

毛竹纳米纤丝化纤维素球形气凝胶的制备和表征

吴鹏, 刘志明*, 刘昕昕, 王华敏

(东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要:以毛竹 (*Phyllostachys heterocyclus cv. Pubescens*) 为原料, 采用落球法制备纳米纤丝化纤维素 (NFC) 球形水凝胶, 溶剂置换和超临界 CO₂ 干燥后得到了 NFC 球形气凝胶。通过透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 和 BET 对 NFC 球形气凝胶的微观形貌、化学态、结晶结构和孔隙结构进行表征分析。研究结果表明, NFC 水凝胶和气凝胶均为球形, 其化学组成和结晶结构均与天然纤维素一致, NFC 气凝胶的骨架通过丝状纳米纤丝化纤维素缠绕和聚集形成三维网络结构, NFC 气凝胶具有较高的比表面积和孔隙体积, 分别为 173 m²/g 和 0.62 cm³/g。

关键词:毛竹 (*Phyllostachys heterocyclus cv. Pubescens*); 纳米纤丝化纤维素; 球形气凝胶; 孔隙结构

中图分类号: TQ352; O636

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0062-04

Preparation and characterization of nanofibrillated cellulose spherical aerogel from *Phyllostachys heterocyclus cv. Pubescens*

WU Peng, LIU Zhi-ming*, LIU Xin-xin, WANG Hua-min

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Nanofibrillated cellulose (NFC) spherical hydrogel is prepared by falling ball method with *Phyllostachys heterocyclus cv. Pubescens* as raw material. The NFC spherical aerogel is obtained by solvent replacing and supercritical CO₂ drying method. Micromorphology, chemical state, crystalline structure and pore structure of NFC spherical aerogel are analyzed by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and BET. The results show that NFC hydrogel and aerogel are spherical. The chemical composition and crystalline structure of NFC hydrogel and aerogel are consistent with that of natural cellulose. The skeleton of NFC aerogel is a three-dimensional network structure formed by filamentous NFC entwining and gathering. The specific surface area and pore volume of NFC aerogel are 173 m²/g and 0.62 cm³/g, respectively.

Key words: *Phyllostachys heterocyclus cv. Pubescens*; nanofibrillated cellulose (NFC); spherical aerogel; pore structure

纳米纤维素的高弯曲强度、高杨氏模量、高剪切模量、大比表面积、高长径比和良好生物可降解性, 在复合材料增强组分方面具有出色的表现^[1-3]。近几年随着气凝胶纳米多孔材料的逐步发展, 纳米纤维素这种良好的生物质材料在气凝胶领域的应用研究, 与再生纤维素气凝胶和纤维素衍生物气凝胶等成为纤维素气凝胶的研究热点。纤维素气凝胶超越了无机气凝胶和聚合物气凝胶, 在具备传统气凝胶诸多特性的同时还融入了纤维素类的优异性能, 如原料来源丰富、可生物降解和生物相容性良好等^[4-5]。纳米纤维素作为气凝胶原料合成凝胶或气凝胶已有了初步的研究。Jin 等^[6]将纳米纤维素制备成 Ca(SCN)₂-纤维素溶液, 将其浸泡在甲醇

中再生后得到了纳米纤维素气凝胶, 并对比研究了几种冷冻干燥手段对气凝胶孔隙结构的影响; Zhang 等^[7]用 Kymene™ 与纳米纤维素的交联反应制备出挤压后能在水中快速恢复初始形状的纳米纤维素气凝胶; Abe 等^[8]研究了不同质量分数 NaOH 对纳米纤维素的凝胶化过程, 发现质量分数为 6%~9% NaOH 制备的纳米纤维素凝胶保持纤维素的初始化学组成和结晶结构。以纳米纤维素气凝胶为模板的纤维素-无机杂化气凝胶也在不断发展, 为纳米纤维素气凝胶的应用开拓方向。Torhonen 等^[9]以纤维素纳米纤维为模板, 利用原子层沉积的方法制备了中空无机纳米材料。纳米纤维素气凝胶也有着凝胶灵活多变的形态, 很容易采用不同形状的凝胶模具

收稿日期: 2014-09-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2572014EB01-02; 2572014AB20); 国家自然科学基金资助项目 (31070633)

作者简介: 吴鹏 (1987-), 男, 博士生, 主要从事纤维素气凝胶和纳米纤维素复合材料研究, butterking178@126.com; 刘志明 (1971-), 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质材料化学、纤维素气凝胶和纳米纤维素、木质素及其复合功能材料研究, 通讯联系人, zhimingliuwh@126.com。

制备出不同形态的水凝胶和气凝胶。但是,特殊形态的球形气凝胶无法通过一定的磨具大规模地制备,落球法是制备球形水凝胶和气凝胶最常用的手段。Kadib 等^[10]采用此法制备了球形壳聚糖气凝胶,并系统研究了相关的壳聚糖-无机杂化材料的制备及其在催化和吸附领域的一些应用;Sarawade 等^[11]采用落球法制备了微米级球形 SiO₂ 气凝胶。球形气凝胶不仅仅是形态上的特殊,其形状决定了他比其他形状气凝胶有着更高的结构稳定性,不易在使用中破碎,并且更易于填充和存放。笔者以毛竹(*Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens*)为原料,结合纳米纤维素在 NaOH 溶液中的凝胶化过程,采用落球法制备纳米纤丝化纤维素(Nanofibrillated cellulose, NFC)球形水凝胶,并通过超临界 CO₂ 流体干燥技术尽可能保持所得气凝胶的孔隙结构,避免由于界面张力产生的收缩和塌陷,同时对其化学组成、结晶结构以及孔隙结构进行分析。

1 实验

1.1 材料

毛竹(*Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens*), 浙江省富阳市黄公望森林公园生产;苯、乙醇、丙酮、

亚氯酸钠、氢氧化钠,分析纯,天津市科密欧试剂有限公司生产。

1.2 方法

1.2.1 纳米纤丝化纤维素的制备

以毛竹为原料,将烘干的毛竹切片打磨粉碎后过 60 目筛(0.25 mm),称取 2 g 样品,用苯醇混合液抽提 6 h,将苯醇抽提过的样品移入到综纤维素测定仪中,加入 65 mL 蒸馏水、0.5 mL 冰乙酸和 0.6 g 亚氯酸钠,置于 75℃ 恒温水浴中加热 1 h,并不断摇瓶,如此重复 4 次,过滤洗涤后得到综纤维素。再用 NaOH 溶液处理后得到 α-纤维素。将得到的 α-纤维素分散到 50 mL 水中,利用美国 microfluidics (MFIC)公司的 M-110P 型高压微射流纳米均质机(内腔孔径为 80 μm,操作压力为 103.4 MPa)均质 12 次后得到纳米纤丝化纤维素(NFC)的水溶胶,经稀释调节后得到质量分数约为 1% 的 NFC 水溶胶。

1.2.2 纳米纤丝化纤维素球形气凝胶的制备

采用落球法(falling ball method)制备 NFC 球形气凝胶。将 1.2.1 制备的 NFC 水溶胶用 3 mL 一次性滴管逐滴加入到 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液中,固化 1 h 后,将其浸入质量分数为 10% 的乙酸水溶液中,在室温下老化 24 h,得到 NFC 球形水凝胶。

(上接第 61 页)

[14] 戴兴学,杜建伟,梁德清,等.组合型抑制剂对天然气水合物生成过程的影响[J].石油化工,2010,39(7):766-770.

[15] 唐翠萍,杜建伟,梁德青,等.天然气水合物新型动力学抑制剂抑制性能研究[J].西安交通大学学报,2008,42(3):333-367.

[16] 唐翠萍,李清平,杜建伟,等.组合天然气水合物抑制剂性能及经济性研究[J].西南石油大学学报,2009,31(2):109-112.

[17] 颜克凤,密建国,仲崇立.用分子动力学模拟天然气水合物的抑制效应[J].化学学报,2006,64(3):223-228.

[18] Cha Minjun, Shin Kyuchul, Kim Juneyoung, et al. Thermodynamic and kinetic hydrate inhibition performance of aqueous ethylene glycol solution for natural gas [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 99: 184-190.

[19] Thor S, Ann G, Signe B R, et al. An experimental study on "un-normal" dissociation properties of structure II hydrates formed in presence of PVCap at pressures in the region 30 to 175 bars dissociation by temperature increase [C]. British Columbia; Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, 2008.

[20] Luca D V, Roald K, Malcolm A K. A class of kinetic hydrate inhibitor with good biodegradability [C]. British Columbia; Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, 2008.

[21] 徐勇军,曾亚龙,丁静,等.天然气水合物防聚剂研究进展[J].天然气工业,2007,27(9):102-104.

[22] Nagu D, John R, Virginia K W, et al. Natural gas hydrate formation and decomposition in the presence of Kinetic inhibitors [J]. Energy Fuels, 2011, 25, 4392-4397.

[23] Nagu D, Christine M, Nicolas V S. Synergistic kinetic inhibition of natural gas hydrate formation [J]. Fuel, 2013, 108: 749-757.

[24] Lekvam K, Ruoff P. A reaction kinetic mechanism for methane hydrate formation in liquid water [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115 (19): 8565-8569.

[25] 陈光进,孙长宇,马庆兰.气体水合物科学与技术[M].北京,化学工业出版社,225-231.

[26] Carver T J, Drew M G B, Rodger P M. Inhibition of crystal growth in methane hydrate [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1995, 91 (19): 3449-3460.

[27] Moon C, Taylor P C, Rodger P M. Clathrate nucleation and Inhibition from a molecular perspective [J]. Can J Phys, 2003, 81 (1/2): 451-457.

[28] Kelland M A, Svartaas T M, Dybvik L A. Proceedings of the SPE 69th annual technical conference and exhibition [M]. New Orleans, LA, 1994.

[29] Lederhos J P, Long J P, Sum A, et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrate [J]. Chem Eng Sci, 1996, 51 (8): 1221-1229.

[30] Phillips N J, Kelland M A, Karsa D R. Industrial applications of surfactants IV [M]. London: Royal Society of Chemistry, 1999: 244-259. ■

用乙醇和丙酮依次置换 2~3 次后,采用超临界 CO_2 流体干燥得到 NFC 球形气凝胶。

1.3 表征

采用日本 Hitachi 仪器有限公司生产的 H-7650 型透射电子显微镜(TEM)对 NFC 的微观形貌进行观察;采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)对 NFC 气凝胶的微观形貌进行观察;采用美国 Nicolet 仪器有限公司生产的 Magna-IR 560 型傅里叶变换红外光谱仪对 NFC 和 NFC 气凝胶的红外光谱进行测定;采用日本 Rigaku 公司生产的 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对 NFC 和 NFC 气凝胶的结晶结构进行表征;采用美国生产的 Micromeritics ASAP 2020 型比表面和孔隙率测定仪对 NFC 气凝胶的孔隙结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

样品的宏观形貌如图 1 所示。

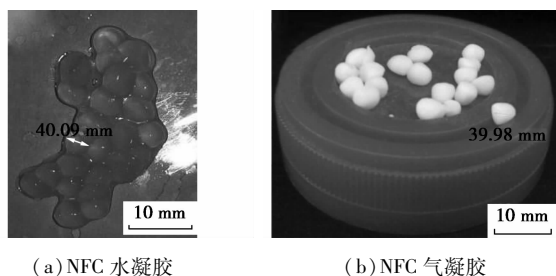


图 1 样品的宏观形貌

样品的 SEM 图如图 2 所示。

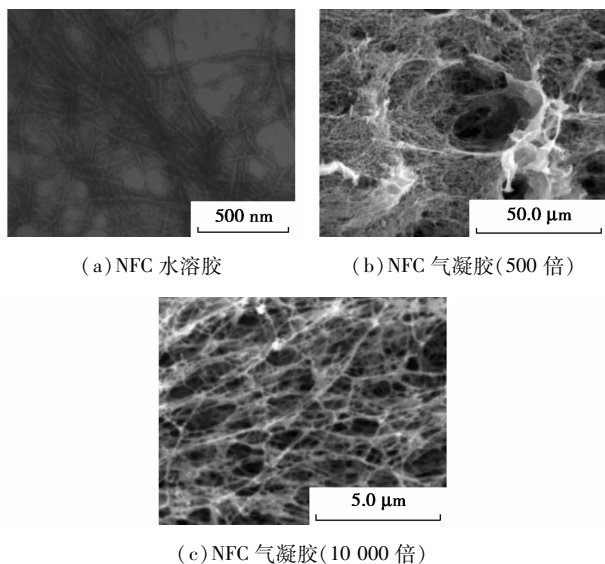


图 2 样品的 TEM 和 SEM 图

从图 1 可以看出,NFC 水凝胶和气凝胶都表现

为球形或类球形,在干燥前 NFC 水凝胶有一定的透明性,经过超临界 CO_2 干燥后所得的 NFC 气凝胶失去了透明性,但体积没有发生明显收缩,直径大小均约为 40 mm,经称量计算后可知,气凝胶的表观密度约为 0.019 g/cm^3 。从图 2 可知,经高压均质制备出的 NFC 直径为 10~15 nm,长度处于微米级,根据 NFC 的结构变化可以分析出 NFC 在 NaOH 中的凝胶过程,即在 0.1 mol/L 稀碱液中 NFC 球形液滴表面的 NFC 快速聚集定型,而内部的 NFC 随着碱液的渗透轻微缓慢地聚集而逐渐失去流动性形成凝胶,聚集后的 NFC 仍然保持着长丝状,直径为 50~80 nm,凝胶内部有部分聚集不均匀导致较大孔洞,但气凝胶整体保持着 NFC 纤维聚集结合形成的三维网络结构。

2.2 FTIR 分析

样品的 FTIR 谱图如图 3 所示。

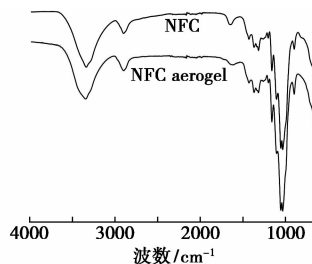


图 3 样品的 FTIR 谱图

从图 3 可以看出,NFC 在碱作用下形成球形凝胶的过程中没有发生化学组成的变化,此凝胶过程为物理聚集过程,即凝胶前后 FTIR 谱图中的官能团区的 3345 cm^{-1} (—OH 峰)和 2890 cm^{-1} (—CH 峰)以及指纹区的峰完全一致。

2.3 XRD 分析

样品的 XRD 如图 4 所示。

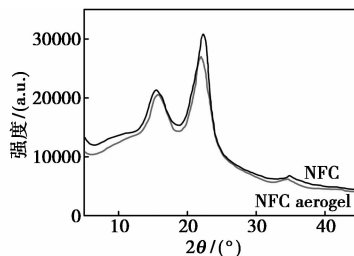


图 4 样品的 XRD

从图 4 可以看出,凝胶过程中 NFC 的结晶结构没有发生变化, $2\theta = 14.8^\circ$ 、 16.3° 、 22.6° 和 34.3° 处的衍射峰,分别为纤维素 I 型的晶面衍射峰^[12-13],NFC 仍保持着纤维素的 I 型结构。 $2\theta = 14.8^\circ$ 和

16.3°在平滑过程中峰有部分重合,经计算可知,凝胶前后的结晶度分别为46.30%和51.61%,凝胶后略有提高,进一步结合FTIR分析可以说明,NFC在稀碱中的凝胶过程是NFC的物理聚集过程。

2.4 BET分析

样品的BET分析如图5所示。

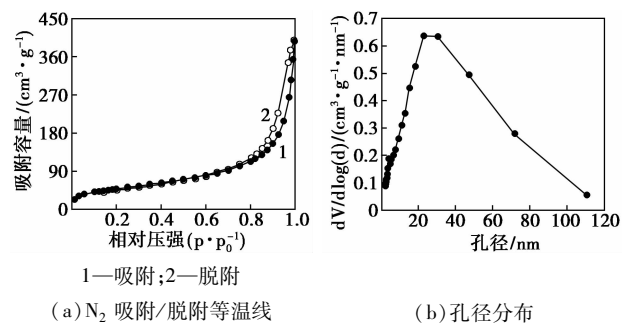


图5 样品的BET分析

样品的孔结构数据如表1所示。

表1 样品的孔结构数据

样品名	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	BJH孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
NFC气凝胶	173	13.9	0.62

从图5和表1可以看出,NFC气凝胶的吸附/脱附等温线中间区域吸附增加,并且出现了吸附和脱附回线,结合等温形状可知其为IV型等温线,样品属于介孔材料,孔形状表现为墨水瓶形。样品的比表面积为 $173 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积为 $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$,样品的比表面积和可测定孔体积没有再生纤维素形成的气凝胶大^[14]。根据参考文献[6]中的计算,理论上直径为 $10 \sim 15 \text{ nm}$ 的NFC气凝胶的比表面积为 $178 \sim 267 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3 结论

采用落球法将纳米纤丝化纤维素溶胶制备成较为均一的球形或类球形纳米纤丝化纤维素水凝胶和气凝胶,研究表明,纳米纤丝化纤维素气凝胶是通过纳米纤丝化纤维素长纤维在碱性条件下物理聚集而成,其化学组成和结晶结构均没有发生变化,仍然保持着天然纤维素的原始结构,而形成的纳米纤

丝化纤维素气凝胶的结构正是通过纳米纤丝化纤维素纤维的缠绕形成的空间三维网络。同时,这种纳米纤丝化纤维素气凝胶具有良好的多孔性和较高的比表面积,其中比表面积为 $173 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

参考文献

- [1] 李金玲,陈广祥,叶代勇. 纳米纤维素晶须的制备及应用的研究进展[J]. 林产化学与工业,2010,30(2):121-125.
- [2] 唐丽荣,黄彪,李玉华,等. 纳米纤维素超微结构的表征和分析[J]. 生物质化学工程,2010,44(2):1-4.
- [3] 原小平,丁恩勇. 纳米纤维素/聚乙二醇固-固相变材料的制备及其储能性能的研究[J]. 林产化学与工业,2007,27(2):67-70.
- [4] Gavillon R, Budtova T. Aerocellulose: New highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions[J]. Biomacromolecules,2008,9(1):269-277.
- [5] Wang Z, Liu S, Matsumoto Y, et al. Cellulose gel and aerogel from LiCl/DMSO solution[J]. Cellulose,2012,19(2):393-399.
- [6] Jin H, Nishiyama Y, Wada M, et al. Nanofibrillar cellulose aerogels[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2004,240(1/2/3):63-67.
- [7] Zhang W, Zhang Y, Lu C, et al. Aerogels from crosslinked cellulose nano/micro-fibrils and their fast shape recovery property in water[J]. Journal of Materials Chemistry,2012,22:11642-11650.
- [8] Abe K, Yano H. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers[J]. Carbohydrate Polymers,2011,85(4):733-737.
- [9] Korhonen J T, Hiekkataipale P, Malm J, et al. Inorganic hollow nanotube aerogels by atomic layer deposition onto native nanocellulose templates[J]. ACS Nano,2011,5(3):1967-1974.
- [10] Kadib A E, Bousmina M. Chitosan bio-based organic-inorganic hybrid aerogel microspheres[J]. Chemistry-A European Journal,2012,18(27):8264-8277.
- [11] Sarawade P B, Quang D V, Hilonga A, et al. Synthesis and characterization of micrometer-sized silica aerogel nanoporous beads[J]. Materials Letters,2012,81(15):37-40.
- [12] Nelson M L, O'connor R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose[J]. Journal of Applied Polymer Science,1964(8):1311-1324.
- [13] Kaplan D L. Biopolymers from renewable resources[M]. Berlin: Springer,1998. 1-417.
- [14] 刘志明,杨少丽,吴鹏. 再生竹纤维球形介孔气凝胶的表征[J]. 科技导报,2014,32(4/5):69-73. ■