

# 植物纤维纳米化拆解分离与高值利用

吴义强<sup>1</sup>, 卿彦<sup>1,2</sup>, 姚春花<sup>1</sup>, 吴清林<sup>2</sup>

1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004

2. 美国路易斯安那州立大学可再生自然资源学院, 巴吞鲁日 70803

**摘要** 为进一步阐述机械剪切对植物纤维纳米化拆解分离的作用机制, 采用超微细磨-微射流纳米均质化联合的方法制备纤维素纳米纤丝, 对其微观形貌、晶体结构、分子聚合度等特性进行综合表征, 并探讨了其新型功能材料的主要性能与应用前景。结果表明, 微射流纳米均质化特有的剪切方式能拆解分离超微细磨产生的大径级“顽固”微纤丝束(团), 提高纤维整体性能。纤维素纳米纤丝直径8~40 nm, 长约数微米, 在溶液中高度网状交联; 保持原料纤维的晶型, 结晶度降至44%, 分子聚合度降低32%。其自组装薄膜力学性能好、透光性强, 是新型集成电路、显示器材、光学材料的良好基材。纤维经过功能化修饰后, 获得的新型功能材料质轻多孔、绿色环保、性能可裁剪设计, 在污水(空气)净化处理、高效催化、智能控制等领域具有巨大的应用潜力。

**关键词** 植物纤维; 纤维素纳米纤丝; 机械拆解; 高值化利用

**中图分类号** TQ352.4

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.001

## Mechanical Defibrillation and Applications of Cellulose Nanofibril from Wood Fiber

WU Yiqiang<sup>1</sup>, QING Yan<sup>1,2</sup>, YAO Chunhua<sup>1</sup>, WU Qinglin<sup>2</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China

2. School of Renewable Natural Resources, Louisiana State University, Baton Rouge 70803, USA

**Abstract** To better understand how plant fibers mechanically defibrillate into cellulose nanofibrils, the wood pulp fiber suspension was processed by refining in combination with intense microfluidization. Cellulose nanofibril properties, including the micro-structure, crystallinity, and degree of polymerization were characterized. Several novel composite materials based on the resulting cellulose nanofibril were prepared and their potential applications were examined. The results showed that intense microfluidization further liberated microfibril bundles (aggregations) created during refining, improving the integral properties of resultant nanofibrils. Nanofibril diameters ranged from 8 to 40 nm while lengths varied over several micrometers, and they exhibited a highly tangling network. Although the original crystal structure was preserved, nanofibril crystallinity decreased to 44%, and the degree of polymerization was reduced by 32% compared to that of pulp fiber. Due to excellent mechanical properties and high light transmittance, free-standing cellulose nanofibril films are considered as promising substrates for flexible integral circuit, LED, and optical materials. Multi-functioned cellulose nanofibril aerogels are highly porous and environmentally friendly, which can be optionally tailored for use of water purification, air filtration, intelligent control and as efficient catalysts.

**Keywords** plant fiber; cellulose nanofibril; mechanical defibrillation; high-end application

植物纤维及其衍生物资源丰富、可天然降解, 在石油、矿物资源日益匮乏, 人类环保意识逐渐增强的背景下, 广泛应用于石油产品取代、化学化工合成、现代复合材料加工等领域。纤维素纳米纤丝是一类新型纳米纤维材料, 以植物纤维微纤丝束(团)为主要成分, 直径小于100 nm, 具有优异的力

学性能、良好的生物降解与相容性、天然的网状结构、特殊的透光性, 潜在商业价值巨大, 市场应用前景广阔<sup>[1]</sup>。一般来说, 天然植物纤维是纤维素、半纤维素、木质素的“交织体”。纤维素做为骨架材料, 被半纤维素、木质素包裹, 且在植物细胞壁厚度方向, 其基本组成单元微纤丝的排列方向差异较

收稿日期: 2013-12-16; 修回日期: 2014-01-17

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201404604); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD24B03)

作者简介: 吴义强, 教授, 研究方向为木材科学、木材功能性改良、生物质复合材料, 电子邮箱: wuyq0506@126.com

引用格式: 吴义强, 卿彦, 姚春花, 等. 植物纤维纳米化拆解分离与高值利用[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 15-21.

大。尽管制备纤维素纳米纤维的初始原料多为漂白纸浆,木质素与半纤维素已基本去除,但微纤维之间仍然结合紧密,迄今为止原料纤维纳米化分离与拆解仍是一项非常有挑战的工作。

研究初期,Herrick等<sup>[2]</sup>,Turbak等<sup>[3]</sup>采用单一的均质化机械剪切获得纤维素纳米纤维。随着研究的不断深入,不同的机械剪切制备方法逐渐涌现,如超微细磨<sup>[4]</sup>、微射流纳米均质化<sup>[5]</sup>、高强度超声波分散<sup>[6]</sup>、冷冻粉碎<sup>[7,8]</sup>、高速搅拌<sup>[9]</sup>等。由于作用方式和剪切强度的差异,这些制备方法虽然能不同程度剪切和分解原料纤维至纳米级,但其纤维形态、产率及综合性能却表现不一。微射流纳米均质化理论上能提供最强的剪切力,且其独特的“Z”或“Y”型反应腔能产生多次反复剪切,有利于纤维的高效纳米化拆解分离<sup>[10,11]</sup>,但它对原料纤维的要求较高,如果纤维太粗则容易发生反应腔阻塞。超微细磨不仅不会产生“原料堵塞”等问题,其摩擦型的剪切方式还能迅速将细胞壁次生壁S<sub>1</sub>层破坏,加速S<sub>2</sub>层(纤维素纳米纤维主要来源)纳米化剪切<sup>[12,13]</sup>。除机械剪切分离外,2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化<sup>[14,15]</sup>与高碘酸盐氧化<sup>[16,17]</sup>等化学处理方法也用于纤维素纳米纤维的制备。化学氧化能将纤维素微纤维表面醇羟基氧化为带电荷的羧基,表面同性电荷的排斥作用能加速微纤维之间的分离。此外,内切葡聚糖酶、葡萄糖苷酶等纤维素水解酶也常用于预处理原料纤维,破坏纤维素之间的结构,加速纤维纳米化拆解<sup>[18,19]</sup>。

高效制备纤维素纳米纤维是衡量纳米纤维市场潜在价值的关键指标之一,也是其大规模商业化利用的起点。现有实验室研究与中试生产表明,机械剪切由于加工稳定、生产过程可调,是大规模生产商用纤维素纳米纤维的最佳途径<sup>[10,20]</sup>。考虑到超微细磨能提供充足的外摩擦快速破坏纤维细胞壁S<sub>1</sub>层,而微射流纳米均质化则能提供更强的内摩擦,获得均匀的纤维素纳米纤维,本研究采用超微细磨-微射流均质化联合加工方法制备纤维素纳米纤维,并综合表征纤维微观形貌、晶体特性、分子聚合度(DP)等基本特性,旨在探索规模化生产纤维素纳米纤维,并阐述植物纤维机械化拆解分离作用机理。同时,通过设计开发系列新型纳米纤维功能材料,挖掘纤维素纳米纤维高值化应用潜力,为推动纤维素纳米纤维规模化生产与应用提供参考与支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

商用漂白桉木浆板,由巴西 Aracruz Cellulose 公司提供,含水率4%~7%,主要化学成分质量分数为:葡萄糖78.1%±1.0%,聚木糖15.3%±0.6%,克拉森木质素0.7%±0.1%。浆板浸渍于去离子水中24 h后,经TMI疏解机10000 r/min疏解10 min。疏解后的纸浆纤维混合物离心脱水10 min后,经平衡处理测定其含水率。根据含水率计算去离子水与脱水纸浆纤维的添加量,配置固含量1.5%的纸浆纤维混合液冷藏(4℃)待用。

### 1.2 纤维素纳米纤维制备

采用超微细磨-微射流纳米均质化联合法制备纤维素纳米纤维。超微细磨在MKZA6-2超微粒磨碎机(SuperMass Colloider, Masuko Sangyo有限公司,日本)中进行。其中,磨盘转速设定1500 r/min,磨盘间距调整为-100 μm。在调整磨盘间距时,假定空载时磨盘能轻微接触的距离为0,负载时将磨盘距离缓慢调节至-100 μm。由于磨盘之间有物料将其挤开,上下磨盘均有弹性保护装置,磨盘在上述间距条件下能顺利工作,且不影响机器的使用寿命。单次加工完成后,物料经蠕动泵不断吸入物料槽,反复剪切加工。

为将超微细磨的纤维进一步纳米化,在M-110EH-30型微射流纳米均质机(Microfluidics, Newton公司,美国)进行高强度剪切处理。为减少纤维物料在微射流纳米均质机反应腔内发生堵塞,上述超微细磨纤维浆料调节固含量至1.0%。纤维经过87 μm反应腔反复处理15次,反应腔压强为150 MPa。

### 1.3 纤维素纳米纤维表征

分别对纤维素纳米纤维微观形态、分子聚合度、晶体结构以及纤维混合液透光性进行综合表征。因为纳米纤维直径太小,且在制备扫描电镜(SEM)样品时不可避免产生收缩,难以观察到分散良好的单根纤维的真实形貌,因此采用透射电镜(TEM)对纤维素纳米纤维微观形态进行表征。样品液稀释至0.1%后,滴加在已去静电的含聚醋酸甲基丙烯酸酯-碳涂层铜网上,铜网孔径400目。样品静置2 min后,用去离子水冲洗,再经2%的乙酸双氧铜溶液负染以强化对比度。透射电镜型号为Philips CM-100(Philips/FEI公司,荷兰),操作电压100 kV,聚光镜3200 μm,物镜70 μm。扫描电镜图片由SIA L3C 4-2Mpixel CCD相机拍摄。

采用黏度法计算纤维素纳米纤维分子聚合度,其固有黏度参照美国TAPPI标准T230 om-99测定。量取10 mL固含量1%的纳米纤维溶液于小径塑料管内(容积30 mL),充分搅拌后加入0.5 mol/L铜乙二醇溶液10 mL,在氮气保护作用下搅拌15 min。利用乌氏毛细管黏度计在(25±0.1)℃水浴锅内测量样品液通过标记毛细管的时间,反复测试多次,时间差不超过0.2 s即可。分子聚合度由式(1)计算<sup>[21]</sup>:

$$DP = 120X^{1.11} \quad (1)$$

式中,X为实验测得的纳米纤维固有黏度,mPa·s。

利用Bruker/Siemens Histar 二维X射线衍射仪(Bruker AXS公司,美国)测定纤维素纳米纤维的晶体结构与结晶度。CuKα射线源,波长0.154056 nm,工作电压40 kV,工作电流20 mA。检测样品为纳米纤维溶液在室温条件下失水形成的薄膜,薄膜在105℃烘箱中干燥2 h,薄膜厚度100 μm。样品放入特制的夹头上进行扫描,扫描角度(2θ)范围为2°~40°,扫描速率4(°)/min,扫描时间60 s。基于Segal方法<sup>[22]</sup>采用式(2)计算样品相对结晶度。

$$C_r = [(I_{200} - I_{am})/I_{200}] \times 100\% \quad (2)$$

式中,C<sub>r</sub>为相对结晶度,I<sub>200</sub>为(200)晶面的衍射强度(2θ=22.5°处),I<sub>am</sub>为(101)晶面(2θ=16.3°处)与(200)晶面之间的最小衍射强度。

## 2 结果与分析

### 2.1 纤维素纳米纤丝基本特性

图1为原料纤维与纤维素纳米纤丝的微观形貌,其中原料纤维分布于水中(图1(a)),通过显微镜放大50倍观察,(图1(b)与(c)分别是超微细磨与超微细磨-微射流纳米均质化纤维素纳米纤丝的典型透射电镜图。结合纤维分析仪测得原料纸浆纤维平均长度950  $\mu\text{m}$ ,平均宽度(直径)12.6  $\mu\text{m}$ 。经6 h超微细磨后,纤维直径降至9~170 nm,基本纳米化。纤维主要以3种形态存在:单一的网状纳米纤维,未分离微纤丝束,未分离微纤丝团。单一的纳米纤维直径在20~50 nm不等,少量纤维直径10~20 nm,纤维团直径100~170 nm,纤维

束直径介于二者之间。进一步高压均质化剪切后,细磨纤维中“顽固”的大径级微纤丝束(团)被充分拆解分离,形成直径均一且高度网状化的纤维素纳米纤丝(图1(c))。纤维直径降至8~40 nm,主要分布在8~10,14~20,24~40 nm 3个区间段。由于纤维高度缠绕,呈天然网状交织结构,其长度很难计算具体值,大约在几百 nm 至数  $\mu\text{m}$  之间。观察纤维/水混合液沉积状况与透明度可知,纳米纤维由于比表面积显著增大,表面羟基与水形成氢键几率倍增,纤维稳定分散于水中,呈胶体状,见图1(b)与(c)中插图。且随着纤维直径不断减小,对光的散射作用减弱,纳米纤维溶液的透光性逐步增强。

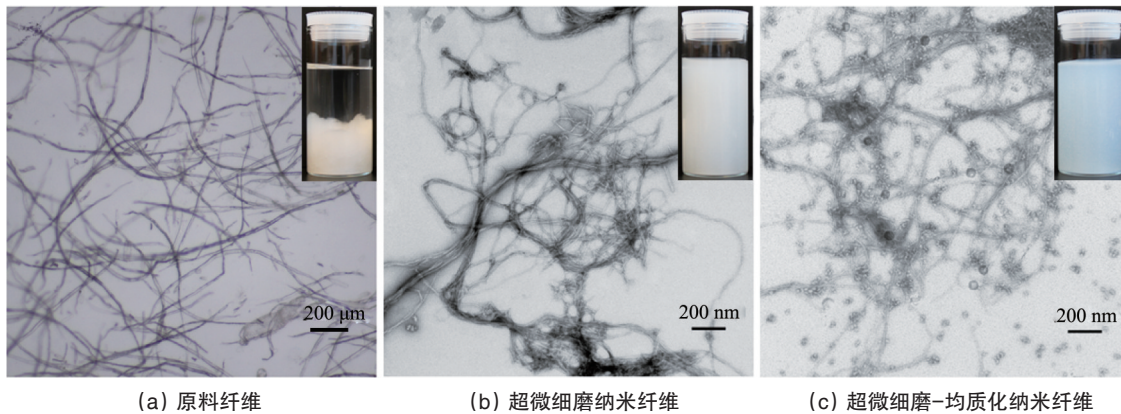


图1 不同纤维的微观形貌

Fig. 1 Microstructure of various fibers

注: 右上角插图为固含量1.0%纤维/水混合液

纤维纳米化过程中晶体结构、分子聚合度的变化有助于深入了解纤维拆解与分离机理。图2(a)与(b)分别说明纤维在超微细磨、微射流纳米均质化过程中相对结晶度与分子聚合度的变化规律。超微细磨过程中,取样间隔为1 h,微射流纳米均质化时,取样间隔为5次循环加工。经6 h剪切后的纤维素纳米纤丝相对结晶度由原来的55%降至47%,减少14.5%。这一结果说明,超微细磨不仅作用于纤维的无定形区,也破坏降解了纤维的结晶区。进一步观察发现,结晶度

显著降低主要发生在超微细磨初始阶段,而后续阶段纤维结晶度变化较小。在超微细磨制备纳米纤维过程中,Iwamoto等<sup>[12]</sup>和Wang等<sup>[4]</sup>都发现了纤维晶体结构的类似变化。纸浆纤维经过6 h超微细磨后,聚合度由原来的1000降低至837,降幅16.3%。分子聚合度是考查纤维长度、支链长度的重要指标。分子聚合度的降低与相对结晶度的变化趋势并不完全一致,其降低速率缓慢均匀,说明纤维长度方向上的变化是渐变过程。

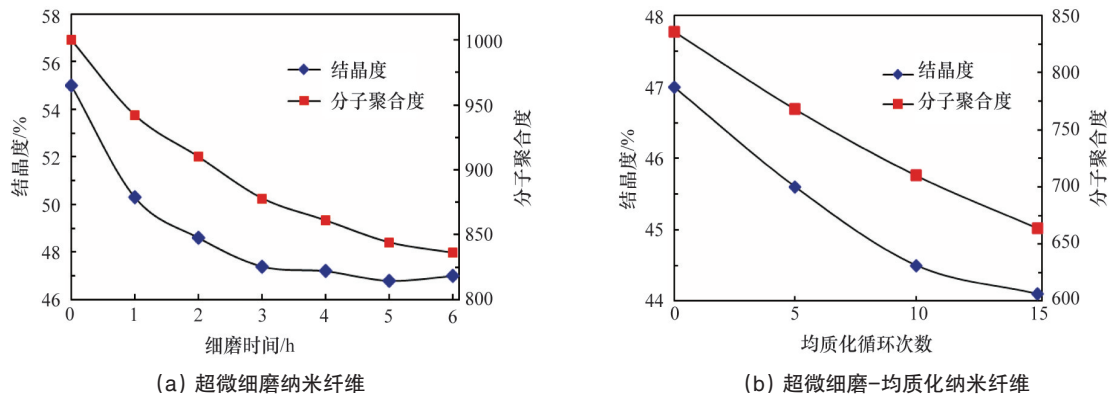


图2 纤维结晶度与分子聚合度在超微细磨与微射流纳米均质化过程中的变化

Fig. 2 Changes of crystallinity and degree of polymerization for cellulose fibers subjected to refining and further microfluidization

超微细磨纤维素纳米纤丝经过15次高压剪切后,纤维结晶度由47%下降至44%,降低了6.4%;分子聚合度由836下降至664,降幅达20.6%。结果表明高压微射流纳米均质化作用能进一步破坏纤维的结晶区,同时将纤维分子剪短。与超微细磨纳米纤维相应指标比较可以得知,微射流纳米均质化作用对纤维晶体结构破坏较小,而对于纤维分子的剪切作用更加明显,因为15次微射流均质化作用后的纤维分子聚合度下降20.6%,而6h超微细磨(30次以上)后的纤维分子聚合度仅下降16.3%。比较过程中也须充分考虑初期阶段纤维结构致密、内部纤维素分子未被完全润胀,将纤维微纤丝剪断剥离的难度较大。

## 2.2 植物纤维纳米化拆解机理

从纤维微观形态、晶体结构与分子聚合度的变化看,超微细磨与微射流纳米均质化对纤维的纳米化拆解分离效果与作用方式差别迥异。一般说来,构成纤维素基本单元的微纤丝在结晶区通过分子间氢键紧密结合,而在无定形区排列松散,微纤丝之间结合力较弱。如图3所示,纤维浆料进入超微细磨机磨盘后,在磨齿之间的剪切、摩擦,磨盘之间的挤压作用下,逐渐被切断、撕裂、分离、拆解成纳米级的微细纤维。纤维在此过程主要依靠外摩擦逐渐“由外向内”剥裂分离,且对细胞壁S<sub>1</sub>层作用效果明显<sup>[13]</sup>。由于上下磨盘间隙基本保持恒定,随着剪切的不断进行,纤维逐渐变细,物料受到的剪切与摩擦作用减弱。因此,超微细磨纤维素纳米纤丝直径分布较宽,含有一定量“顽固”微纤丝束(团),即使进一步延长加工时间,对这些微纤丝束(团)分离效果并不明显<sup>[4]</sup>。

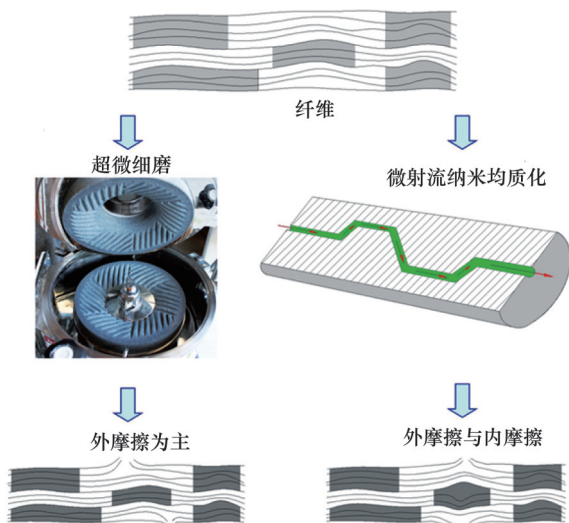


图3 纤维超微细磨与微射流纳米均质化作用示意  
Fig. 3 Defibrillation schematic of cellulose fibers processed by refining and microfluidization

在微射流纳米均质机反应腔中(图3),纤维/水混合物料在“Z”型通道中经历反复高速高压摩擦、剪切。这些摩擦发生在纤维与水、纤维与纤维、纤维与腔壁之间。同时,特殊的反应腔结构迫使纤维在运行过程中还受到强劲的冲击力,对

纤维内部产生摩擦作用,促进纤维内部分离。这种“内外兼施”的作用方式不仅能加速纤维纳米化拆解,也提高了纤维的均一性。根据纤维原始形态与拆解难易情况,在加工时可适当串联不同腔径的反应器,实现纤维的逐级可调纳米化拆解分离。

## 2.3 纤维素纳米纤丝高值利用

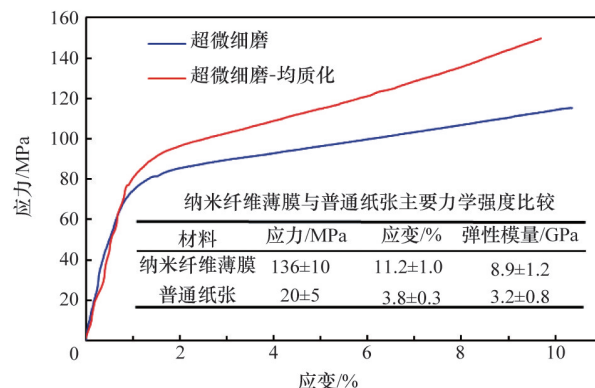
由于集合众多的优异性能,纤维素纳米纤丝打破了植物纤维仅在纤维板、造纸等传统范畴应用的现状,在新型包装材料、药物缓释材料、组织工程材料、显示传导材料、储电储能材料等领域具有令人满意的应用前景<sup>[23-25]</sup>,这对推动和拓宽生物质材料高附加值、高精尖利用意义重大。

### 2.3.1 纤维素纳米纤丝自组装薄膜及其功能化

纤维素纳米纤丝溶液失水过程中,纤维在毛细管张力作用下逐渐靠拢,形成较强的氢键,可获得类似于纸张的纤维素纳米纤丝自组装薄膜(图4(a))。尽管结构与纸张相似,但其主要性能明显优于纸张。如图4(b)所示,纤维素纳米纤丝自组装薄膜拉伸强度是普通纸张的6~7倍,高达140 MPa;断裂伸长率为普通纸张4倍。当纤维直径降至可见光波长1/10时(约80 nm以下),纤维对可见光的散射作用特别低<sup>[23]</sup>,其自



(a) 纤维素纳米纤丝薄膜



(b) 典型拉伸应力-应变曲线

图4 纤维素纳米纤丝自组装薄膜及其主要力学性能  
Fig. 4 Free-standing cellulose nanofibril film and its typical mechanical properties

组装薄膜透光率明显提高,接近90%,图4(a)背景中的文字清晰可见。由于直径很小,纤维素纳米纤维自组装成薄膜时孔隙较小,氢键密度大,氧气、二氧化碳、油类等小分子物质很难渗透,表现出良好的阻隔性能<sup>[26]</sup>。结合纤维素纳米纤维自组装薄膜的上述特性,在其表面覆埋环氧树脂薄层后可用于制备柔性印刷电路板。实验发现该电路板不仅能承受反复的充放电,且在较高频率电路中依然能正常稳定工作<sup>[27]</sup>。因此,该材料可用于显示器、柔性导电材料的基材。由于主要成分是植物纤维,材料废弃物能快速生物降解,不会产生重金属、聚合物污染,绿色环保。

### 2.3.2 多孔纤维素纳米纤维吸附材料

纤维素纳米纤维的水溶液在常态下呈稳定的胶体状,溶液中的纳米纤维相互交织缠绕,将溶液中的水分原位移除可获得具有大比表面积、韧性强的网络状多孔材料<sup>[28,29]</sup>。纤维素纳米纤维保持了纤维素的主要性质,由重复的葡萄糖基本单元构成,葡萄糖单元上具有活性羟基,是众多化学作用的反应点。采用高碘酸钠对纤维素纳米纤维进行选择性氧化,可使其羟基氧化为醛基。再将醛基化纤维素纳米纤维与银氨溶液反应,银离子便可被醛基还原成单质银而吸附在纳米纤维表面。由于纳米纤维上醛基均匀排布及其空间阻碍作用,单质银分布均匀,且不易过度生长,通过控制反应时间能使银颗粒粒径在纳米级。对上述反应液冷冻干燥后,可得到轻质的纤维素纳米纤维/纳米银多孔复合材料。由扫描电镜观察(图5),复合材料中纤维素基体相互交织缠绕,构成网络多孔基态,大量尺寸均匀的纳米银颗粒覆盖于纤维素上,粒子直径约为90 nm。该多孔复合材料比表面积大、银负载率高,可用于吸附水体中的重金属铅离子。将材料置于0.284  $\mu\text{g}/\text{mL}$  硝酸汞溶液(该浓度相当于美国饮用水条例中规定的汞离子最高允许值的150倍)中震荡浸渍2 h,其电感耦合等离子体发射光谱检测到的浸渍前后汞离子浓度及每克复合材料吸附量如表1所示。经上述材料吸附后,汞离子的浓度显著降低,每克复合材料可吸附溶液中47.3%~81.4%的汞离子。该材料可用于重金属离子污染的污水净化处理,成本低廉,效果理想,应用前景喜人。

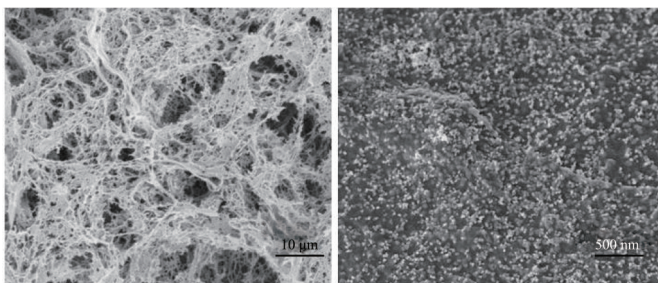


图5 纤维素纳米纤维/纳米银多孔吸附材料SEM图

Fig. 5 SEM images of porous cellulose nanofibril/nanosilver composite for adsorption

表1 纤维素纳米纤维/纳米银复合材料对硝酸汞溶液中汞离子的吸附特性

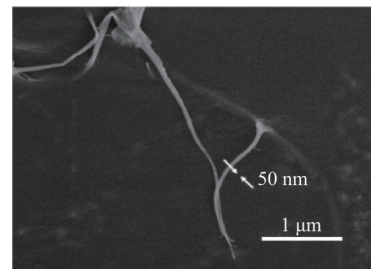
Fig. 1 Absorption of  $\text{Hg}^{2+}$  ions in  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  solution operated by cellulose nanofibril/nanosilver composite

复合材料	$\text{Hg}^{2+}$ 浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	每克复合材料吸附量/%
样品1	0.172	54.8
样品2	0.108	81.4
样品3	0.178	47.3

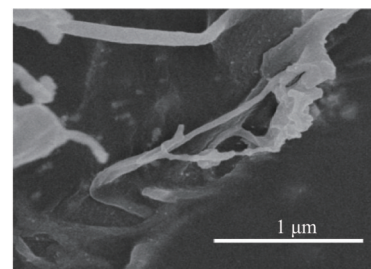
注:样品1~3分别表示复合材料制备时银氨溶液pH值依次为8.0、10.0、11.0。

### 2.3.3 纤维素纳米纤维柔性铁磁材料

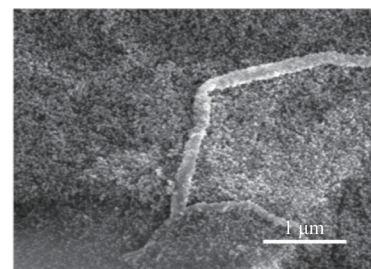
纤维素纳米纤维含有大量羟基,在水中能稳定交织存在,这些特性为其功能化制备先进材料提供了平台<sup>[30]</sup>。纤维素纳米纤维气凝胶进行钨催化处理后,利用金属沉积法对气凝胶进行化学镀镍,真空冷冻干燥后,可以获得镀镍纤维素纳米纤维气凝胶功能材料。采用SEM观察(图6)未处理纤维素纳米纤维气凝胶、氯化钨催化处理气凝胶及镀镍气凝胶的



(a) 未处理



(b) 氯化钨处理

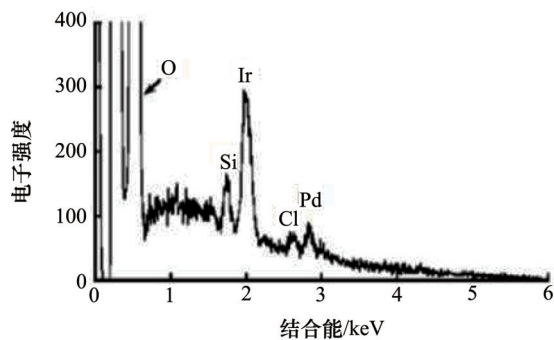


(c) 镀镍处理

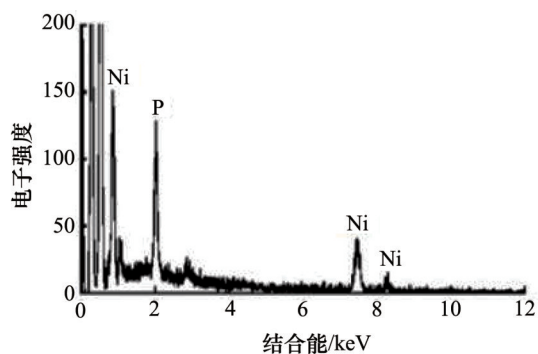
图6 不同纤维素纳米纤维气凝胶扫描SEM图

Fig. 6 SEM images of various cellulose nanofibril aerogels

微观结构发现,气凝胶呈高度网络多孔结构,纤维直径约为20~50 nm,长度约为数微米。经氯化钯催化处理后,气凝胶微观结构无明显改变,仅有少量微细颗粒沉积其上。光电子能谱(EDS)分析见图7,钯元素和氯元素的峰值明显低于铱元素(SEM制样时导电镀层)的峰值,表明气凝胶内部并未沉积过多氯化钯。而进一步化学镀镍处理后,气凝胶表面出现大量颗粒,颗粒直径约为20~50 nm,均匀分布在气凝胶网络内部。对应的EDS图谱(图7)显示有镍元素峰,由于EDS的分析深度可达1000 nm,故此图谱也说明所观察的纳米颗粒表面及内部成分均为镍。



(a) 氯化钯处理



(b) 镀镍处理

图7 不同处理后的纤维素纳米纤丝气凝胶EDS图谱  
Fig. 7 EDS spectra of cellulose nanofibril aerogels after treatments

图8利用小磁铁验证镀镍纤维素纳米纤丝气凝胶铁磁性。将镀镍气凝胶静置于纸上,手持磁铁逐渐靠近,两者之间达到一定距离时镀镍气凝胶迅速吸附于磁铁上。由于镍与钴、铁元素一样,具有独特的金属原子结构,在有磁场存在的情况下可被磁化,从而可以与磁铁牢牢地“粘”在一起。该镀镍纤维素纳米纤丝气凝胶质轻、多孔、可弯,并具有铁磁性,可用于微流体器件和电动执行器等领域。

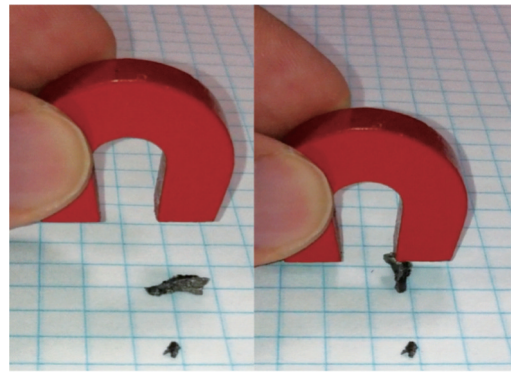


图8 镀镍纤维素纳米纤丝气凝胶功能材料的铁磁性能

Fig. 8 Magnetic properties of cellulose nanofibril aerogel after nickel plating

### 3 结论

采用超微细磨-微射流纳米均质化联合方法制备出直径均匀、高长径比、性能稳定的纤维素纳米纤丝,并实现纤维可控纳米化拆解。微射流纳米均质化特有的剪切方式,将超微细磨过程产生的大径级“顽固”微纤丝束(团)进一步解离。纤维素纳米纤丝直径为8~40 nm,长约数微米,高度网状交联。纤维保持原有的晶体特性,结晶度下降20%,分子聚合度降低32%。其自组装薄膜力学性能优异、透光性好,表面覆埋环氧树脂薄层后可刻蚀集成电路,是绿色显示器、柔性导电材料的理想基材。纤维经过化学改性处理枝接功能性物质后,溶液原位失水可获得众多新型功能材料,这些材料成本合理、绿色环保、质轻多孔、性能可裁剪设计,为污水(空气)净化处理、高效催化、磁性控制等领域提供新的平台与思路。

### 致谢

感谢美国林产品研究所、圣母大学在实验中提供的巨大帮助;感谢中南林业科技大学木材科学与技术国家重点学科、湖南省竹木加工工程技术研究中心、湖南省普通高等学校生物质复合材料重点实验室及竹业湖南省工程研究中心提供平台支持。

### 参考文献(References)

- [1] Moon R J, Martini A, Naim J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. Chemistry Society Reviews, 2011, 40(7): 3941-3994.
- [2] Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K, et al. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility[J]. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, 37(9): 797-813.
- [3] Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. Microfibrillated cellulose, a

- new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential[J]. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, 37(9): 815-827.
- [4] Wang Q, Zhu J Y, Gleisner R, et al. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation [J]. Cellulose, 2012, 19(5): 1631-1643.
- [5] Zimmermann T, Bordeanu N, Sturb E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(4): 1086-1093.
- [6] Abe K, Iwamoto S, Yano H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(10): 3276-3278.
- [7] Wang B, Sain M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(11/12): 2521-2527.
- [8] Chakraborty A, Sain M, Kortschot M. Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing[J]. Holzforschung, 2005, 59(1): 102-107.
- [9] Uetani K, Yano H. Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(2): 348-353.
- [10] Spence K L, Venditti R A, Rojas O J, et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods[J]. Cellulose, 2011, 18(4): 1097-1111.
- [11] Microfluidics Corporation. How it works: Particle size reduction[EB/OL].[2014-01-16]. [http://www.microfluidicscorp.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=49&Itemid=180](http://www.microfluidicscorp.com/index.php?option=com_content&view=article&id=49&Itemid=180). 2012.
- [12] Iwamoto S, Nakagaito A N, Yano H. Nanofibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007, 89(2): 461-466.
- [13] Stelte W, Sanadi A R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hard wood and softwood pulps[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(24): 11211-11219.
- [14] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. Nanoscale, 2011, 3(1): 71-85.
- [15] Tejado A, Alam M N, Antal M, et al. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers[J]. Cellulose, 2012, 19(3): 831-842.
- [16] Liimatainen H, Visanko M, Sirviö J A, et al. Enhancement of nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(5): 1592-1597.
- [17] Liimatainen H, Visanko M, Sirviö J A, et al. Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pretreatment[J]. Cellulose, 2013, 20(2): 741-749.
- [18] Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(6): 1934-1941.
- [19] Qing Y, Sabo R, Zhu J Y, et al. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 97(1): 226-234.
- [20] Lavoine N, Desloges I, Dufresne A. Microfibrillated cellulose: Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 735-764.
- [21] Alexander W J, Goldschmid Otto, Mitchell R L. Relation of intrinsic viscosity of cellulose chain length-degree of polymerization range below 400[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1957, 49(8): 1303-1306.
- [22] Segal L, Creely J J, Martin Jr A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.
- [23] Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, et al. Optically transparent nanofiber paper[J]. Advanced Materials, 2009, 21(16): 1595-1598.
- [24] Okahisa Y, Yoshida A, Miyaguchi S, et al. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(11/12): 1958-1961.
- [25] Hu L, Zheng G, Yao J, et al. Transparent and conductive paper from nanocellulose fibers[J]. Energy and Environmental Science, 2013, 6(2): 513-518.
- [26] Aulin C, Gällstedt M, Lindström T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 559-574.
- [27] Sabo R, Seo J H, Ma Z. Cellulose nanofiber composite substrates for flexible electronics[C]//International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials 2012, Quebec, Canada: TAPPI, 2012.
- [28] 卢芸, 孙庆丰, 李坚. 高频超声法纳米纤维化纤维素的制备与表征 [J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.  
Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of nanofiber films and foams based on ultrasonic nanofibrillated cellulose from wood[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(15): 17-22.
- [29] Savagan A J, Jensen P, Dvinskikh S V, et al. Towards tailored hierarchical structures in cellulose nanocomposite biofoams prepared by freezing/freeze-drying[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(32): 6646-6654.
- [30] Olsson R T, Azizi Samir M A S, Salazar-Alvarez G, et al. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(8): 584-588.

(责任编辑 王媛媛)

## 《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。