

棉纤维在低共熔溶剂中的溶解与再生性能研究

邓小楠, 叶泗洪*, 白雪, 李常凤, 刘方志, 闫晓明 (安徽省农业科学院棉花研究所, 安徽合肥 230001)

摘要 利用2种不同的低共熔溶剂溶解天然棉纤维, 制备再生棉纤维; 筛选出溶解度较高的低共熔溶剂, 采用红外光谱、X射线衍射、热重、扫描电镜等对棉纤维再生前后的纤维素结构进行表征。结果表明: 氯化胆碱和乙酸以及氯化胆碱和草酸组成的低共熔溶剂可以较好地溶解棉纤维, 溶解后的再生纤维素聚合度下降, 结晶结构与原始棉纤维结构不同, 同时再生棉纤维的热稳定性下降。

关键词 低共熔溶剂; 棉纤维; 溶解; 再生棉纤维

中图分类号 TQ31 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)24-0178-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.24.050

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Study on the Solubility and Regeneration of Cotton Fiber in Deep Eutectic Solvent

DENG Xiao-nan, YE Si-hong, BAI Xue et al (Cotton Research Institute of Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei, Anhui 230009)

Abstract Two kinds of deep eutectic solvents were used to dissolve the natural cotton fiber and prepare regenerated cellulose. The deep eutectic solvent with high solubility was selected and the structure of cellulose before and after regeneration was characterized by IR, XRD, TG and SEM. The results show that the deep eutectic solvent composed of Choline chloride and Acetic acid (oxalic acid) can dissolve the cotton fiber well, the degree of polymerization of the regenerated cellulose after dissolution decreases, the crystal structure is different from the original cotton fiber structure, and the thermal stability of the regenerated cotton fiber decreases.

Key words Deep eutectic solvent; Cotton fiber; Dissolving; Regenerated cotton fiber

天然纤维是自然界中蕴藏量较大的资源, 其中棉纤维的应用与开发符合绿色环保以及社会的可持续发展要求^[1]。在各种植物纤维素资源中, 棉纤维的纤维素含量最高, 达95%。棉花纤维素因其纤维长度优势而被广泛应用于纺织工业中。与木材纤维素相比, 棉花具有高结晶纤维素成分。因此, 它一直被认为是纤维素I β 晶体研究的模型^[2]。

棉纤维目前广泛用于棉纺行业, 近年来, 棉纤维的功能化应用受到越来越多的关注, 例如纳米棉纤维颗粒由于其高强度、高刚度、低重量、可再生性和抗菌抗皱等功能, 引起了大家的兴趣^[3-6]。对棉纤维进行功能化改性, 最重要的是找到合适的绿色棉纤维溶剂代替传统的有机溶剂溶解棉纤维。近年来, 许多学者正在不断地探索棉纤维的绿色改性技术。低共熔溶剂(deep eutectic solvents, 简称DES)也称为低共熔混合物或者深共晶溶剂, 作为一种新型离子液体类似物, 低共熔溶剂具有独特的物理化学性质和成本低廉、制备过程简单、无毒、无蒸汽压、易生物降解等诸多优点, 并且可以通过调节组成成分的结构和比例, 赋予其特定的功能性及可调变性, 因此在很多领域有着越来越广泛的应用^[7-9]。DES的形成需要氢键给予体和氢键受体, 通过混合盐和氢键受体或者氢键供给体与盐的阴离子来制备。有学者^[10]研究棉花在氯化胆碱和草酸构成的低共熔溶剂中溶解, 能够制备微纳米棉纤维, 草酸可以使纤维素纤维的亲水晶面形成羧基, 引起纤维的纤丝化并使晶面发生分裂形成低结晶度和片状的纳米纤维素。

目前对于棉纤维在低共熔溶剂中再生性能的研究鲜见

报道。该研究利用氯化胆碱与不同酸混合形成的低共熔溶剂对棉纤维溶解, 并对溶解前后纤维素的微观形貌、结晶结构、官能团及热稳定性进行表征, 以期为今后棉纤维的功能化改性提供基础。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器 材料: 棉纤维(合肥银山棉麻股份有限公司); 氯化胆碱(国药集团化学试剂有限公司); 草酸(Oxalic Acid, OA, 生工生物工程股份有限公司, 上海); 乙酸(Acetic Acid, AA, 国药集团化学试剂有限公司); 丙酮(国药集团化学试剂有限公司); 乙醇(国药集团化学试剂有限公司)。

仪器: 电热鼓风干燥箱(上海力辰邦西仪器科技有限公司); 磁力搅拌电热套(CLT-1A, 上海力辰邦西仪器科技有限公司)。

1.2 样品预处理 采用CWJZ-30型粉碎机将棉浆粕粉碎至细小颗粒, 并置于电热鼓风干燥箱中, 在50℃条件下烘干后以备用。

1.3 棉纤维在低共熔溶剂中的溶解 分别称取一定量的草酸、乙酸与氯化胆碱以1:2的比例混合, 混合物置于广口瓶内, 密封瓶口, 将电热套的温度设为100℃, 待温度达到后, 将广口瓶放入其中, 加入搅拌子搅拌溶解。溶液完全溶解后, 加入1%(质量百分比)预处理棉纤维, 持续加热搅拌2h, 至溶液呈现透明黏稠状。

1.4 再生棉纤维的制备 完全溶解后, 利用丙酮和乙醇对透明黏稠液体进行洗涤, 至样品pH为中性, 然后将洗涤出来的棉纤维置于干燥箱中, 在50℃条件下烘干24h后, 得到再生棉纤维。具体步骤如图1所示。

1.5 傅里叶红外光谱测试 采用Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪对再生纤维素进行测试, 测试波数为4 000~675 cm⁻¹, 分辨率为4 cm⁻¹。

基金项目 安徽省农业科学院团队项目(2020YL052)。
作者简介 邓小楠(1990—), 女, 安徽合肥人, 助理研究员, 博士, 从事植物纤维改性技术、应用技术研究。*通信作者, 副研究员, 硕士, 从事棉花育种研究。
收稿日期 2020-10-13

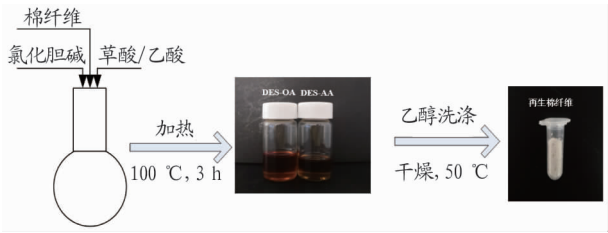


图 1 棉纤维溶解示意

Fig.1 Schematic diagram of cotton fiber dissolution

1.6 扫描电镜分析 采用 HitachiSU8020 X-Max 型扫描电镜对原棉纤维及溶解过后的再生棉纤维进行形貌观察。

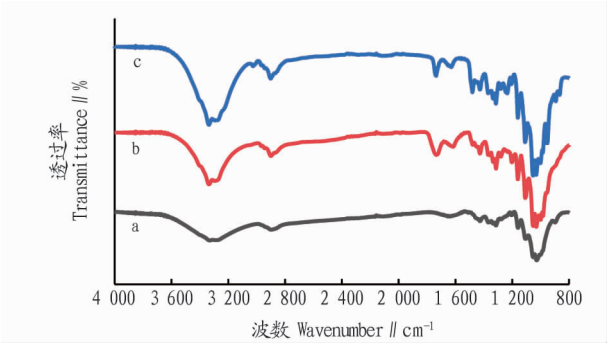
1.7 XRD 测试 采用 X 衍射仪对原棉纤维及溶解过后的再生棉纤维进行结晶性能分析。其中,测试条件为仪器管电压 40 kV,管电流 70 mA,扫描速度 4°/min。

1.8 TG 测试 采用热重分析仪对原棉纤维及溶解过后的再生棉纤维进行样品热失重测试。其中样品升温区间为 50~500 °C,升温速度为 10 °C/min。对所得的数据进行处理,获得样品的 TG 曲线。

2 结果与分析

2.1 棉纤维再生前后的红外光谱分析 采用傅里叶变换红外光谱仪对棉纤维、再生棉纤维 DES-OA 及 DES-AA 进行红外分析(图 2)。由图 2 可知,原始棉纤维 a,再生棉纤维 b、c 的红外光谱图基本一致,从 FTIR 图中可知 3 450~3 200、2 890、1 636、1 016 cm⁻¹ 等处出现棉纤维特征吸收峰,3 450~3 200 cm⁻¹ 处是 H—O 的伸缩振动特征;2 890 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—H 的伸缩振动;1 016 cm⁻¹ 处的

吸收峰是 C—O 的伸缩振动引起的;再生前后 2 种红外谱图出峰位置基本一致,说明低共熔溶剂再生棉纤维没有新的官能团生成,即溶解过程中没有发生衍生化反应,由此可知低共熔溶剂是棉纤维的直接有效溶剂。

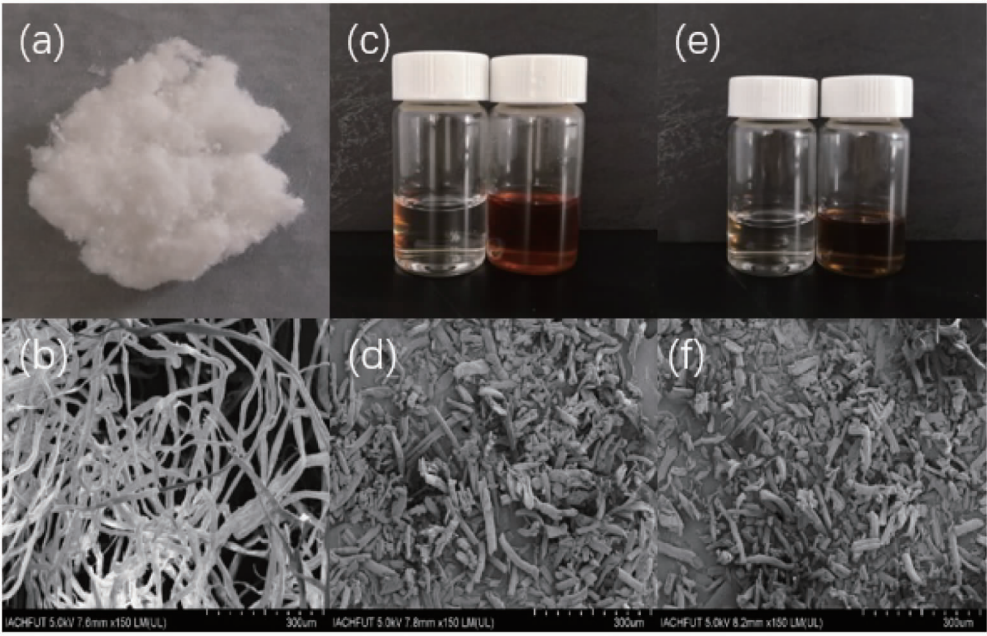


注:a.棉纤维;b. DES-OA 纤维;c. DES-AA 纤维
Note:a.CF;b.DES-OA fiber;c.DES-AA fiber

图 2 棉纤维和再生纤维素纤维的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of cotton and regenerated cellulose fiber

2.2 棉纤维再生前后的结构分析 图 3 为天然棉纤维及其再生棉纤维扫描电镜图。图 3a 为原始棉纤维;图 3d~f 为再生棉纤维电镜图,原始棉纤维的粗细均匀,表面光滑整齐,有序地交织;图 3c、e 显示 2 种低共熔溶剂对棉纤维的溶解,溶解图表明棉纤维在低共熔溶剂中溶解成透明均一的纤维素溶液;图 3d、f 再生棉纤维,再生纤维粗细不均匀,易扭曲和重叠,同时照片显示再生棉纤维中没有明显不溶性的颗粒残留。



注:a~b.棉纤维;c~d.DES-OA 纤维;e~f.DES-AA 纤维
Note:a-b.CF;c-d.DES-OA fiber;e-f.DES-AA fiber

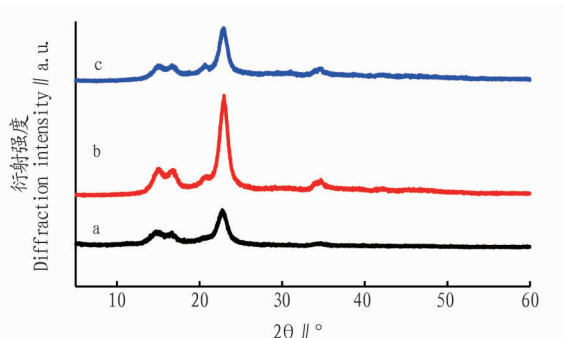
图 3 原棉纤维和再生棉纤维的光学和扫描电镜照片

Fig.3 Optical and SEM pictures of raw cotton fiber and regenerated cellulose

2.3 棉纤维及再生棉纤维 X 射线衍射分析 图 4 为棉纤维溶解前后的 X 射线图,天然棉纤维在 2 θ 角为 15°、17°、18°、

23°处出现了强烈的反射峰,这些特征表明试验中使用的天然棉纤维属于典型的纤维素 I 型晶型结构。棉纤维溶解再

生后, 2θ 角为 15° 、 23° 处衍射强度几乎消失, 仅在 22° 位置具有相对较弱的衍射强度。根据公式计算得知, 再生棉纤维素 b 的相对结晶度有所下降, 说明再生纤维素晶型发生转变, 与天然棉纤维相比, 相对结晶度降低, 再生棉纤维的无定型区增大, 结晶度降低, 有利于后续对棉纤维进行改性和加工。



注: a. 棉纤维; b. DES-OA 纤维; c. DES-AA 纤维
Note: a. CF; b. DES-OA fiber; c. DES-AA fiber

图 4 棉纤维和再生棉纤维的 XRD 谱图分析

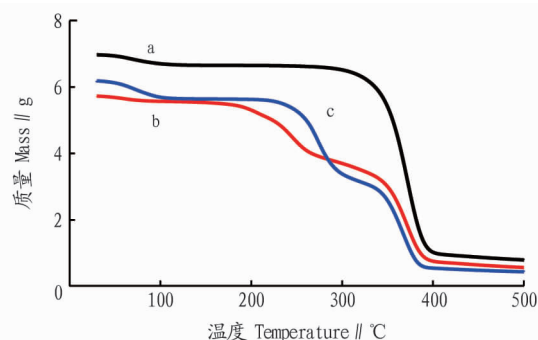
Fig.4 XRD of cotton fiber and regenerated cellulose

2.4 棉纤维再生前后的热重分析 图 5 是天然棉纤维及其再生棉纤维的热重谱图。所有样品均观察到结晶峰, 与图 4 所示的 XRD 试验结果一致。由图 5 曲线 a 可知, 原始棉纤维分解分 3 个阶段: 第一阶段是棉纤维失水等小分子造成的失重, 失重率较小; 第二阶段是棉纤维的热分解阶段, 失重率比较大; 第三阶段是棉纤维残余分解过程, 其热分解速率和失重率较小。由此可知, 低共熔溶剂溶解后得到的再生棉纤维的热稳定性有所降低。同时, 不同的低共熔溶剂再生的棉纤维的热性能有差异, 氯化胆碱和草酸组成的低共熔溶剂对棉纤维的热稳定性影响较大。

3 结论

氯化胆碱和草酸以及氯化胆碱和乙酸组成低共熔溶剂是棉纤维的直接有效溶剂, 溶解后得到的再生棉纤维的化学分子结构没有变化, 表现形貌不均匀, 再生后的棉纤维表面粗糙且结晶度变小, 热稳定性性能比较差。同时溶解前后棉纤维没有发生衍生化反应, 即没有新的取代或者官能团产生,

再生棉纤维的相对分子质量下降, 热稳定性降低, 这为以后研究棉纤维在低共熔溶剂中的改性提供了理论基础。



注: a. 棉纤维; b. DES-OA 纤维; c. DES-AA 纤维
Note: a. CF; b. DES-OA fiber; c. DES-AA fiber

图 5 棉纤维和再生棉纤维的 TG 图

Fig.5 TG diagram of cotton fiber and regenerated cellulose

参考文献

- [1] 付时雨. 纤维素的研究进展[J]. 中国造纸, 2019, 38(6): 54-64.
- [2] ABIDI N. Chemical properties of cotton fiber and chemical modification [M]//FANG D D. Cotton fiber: Physics, chemistry and biology. Cham: Springer International publishing, 2018: 95-115.
- [3] RAN J H, BI S G, JIANG H Y, et al. Core-shell BiVO₄@PDA composite photocatalysts on cotton fabrics for highly efficient photodegradation under visible light[J]. Cellulose, 2019, 26(10): 6259-6273.
- [4] LIU Y Y, WANG X W, QI K H, et al. Functionalization of cotton with carbon nanotubes[J]. Journal of materials chemistry, 2008, 18(29): 3454-3460.
- [5] SIRVIÖ J A. Fabrication of regenerated cellulose nanoparticles by mechanical disintegration of cellulose after dissolution and regeneration from a deep eutectic solvent[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(2): 755-763.
- [6] MILANOVIĆ J, SCHIEHSE S, POTTHAST A, et al. Stability of TEMPO-oxidized cotton fibers during natural aging[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 230: 1-8.
- [7] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. Chemical reviews, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [8] KHANDELWAL S, TAILOR Y K, KUMAR M. Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations[J]. Journal of molecular liquids, 2016, 215: 345-386.
- [9] ALONSO D A, BAEZA A, CHINCHILLA R, et al. Deep eutectic solvents: The organic reaction medium of the century[J]. European journal of organic chemistry, 2016, 2016(4): 612-632.
- [10] LING Z, EDWARDS J V, GUO Z W, et al. Structural variations of cotton cellulose nanocrystals from deep eutectic solvent treatment: Micro and nano scale[J]. Cellulose, 2019, 26(2): 861-876.
- [11] 黄涵年. 杭白菊总黄酮提取物的体外抗氧化性及抑菌活性研究[J]. 现代农业科技, 2019(23): 221-222, 231.
- [12] 王淑静, 李源馨. 野菊花总黄酮降血脂作用的实验研究[J]. 现代食品, 2017(3): 123-125.
- [13] LIU Y H, MOU X, ZHOU D Y, et al. Extraction of flavonoids from *Chrysanthemum morifolium* and antitumor activity in vitro[J]. Experimental and therapeutic medicine, 2018, 15(2): 1203-1210.
- [14] 乔魏, 荆新鑫, 李明, 等. 基于网络药理学的昆仑雪菊总黄酮对食管癌细胞的抗癌作用[J]. 新疆医科大学学报, 2019, 42(9): 1216-1222.
- [15] CHEN M Z, WANG K L, ZHANG Y N, et al. New insights into the biological activities of *Chrysanthemum morifolium*: Natural flavonoids alleviate diabetes by targeting α -glucosidase and the PTP-1B signaling pathway[J]. European journal of medicinal chemistry, 2019, 178: 108-115.
- [16] 田明杰, 谭宏渊, 叶帆宇, 等. 福白菊总黄酮的微波辅助提取工艺优化及其抗氧化活性研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(1): 170-174.
- [17] 王玲玲, 边祥雨, 高蔚娜, 等. 植物类黄酮提取纯化技术研究进展[J]. 营养学报, 2019, 41(6): 606-610.
- [18] 王广慧, 魏雅冬, 于德福, 等. 高压热水浸提法提取金针菇黄酮的纯化及活性测定[J]. 食品科技, 2019, 44(9): 228-235.
- [19] 孙平, 董萍萍, 董丹华, 等. 超声波辅助低共熔溶剂提取野菊花总黄酮的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(20): 147-152.
- [20] 刘晓飞, 刘宁, 张娜, 等. 超声波辅助酶法提取甜玉米穗轴黄酮及抑菌性检测[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 79-82.
- [21] 芦宇, 吕长鑫, 纪秀凤, 等. 超声波-纤维素酶辅助提取红树莓籽黄酮及其体外消化研究[J]. 中国食品学报, 2019, 19(11): 100-107.
- [22] 张冰洁. 金银花叶中黄酮类化合物的提取、纯化及抗氧化研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2017: 38.
- [23] 王涓, 潘忠礼, 马海乐, 等. 超声波的空化作用及其对多酚稳定性的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(19): 388-391.

(上接第 177 页)