

# 纤维素-二氧化硅复合颗粒的制备与表征

柏正武<sup>1,2</sup>, 徐小琴<sup>1</sup>, 金芬芬<sup>1</sup>, 陈 伟<sup>1\*</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化学过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**探索了可用作色谱填料的纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的制备方法, 将纤维素和硅胶溶于 NaOH/尿素体系中, 得到纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液, 用溶胶-凝胶转相法制得复合颗粒. 研究了乳化剂用量、搅拌转速、纤维素分子量以及纤维素和 SiO<sub>2</sub> 的投料比对所制备的复合颗粒粒径和形貌的影响, 以扫描电镜、粒径分析等对复合颗粒进行了表征. 发现粘度小的分散相和分子量小的纤维素适合制备粒径大的复合颗粒, 反之亦然. 当纤维素与 SiO<sub>2</sub> 的投料比大于 3:1 时, 复合颗粒呈球形, 小于 3:1 时, 多数颗粒的形状为无定形; 当乳化剂 Span 80 的用量为 10%, 搅拌转速为 600 r/min 时, 复合颗粒的形状较规则. 在不同的条件下, 所制备颗粒的体积平均粒径为 9~45 μm, 比表面积在 110~480 m<sup>2</sup>/g 之间. 调节乳化剂用量、搅拌转速、纤维素分子量以及纤维素与 SiO<sub>2</sub> 的投料比, 能制备出粒径适当、比表面积大的复合颗粒, 这些颗粒具有介孔结构, 且孔径分布较均匀, 机械强度高, 适合用作色谱分离填料.

**关键词:**纤维素; SiO<sub>2</sub>; 复合颗粒; 溶胶-凝胶法; 制备工艺

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.02.003

## 0 引 言

纤维素具有来源丰富、生物相容性好、物理及化学性质稳定等特点<sup>[1-2]</sup>, 广泛用于纺丝、制模、生产无纺布或制备功能材料等方面. 此外, 纤维素对有机物有较强的吸附能力, 且具有手性结构, 还常用于色谱分离. Zhang 等采用预冷的 NaOH/尿素水溶液迅速溶解纤维素, 得到透明的溶液<sup>[3-5]</sup>, 利用这种新溶剂体系已制备出多种新型材料<sup>[6-9]</sup>. 例如, 他们以这种溶剂体系制备了纤维素微球, 用这些微球作为色谱填料对聚氧化乙烯(PEO)进行分级<sup>[10]</sup>. 因纤维素微球的机械强度低, 作为色谱填料使用时, 稳定性欠佳. 如果在其中加入无机组分, 形成复合材料, 则机械强度将会得到提高. 并且纤维素上的羟基还可以进行衍生化, 制备各种功能化的材料. 本文用纤维素和 SiO<sub>2</sub> 为原料, 以 NaOH/尿素水溶液溶解纤维素和 SiO<sub>2</sub>, 探索制备用于色谱分离的复合颗粒的工艺条件, 这一工作尚未见文献报道.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

JSM-5510LV 扫描电镜(日本); Winner 2000

激光粒度分析仪(济南, 中国); TGA Q50 V20.10 Build 36 热重分析仪(美国); Micromeritics 比表面积分析仪(美国).

棉短绒浆(湖北襄樊棉厂,  $M_n: 9.3 \times 10^4$ ); 柱层析硅胶(青岛科普分离材料有限公司); 液体石蜡(天津博迪化工股份有限公司, 分析纯); Span 80(天津福晨化学试剂公司). 其余试剂均为市售分析纯.

### 1.2 实验步骤

**1.2.1 纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液的制备** 纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液(I)的制备: 将 3.7 g 硅胶溶于 72.8 g 质量分数为 6.5% 的 NaOH 水溶液中, 于 70 °C 下加热 20 min, 得到 4.8% (质量分数, 以 SiO<sub>2</sub> 计) 的硅胶液. 将 2.5 g 棉短绒浆迅速加入预冷至 -12 °C 的 100 g NaOH/尿素/H<sub>2</sub>O=7/12/81 (质量比) 的溶液中, 强力搅拌 2 min, 得到透明的纤维素溶液 (2.4%). 将 50 g 纤维素溶液和 75 g 硅胶溶液相混合, 搅拌 5 min, 形成均相溶液, 于 2 000 r/min 下离心 3 min 脱气泡. 该纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液的组成为: 纤维素/SiO<sub>2</sub> (质量比)=1/3.

纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液(II)的制备: 按上述方法制备硅胶溶液(质量分数 4.8%) 和纤维素溶液(质量分数 0.61%), 将 50 g 纤维素溶液和 75 g 硅胶溶

收稿日期: 2012-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(50973086)

作者简介: 柏正武(1963-), 男, 安徽南陵人, 教授, 博士, 博士研究生导师. 研究方向: 手性分离材料. \* 通信联系人

液相混合,得到纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 1/12 的混合溶液溶液。

纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液(III)的制备:将棉短绒浆撕成片状,置于质量分数 14% 的盐酸溶液中于 20 ℃ 下浸泡 2 h,依次用水和乙醇洗涤,干燥备用,测得其  $M_n$  为  $7.6 \times 10^4$ 。按(I)中的方法制备硅胶溶液(质量分数 7.0%)和经降解后的纤维素溶液(质量分数 4.3%),将 50 g 纤维素溶液与 10 g 硅胶溶液混合,得到纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 3/1 的混合溶液。

纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液(IV)的制备:以(I)中的方法,制备纤维素-SiO<sub>2</sub> 混合溶液,纤维素的分子量  $M_n$  为  $4.0 \times 10^4$ ,纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 1/3。

纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液(V)的制备:按(III)中的方法,将棉短绒降解 3 h,制得  $M_n$  为  $6.0 \times 10^4$  的纤维素。配制质量分数为 4.3% 的纤维素溶液及质量分数为 5.3% 的硅胶溶液,将 50 g 纤维素溶液和 10 g 硅胶溶液相混合,得到纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 4/1 的混合溶液。

**1.2.2 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的制备** 将 200 g 液体石蜡和 28 g Span 80 置于 500 mL 三口烧瓶中,搅拌 30 min 后,在 15 min 内缓慢滴入 50 g 纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液(I),控制搅拌转速为 600 r/min,于 20 ℃ 下乳化 5 h,40 ℃ 下预固化 2 h,随后用质量分数 20% 稀盐酸溶液调混合物的 pH 值至 7.0,体系破乳,析出纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒,继续搅拌 30 min。混合物经离心分离,依次用丙酮-水、丙酮洗涤数次,真空干燥 12 h,得到纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒。将干燥过的复合颗粒用水超声分散,再用丙酮洗涤,离心后真空干燥,得到粉末状纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒 CM-1。

分别用纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液(II)、(III)、(IV)、(V)代替溶液(I),制备出复合颗粒 CM-2、CM-3、CM-4 和 CM-5。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合颗粒的制备

**2.1.1 分散相对颗粒粒径的影响** 用溶液(I)制备复合颗粒,在其它工艺参数均不变的情况下,选用不同的有机介质作分散相,所制备的复合颗粒粒径大小如表 1 所示。从表 1 可知,分散相粘度对颗粒粒径有明显的影响,当分散相黏度较低时复合颗粒粒径较大,所以,应选择适当的分散相以制备所需要粒径的复合颗粒。

#### 2.1.2 纤维素分子量对复合颗粒粒径的影响

在其它因素不变的条件下,用溶液(I)和(IV)制备复合颗粒,以研究纤维素分子量对复合颗粒粒

径的影响。纤维素与 SiO<sub>2</sub> 的投料比相同,但是纤维素分子量不同,所制备的颗粒粒径也不相同。从表 2 可以看出,由分子量大的纤维素制得的复合颗粒粒径较小且分布集中,并且形状相对较规则。纤维素分子量越大,其链越长,对硅胶包裹得越严实,形成的复合颗粒粒径就越小。若要制备硅胶含量相同的复合颗粒,应选用分子量较大的纤维素。

表 1 分散相对复合颗粒粒径的影响

Table 1 The effect of dispersants on the particle sizes of the composite beads

分散相	黏度/(mPa · s)	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$
环己烷 *	0.90	36.07	44.44
甲苯 *	0.55	26.18	32.79
液体石蜡	34.00	19.62	29.07

注: \* 环己烷、甲苯的粘度引自参考文献[11]。

表 2 纤维素分子量对复合颗粒粒径的影响

Table 2 The effect of the molecular weight of cellulose on the particle size of the composite beads

纤维素分子量 $\times 10^4/\text{Da}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$
4.0	8.30	13.30
9.3	7.81	9.55

**2.1.3 乳化剂用量对颗粒形貌的影响** 在其它因素不变的情况下,用溶液(III)制备复合颗粒,当 Span 80 用量为 26 g 时,通过显微镜观察,颗粒形状多数为无定形;当 Span 80 用量为 30 g 时,大多数颗粒为球形;当 Span 80 用量为 28 g 时,复合颗粒基本上都是球形。所以总的来看,当乳化剂用量为 28 g 时,复合颗粒的形貌最好。

**2.1.4 搅拌速度对颗粒形貌的影响** 在其它因素均不变的情况下,用溶液(III)制备复合颗粒,当搅拌速度为 1 000 r/min 时,通过显微镜观察,颗粒形状多数为无定形;当搅拌速度为 400 r/min 时,大多数颗粒为球形,少部分为无定形;当搅拌速度为 600 r/min 时,复合颗粒基本上都是球形,形状相对规则。所以,乳化体系的搅拌速度为 600 r/min 时较适宜。

**2.1.5 纤维素/SiO<sub>2</sub> 的比例对复合颗粒形貌的影响** 纤维素和 SiO<sub>2</sub> 的投料比对复合颗粒的形貌有较大的影响。表 3 显示的是纤维素和 SiO<sub>2</sub> 投料比与颗粒形状及 SiO<sub>2</sub> 含量的关系,在其它因素均不变的情况下,当纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 1:12 时,通过显微镜观察,所制备的颗粒形状为无定形;当纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 1:3 时,所制备的颗粒形状多数为无定形,少量呈球形;当纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 3:1 时,颗粒大多为球形;当纤维素/SiO<sub>2</sub> 为 4:1 时,颗粒

基本上均为球形,形状较规则.从以上结果可知,纤维素-SiO<sub>2</sub> 溶液中纤维素含量的增加,有利于形成形貌较规整的复合颗粒.

表 3 纤维素与 SiO<sub>2</sub> 的投料比对复合颗粒 SiO<sub>2</sub> 含量的影响

Table 3 The effect of cellulose/SiO<sub>2</sub> fed ratio on the content of SiO<sub>2</sub>

纤维素-SiO <sub>2</sub> 溶液	颗粒名称	纤维素/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 质量分数 *	复合颗粒形状
I	CM-1	1 : 3	75%	球形颗粒较少
II	CM-2	1 : 12	88%	无定形
III	CM-3	3 : 1	34%	球形
V	CM-5	4 : 1	18%	球形

注: \* 用热重分析(TGA)法测定.

## 2.2 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的表征

图 1 是纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的 SEM 图,从

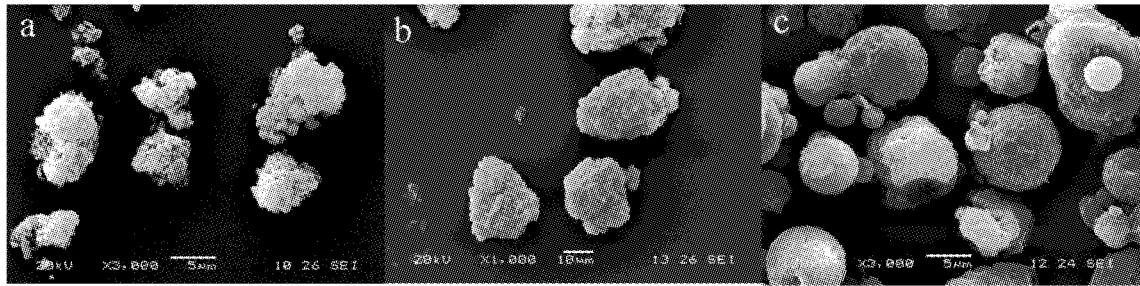


图 1 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的 SEM 图

Fig. 1 The SEM images of cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads

注: CM-1(a)、CM-2(b)、CM-3(c).

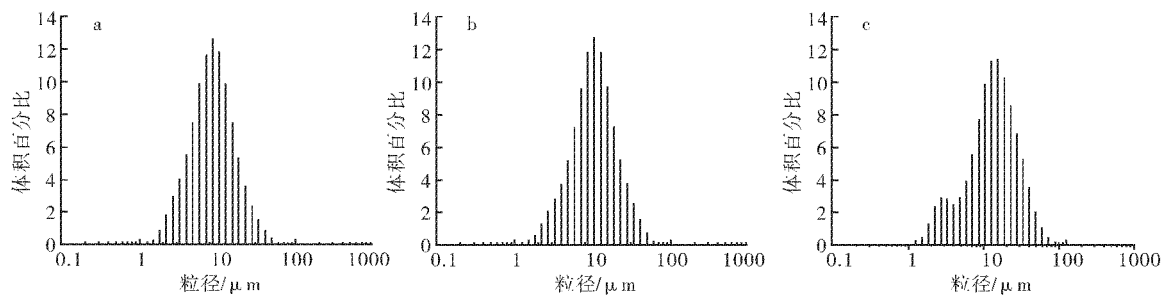


图 2 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的粒径分布图

Fig. 2 The particle size distribution of composite beads

注: CM-1(a)、CM-2(b)、CM-3(c).

用氮吸附法测定颗粒的比表面积和孔径分布,根据 BET 法计算比表面积,根据 BJH 法确定孔径. CM-1、CM-2、CM-3 的吸附脱附等温曲线有典型的 IV 型吸附线特征(图 3)<sup>[12]</sup>,吸附线和脱附线组成的滞后环较窄,说明孔道结构较规整,无明显瓶颈效应<sup>[13]</sup>.表 4 显示这三种颗粒均有较大的比表面积和孔体积,以 CM-1 的比表面积和孔体积为最大,表明这些颗粒有较发达的孔结构.从

该图可知纤维素与 SiO<sub>2</sub> 已经复合在一起,当 SiO<sub>2</sub> 含量较高时(如 CM-1),复合颗粒呈无定形,表面粗糙,多孔;而当纤维素含量相对较低时(如 CM-3),复合颗粒呈现球形.

图 2 是纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的粒径分布图,由该图可知,CM-1 和 CM-2 的粒径呈现较好的正态分布,而 CM-3 的粒径分布相对较宽. CM-1、CM-2 和 CM-3 的  $D_{av}$  分别为 9.55、11.50 和 13.93  $\mu\text{m}$ .

表 4 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒的比表面积、孔体积以及孔径

Table 4 The specific surface areas, pore volumes and pore sizes of cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads

复合颗粒	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔体积/(cm <sup>3</sup> /g)	孔径/nm
CM-1	472	0.90	7.62
CM-2	276	0.70	10.16
CM-3	116	0.26	8.96

孔体积及孔面积随孔径分布的情况来看,三种复合颗粒的孔都属于中孔,孔径分布较为均匀(图 4).对三种颗粒的粒径、比表面积和孔径分布的分析可知,这些颗粒均适合于用作色谱分离的填料.

由图 5 可知,在 25~800  $^{\circ}\text{C}$  范围内复合颗粒的热失重分为三个阶段.第一阶段的热失重发生在 25~150  $^{\circ}\text{C}$  范围内,是由于颗粒表面及内部吸附的水和少量有机溶剂挥发造成的,通过计算可

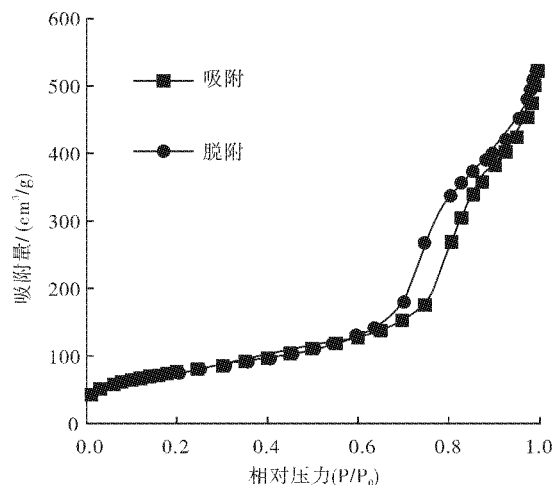


图 3 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒 CM-2 的吸附-脱附等温线  
Fig. 3 The adsorption-desorption isothermal curves of cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads CM-2

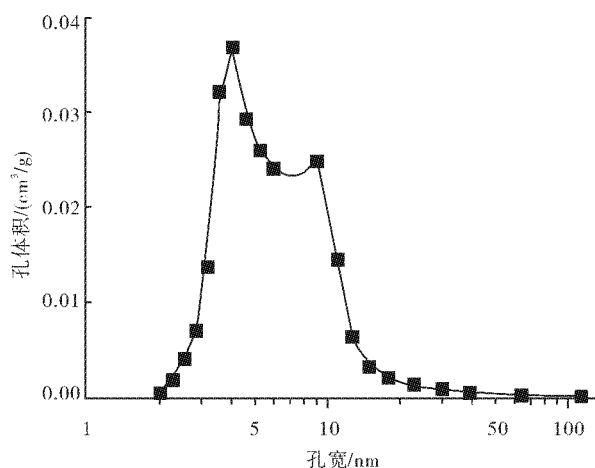


图 4 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒 CM-3 的孔体积分布曲线  
Fig. 4 The pore volume distribution curve of cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads CM-3

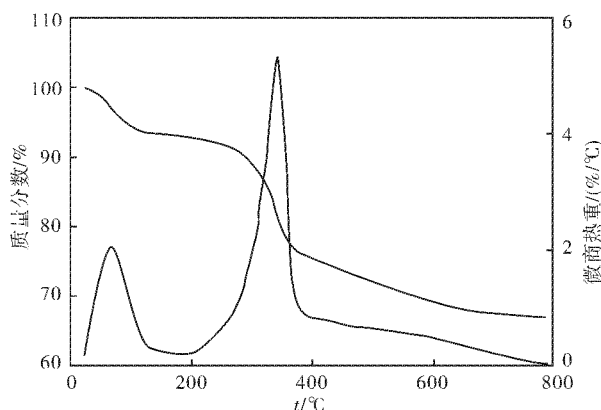


图 5 纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒 CM-1 的热重分析图  
Fig. 5 The TGA curve of cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads CM-1

知这些挥发物约占总质量的 5%。第二阶段的失重发生在 200~450 °C 范围内,是由于在高温下纤维素开始断链及分解所致。通过计算可以知道复合颗粒 CM-1、CM-2 和 CM-3 中纤维素分别占总质

量的 19.3%、8.2% 和 60.4%。溶液(III)中纤维素与 SiO<sub>2</sub> 的质量比为 3 : 1, CM-3 中的 SiO<sub>2</sub> 含量理论上应为 25%, 而实际上为 34.2%, 可能是因为有少部分纤维素没有与 SiO<sub>2</sub> 复合, 自身形成单一纤维素颗粒, 在水油分离的过程中损失了。第三阶段的失重发生在 450 °C 以上, 是由于在高温下硅羟基脱水所致。

### 3 结 语

a. NaOH/尿素体系能用于制备纤维素-SiO<sub>2</sub> 复合颗粒, 当纤维素与 SiO<sub>2</sub> 的投料比不小于 3 : 1 时, 复合颗粒呈现球形, 形状较规则; 当纤维素与 SiO<sub>2</sub> 的投料比小于 3 : 1 时, 复合颗粒呈现无定形, 但其有更大的比表面积。

b. 在纤维素与 SiO<sub>2</sub> 投料比及制备条件相同时, 用分子量大的纤维素制备的复合颗粒的粒径相对较小, 反之亦然。

c. 所制备的颗粒属于中孔材料, 有较大的比表面积, 粒径在 9~45 μm 之间, 适合用作色谱填料。

### 致谢

本文工作得到国家自然科学基金(50973086)的资助, 以及武汉大学张俐娜院士课题组在溶解纤维素方面的技术指导, 在此致以真诚的谢意!

### 参考文献:

- [1] Kim J, Yun S, Ounaies Z. Discovery of cellulose as a smart material [J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (12): 4202-4203.
- [2] Gindla W, Keckesb J. All cellulose nanocomposite [J]. *Polymer*, 2005, 46(23):10221-10222.
- [3] Cai J, Zhang L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea aqueous solution [J]. *Macromol Biosci*, 2005, 5, 539-548.
- [4] Qi H, Chang C, Zhang L. Effect of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in NaOH/Urea aqueous solution [J]. *Cellulose*, 2008, 15: 779-787.
- [5] Zhou J, Chang C, Zhang R, Zhang L. Hydrogels prepared from unsubstituted cellulose in NaOH/Urea aqueous solution [J]. *Macromol Biosci*, 2007 (7): 804-809.
- [6] Zheng H, Zhou J, Du Y, et al. Cellulose/chitin films blended in NaOH/Urea aqueous solution [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86:1679-1683.
- [7] Cai J, Zhang L, Zhou J, et al. Multifilament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/Urea

- aqueous solution: structure and properties [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 821-825.
- [8] Cai J, Zhang L, Zhou J, et al. Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/Urea aqueous solution [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1558-1562.
- [9] Mao Y, Zhou J, Cai J, et al. Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/Urea aqueous solution [J]. *J Membr Sci*, 2006, 279: 246-255.
- [10] Luo X, Zhang L. Creation of regenerated cellulose microspheres with diameter ranging from micron to millimeter for chromatography applications [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 5922-5929.
- [11] 达世禄. 色谱学导论[M]. 武汉:武汉大学出版社, 1988, 313.
- [12] 陈永. 多孔材料制备与表征[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2010:4.
- [13] 魏东伟,杨新丽,王海燕,等. 中孔分子筛的合成与表征[J]. 郑州大学学报:理学版, 2002, 34(3): 65-67.

## Preparation and characterization of cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads

**BAI Zheng-wu<sup>1,2</sup>, XU Xiao-qin<sup>1</sup>, JIN Fen-fen<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>1</sup>**

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institution of Technology, Wuhan 430074, China;

2. The Key Laboratory of Green Chemical Process of the Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The aim of the present work is to develop a method to prepare cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads, which can be used as chromatographic packing materials. Thus, cellulose and silica gel were dissolved in an aqueous solution of NaOH/urea, and then cellulose-SiO<sub>2</sub> composite beads were prepared by a sol-gel method. The influence of the fed amount of the emulsifier, the stirring speed, the molecular weight of cellulose and the fed ratio of cellulose and SiO<sub>2</sub> on the particle size and the morphology of cellulose-SiO<sub>2</sub> beads were studied. The composite beads were characterized by scanning electron microscopy, particle size analysis etc. It is found that the dispersant of low viscosity and the cellulose of low molecular weight are suitable for the preparation of the composite beads of large particle size, and vice versa. When the fed ratio of cellulose and SiO<sub>2</sub> is higher than 3 : 1, the composite beads are spherical in shape, and are irregular when the fed ratio is less than 3 : 1. The emulsifier of 10% Span 80 and the stirring speed of 600 r/min are the appropriate technique parameters to prepare regular composite beads. The volume-average diameters and the specific surface areas of the as-prepared composite beads are in the ranges from 9 μm to 45 μm, and from 110 m<sup>2</sup>/g to 480 m<sup>2</sup>/g, respectively. The composite beads with appropriate particle sizes and big specific surface areas can be prepared by adjusting the fed amount of the emulsifier, the agitation speed, the molecular weight of cellulose and the fed ratio of cellulose and SiO<sub>2</sub>. These beads possess mesoporous structures and high mechanical strength. Their pore diameters are relatively uniform. Accordingly they are applicable to be used as chromatographic packing materials.

**Key words:** cellulose; SiO<sub>2</sub>; composite beads; sol-gel method; preparation technique

本文编辑:张 瑞