

纳米纤维素的制备及表征

王封丹^{1,2}, 徐艺倩^{1,2}, 光晓翠^{1,2}, 卢麒麟^{1,2,*}

(1.福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室,福建 福州 350108;

2.闽江学院,福建 福州 350108)

摘要: 纳米纤维素由于其固有的特性,包括纳米尺寸、高比表面积、独特的形态、低密度和机械强度以及实用性、可再生性和生物降解能力,引起了人们极大的兴趣。所以寻求一种简易可行、操作简单的纳米纤维素制备方法尤为重要。以人纤浆为原料,采用 NaOH 溶液冻融法制备了纳米纤维素,研究了 NaOH 溶液浓度、超声时间和超声功率等因素对纳米纤维素得率的影响,进行了试验优化,并对制备的纳米纤维素的性能进行了一系列的表征。结果表明,NaOH 溶液浓度 7%,超声时间 5 h,超声功率 800 W,冻融循环次数 2 次,纳米纤维素的得率最高,达到 25.89%。

关键词: 纳米纤维素;冻融;制备;表征

中图分类号: TQ352;TQ041+.7

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2021)11-0005-04

纤维素是一种线性高分子聚合物,由多种 β -D-吡葡萄糖基通过 1,4- β -苷键组成,其化学结构的实验分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,葡萄糖的个数一般在 500 到 10 000^[1-2],并且每个葡萄糖单元上都有 3 个羟基,分别为第二、第三个 C 原子上的仲羟基和第六个 C 原子上的伯羟基,可发生醚化、酯化、氧化等化学反应。由于纳米技术的飞速发展,被人们用来研究材料层出不穷。但是,直至 1995 年,关于用纳米纤维素来增强复合材料的研究报道才出现^[3-4]。到了 21 世纪,纳米纤维素作为一种可再生生物材料已成为国内外研究热点。

纳米纤维素(纤维素纳米晶体,CNCS 或纤维素纳米纤维,CNF)是一类天然的可持续材料,来源于地球上最丰富的可再生聚合物。其粒径一般在 1~100 nm 之间^[5]。其吸引人的内在属性包括纳米尺寸、高比表面积、独特的形态、低密度和机械强度,以及实用性、可再生性和生物降解能力^[6-7]。这些优异的性能使其在食品、医药、造纸、纺织及新材料制备等方面展现出很好的应用前景^[8-9]。Jung 等将纳米颗粒沉积并使其成为抗菌材料,利用纳米纤维素的高比表面积,使得伤口更快地愈合,还具有优良的抗菌效果,研究表明这种抗菌材料对金色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌效率可以达

到 99.99%。Lu 等^[10]利用甘薯渣纳米纤维素和淀粉制得复合材料,其强度和杨氏模量有了明显的提高,并且还提高了复合材料的抗水性能。目前纳米纤维素的制备有酸法、碱法、离子交换树脂法^[11]等多种方法。

采用了简易可行的 NaOH 冻融法制备得到纳米纤维素,通过 NaOH 溶液对纤维素进行润胀,根据水结成冰体积增大原理,对润胀后的纤维进行冷冻,使纤维素的无定形区得到破坏。通过超声、剪切、高速离心等手段制备的纳米纤维素晶体粒径较小且性能较好,此制备方法目前未见相关文献报道。同时,对纳米纤维素进行改性,对所制备样品的结构与化学组成进行了表征。该制备方法具有简易可行、得率高的优点,为纳米纤维素的制备提供了一条新途径,具有较好的研究与应用价值。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

人纤浆(α -纤维素含量 $\geq 94\%$,福建省南纸股份有限公司);NaOH(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

高速多功能粉碎机(上海冰都电器有限公司);乳化工(上海施勤贸易有限公司);超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);台式高速离心机(湘仪离心仪器有限公司);真空冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司);Hitachi-H7650 透射电子显微镜(日本日立公司);Nicolet380 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo electron 公司);X'Pert Pro MPDX 射线粉末

收稿日期:2021-06-08

基金项目:闽江学院引进人才项目(MJY18010);闽江学院科研项目(MYK20005);闽江学院 2019 年创新创业创造教育专项(YB009)

作者简介:王封丹(2000-),女,本科生,研究方向为纳米纤维素功能材料。

* 通信作者:卢麒麟(1989-),男,博士,副教授,研究方向:生物质纤维功能材料,E-mail:qilinlu@mju.edu.cn.

衍射仪(荷兰飞利浦公司)。

1.2 纳米纤维素的制备

利用粉碎机将人纤浆打碎,直至得到棉花状均匀的纤维素浆,并在60℃下烘干备用。取7g NaOH溶解在93ml蒸馏水中作为纤维素的润胀剂。称量2g纤维素浆加入到7%NaOH溶液中,并在-20℃冰箱中冷冻12h,取出解冻,解冻完滴加盐酸至中性,接着用离心机(9000 r/min)离心2~3次,将离心后的底物倒入500ml的烧杯中并定容到300ml,在剪切机下剪切1h,接着在功率为800W的超声仪中超声5h,最后离心(5000 r/min)收集纳米纤维素溶液。

采用单一变量法控制NaOH溶液的浓度、冻融次数、超声时间、超声功率,重复以上步骤,找出最佳的操作条件。最后经过冷冻干燥得到粉末状的NCC。

1.3 纳米纤维素得率的测定

测量离心收集到的NCC悬浮液的总体积,取40ml NCC悬浮液于表面皿中,在烘箱中烘干,称量。

$$\text{NCC 得率}(\%) = \frac{(m_1 - m_2)V_1}{mV_2} \times 100 \quad (1)$$

式中, m_1 为干燥后样品与表面皿的总质量,g; m_2 为表面皿的质量,g; m 为纤维素原料的质量,g; V_2 为NCC悬浮液的总体积,ml; V_1 为量出的NCC悬浮液的体积,ml。

1.4 表征

通过日本Hitachi-H7650透射电子显微镜观察样品的形貌,将1%的NCC超声分散30min,磷钨酸染色,滴到涂有碳膜的铜网上进行观察;在室温下,利用原子力显微镜的轻敲模式将制备好的NCC水溶液平铺在新鲜的云母片上并成像;采用Nicolet380型傅里叶变换红外光谱仪对样品的化学基团进行表征,用4mg的样品和400mg KBr的混合压片来测试,在4000~400 cm^{-1} 的扫描范围内进行;在特征射线CoKa,Ni片滤波,电压85kV,测量范围 $2\theta = 6^\circ \sim 90^\circ$ (θ 为衍射角度)的操作条件下,采用荷兰飞利浦X'Pert Pro MPD X-射线粉末衍射仪对样品的结晶结构进行观察。

2 结果和分析

2.1 NaOH溶液浓度对纳米纤维素得率的影响

在超声时间为5h,功率为800W,冻融2次条件下,考察NaOH溶液浓度对NCC得率的影响。随着NaOH溶液浓度的增大,得率也随之增大,质量浓度为7%时,得率达到最大值(25.89%),之后得率开始下降

(图1)。因此,NaOH溶液浓度在7%左右为宜。

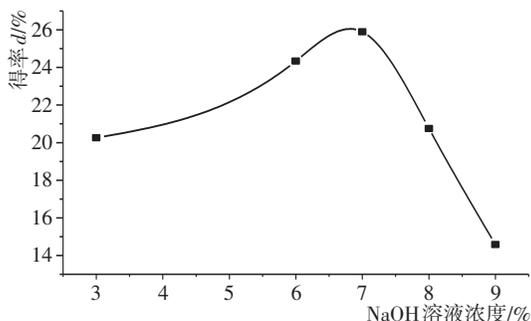


图1 NaOH溶液浓度对纳米纤维素得率的影响

2.2 超声时间对纳米纤维素得率的影响

在NaOH溶液浓度为7%,功率为800W,冻融2次条件下,考察超声时间对NCC得率的影响(图2)。随着超声时间的增大,得率上升,超声时间5h时,得率达到最大值(25.89%),之后得率开始下降。因此,超声时间应为5h。

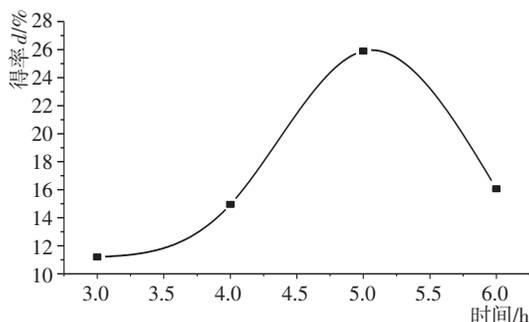


图2 超声时间对纳米纤维素得率的影响

2.3 超声功率对纳米纤维素得率的影响

在NaOH溶液浓度为7%,超声时间5h,冻融2次条件下,考察超声功率对NCC得率的影响(图3)。随着超声功率的增大,得率也随之上升,超声功率为800W时,得率达到最大值。

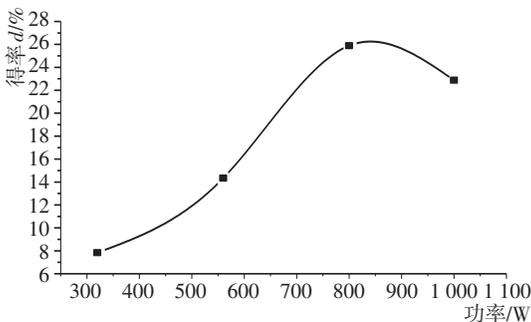


图3 超声功率对纳米纤维素得率的影响

2.4 冻融次数对纳米纤维素得率的影响

在NaOH溶液浓度为7%,超声时间5h,超声功率800W条件下,考察冻融次数对NCC得率的影响

(图4)。由图4可知,采取冻融方法可以促进溶剂渗透至纤维内部,促进纤维原料的润胀,有利于纳米纤维素得率的增加,但是进一步增加冻融次数,纳米纤维素的得率变化趋势较小,说明冻融次数并不是影响NCC得率的决定性因素。因此,考虑到效率问题,冻融次数应为2次。

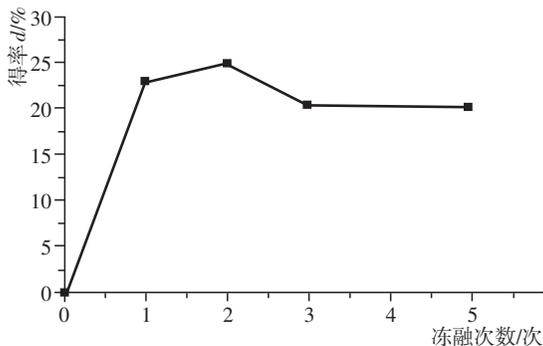


图4 冻融次数对纳米纤维素得率的影响

2.5 场发射透射电镜(TEM)表征

采用磷钨酸溶液对样品进行染色的原因:磷钨酸溶液包围样品,使得染色剂进入样品的内部,不仅能够显示样品的外部形态,又能在一定程度上反映出样品的内部结构特征,同时通过它进行染色还可以减小样品在碳网上的团聚。如图5所示,可以看出纳米纤维素大体上为棒状,直径25~50 nm,长度200~400 nm,纳米纤维素之间由于存在游离的羟基发生了部分的团聚。

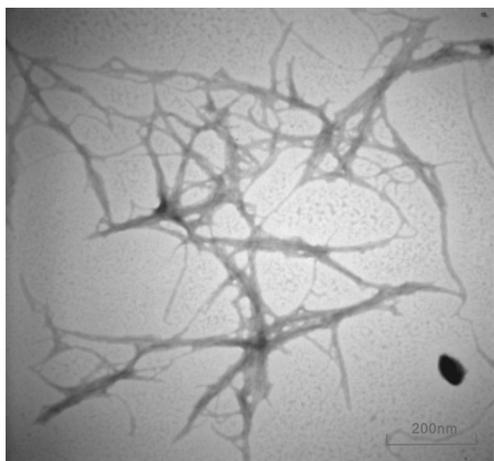


图5 纳米纤维素的TEM图

2.6 AFM 表征

通过原子力显微镜来观察样品,能够更加形象地反映出样品形貌及表面结构,NaOH溶液冻融制备的纳米纤维素的AFM成像如图6所示,从图像中可以看出有的NCC出现团聚现象,可能是因为纳米纤维素粒径小、比表面积大、羟基过多,表面的能量过大,分子之

间氢键的作用剧烈,在干燥过程中,颗粒聚集成大分子,这是纳米材料的特征现象。由图6可知,样品的形状为棒状,有的形状不是很规整,棒状的样品直径大约在30~70 nm,长度为300~400 nm,与TEM图像基本上吻合。

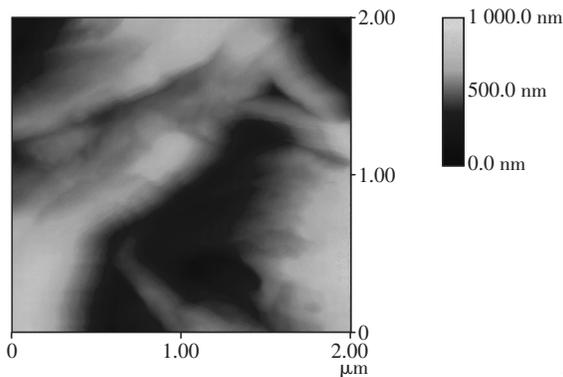


图6 纳米纤维素的AFM图

2.7 纳米纤维素的红外光谱表征

从红外光谱图上可看出(图7),在 3447 cm^{-1} 波长处有一吸收峰,并且强度较大,其对应的是羟基-OH的伸缩振动吸收峰^[11]。在 2893 cm^{-1} 地方的峰对应为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰。从图7中还可以看出,在吸收峰波长为 1062 cm^{-1} 有一个主要峰,该峰是纤维素醇的C-O伸缩振动吸收峰。在 1641 cm^{-1} 附近存在吸收较为薄弱的峰,该峰是C=C双键的伸缩振动吸收峰,在 1376 cm^{-1} 附近有C-H的弯曲振动吸收。894 cm^{-1} 附近的吸收峰,对应的是糖苷键O-H的伸缩振动,是纤维素脱水葡萄糖单元之间 β -糖苷键的特征峰^[12-13]。特征吸收峰与原料人纤浆的NCC的红外图谱相比较,并未发生明显改变,说明NaOH溶液冻融制备出的NCC化学结构并未被改变或者破坏,仍然保持着纤维素的基本化学结构。

2.8 纳米纤维素的结晶结构

纤维素经XRD研究可发现,它是由结晶区和无定形区构成的。结晶区部位分子排列整齐且呈现出清晰的X-射线衍射图。与其相反的称为无定形区,位于结晶区之间的地方。但是,两者之间没有明显的界限。结晶度是描述纤维素的一个重要参数,指的是结晶区占纤维素整体的百分数。通过X-射线衍射研究原料和NCC结构的变化,对纤维素结构及性能的变化具有重要的意义。

人纤浆和纳米纤维素的XRD衍射图如图8所示。由图8可看出,人纤浆的晶体类型属于纤维素I型,因

为人纤浆的衍射峰分别位于 14.5° , 16° 和 22.5° 附近, 而纳米纤维素衍射峰分别位于 12.1° , 19.5° 和 22° 附近, 表明制得的纳米纤维素属于纤维素 II 型^[13]。利用 NaOH 为助剂制备纳米纤维素, 将天然纤维素溶解并再生, 使得纤维素的晶型发生变化。通过计算得到, 纳米纤维素与人纤浆的结晶度分别为 59.62% 和 66.44%, 这表明可能在反应过程中, 由于人纤浆在 NaOH 溶液中溶解并再生, 纤维素小分子链发生重组^[14-15] 而导致在制备过程中纤维素的结晶度下降。

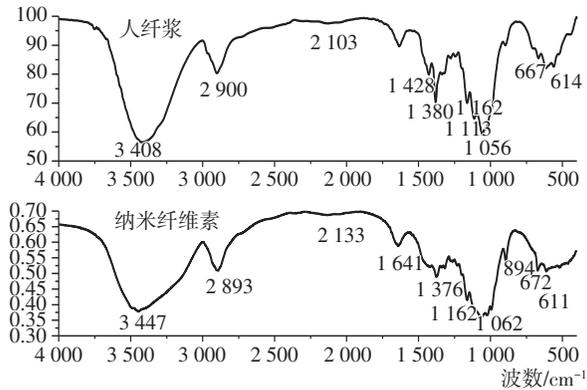


图7 纳米纤维素的 FTIR 图

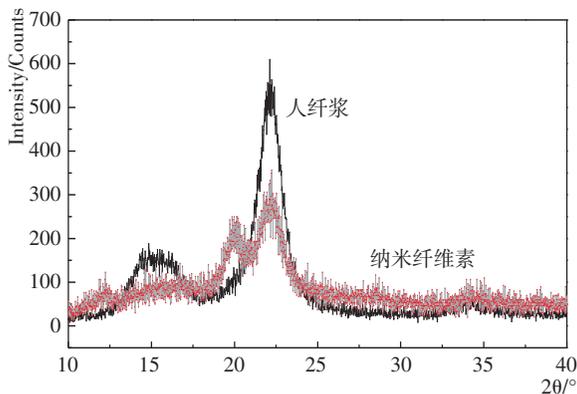


图8 人纤浆和纳米纤维素的 XRD 衍射图

3 结语

以人纤浆为原料, 采用 NaOH 溶液冻融法制备了性能较好的纳米纤维素, 研究表明: 其最佳工艺条件为 NaOH 浓度为 7%, 超声时间为 5 h, 超声功率为 800 W, 冻融次数为 2 次。纳米纤维素的得率最高, 达到 25.89%。TEM 观察表明纳米纤维素 NCC 大体上为棒状, 直径 25~50 nm, 长度 200~400 nm。红外光谱分析表明, NaOH 溶液冻融制备出的 NCC 化学结构并未被破坏或改变, 仍然保持着纤维素的基本化学结构, 为纳米纤维素的制备提供了一条新途径, 故具有较好的研究与应用价值。

参考文献:

- [1] TOMME P, DRIVER D P. Comparison of a fungal and bacterial cellulose-binding domain[J]. *Journal of Bacteriology*, 1995, 177(15): 4 356-4 363.
- [2] ZHANG Y H P, LYND L R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose systems[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 88(7): 797-824.
- [3] FAVIER V, CANOVA G R, CAVAILLE J Y, *et al.* Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1995, 6(5): 351-355.
- [4] FAVIER V, CHANZY H, CAVAILLE J Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(18): 6 365-6 367.
- [5] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, *et al.* Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(22): 3 358-3 393.
- [6] DUFRESNE A. Comparing the mechanical properties of high performance polymer nanocomposites from biological sources[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2006, 6(2): 322-330.
- [7] HAN J S, ROWELL J S. Chemical composition of fibers, in paper and composites from agro-based resources[M]. London: CRC Press, 1996.
- [8] SONG Y, TASHIRO K, XU D, *et al.* Crystallization behavior of poly(lactic acid)/microfibrillated cellulose composite[J]. *Polymer*, 2013, 54(13): 3 417-3 425.
- [9] 黄彪, 卢麒麟, 唐丽荣. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. *林业工程学报*, 2016, 1(5): 1-9.
- [10] 陆红佳, 郑龙辉, 陈厚荣, 等. 纳米甘薯渣纤维素的添加对玉米淀粉可食性膜性能的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(23): 88-92.
- [11] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. *高分子学报*, 2015, (1): 49-56.
- [12] TANG L, HUANG B, OU W, *et al.* Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(23): 10 973-10 977.
- [13] SIRO I, PLACKETT D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 459-494.
- [14] 唐丽荣, 黄彪, 戴达松, 等. 纳米纤维素碱法制备及光谱性质[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(7): 1 876-1 879.
- [15] MANDAL A, CHAKRABARTY D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3): 1 291-1 299.

- [4] GUO Y, QIANG S, CUI W W, *et al.* Design and lamination process of composite fabric for automobile[J]. Journal of Donghua University(English Edition), 2020, 37(6): 493-497.
- [5] 徐佩, 姚宝国. 织物拒水拒油特性测试方法研究和装置设计[J]. 上海纺织科技, 2020, 48(7): 51-54.
- [6] 高巧燕. 针织羊绒衫拒水拒油抗污整理技术的研究[J]. 毛纺科技, 2017, 45(2): 36-40.
- [7] 张硕, 胡雪敏, 葛凤燕, 等. 涤/棉织物拒水拒油整理及性能[J]. 国际纺织导报, 2019, 47(11): 28-30, 32-36.
- [8] 李珂, 许志忠, 宋江超. 涤/棉混纺织物拒水拒油整理研究[J]. 上海纺织科技, 2017, 45(7): 26-29.
- [9] 刘洪凤. 涤棉织物的拒水拒油和易去污整理[J]. 产业用纺织品, 2009, 27(2): 35-37.
- [10] RASTOGI D, BREJA K, GOYAL N, *et al.* Comparative analysis of selected fluorocarbon-based oil and water-repellent finishes on textiles[J]. Research Journal of Textile and Apparel, 2013, 17(3): 20-28.
- [11] 李广莎, 张兰, 高琴文, 等. 涤纶织物阻燃拒水拒油多功能整理研究[J]. 印染助剂, 2016, 33(6): 45-48.
- [12] 商成杰. 功能纺织品[M]. 2版. 北京: 中国纺织出版社, 2017.
- [13] 王春梅, 尹宇, 武晋. 纯棉织物三防整理加易去污整理工艺研究[J]. 印染助剂, 2017, 34(3): 47-53.

Study on the Tri-proof Finishing Process of Flame Retardant/Ordinary Polyester Car Seat Cover Fabric

HE Fang, GUO Yan*, SONG Min-fang

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The flame-retardant, water and oil repellent properties of car seat cover fabrics are very important properties. In order to reduce costs, flame-retardant polyester and ordinary polyester were used to design and weave double-layer small jacquard car seat fabric, which had good performance such as beauty and wear resistance. Sk630 fluorine-containing finishing agent was used to perform "three defences" (water-repellent, oil-repellent, anti-fouling) finishing on the fabric. The optimized finishing process conditions were finishing solution concentration 20%, baking temperature 170 °C, time 4 min, rolling residual rate 80%. The results showed that the water and oil repellency grade of flame-retardant fabric of automobile seat cover reached level 4 after three-proof finishing. It still had good water and oil repellency after many durability tests, which could meet the needs of automobile seat cover textiles.

Key words: car seat cover; polyester fabric; three-proof finishing; flame retardant

(上接第 8 页)

Preparation and Characterization of Nanocellulose

WANG Feng-dan^{1,2}, XU Yi-qian^{1,2}, GUANG Xiao-cui^{1,2}, LU Qi-lin^{1,2,*}

(1. Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Fuzhou 350108, China;

2. Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Nanocellulose had attracted great interest due to its inherent properties, including nanometer size, high specific surface area, unique morphology, low density and mechanical strength, as well as practicability, reproducibility, and biodegradability. Therefore, it was especially important to seek a simple and feasible nanocellulose preparation method. Cellulose fiber pulp was used as raw material, and nanocellulose was prepared by freeze-thaw method with the assistance of NaOH solution. The effects of NaOH solution concentration, ultrasonic time and ultrasonic power on the yield of nanocellulose were studied. An optimization experiment was carried out to characterize the obtained nanocellulose. The results showed that under NaOH solution concentration of 7%, ultrasonic time of 5 h, ultrasonic power of 800 W, and freeze-thaw cycles of 2 times, NCC had the highest yield of 25.89%.

Key words: nanocellulose; freeze-thaw; preparation; characterization