

纳米纤维素的制备及应用

左艳,刘敏

(四川大学 建筑与环境学院,四川 成都 610065)

摘要:综述了纳米纤维素的来源及制备以及其在各个领域的应用,为其进一步开发利用提供一定的参考。

关键词:纳米纤维素;制备;应用

中图分类号:TS 102.51

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2016)04-0013-04

纤维素是自然界的丰富可再生产物之一,棉花、木材、农业废弃物等都是纤维素的来源,纤维素已经广泛应用于诸多行业,如废水处理,医药,造纸,建筑等行业。纳米纤维素是纤维素的物理最小结构单元,是指直径在1~100 nm之间的纤维。纳米纤维素质轻,可降解且具有杨氏模量高,聚合度高,结晶度高,强度高,比表面积大等优势,这使其在诸多领域都有很好的应用。现在的环保意识逐渐增强,与其他纳米材料相比,纳米纤维素生物相容性好,可生物降解,可再生,反应活性高等优势使对纳米纤维素的利用研究越来越多。为更好的制备和应用纳米纤维素,本文综述了纳米纤维素的制备方法及其应用。

1 纳米纤维素的制备

纳米纤维素主要来源于纤维素,纤维素来源又分为植物纤维素,细菌纤维素,人工合成纤维素。植物纤维素主要来自富含纤维素的植物如棉花,木材,禾草类植物(稻草,玉米秆,芦苇,竹纤维等),韧皮纤维植物(大麻,剑麻,亚麻等),农作物废弃物(秸秆,蒿草等)以及这些植物的加工产物如木浆,草浆等^[1]。细菌纤维素是通过微生物代谢糖源得到的高纯度纤维素,研究发现木醋杆菌能产生纤维素^[2]。除木醋杆菌可以生产细菌纤维素外,假单胞杆菌属和固氮菌属等菌属种某些特定的细菌也能产生细菌纤维素。

纳米纤维素可以通过物理方法,化学方法,生物方法以及物理化学方法结合在一起的方法由纤维素制得,也可以通过静电纺丝等方法制得。

1.1 物理方法

物理方法主要是将原材料进行机械处理,包括高压均质方法,高速搅拌法,热压法,研磨,冷冻粉碎,超

声波处理等。

高压均质方法是利用高压泵将原料导入均质阀中,物料瞬间失压会高速喷出,碰撞在碰撞环上,以剪切、撞击和空穴3种效应,达到原料的细化和均质^[3]。高压均质法效率高,施压均匀,可控性较高,通常被用于纤维素纳米纤维的制备。Tian^[4]等通过高压均质法处理经强酸酸解预处理的漂白桉木浆,制得表面带电的纳米纤维素纤维。余森海^[5]等将毛竹处理成 α -纤维素后将其分散在50 ml水中用高压M-110P射流纳米均质机,在137.9 MPa的压力下均质12次得到纳米纤维素的水溶胶,并由其制得了纳米纸。Uetani等^[6]通过高速搅拌制得了纳米纤维素。

同时结合使用多种物理方法制得纳米纤维素的方法有更为广泛的研究,如Savadekar等^[7]将浸渍在NaOH中的棉纤维在15 psi条件下热压处理1 h,再经过精磨,制得纳米纤维素。王宝霞等^[8]采用研磨结合高压均质的方法将废弃滤纸浆制成纳米纤维素,并由其进一步制得CNFs/PVA复合膜。吴义强等^[9]联合超微细磨与微射流纳米均质化的方法制备粒径8~40 nm,长度约数微米纤维素纳米纤丝。冷冻粉碎是将物料低温冷冻到脆化温度一下然后用粉碎机进行粉碎,Chakraborty等^[10]就用冷冻粉碎的方法制备了纳米纤维素。

超声处理通常作为一种预处理方法结合酸处理方法制备得到纳米纤维素。如孟围等^[11]用超声预处理辅助硫酸酸解芦苇浆制得纳米纤维素,并研究了超声时间对纳米纤维素得率和形貌的影响。实验表明,超声时间为30 min时,纳米纤维素得率最高,可达73.95%。林舒媛等^[12]以落叶松和毛白杨浆粕为原材料,用酸解法和超声分别制得纳米结晶纤维素,并发现超声处理使产物结晶度下降。卢芸等^[13]通过化学预处理和超声相结合的方法将落叶松木材制备得到均一直径(约35 nm)和高长径比>280,结晶度达

收稿日期:2016-03-03

作者简介:左艳(1991-),女,在读硕士研究生,主要研究纳米纤维素在水处理方面的应用,E-mail:zuoyan369@126.com。

62.8%的纤维素 I 型纳米纤维素,并将其制成超透明的纳米纤维素薄膜和柔性的超轻泡沫材料。陈文帅^[14]等人将杨木木粉经过预处理后得到的纯化纤维素置于超声波植物细胞粉碎机中,在 1 200 W 下超声 30 min 制得了结晶度为 65.68%的木质纤维素纳米纤丝,并通过其红外谱图得知超声处理并没有影响到纯化纤维素的基团特征。Sonakshi Maitia 等^[15]分别用中国棉花、非洲棉花、废弃餐巾纸三种材料作为原材料通过酸(47%的硫酸)水解方法结合搅拌的方法分别制得粒径为 30~60 nm,10~90 nm,2~10 nm 的纳米纤维素。

1.2 化学法

化学法制备纳米纤维素是通过酸催化水解、酶水解以及其他药剂催化水解的方法破坏纤维素的非定型区域,从而制得纳米纤维素,通常制得的都是纳米纤维素晶体。

常见的酸解法制备大多是用硫酸进行酸解,不同的原材料采用的硫酸浓度有所差别。王海英等^[16]利用硫酸水解桉木浆粉制得纳米纤维素,并用响应面法优化实验条件,发现在 50 °C 下,硫酸浓度为 55%的条件下酸解 2 h 能达到 70.05%的纳米纤维素得率。陈红莲等^[17]将经过氢氧化钠预处理的菠萝叶纤维用 50%硫酸处理,得到粒径为 30~50 nm 的球形纳米晶体。酸解过程中,纤维素降解程度不易被控制,而且对设备的腐蚀较大,还会产生大量酸废液,造成二次污染^[18]。酶解法可以部分避免上述问题,酶解法也是制备纤维素纳米晶的方法之一。卓治非等^[19]用 PFI 磨对竹子溶解浆进行预处理,然后用纤维素酶水解制得纳米纤维素晶体,并探讨了酶解时间、酶解温度、酶用量对纳米纤维素晶体产率的影响,优化了实验参数。在酶液与底物比为用量 8 ml : g、酶解时间 3 d、酶解温度 50 °C 的条件下,纳米纤维素晶体的产率最高。蒋玲玲^[20]等将经过超声波细胞粉碎机的棉纤维,用纤维素酶酶液酶解制得了纳米纤维素晶体并且实验得到了在酶液与底物比为 8 ml : g, pH 值为 4.8, 酶解温度为 45 °C, 酶解时间为 2 d 条件下产率最高,并且可以得到粒径分布均匀分散性好的纳米纤维素晶体。将酶解法结合物理机械处理还可以制得纤维素纳米纤丝,李珊珊等^[21]用纤维素酶水解法协同机械处理法将杨木纸浆纤维制得纳米纤丝,并研究了酶处理过程影响因素的影响程度,实验表明酶解时间对酶解影响最大。赵海儒等^[22]将全漂硫酸盐针叶浆制得纳米纤维素,先是用

内切型纤维素酶(EG1)进行预处理,然后用超声波协同 TEMPO 氧化进行处理。除了酸解,酶解,还有其他药剂也可催化水解纤维素,制得纤维素纳米晶体。游惠娟等^[23]将磷钨酸负载在活性炭上制得固体超强酸羧基磷钨酸,由其制备得到与硫酸法制备的形状相似的纳米纤维素晶体,省去了酸解法中脱酸的过程。谢成等^[24]分别以基苯磺酸钠、硫酸铜、十二烷基苯磺酸钠,硫酸为催化剂水解芦苇浆制得纳米纤维素。化学方法往往结合物理机械处理以提高制得纳米纤维素的性能。王晓宇等^[25]分别用过硫酸铵(1.5 mol/L)氧化降解和酶处理结合机械研磨由纸浆制得纳米纤维素,结果显示,过硫酸铵氧化法制得的纤维尺寸更小,分布集中,多为短棒状。卢麒麟等^[18]用氯化铁(FeCl_3)催化水解法制得直径 20~50 nm,长 200~300 nm 的棒状纳米纤维素,并研究了 FeCl_3 用量、反应温度、反应时间、超声时间对纳米纤维素得率的影响。

1.3 生物法

生物法制备纳米纤维素是通过控制某些特定的微生物的代谢来产生纳米纤维素。生物法制备纳米纤维素条件温和,环境友好,有很大的发展潜力。在很多研究中,木醋杆菌都是一个生产纳米纤维素很好的菌种。吴周新等^[26]以椰子水为培养基培养木醋杆菌菌株 *A. xylinum*HN001,合成了纳米细菌纤维素,并且研究了培养时间、培养基初始 pH 值和培养方式对合成纳米细菌纤维素的相对分子质量的影响。红茶菌是一种酵母与细菌的共生菌群的俗称,常被用于生产对人体健康有益的酸味饮料和细菌纤维素产品^[27]。朱昌来等^[28]和陆松华等^[29]用茶水发酵培养红茶菌,制得了细菌纳米纤维素,并观察了该细菌纳米纤维素的超显微结构。

1.4 静电纺丝方法

静电纺丝利用高压装置、喷丝装置和接收装置的配合可制得多聚物纳米纤维,溶剂、溶液的浓度与黏度、电导率、纺丝电压、接收距离、纺丝速度等都是静电纺丝技术的影响因素^[30]。关晓辉等^[31]以室温离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物 (AMIMCL) 为溶解体系,制备出 500~800 nm 的细菌纤维素纳米纤维。赵璠云等^[32]用丙酮/二氯甲烷(1 : 4, v/v)为溶剂,以静电纺丝的方法制备了直径(753 ± 67) nm、孔径(63 ± 11) nm 醋酸纤维素多孔纳米纤维 (PFCA),并研究了 PFCA 对有机染料分子罗丹明的吸附作用,其吸附率达到 75.2%。

2 纳米纤维素的应用

纳米纤维素质轻,可降解,可再生,具有生物相容性,且具有杨氏模量高,聚合度高,结晶度高,强度高,比表面积大等优势,这使其在非常广阔的领域都有很好的应用。纳米纤维素的应用从贴近生活的食品工业、造纸工业、纺织业、化妆品等领域到高科技技术的航空航天、医疗事业、电子产品等精细领域均有应用。

2.1 增强剂

纳米纤维素具有很大的长径比,结合其他优势可作为一种很好的增强剂。纳米纤维素作为增强剂不仅可以增强复合材料的机械性能,力学性能,光学透明性,热塑性等,同时也不会对材料固有的性质有较大影响改变。李晶晶等^[33]利用棉花纳米纤维素增强木塑复合材料,实验证明随着纳米纤维素加入量的增加,木塑复合材料抗弯强度和弹性模量都有明显的提高,热膨胀系数也随之逐渐降低。用预混合处理制备得到木塑复合材料发现纳米纤维素以三维网状细丝结构穿刺于塑料和木粉颗粒中。刘聪等^[34]验证了纳米纤维素对豆胶宏观胶合性能的增强作用,并发现当纳米纤维素质量分数为3%时,豆胶胶合板比空白豆胶胶合板的胶合强度高56%。纳米纤维素作为纸张增强剂主要是对纸张内结合强度产生影响,可以提高成纸抗张强度,降低透气度,降低不透明度,也可以提高成纸紧度,增大湿膨胀率^[35]。在食品方面的应用也利用了纳米纤维素的增强剂性能,李晓敏等^[36]将纳米晶体纤维作为一种新型稳定剂生产冰淇淋,结果发现NCC能显著提高冰淇淋的抗融性,抑制冰晶增大从而改善冰淇淋品质。

2.2 医学材料

纳米纤维素在生物医学高分子材料、抗菌材料、载体、功能支架、医学移植以及纳米荧光指示剂医药等领域有了广泛的应用。李慧等^[37]通过原位还原合成法,利用细菌纳米纤维素膜制得载单质银抗菌膜,并对载银纳米纤维素膜进行抗菌性能测试,这为载银细菌纳米纤维素膜在创伤敷料领域的应用提供了理论基础。唐爱民等^[38]分别将高阳离子度的丙烯酸类、乙烯胺类聚合物与纳米纤维素复合,制得三维多孔组织工程支架,并测其孔隙率均大于90%,属于高孔隙率材料,保水值大于200%,适合组织细胞的生长和繁殖。

2.3 环境治理

纳米纤维素及其改性产物可作为吸附剂,通过物

理吸附和化学吸附处理污水中的重金属离子、磷酸根等都取得了不错的效果。Tian等^[39]用聚甲基丙烯酸接枝改性醋酸纤维素纳米纤维膜,将其用于 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附,吸附效果显著,在上述3种重金属离子共存的情况下,该材料对 Cu^{2+} 具有明显的选择吸附性。叶代勇等^[40]将丙烯酸和丙烯酰胺接枝到纳米纤维素晶须表面制得双重接枝共聚物,研究了其对 Cu^{2+} 的吸附性能,探讨了吸附时间、吸附温度、pH值和初始浓度对吸附性能的影响。

3 结语

纳米纤维素的优良性能以及其各种改性都会使对纳米纤维素的利用开发研究越来越多,但现在大批量生产纳米纤维素的工艺研究还很少,也是限制纳米纤维素应用于实际中的一个重要因素。

参考文献:

- [1] 叶代勇,黄洪,傅和青,等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [2] Gardner D J, Oporto G S, Mills R, *et al.* Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008, 22: 545-567.
- [3] 艾秀娟,陈建海,平渊,等. 高压均质技术在纳米制剂制备中的应用[J]. 医药导报, 2007, 26(9): 1055-1058.
- [4] Tian C, Yi J, Wu Y, *et al.* Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 485-492.
- [5] 余森海,刘志明,吴鹏. 高强度透明纳米纤维素纸的制备与性能表征[J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1259-1262.
- [6] K U, H Y. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(2): 348-353.
- [7] Savadkar N R, Mhaske S T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1): 146-151.
- [8] 王宝霞,李大纲. 利用废弃滤纸制备纳米纤维素/聚乙烯醇包装复合材料[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 61-64.
- [9] 吴义强,卿彦,姚春花,等. 植物纤维纳米化拆解分离与高值利用[J]. 科技导报, 2014, 32(4): 15-21.
- [10] Chakraborty A, Sain M, Kortschot M, *et al.* Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing [J]. Holzforschung, 2005, 59(1): 102-107.

- [11] 孟 围,王海英,刘志明. 超声时间对芦苇浆纳米纤维素得率和形貌的影响[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(3): 235-237.
- [12] 林舒媛,李 昱,朱月梅,等. 落叶松和毛白杨制备纳米结晶纤维素的性能对比[J]. 生物质化学工程, 2013, 47(3): 29-33.
- [13] 卢 芸,孙庆丰,李 坚. 高频超声法纳米纤丝化纤维素的制备与表征[J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.
- [14] 陈文帅,于海鹏,刘一星,等. 木质纤维素纳米纤丝制备及形态特征分析[J]. 高分子学报, 2010, (11): 1 320-1 326.
- [15] Maiti S, Jayaramudu J, Das K, *et al.* Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 562-567.
- [16] 王海英,刘志明,毕晓欣,等. 桉木浆纳米纤维素制备优化条件初探[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(7): 242-245.
- [17] 陈红莲,高天明,郑 龙,等. 菠萝叶纤维制备纳米纤维素晶体的研究[J]. 热带作物学报, 2012, 33(1): 153-156.
- [18] 卢麒麟,唐丽荣,游惠娟,等. 氯化铁体系绿色高效催化制备纳米纤维素[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 56-60.
- [19] 卓治非,房桂干,沈葵忠,等. 酶解竹子溶解浆制备纳米纤维素晶体及其性能表征[J]. 江苏造纸, 2015, (1): 14-17.
- [20] 蒋玲玲,陈小泉,李宗任. 纤维素酶制备纳米纤维素晶体的研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(12): 63-66.
- [21] 李珊珊,张 洋,王 超,等. 纤维素酶协同机械法制备微/纳纤丝[J]. 天津农业科学, 2013, 19(11): 4-8.
- [22] 赵海儒,吴淑芳,宋君龙,等. 内切纤维素酶协助 TEMPO 氧化制备纳米纤维[J]. 纤维素科学与技术, 2015, 23(4): 55-61.
- [23] 游惠娟,曾常伟,卢麒麟,等. 炭基磷钨酸催化制备纳米纤维素的研究[J]. 西南林业大学学报, 2014, 34(2): 100-103.
- [24] 谢 成,刘志明,赵 煦,等. 三种催化剂对纳米纤维素尺寸分布的影响[J]. 广州化工, 2012, 40(9): 50-51.
- [25] 王晓宇,张 洋,江 华,等. 两种方法制备纳米纤维素的特性对比[J]. 林业科技开发, 2015, 29(6): 95-99.
- [26] 吴周新,牛 成,陈俊华,等. 纳米细菌纤维素的生物合成[J]. 材料导报, 2010, 24(6): 83-85.
- [27] Mayser P, Fromme S, Leitzmann C, *et al.* The yeast spectrum of the ' tea fungus Kornbucha ' Das Hefespektrum des ' Teepilzes Kombucha [J]. Mycoses, 1995, (38): 289-295.
- [28] 朱昌来,李 峰,尤庆生,等. 纳米细菌纤维素的制备及其超微结构镜观察[J]. 生物医学工程研究, 2008, 27(4): 287-290.
- [29] 陆松华,朱昌来,李 峰,等. 茶水发酵法制备细菌纤维素及其相关性能研究[J]. 临床医学, 2011, 31(11): 102-104.
- [30] 鲍桂磊,张军平,赵 雯,等. 静电纺丝制备纳米纤维的研究进展[J]. 当代化工, 2014, (12): 2 632-2 635.
- [31] 关晓辉,于 磊,鲁 敏,等. 静电纺丝法制备细菌纤维素纳米纤维[J]. 材料导报, 2013, 27(14): 82-85.
- [32] 赵璠云,江慧华,陈良璧. 醋酸纤维素多孔纳米纤维的制备及其吸附性能[J]. 环境工程学报, 2015, (12): 5 801-5 806.
- [33] 李晶晶,宋湛谦,李大纲,等. 棉花纳米纤维素增强木塑复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 142-146.
- [34] 刘 聪,张 洋. 纳米纤维素增强豆胶胶合性能的热分析[J]. 包装工程, 2015, (13): 15-19.
- [35] 陈 翠. 纳米纤维素作为纸张增强剂的应用[J]. 国际造纸, 2014, 33(5): 27-31.
- [36] 李晓敏,蓝 海,陈珍珍. 纳米晶体纤维素在冰淇淋中的应用[J]. 食品工业科技, 2014, 35(4): 294-295.
- [37] 李 慧,陈 琳,钟春燕,等. 载银细菌纳米纤维素膜的抗菌评价[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2014, 40(6): 744-748.
- [38] 唐爱民,刘 远,赵 姗. 纳米纤维素/阳离子聚合物复合三维组织工程支架的性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(1): 1-9.
- [39] Tian Y, Wu M, Liu R, *et al.* Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 743-748.
- [40] 叶代勇,杨 洁. 纳米纤维素晶须双重接枝共聚物对 Cu^{2+} 的吸附[J]. 功能材料, 2014, 45(6): 6 001-6 005.

The Preparation and Applications of Nanocellulose

ZUO Yan, LIU Min

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The source, preparation and applications of nanocellulose were reviewed to provide reference for its development and utilization.

Key words: nanocellulose; preparation; application