

# 纯物理法制备高长径比纤维素 纳米纤维的研究

魏莉,白盼星,张思航,蒋洁,陈胜\*  
(四川大学轻纺与食品学院,四川成都 610065)

**摘要:** 为了制备具有高长径比、直径均一的纤维素纳米纤维,采用 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)水溶液溶胀和超声波处理相结合的纯物理方法,研究了溶胀和超声波处理条件对纤维素裂纤效果的影响,得到制备纤维素纳米纤维的最佳工艺条件: NMMO 水溶液质量分数为 76%,溶胀温度为 100℃,溶胀时间为 4 h,超声时间为 1 h。扫描电镜和透射电镜测试表明,所制得的纤维素纳米纤维为纤丝状,平均直径约 30 nm,长度为几微米左右。X-射线衍射分析表明,所得纤维素纳米纤维为纤维素 I 型结晶结构,结晶度较原料棉浆粕降低。

**关键词:** 纤维素纳米纤维; NMMO 水溶液; 溶胀; 超声

**中图分类号:** TQ325.9; TB383.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)02-0070-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.015

## Preparation of cellulose nanofibers with high aspect ratio by pure physical method

WEI Li, BAI Pan-xing, ZHANG Si-hang, JIANG Jie, CHEN Sheng\*

(College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Cellulose nanofibers (CNFs) with high aspect ratio and uniform particle size are prepared by physical swelling-ultrasonic fibrillate method. The optimal processing conditions are as follows: 76% of the concentration of *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO) aqueous solution, 100℃ of swelling temperature, 4 hours of swelling time and 1 hour of ultrasonic time. The morphology of CNFs is studied by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the average diameter of CNFs is about 30 nm and the length is in the range of several microns. X-ray diffraction analysis shows that the obtained CNFs remain its original cellulose I crystal structure. Their crystallinity is lower than that of raw cotton pulp.

**Key words:** cellulose nanofibers; *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO) aqueous; swelling; ultrasonication

纤维素是自然界中储量最大、分布最广的天然高分子聚合物之一,是一种成本低廉、可再生、可生物降解的环保友好材料<sup>[1]</sup>。纤维素纳米纤维(Cellulose nanofiber, CNF)一般来源于天然纤维素,直径在 1~100 nm,具有一定长径比<sup>[2]</sup>。纤维素纳米纤维不仅具有纤维素的性质,还具有高比表面积、高强度、高杨氏模量、高亲水性和透明性等优良性质<sup>[3]</sup>,使其在复合材料<sup>[4-5]</sup>、造纸<sup>[6]</sup>、食品工业<sup>[7]</sup>、医药<sup>[8]</sup>、电子产品<sup>[9]</sup>等领域具有广阔的应用前景,因此纤维素纳米纤维的制备及应用研究是国内外研究的重点和热点。

纤维素纳米纤维的制备包括化学水解法、高压均质法和静电纺丝法等<sup>[10-12]</sup>。但这些方法存在反应设备要求高、能耗巨大、产率低,制得的纤维素纳米纤维直径分布宽等问题,限制了纤维素纳米纤维的大规模生产及应用。

笔者采用无毒且可回收利用的 NMMO 水溶液

对棉浆粕溶胀结合超声波处理的纯物理方法制备纤维素纳米纤维。该方法绿色环保,能耗较低,且制备得到的纤维素纳米纤维直径均一,长径比高。同时采用单因素法研究了 NMMO 质量分数、溶胀温度、溶胀时间、超声时间对纤维素裂纤效果的影响。并利用扫描电镜、透射电镜、X-射线衍射对制得的纤维素纳米纤维进行表征。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

棉浆粕,纤维素质量分数在 95% 以上,宜宾丝丽雅集团有限公司提供; *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)水溶液,质量分数为 50%,成都化夏化学试剂有限公司生产。

### 1.2 仪器与设备

JP-150A 多功能粉碎机,永康市久品工贸有限公司生产; BL-36H 型光学显微镜,上饶市天策光学

收稿日期:2016-08-09

基金项目:生态纺织教育部重点实验室课题资助项目(KLET 1510);四川大学大学生创新训练项目(201610610308);四川省科技基金项目(2014JY0146)

作者简介:魏莉(1994-),女,本科生,研究方向为纳米纤维材料的开发,1589613175@qq.com;陈胜(1979-),男,博士,副教授,研究方向为功能高分子材料,通讯联系人, chensheng@scu.edu.cn。

有限公司生产; JY98-III DN 超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技股份有限公司生产; 80-2 离心沉淀器, 金坛市医疗仪器厂生产; JSM-5900LV 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司生产; Tecnai G2 透射电子显微镜、D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪, 德国 BRUKER-AXS 有限公司生产。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 NMMO 水溶液的配制

利用减压蒸馏装置对 50% 的 NMMO 水溶液进行浓缩, 温度控制在 65~90℃, 真空度约为 -0.098 MPa, 制得高浓度的 NMMO 水溶液, 并配置成溶剂质量分数为 66%、71%、76%、81% 的 NMMO 水溶液。

#### 1.3.2 纤维素纳米纤维的制备

将粉碎预处理的棉浆粕和 NMMO 水溶液按质量比为 1:39 混合, 使纤维素的质量分数为 2.5%。在搅拌速度为 400 r/min, 一定温度条件下使分散液溶胀一定时间, 在光学显微镜下观察不同条件下纤维素的溶胀状态。再将上述溶液加入去离子水, 终止反应并超声裂纤一段时间, 超声功率为 1 000 W, 超声过程中用冰水浴防止温度过高破坏纤维素结构。超声后用去离子水、乙醇离心洗涤多次, 除去杂质和残留 NMMO 溶剂, 得到半透明状的纳米纤维素纤维。

#### 1.4 纳米纤维素的表征

利用扫描电子显微镜观察样品的形貌, 用毛细管将低质量分数纳米纤维素悬浮液滴到盖玻片上, 自然干燥后再贴在导电胶上并喷金, 用扫描电子显微镜观察不同质量分数的纳米纤维素形貌状态, 加速电压为 5 kV。

用毛细管将低浓度纳米纤维素悬浮液滴到铜网上, 室温下干燥后以 2% 磷钨酸负染。用透射电镜进一步观察纳米纤维素的结构。

通过 X-射线衍射观察样品的结晶结构。取适量干燥后样品, 放入 X-射线衍射槽内, 样品测试衍射角  $2\theta$  为 5~50°, 波长为 1.540 6 nm, 测试速率为 0.02(°)/s。结晶度指数采用 Segal 法进行粗略计算<sup>[13]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶胀条件对棉纤维溶胀程度的影响

#### 2.1.1 NMMO 质量分数对棉纤维溶胀程度的影响

为了破坏纤维素纤维中微原纤之间的氢键作用, 笔者采用对纤维素大分子具有良好亲和作用的 NMMO 作溶胀剂, 研究该溶胀剂对纤维素的溶胀作

用与适宜于制备纤维素纳米纤维的溶胀预处理条件。在溶胀温度为 100℃, 溶胀时间为 4 h 的条件下, 不同质量分数的 NMMO 水溶液对棉纤维的溶胀程度如图 1 所示。由图 1 可以看出, 随着 NMMO 质量分数的增加, 棉纤维素的溶胀程度不断增加。这是由于在其他条件相同的情况下, 质量分数高的 NMMO 水溶液进入棉纤维的速度较快, 进入的溶剂较多, 使纤维素的溶胀程度增大, 另外高质量分数的 NMMO 溶液含有更多的 N—O 键, 更易与纤维素分子的 O—H 键形成氢键, 加快溶剂进入纤维内部的速度。但当 NMMO 质量分数为 81% 时, 纤维素大分子溶解在 NMMO 水溶液中形成均相溶液, 加水稀释会形成纤维素膜, 无法制备纤维素纳米纤维。因此, 选择 NMMO 质量分数为 76% 较合适。

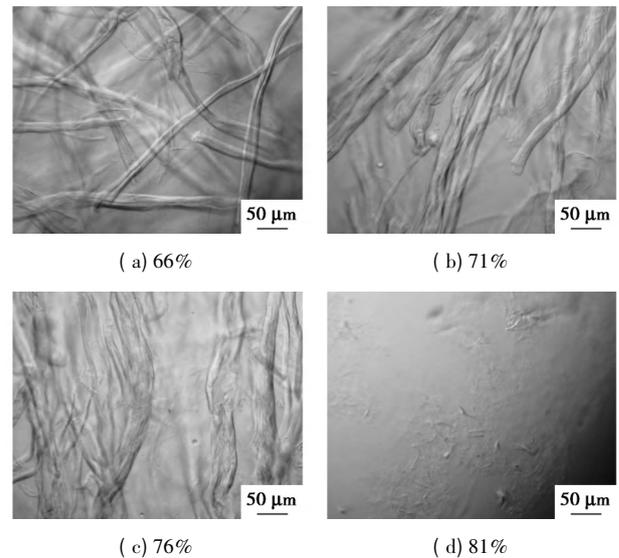


图 1 不同质量分数 NMMO 水溶液溶胀处理后棉纤维素光学显微镜图

#### 2.1.2 溶胀温度对棉纤维溶胀程度的影响

在 NMMO 质量分数为 76%, 溶胀时间为 4 h 的条件下, 溶胀温度对棉纤维溶胀程度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着溶胀温度的升高, 棉纤维的溶胀程度逐渐增大, 当温度达到 110℃ 时, 纤维素出现了溶解现象。这是由于随着温度的升高, NMMO 分子的运动速度加快, 分子扩散和渗透到棉纤维内部的能力相应加强, 而且 N—O 键热稳定性差, NMMO 与纤维素分子结合的速度也相应加快, 因此棉纤维溶胀程度相应增大。但当温度达到 110℃ 时, 棉纤维素以分子的形式溶解到 NMMO 溶液中, 故选择溶胀温度为 100℃ 比较合适。从图 2 (c) 也可以看出, 溶胀的纤维边缘也已经有部分微纤化和原纤化的分支出现。这是由于溶胀状态下原

始纤维中微原纤之间的氢键作用被纤维素与 NMMO 之间的氢键作用代替,在机械搅拌的作用下,部分微原纤从原始纤维本体中分裂出来。

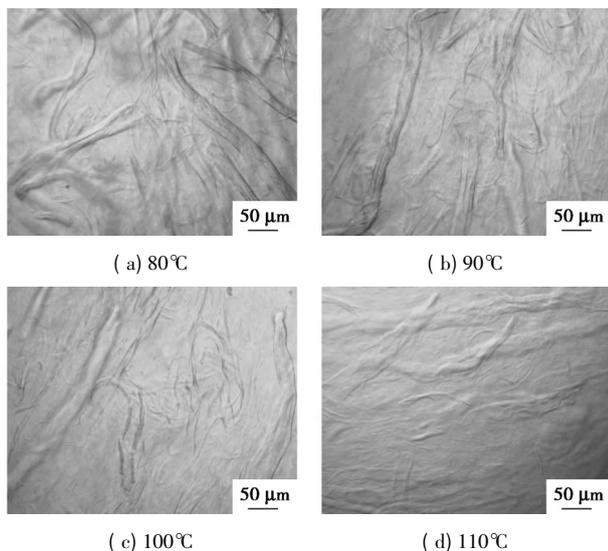


图 2 不同溶胀温度棉纤维光学显微镜图

### 2.1.3 溶胀时间对棉纤维溶胀程度的影响

在 NMMO 质量分数为 76% ,溶胀温度为 100℃ 的条件下 ,溶胀时间对棉纤维溶胀程度影响如图 3 所示。由图 3 可以看出 随着溶胀时间的增加 棉纤维的溶胀程度不断增加 ,且前期增长速率高于后期 ,这是因为随着溶胀时间的增加 ,进入纤维的 NMMO 分子由棉纤维的非结晶区不断向结晶区扩展。前期溶胀在非结晶区进行 ,NMMO 容易与纤维素分子结合 ,溶胀速度快 ,后期 NMMO 较难进入纤维素结晶区域与纤维素分子结合 ,溶胀速度减慢。当溶胀 5 h 可看到纤维素某些部位出现溶胀泡<sup>[14]</sup> ,即纤维素部分溶解。因此优化的溶胀时间为 4 h。

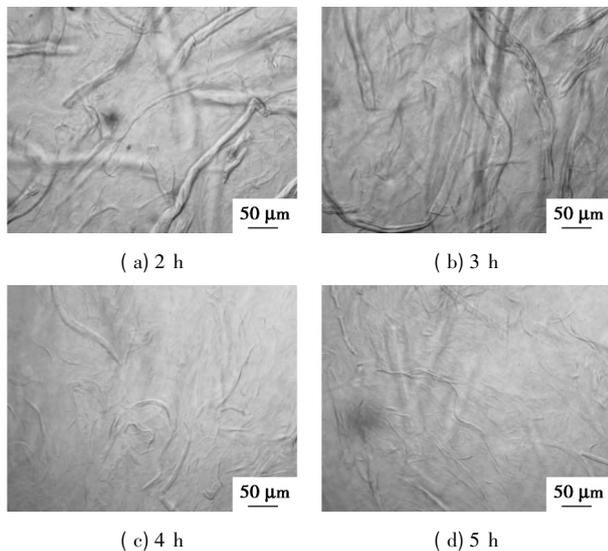


图 3 不同溶胀时间棉纤维光学显微镜图

## 2.2 超声波处理条件对纤维裂纤的影响

### 2.2.1 超声时间对棉纤维裂纤的影响

在 NMMO 质量分数 76% ,溶胀温度 100℃ ,溶胀时间 4 h 的溶胀工艺条件下制备了溶胀纤维素。在超声波为 1 000 W ,冰水浴下 ,超声时间对棉纤维裂纤的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出 ,随着超声时间的增加 ,较粗的纤维逐渐裂开成较细纤维。这是因为随着超声时间的增加 ,会增加超声波的空化作用 ,纤维和液体中空化产生的高能气泡接触增大 ,使纤维素的开纤程度增大 ,但当超声时间为 1 h 时 ,纤维素基本被分裂成纳米级别 ,再增加超声时间纤维素的裂纤程度基本不增加。所以适宜的超声时间为 1 h。

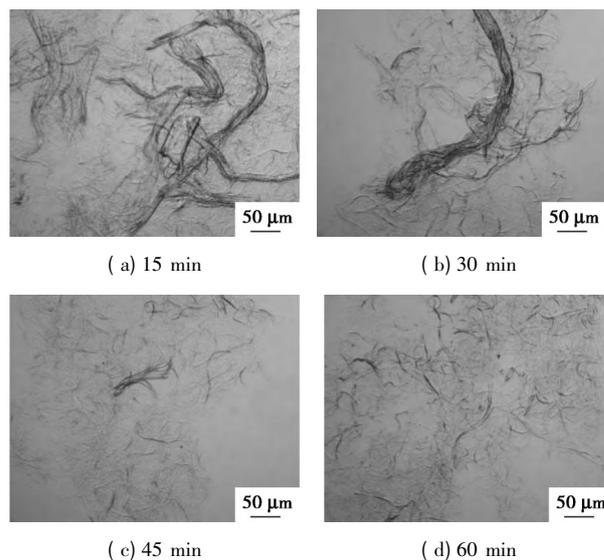


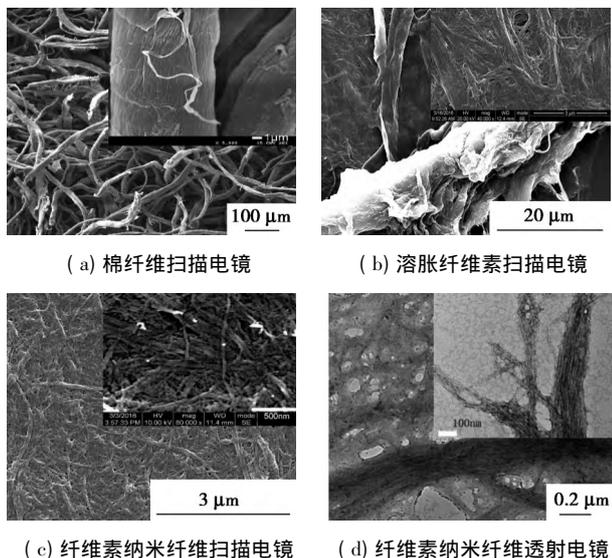
图 4 不同超声时间得到的纤维素纳米纤维光学显微镜图

采用 NMMO 溶胀结合超声波处理的方法制备纤维素纳米纤维的最佳工艺条件: NMMO 质量分数为 76% ,溶胀温度为 100℃ ,溶胀时间为 4 h ,超声时间为 1 h。此条件下制备的纤维素纳米纤维直径均一 ,长径比高。

### 2.3 纤维素纳米纤维的形貌分析

原料棉纤维、溶胀纤维素以及纤维素纳米纤维的微观形貌如图 5 所示。由图 5( a) 可以看出 ,原料棉纤维直径分布不均匀 ,在 3 ~ 27 μm 之间 ,平均直径为 17 μm。由图 5( b) 可以看出 ,经过 NMMO 水溶液的溶胀后 ,纤维素分子内与分子间的氢键作用被弱化 ,使纤维形态发生膨胀 ,裸露出较多微原纤 ,结构变得疏松 ,且相对于原料浆粕 ,其表面出现更多的褶皱和裂缝 ,经后续超声波的空化作用 ,分裂出纤维素纳米纤维。由图 5( c) 可知 ,纤维素基本被分裂

为纤维素纳米纤维,直径分布较为均匀,主要分布在10~40 nm之间,平均值为30 nm,长度可达几微米,且相互交织成网状结构。这一结果由图5(d)的透射电镜进一步得到证实。所得纳米纤维素不再像原料一样疏松立体分布,在自然干燥的过程中会发生团聚而形成比较致密的平面,因此该纤维素纳米纤维一般在水悬浮液中或冷冻干燥后存放。经上述分析表明,该方法可以制得较高长径比、直径分布较为均匀的纤维素纳米纤维。



(a) 棉纤维扫描电镜

(b) 溶胀纤维素扫描电镜

(c) 纤维素纳米纤维扫描电镜

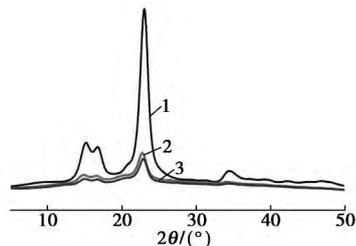
(d) 纤维素纳米纤维透射电镜

图5 棉纤维、溶胀纤维素、纤维素纳米纤维扫描电镜图及纤维素纳米纤维透射电镜图

## 2.4 纤维素纳米纤维结晶结构分析

棉纤维、溶胀纤维素以及纤维素纳米纤维的X-射线衍射图如图6所示。由图6可以看出,3个样品均在 $2\theta = 22.7^\circ$ 、 $14.8^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 和 $34.5^\circ$ 的位置出现峰,分别对应002、101、 $\bar{1}01$ 和040面的衍射峰,表明三者的结晶晶型均为纤维素I型<sup>[15]</sup>,并且保持了晶区与非晶区共存的状态。表明NMMO水溶液溶胀处理和超声波处理均不会破坏天然纤维素的结晶结构,属于纯物理加工过程。由图6可以看出,溶胀处理使纤维素的结晶峰强度降低,按Segal法计算NMMO水溶液溶胀前后的棉纤维和最终的纤维素纳米纤维的结晶度分别为88%、61%、60%<sup>[13]</sup>。这一结果表明,溶胀过程会降低纤维素的结晶度。分析其原因:一是由于部分NMMO对纤维素的溶胀作用已到达纤维的结晶区,部分破坏了其结晶结构,使结晶区减少,纤维素排列的无规化程度增大;二是由于溶胀过程使用较高的温度(100℃),分子热运动较为剧烈,纤维素分子链的解取向程度较为明显。而经超声波处理得到的纤维素纳米纤维的结晶度与

溶胀处理后的纤维素的结晶度相差不大,说明超声波处理并未对结晶结构造成较大的影响。



1—棉纤维素;2—溶胀纤维素;3—纤维素纳米纤维

图6 棉纤维素、溶胀纤维素以及纤维素纳米纤维的X-射线衍射图

## 3 结论

以棉浆粕为原料,采用NMMO溶胀结合超声波处理的方法成功制得了纤维素纳米纤维,确定了制备纤维素纳米纤维的最佳工艺条件。通过对制备的产物分析可知,制备的纤维素纳米纤维直径分布较小,平均直径约30 nm,长度约为几微米,长径比大于100。同时还表明,经过NMMO溶胀和超声波处理后,纤维素纳米纤维的结晶结构并未改变,仍为纤维素I型结晶结构,但结晶度较原料棉纤维有所降低。该方法属于纯物理方法,加工过程条件温和,环保高效,具有良好的应用前景。

## 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] Leonida M D, Kumar I. Bionanomaterials for skin regeneration [M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [3] Kumar V, Elfving A, Koivula H *et al.* Roll-to-roll processed cellulose nanofiber coatings [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(12): 3603-3613.
- [4] 白盼星,邓子悦,王师霞,等. 纳米纤维素晶体的制备及其对聚乙烯醇薄膜的增强性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(12): 37-40.
- [5] 曲萍,周益同,张小丽,等. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的性能研究[J]. 现代化工, 2011, 31(S1): 221-224.
- [6] 王玉,徐清华,陈浩,等. 纳米纤维素在制浆造纸中的应用研究进展[J]. 中华纸业, 2016, 37(6): 14-19.
- [7] Andrade D R M, Mendonca M H, Helm C V *et al.* Assessment of nano cellulose from peach palm residue as potential food additive: Part II: Preliminary studies [J]. Journal of Food Science and Technology-My Sore, 2015, 52(9): 5641-5650.
- [8] Qing W, Wang Y, Wang Y *et al.* The modified nanocrystalline cellulose for hydrophobic drug delivery [J]. Applied Surface Science, 2016, 366: 404-409.

(下转第75页)

聚酯级纯度的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

碳酸乙烯酯,工业品;甲醇,化学纯;氢氧化钾,化学纯;自制催化剂。CQF-0.3型高压反应釜;7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪;725N型紫外可见分光光度计。

### 1.2 乙二醇原料制备

按  $n(\text{碳酸乙烯酯}) : n(\text{甲醇}) = 1 : 5$  加料到反应精馏釜中,以 KOH 为催化剂进行酯交换反应,塔顶采出碳酸二甲酯-甲醇共沸物,塔釜液经酸中和、精馏,得到无色透明、有微弱刺激性气味的乙二醇,色谱分析纯度  $>99.5\%$ 。按国家标准要求测得波长为 220、275 nm 和 350 nm 处的 UV 值分别为 1.3%、16.1% 和 92.6%<sup>[5]</sup>,与工业优等品乙二醇的质量相差很大,而其他路线生产的乙二醇在波长为 220、275 nm 和 350 nm 处的 UV 值分别为  $>42\%$ 、 $>65\%$  和  $>95\%$ <sup>[6-7]</sup>,由此可见,酯交换法联产乙二醇的品质更差。

### 1.3 催化加氢反应

将乙二醇原料与自制催化剂分别加入到高压反应釜中,通入氢气置换釜内空气,置换完毕后通入氢气至指定压力,加热至设定温度,连续搅拌反应一定时间,由于耗氢量很少,所以在反应过程中不再补充氢气。反应结束后降温,泄压,出料滤除催化剂,经减压蒸馏得到乙二醇加氢产品,按照国家标准要求测定其 UV 值<sup>[5]</sup>。

### 1.4 分析方法

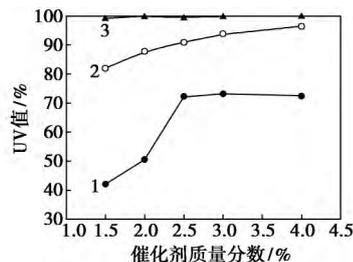
色谱条件: DB-wax(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) 毛细管柱, FID 检测器,汽化温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ ,载气(高纯氢气)流量为 1 mL/min,柱温以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从初温 40 $^{\circ}\text{C}$  升至 250 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 10 min。质谱条件:接口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ ,离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$ ,四级杆温度为

150 $^{\circ}\text{C}$ ,电离方式为  $\text{EI}^+$ ,电子能量为 70 eV,检测器电压为 2 341 V,全扫描,质量范围为 20 ~ 400, NIST 2011 谱库。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加氢催化剂质量分数的影响

由于乙二醇原料中所含杂质不同于石油路线和煤制乙二醇,所以采用加氢法的催化剂不同于文献报道。经催化剂筛选实验发现,自制催化剂具有显著效果。因此,在反应温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为 1.0 MPa,反应时间为 3 h 的条件下,考察了催化剂质量分数对 UV 值的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在不同紫外波长处,催化剂的质量分数对乙二醇 UV 值的影响有所不同。在 350 nm 处,乙二醇的 UV 值很容易达到  $>99\%$ ,催化剂质量分数对其影响不大;而在 275 nm 处,乙二醇的 UV 值随着催化剂质量分数的增加而持续增加,当催化剂质量分数为 4% 时可达到 96.3%;而在 220 nm 处,当催化剂质量分数为 2.5% 时,乙二醇的 UV 值达到最高 72.1%,随后基本不随催化剂质量分数而改变。综合考虑催化剂质量分数对不同波长处 UV 值的影响,选择较为适宜的加氢催化剂质量分数为 3.0%,此时,220、275 nm 和 350 nm 处的 UV 值分别为 73.2%、93.8% 和 100%。因此,以下实验中催化剂的质量分数均采用 3.0%。



1—220 nm; 2—275 nm; 3—350 nm

图 1 催化剂质量分数的影响

(上接第 73 页)

- [9] Song Y, Jiang Y, Shi L *et al.* Solution-processed assembly of ultra-thin transparent conductive cellulose nanopaper embedding AgNWs [J]. *Nanoscale* 2015, 7(32): 13694 - 13701.
- [10] 刘卫,何方,黄振,等.甘蔗渣纳米纤维素的制备研究[J].现代化工 2015, 35(5): 56 - 61.
- [11] Nickerson R F H J. Cellulose intercrystalline structure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1947, 11(39): 1507 - 1512.
- [12] Kulpinski P. Cellulose nanofibers prepared by the *N*-methylmorpholine-*N*-oxide method [J]. *Journal of Applied Polymer Science*,

2005, 98(4): 1855 - 1859.

- [13] Zhang J, Elder T J, Pu Y *et al.* Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles [J]. *Carbohydrate Polymers* 2007, 69(3): 607 - 611.
- [14] Celine C, Patrick N. Swelling and dissolution of cellulose Part 1: Free floating cotton and wood fibres in *N*-methylmorpholine-*N*-oxide-water mixtures [J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 24: 1 - 18.
- [15] Segal L C, Creely J, Martin A E J *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786 - 794. ■