

纳米微晶纤维素的制备及应用研究进展

曹建军, 高 畅, 卢潇冰, 张 勇

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室制浆造纸研究中心,
浙江 杭州 310018)

摘要: 纳米微晶纤维素 (Nanocrystalline Cellulose, NCC) 作为一种高附加值可再生纳米新材料, 现已成为生命科学、材料科学和化学工程领域交叉研究的技术热点。研究内容涉及 NCC 低污染低能耗制备、功能化修饰、性能形貌调控和纳米复合材料应用等科学领域, 并已获得重大研究进展。文章主要介绍了纳米微晶纤维素的制备技术及应用领域的最新研究和技术进展, 同时提出需要重点探讨 NCC 产品的尺寸可控性、目标化改性以及改性 NCC 应用于非水溶性聚合物等关键问题, 从而进一步完善和拓宽 NCC 在新型可再生复合材料领域的应用效果和范围。

关键词: 制浆造纸工程; 纳米微晶纤维素; 制备; 改性; 应用

Research Progress in the Preparation and Application of Nanocrystalline Cellulose

CAO Jianjun, GAO Chang, LU Xiaobing, ZHANG Yong^{*}

(Pulp and Paper Research Center, Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing
Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, 310018, Zhejiang,
China)

Abstract: As a high value-added and renewable nano material, nanocrystalline Cellulose (NCC) has been the technical hot point in the cross field of life science, material science and chemical engineering. Its research contents consist of low pollution and energy consumption preparation, functional modification, property and morphology control and nanocomposite application and the key progresses have been obtained. This paper mainly reviews the latest research progress in the preparation and application of nanocrystalline cellulose. The relevant issues including the size controlling, targeted modification and application in water insoluble composite of NCC are also emphasized so as to perfect and extend its application effect and scope.

Keywords: pulp and paper making engineering, nanocrystalline cellulose, preparation, modification, application

低污染、可再生纳米材料的制备与应用研究是当今国际新材料领域的前沿研究课题。

天然纤维中的纤维素分子是由 β -(1, 4)-D-葡萄糖基构成的线性链, 由向列有序的结晶区和无序的无定形区组成, 依靠分子内、外的氢键和范德华力维持自组装的超分子结构和原纤形态^[1]。天然纤维素经无机

作者简介: 张勇, 男, 副教授; 从事植物纤维资源高值化利用、制浆造纸污染控制领域的研究工作;
E-mail: zhangyong@zstu.edu.cn

稀酸水解可得到极限聚合度的固体产物——微晶纤维素 (Microcrystalline Cellulose, MCC)。MCC 的粒径一般为几十微米, 为白色、无味的细微颗粒。MCC 目前业已商品化, 并广泛应用于各工业领域。继 MCC 之后, 一些由天然纤维素分离的、具有纳米尺度且性能优异的纤维素的制备和应用已成为目前科学界研究的热点, 纳米微晶纤维素 (Nanocrystalline Cellulose, NCC) 即在此研究领域之内。NCC 是一种棒状的, 粒径一般在 30~100 nm 之间, 可在水中分散形成稳定悬浮液的纤维素晶体^[2]。

NCC 不但具有普通纤维素的基本结构和性能, 还具备纳米颗粒的特性, 如巨大的比表面积、较高的杨氏模量、超强的吸附能力和灵敏的反应活性, 其性质与普通纤维素存在较大差异。与普通纤维素相比, NCC 具有更多的反应基团, 化学反应活性大, 可用于高效的纤维素化学改性。本文主要综述了目前纳米微晶纤维素制备技术以及应用范围的最新研究和应用进展, 为扩大这些可再生纳米新材料在制浆造纸以及其他复合材料制备领域的更广泛应用提供可借鉴的基础理论和参考信息。

1 NCC 制备工艺

近年, 在 NCC 制备与应用研究领域, 开展工作较多的科研机构有加拿大麦吉尔大学和芬兰赫尔辛基理工大学; 在国内, 中国科学院广州化学研究所在该领域也开展了大量的研究工作。对于 NCC 的制备工艺, 目前原料大部分集中于木材纤维和棉纤维, 方法主要采用硫酸水解法和物理机械法。

1.1 无机酸水解制备

麦吉尔大学 Stephanie B.C.等^[3]以漂白黑云杉木浆和漂白桉木浆为原料, 采用硫酸水解法制备 NCC, 探讨最佳制备工艺; Cranston E. D.等^[4]以棉花为原料, 采用硫酸水解法制备 NCC, 并将其应用于纳米高分子导电膜 (PEM) 的合成。赫尔辛基理工大学 Kontturi E.等^[5]以欧洲赤松为原料, 通过硫酸水解法制备 NCC, 讨论纸浆干燥程度对 NCC 制备过程的影响; Orlando J. R.等^[6]采用硫酸盐水解苧麻纤维制备 NCC, 并应用于聚乙烯醇电镀膜 (PVA) 的制造。其他一些国家和地区的研究机构对 NCC 的制备与应用也产生了浓厚的兴趣。Bondeson D.等^[7]以挪威云杉为原料, 首先制备 MCC, 再通过硫酸水解制备 NCC, 并对水解工艺条件进行了优化; Pan J.等^[8]以全漂针叶木浆为原料, 采用硫酸盐水解制备 NCC, 探讨了制备工艺条件对 NCC 薄膜手性向列相的影响; Samira E.H.等^[9]以棉花为原料, 采用硫酸水解法制备 NCC 并对其进行了性能表征; Juan I. M.和 Gilberto S.^[10]均选用剑麻原料, 通过硫酸水解法制备 NCC, 并对其进行了特性表征。国内研究方面, 中国科学院广州化学研究所丁恩勇等以棉短绒为原料, 采用硫酸和盐酸混合酸水解法制备 NCC, 对其热解行为^[11]、黏度行为和谱学特征^[12]以及流变性^[13]等物化性能进行了表征, 并对其表面改性^[14]及应用于接枝 PET 纤维织物制备^[15]和方形纳米二氧化钛诱导制备^[16]等领域进行了研究; 石光等^[17]以医用脱脂棉为原料, 采用硫酸水解法制备 NCC, 并将其应用于与壳聚糖复合膜的制备过程。

传统硫酸水解法制备 NCC 技术工艺成熟, 但其腐蚀性对人体有害, 所需工艺条件苛刻, 同时反应体系残留的酸和杂质, 需消耗大量的水和动力资源进行洗涤, 更重要的是, 硫化作用会在 NCC 表面引入磺酸基, 从而限制了其在食品、医学、医药等相关材料领域的应用。

1.2 物理机械法制备

Zhu J.Y.等^[18]以漂白桉木浆为原料, 首先采用纤维素酶水解桉木纤维无定型区生产生物乙醇, 残余纤维结晶区则采用机械高压均质过程制备 NCC, 并对其成膜物理性能进行了表征; Dinand E.等^[19]选用糖用甜菜浆为原料, 经碱处理去除半纤维素和果胶后, 采用机械高压均质过程制备 NCC, 并对其进行了性能表征; Spence K. L.等^[20]以针叶木未漂硫酸盐浆、漂白硫酸盐浆和热磨化学机械浆为原料, 采用机械高压均质过程制备 NCC, 并针对 3 种原料来源 NCC 的成膜性能进行对比研究; Henriksson M.^[21]等选用挪威云杉漂白亚硫酸盐浆为原料, 采用盐酸水解与机械高压均质过程相结合方法制备 NCC, 并对其结构性能进行表征。

采用物理机械法制备 NCC 过程工艺简单, 但须采用特殊设备, 同时使用高压, 过程能耗较高, 且 NCC 产品的粒径分布较宽、形貌及性能区别较大, 进而导致其具体应用领域难以划分。

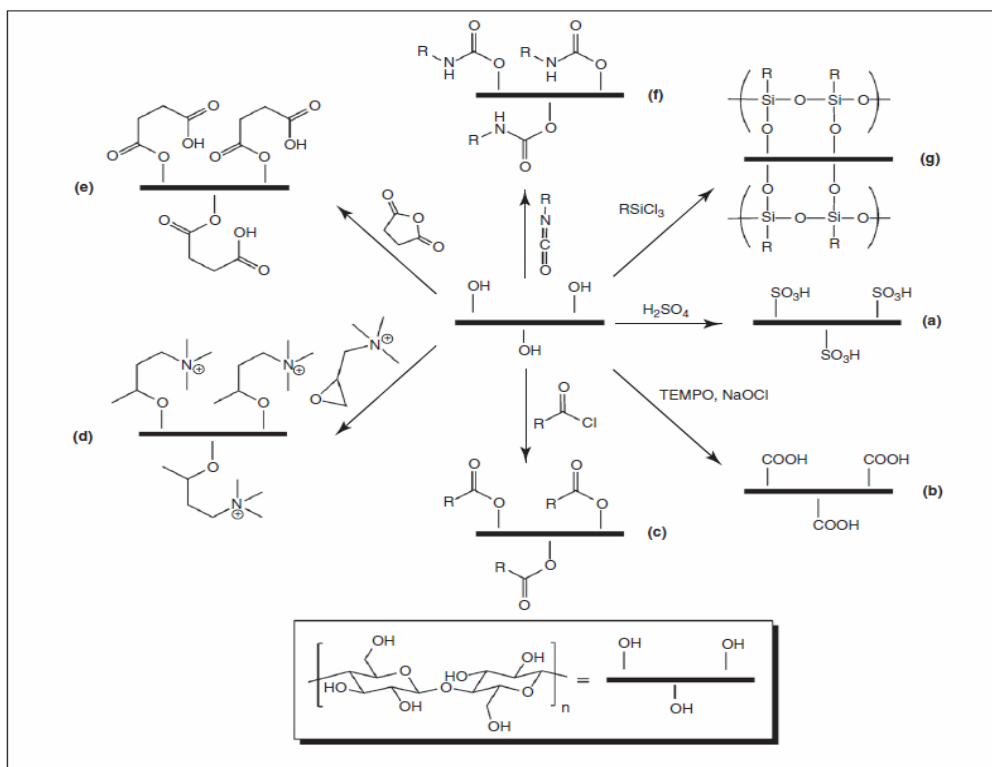
1.3 生物酶解法制备

随着生物技术的迅猛发展及其应用领域的不断延伸, 研究人员开始采用酶法水解纤维素制备 NCC, 该工艺可在常温常压条件下进行, 不仅可以提高 NCC 的质量和纯度, 还可减少化学药品的用量, 减少水资源消耗和环境污染负荷, 同时可大幅降低 NCC 制备过程的系统能耗。因此, 采用纤维素酶水解纤维素很可能成为未来低污染制备 NCC 的主导趋势。

Hayashi 等^[22]通过纤维素酶降解细菌纤维素制得了 NCC, 认为 NCC 的制备一般要同时使用内切葡聚糖酶和外切葡聚糖酶。这是由于内切葡聚糖酶作用于纤维时酶活很低, 而外切葡聚糖酶对于纤维有较高的酶活, 同时纤维二糖是内切葡聚糖酶降解纤维素的主要产物, 是纤维素酶解作用的强抑制剂。正是这种限制性使其不能将纤维素完全降解, 从而能够得到 NCC。但是, 如何精确控制 NCC 酶法制备过程的纤维素酶水解程度, 以有效提高 NCC 得率, 同时充分发挥纤维素酶系的协同效应, 提高各单组分酶的水解效率, 已成为目前酶法制备 NCC 工艺的关键问题, 亟待解决。

2 NCC 化学改性

依据不同的使用目的和应用领域, 可将制备的 NCC 分子链中的活性羟基进行化学改性, 以进一步扩大 NCC 在复合材料制备领域的应用范围。图 1 为目前在 NCC 化学改性研究领域已经开展的一些探索工作^[23]。改性方式包括磺化、氧化^[24]、阳离子化^[25]、接枝^[26]、氯化^[27]、酸化^[28]、异氰化^[29]和甲硅烷基化^[30]等。Follain 等^[31]将 4-氨基-TEMPO 分别接枝于棉花和甜菜纤维的 NCC 分子链, 有效降低了 NCC 材料的分子极性, 提高了其应用于疏水材料的制备性能。Zaman 等^[32]采用在木材纤维 NCC 分子链上接枝环氧丙基三甲基氯化铵 (GTMAC), 以提高制备 NCC 溶液的 Zeta 电位, 从而使得 NCC 胶体溶液的稳定悬浮时间较长。



(a) 磺化; (b) TEMPO 氧化; (c) 氯乙酰化; (d) 阳离子化; (e) 酸化; (f) 异氰化; (g) 甲硅烷基化

图 1 NCC 化学改性的可能路线^[23]

3 NCC 应用领域

NCC 水悬浮液在强大的剪切力作用下可形成稳定的胶状液,可用作药品、食品、化妆品和水泥的高效添加剂。NCC 具有乳化和增稠作用,能耐高温和低温,外观酷似奶油,可以代替奶油以降低奶制品的热量,作为理想的减肥食物^[33]。NCC 还可以与聚乙烯一起制成锂电池。在 NCC 表面引入硅、醚、酯、氟等基团,经化学改性后,作为新型的精细化工产品应用于液相色谱柱的填充材料中^[34]。NCC 的悬浮液在磁场或低剪切力的作用下会发生定向,干燥成为固体后这种定向仍旧存在,这便使 NCC 具有了手性向列液晶相的特殊光学性能,这种膜所反射的圆偏振光的颜色随入射角的不同而变化,基于此,NCC 可用于荧光变色颜料,特别是用于荧光变色油墨的制造。由于 NCC 的光学特征不能通过印刷和影印进行复制,使其在制造防伪标签、防伪纸及高级变色防伪油墨中的应用成为可能^[2]。在制浆造纸领域,由于 NCC 具有较大的比表面积和丰富的表面羟基,可以提高纸浆纤维之间的结合力,因此可以作为造纸用增强剂、助留和助滤剂使用。

Favier 等^[35]首先将 NCC 作为橡胶基体的增强相使用,开创了通过物理方法将 NCC 加入到聚合物基体中制备新型纳米复合材料的先河。基于 NCC 增强的纳米复合材料其性能很大程度上依赖于 NCC 形貌、基体性质及其与基体间的相互作用力。作为具有纳米尺寸的可再生增强材料,NCC 可有效改善聚羟基辛酸酯、淀粉、蚕丝、醋酸丁酯纤维素等天然聚合物及聚氯乙烯(PVC)、聚乳酸(PLLA)、聚丙烯(PP)和聚氧乙烯(POE)等合成聚合物的透明度和机械性能。

Azizi 等^[36]用 POE 与源于被囊动物的稳定 NCC 水悬浮液复合制备新纳米材料。将溶于水中的 POE 与 NCC 水悬浮液均匀混合,涂膜挥发掉溶剂进而得到固体薄膜。采用扫描电镜、差热扫描、热重分析和动态热机械谱对产品性能进行表征。结果表明,POE 与 NCC 之间存在较强的相互作用,合成的纳米复合材料热稳定温度比 POE 熔融温度更高;同时,Azizi 等还制备了以一种甲壳类动物 NCC 增强聚乙二醇的纳米复合材料。研究发现,在 NCC 的增强效应下,合成的复合材料拉伸强度增加了 10 多倍,拉伸模量也得到大幅提升。

NCC 还可用作各种医药用材料、离子吸附与交换材料、生物功能材料等,并有望制备出具有光、电、磁等性能的纤维素功能材料及纤维素膜,其潜在的用途是液晶聚合物、敏感元件、智能识别系统、生物活性及生物相容性材料等^[37]。

4 发展趋势

NCC 作为一种高附加值可再生纳米新材料,已在制浆造纸及聚合物基复合材料制备等领域得到了深入研究,并取得了重大进展。采用生物、物理和化学过程相结合工艺,通过优化原料结构、工艺过程和产品性能,低污染、低能耗、高得率制备具备特殊性能的新纳米精细化工产品,是 NCC 制备领域的研究热点。同时,由于 NCC 制备过程对水介质的依赖性、水解尺寸的不稳定性及其本身的水溶性,目前的应用研究主要集中于几种水溶性聚合物。因此,需要重点探讨 NCC 产品的尺寸可控性、目标化改性以及改性 NCC 应用于非水溶性聚合物等关键问题,从而进一步完善和拓宽 NCC 在新型可再生复合材料领域的应用效果和范围。

参考文献

- [1] Dufresne A. Comparing the mechanical properties of high performance polymer nanocomposites from biological sources[J]. J. Nanosci. Nanotechnol., 2006, 6(2): 322-330.
- [2] Hamad W. On the development and applications of cellulosic nanofibrillar and nanocrystalline materials[J]. Can. J. Chem. Eng., 2006, 84(5): 513-519.
- [3] Stephanie B C, Maren R, Derek G G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 1048-1054.

- [4] Cranston E D, Derek G G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(9): 2522-2530.
- [5] Kontturi E, Vuorinen T. Indirect evidence of supramolecular changes within cellulose microfibrils of chemical pulp fibers upon drying[J]. *Cellulose*, 2009, 16(1): 65-74.
- [6] Maria S P, Youssef H, Justin O Z, et al. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(3): 674-681.
- [7] Bondeson D, Mathew A, Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2006, 13(2): 171-180.
- [8] Pan J, Hamad W, Suzana K S. Parameters affecting the chiral nematic phase of nanocrystalline cellulose films[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(8): 3851-3858.
- [9] Samira E H, Yoshiharu N, Putaux J L, et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 57-65.
- [10] Juan I M, Vera A A, Viviana P C, et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers[J]. *Cellulose*, 2008, 15(1): 149-159.
- [11] 程镨时, 王 能, 丁恩勇, 等. 棒状纳米微晶纤维素的热降解行为[J]. *华南理工大学学报*, 2007, 35(10): 91-98.
- [12] 郭 瑞, 丁恩勇. 纳米微晶纤维素的黏度行为和谱学特征[J]. *林产化学与工业*, 2006, 26(4): 54-56.
- [13] 郭 瑞, 丁恩勇. 纳米微晶纤维素胶体的流变性研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(5): 125-127.
- [14] 王 能, 丁恩勇, 程镨时. 纳米微晶纤维素表面改性研究[J]. *高分子学报*, 2006, (8): 982-987.
- [15] 李卫东, 郭 瑞, 原小平, 等. 纳米纤维素接枝 PET 纤维织物的制备和表征[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, 14(4): 27-30.
- [16] 周 艳, 丁恩勇. 纳米微晶纤维素诱导制备方形纳米二氧化钛及其光催化性能[J]. *现代化工*, 2007, 27(4): 41-45.
- [17] 石 光, 孙 林, 罗穗莲, 等. 壳聚糖/纳米微晶纤维素复合膜的制备及性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2008, 2(4): 405-408.
- [18] Zhu J Y, Sabo R, Luo X L. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers[J]. *Green Chem.*, 2011, 13: 1339-1344.
- [19] Dinand E, Chanzy H, Vignon M R. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp[J]. *Food hydrocolloid.*, 1999, 13: 275-283.
- [20] Spence K L, Venditti R A, Habibi Y, et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties[J]. *Bioresource Technol.*, 2010, 101: 5961-5968.
- [21] Henriksson M, Henriksson G, Berglund L A, et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers[J]. *Eur. Polym. J.*, 2007, 43: 3434-3441.
- [22] Hayashi N, Kondo T, Ishihara M. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I β crystalline domains[J]. *Carbohydr. Polym.*, 2005, 61(2): 191-197.
- [23] Edmond L, Keith B M, Jonathan H C, et al. Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose[J]. *Trends Biotechnol.*, 2012, 30(5): 283-290.
- [24] Habibi Y, Chanzy H, Vignon M R. TEMPO-Mediated surface oxidation of cellulose whiskers[J]. *Cellulose*, 2006, 13(6): 679-687.
- [25] Hasani M, Cranston E D, Westman G, et al. Cationic surface functionalisation of cellulose nanocrystals[J]. *Soft Matter*, 2008, 4: 2238-2244.
- [26] Habibi Y, Goffin A L, Schiltz N, et al. Bionanocomposites based on poly (ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization[J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 5002-5010.
- [27] Junior de Menezes A, Siqueira G, Curvelo A A S, et al. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites[J]. *Polymer*, 2009, 50: 4552-4563.
- [28] Pandey J K, Chu W S, Kim C S, et al. Bio-nano reinforcement of environmentally degradable polymer matrix by cellulose whiskers from grass[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2009, 40: 676-680.
- [29] Siqueira G, Bras J, Dufresne A, et al. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 425-432.

- [30] Gousse C, Chanzy H, Excoffier G, et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents[J]. Polymer, 2002, 43: 2645-2651.
- [31] Follain N, Marais M F, Montanari S, et al. Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals[J]. Polymer, 2010, 51: 5332-5344.
- [32] Zaman M, Xiao H N, Chibante F, et al. Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose[J]. Carbohydr. Polym., 2012, 89: 163-170.
- [33] Azizi S M A S, Alloin F, Gorecki W et al. Nanocomposite polymer electrolytes based on poly (oxyethylene) and cellulose nanocrystals[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(30): 10845-10852.
- [34] De S L M M, Borsali R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications[J]. Macromol. Rapid Commun., 2004, 25(7): 771-787.
- [35] Favier V, Canova G R, Cavaille J Y, et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers[J]. Polymer Advanced Technology, 1995, 6(5): 351-355.
- [36] Azizi M A S, Fannie A, Sanchez J Y, et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)[J]. Polymer, 2004, 45: 4149-4157.
- [37] 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.

(责任编辑 王 岩)