

纳米纤维素在复合材料领域的研究进展

杨严仲^{1,2},高旭^{1,2},席蓓^{1,2},马婧^{1,2},李伟^{1,2},鲜亮^{1,2*}

(1.西北民族大学 化工学院,甘肃 兰州 730124;2.西北民族大学环境友好复合材料国家民委重点实验室,甘肃 兰州 730124)

摘要:纳米纤维素,因具有可再生性、可降解性、低密度、高力学性能、高表面积、生物相容性等多种优良的物理化学性质,被广泛应用于复合材料等诸多领域。综述了纳米纤维素的制备方法以及在复合材料方面应用进展,并对纳米纤维素的未来发展进行了展望。

关键词:纳米纤维素;复合材料;研究进展

中图分类号: TQ340 文献标识码: A 文章编号: 1008-021X(2022)16-0118-03

DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2022.16.037

Application Progress of Nanocellulose in the Field of Composite Materials

Yang Yanzhong^{1,2}, Gao Xu^{1,2}, Xi Bei^{1,2}, Ma Jing^{1,2}, Li Wei^{1,2}, Xian Liang^{1,2*}

(1.School of Chemical Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730124, China; 2.Key Laboratory of Environmental Friendly Composites, State Ethnic Affairs Commission, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730124, China)

Abstract: Nanocellulose is widely used in composite materials and many other fields because of its excellent physical and chemical properties such as reproducibility, degradability, low density, high mechanical properties, high surface area, and biocompatibility. This article reviews the production methods of nanocellulose and its application progress in composite materials, and prospects for the future development of nanocellulose.

Key words: nanocellulose; composite material; research progress

目前,能源危机以及资源匮乏问题已迫在眉睫,为满足社会发展的需求,寻找可再生的绿色环保材料成为解决这一问题的关键。

纳米纤维素是一种绿色环保且可再生的材料。自从 1949 年 Rānby^[1] 使用硫酸对木材和棉花纤维素进行水解产生稳定的胶体大小的纤维素晶体后,人们对这种材料产生了极大的兴趣,并相继利用酸水解从各种原料中制备出了不同的纳米纤维素,如微晶纤维素、甜菜初级细胞壁纤维素、被囊酸纤维素和风信子纤维素等。近年来,纳米纤维素由于其绿色环保的特点而受到更多研究者的关注。

一般而言,纳米纤维素指纤维素提取物或者加工材料,是一种纳米尺寸的材料。它是从纤维素来源中获得的晶体结构域^[2],而纤维素来源于地球上无处不在的绿色植物,也有小部分来源于动物和细菌。纳米纤维素不仅具有优良的力学性能与良好的生物相容性,还有着有趣的光学性能。在 Dumanli 等^[3]的研究中发现,当把 4% 的纳米纤维素悬浮液倒入聚苯乙烯培养皿之中并且缓慢蒸发,就会产生尺寸在几微米到几十微米不等的多色手性向列纤维素薄膜,它会选择性地反射特定波长偏振光。根据制备条件的不同,就会表现出不同颜色的区域。本文主要介绍纳米纤维素的几种制备方法以及在复合材料方面的应用。

1 纳米纤维素的制备

纳米纤维素可以通过两类途径获得:由生物自下而上合成或从植物材料自上而下分解获得^[4]。

根据制备方式的不同纳米纤维素可分为三种:

(1) 纤维素纳米晶体(Cellulose Nanocrystals, CNCs),也称为纳米晶纤维素(Nanocrystalline Cellulose, NCC)和纤维素纳米须(Cellulose Nanowhiskers, CNWs),主要由酸水解的方式生产,硫酸是其中使用最多的酸。

收稿日期: 2022-03-17

基金项目: 西北民族大学 2021 年度研究生科研创新项目(Yxm2021105)。

作者简介: 杨严仲,硕士研究生,研究方向为环境友好复合材料。

通信作者: 鲜亮,副教授,硕士生导师,主要从事纳米材料及催化。

(2) 纤维素纳米纤维(Cellulose Nanofibrils, CNFs),也称为纳米纤维化纤维素(Nano-Fibrillated Cellulose, NFC),可以通过三种方式来生产: 机械处理,如研磨; 化学处理,如 TEMPO 表面氧化^[5]; 化学和机械的组合处理。

(3) 细菌纤维素(Bacterial Cellulose, BC),由微生物产生,如醋酸杆菌。

不同方式制备的纳米纤维素具有不同结晶度、表面化学性质和力学性能^[6]。这决定了它们的性质和功能,因而具有不同的用途。

CNCs 主要由酸水解制备。因为纤维素具有卷曲和柔软的平面形状,表面粗糙且存在少量凹坑。而这种扁平卷曲形状能够增加其表面积,使纤维比典型的棉纤维更具有反应性,有利于化学反应,如酸性水解^[7]。通过酸的化学作用,纤维素断裂产生纳米纤维素,由于不同植物的结晶区与非结晶区比例不同,这导致了纳米纤维素的特性在很大程度上取决于原料,尤其是尺寸^[8]。因此不同的原材料可以用来生产特定尺寸的纳米须。在这种制备方法中的主要差别在于原料以及预处理的方式。

Malucelli 等^[9]指出通过化学预处理可以修饰纤维的官能团。带电离子取代羟基可以促进更强的静电斥力,从而提高悬浮液的稳定性。通过碱处理的样品表现出较低的稳定性,而且会减少纤维素链之间的氢键。结果表明,预处理大大提高了纳米纤维素的性能,在保持纳米纤维的物理化学和机械性能的同时,可以进一步减少能量消耗。Fernanda 等^[10]以松木和玉米芯为原料,通过盐酸与醋酸混合溶液共热去除木质素,冰水浴下使用硫酸与之水解,成功制备出了 NCC。根据实验结果显示,由松木制备的 NCC 结晶指数为 67.8%,玉米芯为 70.9%。

Rosa 等^[11]以椰子壳纤维为原料,采用漂白后酸水解法制备了纤维素纳米晶须。并且研究了漂白次数和硫酸水解时间

等制备条件对制备纳米晶须的影响。其中漂白的具体方法为将原料放入含有亚氯酸钠和冰醋酸的蒸馏水中加热,搅拌,冷水洗涤^[12]。结果未观察到制备条件和粒径之间可能存在的相关性。但发现残余木质素含量比较高时可以提高它的热稳定性,这表明通过控制反应条件可以调整纳米晶须的热性能。且发现漂白次数少时,更容易提取出纳米纤维素。

Rosa 方法中的漂白步骤由于使用了亚氯酸钠这一种公认的污染物质,容易造成环境污染。Diego 等^[13]改进了工艺,通过椰子壳与盐酸和乙酸溶液共热去除木质素。在漂白步骤将亚氯酸钠替换为碱性过氧化物进行漂白,即使用质量分数 5% 过氧化氢和质量分数 4% 氢氧化钠的溶液和纤维素以体积比 1:20 在 50 °C 的烧杯中进行漂白。在最后使用了低浓度的硫酸进行水解。实验结果表明该方法能够制备出纳米纤维素,并且还能很好地分离出木质素。该研究指出低浓度的硫酸可能比高浓度硫酸更适合制备纳米纤维素,但需要进一步验证。

CNFs 的制备方式多样,其中 TEMPO 氧化法是制备 CNFs 最常见的方法之一,与酸水解的区别主要在于使用了 TEMPO 试剂。Youssef 等^[5]以动物纤维素为原料,先使用漂白的方法进行预处理,然后溶于去离子水制备成悬浮液,接着加入等量葡萄糖后使用超声波器超声 5 min,超声完毕后加入 TEMPO 和溴化钠,随后缓缓加入次氯酸钠,并使用氢氧化钠将溶液 pH 值调节至 10,30 min 后加入甲醇和盐酸进行水解。根据后续检测显示,盐酸水解制备 CNFs 表面的羟甲基被羧基化,使得表面产生了许多电荷,这使得制备具有表面功能光谱的 CNFs 开辟了途径。

此外,机械制备法也是一种常用方法。20 世纪 80 年代, Turbak 和其同事开发了一种新的方法,直接从木材纤维素纤维中反复高压均质处理制备高纤维化纤维素,即微纤维化纤维素^[14]。此外还有低温粉碎,蒸汽爆破等。机械制备的方法能耗很大,通常不单独拿来使用。为了减少能耗,需要对纤维素进行预处理,以减少后续的能量消耗。其中纤维素微纤维表面的低程度的酶解、羧甲基化、乙酰化、氧化和其他位置选择性修饰已被应用于木材纤维素的预处理,以减少机械剪切过程中的能量消耗,还可以提高最后获得的 NFCs 的性能^[15]。

纳米纤维素也可以由某些细菌合成。Brown^[16]发现在将醋酸杆菌放置在培养皿中自由生长时,培养液表面出现了果冻状半透明团。在培养过程中这种物质会迅速增加,直到整个液体表面被凝胶状的膜覆盖,并且在非常有利的条件下,可能达到 25 mm 的厚度。Barsha 和 Hibbert^[17]也通过一系列实验表明,在培养过程中观察到的果冻状物质在化学结构上与棉花纤维素相同,这种纤维素现在被称为细菌或微生物纤维素。在随后的几十年里,从腐烂的蔬菜水果中陆续发现了多种可以生成 BC 的细菌。但是细菌产生纤维素的原因却一直不得而知。可能是细菌通过建造这样一个“笼子”,并把自己限制在其中,营养物质很容易通过扩散进入,但敌人和重金属离子无法靠近^[18]。

2 纳米纤维素的改性

纳米纤维素来源于纤维素,化学改性方法相同。主要针对其分子结构中的三个醇羟基, C₆ 伯羟基和 C₂、C₃ 仲羟基。基本所有的化学反应都与葡萄糖剩基上的三个基团息息相关,一般 C₆ 上的羟基比 C₂ 和 C₃ 的仲羟基的反应活性高,但是在纤维素醚化的反应中,由于位阻效应使得 C₆ 上的伯羟基最先发生反应^[19]。改性的目的是为了引入新的基团或是同性电荷,使得原材料获得更好的性能,如更强的分散性、疏水性等。

以疏水性改性为例,纤维素本身含有较多的羟基,具有很好的亲水性,因此来源于纤维素的纳米纤维素也具有良好的亲

水性。而这良好的亲水性有时会使得材料性能下降,如在潮湿环境下使用时强度下降,这一点就会让材料的应用领域受到限制。为了解决这一问题,研究者提出了更多的改性方法,如物理吸附改性,酯化/乙酰化改性,接枝共聚改性,硅烷偶联剂改性等。

Alina 等^[20]提出了一种利用半乳葡甘露聚糖 (Galactoglucomannan, GGM) 衍生物修饰 NFC 表面的方法。在该研究中,将亲水性的半乳葡甘露聚糖和疏水的脂肪酸及聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 合成共聚物 GGM-b-PDMS,然后让其吸附于 NFC 表面,该共聚物会不可逆地吸附在 NFC 上形成双层结构。由于存在 PDMS 这一较高分子摩尔质量的高疏水性尾,因而能够提高纤维素表面的疏水性。Sethi 等^[21]使用乳酸单体对纳米纤维素进行改性。在水中将乳酸单体超声处理并压缩成型,改性后纳米材料具有较高的模量和屈服强度,但失去了抗拉强度。根据实验结果显示,改性后的纳米材料在潮湿的环境和水的存在下表现优越,存储模量是参考材料存储模量的三倍,对浸过水的样品也得到了类似的结果。而且改良的纳米颗粒具有热稳定性,是一种增强性能的良好改性方法。

3 纳米纤维素在复合材料中的应用

复合材料指的是两种及两种以上不同性能的材料重新优化组合而得到的新材料。与原来单一材料相比,复合材料的性能可能会得到增强也可能会减弱。纤维素纳米晶体的独特特性吸引了大批学者,使他们将目光放在开发这种纳米级材料的实际应用上。其中将 CNCs 作为聚合物的增强剂是当前复合材料领域研究最多的领域之一。一般而言,将 CNCs 掺入聚合物基质中可以增强抗拉强度,降低弹性甚至可以获得一些特殊的性质。

Zhu Ge 等^[22]采用一种简单且有效的方法将天然胶乳、CNC 和氧化石墨烯制备成复合材料。通过数控辅助的天然胶乳中自组装形成三维分层导电网络结构。这种导电网络结构的形成显著提高了复合材料的导电率,降低了电渗透阈值,提高了抗拉强度和杨氏模量。这种高电导电性和机械性能的独特结合,使开发的 NR/CNC/氧化石墨烯纳米复合材料成为可伸缩电子设备与可穿戴传感器的有力候选材料。

通常,可再生聚合物的热力学性能往往不如传统的石油基聚合物。如聚乳酸 (Polylactic Acid, PLA) 是一种环保的可再生聚合物材料,但是本身脆性高,抗冲击性差,热变形温度低。但是将纳米纤维素作为填充剂添加进 PLA 中可以改善一定的缺陷。

刘军^[23]等先以微晶纤维素作为原料,在硫酸作用下水解得到了 NCC。再以 NCC 和 PLA 为原料,通过电纺丝法制备了聚乳酸/NCC 复合膜。实验结果表明当 NCC 含量为 5% 时,复合膜的热分解温度比纯 PLA 提高了 20 °C,拉伸强度提高了 5 倍,弹性模量提高了 10 倍,且水解性能显著提高。

Maha 等^[24]也对 NCC 进行了类似的研究,将提取自棉衬布中的纳米纤维素分散在聚乙烯醇溶液中,制作成纳米纤维素-聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA) 复合膜。通过原子力显微镜观察到 PVA 薄膜的横截面显示出光滑的致密表面。拉伸强度测试结果显示,与普通 PVA 薄膜相比,拉伸强度略有变化,其中抗拉强度下降,断裂伸长百分比也有一定提高。其原因为填充的纳米纤维素改变了薄膜的形态结构。以纳米纤维素作为填充剂时,由于强化相的尺度小,纳米复合薄膜中不存在聚集体,填充物在聚合物基质中分散较好^[25]。李伟等^[26],采用高强度超声技术从漂白硬硫酸纸中分离出纳米纤维素,并研究了其对 PVA 的强化能力。研究结果表明,当 NCFs 质量分数为 4%,对 PVA 复合材料的透光率和力学性能的影响最好。PVA 复合材

料的可见光透过率为75%，抗拉强度和杨氏模量显著提高，是纯PVA的1.86倍和1.63倍。PVA无毒无害，还可以被细菌分解，是一种绿色环保的薄膜材料，有望用于农业和食品包装，通过填充纳米纤维素以提高薄膜强度，将来有希望用于更多领域。

4 总结

纳米纤维素颗粒具有可再生性、生物降解性、低密度、高力学性能、高表面积、生物相容性等优异性能。它不仅可以应用在复合材料方面，还可以应用于生物医药、能源电子、以及造纸业。因为其来源丰富、无毒无害、绿色环保，现已有很多制备方法，但对于工业化生产还存在着问题。如在化学法中，即便在实验室中使用酸水解制备纳米纤维素已经有了大量研究的支撑，但想要应用于在工业化生产，还要降低酸使用量以及高效的回收方法。在物理法中，虽减少了化学药品的使用，比化学法更环保，但不适合精细生产，能耗较大。与两者相比，生物法似乎是一种更有潜力的方式，但是用生物法进行工业化生产还需要寻找合适的菌群和条件。由于纳米纤维素具有优越的性能和特性，并且有潜力成为真正的绿色环保材料。因此，相信在不久的将来，这一领域会吸引更多研究者去解决这些问题。

参考文献

- [1] RANBY B G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949, 3(5) : 649-650.
- [2] CHERIAN B M, LEÀO A L, SOUZA S F, et al. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4) : 1790-1798.
- [3] DUMANLI A G, VAN DER KOOIJ H M, KAMITA G, et al. Digital color in cellulose nanocrystal films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15) : 12302-12306.
- [4] LEE K Y, AITOMÄKI Y, BERGLUND L A, et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 105: 15-27.
- [5] HABIBI Y, CHANZY H, VIGNON M R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers [J]. *Cellulose*, 2006, 13(6) : 679-687.
- [6] KLEMM D, KRAMER F, MORITZ S, et al. Nanocelluloses: a new family of nature - based materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(24) : 5438-5466.
- [7] MORAIS J P S, FREITAS R M, NASCIMENTO L D, et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91 (1) : 229-235.
- [8] PANDEY J K, AHN S H, LEE C S, et al. Recent advances in the application of natural fiber based composites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295(11) : 975-989.
- [9] MALUCELLI L C, MATOS M, JORDÀ O C, et al. Influence of cellulose chemical pretreatment on energy consumption and viscosity of produced cellulose nanofibers (CNF) and mechanical properties of nanopaper [J]. *Cellulose*, 2019, 26 (3) : 1667-1681.
- [10] DITZEL F I, PRESTES E, CARVALHO B M, et al. Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corn cob [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1577-1585.
- [11] ROSA M F, MEDEIROS E S, MALMONGE J A, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(1) : 83-92.
- [12] WISE L E, MURPHY M, D' ADDIECO A A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on hemicelluloses [J]. *Paper Trade Journal*, 1946, 122: 35-43.
- [13] NASCIMENTO D M, ALMEIDA J S, DIAS A F, et al. A novel green approach for the preparation of cellulose nanowhiskers from white coir [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 456-463.
- [14] TURBAK A F, SNYDER F W, SANDBERG K R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential [C]. *Journal of Applied Polymer Science* 1983, 37(9) : 815-827
- [15] ISOGAI A. Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio - based nanomaterials [J]. *Journal of Wood Science*, 2013, 59(6) : 449-459.
- [16] BROWN A J. The chemical action of pure cultivation of bacterium acetic [J]. *Journal of the Chemical Society* , 1886, 49: 432-439.
- [17] BARSHA J, HIBBERT H. Studies on reactions relating to carbohydrates and polysaccharides: Xlvi. Structure of the cellulose synthesized by the action of acetobacter xylinus on fructose and glycerol [J]. *Canadian Journal of Research*, 1934, 10(2) : 170-179.
- [18] IGUCHI M, YAMANAKA S, BUDHIONO A. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature 's arts [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(2) : 261-270.
- [19] 冉琳琳, 谢帆钰, 王封丹, 等. 纳米纤维素的制备及应用研究进展 [J]. 广州化工, 2021, 49(6) : 1-5+10
- [20] LOZHECHNIKOVA A, DAX D, VARTIAINEN J, et al. Modification of nanofibrillated cellulose using amphiphilic block - structured galactoglucomannans [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110: 163-172.
- [21] SETHI J, FAROOQ M, SAIN S, et al. Water resistant nanopapers prepared by lactic acid modified cellulose nanofibers [J]. *Cellulose*, 2018, 25(1) : 259-268.
- [22] ZHU G, GIRALDO I L, DUFRESNE A. Cellulose nanocrystal - mediated assembly of graphene oxide in natural rubber nanocomposites with high electrical conductivity [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(48) : 51460.
- [23] LIU J, ZHUO Y, DU S, et al. Preparation and characterization of PLA/NCC nanofibers [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, 179(1) : 31-37.
- [24] IBRAHIM M M, EL - ZAWAWY W K, NASSAR M A. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/ nanospherical cellulose particle films [J]. *Carbohydrate polymers*, 2010, 79(3) : 694-699.
- [25] ROOHANI M, HABIBI Y, BELGACEM N M, et al. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44 (8) : 2489-2498.
- [26] LI W, ZHAO X, HUANG Z, et al. Nanocellulose fibrils isolated from BHKP using ultrasonication and their reinforcing properties in transparent poly (vinyl alcohol) films [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(8) : 1-7.

(本文文献格式: 杨严仲,高旭,席蓓,等.纳米纤维素在复合材料领域的研究进展 [J].山东化工,2022,51(16) : 118-120.)