

纳米纤维素的制备^{*}

叶代勇^{**}

(华南理工大学化工与能源学院 制浆造纸工程国家重点实验室 广州 510640)

摘 要 在纳米尺寸范围操控纤维素分子及其超分子聚集体,结构设计并组装出稳定的多重花样,由此创制出具有优异功能的新纳米精细化工品、新纳米材料,是纤维素科学的前沿领域和热点。为了研究当前制备纳米纤维素的现状和发展方向,本文简述了纳米纤维素的化学基础,介绍了 3 类纳米纤维素:纳米纤维素晶体(晶须)、纳米纤维素复合物和纳米纤维素纤维。重点综述了纳米纤维素的 5 种制备方法:化学法制备纳米纤维素晶体和晶须、生物法制备细菌纤维素、物理法制备微纤化纳米纤维素、人工合成纳米纤维素和静电纺丝制备纤维素纤维,讨论了各种制备方法的优点和缺点。指出了纳米纤维素的主要研究基础和制备方法的未来发展方向。

关键词 纳米纤维素 制备 纤维素晶须 纤维素晶体

中图分类号: O636.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2007)10-1568-08

Preparation of Nanocellulose

Ye Daiyong^{**}

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, School of Chemical & Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract In nanometer size range, manipulating cellulose molecules and supramolecular crystals, structurally designing and assembling stable multiple patterns, thus creating functionally excellent nano fine chemicals & materials are the frontier and hotspots of cellulose science. In order to study the progress on nanocellulose preparation methods, the basis of nanocellulose chemistry is outlined. Three kinds of nanocellulose are introduced: nanocellulose crystal (whiskers), nanocellulose composite and nanocellulose fiber. Five preparation methods of nanocellulose are reviewed, which are the chemical method for the preparation of nanocellulose crystal & whiskers, the biological method for the preparation of bacterial cellulose, the physical method for the preparation of nanocellulose fiber, the synthetic method and the electrospinning method for the preparation of nanocellulose fiber. The controllable structure designing of supramolecular cellulose, the stereochemical & regioselective controlling and preparation, the self-assembly process mechanism (such as the molecular recognition and site identification) and the mechanism of multi-scale effect are the main topics of the basic theoretical research. The development trend of nanocellulose preparation is prospected.

Key words nanocellulose; preparation; cellulose whiskers; cellulose crystals

纤维素是自然界主要由植物通过光合作用合成的取之不尽、用之不绝的天然高分子,主要用于纺织、造纸、精细化工等生产部门。除了传统的工业应用外,如何交叉结合纳米科学、化学、物理学、材料

学、生物学及仿生学等学科进一步有效地利用纤维素资源,开拓纤维素在纳米精细化工、纳米医药、纳米食品、纳米复合材料和新能源中的应用,成为国内外科学家竞相开展的研究课题。

收稿: 2006 年 12 月, 收修改稿: 2007 年 6 月

* 国家自然科学基金项目 (No. 20646003) 和制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目 (No. 200625) 资助

** 通讯联系人 e-mail: cedye@scut.edu.cn

在纳米尺寸范围操纵纤维素分子及其超分子聚集体,设计并组装出稳定的多重花样,由此创制出具有优异功能的新纳米精细化工品、新纳米材料,成为纤维素科学的前沿领域^[1-3]。与粉体纤维素以及微晶纤维素相比,纳米纤维素有许多优良性能,如高纯度、高聚合度、高结晶度、高亲水性、高杨氏模量、高强度、超精细结构和高透明性等。因此,纳米纤维素的制备、结构、性能与应用的研究在目前是国内外纤维素化学研究的重点和热点。国内纳米纤维素的研究以丁恩勇研究员^[2,4]为代表,在最近几年研发并实施生产。国际上在最近十几年来开始系统地研究纳米纤维素^[1,3,5],已经在制备、表面修饰、表征、复合材料和电极等功能特性应用方面做过许多尝试性的研究,有些成果已经商品化:如 Gengifile[®] 已用于齿根膜组织的恢复;在二级和三级烧伤、溃疡等治疗中 Biofill[®] 已被成功地用作人造皮肤的临时替代品;BASYS[®] 可用作人造血管和神经缝合的保护盖罩;“nata de coco”的纤维素传统食品;用于化妆纸膜的 BioCellulose 和 NanoMasque[®] 等等^[3]。

开展纳米纤维素超分子的可控结构设计、立体和位向选择性控制与制备、分子识别与位点识别等自组装过程机理、多尺度结构效应的形成机理等基础理论性研究,在纳米尺度上操控纤维素分子、晶体及其超分子,制备性能优异的纳米纤维素晶体,是将来纳米纤维素化学的主要研发方向。本文综述了纳米纤维素晶体、复合物、纤维等的制备方法。

1 纳米纤维素化学基础

纤维素在结构上可以分 3 层:(1)埃米级的纤维素分子层;(2)纳米级的纤维素晶体超分子层;(3)原纤超分子结构层,该层是由纤维素晶体和无定形纤维素分子组装成的基元原纤等进一步自组装的各种更大的纤维。

纤维素的化学结构是由 D-吡喃葡萄糖环彼此以 β -(1,4) 糖苷键以 Cl 椅式构象连接而成的线形高分子。纤维素大分子中的每个葡萄糖基环上均有 3 个羟基,这 3 个羟基在多相化学反应中有着不同的活性特性。据此 Klemm 等^[6]发明纤维素分子上的立体定点选择性取代技术,对第 2、第 3、第 6 个碳原子上的羟基实施个别羟基取代,可以合成结构、性能非常特殊的纤维素化合物,从而在一定条件下可以设计无水葡萄糖单元上的化学官能基团的种类与位置^[7],并且在这 3 个羟基上可以分别控制化学官能基团的取代度和取代度的分布^[8,9]。纤维素分子上

的羟基可以发生氧化、酯化、醚化、接枝共聚等反应^[7-10],可以调控纤维素分子的分子量、取代官能团的分布控制等结构。从而在无水葡萄糖单元上乃至纤维素高分子链上可以从化学结构上设计纤维素的化学结构,制备多种性能非常优异的化工产品^[7]。

纤维素晶体由于来源和预处理的差别,有不同的晶型、形状、结构、粒径尺寸等。海藻类 *Valinia* 的结晶度为 94%;细菌纤维素的结晶度高于普通高等植物纤维,而低于动物纤维(tunicin)。纤维素有 5 种结晶变体,即纤维素_I、纤维素_{II}、纤维素_{III}、纤维素_{IV}和纤维素_V^[11]。

Atalla 和 VanderHart^[12]发现天然纤维素晶体是同质异晶混合物:三斜晶胞和单斜晶胞,两种晶型的比例主要取决于原料来源。动物纤维素(tunicin)是纯型;海藻 *Valinia* 65%的晶体为型,35%为型;细菌纤维素晶体约 60%为型,40%为型;而棉麻等植物的纤维素晶体仅 30%为型,70%为型;其它木本植物纤维素晶体也以型为主。

除了完整的纤维素结晶结构外,纤维素分子可以形成无定形和在某些特定方向或区域形成的向列纤维素组成了“有序”但没有结晶的结构,如液晶或向列有序的纤维素(nematic ordered cellulose)^[13,14]。

由于氢键和范德华力的作用,天然植物内纤维素分子聚集成横截面约为 3nm × 3nm,长度约为 30nm 的基元原纤。基元原纤聚集成横截面约为 12nm × 12nm,长度不固定的微原纤。微原纤聚集成横截面约为 200nm × 200nm,长度不固定的大原纤。微原纤周围分布着无定型的半纤维素;大原纤周围分布着无定型的半纤维素和木质素,其纤维结构和化学组成以及分布也随原料来源和加工条件而异。

这些晶体、向列有序的和无定形的纤维素依靠其分子内和分子外的氢键以及范德华力维持着自组装的超分子结构和原纤的形态^[15]。氢键决定了纤维素的多种特性:自组装的超分子特性、结晶性、形成原纤的多相结构、吸水性、可及性和化学活性等各种特殊性能^[16]。由于纤维素有很强的分子内和分子外的氢键作用,因此,从植物纤维素分离出分散稳定的单一纳米级基元原纤一直是纤维素科学界的难题。通常需要在制备纳米纤维素的同时表面化学改性,从而获得稳定分散的溶液或者胶体。

2 纳米纤维素分类

纳米纤维素超分子以其形貌可以分为以下 3

类:纳米纤维素晶体(晶须)、纳米纤维素复合物和纳米纤维素纤维。

2.1 纳米纤维素晶体

强酸水解植物、细菌、动物纤维素和微晶纤维素可制备纳米纤维素晶体(晶须)^[5, 17, 18]。这种晶体长度为 10nm—1 μ m,而横截面尺寸只有 5—20nm,长度与横截面尺寸的比为 1—100。Grunert^[5]描述了纳米纤维素晶体的制备和表面改性,图 1 为用硫酸水解细菌纤维素而制备的纳米纤维素。William 等^[19]用醋酸酯、马来酸酯、硫酸酯、三甲基硅烷对纳米纤维素晶体进行表面化学修饰。这种表面改性的纳米纤维素晶体可以用作复合材料里的强化剂,例如高效液相色谱分离材料、刺激响应材料等。Gray 等^[20]研究了纳米纤维素晶体在高浓度、添加右旋糖酐等化合物时自组装形成手性向列的液晶,干燥液晶的纳米纤维素晶体悬浮液后形成焦点圆锥形的膜。纳米纤维素晶体的杨氏模数为 150GPa 左右,张力应为 10GPa 左右^[21]。纳米晶体(晶须)既是天然高分子,又具有非常高的强度,因此既可以作为新型的纳米精细化工产品,又可以作为纳米增强剂。

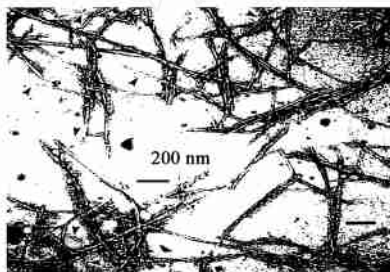


图 1 硫酸水解的细菌纤维素的显微照片^[5]

Fig.1 TEM picture of sulfuric acid hydrolyzed bacterial celluloses^[5]

2.2 纳米纤维素复合物

将纤维素与复合的另一材料混合,加入适宜的 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物/*N*-甲基吡咯烷酮/水、氯化锂/*N*, *N*-二甲基乙酰胺^[22]、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物/水等纤维素溶剂,通过(1)溶剂浇铸后真空或者常压下挥发掉溶剂、(2)冷冻干燥、(3)热压法或者(4)挤压法可获得在一维尺寸上为 1—100nm 的纤维素的复合物^[23, 24]。图 2 为溶剂浇铸的纤维素-聚乳酸纳米复合物的原子力显微照片^[23]。普通有机聚合物膜片的杨氏模数一般在 5GPa 以下,而纯纳米纤维素胶制成干膜,其杨氏模量可超过 15GPa。经热压处理后,纳米纤维素膜的杨氏模量可与金属铝相当,如此高的杨氏模量是由于纳米级超细纤维丝的高结晶度

和纤维之间的强大拉力所造成的^[23, 24]。因此纳米纤维素复合物的强度高,热膨胀系数低,同时透光率高^[25]。

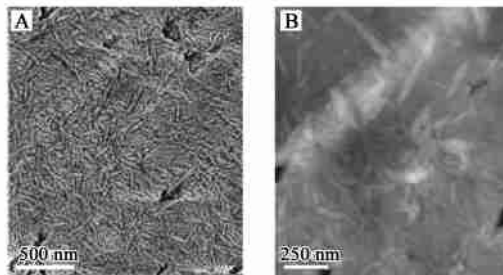


图 2 低温切片机制备的溶剂浇铸的纤维素-聚乳酸纳米复合物的原子力显微镜的相衬象(A)和形貌象(B)^[23]

Fig.2 AFM phase contrast image (A) and topography image (B) of a cryomicrotomed surface of the solution-cast cellulose-poly(lactic acid) nanocomposite^[23]

2.3 纳米纤维素纤维

纳米纤维素纤维是从纤维素溶液中电纺纱制备直径为 80—750nm 的微细纤维素纤维^[26],如图 3 所示。将纤维素直接溶解于乙二醇/硫氰酸盐、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物/*N*-甲基吡咯烷酮/水、氯化锂/*N*, *N*-二甲基乙酰胺、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物/水等纤维素溶剂中,调整溶剂系统、纤维素的分子量、纺纱条件和纺纱后处理可以获得微细的、干的、稳定的纳米纤维素纤维^[27, 28]。既可以用作纺织的原材料,也可以用作超滤膜等膜分离。

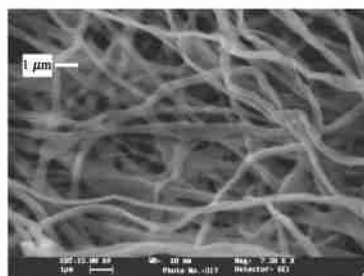


图 3 由 9%纤维素/*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物/水溶液电纺纱制备的纤维显微照片^[26]

Fig.3 SEM image of electrospun fibers from 9 wt % cellulose/NMMO/water solution^[26]

3 纳米纤维素的制备方法

纳米纤维素主要来源于植物^[17],如棉花、木材、一年生能源植物等。除植物界外,细菌、动物也生产纤维素。如木醋杆菌(*acetobacter xylinum*)可以合成细菌纤维素^[3, 29];被囊类动物(tunicate)可以合成动

物纤维素(tunicin)^[21]。纤维素酶催化聚合人工合成纤维素^[30]和完全化学的方法开环聚合人工合成纤维素^[31]的研究工作也已经取得了较大的进展。

3.1 化学法制备纳米纤维素

最早的纳米纤维素胶体悬浮液是由 Nickerson 和 Habrie 在 1947 年用盐酸和硫酸水解木材与棉絮制造出的^[18],Ranby 等^[17]在 1952 年用酸解的方法制备了大约 50—60nm 长,5—10nm 宽的纳米纤维素晶体。沿用这一方法,Favier 等^[1]从 1995 年开始研究纤维素晶须增强的纳米复合物。Gray 等^[17,20]从 1997 年起通过硫酸酸解棉花、木浆等原料获得了不同特性的纳米纤维素,并研究了其自组装特性和纤维素液晶的合成条件。Bondeson 等^[18]在 2006 年优化了水解挪威云杉制备微晶纤维素的条件,获得快速高得率的制备纳米纤维素胶体的方法。

纳米晶体的大小、尺寸和形状在一定程度上由纤维素原料决定^[17-19,32]。纤维素的结晶度,微原纤的尺寸随物种的不同而发生极大的变化。由高度结晶的海藻和被囊类动物的纤维素微原纤制备的纳米晶体达到几微米长。尽管木质微原纤结晶程度较低(50%—83%),但可以制备出较短的纳米晶体。表 1 列出了不同纤维素原料纳米晶体尺寸,被囊类动物、细菌和海藻纳米纤维素的横截面与微原纤差不多,而棉花和木材纳米纤维素与基元原纤差不多。

表 1 不同原料的纳米纤维素^[17-19,32]

Table 1 Nanocelluloses from different sources ^[17-19,32]		
source	length	cross section
tunicin	100nm—several μ m	10—20 nm
bacterial	100nm—several μ m	5—10nm by 30—50nm
valonia	> 1 000nm	10—20nm
cotton	200—350nm	5nm
wood	100—300nm	3—5nm

用盐酸和硫酸在中等温度(60 左右)水解不同的纤维素原料(棉花、木浆、细菌纤维素、被囊类动物纤维素等)可以制备 1%左右的纳米纤维素悬浮溶液。强酸的种类、温度、酸的浓度、纤维素的用量、反应时间等水解条件会影响纳米晶体的性质^[17-19,32]。不同的酸影响悬浮液的性质表现在:盐酸水解产生的纳米纤维素有最小的表面电荷;而用硫酸水解则产生高稳定的水溶液悬浮液,这是由于硫酸酯化纳米纤维素表面羟基。在高于临界浓度时,表面改性的纳米纤维素晶体形成各向异性的液态晶体结构^[17]。酸的浓度低则粒径大,反之,粒径小。纤维素的用量少则粒径小。反应时间越长生成的纳米晶

体越短。

另外一种方法是酶解,即利用纤维素酶选择性地酶解掉无定形的纤维素而剩下部分纤维素晶体。Brumer 等^[33]研究通过转糖基酶以化学和酶同时改性的方式活化纳米纤维素晶体表面,从而不至于在纤维素晶体表面修饰的同时破坏基元原纤和晶体内部结构。

Grunert^[5]在纳米级纤维素晶须表面上引入硅官能团,用于制备高性能的复合材料。丁恩勇研究员等^[4]以超声波分散加强水解的化学方法制备得到了纳米纤维素,他们用硫酸水解棉短绒得到纳米晶体纤维素,然后用 1%的 NaOH 处理后可得到纳米晶体纤维素。研究表明由于粒径及比表面积的变化,纳米微晶纤维素的热行为与天然纤维素以及经过前处理的纤维素相比,具有一些独特的性质^[4]。2006 年叶代勇等^[34]以短棉绒、木浆等为原料,模仿纤维素纳米基元原纤在植物、细菌纤维素生长中的原理,制备出了可以控制物理尺寸和表面化学官能基团的种类、取代度及其分布的纳米纤维素。

3.2 生物法制备细菌纳米纤维素

Brown 等^[3]于 1886 年发现 *Gluconacetobacter xylinus* 菌株可以生产细菌纤维素。Fink 等^[35]发现 7 \times 13nm 的无水纳米纤维素可聚集成为 70—150nm 宽度的微原纤。较细的细菌纤维素纤维宽约 10nm,厚约 3—8nm,每一丝状纤维由一定数量的微纤维组成,微纤维的大小与结晶度有关。细菌纤维素的结构随菌株种类和培养条件的不同而有所变化^[3]。Asako 等^[36]采用 *Acetobacter xylinum* ATCC23769 在不同 pH、不同温度下发酵可分别产生 和 型纤维素。

能生产纤维素的细菌种类较多,其中木醋杆菌(*Acetobacter xylinum*)是目前已知合成纤维素能力最强的微生物菌株。杨礼富^[29]介绍了木醋杆菌的纤维素合成过程及其特性。根癌农杆菌(*Agrobacterium tumefaciens*)为革兰氏阴性杆菌^[37],在培养基中,菌体分泌出胞外纤维素质胶和纤丝的速度较慢,仅为木醋杆菌的 1/10,制备的细菌纤维素是 型纤维素。八叠球菌(*Sarcina ventriculi*)可产生胞外无定型纤维素^[37],有利于菌体获取营养,其生产力也远不及木醋杆菌。根瘤菌(*Rhizobium* sp.)可产生不定型纤维素胶质,借以紧密吸附植物根表并形成与植物共生的根瘤结构^[37]。其它还有假单胞细菌(*Pseudomonas*)的极少数种也可产生少量纤维素^[37]。

细菌纤维素化学组成和分子结构上与天然植物纤维素相同。细菌纤维素没有与植物纤维素伴生的

木质素、果胶和半纤维素等,具有可达 95 % 的高结晶度,聚合度高达 2 000—8 000,相互交织形成超精细网络结构,有很强的持水能力,有较高的生物相容性、适应性和良好的生物可降解性^[25, 37]。细菌纤维素具有生物合成时的可调控性^[3, 25, 37],因此,很容易实现工业化和商品化。

3.3 物理法制备微纤化纳米纤维素和纳米纤维素复合物

3.3.1 高速搅拌法制备微纤化纳米纤维素

微纤化纳米纤维素主要从植物纤维素制备。Turbak 等^[38]以 4 % 左右的预先水解木浆经过 10 次用压差为 55、120 kPa 的高速搅拌机制备出了微纤化纳米纤维素。改进纤维素微纤化方法可以获得 10—100 nm 微纤化纤维素,可以制备透明的高强度(高于 400 MPa)的纳米复合物^[39]。Andresen 等^[40]甲基硅烷基化微纤化纤维素后提高了疏水性。

3.3.2 热压法制备微纤化纳米纤维素

Takahashi 等^[41]以竹子为原料采用热压法制备微纤化纤维素,他们比较了未预处理的竹子纤维、氢氧化钠水溶液处理、蒸汽爆破法处理、蒸汽爆破法处理后又用氢氧化钠水溶液处理的高纤维素含量纤维。其目的是制备高张力强度的复合物,使用热压法无须合成高分子,而且无须分离出半纤维素和木质素。竹子纤维及其单纤维用石头圆盘高速研磨,然后用上述预处理方法可制备出纤维间有超强黏结强度的微纤化纤维素。

3.3.3 溶剂浇铸法制备纳米纤维素复合物

Favier 等^[1]首次用纤维素晶须作为纳米复合物的增强剂,这种纳米纤维素复合物取决于纤维素晶须和聚合物的双方性质:即形貌、组成比例、界面混合状态等^[23, 42]。作为纳米级的填料,适量的纤维素晶须可以改善聚羟基辛酸酯、淀粉、蚕丝、醋酸丁酯纤维素等天然聚合物和聚氯乙烯、聚乳酸、聚丙烯、环氧树脂、聚氧乙烯醚、聚苯乙烯丙烯酸丁酯等合成聚合物的透明性和机械性能^[43—45]。混合过程参数是决定纳米纤维素复合物性能的关键^[46]。通过选择不同的溶剂(水、二甲基甲酰胺、异丙醇等)和聚合物可以达到均匀复合物处理过程。对纤维素晶须进行表面改性和添加表面活性剂^[47—49]可以改善溶剂分散和均匀处理过程^[50—51]。

Gndl 和 Keckes^[22]在氯化锂/*N*, *N*-二甲基乙酰胺中部分溶解微晶纤维素粉末,然后浇铸制备含有纤维素晶体和的纳米纤维素复合物,这一层膜是等方向的、透明的,在再生纤维素中含有未溶解的

纤维素晶体。调节不同的制备参数,可以获得的抗拉强度为 240 MPa、弹性模数为 13.1 GPa、破坏应变为 8.6 %,这实质是未溶解的纤维素晶体增强的再生纤维素膜。White 和 Delhom^[52]用棉花、洋麻和亚麻等合成了纤维素/黏土纳米复合物,用于提高热稳定性。Noorani 等^[53]用纳米纤维素增强聚砜树脂,合成了医药用的肾透析膜。

3.3.4 挤塑法制备纳米纤维素复合物

Mathew 等^[54]用双螺杆挤塑方法制备纳米纤维素复合物:以聚乳酸、纳米纤维素晶须和微细纤维素为原料,制得的复合物中微细纤维素形成微原纤的网络状,而纳米纤维素晶须呈现针状晶体,横截面直径为 20 nm 左右,长度为 300—500 μm 左右。

3.4 人工合成纳米纤维素

人工化学合成纤维素有两种合成路线:酶催化 and 葡萄糖衍生物的开环聚合。人工合成纳米纤维素的聚合度低,分子量低,难以达到自然界中高结晶度、高聚合度的织态结构,而大部分化工产品要求高分子量纳米纤维素。

3.4.1 酶催化人工合成纤维素

1992 年 Kobayashi 等^[55]在生物体外 30 °C 以纯化的纤维素酶在乙脒缓冲溶液中催化聚合氟化糖苷配糖体,得到产率为 54 %,聚合度为 22 的人工合成纤维素。由此方法可以人工合成纤维素衍生物,如 6-*O*-甲基纤维素等^[30]。把纤维素酶吸附在铜网上时,可以观察到直径为 30 nm 的纤维素酶分子的集合体。一旦加入底物,聚合反应就开始,仅仅 30 s 就可以观察到纤维素的合成,同时,观察到更大的直径 100 nm 的纤维酶集合体和合成的纤维素及络合物^[56]。根据纤维素酶精制度的不同,可以得到结晶构造不同的纤维素^[57]。因此可以通过控制结晶构造,合成具有新的理化性能的纳米纤维素^[30, 57]。

3.4.2 开环聚合人工合成纤维素

几十年来,人们一直探讨完全人工合成纤维素。尽管纤维素的结构看起来非常简单,但是合成却相当困难,其原因是:同分异构体非常多;很难控制异头碳 C1 的立体化学反应;很难位向选择性控制反应活性相似的很多羟基;溶解性问题,纤维素很难溶解在普通的溶剂中。

通过葡萄糖衍生物等低聚糖的阳离子开环聚合, Nakatsubo 等^[31]在 1996 年首次以一种纯化学的方式人工合成了纤维素:以 3, 6-二-邻-苄基-*R*-D-葡萄糖和 1, 2, 4-邻特戊酸盐为原料,三苯基碳正离子四氟硼酸酯为催化剂,阳离子开环聚合成 3, 6-二-

邻-苄基-2-邻-特戊酰- β -D-吡喃型葡萄糖,然后除去保护基团,得到纤维素晶体,聚合度为 19 左右。

3.5 静电纺丝制备纤维素纳米纤维

Jaeger 等^[58]在丙酮溶液中静电纺丝制备直径为 16nm—2mm 左右的超细醋酸纤维素纤维。Frey 等^[59]用乙二胺/硫氰酸盐溶解纤维素纸浆(Sigmacell Type 20)、棉花纸和手术棉球形成 8% 的溶剂,然后在 30 千伏下静电纺丝,得到了超细的纤维素纤维。赵胜利等^[60, 61]在四氢呋喃溶液中静电纺丝制备乙基氰乙基纤维素超细纤维,纤维直径为 250—750nm 左右,纤维的结晶度随着静电电压变化,当电压为 50 千伏时结晶度最大。Ma 等^[62]以溶解于丙酮/二甲基甲酰胺/三氯乙烯(3:1:1)的 0.16 g/ml 的醋酸纤维素静电纺丝制备超细、高亲合力膜,超细纤维直径为 200nm—1mm 之间,然后再生制备成再生纤维素超细膜,可以用于过滤水和生化制品。Uppal 和 Ramaswamy^[63]在 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物/*N*-甲基吡咯烷酮/水的混合溶剂中溶解纤维素,38、28 千伏电压下静电纺丝制备出直径为 80nm 左右的纤维素纤维,其中有一些结成珠状。Kim 等^[27]用氯化锂/*N*、*N*-二甲基乙酰胺直接溶解纤维素,静电纺丝制备出直径为 150—500nm 左右的超细纤维素丝,考察了温度、收集器类型和纺纱后处理等的影响。吴晓辉等^[64]把四环素均匀分散在乙基纤维素溶液里,利用电场纺丝法制备了含有四环素的乙基纤维素超细纤维,纤维直径为 400—750nm 左右,可用于缓释控释给药系统。

4 制备方法讨论

采用化学水解、物理机械法、生物细菌合成、化学人工合成以及静电纺丝可以制得至少有一维尺度为 1—100nm 的纳米纤维素。其中化学方法可以同时表面改性纳米纤维素,赋予纳米级纤维素晶体以新的功能和特性;细菌生物合成时可调控纳米纤维素的构造、晶形、粒径分布等,容易实现工业化和商品化;物理机械方法工艺、设备简单,可以同时获得纳米纤维素和纳米纤维素复合物;人工合成纳米纤维素最容易调控纳米纤维素的构造、晶形、粒径分布等;静电纺丝以人工的方法可制备目前最细的纳米级纤维。

尽管纳米纤维素有许多制备方法,但是也有很多局限:化学方法需要用强酸水解,对反应设备要求高,回收和处理反应后的残留物困难;生物法制备细菌纤维素复杂、耗时长、成本高、价格贵;物理法制备

微纤化纳米纤维素需要采用特殊的设备和使用高压,能量消耗比较高,制备的纳米纤维素粒径分布宽;人工合成的纤维素分子量小;静电纺丝制备微细纤维横截面大,横截面分布也很宽。因此研究发展出新型的简单、绿色、低能耗、快速、高效的制备纳米纤维素方法刻不容缓。

5 纳米纤维素应用

纳米纤维素的杨式模数和张应力比纤维素有指数级的增加,当纳米纤维素作为工程塑料的增强填充剂时,在纳米纤维素含量高达 70% 时,不仅具有普通工程塑料 5 倍的高强度,与硅晶相似的低热膨胀系数,而且同时保持高的透光率^[25]。利用这种特性可开发出柔性显示屏、精密光学器件配件和汽车或火车车窗等新产品。用纳米纤维素做高解析度动态显示器件的研究^[25],有望作为电子书籍、电子报刊、动态墙纸、可写地图和识字工具的新材料。纳米纤维素可以用于人造皮肤、人工血管、神经缝合的保护盖罩、训练用微手术模型、动物伤口敷料、化妆纸膜、食品添加剂(成型剂、增稠剂、分散剂、抗溶化剂)、造纸添加剂(增强剂、品质改善剂、吸附剂)、高级音响设备振动膜(超级音响、麦克风和耳机的振动膜)、生物传感器等。纳米纤维在纤维素衍生物制造和化学改性过程中,相同条件下,完成反应速度快、耗时少,可用于快速制备特殊性能的纤维素衍生物。纳米纤维素可用于二、三次原油开采的灌浆材料、硅酸盐矿石浮选、无纺棉和高吸水纤维织品。日本和美国均有用纳米纤维素纤维作为膜滤器(无菌装置、超滤装置、反渗透滤膜等)、绝缘材料、高强度纸杯、可循环使用的婴儿尿布、仿真人造皮革、食品、涂料增稠剂、分散剂、强度增强剂、护肤霜、指甲油等化妆品基质或药物载体。由于它的纤维素纯度高,还可作为纤维素酶活力测定的底物。

6 结语与展望

物理、生物、化学方法相结合,在纳米尺寸范围内制备纳米纤维素,采用立体、位向选择性化学法控制与改性纳米纤维素超分子聚集体的表面;可控结构设计纳米纤维素晶体超分子的结构、尺寸与形貌,并采用植物中纤维素晶体、基元原纤的合成与生长机理,利用自组装的原理制备出稳定的多重样式的纳米纤维素,开展分子识别与位点识别等自组装过程机理、多尺度结构效应的形成机理等基础理论研究,在目前是纤维素化学的主要研究方向。由此

创制出具有优异功能的新纳米精细化工品、新纳米材料,是纤维素科学的前沿领域和热点。

作为一种新兴的纳米生物材料,纳米纤维素日益受到各界的广泛关注。我国在纳米纤维素这方面的研究开发尚处于起步阶段。在世界人口增长与耕地有限的矛盾日益突出、世界石油资源将在今后若干年内被开采耗尽的情况下,作为一种用途十分广泛的生物材料,纳米纤维素蕴藏着无限商机和美好发展前景。预计在不久的将来,纳米纤维素在中国将会发展成一个产业。

参 考 文 献

- [1] Favier V, Canova G R, Cavaille J Y, et al. *Polym. Adv. Technol.*, 1995, 6(5): 351—355
- [2] 王能(Wang N), 丁恩勇(Ding E Y), 程锦时(Chen R S). *高分子学报(Acta Polymerica Sinica)*, 2006, 8: 982—987
- [3] Klemm D, Schumann D, Kramer F, et al. *Adv. Polym. Sci.*, 2006, 205: 49—96
- [4] 黎国康(Li G K), 丁恩勇(Ding E Y), 李小芳(Li X F)等. *纤维素科学与技术(Journal of Cellulose Science and Technology)*, 2002, 10(2): 12—19
- [5] Grunert M. *Cellulose Nanocrystals: Preparation, Surface Modification, and Application in Nanocomposites*. Ph D. Dissertation of State University of New York, 2002
- [6] Klemm D, Schnabelrauch M, Stein A, et al. *Papier*, 1991, 45(12): 773—778
- [7] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 3358—3393
- [8] Ye D Y, Montane D, Farriol X. *Carbohydr. Polym.*, 2005, 61(4): 446—454
- [9] Ye D Y, Montane D, Farriol X. *Carbohydr. Polym.*, 2005, 62(3): 258—266
- [10] Ye D Y, Farriol X. *Cellulose*, 2005, 12(5): 507—512
- [11] 高洁(Gao J), 汤列贵(Tang L G). *纤维素科学(Cellulose Science)*. 北京: 科学出版社(Beijing: Scientific Press), 1996
- [12] Atalla R H, VanderHart D L. *Science*, 1984, 223: 283—285
- [13] Kondo T, Togawa E, Brown R M. *Biomacromolecules*, 2001, 2(4): 1324—1330
- [14] Brown R M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42(3): 487—495
- [15] Jarvis M. *Nature*, 2003, 426: 611—612
- [16] 叶代勇(Ye D Y), 傅和青(Fu H Q), 黄洪(Huang H), 陈焕钦(Chen H Q). *化工学报(Journal of Chemical Industry and Engineering (China))*, 2006, 57(8): 1782—1791
- [17] Beck-Candanedo S, Roman M, Gray D G. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 1048—1054
- [18] Bondeson D, Mathew A, Oksman K. *Cellulose*, 2006, 13(2): 171—180
- [19] Roman M, Winter W T. *ACS Symposium Series-Cellulose Nanocomposites*. 2006, 938: 99—113
- [20] Gray D G, Roman M. *ACS Symposium Series-Cellulose Nanocomposites*. 2006, 938: 26—32
- [21] Sturcova A, Davies R G, Eichhorn J S. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1055—1061
- [22] Gndl W, Keckes J. *Polymer*, 2005, 46(23): 10221—10225
- [23] Oksman K, Sain M (Editors). *Proceedings of the 229th Meeting of the American Chemical Society*. California: Elsevier, 2005
- [24] Kvien I, Tanem B S, Oksman K. *8th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites and Other Natural Fibers*. Madison: Elsevier, 2005. 311—319
- [25] 杨光(Yang G), 近藤哲男(Tetsuo K). *科学(上海)(Science (Shanghai))*. 2006, 58(2): 14—17
- [26] Kim C W, Kim D S, Kang S Y, Marquez M, Joo Y L. *Polymer*, 2006, 47(14): 5097—5107
- [27] Kim C W, Frey M W, Marquez M, Joo Y L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, 43(13): 1673—1683
- [28] Kulpinski P. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 98(4): 1855—1859
- [29] 杨礼富(Yang L F). *微生物学通报(Journal of Microbiology)*, 2003, 30(4): 95—98
- [30] Kobayashi S, Ohmae M. *Adv. Polym. Sci.*, 2006, 194: 159—210
- [31] Nakatsubo F, Kamitakahara H, Hori M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(7): 1677—1681
- [32] De Souza Lima M M, Borsali R. *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, 25: 771—787
- [33] Brumer H, Zhou Q, Baumann M J, Carlsson K, Teeri T T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 5715—5721
- [34] 叶代勇(Ye D Y), 陈焕钦(Chen H Q). *第三届化学工程与生物化工年会(The Third Annual Conference of Chemical Engineering and Biological Chemical Engineering)*. 中国广西(GuangXi, China), 2006
- [35] Fink H P, Purz H J, Bohn A, et al. *Macromol. Symp.*, 1997, 120: 207—217
- [36] Asako H, Masaki T, Fumitaka H. *Cellulose*, 1997, 4(3): 239—245
- [37] 马承铸(Ma C C), 顾真荣(Gu Z R). *上海农业学报(Acta Agriculturae Shanghai)*, 2001, 17(4): 93—98
- [38] Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. *EP 51 230*, 1982
- [39] Nakagaito A N, Yano H. *ACS Symposium Series-Cellulose Nanocomposites*, 2006, 938: 151—168
- [40] Andresen M, Johansson L S, Tanem B S, et al. *Cellulose*, 2006, 13(6): 665—677
- [41] Takahashi N, Okubo K, Fujii T. *Bamboo J.*, 2005, 22: 81—92
- [42] Sain M, Oksman K. *ACS Symposium Series-Cellulose Nanocomposites*, 2006, 938: 2—8
- [43] Sanir M A S A, Alloin F, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 612—626
- [44] Oksman K, Mathew A P, Bondeson D, et al. *Compos. Sci. Technol.*, 2006, 66(15): 2776—2784
- [45] Ljungberg N, Cavaille J Y, Heux L. *Polymer*, 2006, 47(18): 6285—6292
- [46] Podsiadlo P, Choi S Y, Shim B, et al. *Biomacromolecules*, 2005, 6(6): 2914—2918

- [47] Araki J, Wada M, Kuga S. *Langmuir*, 2001, 17 (1): 21—27
- [48] Grunert M, Winter W T. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 2002, 86: 367—368
- [49] Gousse C, Chanzy H, Exoffier G, et al. *Polymer*, 2002, 43 (9): 2645—2651
- [50] Montanari S, Roumani M, Heux L, et al. *Macromolecules*, 2005, 38 (5): 1665—1671
- [51] Ljungberg N, Bonini C, Bortolussi F, et al. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (5): 2732—2739
- [52] White L A, Delhom C. *Proceedings of Beltwide Cotton Conferences*. San Antonio: National Cotton Council of America, 2006, 2373: 1—5
- [53] Noorani S, Simonsen J, Atre S. *ACS Symposium Series—Cellulose Nanocomposites*, 2006, 938: 209—220
- [54] Mathew A P, Chakraborty A, Oksman K, et al. *ACS Symposium Series—Cellulose Nanocomposites*, 2006, 938: 114—131
- [55] Kobayashi S. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, 43 (4): 693—710
- [56] 宋桂经 (Song G J). *纤维素科学与技术 (Journal of Cellulose Science and Technology)*, 1998, 6 (2): 1—4
- [57] Hashimoto T, Tanaka H, Koizumi S, et al. *Biomacromolecules*, 2006, 7 (9): 2479—2482
- [58] Jaeger R, Bergshoeff M M, Battle C M I, et al. *Macromol. Symposia*, 1998, 127: 141—150
- [59] Frey M, Joo Y, Kim C W. *Polym. Prepr.*, 2003, 44 (2): 168—169
- [60] Zhao S L, Wu X H, Wang L G, et al. *Cellulose*, 2003, 10 (4): 405—409
- [61] 赵胜利 (Zhao S L), 宣英男 (Xuan Y N), 黄勇 (Huang Y). *高分子材料科学与工程 (Polymer Materials Science & Engineering)*. 2004, 20 (2): 151—154
- [62] Ma Z W, Kotaki M, Ramakrishna S. J. *Membr. Sci.*, 2005, 265 (1/2): 115—123
- [63] Uppal R, Ramaswamy G N. *Proceedings of Beltwide Cotton Conferences*. New Orleans: National Cotton Council of America, 2005, 2191: 1—12
- [64] 吴晓辉 (Wu X H), 王林格 (Wang L G), 黄勇 (Huang Y). *高分子学报 (Acta Polymerica Sinica)*, 2006, 2: 264—268