浆经传统二氧化氯漂白和过氧化氢强化碱抽提的方法深度脱木素后得到。表 1 显示了精制前后纤维原料的化学组成和物理参数的变化。

表1 精制前后竹纤维化学组成和物理参数

Table 1 Chemical composition and physical properties of bamboo fiber

参数	α -纤维素/%	聚戊糖/%	η	DP
漂白竹浆	88.06	19.50	819.54	1206
精致竹纤维	98.15	4.30	446.67	616

注: η —特性粘度; DP—聚合度。

2.2 PFI预处理对纤维形貌的影响

电子显微镜的图像显示,未经 PFI 机械处理的竹纤维(图 2a)表面光滑,不存在分丝帚化和纤维扭结现象;打浆转速超过 1 万 r 后,纤维表面开始变得粗糙,并产

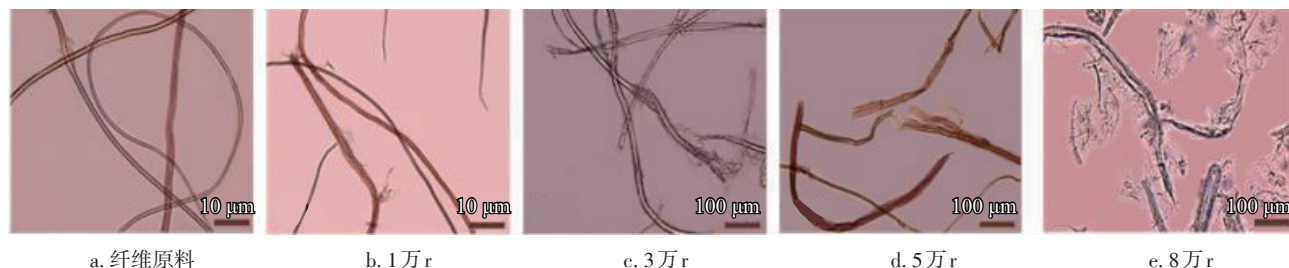


图2 电子显微镜下的竹纤维形貌图

Fig. 2 Bamboo fiber morphology of non-beating fiber under electron microscope

生少量细小纤维;继续增加打浆转数,纤维开始卷曲表面出现破裂,分丝帚化现象明显;当转数达 8 万 r 时(图 2e),一些亲水化合物从细胞壁释放出来,产生凝胶状的层,这些凝胶层可改善纤维之间的粘结,在干燥后呈现薄膜状^[11]。

由图 3 可看出,PFI 机械预处理过程中,纤维被切断,纤维平均长度随打浆转数的增加而降低;5 万 r 后,纤维平均长度(L_n)可由原料的 0.62 mm 降至 0.42 mm,继续增大打浆转数,纤维长度变化趋于平缓。与此同时,纤维束在 PFI 磨的挤压和剪切作用下被撕裂继而产生微纤丝化现象,表 2 数据显示,打浆转数达到 8 万 r 时,纤维平均宽度可由 19.4 μm 降至 17.1 μm ,纤维卷曲度则由 25.5%降至 19.2%;与此相反,随着纤维分丝帚化指数的增大(由 0.781%增至 1.072%),破碎纤维含量和细小纤维含量均随打浆转数的增大而增大。由此说明,PFI 机械处理对纤维形态具有显著影响,结

合图 2 显微镜照片可看出,竹纤维在打磨过程中被切断、撕裂,表面产生分丝帚化,并伴随微纤丝和纤维碎片的脱落,继而对纤维产生松动作用,增大纤维比表面积和试剂可及性。

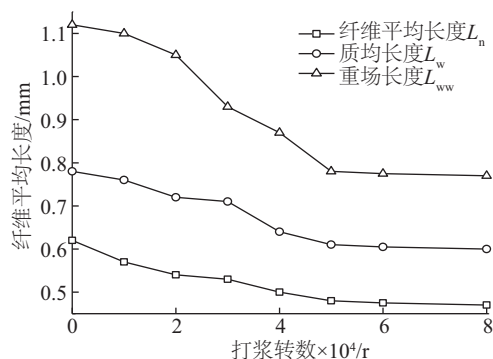


图 3 PFI 机械预处理对纤维平均长度的影响

Fig. 3 Effect of PFI beating on average fiber length

表 2 预处理转数对纤维形态的影响

Table 2 Effects of beating revolutions on bamboo fibers morphological properties

转数/万 r	纤维宽度/ μm	卷曲度/%	破碎纤维含量/%	细小纤维含量/%	分丝帚化指数/%
0	19.4	25.5	32.9	16.5	0.781
1	18.3	24.6	33.5	16.8	0.826
2	18.6	24.4	33.4	17.9	0.884
3	18.2	23.9	33.7	20.2	0.946
4	17.5	21.7	34.0	28.5	0.948
5	17.2	19.8	34.3	32.8	0.951
6	17.1	19.6	35.1	33.4	0.960
8	17.1	19.2	35.9	34.2	1.072

2.3 PFI 预处理对纤维保水值(WRV)的影响

纤维素大分子表面带有羟基,故表现出亲水性能,可用保水值(WRV)表示。WRV 与纤维比表面积、孔隙率和分丝帚化程度等因素息息相关^[12],可用于检测纤维的润胀效果和试剂可及度。在 PFI 打浆过程中纤维受到切断、压溃、润胀等作用,比表面积增大且暴露出更多的游离羟基,WRV 显著增大。图 4 显示,5 万 r 前,WRV 随转数的增大迅速上升,随后继续增大打浆转数,WRV 变化则趋于平缓,与图 3 纤维长度和表 2 纤维形态各参数变化趋势相同。

2.4 PFI 预处理对纤维结晶度的影响

竹纤维结晶度指数(CrI)随打浆转数的增大呈现先轻微增大后减小的趋势,与之前的研究报道^[13]一致,

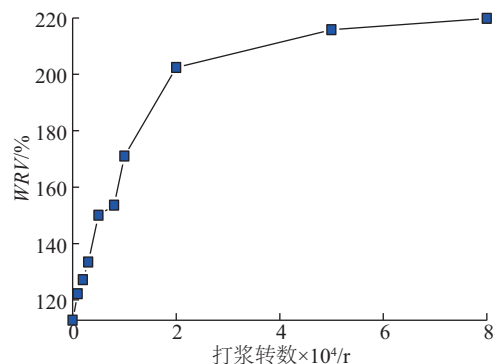


图 4 PFI 打浆对保水值的影响

Fig. 4 Effect of PFI beating on water-retention value

由图 5 所示。这是由于打浆初期,PFI 主要作用于非晶区,导致纤维结晶度增大;而随着纤维的分丝帚化,纤维结晶区暴露并在 PFI 作用力下遭到破坏,故结晶度开始

下降。降低纤维结晶度对于改善纤维素反应性能具有很大的促进作用。

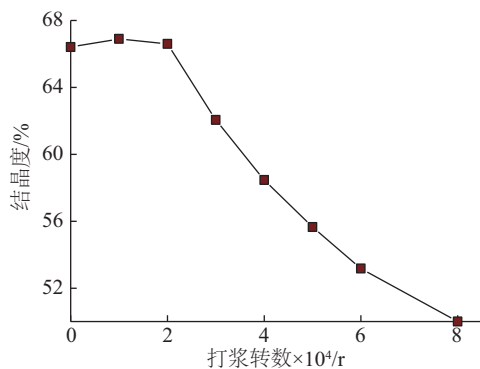


图5 PFI打浆对竹纤维结晶度的影响

Fig. 5 Effect on crystallinity of bamboo fiber in beating process by PFI

2.5 纤维反应性能分析

PFI 预处理过程中,竹纤维表面撕裂继而产生分丝帚化并脱落细小纤维,可增大纤维比表面积和表面孔隙率,暴露更多游离羟基,有效改善纤维在反应过程中的试剂可及度,提高反应性能。然而在传统高温干燥过程中,纤维的分丝帚化会加速纤维分子内和分子间氢键的形成^[14],不利于对竹纤维反应性能改善效果的测定。因此实验中采用“逐级脱水”的方法,依次使用 0%/100%、20%/80%、40%/60%、60%/40%、80%/20%、100%/0%的乙醇和水溶液、丙酮和乙醇溶液、三氯甲烷和丙酮溶液对纤维进行脱水,可防止氢键的产生。

高碘酸钠(NaIO_4)在 290 nm 处的吸收值在相当宽的浓度范围内与溶液浓度呈线性关系^[15]。根据紫外分光光度计测高碘酸钠在 290 nm 处的吸光度 A ,得出标准曲线: $A = 0.2203C + 0.0053$ (C 为 NaIO_4 溶液浓度), $R^2 = 0.9999$,线性关系良好。由氧化反应方程式可看出,理论上 DAC 最大醛基含量为每个 AGU 上反应得到 2 个醛基,即氧化度 $Do_{\max} = 2$,而事实上由于反应为非均相反应,且纤维素大分子复杂的结晶结构等原因使氧化反应的试剂可及度较低,导致 $Do < 2$ 。 Do 值越大,说明纤维反应性能越好。

由表 3 可看出,未经 PFI 机械预处理的竹纤维原料结晶度高,纤维大分子排列紧密,高碘酸钠试剂难以渗透纤维内部,因此氧化反应多发生在纤维表面,高碘酸钠消耗量为 526 mmol/100 g, Do 为 0.852 mol/AGU,纤维素 C_2 、 C_3 上的羟基被氧化成醛基的氧化率为 42.0%;随着打浆度的增大,纤维结晶区被破坏,纤维内部结构

松散比表面积增大,暴露更多羟基,并一定程度上破坏了分子内和分子间的氢键作用,使纤维的试剂可及度得到改善,高碘酸钠消耗量升高至 637 mmol/100 g, Do 增至 1.032 mol/AGU,羟基氧化率可高达 52.5%,与竹纤维原料相比羟基氧化率增大了约 25%,由此可见 PFI 机械预处理可有效改善竹溶解浆纤维的反应性能。

表3 PFI机械处理对反应性能的影响

Table 3 Effect of PFI beating on reaction performance

转数/万 r	打浆度/ (°SR)	NaIO_4 消耗量/ $\text{mmol} \cdot (100 \text{ g 纤维素})^{-1}$	Do / $\text{mol} \cdot \text{AGU}^{-1}$
0	11.0	526	0.852
1	88.5	543	0.880
3	93.8	598	0.969
5	94.4	623	1.009
8	95.8	637	1.032

在以往报道中,大量预处理方法被用于改善纤维的反应性能。例如,生物酶被用于增强纤维的活性,但通常会导致更严重的粘度损失^[16],导致最终的纤维产品机械强度较低。超声波也可用于纤维预处理,但由于其单独作用并不显著^[17],因此需要与其他技术相结合,从而使成本增大且操作复杂。因此,从经济和效率而言,对竹纤维进行 PFI 机械处理是一种合适的选择,可以改变纤维的形态特性,破坏致密的纤维素结构,增加纤维的试剂接触表面,从而提高纤维反应活性。

3 结 论

1) 转数 5 万 r 以下 PFI 机械预处理过程中纤维形态,如纤维长度、纤维宽度、细小纤维含量和分丝帚化指数等参数均随打浆程度的增大变化明显。继续增大 PFI 预处理程度,纤维各参数变化基本保持稳定。

2) 随着 PFI 打浆转数的增大,纤维受到压溃、揉搓、疏解、切断等作用逐渐加强,使纤维素大分子链断裂,破坏分子间作用力,使得原本排列紧密的聚集态结构变得松散,促进溶液的渗透增大其与纤维素的接触面积,从而促进竹纤维的润胀效果和吸水能力,机械预处理过程中保水值的变化显著,纤维保水值(WRV)由原料的 112.8% 最高升至 231.6%,增长率高达 105%。此外,在机械处理过程中,PFI 剪切力先作用于纤维素无定形区,随后结晶区被破坏,纤维结晶度先增大后下降。

3) 随着打浆度的增大,氧化反应中高碘酸钠消耗量由 526 mmol/100 g 纤维素升至 637 mmol/100 g 纤维素,纤维氧化度 Do 由 0.85 mol/AGU 增至 1.03 mol/AGU,纤

纤维素大分子羟基氧化率增大了约 25%, 竹纤维的反应性能明显提高。

[参考文献]

- [1] FITZPATRICK M, CHAMPAGNE P, CUNNINGHAM M F. et al. A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products [J]. *World pulp & paper*, 2010, 101(23): 8915-8922.
- [2] WERP Y T A, HOLLADAY J, WHITE J F. Top value added chemicals from biomass: I. results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas [J]. *Energy & fuels*, 2004, 1(4): 1-9.
- [3] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angewandte chemie*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [4] DUAN C, VERMA S K, LI J G. et al. Combination of mechanical, alkaline and enzymatic treatments to upgrade paper-grade pulp to dissolving pulp with high reactivity [J]. *Bioresource technology*, 2016, 200: 458-463.
- [5] 陈明凤. 纤维素的去结晶 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- CHEN M F. Decrystallization of cellulose [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [6] 徐诚. 纤维素的消晶化研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
- XU C. Study on the decrystallization of cellulose [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2012.
- [7] CHEN X W, KUHN A E, WANG W, et al. Comparison of different mechanical refining technologies on the enzymatic digestibility of low severity acid pretreated corn stover [J]. *Bioresource technology*, 2013, 147(8): 401-408.
- [8] NAM S, 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: 1-9.
- [9] NELSON M L, O'CONNOR R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose [J]. *Journal of applied polymer science*, 1964, 8(3): 1311-1324.
- [10] 唐爱民, 梁文芷. 超声波活化处理提高纤维素选择性氧化反应性能的研究 [J]. *声学技术*, 2000, 19(3): 121-124.
- TANG A M, LIANG W Z. Improving the regioselective oxidation of cellulose by ultrasonic wave activating treatments [J]. *Technical acoustics*, 2000, 19(3): 121-124.
- [11] MOU H, IMAZAKI E, ZHAN H, et al. Advanced studies on the topochemistry of softwood fibres in low-consistency refining as analyzed by FE-SEM, XPS, and ToF-SIMS [J]. *BioResource*, 2013, 8(2): 2325-2336.
- [12] LUO X, ZHU J. Effects of drying-induced fiber hornification on enzymatic saccharification of lignocelluloses [J]. *Enzyme microbial technology*, 2011, 48(1): 92-99.
- [13] LIU W, WANG B, HOU Q X. et al. Effects of fibrillation on the wood fibers' enzymatic hydrolysis enhanced by mechanical refining [J]. *Bioresource technology*, 2016, 206: 99-103.
- [14] PÖNNI R, KONTTURI E, VUORINEN T. Accessibility of cellulose: structural changes and their reversibility in aqueous media [J]. *Carbohydrate polymer*, 2013, 93(2): 424-429.
- [15] MAEKAWA E, KOSHIIJIMA T. Properties of 2, 3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions [J]. *Journal of applied polymer science*, 1984, 29(7): 2289-2297.
- [16] MIAO Q X, CHEN L H, HUANG L L, et al. A process for enhancing the accessibility and reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by cellulase treatment [J]. *Bioresource technology*, 2014, 154: 109-113.
- [17] ALVIRA P, TOMÁS-PEJÓ E, BALLESTEROS M, et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review [J]. *Bioresource technology*, 2010, 101(13): 4851-4861.

STUDY ON PROPERTIES OF REFINED BAMBOO FIBER IN BEATING PROCESS BY PFI MILL

Li Man¹, Fang Guigan^{1,2}, Cai Zhaosheng³, Deng Yongjun^{1,2}, Zhou Jing¹

(1. *Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Nanjing 210042, China;*

2. *Collaborative Innovation Center for High Efficient Processing and Utilization of Forestry Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;* 3. *College of Chemical and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China*)

Abstract: It is proven that more free hydroxyl groups of cellulose molecules can be exposed effectively by fibrillation of fiber walls. A PFI mill beating method is employed to loosen multilayered structure of bamboo fiber cell walls. The changes of fiber morphology are analyzed by a Fiber Quality Analyzer (FQA) and the water-retention values (WRV) are measured to evaluate fibrillation levels. The variation of cellulose crystallinity versus degree of mechanical pretreatment is revealed by the XRD test. Finally, the reaction performances of fibers with different pretreatment degrees are verified by the periodate oxidation titration. Results show that, high intensity of beating process significantly affects the fiber fibrillations, which increases from 0.781% to 1.072%. The WRV raised from 112.8% to 213.6%, indicating a significant fibrillation effect on fiber walls by increment of mechanical pretreatment degree. After high speed revolution of PFI beating, the cellulose crystallinity index is decreased from 66.4% to 50.0%. The oxidation degree of cellulose increases from 0.85 to 1.03 mol/AGU in oxidation reaction, suggesting that the reagent accessibility of fibers is improved and the chemical reaction performance of bamboo fibers is improved significantly.

Keywords: bamboo fibers; PFI beating; fibrillation; reaction performance