

超声波预处理对速生材木浆纤维结构的影响^①

唐爱民, 梁文芷

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 利用扫描电镜、X-射线衍射、傅利叶变换红外光谱等现代测试分析手段, 探讨了超声波处理马尾松、尾叶桉两种速生材木浆纤维过程中, 形态结构、超微结构、超分子结构、对试剂可及度的变化。结果表明, 超声处理后木浆纤维细胞壁出现裂纹、细胞壁发生位移和变形、有更多的次生壁中层(S_2)暴露出来; 处理后的木浆纤维仍保持原有的纤维素晶型和两相共存的微细结构, 晶粒尺寸基本不变, 结晶度变化与超声处理的条件有关; 超声波处理后, 纤维的保水值增大, 可提高材料对试剂的可及度及纤维间的结合力。

关键词: 超声波; 纤维素; 速生材; 形态结构; 超分子结构; 可及度

中图分类号: T B559 文献标识码: A

Studies on the structure changes of fast-growing wood fiber treated by ultrasonic wave

TANG Ai-min, LIANG Wen-zhi

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology., Guangzhou 510640, China)

Abstract: Two kinds of fast-growing wood fibers, bleached sulphite pulp from *Pinus massoniana* Lamb and bleached sulfate pulp from *Eucalyptus urophylla*, were treated with ultrasonic. The changes in morphology and supermolecular structure of the treated cellulose fiber were characterized by scanning electronic microscopy, X-ray diffraction and FTIR-spectra. The accessibility of the fibers determined as water retention value (WRV) was also discussed. The results showed that significant changes occurred in the morphology of the ultrasonic treated cellulose fibers. These changes were: crack of cell wall, dislocation in the secondary wall middle layer(S_2), exposure and fibrillation of the S_2 layer. The results from FTIR and X-ray diffraction showed that the crystalline type of cellulose and the crystalline size has not changed during ultrasonic treatment, and the crystallinity changed according to the treatment conditions. The increased WRV of the treated cellulose fibers lead to an increase in accessibility and bonding force between the fibers.

Key words: ultrasonic; cellulose; fast-growing wood pulp; morphology; supermolecular structure; accessibility

1 前言

纤维素是地球上最为丰富的可再生资源, 纤维素产品和纤维素功能材料, 在人类的

生产和生活中扮演着重要的角色。对纤维素资源的利用研究是当前绿色化学的一项重要内容之一, 在能源不足和资源短缺的今天, 具有重大的现实意义。利用速生材木浆纤维作

① 收稿日期: 99-10-22; 修订日期: 99-11-15
作者简介: 唐爱民(1965-), 女, 博士研究生, 助理研究员。

为纤维素的主要来源,加强速生材制浆、造纸的基础和应用研究是解决当前全球性的木材资源短缺这一问题的主要途径之一^[1]。

植物纤维复杂的层次结构和纤维素两相结构严重地影响着纤维素的物理化学性质、对酶和化学试剂的可及度以及化学反应性能,从而也严重地影响着对纤维素的利用以及纤维素制品的性能和使用性能。为此,大量的研究致力于对纤维素进行各种化学和物理方法的预处理。近年来,人们对于超声作为一种新的能量形式变革化学反应发生了浓厚兴趣,目前超声在生物化学、有机合成、高聚物化学、分析化学、电化学、光化学、环境化学的各领域的研究非常活跃,并在研究和应用方面取得了许多成果^[2]。早在40年代,就有研究者提出将超声波应用于处理纸浆,使之产生机械的打浆效应^[3],但超声波处理纤维从未用于工业化生产;近年来美国的科学家提出将超声波应用于纸浆的脱墨处理^[4]及用于揭示木材纤维中微纤维的排列方向^[5],其研究指出了超声波对纤维细胞壁产生位移、变形、细纤维化作用等。

本文将超声技术应用于速生材木浆纤维的预处理,利用电镜、X-射线衍射技术、红外分析等现代测试技术,研究超声波对纤维素形态结构和超分子结构的影响、声空化作用引起纤维性质的变化等,以期为超声技术在纤维素科学技术领域及在造纸工业的应用提供理论上的参考。

2 实验原料和方法

2.1 实验材料

漂白亚硫酸盐马尾松(*Pinus massoniana* Lamb)纸浆(湿浆,编号GZ1),取自广州纸业集团公司,亚硫酸盐法蒸煮,次氯酸盐漂白,白度64%ISO;全漂白硫酸盐桉木浆(湿浆,编号HZAM),取自贺州广西贺纸有限责任公司。原料为广西柳州地区的速生尾叶桉(*E. urophylla*),树龄为7年左右,树径为12-

14cm。硫酸盐蒸煮,O(氧脱木素)、C/D(氯/二氧化氯)、EO(氧碱抽提)、D(二氧化氯)四段漂,白度87%ISO。

2.2 超声波处理

2.2.1 仪器

超声波发生器:(1)日本产生物细胞破碎机(探头式),功率0-200W可调,频率20kHz;(2)PTS-10006型超声波发生器(槽式),功率300W,频率25kHz。

2.2.2 超声处理方法

取相当于绝干浆2.64g的上述湿纸浆,加一定量水,用纤维分散机将纤维疏解后,用超声波发生器进行处理,处理后样品用蒸馏水反复冲洗,抽滤,湿样品置于冰箱中保存。干燥:样品真空干燥,温度45℃,时间6h。

2.3 测试分析

2.3.1 纸浆相对保水值(WRV)测定

采用改进的离心法^[6]测定,北京医用离心机厂,离心力3000g,时间15min。

2.3.2 纤维长度的测定

用KAJANI FS-200纤维长度测定仪测得一重、二重重均平均长度和数均平均长度以及细小纤维含量,并给出纤维长度分布。

2.3.3 纤维形态结构的电镜观察

真空干燥后的样品,粘台、真空喷金,用日立(HITACHI)S-510扫描电镜观察纤维表面形态和微细结构。

2.3.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

美国Analect REX-65A FTIR分析仪,测试样品过200目,固体KBr压片。由吸收峰的强度计算相对结晶指数: $N-O\ KI = A_{1372} / A_{2900}$ 。

2.3.5 广角X-射线衍射分析

日本理学(RIGAKU)D/MAX-1200型X-射线衍射仪,Cu靶,K α 射线,Ni片滤波, $\lambda = 1.5405 \times 10^{-10}$ m,管压40kV;扫描范围;步进扫描,步宽: $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$;固定时间3s;以分峰法计算结晶度(Xc);以谢乐(Scherrer)公

式计算垂直于 hkl 晶面的晶粒大小 L_{hkl} , 即 $L_{hkl} = K \lambda \beta \cos \theta / \Delta \rho$, β 为半峰宽, K 取 0.94。

3 结果与讨论

预处理一般对纤维素材料结构有如下影响: 改变纤维素的形态结构和超微结构, 提高纤维素的形态结构的可及度; 降低纤维素超分子结构的有序性, 即氢键和结晶结构的破坏, 提高纤维素的反应活性; 改变纤维素的分子结构, 如聚合度及其分布的变化。马尾松和尾叶桉是优良的速生树种, 是制浆造纸的优良纤维原料, 已在我国南方各省有大面积的种植。本文就超声波作用对这种两种速生材木浆纤维的形态结构、超分子结构的影响进行描述和讨论。

3.1 超声处理对纤维素形态结构的影响

Norman 和 Hung 的研究指出^[4,5], 超声波处理木浆纤维具有与机械打浆、精浆相似

的效果。声空化产生的微射流对纤维的冲击、剪切作用, 使纤维细胞壁出现裂纹(cracks)、细胞壁发生位移和变形, 初生壁和次生壁外层破裂脱离、次生壁中层(S_2)暴露出来, 或使纤维产生纵向分裂, 发生细纤维化。图 1 为马尾松纤维样品经超声波处理前后的扫描电镜(SEM)照片。未处理的纤维挺硬, 表面比较光滑(图 1a、b), 超声波处理后, 纤维出现裂纹、分丝纵裂现象, 次生壁中层在纤维表面暴露较多(图 1c、d), 纤维表面积增加, 有利于提高纤维对试剂的可及度以及纤维间的结合力。采用探头式生物细胞破碎器对桉木漂白硫酸盐浆进行处理, 扫描电镜照片显示, 裂纹首先在纤维的薄弱点及其附近出现(图 2a), 随着处理时间的延长, 超声波的机械作用及超声空化产生的微射流对纤维表面的冲击、剪切作用, 使裂纹发展, 并使纤维发生细纤维化(图 2b)。

表 1 超声处理对纤维长度的影响

编号	处理时间 (min)	数均长度 mm	一重重均 长度 mm	二重重均 长度 mm	细小纤维*		粗度 mg/m	根数
					数量%	重量%		
马尾松 P. Masson								
GZI	0	0.99	2.60	3.34	44.74	3.15	0.251	2472
GZIC26	40	1.02	2.51	3.22	41.68	2.95	0.274	2111
GZIC30	120	1.00	2.50	3.22	42.05	3.05	0.281	2057
桉木 E. urophylla								
HZAM	0	0.53	0.77	1.12	13.39	2.33	0.097	12100
HZAMC33	40	0.51	0.68	0.87	12.53	2.26	0.085	14400
HZAMC34	60	0.52	0.68	0.84	12.34	2.21	0.094	12500

* 细小纤维: 长度 < 0.2mm 的纤维

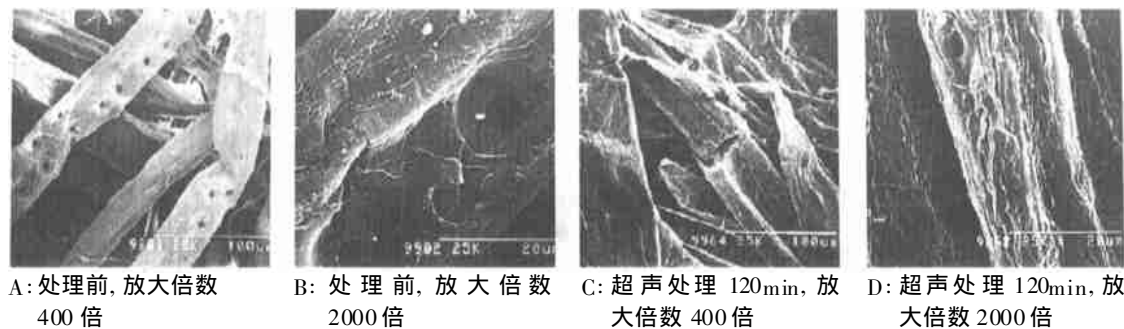
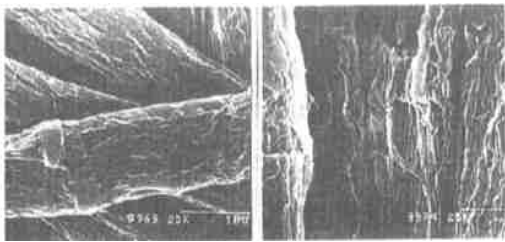


图 1 超声波预处理前后马尾松纤维形态结构的变化(300W, 25kHz)



a: 处理 1min, 放大倍数 3000 倍 b: 处理 6min, 放大倍数 3000 倍
图 2 桉木全漂浆纤维经超声波处理后的扫描电镜图(150W, 20kHz)

纤维的平均长度是纸浆的一项基本性质, 可以用数量平均和重量平均长度两种不同的方法表示。超声处理后, 两种纤维的数均长度变化(见表 1)不大, 而重均长度下降, 粗度略有变化。由于超声波对细胞壁物质的脱除作用, 而使重均长度下降, 这是容易理解的, 与文献^[7]叙述的木浆纤维在机械精浆机作用下, 纤维所发生的结构变化规律相似。而超声波处理后, 两种木浆纤维的细小纤维含量略有降低或变化不大, 说明在本实验条件下, 超声波对纤维细胞壁的“剥皮”作用或细胞壁物质的脱除作用, 并未使脱除物完全与纤维分离, 也不会造成纤维的切断。

3.2 超声处理对纤维素超分子结构的影响

由图 3 X-射线衍射图谱可见, 马尾松木浆纤维经超声波处理后, 其晶体类型无变化, 均为纤维素 I 晶体, 仍保持晶区与非晶区共存的状态; 尾叶桉木浆纤维超声处理后样品的 X-射线衍射图谱也与马尾松木浆纤维样品一致。超声处理后, 两种木浆纤维的 FTIR 谱图中均没有新峰出现, 说明经超声处理后, 没有新的官能团产生。这与文献^[8]的研究结果一致。超声处理后, 结晶尺寸变化不大, 而结晶度的变化规律则与超声波声强的大小、处理时间、原料特性有关(表 2、图 4、图 5)。这是超声空化作用在液-固系统中的声化学效应的结果。非均相体系中的声空化与在纯液体中的空化极不相同。这时有两种机理存在^[9]: 一是崩溃时微射流的冲击; 一是崩溃激波对界面的凹蚀。由于界面附近的不对称性会使气泡发生形变, 靠近固体一侧较平。这就

起到了一种强化作用, 使崩溃时产生快速运动的液体流, 并以大于 100m/s 的速度射向界面。这种微射流的出现与否和相邻固体表面的尺寸大小有关。固体表面的尺寸必须数倍于空化气泡的尺寸。根据计算, 本实验条件下产生的最大空化泡半径 R_{max} 为: 槽式 $R_{max} = 10.8\mu\text{m}$; 探头式 $R_{max} = 22.0\mu\text{m}$ 。本实验所用木浆纤维形态尺寸大小为: 马尾松纤维平均长度为 0.99mm, 平均宽度为 $32\mu\text{m}$, 其尺寸均大于空化泡半径; 尾叶桉纤维平均长度为 0.53mm, 平均宽度为 $15\mu\text{m}$, 宽度尺寸与空化泡半径相当。微射流的作用将使纤维素的结晶结构破坏, 结晶度下降^[8]。两种原料形态尺寸的差异, 使得马尾松纤维用槽式超声波发生器处理时结晶度下降, 处理 120min 时, 结晶度由 78% 降至 68% (表 2); 而尾叶桉用两种超声波发生器处理时, 其结晶度均比未处理样大或相当, 结晶度随时间的变化规律是非线性的, 如图 4、图 5 所示。

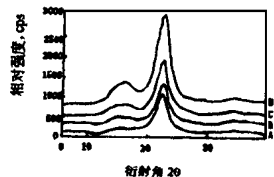


图 3 马尾松木浆纤维的 X-射线衍射图
A: 未处理 B: 处理 5min
C: 处理 20min D: 处理 40min
(超声处理条件: 功率 300W, 频率 25kHz)

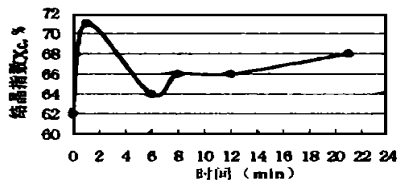


图 4 尾叶桉在超声处理过程中纤维素结晶度的变化(探头式 150W, 20kHz)

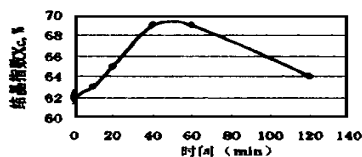


图 5 尾叶桉在超声处理过程中纤维素结晶度的变化(槽式 300W, 25kHz)

表 2 超声处理对纤维素结晶度的影响
(300W, 25kHz)

实验编号	处理时间 min	N-O·K1	结晶度 X _c , %	结晶尺寸 (002 面)
				L ₀₀₂ , nm
GZ1	0	1.3364	78	3.6
GZ1C21	5	1.2856	81	3.8
GZ1C24	20	1.2667	76	4.0
GZ1C26	40	1.2726	71	3.9
GZ1C30	120	1.3126	68	3.7

3.3 超声处理对纤维素可及度的影响

纤维素可及度 (accessibility) 即反应试剂抵达纤维素羟基的难易程度, 是纤维素化学反应的一个重要因素。它表示纤维素中无定形区的全部和结晶区的表面部分占纤维素总体的百分数。纤维素的可及度可采用化学方法、物理化学和物理方法进行测定, 其中, 用离心法测定保水值 (WRV) 是一个简单易行的方法^[6]。对纤维素的化学反应来说, 保水值依赖于纤维素材料的聚集态结构、微孔大小及其分布, 可以反映内部试剂可及的程度及纤维细纤维化的程度; 在纸浆的打浆过程中, 保水值比打浆度更能说明纤维的润胀程度和细纤维化程度, 更能说明纤维间结合力的大小。纸浆的保水值还可预示纸浆的抄造性能, 因此, 保水值是纸浆物理化学性能的重要指标。

结果表明, 木浆纤维经超声波处理后, 保水值增大, WRV 随处理时间增加而增大 (图 6)。WRV 随时间增加的幅度 (以 Δ WRV 表示) 与原料种类 (图 7)、超声波声强的大小 (图 8) 有关。不同原料、不同浆种的木浆纤维由于含半纤维素、木素的量不同, 其本身的 WRV 值不同。半纤维素含量愈多、木素含量愈低, 保水值愈大。从结晶度的数据来看, WRV 值与结晶指数 X_c 没有线性关系。保水值随处理增加而增大, 证实 WRV 不仅与结晶大小有关, 还与材料微孔大小及数量、胞腔体积大小有关。就 Δ WRV 大小来说, 当处理时间 < 120min 时, 马尾松的效果比尾叶桉显著; 当处理时间 > 120min 时, 尾叶桉的效果比马尾松显著, 这与两种原料纤维在超声处

理过程中发生的超分子结构、形态结构、比表面积等结构变化有关。与槽式超声波发生器相比, 探头式生物细胞破碎机声强大, 探头直接浸入处理样品中, 能量损耗很低, 因此处理效果好 (图 8), 但处理量较小。因此如何充分利用声能, 选择和设计合适的声化学反应器, 提高处理效果, 需做进一步的研究工作。

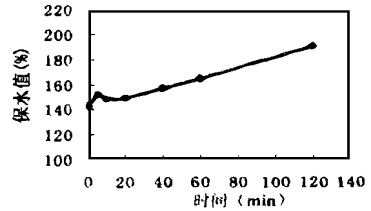


图 6 尾叶桉纤维保水值随超声处理时间的变化

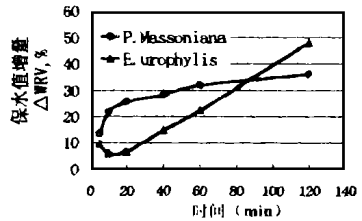


图 7 不同原料木浆纤维保水值增量随超声处理时间的变化

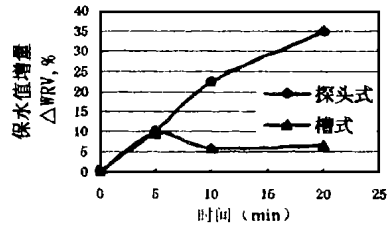


图 8 不同超声波发生器处理尾叶桉纤维保水值随时间变化

4 结 论

(1) 超声波处理能使木浆纤维的形态结构发生变化, 纤维细胞壁出现裂纹、细胞壁发生位移和变形、有更多的次生壁中层 (S₂) 暴露出来。

(2) 超声处理后的木浆纤维仍保持原有的纤维素晶型和两相共存的微细结构, 晶粒

(下转第 85 页)

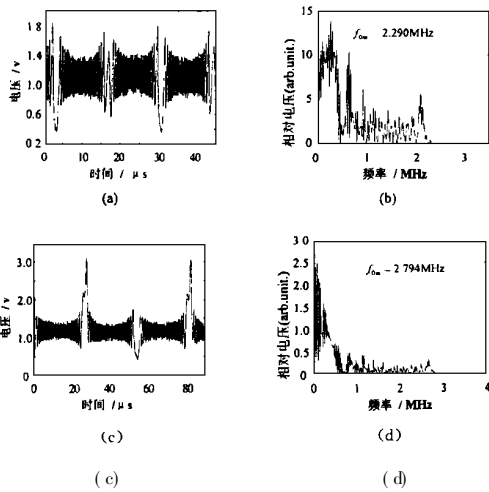


图 3 (a) 18.25kHz 的换能器在功率为 14.5W 时检测器的输出信号

- (b) 14.5W 时的频谱
 (c) 20.4W 时检测器的输出信号
 (d) 20.4W 时的频谱

时半周期内的条纹数明显大于电功率小时相应的条纹数,但是大电功率时的信号幅度却明显的小于小电功率时信号的幅度,这是由于高功率时换能器表面振动速度较功率小时为大,条纹移动速度很快,在光电检测器中的

光子数尚未达到饱和之时条纹已经移过,所以光电检测器的输出电流幅值减小,但信号的相位变化仍反映了换能器表面的振速。

3 结 语

本文介绍了激光测振方法,并针对不同频率介绍了不同的信号处理方法。应用实验结果表明利用激光干涉测振的条纹计数法与瞬态最大频率频率法都能对换能器表面的振幅及振速进行绝对测量,两者测量结果一致。但条纹记数法仅可用于周期振动,而瞬态最大频率法不仅可用于周期振动的振速测量,也可用于非周期振动的表面测速。

参考文献:

[1] C B Scruby and L E Drain, Laser Ultrasonics: Techniques and Applications [M]. Adam Hilger., 1990.
 [2] Gilheary J J, Optical Homodyning: Theory and Experiments [J]. Am. J. Phys., 1991, 39(5): 507.
 [3] 何祚镛. 赵玉芳编. 声学原理基础[M]. 国防工业出版社, 1981: 247.

(上接第 82 页)

尺寸基本保持不变,而结晶度的变化则与原料种类、超声处理的条件有关。

(3) 超声波处理后,纤维的保水值增大,可提高材料对试剂的可及度及纤维间的结合力。由于声化学机理异常复杂,超声空化效应的影响因素很多,所研究的体系又是一个有非对称尺寸不均匀固体存在的非均匀相复杂体系,目前的研究尚未能充分解释超声空化对纤维素纤维的作用机理,有待于开展进一步的研究和工作。

本文经丘泰球教授审阅指导,特此致谢。

参考文献:

[1] Jiayang Chen, Industrial Production and Research Results on Pulping and Papermaking of Fast-Growing Woods in China, Proceeding of the International Symposium on Emerging Technologies of Pulping and Papermaking of Fast-Growing

Wood[M]. Nov. 23, 1998, Guangzhou, China. 36-50.

[2] 赵逸云, 鲍慈光, 冯若等. 化学通报[J], 1994, (8): 26-29.
 [3] (美) J P 凯西主编, 董芝元等译. 制浆造纸化学工艺学(第三版, 第二卷)[M]. 化学工业出版社, 1988 年第一版: 40-41.
 [4] Norman, J. C., Sell, N. J and Daneelski, M. Tappi[J], 1994, 77(3): 151-158.
 [5] Hung Chih-Lin. Wood and Fiber Science[J], 1995, 27(1): 49-54.
 [6] Weise, U, Maloney, T and Paulapuro, H. Cellulose[J]. 1996, 3: 189-202.
 [7] Hamad, W. Y, and Provan, J W. Cellulose [J], 1995, 2: 159-177.
 [8] 熊健, 叶君, 梁文芷. 声学学报[J], 1999, 24(1): 66-70.
 [9] 丁东. 声学技术[J], 1992, 11(3): 41-44.