

化学和物理方法处理大麻纤维的研究

鲁贻梅 王 慧 吕亚非*

(北京化工大学 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 为了制备微纤化大麻纤维, 除去纤维素之间的木质素(粘合剂)和使纤维沿纤维轴方向撕裂, 研究了新的化学(室温碱、酸蒸汽、80℃ 碱)和物理(高压蒸汽)处理大麻纤维的方法。用 SEM 观察了不同处理阶段大麻纤维的形态, 用 FT-IR 表征了处理和未处理大麻纤维的结构和处理液固体残留物的结构, 用 TGA 测定了化学和物理处理对大麻纤维热稳定性的影响。结果表明, 经化学和物理处理后可得微纤化大麻纤维, 大麻纤维的纤维素含量提高, 木质素含量降低, 热稳定性提高。

关键词: 天然植物纤维; 大麻; 化学和物理处理; 热稳定性

中图分类号: TS721

引 言

天然植物纤维具有生物可降解性、中等力学性能、低密度、低成本等优点, 在环境、生物和摩擦复合材料领域具有广阔应用前景^[1-3]。其一般由多个纤维束组成, 纤维束由多个单纤维组成, 单纤维之间由粘合剂粘合。天然植物纤维的结构与组成取决于植物生长条件, 主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。大麻纤维含纤维素 57.0%~77.0%, 半纤维素 14.0%~22.4%, 木质素 3.7%~13.0%, 果胶 0.9%, 灰分 0.8%^[4]。在大麻中, 纤维素是增强体, 木质素和果胶起粘合剂的作用, 半纤维素起界面增容剂的作用^[5]。

微纤化纤维素属于纳米纤维的一种, 是在保留天然纤维素原有聚合度的基础上对其反复进行高强度均质化处理后所得到的具有纳米尺寸的纤维素。Wang 等研究了制备微纤化大麻纤维的方法^[6], 但所用酸溶液浸泡方法造成天然植物纤维的长度变短, 所用高压机械剪切设备^[7]和用于天然植物纤维的蒸汽爆破^[8]设备复杂。微纤化大麻纤维可以通过化学(酸、碱)和物理(高压蒸汽)方法制备。化学处理的重要作用是除去包裹在单纤维表面的粘合剂, 物理处理的重要作用是使天然植物纤维沿纤维轴方向撕裂, 形成比单纤维直径更小的微米级纤维。

本文研究了新的包括酸蒸汽和高压蒸汽处理天然植物纤维方法。与传统酸蒸汽处理后的天然植物纤维比较, 新方法不会破坏纤维长度, 而高压蒸汽处理使用家用高压锅, 比高压机械剪切和蒸汽爆破方法用设备简单和实用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

大麻纤维, 原麻; 氢氧化钠、浓盐酸, 分析纯, 北京化工厂。

S-4700 扫描电镜, Hitachi 公司; Thermo Nicolet Nexus 8700 FT-IR 仪, Nicolet 公司, KBr 压片; TG-209 热失重分析仪, 上海耐驰仪器公司, 升温速率为 10℃/min, 氮气流速 60 mL/min。

1.2 大麻的化学和物理处理方法

将切短的大麻纤维(3~5 mm)用蒸馏水清洗、烘干后, 进行 4 个阶段的化学和物理处理: (1) 室温碱液(质量分数为 12% NaOH 水溶液)浸泡处理 2 h; (2) 室温碱处理后, 用自制的回流装置盐酸(1 mol/L)蒸汽处理 1 h; (3) 室温碱和盐酸蒸汽处理后, 用碱(质量分数为 2% NaOH 水溶液)在 80℃ 处理 1 h; (4) 高压(压力为 0.078 MPa)蒸汽处理 0.5 h。

每个阶段处理后的大麻纤维均经过水洗和干燥, 用 FT-IR 测定经不同处理方法后的结构变化。

1.3 固体残留物的处理分析

每个阶段处理后的碱或酸残液经酸或碱中和、水洗、干燥后的固体残留物用 FT-IR 测定被碱或酸除去的物质结构。

收稿日期: 2009-01-12

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: ylu623@gmail.com

1.4 大麻的形态和热稳定性能测定

经不同阶段处理大麻纤维的形态用 SEM 观察,热失重曲线用 TGA 测定。

2 结果与讨论

2.1 化学和物理处理对大麻形态的影响

大麻纤维经室温碱、酸蒸汽、80℃ 碱和高压蒸汽处理后的形态见图 1。从图 1 可以看到,未处理大麻纤维显示了多个单纤维被粘合在一起的纤维束

(图 1a);经室温碱处理后,部分粘合剂被去除,但大麻纤维仍以纤维束的形式存在(图 1b);经酸蒸汽处理后,可以得到单纤维,部分单纤维沿纤维轴方向撕裂,最细的纤维直径可达 $1\ \mu\text{m}$ (图 1c);由于酸蒸汽方法也是利用蒸汽渗透到纤维内部,使纤维发生沿纤维轴方向的撕裂,因此,酸蒸汽方法既属于化学方法(酸),也属于物理方法(蒸汽)。经 80℃ 碱处理后,可以得到单纤维(图 1d);经高压蒸汽处理后,部分单纤维也发生沿纤维轴方向撕裂(图 1e)。

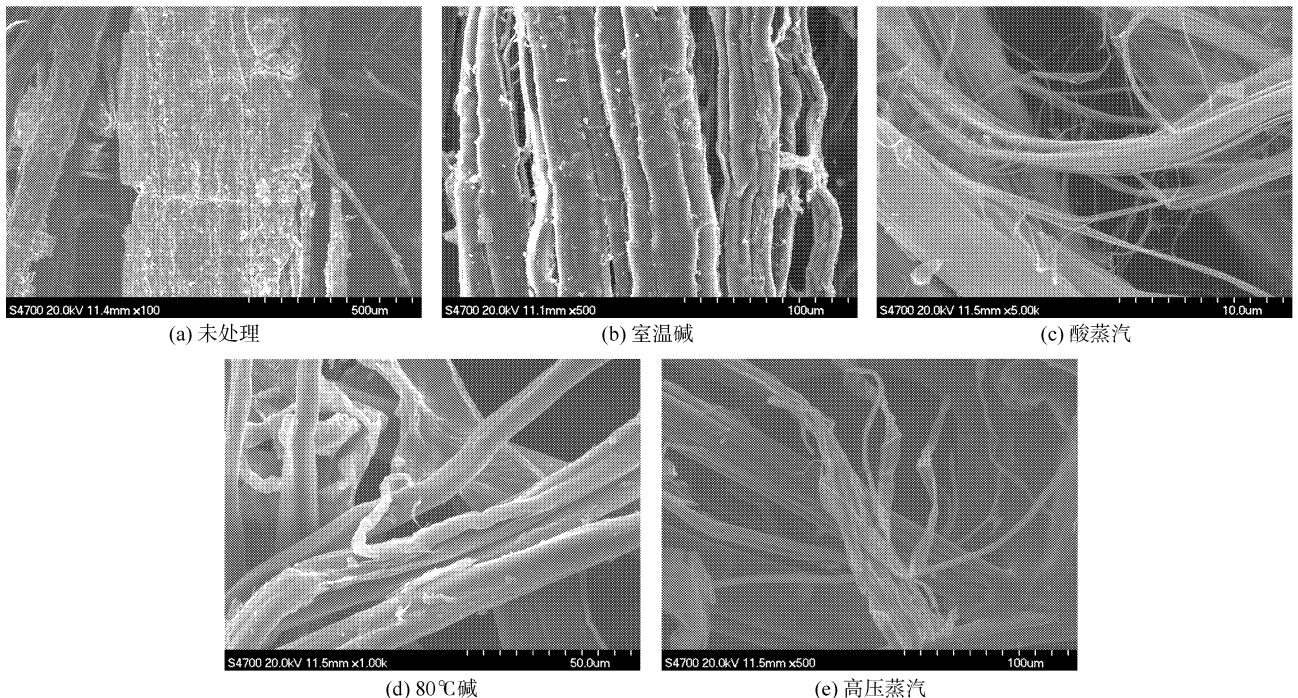


图 1 不同阶段处理后大麻纤维的 SEM 形态图

Fig. 1 SEM micrographs of untreated and treated hemp fibers

为了比较传统盐酸溶液浸泡和盐酸蒸汽处理方法对大麻形态的影响,用 SEM 观察了盐酸溶液(1 mol/L)在 80℃ 浸泡 1 h 后大麻纤维的形态(图 2),大麻纤维严重断裂,纤维长度明显变短。与图 1c 比较,酸蒸汽处理方法对保留天然植物纤维长度有效。

2.2 化学和物理处理对大麻结构的影响

纤维素是结晶性聚合物,分子链以 *D*-吡喃葡萄糖基作为结构基环,基环间以 β -糖苷键连接,结构特征是含醚和羟基。半纤维素是含支链结构的无定形共聚物,分子链由 *D*-吡喃式葡萄糖、*D*-吡喃甘露糖、*D*-吡喃半乳糖、*D*-吡喃木糖和 *D*-呋喃阿拉伯糖组成,结构特征是含少量羧酸。木质素是无定形芳香聚合物,结构特征是含苯醚基^[9]。用 FT-IR 表征了不同阶段处理后大麻纤维的结构(图 3)。用 1050

cm^{-1} 表征纤维素 C—O 伸缩振动和 $1630\ \text{cm}^{-1}$ 表征木质素芳环骨架振动的 2 个特征谱带可以定性描述化学和物理处理对纤维结构的影响^[10-11]。未处理、室温碱和酸蒸汽处理后大麻的 $1630\ \text{cm}^{-1}$ 谱带强度比 $1050\ \text{cm}^{-1}$ 谱带强度稍强,而 80℃ 碱处理和高压蒸汽处理后大麻的 $1630\ \text{cm}^{-1}$ 谱带强度比 $1050\ \text{cm}^{-1}$ 谱带强度弱很多,说明大麻纤维中的纤维素含量提高,木质素(粘合剂)含量减少。

用 FT-IR 表征了不同阶段处理后固体残留物的结构(图 4)。通过比较 80℃ 碱和酸蒸汽处理大麻纤维前后的固体残留物在 $1630\ \text{cm}^{-1}$ 谱带强度的变化(强度明显增加),说明固体残留物中木质素含量增加,表明 80℃ 碱和酸蒸汽处理对于去除大麻中的木质素有利,而通过比较室温碱处理前后的 1630

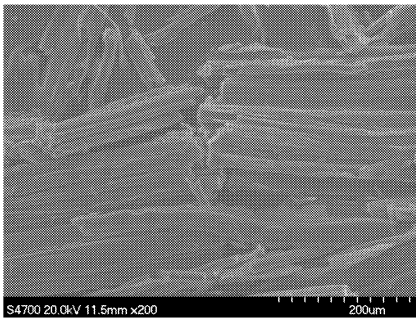
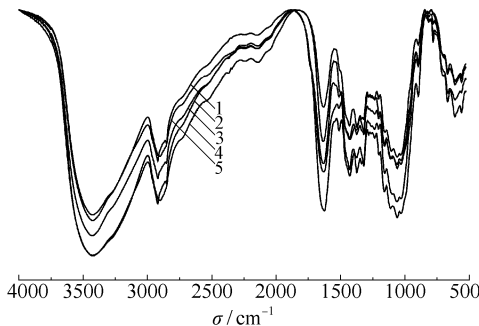
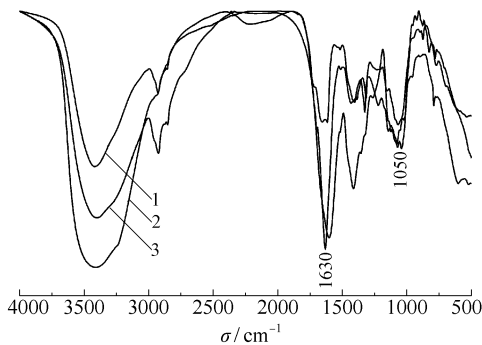


图2 盐酸溶液浸泡对大麻纤维长度的影响
Fig.2 Effect of acid solution treatment on length of hemp fibers



1—未处理; 2—室温碱; 3—酸蒸汽; 4—80℃碱; 5—高压蒸汽
图3 不同阶段处理后大麻的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR spectra of untreated and treated hemp fibers



1—室温碱; 2—酸蒸汽; 3—80℃碱

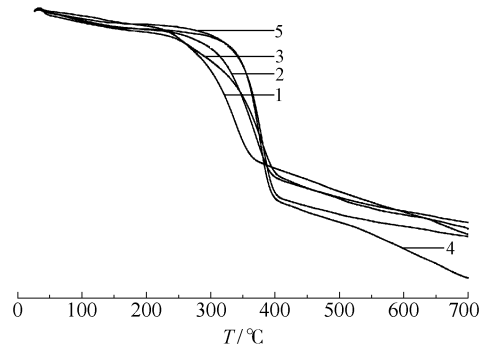
图4 碱和酸处理后残液中固体残留物的 FT-IR 谱
Fig.4 FT-IR spectra of solid residues after alkali and acid treatments

cm^{-1} 谱带强度的变化(强度减弱), 说明室温碱处理对木质素除去作用较小。

2.3 化学和物理处理对大麻热稳定性的影响

经不同阶段处理后大麻的热失重曲线见图 5。天然植物纤维的热降解可以分 3 个阶段^[9,12]: (1)脱水, 纤维素的物理吸附水解和纤维素分子的葡萄

糖基脱水; (2)热降解, 葡萄糖糖苷键、碳氧键和碳碳键发生断裂; (3)碳化, 纤维素分子芳环化, 形成石墨结构。未处理和经化学和物理处理的大麻纤维均在 $< 200^\circ\text{C}$ 发生脱水反应, 在 $200 \sim 380^\circ\text{C}$ 发生热降解反应, 在 $> 380^\circ\text{C}$ 发生碳化反应。可用开始热降解温度表征大麻纤维的热稳定性。未处理大麻纤维开始热降解温度为 200°C , 而处理后大麻纤维的开始热降解温度明显提高, 如高压蒸汽处理后大麻纤维的开始热降解温度为 270°C , 说明处理后大麻纤维的热稳定性有较大提高。但未处理大麻纤维的碳残留量高于经过处理的大麻纤维。



1—未处理; 2—室温碱; 3—酸蒸汽; 4—80℃碱; 5—高压蒸汽
图5 不同阶段处理后大麻纤维的热失重曲线

Fig.5 TG curves of untreated and treated hemp fibers

3 结 论

(1)研究了新的处理大麻纤维的化学和物理(室温碱、酸蒸汽、80℃碱和高压蒸汽)方法, 可制备微纤化大麻纤维。化学处理的主要作用是除去粘合剂, 物理处理的主要作用是使天然植物纤维沿纤维轴方向撕裂。酸蒸汽处理方法既起化学处理作用, 又起物理处理作用。

(2)处理后大麻纤维的 FT-IR 谱图中表征纤维素含量的 1050 cm^{-1} 谱带强度提高, 表征木质素含量的 1630 cm^{-1} 谱带强度降低。

(3)处理后大麻纤维的热稳定性有较大提高。未处理大麻纤维开始热降解温度为 200°C , 而处理后大麻纤维的开始热降解温度提高到 270°C 。

参考文献:

[1] Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. Sustainable biocomposites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world[J]. J Polym Environ, 2002, 10(1/2): 19-26.

- [2] Bhatnagar A, Sain M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites[J]. *J Reinf Plast Compos*, 2005, 24(12): 1259–1268.
- [3] 吕亚非, 索宝霆, 鲁贻梅, 等. 环境友好型制动摩擦材料及制备方法: 中国, 200810227831.7[P]. 2008-12-01
Lv Y F, Suo B T, Lu Y M, et al. Preparation of eco-friendly braking friction materials: China, 200810227831.7[P]. 2008-12-01. (in Chinese)
- [4] Xue L, Tabil L G, Panigrahi S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review[J]. *J Polym Environ*, 2007, 15(1): 25–33.
- [5] Belgacem M N, Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources[M]//Gandini A, Belgacem M N. The state of the art. Amsterdam: Elsevier Science, 2008: 1–16.
- [6] Wang B, Sain M, Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to nanoscale[J]. *Appl Compos Mater*, 2007, 14(1): 89–103.
- [7] Seydibeyoglu M O, Oksman K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose[J]. *Compos Sci Tech*, 2008, 68(3/4): 908–914.
- [8] 殷祥刚, 滑钧凯. “闪爆”处理大麻纤维的研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2003, 11(3): 24–30.
Yin X G, Hua J K. The study on explosion of hemp fibers[J]. *Cellulose Sci Tech*, 2003, 11(3): 24–30. (in Chinese)
- [9] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 9–10.
Liu R H, Niu W S, Zhang D L. Biomass heat conversion Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 9–10. (in Chinese)
- [10] Mwaikambo L Y, Ansell N P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84(12): 2222–2234.
- [11] Pandey K K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FT-IR spectroscopy[J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(12): 1969–1975.
- [12] Gassan J, Bledzki V. Thermal degradation of flax and jute fibers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(6), 1417–1422.

Chemical and physical treatments on hemp fibers

LU YiMei WANG Hui LV YaFei

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: To obtain micro-fibrils from hemp fibers, the binder has to be cleaned off first, so that the fibers can be torn off along the cellulose axis. A new method was developed to treat the hemp fibers in the chemical and physical ways. The conditions of treatments were discussed in detail. The morphologies of fibers during the different stages of chemical and physical treatments were observed by SEM. The structure of treated and untreated hemp fibers and the solid residues after the chemical treatments were analyzed by FT-IR. The effects of chemical and physical treatments on the thermal stability of hemp fibers were measured by TGA. The experimental results indicate that the micro-fibrils from hemp fibers were formed after chemical and physical treatments, with the cellulose content increasing, the lignin content decreasing, and the thermal stability enhancing.

Key words: natural fibers; hemp; chemical and physical treatments; thermal stability