

# 香蒲叶综纤维素纳米纤维的制备及表征

吴雨阳<sup>a</sup> 王天骄<sup>a</sup> 李丽琼<sup>a</sup> 孙宇驰<sup>a</sup> 蒋逸萱<sup>a</sup> 徐子博<sup>a</sup> 曹新旺<sup>a, b</sup>

武汉纺织大学 a. 纺织科学与工程学院;

b. 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430200

**摘要:**为深化对香蒲叶的综合利用,提高其附加值,采用过氧化氢-乙酸(HPAA)预处理与酸水解法制备香蒲叶综纤维素纳米纤维,分析对比HPAA处理得到的香蒲叶综纤维素纤维和酸水解分离得到的综纤维素纳米纤维以及香蒲叶原样三者之间的物理化学性质及结构。结果表明:综纤维素纤维中木质素残余质量分数为1.32%,单根纤维充分暴露,且由于去除了木质素及其他小分子物质,结晶度提高至57.47%,热稳定性高于原样。制备的纳米纤维呈细长形,分子链上引入了功能化的羧基基团,热稳定性良好。

**关键词:** 香蒲叶;综纤维素;纳米纤维;过氧化氢-乙酸;酸水解

中图分类号:TS 121

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2024)03-0038-06

## Preparation and characterization of holocellulose nanofibers of Cattail leaves

Wu Yuyang<sup>a</sup>, Wang Tianjiao<sup>a</sup>, Li Liqiong<sup>a</sup>, Sun Yuchi<sup>a</sup>, Jiang Yixuan<sup>a</sup>,  
Xu Zibo<sup>a</sup>, Cao Xinwang<sup>a, b</sup>

a. College of Textiles Science and Engineering, b. Hubei Key Laboratory of Biomass

Fibers and Eco-Dyeing & Finishing, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, Hubei, China

**Abstract:** To deepen the comprehensive utilization of Cattail leaves and improve their added value, the holocellulose nanofibers of Cattail leaves were prepared by using hydrogen peroxide-acetic acid (HPAA) treatment and acid hydrolysis. The physicochemical properties and structures of the holocellulose fibers prepared by HPAA treatment, nanofibers treated by acid hydrolysis separation, and original Cattail leaves samples were analyzed and compared. The results showed that the residual lignin mass fraction in holocellulose fibers was 1.32%, with individual fiber fully exposed. Due to the removal of lignin and other small molecules, the crystallinity increased to 57.47%, and the thermal stability was higher than that of the original samples. The prepared nanofibers exhibited a slender shape with functionalized carboxyl groups on the molecular chain, resulting in good thermal stability.

**Keywords:** Cattail leaf; holocellulose; nanofiber; hydrogen peroxide-acetic acid; acid hydrolysis

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51503162);湖北省自然科学基金(2016CFB459);国家大学生创新训练计划项目(201910495014);湖北省技术创新专项(2019AAA005);湖北省大学生创新训练计划项目(S201910495063);生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室开放课题(STRZ202316)

收稿日期:2023-11-20

作者简介:吴雨阳,男,1997年生,在读硕士研究生,主要研究方向为功能纤维素材料的开发

通信作者:曹新旺,aswang1984@163.com

香蒲是蒲科多年生草本植物,生长于湖泊、湿地等潮湿环境中,在我国南北省份均有广泛分布。香蒲的花粉及根茎可作为药材,但其目前主要的作用是作为编织原料,用于制作蒲垫、蒲席等日常用品,综合利用价值不高<sup>[1]</sup>。干的香蒲叶中含有一定的纤维素、半纤维素及木质素<sup>[2]</sup>,其有望成为制备纳米纤维素的可持续的原料。

纳米纤维素是一种性能优异的天然材料,具有高比表面积、高强高模等特性,且生物相容性和生物可降解性良好,在复合材料、环境治理、组织工程等领域应用广泛<sup>[3]</sup>。制备纳米纤维素的过程可分为两步,一是碱预处理纯化纤维素,二是酸水解分离得到纳米纤维素<sup>[4]</sup>。过氧化氢-乙酸(HPAA)是一种无氯漂白试剂,能单一地去除木质素<sup>[5]</sup>。利用盐酸(HCl)等无机强酸水解制备纳米纤维素虽反应时间短、水解活性高,但设备易被腐蚀且无机酸不可回收<sup>[6]</sup>。Yu 等<sup>[7]</sup>使用盐酸与柠檬酸(CA)的混合酸水解微晶纤维素,发现该方法具有盐酸用量少,纳米纤维素产出率高(75%以上)的优点,制备效果良好。这表明,利用有机/无机混合酸水解能提高水解效率。

基于此,本研究使用 HPAA 预处理香蒲叶原样得到综纤维素纤维,然后利用 HCl/CA 混合酸水解综纤维素纤维制备综纤维素纳米纤维,最后利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)、热重(TG)分析、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等评估综纤维素纤维及其纳米纤维的化学成分、晶体结构和热稳定性。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

香蒲叶,采自武汉纺织大学纤维园;氢氧化钠(NaOH,质量浓度 10 g/L)、过氧化氢(浓度 6 mol/L)、乙酸(质量分数 98%)、一水合柠檬酸(CA,浓度 3 mol/L)、盐酸(质量分数 37%),皆为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 试样的制备

综纤维素纳米纤维的制备流程如图 1 所示。

#### 1.2.1 碱预处理

先将香蒲叶洗净、烘干、粉碎,用孔径 0.425 mm

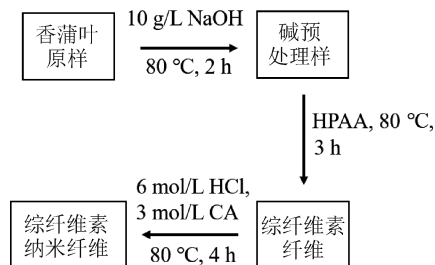


图 1 综纤维素纳米纤维的制备流程

Fig. 1 Preparation flow of holocellulose nanofibers

(即 40 目)的筛网筛分,即得香蒲叶原样,备用。随后取 10 g 香蒲叶原样加入 200 mL 质量浓度为 10 g/L 的 NaOH 溶液中,80 °C 条件下处理 2 h,过滤烘干后即得碱预处理样。

#### 1.2.2 综纤维素纤维的制备

称取 5 g 碱预处理样,加入 50 mL 的 HPAA 溶液中,80 °C 条件下处理 3 h,然后过滤、洗涤和烘干,即得到综纤维素纤维。其中,HPAA 是通过等体积混合过氧化氢与乙酸制备的。

#### 1.2.3 综纤维素纳米纤维的制备

称取 2 g 综纤维素纤维加入 100 mL 的混合酸(盐酸与柠檬酸体积比 2:8)中,再一起置入 80 °C 水浴锅中水解 4 h<sup>[7]</sup>;随后立即过滤样品,用 80 °C 的去离子水洗涤样品至固体组分接近中性;接着,将固体组分重新分散到去离子水中并透析,超声处理 10 min;最后,以 5 000 r/min 的转速离心处理 5 min,收集上层液体即得综纤维素纳米纤维悬浮液。

## 1.3 测试和表征

### 1.3.1 化学组成测定

根据 GB/T 2677.10—1995、GB/T 744—2004、GB/T 2677.8—1994 测定香蒲叶原样、碱预处理样及综纤维素纤维中综纤维素、纤维素、半纤维素及木质素的含量。

### 1.3.2 红外光谱测试

采用 KBr 压片法,使用 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的化学结构。测试条件:扫描范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,扫描 32 次,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3.3 XRD 测试

采用 Ultima IV 型 X-射线衍射仪分析样品的晶体结构与结晶度。测试条件:管电流 40 mA,管电压 40 mV,扫描范围 5°~50°,速度 5(°)/min。结晶度  $\varphi(\%)$  计算式:

$$\varphi = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\%$$

式中： $I_{002}$ —— $2\theta$  为  $22.5^\circ$  处的衍射峰强度，无量纲；

$I_{am}$ —— $2\theta$  为  $18.0^\circ$  处的衍射峰强度，无量纲。

### 1.3.4 TG 测试

利用 TA Q500 型热重分析仪，在  $N_2$  气氛下将样品放入坩埚中，以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从  $30\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ，探究样品的热稳定性。

### 1.3.5 表面形貌表征

使用 Advance Phnom 型扫描电子显微镜观察香蒲叶原样及综纤维素纤维的表面形貌，设置加速电压为  $10\text{ kV}$ 。拍摄前，利用等离子体溅射仪在样品表面镀一层薄金。

使用 JEOL JEM-F200 型透射电镜拍摄综纤维素纳米纤维的表面形貌，设置加速电压为  $200\text{ kV}$ 。拍摄前，先将  $0.1\%$ （质量分数）的综纤维素纳米纤维悬浮液滴加到铜栅网格上，室温下干燥即得拍摄用综纤维素纳米纤维样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学组成分析

测得香蒲叶原样、碱预处理样及综纤维素纤维的化学成分如表 1 所示。香蒲叶原样中含  $\alpha$ -纤维素、半纤维素及木质素的质量分数分别约为  $43.20\%$ 、 $21.64\%$  及  $19.10\%$ ，其纤维素质量分数与杨木、甘蔗渣相当<sup>[8-9]</sup>。对比香蒲叶原样与碱预处理样可以发现，碱预处理去除了香蒲叶原样中的果胶、蜡脂质等物质，使综纤维素质量分数从  $64.85\%$  增大到  $76.72\%$ 。此外，从香蒲叶原样、碱预处理样与 HPAA 处理后所得综纤维素纤维中的木质素质量分数分别为  $19.10\%$ 、 $18.17\%$  和  $1.32\%$  可以发现，HPAA 能够针对性地去除香蒲叶原样中的木质素，但对多糖溶解得很少。与此同时，HPAA 处理后所得综纤维素纤维中综纤维素的质量分数从  $76.72\%$ （碱预处理）显著提高到  $92.35\%$ 。

表 1 各处理阶段香蒲叶样品的化学组成

Tab.1 Chemical composition of Cattail leaves at each treatment stage

样品	质量分数/%			
	综纤维素	$\alpha$ -纤维素	半纤维素	木质素
香蒲叶原样	$64.85 \pm 1.91$	$43.20 \pm 2.68$	$21.64 \pm 4.60$	$19.10 \pm 0.69$
碱预处理样	$76.72 \pm 0.26$	$51.83 \pm 2.93$	$24.89 \pm 3.20$	$18.17 \pm 0.23$
综纤维素纤维	$92.35 \pm 0.51$	$63.19 \pm 2.28$	$29.16 \pm 2.79$	$1.32 \pm 0.57$

### 2.2 红外光谱分析

图 2 为各处理阶段香蒲叶样品的红外光谱图。香蒲叶原样中， $1507\text{ cm}^{-1}$  和  $1252\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由木质素苯环骨架振动引起的<sup>[9]</sup>； $1735\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由果胶以及蜡脂质中的酯基  $C=O$  和乙酰基  $C-O$  拉伸振动引起的<sup>[10]</sup>。对比发现，综纤维素纤维在上述相应区域处的吸收峰呈现减弱或消失的状态，说明碱和 HPAA 处理能够有效去除香蒲叶中的木质素和果胶等物质，这也与 2.1 节的化学组成分析结果一致。继续观察综纤维素纳米纤维的红外光谱发现， $1724\text{ cm}^{-1}$  处存在归属于羧基  $C=O$  的振动吸收峰，这是柠檬酸与纤维素分子链上的羟基发生酯化引入了羧基所致<sup>[11]</sup>。此外，碱、HPAA 和混合酸处理后纤维素质量分数增加，导致综纤维素纤维与综纤维素纳米纤维在  $893\text{ cm}^{-1}$  处纤维素特征峰强度明显增加，此处的吸收峰归属于纤维素

中  $\beta$ -糖苷键的伸缩振动<sup>[12]</sup>。

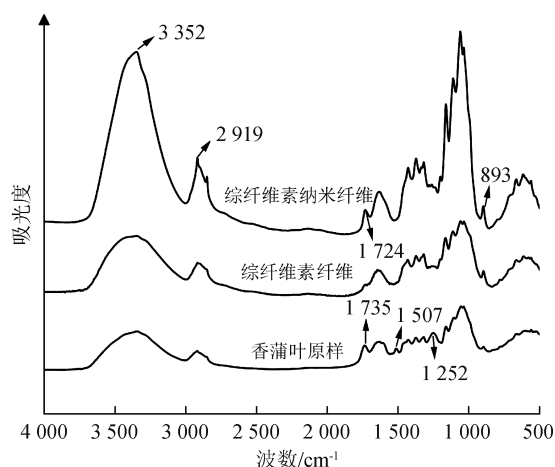


图 2 各处理阶段香蒲叶样品的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of Cattail leaves at each treatment stage

### 2.3 晶体结构分析

图 3 为各处理阶段香蒲叶样品的 XRD 图谱。

从图 3 可以看出,香蒲叶原样、综纤维素纤维、综纤维素纳米纤维均呈现出与天然 I 型纤维素相似的 XRD 曲线,其结晶峰分别位于  $2\theta = 15.7^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $34.7^\circ$  附近,分别对应(110)、(200)和(004)晶面,表明 HPAA 及混合酸水解的处理方式未破坏纤维素的晶体结构<sup>[13]</sup>。对比样品的结晶度发现:香蒲叶原样由于含有木质素和半纤维素等较多的非纤维素成分,结晶度较低,为 36.32%;碱和 HPAA 去除了香蒲叶原样中的木质素及果胶等无定型物质,综纤维素纤维的结晶度增加至 57.47%;综纤维素纳米纤维的结晶度为 43.24%,低于综纤维素纤维,这可能是半纤维素以及纤维素在酸性条件下降解所致<sup>[14]</sup>。

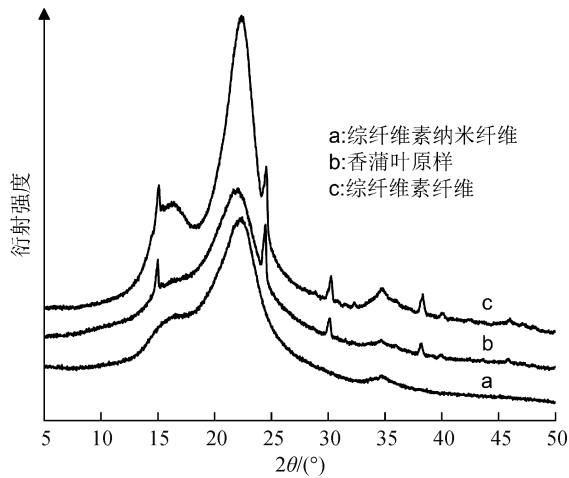


图 3 各处理阶段香蒲叶样品的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of Cattail leaves at each treatment stage

## 2.4 热性能分析

图 4 为各处理阶段香蒲叶样品的 TG 和热重微分(DTG)曲线。观察 TG 和 DTG 曲线可以发现,所有样品的质量损失均分为 3 个阶段:

(1) 由于吸附水以及挥发物的蒸发,样品在 30~150 °C 区间质量有轻微的损失。

(2) 主要的质量损失发生在 200~500 °C,此阶段存在着纤维素与半纤维素的降解。此外,综纤维素纳米纤维的 DTG 曲线在 220~280 °C 内有一个小肩峰,香蒲叶原样的 DTG 曲线在 303 °C 左右出现了小肩峰,前者源自无水葡萄糖单元降解,后者源自香蒲叶原样中木质素及半纤维素的降解<sup>[15]</sup>。

(3) 质量损失的第三阶段出现在超过 500 °C 的区域,此阶段样品中的残余物逐渐被炭化。

香蒲叶原样在 289 °C 开始分解,在 357 °C 左右

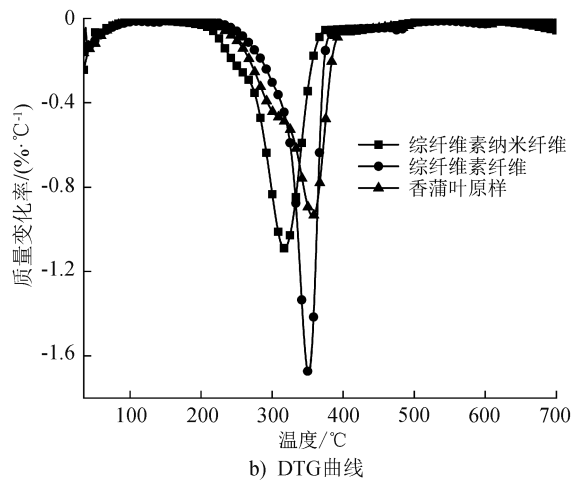
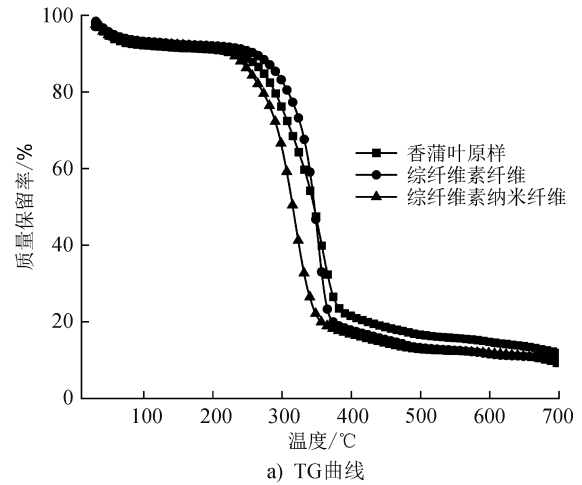


图 4 各处理阶段香蒲叶样品的 TG 和 DTG 曲线  
Fig. 4 TG and DTG curves of Cattail leaves at each treatment stage

降解幅度最大;综纤维素纤维的起始分解温度被提高到 316 °C,这与 HPAA 处理去除了香蒲叶中热稳定性较差的小分子有关;综纤维素纳米纤维的起始分解温度(276 °C)和最大降解温度(317 °C)均低于综纤维素纤维的,这是混合酸水解后引入了羧基团,以及纳米纤维自身的尺寸及高比表面积导致的<sup>[15]</sup>。与传统硫酸水解的纳米纤维素纤维(起始分解温度为 208 °C)相比,本研究制备的综纤维素纳米纤维热稳定性更好,起始分解温度在 270 °C 以上,高于一般热塑性聚合物的熔融软化温度,所得综纤维素纳米纤维有望应用于聚合物增强领域。

## 2.5 形貌分析

图 5 分别显示了香蒲叶原样与综纤维素纤维的 SEM 照片,以及综纤维素纳米纤维的 TEM 照片。由图 5a) 可知,香蒲叶原样表面光滑、平整致密,纤维

被大量胶质包裹。而图 5b) 因 HPAA 处理后香蒲叶原样中的木质素及果胶等被去除, 故可观察到裸露的综纤维素纤维, 但纤维之间未完全分离, 这与 HPAA 只能单一地溶解木质素, 对纤维素和半纤维素溶解得很少, 半纤维素仍粘连着纤维有关。HPAA 破坏了香蒲叶原样的结构, 增加了接触面积, 有利于后续水解制备综纤维素纳米纤维。此外, HPAA 处理后所得综纤维素纤维的直径在 10 ~ 20  $\mu\text{m}$ , 与剑麻、黄麻纤维的直径接近<sup>[16-17]</sup>。

由图 5c) 可知, 酸水解成功地从综纤维素纤维细胞壁中分离出细长形状的纳米纤维, 且由于纳米纤维自身的高比面积和强氢键作用, 导致其在一些区域聚集, 在另一些区域呈单根分散状态。细长的综纤维素纳米纤维直径为 5 ~ 20 nm, 长度在 600 ~ 700 nm, 其长径比大于硫酸水解制备的纳米纤维的长径比(10. 70)<sup>[17]</sup>。

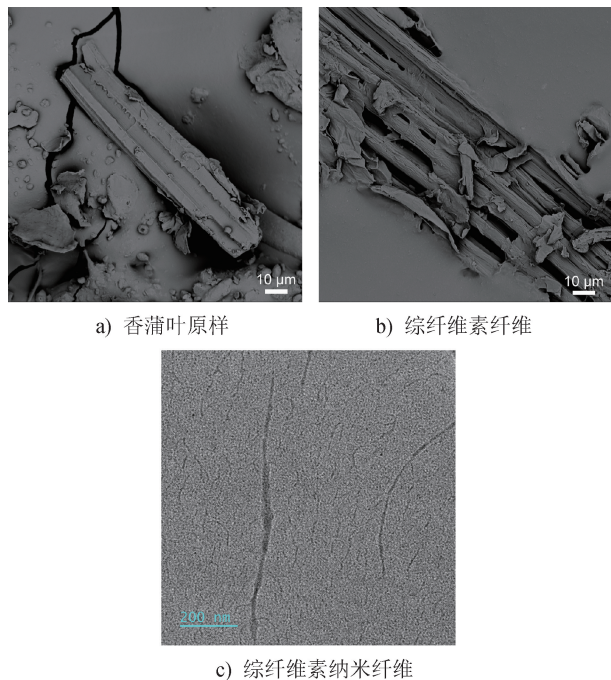


图 5 各处理阶段香蒲叶样品的表面形貌  
Fig. 5 Surface appearance of Cattail leaves at each treatment stage

### 3 结论

本研究以香蒲叶为原料, 通过 HPAA 处理和盐酸/柠檬酸混合酸水解, 制备了综纤维素纳米纤维, 并通过化学组成、红外光谱、晶体结构和热学性能等

测试, 对香蒲叶原样、综纤维素纤维和综纤维素纳米纤维进行性能评估。主要结论如下:

(1) HPAA 对香蒲叶中的木质素具有优异的溶解性, 对纤维素和半纤维素溶解得很少。经过 HPAA 处理后, 所得综纤维素纤维中综纤维素质量分数大幅提高至 92. 35%, 木质素残留质量分数低至 1. 32%, 其结晶度与热稳定均优于香蒲叶原样。

(2) 采用盐酸/柠檬酸混合酸水解的方法能够成功分离出细长的纳米纤维, 且柠檬酸与纤维素发生酯化反应使纳米纤维羧基化, 综纤维素纳米纤维的起始分解温度达到 276  $^{\circ}\text{C}$ , 高于硫酸水解制备的纳米纤维, 热稳定性良好。



期刊采编平台



中国知网下载

### 参考文献

- [ 1 ] 李向丽. 蒲草纤维塑化改性及其复合材料的研究 [ D ]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [ 2 ] RAHMAN M, CICEK N, CHAKMA K. The optimum parameters for fibre yield (%) and characterization of *Typha latifolia* L. fibres for textile applications [ J ]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(6): 1543-1555.
- [ 3 ] 王璐, 伍丽琼, 王晨孜, 等. TEMPO 氧化法制备罗布麻纳米纤维素纤维 [ J ]. *产业用纺织品*, 2021, 39(7): 11-16.
- [ 4 ] CHEN Y W, LEE H V, ABD H S B. Facile production of nanostructured cellulose from *Elaeis guineensis* empty fruit bunch via one pot oxidative-hydrolysis isolation approach [ J ]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1511-1524.
- [ 5 ] CHEN Y, LI Y H, ZHANG C Z, et al. Hemicellulosic fibers and nanofibrils using peracetic acid pulping and sulfamic acid esterification [ J ]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 295: 119902.
- [ 6 ] 崔小康, 骆菁菁, 熊杰. 细菌纤维素/聚己内酯微米纤维复合膜的制备及性能 [ J ]. *现代纺织技术*, 2020, 28(2): 1-7.
- [ 7 ] YU H Y, ZHANG D Z, LU F F, et al. New approach for single-step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbents and flocculants

- [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(5): 2632-2643.
- [ 8 ] 赵天畅, 王杰, 侯海旭, 等. 三元低共熔溶剂高效预处理提高杨木酶水解效率[J]. 林业工程学报, 2022, 7(3): 86-92.
- [ 9 ] 王硕, 李明星, 陈鹏, 等. 探头式超声辅助碱性 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理对蔗渣纤维素影响[J]. 应用化工, 2022, 51(5): 1324-1329.
- [10] WU S S, ZHANG J L, LI C Y, et al. Characterization of potential cellulose fiber from Cattail fiber: a study on micro/nano structure and other properties [ J ]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 27-37.
- [11] 岑钰, 汪力生, 项舟洋, 等. 催化和机械辅助柠檬酸水解法高得率制备纤维素纳米晶体[J]. 中国造纸, 2023, 42(2): 1-10.
- [12] 汤灵辉, 孟超然, 张琳, 等. 氧化脱胶体系对亚麻纤维理化性能的影响 [ J ]. 丝绸, 2023, 60 ( 3 ): 46-53.
- [13] 吴嘉茵, 黄彪, 卢麒麟. 纳米纤维素柠檬酸酯的“一锅法”绿色制备[J]. 丝绸, 2021, 58(10): 44-51.
- [14] ZHAO J, REN Y, XIE Y, et al. Allomorphic regulation of bamboo cellulose by mild alkaline peroxide for holocellulose nanofibrils production [ J ]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 223: 49-56.
- [15] KHANJANZADEH H, PARK B D. Optimum oxidation for direct and efficient extraction of carboxylated cellulose nanocrystals from recycled MDF fibers by ammonium persulfate [ J ]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117029.
- [16] FAN F W, ZHU M T, FANG K Y, et al. Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from TEMPO oxidized sisal fibers [ J ]. Cellulose, 2022, 29 ( 1 ): 213-222.
- [17] CAO X W, DING B, YU J Y, et al. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers [ J ]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 1075-1080.

(上接第 37 页)

- [14] 庞通. 关于聚丙烯生产工艺技术研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020, 40(2): 28-29.
- [15] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [16] 全国人造板标准化技术委员会. 人造板及饰面人造板理化性能试验方法: GB/T 17657—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [17] 石峰, 何春霞, 朱碧华, 等. 4 种植物壳纤维成分及理化性能对比研究[J]. 南京农业大学学报, 2017, 40(2): 359-365.
- [18] FANG X Y, XU J N, GUO H W. The effect of alkali treatment on the crystallinity, thermal stability, and surface roughness of bamboo fibers [ J ]. Fibers and Polymers, 2023, 24(2): 505-514.
- [19] 左迎峰, 李萍, 刘文杰, 等. 碱处理对竹纤维/聚乳酸可降解复合材料性能影响研究[J]. 功能材料, 2018, 49(2): 2006-2012.
- [20] ZHONG Y Q, BAI W W, CE S, et al. Comparison of properties of poly(lactic acid) composites prepared from different components of corn straw fiber [ J ]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23 ( 12 ): 6746.
- [21] 张建, 何春霞, 唐辉, 等. 三种植物纤维填充聚乳酸复合材料性能对比[J]. 工程塑料应用, 2016, 44 ( 11 ): 12-17.
- [22] CAO Y, SHIBATA S, FUKUMOTO I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments [ J ]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2006, 37(3): 423-429.
- [23] 李新功, 郑霞, 吴义强. 界面调控对竹纤维/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 253-257.
- [24] 杨煦, 王洪. 涤纶/玻璃纤维针刺热压复合板材的制备及性能研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2020, 37 ( 2 ): 42-47.