

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.025

提高纳米纤维素分散性能的研究进展

杜庆栋¹, 孙洁², 吕海宁³

(1. 临沂大学生命科学学院, 山东临沂 276000; 2. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620;

3. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314001)

摘要: 综述了近年来为提高纳米纤维素在水溶液中的再分散性能和在有机溶剂中分散性能而进行物理和化学两方面改性的研究进展。分析了物理改性和化学改性的优缺点, 展望了纳米纤维素改性研究的应用前景。

关键词: 纳米纤维素; 改性; 分散性; 相容性

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0117-04

Research Progress on Improving Dispersion of Nano-Cellulose Particles

Du Qingdong¹, Sun Jie², Lyu Haining³

(1. College of Life Science, Linyi University, Linyi 276000, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua

University, Shanghai 201620, China; 3. College of Material and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: Recent investigations on modification of nano-cellulose particles to improve the redispersion in water solution and dispersion in organic solvents were reviewed involving the use of adsorbing surfactants and chemical modification method. Advantage and disadvantage of different modification methods were analyzed. The developing trends of nano-cellulose particles and applications were introduced and forecasted.

Keywords: nano-cellulose; modification; dispersion; compatibility

纳米纤维素 (CNC) 因具备纳米尺寸、高比表面积、低密度、优异的力学强度、形态独特、来源广泛、天然可再生及可生物降解等独特特性已引起人们广泛的研究^[1], 尤其是在复合材料领域方面^[2]。除二甲基酰胺、二甲基亚砷溶剂和部分水溶性或水分散性聚合物聚氧乙烯、聚乙烯醇外, CNC 难以分散在多数有机溶剂及聚合物中。由于分子间氢键作用强极易发生团聚现象, 尤其在干燥过程中氢键闭锁会发生不可逆转的纤维角质化现象使得 CNC 干燥后团聚, 很难通过物理方法来实现再分散。这些都极大地制约其研究和广泛应用。

目前针对改善 CNC 的分散性能及增强与聚合物基材的相容性而提高应用性能的研究及改性方法众多^[3-5], 主要途径有利用表面活性剂、增容剂、构建连续相等物理方法以及化学改性方法。笔者综述了近年来在改善 CNC 颗粒分散性、溶液稳定性及提高与聚合物间相容性等方面的研究进展。

1 物理改性

1.1 表面活性剂

表面活性剂稳定 CNC 的机理主要是静电稳定机制和空间位阻机制。含有烷基或苯基的疏水性端基磷酸单酯或双酯类非离子表面活性剂如 Beycostat AB09^[6-7], 能实现 CNC 干燥后再分散于有机溶剂中, 与聚乳酸 (PLA) 复合时

能均匀分散且两者界面相容性增加。山梨酸单硬酸酯类阴离子表面活性剂^[8-9]可提高 CNC 在聚苯乙烯 (PS) 中的分散性能和相容性能, 经电纺制备的 PS/CNC 纳米复合纤维的力学性能提高^[9]。经盐酸酸解得到的细菌纳米纤维素 (BCN) 表面吸附羧甲基纤维素钠 (CMC) 的 BCN 水溶液, 在氢键作用和范德华力作用下稳定分散, 当 CMC/BCN 浓度比在 0.05 以上时, 随着 CMC 的用量增加分散性能提高更多^[10]。D.O.Bondeson^[11]对阴离子表面活性剂提高 CNC 在 PLA 中的分散性能作用进行了研究。结果表明, 增加阴离子表面活性剂浓度能相应提高 CNC 在 PLA 中的分散性能, 但是浓度过高则引起 PLA 的降解。性能测试表明, 表面活性剂的质量分数为 5% 时, PLA/CNC 的力学性能最优异, 且随着用量的增加 CNC 在 PLA 中的分散性能增加, 相应的复合物拉伸强度和断裂伸长率也提高。Zhou Qi 等^[12]采用了基于吸附糖类基两亲性嵌段共聚物对 CNC 表面改性的新型简便方法。通过模拟木质素糖类共聚物, 在 CNC 表面吸附木糖葡聚糖低聚物-聚乙二醇-聚苯乙烯 (XGO-PEG-PS) 三嵌段共聚物。结果显示, 在非极性溶剂甲苯中 CNC 获得优异的分散性。

联系人: 杜庆栋, 硕士, 主要从事食品营养及基础化学教学研究
工作

收稿日期: 2013-03-12

1.2 其它

D.Bondeson 等^[13]将 CNC 分散在聚乙烯醇(PVA)中得到 PVA-CNC 均匀分散混合物,混合物因 PVA 与 PLA 基质的相容性良好从而进一步形成连续相,实现了 CNC 在 PLA 中均匀分散。L.Pranger 等^[14]报道了一种既不需要溶剂也不需要表面活性剂直接制备聚糠醇/CNC 纳米复合物的方法。此外,聚乙二醇(PEG)可作为 CNC 和 PLA 之间的增容剂^[15],基于 PLA-PEG-CNC 之间的分子间氢键作用力从而提高亲水性 CNC 和疏水性 PLA 之间的界面作用力。在 CNC 水溶液中加入异丁醇可防止冷冻干燥时发生团聚^[6],比直接冷冻干燥所得的 CNC 更疏松,这种疏松结构有利于 CNC 进行再分散。

物理改性具有方法简单易操作、在极性更低的溶剂中形成稳定分散溶液、能增进与聚合物基体之间的粘附性以及不会改变 CNC 化学结构及形貌结构等优点,但是 CNC 表面羟基和表面活性剂之间缺乏共价键作用,表面活性只是吸附在 CNC 表面上,因此在复合物应用方面效果并不理想,而且用量通常为 CNC 的 4~6 倍,成本高,过多表面活性剂的存在也会对复合物性能产生不良影响,如会引起聚合物基质的降解^[6,11]。

2 化学改性

纤维素的每个葡萄糖单元中都存在 3 个反应活性羟基——C2 仲羟基、C3 仲羟基和 C6 伯羟基,纤维素化学改性主要依靠与活性羟基的反应来实现,主要包括氧化、酰化、醚化、接枝共聚、硅烷化反应等(见图 1),反应过程称为纤维素衍生化。

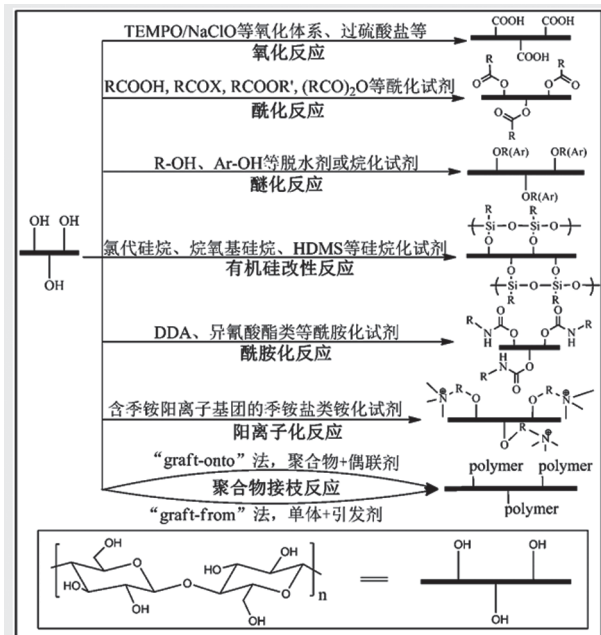


图1 CNC 化学改性途径

2.1 氧化反应

(1)TEMPO 氧化体系——选择性氧化反应。

Y.Habibi 等^[16]对经盐酸酸解被囊类动物纤维素得到的 CNC 进行 TEMPO 氧化。结果表明,结晶或天然结晶度没有受到破坏,羧基化 CNC 分散在水中未出现絮凝或沉淀现象。S.Montanari 等^[17]也观察到相同的实验结果,有关研究进一步指出若氧化过度则会导致结晶尺寸下降^[18]。TEMPO 氧化体系对纤维素 C6 伯羟基进行选择性氧化,反应条件缓和,过程简单,不发生键的断裂和环的破坏,CNC 还能进一步改性。但是可能会造成 CNC 结晶尺寸的降低,而反应中生成的自由基也会对纤维素产生降解作用。

(2) 过硫酸铵氧化体系——制备改性一步法。

采用过硫酸盐对多种来源纤维素进行处理反应制备出羧基化 CNC,可实现同时制备和改性羧基化 CNC 的一步法工艺,过硫酸铵在反应中既作降解试剂又作改性试剂^[19],该方法存在反应时间长且氧化度低的缺点。

2.2 酰化反应

K.Y.Lee 等^[20-22]在 CNC 表面进行一系列有机酸(乙酸、己酸和月桂酸)的酯化反应改变了自身亲水性,改性后 CNC 的疏水性能和有机酸碳链长有关,随着链长增加疏水性增加,但链长增加会导致热降解性能降低(这是因为纤维素间氢键作用降低会导致纤维素之间有效紧密度降低,使纤维素分子间变得松散)。此外,随着链长增加取代度降低。乙酸酯化反应的活性高,因此乙酸酯化改性后结晶改变最大,己酸和月桂酸改性后结晶度变化不大。改性后 CNC 能均匀分散于左旋 PLA (PLLA) 中,与 PLLA 的界面结合力增加。采用烯基琥珀酸酐改性的 CNC 溶解于甲苯中时显现良好的分散性能^[23]。以烯基乙酐琥珀酸酐/水乳液作为模板,CNC 分散液与模板乳液进行简单混合冷冻干燥后加热到 105℃ 得到纤维素衍生物即为酰化 CNC,这种方法的试剂耗用量低且易于操作,酰化后 CNC 具有较高疏水性,易溶于各种有机溶剂中,如不仅可以分散于 $\epsilon=46.45$ 的 DMSO 中,还可以分散于 $\epsilon=2.21$ 的 1,4-二氧六环中^[24]。用乙酸酐酰化 CNC 后可实现对天然橡胶和 PLA 的增强作用,结果表明,在不改变 CNC 结晶度的情况下,可以降低 CNC 极性、增强其与聚合物基体之间的作用力,在基体中分散均匀与相容性良好,进一步提高聚合物基体的力学性能及热性能^[25]。在温和条件下 N.S.Cetin^[26]等在温和条件下采用乙酸乙烯酯进行酯交换反应实现 CNC 酰化改性。在酯交换反应初级阶段,改性只发生在 CNC 表面且其尺寸和结晶度均保持不变,随反应时间延长,扩散机理控制反应速率,酰化程度增加、尺寸减小、结晶度降低,酰化度增加使其在 THF 中的分散稳定性也相应增加。对 CNC 进行酰化反应能提高在有机溶剂中

的分散稳定性并改善其与合成聚合物之间的相容性,但是反应必须控制合适的酰化度,若酰化过度会发生结晶下降、晶体结构破坏、甚至降低 CNC 自身性能(热性能),必然不利于复合时提高聚合物基体材料的性能。

2.3 醚化反应

醚化是指用脱水剂或烷化剂使醇或酚类成为含醚键化合物的反应。目前研究发现 CNC 醚化改性后经干燥均可再分散于适当有机溶剂中,颗粒粒径无明显变化,但 CNC 本身的结晶度和热性能都呈现不同程度的下降,可分散的有机溶剂种类范围比较小。C.Eyholzer 等^[27]利用氯代乙酸在碱性条件下对 CNC 进行部分羧甲基化,根据羧甲基化和机械处理的先后顺序有两种实验途径,即机械处理后羧甲基化或羧甲基化后机械处理。结果表明,羧甲基化避免了干燥过程发生的纤维角质化现象从而获得在水中再分散性能良好的 CNC,两种方法都出现结晶度降低现象,羧甲基化后机械处理使得结晶度降低更明显的同时水溶液更稳定且透明度也更好。

2.4 有机硅改性

C.Gousse 等^[28]采用一系列烷基二甲基氯代硅烷(烷基碳链骨架分别为异丙基、正丁基、正辛基和正十二烷基)来制备部分硅烷化 CNC,取代度在 0.6~1 之间,改性后 CNC 形貌完整且易分散于低极性有机溶剂 THF 中得到稳定分散液。研究指出若硅烷化程度过高晶体核内部的纤维链也被硅烷化改性,将导致晶体裂变而改变相应形貌结构。采用相同方法对棉源 CNC 进行部分硅烷化得到可在 THF 和氯仿中形成稳定分散溶液的硅烷化 CNC(SCNC),且 SCNC 可作为加速 PLA 结晶速度的成核剂使用。将 PLA 和 SCNC 进行复合成膜,CNC 在 PLA 中聚集而 SCNC 则呈现良好分散均匀性。由于成核作用和分散均匀性,在 PLA 中仅添加质量分数 1% 的 SCNC 就能将 PLA 的拉伸强度和拉伸弹性模量提高 20% 多^[29]。选用六甲基二硅胺烷对 CNC 进行三甲基硅烷化处理^[30-31],当取代度为 0.49,分子量增加 22%^[30],疏水性增加的同时增塑性能降低。表面硅烷化改性有利于获取分散均匀与稳定的 CNC 悬浮液,在改性条件温和情况下能保持形貌结构完整,过分剧烈则 CNC 溶解破坏纳米结构,此外,硅烷试剂用量过低则改性不足,若太多又改变内部结构影响分散性、粒径甚至后续的使用性能等。

2.5 聚合物接枝改性

(1) 接枝到主链法。

E.Kloser 等^[32]在碱性条件下将末端环氧基的聚氧化乙烯(PEO)接枝到纤维素表面,得到 PEO-g-CNC,空间位阻效应取代静电稳定作用可防止团聚和沉淀,形成分散性能良好的稳定溶液。利用通过在水中碳二亚胺衍生物催化缩氨酸

偶联工艺,J.Araki 等^[33]将末端氨基聚乙二醇(PEG-NH)在 TEMPO 自由基氧化的 CNC 表面进行接枝,大大提高分散稳定性,改性产物既能在水中分散也能在氯仿中稳定分散。以甲苯二异氰酸酯为偶联剂将短链聚己内酯(PCL)接枝在纳米纤维表面可提高其疏水性以增强与 PCL 的相容性^[34]。利用异氰酸盐偶联剂将不同分子量的 PCL 接枝在 CNC 的表面^[35],报道结果称接枝密度足够高以至于接枝 PCL 能够在 CNC 的表面进行结晶。Cao Xiaodong 等^[36]也做了相同的研究,通过一步法用异氰酸盐催化在 CNC-g-PCL 表面接枝预合成水性聚氨酯。在 CNC 基纳米复合物的制备过程中,这种表面结晶激发了聚合物基体自身的自由链的共结晶化行为,这种共结晶化现象是由填充物和基体之间的共连续化相的形成而引发,一方面显著提高界面粘合力,另一方面极大地增强了纳米复合物的力学强度。

(2) 从主链接枝法。

S.Harrison 等^[37]在经 TEMPO 羧酸化后的 CNC 表面上,利用原子转移自由基引发均相反应聚合接枝了低聚合度的含末端氨基 PS 和含末端氨基聚丙烯酸叔丁酯,接枝率为 60%~64%,均能在有机溶剂中稳定分散。在微波辐射条件下对 CNC 进行开环聚合反应得到 CNC-g-PCL^[38-39],CNC-g-PCL 和 PLA 两者之间的作用力加强且复合物力学性能提高。将苯胺单体在 CNC 表面发生原位聚合得到改性的聚苯胺接枝纳米纤维素(CNC-g-PANI),可提高与聚氨酯(PUR)复合时的相容性,并且能根据复合物中 CNC 浓度来调节 PUR 的形状记忆功能变化^[40]。

虽然接枝共聚改性法能根据需要接枝上不同种类的侧链从而扩大与聚合物复合的范围,但 CNC 本身难溶于有机溶剂导致其很难与溶剂形成均相反应体系。而采用非均相反应体系进行聚合接枝方法简单易行,但接枝位点不固定,接枝率普遍较低(小于 10%),侧链聚合可控性差,分子量分布宽。

2.6 阳离子化

对 CNC 进行改性选择的阳离子化试剂主要是环氧丙基型季铵盐和卤代烷基型季铵盐,这些季铵盐类化合物含有阳离子性较强的阳离子基团且至少含有一个能与纤维素羟基反应的活性基团,如 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵就可被接枝到 CNs 表面^[41],首次实现 CNC 的阳离子化改性,其在水中分散性能良好^[42]。环氧丙基型季铵盐试剂具有成本较低且易溶于水等优点,因此方便对水分散性的 CNC 进行均相改性,不需要进行溶剂交换等复杂且不环保的处理过程,改性也可赋予与其复合的材料其它功能如抗菌性。但阳离子化试剂与 CNC 直接反应性低导致反应时间长、用量大、利用效率低等缺点。

2.7 酰胺化

K.G.Nair 等^[23]采用异氰酸苯酯对几丁质 CNC 进行酰胺化改性,苯酰胺化 CNC 在甲苯溶液中能分散均匀,将天然橡胶溶解到甲苯溶液中与苯酰胺化 CNC 进行复合,扫描电子显微镜观察到苯酰胺化 CNC-天然橡胶复合物中两者的界面相容性能显著提高。G.Siqueira 等^[43]通过在甲苯中的本体聚合反应将 CNC 和 *N*-十八烷基异氰酸酯进行交联,以提高其在有机介质中的分散性和与聚己酸内酯的相容性,可显著提高所得纳米聚合物的硬度和柔性,其后又进一步对改性方法进行优化——使用原位溶剂交换法进行接枝,不但能提高分散性能也使改性过程更环保、反应效率更高^[44]。

3 结语

纤维素在大多数有机溶剂中的溶解性极差使得化学改性均相反应体系的溶剂体系复杂且昂贵,因此开发绿色的溶剂体系来溶解纤维素提高羟基的可及性并赋予 CNC 功能化,是今后研究的重点方向。将物理、生物和化学方法相结合一步法分离并制备具有优异性能的改性 CNC,也是纤维素科学的前沿领域和热点。采用“绿色化学”原则优化原料、改进工艺流程进一步实现低耗能、绿色高效分离制备纤维素纳米级晶须,拓宽 CNC 晶须在新技术、新材料和新能源中的应用等将是新的研究方向。

参考文献

- [1] Klemm D, et al. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2011, 50(24):5 438-5 466.
- [2] Eichhorn S J. *Soft Matter*, 2011, 7(2):303-315.
- [3] Habibi Y, et al. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6):3 479-3 500.
- [4] Lam E, et al. *Trends in Biotechnology*, 2012, 30(5):283-290.
- [5] Abdul Khalil H P S, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2):963-979.
- [6] Petersson L, et al. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11-12):2 535-2 544.
- [7] Fortunati E, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(10):2 027-2 036.
- [8] Kim J, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(10):2 054-2 061.
- [9] Rojas O J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(2):927-935.
- [10] Winter H T, et al. *Biomacromolecules*, 2010, 11(11):3 144-3 151.
- [11] Bondeson D O, et al. *Composite Interfaces*, 2007, 14 : 617-630.
- [12] Zhou Qi, et al. *Macromolecules*, 2009, 42(15):5 430-5 432.
- [13] Bondeson D, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38(12):2 486-2 492.
- [14] Pranger L, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8 682-8 687.
- [15] Qu Ping, et al. *BioResources*, 2010, 5(3):1 811-1 823.
- [16] Habibi Y, et al. *Cellulose*, 2006, 13(6):679-687.
- [17] Montanari S, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(5):1 665-1 671.
- [18] Follain N, et al. *Polymer*, 2010, 51(23):5 332-5 344.
- [19] Leung A C W, et al. *Small*, 2011, 7(3):302-305.
- [20] Lee K Y, Quero F, Blaker J J, et al. *Cellulose*, 2011, 18(3):595-605.
- [21] Lee K Y, et al. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(15-16):2 724-2 733.
- [22] Lee K Y, et al. *Cellulose*, 2012, 19(3):891-900.
- [23] Nair K G, et al. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6):1 835-1 842.
- [24] Yuan Huihong, et al. *Biomacromolecules*, 2006, 7(3):696-700.
- [25] Lin Ning, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4):1 834-1 842.
- [26] Cetin N S, et al. *Macromolecular Bioscience*, 2009, 9(10):997-1 003.
- [27] Eyholzer C, et al. *Cellulose*, 2010, 17(1):19-30.
- [28] Gousse C, et al. *Polymer*, 2002, 43(9):2 645-2 651.
- [29] Pei Aihua, et al. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(5):815-821.
- [30] Grunert M, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10(1-2):27-30.
- [31] Koehler S, et al. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2008, 46(12):4 070-4 080.
- [32] Kloser E, et al. *Langmuir*, 2010, 26(16):13 450-13 456.
- [33] Araki J, et al. *Langmuir*, 2000, 17(1):21-27.
- [34] Zoppe J O, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2009, 9(1):1 996-2 004.
- [35] Habibi Y, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7):1 974-1 980.
- [36] Cao Xiaodong, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 38(19):7 137-7 145.
- [37] Harrison S, et al. *Biomacromolecules*, 2011, 12(4):1 214-1 223.
- [38] Chen Guangjun, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2009, 294(1):59-67.
- [39] Lin Ning, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(5):3 417-3 425.
- [40] Auad M L, et al. *Polymer International*, 2011, 60(5):743-750.
- [41] Hasani M, et al. *Soft Matter*, 2008, 4(11):2 238-2 244.
- [42] Olszewska A, et al. *Cellulose*, 2011, 18(5):1 213-1 226.
- [43] Siqueira G, et al. *Biomacromolecules*, 2009, 10(2):425-432.
- [44] Siqueira G, et al. *Langmuir*, 2010, 26(1):402-411.

天津“863”产业化促进中心获批

日前,天津滨海新区国家“863”计划产业化促进中心获科技部批准建立。中心与北京、大连、武汉、上海等地的 500 个“863”项目成果进行了对接,达成合作项目 216 项,其中

投资超过 1 亿元的项目 12 项,2000 万元(含)以上的项目 63 项,投产创办企业项目 96 项,协议总投资达到 78 亿元,预计新增产值 128 亿元。其中,涉及石油、化工、新能源、新材料项目 96 项,占合作项目的 44%。(工程塑料网)