

隔离分散型纤维素纳米纤维 (CNF) 的修饰官能基团评价

■ 前言

纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖，是植物细胞壁的主要成分。其中，将直径为 4 ~ 100nm、长度为几 μm、长径比 100 以上的纤维素称为纤维素纳米纤维 (Cellulose Nanofiber: CNF)，纤维素纳米纤维作为最先进的生物质新材料受到了广泛关注。CNF 除了重量轻、强度大的特点之外，还具有高阻气性、吸附性、透明性等优异性能。另外，由于该材料源于植物纤维，因此，是一种在生产和废弃的过程中对环境污染都非常小的材料，今后在汽车材料、电子材料、包装材料等的应用中具有很大的潜力。

在应用报告 No.A579 中，介绍了网络型 CNF 的修饰官能基团的评价情况。本次介绍使用傅立叶变换红外分光光度计 IRSpirit™ 对隔离分散型 CNF 的修饰官能基团进行评价的例子。

K. Maruyama, K. Kawahara

■ 什么是纤维素纳米纤维 (CNF)

CNF 大体可分成隔离分散型和网络型。网络型的纤维直径为 20 ~ 100nm 左右，通过机械解纤制造。另一方面，隔离分散型纤维素具有分散的单个纤维，纤维直径为 3~5nm，通过 TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 催化剂氧化的化学反应和轻微的机械处理相结合的方法，分成纳米级尺寸的物质称为 TEMPO 氧化 CNF(TOCN)。TEMPO 氧化 CNF 具有直径 3~4nm 的均匀纤维，具有高分散性和高透明性特点。

TEMPO 氧化催化剂，将连接在网络型 CNF 上的修饰官能基团 CH₂OH 变为 COO⁻。示意图如图 1 所示。因为亲水基团变化为疏水基团，所以可以与疏水性的树脂进行混合。基于上述特点，有望制成与树脂、橡胶等的复合材料或者涂料等，在工业方面得到广泛应用。

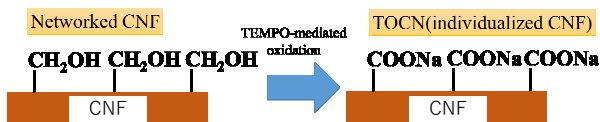


图 1 TEMPO 氧化催化剂带来的修饰官能基团的变化

■ CNF 的修饰官能团评价

隔离分散型 CNF 使用的是 TEMPO 氧化 CNF 薄膜。使用来自木材的 CNF (网络型 CNF) 薄膜和羧甲基纤维素 (CMC) 薄膜进行了比较。

图 2 所示为用于官能基团评价的薄膜状样品的外观，表 1 所示为本次测定的样品及修饰官能基团。使用图 3 所示的傅立叶变换红外分光光度计 IRSpirit-T，通过 ATR 法对上述物质进行了测定。在 ATR 法中，将薄膜紧贴在晶体上进行测定，如图 4 所示。

表 1 样品与修饰官能基团一览

	样品名	原料	修饰官能团
(a)	TEMPO 氧化 CNF	纤维素	羧基
(b)	来自木材的 CNF	纤维素	羟基
(c)	CMC	羧甲基纤维素	羧甲基

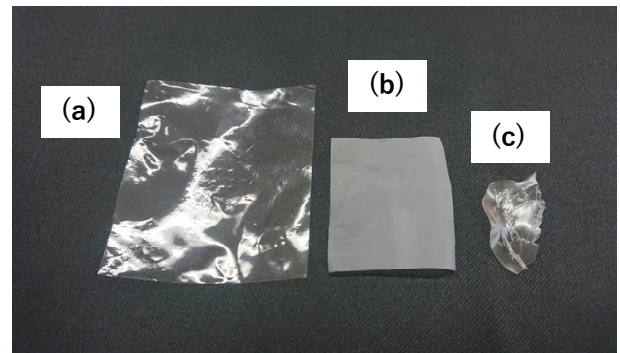


图 2 薄膜状样品的外观
(a) TEMPO 氧化 CNF、(b) 源于木材的 CNF、(c) CMC



图 3 配备了 IRSpirit™ 系列用单反射金刚石晶体 ATR 附件 QATRTM-S 的傅里叶变换红外分光光度计 IRSpirit™-T

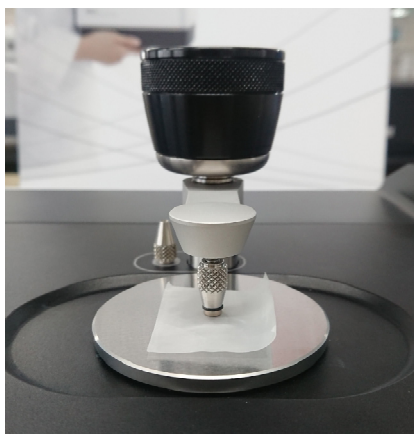


图 4 ATR 测定的过程

表 2 测定条件

使用装置	: IRSpirit-T (KBr 窗板) QATR-S (宽范围金刚石晶体)
分辨率	: 4 cm ⁻¹
扫描次数	: 20 次
切趾函数	: Happ-Genzel
检测器	: DLATGS

测定条件如表 2 所示, 测定结果如图 5 所示。在各样品的红外光谱中, 纤维素中 O-H 伸缩振动出现在 3600~3200cm⁻¹, 纤维素 C-O 伸缩振动出现在 1100~900cm⁻¹。另外, 在 TEMPO 氧化 CNF 和 CMC 中, 羧酸盐的 COO⁻ 反对称伸缩振动出现在 1600cm⁻¹ 附近。图 6 所示为来自木材的 CNF 的光谱检索结果。来自木材的 CNF 与纤维素数据库的光谱一致。如上所述, 可以使用 FTIR 简便地测试研究官能基团信息。

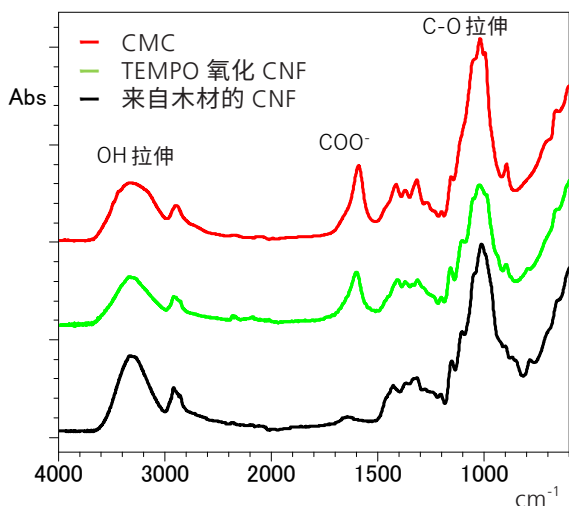


图 5 各纤维素的红外光谱

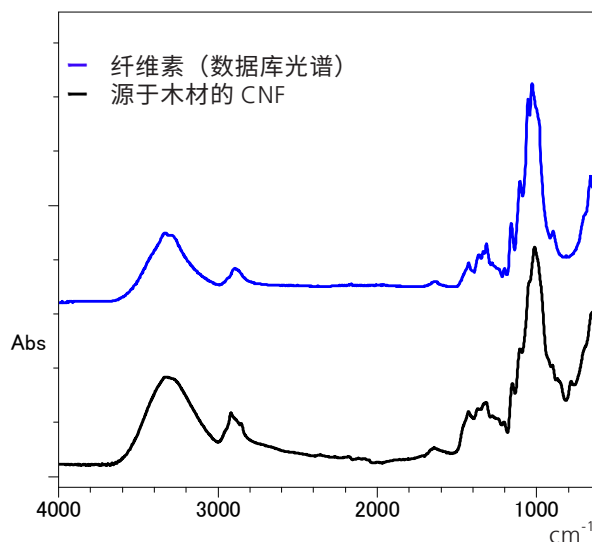


图 6 来自木材的 CNF 的检索结果

总结

使用 FTIR 的 ATR 法对隔离分散型 CNF 的修饰官能基团进行了评价。从结果可知, 隔离分散型 TEMPO 氧化 CNF 及 CMC 和来自木材的网络型 CNF 的修饰官能基团不同。特别是隔离分散型 CNF 有羧基, 可方便地确认源于木材的 CNF 与纤维素的数据库光谱一致。

< 谢辞 >

在样品测试过程, 东京大学矶贝明教授为我们提供了试样和关于 CNF 的知识。借此机会深表谢意。

IRSpirit 和 QATR 岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

本文中涉及的公司名称、产品名称、服务标志以及标识是各公司的商标及注册商标。

此外, 本文中可能对“TM”和“®”进行了省略。

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 1 月