

再生醋酸纤维素微球的制备及表征

侯向华¹ 周培林¹ 容 鹏¹ 韦添就¹ 黄科林^{2*} 吴 睿² 廖安平¹ 蓝丽红¹

(1.广西民族大学化学化工学院,南宁 530004;2.中国科技开发院广西分院,南宁 530022)

摘 要 采用反向悬浮分散法制备再生醋酸纤维素微球,以醋酸纤维素/1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体(AmimCl)溶液为原料,以再生醋酸纤维素微球粒径分布范围的大小为考察目标,研究了醋酸纤维素含量、搅拌速度、反应温度和连续相(液体石蜡)用量对微球粒径分布范围的影响。采用傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜对再生醋酸纤维素微球进行表征,结果表明:再生醋酸纤维素微球的最佳制备条件为:醋酸纤维素含量 4%(wt,质量分数),搅拌速度 650r/min,反应温度 80℃,制得的再生醋酸纤维素微球的峰度系数为 0.042,平均粒径为 7.280 μm 。

关键词 醋酸纤维素微球,再生醋酸纤维素微球,制备工艺

Preparation and characterization of recycled cellulose acetate microsphere

Hou Xianghua¹ Zhou Peilin¹ Rong Peng¹ Wei Tianjiu¹ Huang Kelin² Wu Rui²
Liao Anping¹ Lan Lihong¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Guangxi University for Nationalities,
Nanning 530004;2.Branch in Guangxi,China Science and Technology Development Institute,
Nanning 530022)

Abstract The regenerated cellulose acetate microspheres were prepared by inverse suspension dispersion method.The cellulose acetate/1-allyl-3-methyl imidazole ionic liquid chlorine salt (AmimCl) solution was used as the raw material, and the size distribution of microspheres was taken as the objective. The effect of cellulose acetate content, stirring speed, reaction temperature and the amount of continuous phase (liquid paraffin) on the size distribution of microspheres were studied. The results showed that the optimal condition for regenerated microspheres were the cellulose acetate content 4wt%, the stirring speed 650r/min And the reaction temperature was 80℃, the resulting cellulose acetate microspheres had a kurtosis coefficient of 0.042 and an average particle diameter of 7.280 μm .

Key words cellulose acetate microsphere, regenerated cellulose acetate microsphere, preparation technology

在自然界中,纤维素是一类储量丰富、用途广泛的天然亲水性高聚物,具有生物相容性好、无毒、化学可修饰性和可降解再生等优点^[1],在降解材料领域应用广泛。纤维素主要以多聚糖的形式存在于植物的细胞壁和海藻中。研究人员对可降解材料进行了很多研究^[2-3],包括纤维素纤维、纤维素膜、纤维素凝胶、纤维素微球和纳米纤维素纤维等^[4]。其中,纤维素微球是理想的吸附材料。功能化纤维素微球是一种天然高分子微球^[5],纤维素微球形状为球形,粒径是微米级至纳米级。大量研究表明,功能化纤维

素微球能广泛应用于色谱分离^[6-7]、环保^[8-9]和生化^[10-11]等领域。

醋酸纤维素是纤维素经过醋酐乙酰化反应后得到的一种纤维素有机酸酯,其取代度^[12]的高低反应了酯化反应的程度,是一种热塑性比较好、容易加工成型的粉状白色固体,且具有很好的熔融流动性,能稳定存在于植物油、矿物油、稀酸或者汽油中,广泛应用于膜材料、香烟滤嘴、纺织纤维和塑料等领域。离子液体是指完全由阴阳离子构成,在室温条件下呈液态的离子体系。离子液体是安全环保的“绿色”

基金项目:广西民族大学-广西化工研究院研究生联合培养基地专项资金项目(桂教高教[2016]41);广西高校人才小高地建设创新团队项目(桂教人[2011]47号)

作者简介:侯向华(1989-),女,硕士,主要研究方向为天然高分子材料的改性。

联系人:黄科林(1953-),男,博士,教授级高级工程师,主要研究方向为天然高分子材料的改性。

溶剂,具有强极性、不挥发和不氧化等优点,因此它成为纤维素传统有机溶剂的理想替代品。醋酸纤维素微球经过改性后相较于纤维素微球吸附量有很大的提升。

本研究以离子液体为溶剂,先对纤维素进行改性得到醋酸纤维素,然后采用反相悬浮法制得再生醋酸纤维素微球,探讨了不同工艺条件对再生醋酸纤维素微球粒径分布范围的影响,通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜等测试对再生醋酸纤维素微球进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸纤维素,实验室参照参考文献[13]制备;1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体(AmimCl),实验室参照参考文献[14]的制备方法合成;乙酸酐(分析纯),上海试一化学试剂有限公司;液体石蜡(化学纯),天津市富宇精细化工有限公司;司盘 80,天津市光复精细化工有限公司。

电子恒速搅拌机(JHS-1/60 型),杭州仪表电机厂;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;马尔文激光粒度仪(Mastersizer2000 型),英国马尔文仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS10 型),美国 Thermo 公司;核磁共振光谱仪(^1H -NMR, Avance III 型),德国布鲁克仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, EVO18 型),德国卡尔蔡司公司。

1.2 醋酸纤维素溶液的制备

将提纯过的甘蔗渣纤维素在 90℃ 条件下用乙酸酐改性 2.5h 得到醋酸纤维素,得到的醋酸纤维素取代度为 1.81。将醋酸纤维素加入到 AmimCl 液体中,在 80℃ 的油浴中溶解完全,即制得醋酸纤维素溶液。

AmimCl 中的氯离子与氢原子形成很强的氢键,氯离子具有很强的电负性,离子液体中的氯离子和纤维素羟基上的氢离子形成氢键因此纤维素溶解。

1.3 再生醋酸纤维素微球的制备

在 80℃ 油浴条件下,往 500mL 三口烧瓶中加入一定体积的液体石蜡和适量的司盘 80,放入到 80℃ 油浴中,然后在一定搅拌速度下使其分散直至达到 80℃ 然后加入醋酸纤维素溶液乳化 0.5h 后缓慢降温至 50℃,由于温度的降低醋酸纤维素溶液凝结成球。最后,用滴液漏斗缓慢加入蒸馏水使醋酸纤维素溶液液滴固化形成醋酸纤维素微球,加完蒸

馏水后继续搅拌 20min。停止搅拌,静置一段时间后出现油水相分离,再用蒸馏水多次洗涤离心将醋酸纤维素微球分离出来,并回收离子液体。最后将醋酸纤维素微球浸泡在蒸馏水中 48h,直至将离子液体全部浸泡出来,即制得再生醋酸纤维素微球。

1.4 再生醋酸纤维素微球的测试

1.4.1 微球平均粒径的测试

采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 2000 型,英国马尔文仪器有限公司)来测定制得的再生醋酸纤维素微球的平均粒径。再生醋酸纤维素微球的平均粒径也叫中位粒径,即一个样品的累计粒度分布百分数达到 50%时所对应的粒径。它的物理意义是粒径大于它的颗粒占 50%,小于它的颗粒也占 50%。

1.4.2 粒径分布峰度系数及计算

以微球的粒径分布峰度系数作为再生醋酸纤维素微球粒径分布情况的考察指标,粒径分布峰度系数的大小能判断出粒径分布范围的宽窄,粒径分布峰度系数越大粒径分布越分散,越小粒径分布越集中。粒径分布峰度系数(K_u)的计算公式见式(1)。

$$K_u = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^4}{(N-1)S^4} \quad (1)$$

式中, Y_i 为样品测定值, μm ; $\bar{Y}$ 为样本 N 次测定值的平均值, μm ; S 为样本的标准偏差, μm ; N 为样本数量,个。

2 结果与讨论

2.1 微球粒径分布范围分析

2.1.1 醋酸纤维素含量对微球粒径分布范围的影响

醋酸纤维素/AmimCl 溶液中醋酸纤维素的含量(wt,质量分数,下同)对再生醋酸纤维素微球粒径分布的影响见图 1。从图可以看出,随着醋酸纤维素含量的增加,制得的再生醋酸纤维素微球粒径分布范围先减小后增大;粒径的分布与醋酸纤维素溶液的黏度有很大关系,随着醋酸纤维素含量的增加,溶液黏度也会增大;当醋酸纤维素含量小到一定值后,制得的微球的形状大部分为不规则的产品,因此醋酸纤维素含量最佳值为 4%,粒径分布峰度系

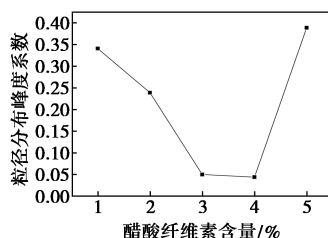


图 1 醋酸纤维素含量对粒径分布范围的影响

数为 0.042,制得的再生醋酸纤维素微球的粒径分布范围比较窄小。

2.1.2 温度对微球粒径分布范围的影响

温度对再生醋酸纤维素微球粒径分布范围的影响见图 2。从图可以看出,再生醋酸纤维素微球的粒径分布范围随着温度的升高先减小后增加,这是因为制备温度影响纤维素的黏度,醋酸纤维素溶液黏度低时,通过搅拌桨的作用,容易分散成小液滴,从而得到粒径分布范围较窄的再生醋酸纤维素微球,为了防止醋酸纤维素过度降解,降低能耗等方面的问题,在制备温度为 80℃ 条件下,制得的再生醋酸纤维素微球粒径的分布峰度系数为 0.042。

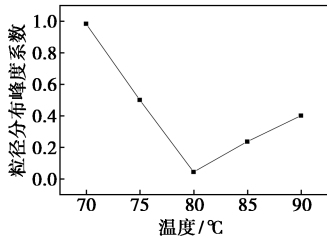


图 2 温度对再生醋酸纤维素微球粒径分布范围的影响

2.1.3 搅拌速度对微球粒径分布范围的影响

搅拌速度对再生醋酸纤维素微球粒径分布范围的影响见图 3。从图可以看出,随着搅拌速度的逐渐增大,再生醋酸纤维素微球的粒径分布逐渐变窄,但到一定的搅拌速度条件下粒径分布有稍微上升趋势,出现这一现象的原因是液滴在搅拌桨的剪切应力、水油两相之间的表面张力和乳化剂的作用下处于动态平衡的状态,在搅拌速度为 600r/min 条件下,再生醋酸纤维素微球粒径分布范围比较窄小,粒径分布峰度系数为 0.042。

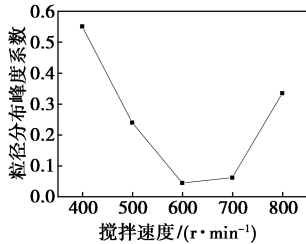


图 3 搅拌速度对再生醋酸纤维素微球粒径分布范围的影响

2.1.4 连续相和分散相的配合比对微球粒径分布范围的影响

以液体石蜡为连续相进行研究,分析连续相和分散相的配合比(体积配合比,下同)对再生醋酸纤维素微球粒径分布的影响见图 4。从图可以看出,在反应体系中,连续相与分散相的配合比对微球粒

径分布范围有一定影响,连续相的增加使再生醋酸纤维素微球的粒径分布变窄,当增加到一定量后粒径分布又呈增大的趋势,因此连续相和分散相的配合比确定为 4:1,在此条件下,再生醋酸纤维素微球粒径分布范围比较窄小,粒径分布峰度系数为 0.042。

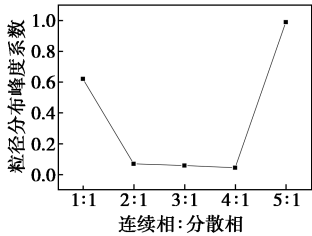


图 4 连续相与分散相的配合比对再生醋酸纤维素微球粒径分布的影响

2.2 正交试验分析

正交试验因素-水平见表 1。从表 1 分析可知,每个因素中对再生醋酸纤维素微球的粒径分布范围大小的影响顺序是:醋酸纤维素含量>搅拌速度>反应温度。制备再生醋酸纤维素微球的最佳工艺为 A₄B₄C₃,具体条件为醋酸纤维素的含量为 4%,搅拌速度 650r/min,反应温度 80℃。正交试验结果验证表见表 2。从表 2 可知,正交试验结果验证表明,序号 3 的方案为最优方案。

表 1 正交试验因素-水平表

因素	水平		
	醋酸纤维素含量(A)/%	搅拌速度(B)/(r·min ⁻¹)	温度(C)/℃
1	1	500	70
2	2	550	75
3	3	600	80
4	4	650	85

表 2 正交试验结果验证表

序号	醋酸纤维素含量/%	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	温度/℃	粒径分布峰度系数	中位粒径/μm
1	4	650	80	0.045	7.013
2	4	650	80	0.039	7.531
3	4	650	80	0.042	7.280

2.3 再生醋酸纤维素微球的中位粒径测定

在醋酸纤维素的含量为 4%,搅拌速度 650 r/min,反应温度 80℃ 的最优工艺条件下,采用马尔文激光粒度仪(Mastersizer2000 型,英国马尔文仪器有限公司)测定了再生醋酸纤维素微球的中位粒径,制得的再生醋酸纤维素微球的中位粒径为 7.280μm,粒径大于 7.280μm 的颗粒占 50%,小于

它的颗粒也占 50%。

2.4 FT-IR 分析

再生醋酸纤维素微球的 FT-IR 谱图见图 5。从图可以看出, 1739 cm^{-1} 处的吸收峰是酯羰基(C=O)的伸缩振动峰, 1375 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动峰, 1243 cm^{-1} 处是 —CO— 伸缩振动, 3471 cm^{-1} (—OH— 伸缩振动) 处峰强度降低, 说明羟基被部分乙酰化。

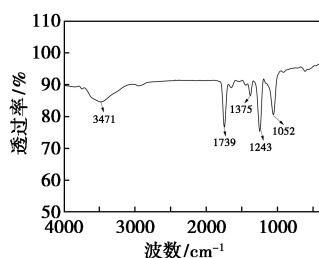


图 5 再生醋酸纤维素微球的 FI-IR 谱图

2.5 SEM 分析

再生醋酸纤维素微球的 SEM 图见图 6。从图可以看出, 由许多小颗粒微球附着在再生醋酸纤维素微球的表面, 分布较均匀。

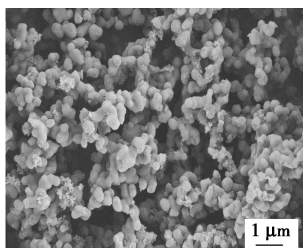


图 6 再生醋酸纤维素微球的 SEM 图

2.6 再生醋酸纤维素微球孔隙率的测定

将制得的再生醋酸纤维素微球除去表面水, 称取其质量 m_1 , 然后在 60℃、0.1MPa 下真空干燥 4~5h, 直至其质量 m_2 不再发生变化, 按照式(2)和式(3)计算再生醋酸纤维素微球的孔隙率(P_r)。

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$P_r = \frac{\rho_{\text{cel}} \times (m_1 - m_2)}{m_1 [1 + (\rho_{\text{cel}} - 1) \times W\%]} \quad (3)$$

式中, m_1 为再生醋酸纤维素微球的湿重, g; m_2 为再生醋酸纤维素微球的干重, g; ρ_{cel} 为 1.3g/mL。

按照式(2)和式(3)计算得出再生醋酸纤维素微球的孔隙率为 98.64%。

3 结论

采用反向悬浮分散法制得再生醋酸纤维素微球, 其尺寸在微米级, 且该微球具有多孔结构。以粒

径分布峰度系数为考察指标, 通过单因素及正交试验确定制备再生醋酸纤维素微球的最佳方案, 即反应温度为 80℃、搅拌速度为 650r/min、醋酸纤维素含量为 4%, 制得的再生醋酸纤维素微球的粒径分布峰度系数为 0.042, 中位粒径为 7.280 μm 。

通过 FT-IR、SEM 等仪器进行表征分析, 证实制备的产品是醋酸纤维素微球, 制得的再生醋酸纤维素微球分布范围窄, 且具有球形和多孔性结构, 这种制备方法利用可再生资源蔗渣纤维素为原料, AmimCl 为溶剂, 满足了绿色环保的要求。

参考文献

- [1] 谷军, 吴伟兵, 王飞, 等. 多孔性再生纤维素磁性微球的制备及性质[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2012, 36(3): 111-114.
- [2] Abdul K H P S, Bhat A H, Ireanay A F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review[J]. Carbohydr Polym, 2012, 87(2): 963-979.
- [3] Zhu J, Dong X T, Wang X L, et al. Preparation and properties of a novel biodegradable ethyl cellulose grafting copolymer with poly (*p*-dioxanone) side-chains[J]. Carbohydr Polym, 2010, 80(2): 350-359.
- [4] 严秋飏, 于腾飞, 顾华昊, 等. 再生纤维素微球制备工艺的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2014, 22(2): 46-51.
- [5] 罗晓刚. 再生纤维素微球的制备、结构和功能[D]. 武汉: 武汉大学, 2010.
- [7] Luo X G, Zhang L N. Creation of regenerated cellulose microspheres with diameter ranging from micron to millimeter for chromatography applications[J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(38): 5922-5929.
- [8] Zhou D, Zhang L N, Zhou J P, et al. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution[J]. Water Res, 2004, 38(11): 2643-2650.
- [9] Yuan G, Dai H, Ye C, et al. Adsorption of Ca(II) from aqueous solution onto cellulosic fibers and its impact on the paper making process[J]. Bio Resources, 2011, 6(3): 2790-2804.
- [10] Kaerger J S, Edge S, Price R. Influence of particle size and shape on flowability and compactibility of binary mixtures of paracetamol and microcrystalline cellulose[J]. Eur J Pharm Sci, 2004, 22(3): 173-179.
- [11] Luo X G, Liu S L, Zhou J P, et al. In situ synthesis of Fe₃O₄/cellulose microspheres with magnetic-induced protein delivery[J]. Mater Chem, 2009, 19(21): 3538-3545.
- [12] 李小保, 吴晶晶, 洪建国, 等. 大麻籽浆制备醋酸纤维素的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2011, 19(4): 34-39.
- [13] 曹妍, 李会泉, 张懿, 等. 低取代醋酸纤维素的均相合成及其水溶性[J]. 高等学校化学学报, 2008, 19(10): 2115-2117.
- [14] 王彝, 曹妍, 黄科林, 等. 蔗渣纤维素在离子液体中的溶解与再生[J]. 化工学报, 2010, 61(6): 1592-1598.

收稿日期: 2016-12-15

修稿日期: 2018-01-29