

纳米纤维素晶须及其在 纳米复合材料中的应用进展

李培耀, 宋国君, 亓峰, 王立

(青岛大学高分子材料研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:在对纤维素的结构及性质进行介绍的基础上, 阐述了纤维素晶须悬浊液的制备及其性质及纳米纤维素晶须在复合材料中的应用, 指出研究重点应放在制备过程中尺寸可控性、晶须的有机化改性以及有机改性后在非水溶性聚合物中的应用等问题上。

关键词:纤维素; 晶须; 水解; 纳米复合材料

中图分类号: TQ383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0096-04

Nanocellulose whisker and its application in nanocomposites

LI Pei-yao, SONG Guo-jun, Qi Feng, WANG Li

(Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: On the basis of the structure and characteristics of cellulose introduced the preparation and properties of nanocellulose whisker and its application are reviewed. It is pointed out that the development emphasis should be placed on the particle size control, organic modification of crystal whisker and the application of the products after modified in the polymers unsolvable in water.

Key words: cellulose; whisker; hydrolysis; nanocomposites

植物中的天然纤维遍及全球, 这些植物包括草、芦苇、茎、木本植物等, 它们含有的纤维素纤维都与化学纤维成分或木质素有关, 因为纤维结构中通常含有天然聚石炭酸聚合物和木质素。研究结果表明, 这种高强度的纤维经过适当处理, 在吸水性要求不太高的条件下, 可以作为日常生活用品的补强剂^[1-4]。生物纤维通过酸水解可以生成纤维素单晶的稳定悬浮液, 这种悬浮液具有一定的凝胶性质。现有的文献报道中有许多描述纤维素微粒子的形式, 包括晶须、单晶、纳米晶体、微晶纤维素以及纤维素晶体。根据原料的不同, 这种纳米晶体的长径比从 1 nm 到 100 nm 不等。如果用聚合物作为基体, 它们可用来制备纳米复合材料。

尽管现在有许多合成聚合物可用来制备纳米复合材料, 但是它们的可处理性、生物相容性、生物降解性与天然聚合物相比还有很多地方受到限制。天然聚合物纳米填充物与合成聚合物纳米填充物相比的另一个优点是它的适用性和低成本。而且纤维素晶须就是一种微晶纤维, 它可以在可控的条件下生

长, 从而得到高纯度的单晶, 形成了一种具有高机械强度的材料, 这种机械强力接近于原子的键合力。而且其晶体结构高度有序, 会明显改变材料的电学、光学、磁力学、绝缘性甚至超导性。本文综述了近 10 年来纳米纤维素晶须的发展和研究现状, 分析了纤维素晶须的结构、性质和制备及其在纳米复合材料中作为增强材料的应用。

1 纤维素的结构和性能

纤维素是分布最广的生物高分子, 它存在于各种各样的生物中, 例如植物、动物以及一些细菌等。所有的这些纤维素主要作为增强材料来应用, 如在植物细胞中细胞内的渗透压通过细胞壁内纤维素的紧紧缠绕来平衡。据粗略统计, 全世界每年有 $10^{10} \sim 10^{11}$ t 纤维素被合成或分解^[5-7]。纤维素是多分散线性 β -1,4-D 葡萄糖的残基, 单体通过糖环的糖苷氧键的桥键结合在一起。纤维素链在木纤维素中的聚合度大约是 10 000 个吡喃型葡萄糖, 而在天然的棉纤维素中聚合度是 150 000。然而这么长的疏水

收稿日期: 2006-02-17; 修回日期: 2006-05-25

作者简介: 李培耀 (1977-), 男, 博士生, 助理研究员, 主要研究领域为纳米复合材料、聚合物多相优化微复合材料、聚合物改性等方面, 通讯联系人, 0532-85950691, 13605328741, Polymerpy@163.com; 宋国君 (1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料及其复合材料、多相聚合物材料的研究。

性分子链很难测量,因为在分析过程中很可能发生酶化和降解。纤维素有6种形态,分别为I、II、III_I、III_{II}、IV_I、IV_{II},它们之间可以互相转化。

Vietor等^[8]从¹³CCP/MAS NMR实验中提出天然纤维素由2种晶体组成,分别为三斜结构的I α 和单斜结构的I β ,这种模型通过电子衍射对从海藻细胞壁中的天然纤维素进行研究和计算结果得到证实。I α 和I β 2个系数相在任何天然纤维素样品中都依赖于原始纤维素,I α 系数主要存在于Valonia纤维素中,而I β 系数主要存在于棉纤维素中,并且它与动物纤维素很相近。Kono等^[9]和Nishiyama等^[10]分别用核磁共振和X射线衍射、中子纤维衍射对上述2种晶体结构的详细情况进行了报道。I α 相是一种相对稳定的结构,它可以在不同的介质中通过淬火而转变成稳定的I β 相^[11]。

除了晶体相之外,天然纤维素含有被认为是类似无定性的混乱区域,因此可以被定义为半纤维素材料。通过¹³CCP/MAS NMR^[12]、纤维素纤维拉伸测试^[13]以及小角X射线衍射^[14]等实验证实了无定形相的存在。

纤维素链是通过酶生物合成的,它以一种连续的方式沉淀聚集形成微纤,这种微纤是通过羟基和分子间的氧键之间的氢键牢牢束缚的长针状分子。因此,一个微纤包含的所有链在生物合成时需要以相同的速率拉伸。这种拉伸链的构造和微纤的形态赋予了它优异的负载能力。微纤的直径变化范围可以从2~20 nm一直增大到几十微米。由于它们缺少折叠链并且含有少量的缺陷,所以每个微纤可以被认为是棒状的纤维素晶体,这些链通过微纤的无定形区相连接,并且它的模量(约150 GPa)与天然纤维素的完美晶体相接近,微纤进一步聚合就形成了纤维素纤维。因而天然纤维是一种由自身复合而成的材料,主要是由基体中木质素微纤聚集而得到的。

Muller等^[15]利用小角X散射实验报道了纤维轴向的纤维素微晶是平行排列的。非弹性种子散射实验^[16]表明,无规链大部分是由微纤的表面分子引起的。最近Mazeau等^[17]又提出了关于纤维素无定形的分子模型,并对它的密度和玻璃化转变温度等物理性质进行了预测。因此仍需对天然纤维素的表面无定形区性质进行研究。

2 纤维素晶须悬浊液的制备及其性质

纤维素晶须结构是无定形区在酸性水解时横向分裂的微纤形成的较小单晶,这种方法可以用来制

备微晶纤维素(MCC)^[18-19]的高度结晶粒子。在一定的条件下,由于无定形区的水解速度较快,水解过程中无定形区水解破裂,而晶区的微晶没有发生变化,从而形成了棒状的纳米纤维素晶须。MCC是自然产生的,它已经被证明是稳定的和具有生理惰性的。这种材料在制药业、食品、造纸业以及制造业都有很大的潜在应用价值。MCC是由晶须的坚硬棒状粒子组成的,纤维素晶须的几何形状依赖于最初的纤维素微纤和酸水解处理条件,例如时间、温度和材料的纯度。研究最深入的原料是棉、木浆、甜菜浆和动物纤维素晶须,棉和动物纤维素晶须的长度和横截面尺寸分别是200 nm、5 nm及1 μ m、15 nm。Terech等^[20]利用小角度中子和X光散射技术对动物纤维素晶须的精细构造进行了测定,证明了这些坚硬晶须是十字交叉形状,并且得到矩形结构的计算结果是接近8.8 nm \times 18.2 nm。Dong等^[21]对硫酸酸性水解棉纤维素得到纤维素微晶结构的时间、温度以及超频处理等条件进行了研究。结果表明,当水解时间延长时,MCC的长度会降低,同时它的表面电荷也会减少。

MCC不溶于一般溶剂,但当它悬浮在水中时会诱导形成凝胶悬浮液,其稳定性取决于分散粒子的尺寸、尺寸的多分散性和表面电荷。利用硫酸制备的纤维素晶须比盐酸制备的晶须悬浊液更加稳定,原因是硫酸制得的晶须表面带负电,而盐酸制得的晶须表面显中性。还可以用表面氧化的晶须或者过硫化盐酸制备带电的MCC晶须,其悬浊液的稳定性来源于它的静电性。最新研究表明,MCC表面通过涂层和化学修饰,可以分散在低极化溶剂中。Gousse等^[22]在晶须表面通过部分硅烷化在四氢呋喃(THF)中得到了稳定的动物微纤晶体。Araki等^[23]通过在MCC上利用酰胺化的方法原位接枝得到稳定的MCC悬浊液和纳米悬浊液。然而Azizi等^[24]不加任何表面活性剂和化学修饰成分在DMF中得到稳定的晶须悬浊液,然后通过控制不同的反应条件制备出了3种尺寸明显不同的纤维素晶须。研究表明,在微晶纤维素制备过程中,随着水解程度的不同,纤维素尺寸明显不同。

微晶纤维素的制备主要是通过酸水解来获得悬浊液,然后再进行深入的表面涂层或化学修饰处理。制备出稳定的纳米微晶纤维素之后,可以进一步研究其与聚合物复合制备聚合物基纳米复合材料。

3 纳米纤维素晶须在纳米复合材料中的应用

自Favier等^[25]首先利用纤维素晶须作为增强

相之后,通过物理方法把纤维素晶须加入到聚合物基体中的新型纳米复合物就不断产生。像其他的多相材料一样,纤维素的纳米复合材料的性能依赖于晶须的形态、基体性质和晶须与基体间的相互作用力。天然的和合成的聚合物都可以用作基体,像淀粉^[26]、蚕纤维^[27]等天然聚合物都被报道过用作纤维素晶须的增强材料,而聚苯乙烯共聚丙烯酸丁酯^[28]、聚氯乙烯(PVC)^[29]、聚丙烯(PP)^[30]和聚氧乙烯(POE)^[31]都是被应用的合成基体。

Azizi Samir 等^[31]用 POE 与从被囊动物中提取的稳定的纳米纤维素晶须水悬浮液制备了纳米复合材料。将 POE 溶解在水中,与纤维素纳米晶须水悬浮液混合,然后涂膜挥发掉溶剂得到固体膜。样品用扫描电镜、差热扫描(DSC)、热重分析和动态热机械谱进行了表征,证实了在 POE 和纤维素间存在较强的相互作用,而且可能导致 POE 结晶度降低。该纳米复合物的热稳定温度较 POE 的熔融温度高,这应归因于纤维素因其渗漏效应在复合物中形成的刚性网络结构,而且这种渗漏网络不因复合物结晶过程和填料与 POE 相互作用的变化而改变。Azizi 等^[24]研究了一种甲壳类动物纤维素增强聚乙二醇的纳米复合材料,研究发现,制备的纳米微晶纤维素与聚乙二醇复合之后,在纤维素晶须的纳米效应下,拉伸强度增加了 10 多倍,拉伸模量也大幅度提升。

处理方法对聚合物纳米复合材料的性能有十分重要的影响,它是由晶须和聚合物基体(可溶性、分散性、降解性)的固有性质以及产品的最终性质(如几何形状、尺寸等)决定的。由于纤维素晶须溶液分散的高度稳定性,以及在聚合物基体中具有高度分散性,所以首选了水作为处理介质,因而就限制了只能选择溶解性的聚合物作为基体。例如乳液可以作为液体分散聚合物,它是一种可以替代水的介质,可以确保在聚合物中填料高度分散的前提下使用疏水性聚合物作为基体。另外一种替代水作为介质的方法是将纤维素晶须均匀分散在有机溶剂中,这就需要通过在晶须表面用表面活性剂涂层^[32]或者化学修饰^[33]。利用表面活性剂是最简单的一种方法,然而大量的表面活性剂涂层在这种高度精细的填料表面有可能会影响与聚合物的进一步复合。利用化学修饰纤维素晶须是另一种在有机溶剂中分散它的方法,这种方法主要利用晶须表面羟基的活性^[22]进行化学接枝改性。但在利用从蟹壳中提取的纤维素晶须时,利用它进行化学修饰的方法会降低复合物的机械性能^[34]。最近 Araki 等^[23]在没有任何添加剂

和表面修饰的情况下可以把动物纤维素晶须分散在二甲基甲酰胺(DMF)中,这就为利用一些疏水性聚合物作为基体开辟了一条新的道路。另外也可以对一些与水不相容的晶须进行其他化学修饰,复合方法是第一步把分散或者溶解好的聚合物基体与晶须的悬浊液混合,在室温下利用传统的磁力搅拌器或者在高温条件下利用高压反应釜都可以得到均相的悬浊液。

4 结语

纳米纤维素晶须在聚合物基纳米复合材料领域中作为一种天然的、新型的高强度补强剂,已经得到了部分研究,并取得了重大进展。由于纤维素本身的制备过程对水介质的依赖性、水解尺寸的不稳定性以及其本身的水溶性,使至今为止的研究主要集中在几种具有水溶性的聚合物上,因此,有关纤维素晶须的研究需要将重点放在制备过程中的尺寸可控性和晶须的有机化改性,以及有机改性后在非水溶性聚合物中的应用等问题上,以期完善纳米纤维素晶须的制备和扩大其在纳米复合材料中的应用领域。

参考文献

- [1] Eichhorn S J, Baillie C A, Zafeiropoulos N, *et al.* Review: Current international research into cellulosic fibers and composites[J]. *Mater Sci*, 2001, 36: 2107 - 2131.
- [2] 胡兴军, 白木. 汽车制造青睐天然纤维[J]. *天津纺织科技*, 2005 (2): 20 - 22.
- [3] Dahlke B, Larbig H, Scherzer H D, *et al.* Natural fiber reinforced foams based on renewable resources for automotive interior applications[J]. *Cellular Plast*, 1998, 34(4): 361 - 379.
- [4] 杨德旭, 张林文. 天然纤维复合材料在建筑装饰上的应用[J]. *纤维复合材料*, 2005(4): 39 - 43.
- [5] Hon D N S. Cellulose: A random walk along its historical path[J]. *Cellulose*, 1994, 1 (1): 1 - 25.
- [6] Sarko A, Muggli R. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides III: Valonia cellulose and cellulose II [J]. *Macromolecules*, 1974, 7 (4): 486 - 494.
- [7] Atalla R H, VanderHart D L. Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms[J]. *Science*, 1984, 223 (4): 283 - 285.
- [8] Vietor R J, Mazeau K, Lakin M, *et al.* A priori crystal structure prediction of native cellulose[J]. *Biopolymers*, 2000, 54 (5): 342 - 354.
- [9] Kono H, Yunoki S, Shikano T, *et al.* CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose and cellulose derivatives: 1. Complete assignment of the CP/MAS ¹³C NMR spectrum of the native cellulose[J]. *Am Chem Soc*, 2002, 124 (25): 7506 - 7511.
- [10] Nishiyama Y, Sugiyama J, Chanzy H, *et al.* Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose IR from synchrotron X-ray and neutron

- fiber diffraction[J]. *Am Chem Soc*, 2003, 125 (47): 14300 - 14306.
- [11] Matthews J F, Skopec C E, Mason P E, *et al.* Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I β [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341(1): 138 - 152.
- [12] Grzegorz G, Oliwia Z-S, Wiesław P, *et al.* X-ray and ^{13}C CP MAS investigations of structure of two genistein derivate[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 694(1/2/3): 121 - 129.
- [13] Wolfgang G, Jozef K. Tensile properties of cellulose acetate butyrate composites reinforced with bacterial cellulose[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(15): 2407 - 2413.
- [14] Grigoriev H, Chmielewski A G. Capabilities of X-ray methods in studies of processes of permeation through dense membranes[J]. *Membr Sci*, 1998, 142 (1): 87 - 95.
- [15] Muller M, Czihak C, Vogl G, *et al.* Direct observation of microfibril arrangement in a single native cellulose fiber by microbeam small-angle X-ray scattering[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(12): 3953 - 3957.
- [16] Muller M, Czihak C, Schober H, *et al.* All disordered regions of native cellulose show common low-frequency dynamics[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(5): 1834 - 1840.
- [17] Mazeau K, Heux L. Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures cellulose[J]. *Phys Chem B*, 2003, 107 (10): 2394 - 2404.
- [18] 李小芳, 丁恩勇, 黎国康, 等. 一种棒状纳米微晶纤维素的物性研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2001, 9(2): 29 - 36.
- [19] 黎国康, 丁恩勇, 李小芳, 等. 纳米晶体纤维素 II 的制备与表征研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2002, 10(2): 12 - 19.
- [20] Terech P, Chazeau L, Cavaille' J-Y. A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions[J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (6): 1872 - 1875.
- [21] Dong X M, Revol J F, Gray D G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose[J]. *Cellulose*, 1998, 5(1): 19 - 32.
- [22] Gousse C, Chanzy H, Exoffier G, *et al.* Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents[J]. *Polymer*, 2002, 43 (9): 2645 - 2651.
- [23] Araki J, Wada M, Kuga S. Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting[J]. *Langmuir*, 2001, 17 (1): 21 - 27.
- [24] Azizi S M A S, Alloin F, Sanchez J-Y, *et al.* Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension[J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (4): 1386 - 1393.
- [25] Favier V, Canova G R, Cavaille' J-Y, *et al.* Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers[J]. *Polym Adv Technol*, 1995, 6: 351 - 355.
- [26] Anglès M N, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: I. Structural analysis[J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (22): 8344 - 8353.
- [27] Noshiki Y, Nishiyama Y, Wada M, *et al.* Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films[J]. *Appl Polym Sci*, 2002, 86(13): 3425 - 3429.
- [28] Helbert W, Cavaille' J-Y, Dufresne A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers Part I: Processing and mechanical behavior[J]. *Polym Compos*, 1996, 17(4): 604 - 611.
- [29] Chazeau L, Cavaille' J Y, Canova G, *et al.* Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers[J]. *Appl Polym Sci*, 1999, 71(11): 1797 - 1808.
- [30] Ljungberg N, Bonini C, Bortolussi F, *et al.* New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in stactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(5): 2732 - 2739.
- [31] Azizi Samir M A S, Fannie A, Sanchez J-Y, *et al.* Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)[J]. *Polymer*, 2004, 45: 4149 - 4157.
- [32] 丁恩勇, 王能. 表面改性的超细或纳米微晶纤维素及其制法: 中国, 03126825.0[P]. 2005 - 07 - 06.
- [33] 丁恩勇, 曾梅珍. 一种表面改性的纳米纤维素晶体及其制法: 中国, 02115281.0[P]. 2002 - 12 - 26.
- [34] Gopalan N K, Dufresne A, Gandini A, *et al.* Crab shells chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites: 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6): 1835 - 1842. ■
- (上接第 95 页)
- [19] 王栋, 徐岩, 章克昌, 等. 脂肪酶非水相转化失水山梨醇油酸酯[J]. *无锡轻工大学学报*, 1999, 18(2): 50 - 54.
- [20] 徐岩, 王栋. 非水相中脂肪酶转化失水山梨醇单油酸酯应用的研究[J]. *日用化学工业*, 2001(3): 50 - 52.
- [21] Sarney D B, Barnard M J. Enzymatic synthesis of sorbitan esters using a lowboiling-point azeotrope as a reaction solvent[J]. *Biotechnol Bioeng*, 1997, 54: 351 - 356.
- [22] 李永平. Span-80 合成工艺的改进[J]. *爆破器材*, 2002, 31(2): 29 - 32.
- [23] 陈正国, 彭顺金, 张贵军. 丙烯酸酯 Span 60 合成及性能的研究[J]. *日用化学工业*, 1998(5): 5 - 7.
- [24] 毛连山, 朱凯, 马丽. 失水山梨醇单油酸酯的柠檬酸改性研究[J]. *化学工业与工程技术*, 2006, 27(1): 23 - 27.
- [25] 刘军, 简新春. 用于车制乳化炸药的 Span-80 合成工艺的改进及其应用[J]. *世界采矿快报*, 2000, 16(10/11): 358 - 359.
- [26] 李志文, 陈放, 盛明德, 等. 乳化炸药中斯盘-80 的研究[J]. *爆破器材*, 1997, 26(6): 6 - 8.
- [27] 李华龙. 提高 Span-80 乳化剂透光率的实践[J]. *爆破器材*, 2000, 29(2): 35 - 37.
- [28] 张才福, 刘军. Span-80 示性值对乳化炸药质量的影响[J]. *世界采矿快报*, 2000, 16(10/11): 360 - 361.
- [29] 徐国财, 郑正春. 高水相 W/O 型乳化膏体油膜稳定性的研究[J]. *应用化学*, 1998, 15(6): 83 - 86.
- [30] 舒清. 乳化剂结构与性能研究及其质量模型的建立[J]. *爆破器材*, 2002, 31(6): 5 - 6.
- [31] 吴龙祥. 丁二酰亚胺的乳化作用及应用[J]. *爆破器材*, 1990, 19 (5): 11 - 14.
- [32] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 435.
- [33] 迟波, 叶志文, 吕春绪. 乳化炸药中乳化剂发展的状况及趋势[J]. *有色金属*, 2003, 55(4): 32 - 34.
- [34] 张新海, 杨福春. 国外乳化炸药的发展状况及趋势[J]. *爆破器材*, 1994, 23(6): 12 - 16. ■