

# 高压匀质处理对纳米纤维素自聚集特性及气凝胶结构的影响

李勃, 陈文帅, 卢天鸿, 高佳丽, 嵩珊, 于海鹏, 刘一星

东北林业大学材料科学与工程学院, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040

**摘要** 木材细胞壁的重要组成部分是许多直径在纳米尺度、具有高长径比、高比表面积和丰富表面基团的纤维素分子聚集体。基于“自下而上”的思想, 利用层层分离法从木粉中分离出纳米尺度的基元纤丝。首先, 通过化学和超声预处理并结合高压匀质处理的方法从木材中分离制备出纳米纤维素(CNF); 然后, 通过冷冻干燥的方法将CNF进一步组装加工成纳米纤维素气凝胶。研究发现, 超声结合匀质的方法, 可得到均匀纤丝化的CNF, 具有低直径尺寸分布(纤丝直径为1~3 nm)和高长径比特征, 但氢键作用的影响使得单根纤丝又易重构为簇、带状的聚集体形式。随着CNF溶液浓度的增大, 所形成的气凝胶密度增大, 孔隙度降低, 结构由以纤维为主, 转变为纤丝交织的片层结构。本研究所得的气凝胶可广泛应用于包装、生物医药、吸附材料等领域。

**关键词** 纳米纤维素; 气凝胶; 网状结构; 高压匀质处理

**中图分类号** O636.1

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.007

## Influence of High Pressure Homogenization on Self-aggregation and Formation of Aerogel Structure from Nanocellulose

LI Qing, CHEN Wenshuai, LU Tianhong, GAO Jiali, SONG Shan, YU Haipeng, LIU Yixing

Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education; Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

**Abstract** Cellulose molecule aggregates are an important component of the cell wall of timber. They have diameters at the nanometer scale, high aspect ratio, high specific surface area and rich surface groups. This article is based on "bottom-up" academic thought, and layer-by-layer separation of the wood powder is used to prepare microfibril. By chemical pretreatment, high-intensity ultrasound treatment and high-pressure homogenization treatment, cellulose nanofiber (CNF) was isolated from the cell walls of wood cellulose, and CNF was further assembled into aerogels by freeze-drying method. The results show that by combining high-intensity ultrasonication and high-pressure homogenization, uniform CNF with diameters within 1 and 3 nm and their bundles and stripes can be obtained. The aerogels possess a network structure formed by nanofibers or their interwoven sheets.

**Keywords** nanofiber; aerogel; network structure; high-pressure homogenization

气凝胶是一种多孔的纳米结构材料, 具有多孔性、高比表面积、低密度以及低传热性等性质<sup>[1,2]</sup>。1931年, Kistler等<sup>[3]</sup>首次将材料与乙醇溶液进行溶剂交换形成水凝胶, 再将水凝胶进行超临界干燥形成多孔性结构的气凝胶, 这种方法一直沿用至今。Pääkkö<sup>[4]</sup>也从微纤丝纤维素中制备了低表面积、

易弯曲且力学性能强大的气凝胶。目前, 纳米纤维素(CNF)不仅具有原料来源丰富、超精细尺度<sup>[5,6]</sup>等优点, 还具有高长径比、高比表面积<sup>[7-11]</sup>等优点, 且纳米纤维间能够在聚合物中相互交织成网状缠结结构<sup>[12,13]</sup>, 使得纳米纤维素成为了有机气凝胶中最受关注的资源。天然纳米纤维素纤丝气凝胶可

收稿日期: 2013-12-22; 修回日期: 2014-01-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(DL12DB01); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-10-0313)

作者简介: 李勃, 博士研究生, 研究方向为纳米纤维素, 电子邮箱: liqing007007@126.com; 于海鹏(通信作者), 教授, 研究方向为纳米纤维素和木材功能改良技术, 电子邮箱: yuhaipeng20000@aliyun.com

引用格式: 李勃, 陈文帅, 卢天鸿, 等. 高压匀质处理对纳米纤维素自聚集特性及气凝胶结构的影响[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 51-55.

以来回弯曲而没有裂痕<sup>[2]</sup>。此外,纳米纤维素气凝胶还可以通过后期处理,赋予其其他的功能性,如包裹导电聚合物<sup>[14]</sup>等。本文通过高强度均质处理得到纳米级的纳米纤维素纤维,再利用高压均质处理得到纤维直径更加精细、网状缠结结构更加致密的纳米纤维素水性悬浊液。高强度超声处理产生的空穴效应和高压均质处理产生的冲击力并不会改变和破坏纤维的结晶结构,而是使纤维间形成氢键连接,在水溶液中形成稳定的氢键连接的网状缠结结构。最后通过冷冻干燥得到高表面积、低密度、高孔隙率、质轻并且吸水性超强的纳米纤维素气凝胶。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

杨木木粉,试材取自哈尔滨市帽儿山林场;亚氯酸钠,上海市阿拉丁化学试剂有限公司,化学纯;氢氧化钾,天津市科密欧化学试剂开发中心,分析纯;冰乙酸,天津市光复科技发展有限公司,分析纯;盐酸,北京化工厂,分析纯。

### 1.2 纳米纤维素的制备

首先取颗粒大小为60~80目的杨木木粉24 g,均匀分配成6份,在75℃水浴中,进行5次1%亚氯酸钠的酸处理,并用冰醋酸调节pH值为4~5,得到综纤维素。再在90℃水浴锅中,进行2%、5%氢氧化钾的梯度碱处理,得到纯化纤维素<sup>[2,15-18]</sup>。将纯化纤维素中加入100 mL 0.3 mol/mL的盐酸,放入80℃的恒温水浴锅中加热,反应2 h后用蒸馏水反复冲洗至溶液呈中性。利用溶剂溶液法调配出所需的不同浓度的纤维素溶液,置于超声波细胞粉碎机中,输出功率设为1200 W,冰水浴环境下超声处理20 min。将超声波处理后的CNF悬浊液放入高压均质机中,一级均质阀的压强设为8~10 MPa,二级均质阀的压强设为35~40 MPa。均质时间5~30 min梯度设置。

### 1.3 纳米纤维素气凝胶的制备

根据水分子升华的原理,利用冷冻干燥法制备CNF气凝胶。制备CNF水悬浊液,置于直径为6~8 cm的玻璃培养皿中,利用保鲜膜密封培养皿,并在保鲜膜上扎孔。将培养皿置于-5℃的冰箱中,冷冻12 h。将冻结的CNF冻块迅速置于冷冻干燥机,冷阱温度为-60~-70℃,冷冻压力1.0 Pa。冷冻干燥24 h后,即得纳米纤维素气凝胶。

### 1.4 表征

利用透射电镜(TEM, TCNAI G2型, FEI/Philips公司,荷兰)观察样品悬浊液状的微观形态。将干燥后的试样通过真空离子溅射仪喷金,利用扫描电镜(SEM, Quanta 200型, FEI公司,美国)在5.0 kV的条件下观察干燥试样的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNF在水相介质中的分散性

高压均质处理对制得的CNF的分散稳定性会有一定程度的影响(图1)。由图1可见,在高压均质处理时间为5 min时,分离出的CNF部分沉积于样品瓶下部,仍有部分未纤维化的微纤丝存在,使得包裹于微纤丝内部的基原纤维与水分子的接触面积不够,进而造成CNF仍部分沉淀在样品瓶中溶液的底层。当均质处理时间延长至10 min和15 min, CNF的分散性比5 min时明显改善,呈现分散相对均匀的溶液状态,表明其内部的基原纤维已经被分离出来,提高了其与水分子的接触面积。将均质处理时间延长至20 min,得到了分散更均匀的CNF水悬浊液,此时完全无纤维丝沉降可见。在高压均质处理时间提高至30 min后,得到了与均质时间为20 min时近似的悬混特征,表明在均质处理时间达到一定程度后,即可实现CNF的完全纳米纤维化。



图1 不同均质处理时间得到的质量分数0.2%CNF在水相介质中的分散效果

Fig. 1 Dispersion effect of 0.2% CNF in aqueous medium with different treatment time of high-pressure homogenization

## 2.2 CNF的纤丝化效果及微观形貌尺寸

图2为高强度超声处理后再进行高压匀质处理得到的CNF的TEM图。从图中可以观察到,经过高压处理得到的CNF的纤丝化程度提高,纤丝保留了较高的长度值,单根直径分布范围为1~5 nm,但多以纤丝间紧密连接的带状纤丝簇的

形式存在。匀质处理后得到的TEM图中的带状纤丝簇,是由纤丝通过氢键连接再组装形成的纤丝聚集体,而非未分离出的微纤丝。同时,匀质时间延长可以使得纤丝较为规则地沿长度方向自组装排列,得到带状的纤丝簇集体,纤丝间具有很强的氢键结合作用,这种特殊结构可以具备某些特征及应用。

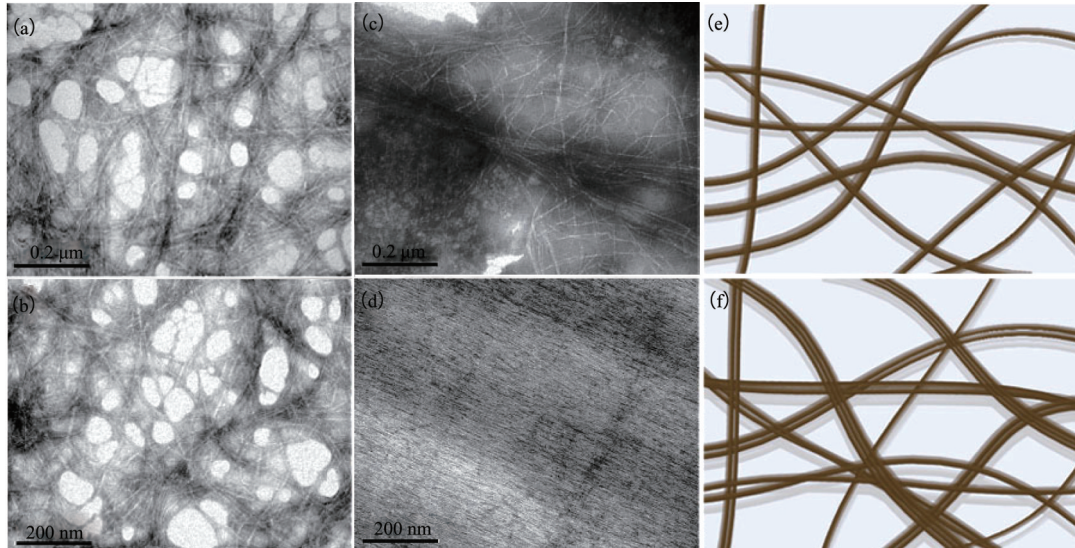


图2 CNF的TEM图

Fig. 2 TEM image of CNF

注:图(a)和(b)为超声处理得到的CNF溶液;图(c)和(d)为高强度超声结合高压匀质处理得到的CNF溶液;  
图(e)为超声处理纤丝的原理图;图(f)为匀质处理纤丝的原理图

## 2.3 CNF气凝胶的宏观特性

从图3可以看出,采用简单冷冻干燥后,得到的纳米纤维素海绵体具有轻质、多孔的气凝胶特征,长纤丝的自聚集和自支撑性使得其组装结构无明显的塌陷和变形。随着纤丝

浓度的增加,气凝胶的结构变得更加紧密,孔隙度也随之减少,但气凝胶的形态仍保持网状结构。同时,气凝胶样品可以剪切或弯曲成所需要的不同形状。



图3 CNF气凝胶宏观图像

Fig. 3 Macroscopic image of CNF aerogel

## 2.4 CNF气凝胶的结构特性

当CNF质量分数为0.1%时(图4(a)~(d)),纤丝在冷冻干燥时由于相互间的氢键作用力发生聚集形成较长的微纤丝,另一部分是由于纤丝在经过匀质处理时发生纵向自组装形成。因此,匀质处理在使纤丝再次纤丝化的基础上,并未破坏得到微纤丝的长度尺寸,使纤丝保留了较高的长径比。

在高倍SEM图可观察到,少数的片状结构是由CNF交织而成,纤丝间存在空隙。当CNF质量分数为0.5%时(图4(e)~(h)),在低倍SEM图中依然可观察到孔隙的网络结构,仍由单根纤维及片层结构组成。在高倍SEM图中可以

发现,片状结构仍是由单根纤丝汇集而成,只是交织密度更大。随着CNF浓度增大,气凝胶的孔隙度及孔径也随之降低,纤丝间连接更加紧密,与此同时,片状纤丝簇之间的结构也逐渐紧密。当CNF质量分数为0.8%时(图4(i)~(l)),在低倍SEM图中可观察到更加规则有序的蜂窝网络结构,基本由片层结构组成,彼此间紧密连接,进而有效地提高了气凝胶的结构稳定性。在高倍SEM图中可发现,片状结构仍由单根纤维组装而成,交织密度更大。当CNF浓度提高到1.0%时(图4(m)~(p)),得到与质量分数为0.8%的CNF相近的结果和规律,孔壁构造和网络特性更加规整。

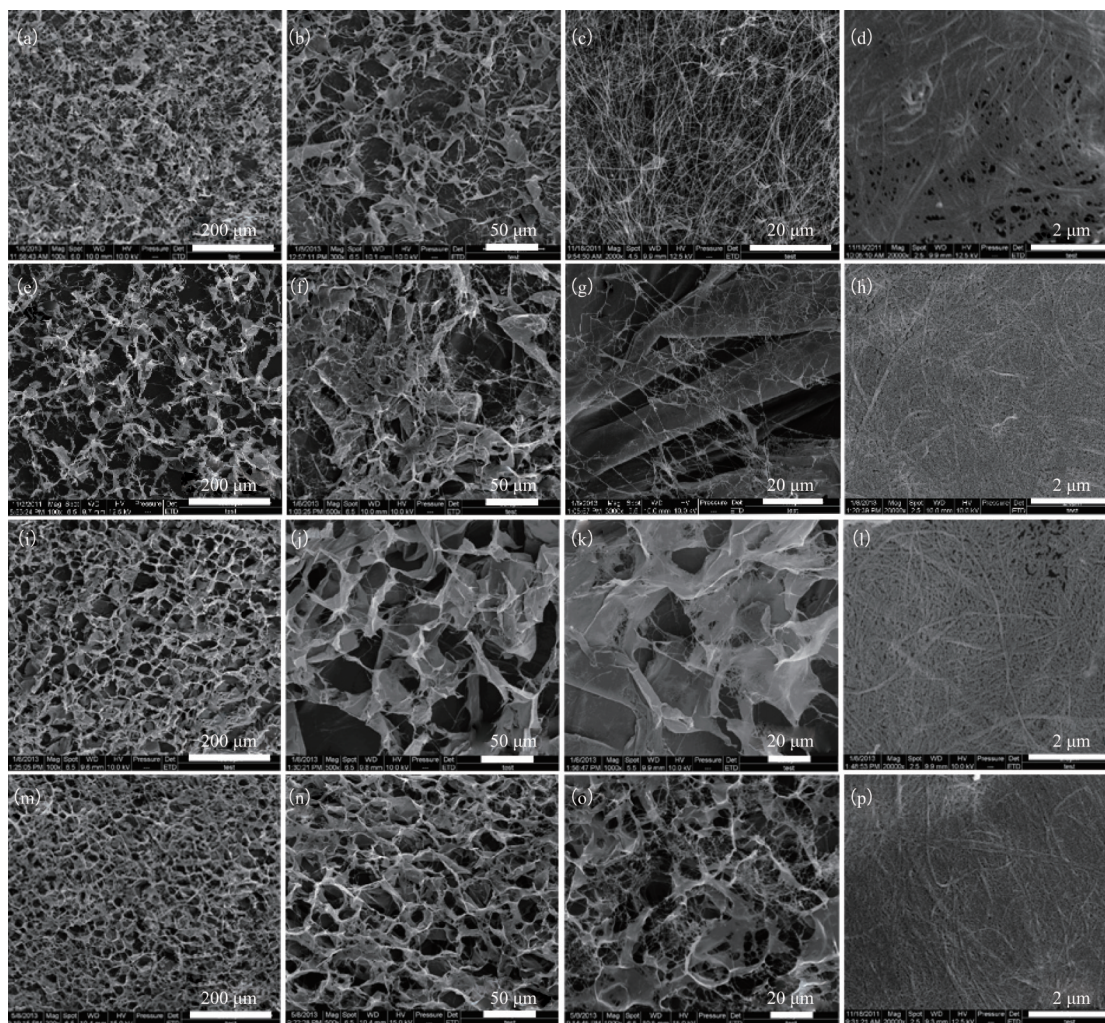


图4 CNF气凝胶结构的SEM图

Fig. 4 SEM images of the aerogel structure of CNF

注:图(a)~(d),CNF质量分数为0.1%;图(e)~(h),CNF质量分数为0.5%;图(i)~(l),CNF质量分数为0.8%;

图(m)~(p),CNF质量分数为1.0%

## 3 结论

通过高强度超声预处理结合高压匀质处理的方法制备CNF,20 min匀质处理可得到完全纤丝化的基原纤丝以及由其重构的簇、带状聚集体。由不同浓度CNF水溶液经冷冻干

燥法制备出的气凝胶,均有轻质、多孔和柔性特征,但其内部构造机制不同。低浓度CNF溶液形成的气凝胶,是以长纤维作为骨架搭构而成,表观密度最小,而孔隙结构最密;随水溶液浓度提高,气凝胶的组成结构逐渐变化为二维的纤丝交织

面层,气凝胶的结构稳定性和表观密度逐渐提升,但孔径随之降低。

#### 参考文献(References)

- [1] Schaquì H. Nanofiber networks, aerogels and biocomposites based on nanofibrillated cellulose from wood[D]. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2011.
- [2] Chen W S, Yu H P, Li Q, et al. Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose I nanofibers[J]. Soft Matter, 2011b, 7(21): 10360-10368.
- [3] Kistler S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. Nature, 1931, 127: 741.
- [4] Pääkkö M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, et al. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities[J]. Soft Matter, 2008, 4(12): 2492-2499.
- [5] 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: 815-827.
- [6] 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: 797-813.
- [7] Eichhorn S, Dufresne A, Aranguren M, et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(1): 1-33.
- [8] Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459-494.
- [9] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(24): 2-31.
- [10] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2007, 19(10): 1568-1574.
- Ye Daiyong. Preparation of nanocellulose[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(10): 1568-1574.
- [11] 李勃, 陈文帅, 于海鹏, 等. 纤维素纳米纤维增强聚合物复合材料研究进展[J]. 林业科学, 2013, 49(8): 126-131.  
Li Qing, Chen Wenshuai, Yu Haipeng, et al. Cellulose nanofiber reinforced polymer nanocomposites: A short review[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2013, 49(8): 126-131.
- [12] Samir M A S A, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 612-626.
- [13] Iwamoto S, Abe K, Yano H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber Network Characteristics[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(3): 1022-1026.
- [14] Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(2): 3941-3994.
- [15] Chen W S, Yu H P, Liu Y X. Preparation of millimeter-long cellulose I nanofibers with diameters of 30-80 nm from bamboo fibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 453-461.
- [16] Chen W S, Yu H P, Liu Y X, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process[J]. Cellulose, 2011a, 18(2): 433-442.
- [17] Chen W S, Yu H P, Liu Y X, et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2011b, 83(4): 1804-1811.
- [18] 陈文帅, 于海鹏, 刘一星, 等. 木质纤维素纳米纤丝制备及形态特征分析[J]. 高分子学报, 2010, 1(11): 1320-1326.  
Chen Wenshuai, Yu Haipeng, Liu Yixing, et al. A method for isolating cellulose nanofibrils from wood and their morphological characteristics [J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 1(11): 1320-1326.

(责任编辑 吴晓丽)

#### ·学术动态·



### 中国科协聘任第一批首席科学传播专家

为全面贯彻落实党的十八大和全国科技创新大会精神,根据《全民科学素质行动计划纲要实施方案(2011—2015年)》和《中国科协科普人才发展规划纲要(2010—2020年)》的部署,为加强科普人才队伍建设,提升科普公共服务能力,促进公民科学素质建设目标的实现,2013年,中国科协启动组建科学传播专家团队。

按照《中国科协办公厅关于组建科学传播专家团队的通知》,各全国学会认真组织推荐,经研究审查,中国科协2013年12月24日发布通知,决定聘任朱邦芬等156名专家为第一批全国首席科学传播专家,聘期3年。

首席科学传播专家及团队将按照《全民科学素质行动计划纲要实施方案(2011—2015年)》的总体部署,围绕党和国家经济社会发展中心任务和人民群众生产生活实际需求,大力开展科普创作、科学传播,推动拓展学科科普工作。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35488/15304072.html>。