

具有结构色的生物质纳米纤维的制备与表征

卿彦, 王礼军, 吴义强, 田翠花, 易佳楠, 李蕾, 黄元新

中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004

摘要 采用硫酸水解联合高压均质化, 制备了生物质纳米纤维素晶体(CNC), 经超声波处理诱导自组装形成手性排列, 并研究了其自组装膜的结构色特征。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察显示, 纤维素纳米晶体尺寸均一, 多呈短棒状, 具备形成手性排列的结构基础。表面电势、流变性能及偏光特性研究表明, 水解时硫酸浓度越高, 生成的CNC表面Zeta电位绝对值越大, 黏度越大, 越利于形成手性排列, 从而产生良好的偏光性; CNC经超声波处理有助于自组装成“光子晶体”, 显示出较好的结构色。

关键词 纳米纤维; 手性排列; 结构色; 流变性能; 偏光特性

自然界有许多生物体会产生色彩斑斓的颜色, 如蝴蝶翅膀、孔雀羽毛可显示奇特的绚丽色彩^[1]。该色彩是光在其周期性纳米结构表面发生反射、散射、衍射及干涉所形成的, 也称为结构色, 而具有这种表面特性的物质常称之为“光子晶体”。不同结构的光子晶体产生不同的结构色, 同时也有与之相适应的生物功能, 这是漫长的生物进化演变而来^[2]。由于光子晶体具有优异的光旋转及选择性吸收等性能, 智能仿生结构色材料成为研究热点。

与蝴蝶翅膀、孔雀羽毛一样, 纳米纤维具备形成“光子晶体”的结构基础。Marchessault等^[3]首次发现并揭示纳米纤维的结构色现象。纳米纤维在低浓度溶液中随机分散, 当溶液浓度上升到一定程度时, 随机分散的纳米纤维将自发组织成有序的排列结构, 形成典型的左手相排列。随着纳米纤维浓度增加, 纤维之间由于表面电荷产生较强的排斥, 当这种排斥达到平衡状态时将会促使纤维形成稳定的手性排列, 从而具有结构色。通过模仿自然界的微结构, 可对纳米纤维进行结构色设计。手性排列的纳米纤维素具有结构色, 使其在防伪识别、光信息储存、智能窗口、液晶显示等先进材料领域具有广阔的应用前景^[4,5]。

目前, 对于纳米纤维形成手性向列的机制主要有两种观点, 一种认为纳米纤维表面电荷的螺旋排列引发了纤维的手性排列, 另一种观点认为纳米纤维本身的扭曲结构引起纤维

的手性排列^[6,7]。尽管纳米纤维手性向列的形成是一个复杂的自发反应过程, 受纳米纤维微观尺度、表面电荷以及媒介溶剂电解质浓度等因素共同影响, 但纤维的微纳结构无疑是最关键的因素。根据Onsager理论^[8], 短棒状的纳米纤维素易形成手性向列, 但在本课题组前期研究中发现, 具有高长径比的TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-1,1-氧基自由基)氧化纳米纤维胶体在剪切作用下也能出现较明显的结构色^[9], 这一现象也被相关研究证实^[10]。然而, 短棒状的纳米纤维形成的结构色薄膜较脆、易破裂, 难以满足使用要求。因此, 本课题组通过试验调控强硫酸水解获得不同长径比纳米纤维, 研究这些纳米纤维的流变特性及偏光特性, 探索具有高长径比纳米纤维的结构色形成机制。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

漂白桉木纸浆, 含水率4%~5%(质量分数); 浓硫酸质量分数95%~98%, 优级纯(株洲星玻有限公司); 去离子水。

TD5A离心机(凯达科学仪器公司, 湖南); M-110EH-30微射流纳米均质机(Microfluidics, Newton公司, 美国); DHR-3旋转流变仪(TA公司, 美国); Quanta450扫描电镜(FEI公司, 美国); Axioskop 40 POL偏光显微镜(CEISS公司, 德国); Philips CM-100透射电镜(Philips/FEI公司, 荷兰); Zetasizer

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31500476, 31530009); 湖南省自然科学基金项目(2015JJ2203); 湖南省教育厅开放基金项目(15K151); 中南林业科技大学青年科学基金项目(QJ2014002A); 湖南省研究生创新基金项目(CX2015B305)

作者简介: 卿彦, 博士, 研究方向为木材科学及生物质纳米材料, 电子信箱: qingyan0429@163.com; 吴义强(通信作者), 教授, 研究方向为木材科学及生物质复合材料, 电子信箱: wuyq0506@126.com

引用格式: 卿彦, 王礼军, 吴义强, 等. 具有结构色的生物质纳米纤维的制备与表征[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 41-45; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.005

Nano-ZS (Malvern 公司, 英国)。

1.2 纳米纤维样品制备

采用硫酸水解联合高压均质处理, 制备尺寸均一的生物质纳米纤维。首先取 3 份 30 g 的纸浆粉碎, 分别缓慢加入适量的浓度为 48%、55%、65% 的浓硫酸, 恒温水浴 45℃ 条件下机械搅拌反应 30 min。硫酸水解后, 将反应液倒入超纯水中终止水解, 利用离心机高速离心去除反应后剩余的硫酸。将离心处理后的反应液放入去离子水中用透析袋透析 3 d, 去除残留的硫酸。最后用微射流纳米均质机在高压下均质处理 15 次, 获得尺寸均一的纳米纤维晶体 (CNC)。

取上述 3 种在不同浓度硫酸下水解的纳米纤维晶体, 经高频率超声波处理 6 h, 使纳米纤维晶体在“空化效应”下均匀分散。然后取一定量的纳米纤维晶体置于真空干燥箱, 在 40℃ 条件下缓慢干燥 12 h, 自组装形成具有结构色的生物质纳米纤维薄膜。

1.3 样品性能测试

采用 DHR-3 旋转流变仪对制备的 CNC 悬浮液进行流变性能表征。分别取 48%、55%、64% 硫酸处理再超声均质化后的 CNC 悬浮液 1 mL, 用流变仪测试其在不同剪切速率下的黏度及在不同温度下的模量。采用 Axioskop 40 POL 偏光显

微镜对形成的 3 种结构色生物质纳米纤维薄膜制片, 测试其偏光性能, 并采用 Quanta 450 扫描电镜, 观察其微观形貌。采用 Philips CM-100 透射电镜, 在 80 kV 电压下观察结构色木质纳米纤维薄膜的形态。采用 Zetasizer Nano-ZS, 测试 CNC 悬浮液表面电动势。

2 结果与讨论

2.1 纳米纤维结构色形成与演化

“光子晶体”之所以能在一定条件下显示出结构色, 是因为其拥有周期性纳米结构。纳米结构的有序排列可使光发生特定的反射、干涉及衍射等作用, 从而形成虹彩效应。经硫酸水解制备的 CNC 也具备形成周期性纳米结构的条件, 在合适的浓度及干燥方式下, 能自组装形成具备结构色的纳米薄膜。超声波在处理硫酸水解的纳米纤维时, 发生“空化效应”, 产生气泡内爆破, 使纳米纤维分散更均匀, 并使其尺寸变得更短、更均一。在表面负电荷库仑力的作用下, 纳米纤维自组装形成的平面织构转化为多层织构, 从而具有良好的双折射性, 在光的照射下产生结构色, 其结构色形成与调控机理如图 1 所示。

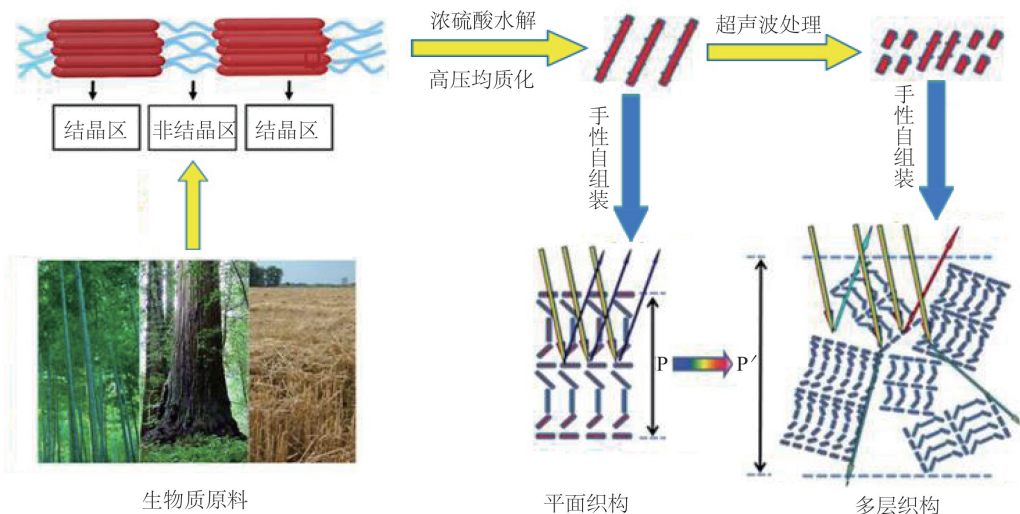


图 1 CNC 结构色形成机理

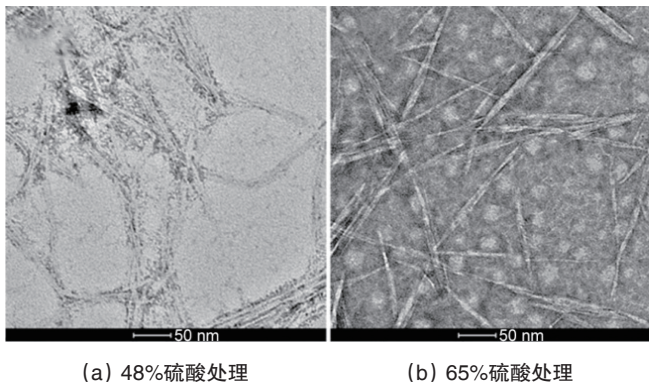
Fig. 1 Schematic diagram of the forming mechanism of CNC structural color

在溶液中形成周期性螺旋结构需去除其媒介溶剂才能获得具有优异光响应性能的材料。直到 1998 年, Revol 等首次发明了采用溶剂缓慢蒸发自组装制备具有手性特性的纳米纤维素膜的方法^[11]。在此基础上, MacLachan 带领团队将 SiO₂ 溶胶加入具有手性向列的纳米纤维素胶体中, 缓慢蒸发溶剂后再高温煅烧形成具有手性结构可调的玻璃。纳米纤维素胶体在溶剂蒸发自组装时, 纤维随着溶剂的散失在毛细管的张力作用下逐渐靠拢, 溶剂散失所引起的收缩/皱缩影响甚至

破坏纳米纤维手性向列结构^[12,13]。为了减少纤维移动、收缩导致的手性向列破坏, 有研究试图加入具有交联作用的聚合物如甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、甲基丙烯酸丙酯 (AMA) 等固定纳米纤维素形成的手性排列, 然而所加入聚合物单体的聚合动力学特性需与纳米纤维素溶剂蒸发自组装的动力学特性一致^[14,15]。纳米纤维素的自组装是一个复杂的热力学过程, 不仅与溶剂的挥发速率、溶剂的挥发方式有关, 也受纳米纤维微纳结构、纳米纤维媒介溶剂等因素的影响^[16-21]。

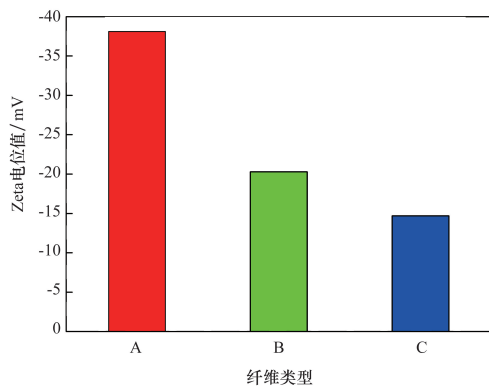
2.2 纳米纤维形态与表面电性

目前国内外研究中制备的纳米纤维素主要有棒状和网状两种形态。纳米纤维素的微观形态对其性能有决定性的作用。棒状的纳米纤维素,细长且有高长径比;网状的纳米纤维素,保留了细微纤维形态而且尺寸达到了纳米尺度,与其他材料有较强的亲和力。透射电镜分辨率达到0.1 nm,因此可以用透射电镜来观察CNC的形态。图2为制备的CNC的透射电镜图像,可以观察到单个的CNC呈棒状,长度为150~250 nm,直径为20~35 nm;用较低浓度的硫酸制备的CNC,由于相互之间羟基含量高产生少许团聚现象,如图2(a)所示。用高浓度硫酸处理制备的CNC之间分散较均匀,没有发生团聚现象,如图2(b)所示;CNC分散的越均匀,越利于颗粒的螺旋结构生成,而颗粒的几何螺旋结构是手性结构形成的起因。



(a) 48%硫酸处理 (b) 65%硫酸处理
图2 不同浓度硫酸水解制备的CNC透射电镜图像
Fig. 2 TEM images of CNCs prepared at different sulfate concentrations

Zeta电位表示分散在液相介质中带电颗粒的有效电荷,Zeta电位绝对值越小,颗粒间的相互作用越小,分散体系的稳定性越差,分散体系越不稳定。CNC本身含有极性羟基、糖醛基等基团,使纤维素纤维在水中表面总是带负电荷。不同浓度硫酸水解制备的CNC的Zeta电位值如图3所示。



A、B、C分别表示浓度48%、55%、65%硫酸水解纳米纤维
图3 不同浓度硫酸制备的CNC溶液Zeta电位
Fig. 3 Zeta potential diagram of CNC solution prepared at three different sulfate concentrations

由图3可知,不同浓度硫酸处理得到的CNC的Zeta电位值不同,水解的硫酸浓度越高,Zeta电位绝对值越大。硫酸水解的CNC表面带有负电荷,相邻纤维间可产生静电斥力,在库仑力的作用下CNC进行自组装排列,并且分子间形成不可逆的氢键使得手性结构能够稳定存在。

2.3 纳米纤维流变性

图4为前期制备的3种CNC溶液在20℃下剪切速率与剪切黏度的关系。从图4可以看出,CNC溶液为假塑性流体。剪切开始后分子链原来卷曲的结构发生取向,伸展后的分子在液体流体层间传递动量的作用减小,故剪切黏度随剪切速率的增大而降低。在同一剪切速率下,65%硫酸水解的CNC溶液黏度最大,水解的硫酸浓度越大,黏度越大。黏度影响着棒状CNC的运动,在黏度较大时有利于棒状CNC形成稳定的螺旋结构。

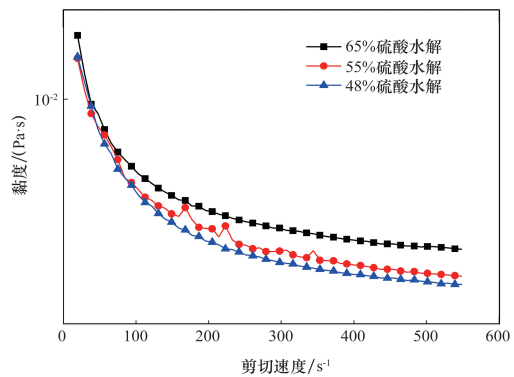


图4 3种不同浓度硫酸制备的CNC溶液黏度-剪切速率关系
Fig. 4 The viscosity-shear rate diagram of CNC solution prepared at three different sulfate concentrations

弹性模量是影响回弹量的重要材料性能参数,弹性模量随着塑性变形的增大而不断变化。高浓度硫酸水解制备的CNC由于形成了稳定的螺旋排列结构,其弹性模量比低浓度硫酸水解制备的CNC大且平稳,是因为如图5所示高浓度硫酸制备的CNC在20~40℃储能模量和损耗模量变化不大,低浓度硫酸制备的纳米纤维素由于没有形成稳定的结构,弹性模量极小;在50℃以后,溶液挥发导致弹性模量急剧增大,影响手性结构的排列。

2.4 纳米纤维有序性

经65%硫酸水解联合高压均质超声处理后真空干燥得到的结构色纳米纤维薄膜的SEM照片如图6所示。由图6(a)可知,整个薄膜表面比较平整,CNC分布比较均匀;由图6(b)可知,薄膜的横截面沿着某方向保持一致,表明制备的纳米纤维薄膜具有有序性。

2.5 纳米纤维偏光性

自组装的结构色CNC具有胆甾型液晶相结构,具有双折射性。根据布拉格反射定律, $\lambda = nP \sin \varphi$,其中 λ 为反射光波长, φ 为入射角, n 为平均折射率, P 为螺距。随着入射角、螺距、折射率的变化会在可见光范围内反射不同波长的光,因此呈现出不同的颜色。颜色的变化可以采用偏光显微镜表

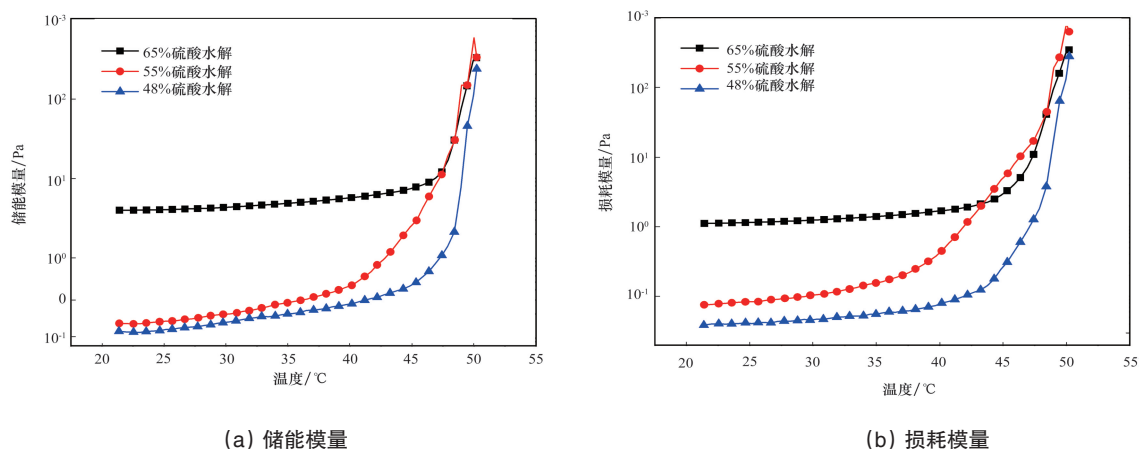
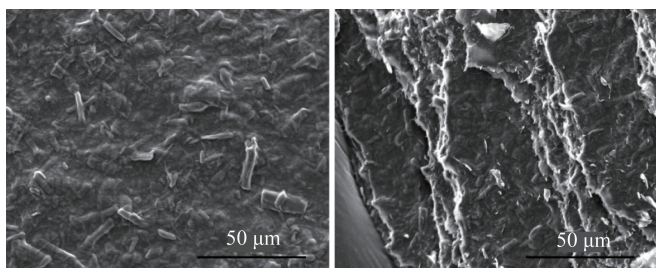


图5 3种不同浓度硫酸制备的CNC溶液模量-温度关系

Fig. 5 Modulus-temperature relationship of CNC solution prepared at three different sulfate concentrations



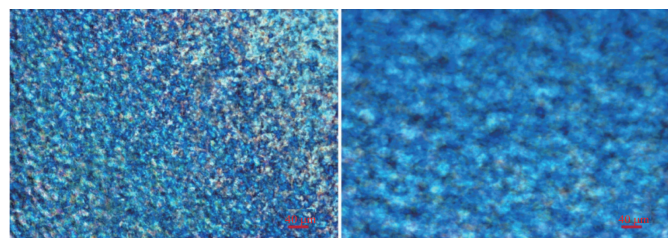
(a) 表面 (b) 横截面

图6 手性CNC薄膜的SEM图

Fig. 6 SEM images of chiral CNC solid films on surface and fracture sections

征其偏光性能。

制备的结构色CNC薄膜施加一定剪切力后的偏光显微镜图像如图7所示,可以看出,超声处理前液晶织态结构不明显,而超声处理后液晶织态结构明显,说明超声对指纹结构的形成具有一定的诱导作用。



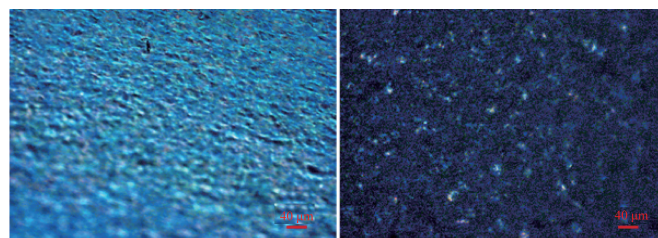
(a) 超声处理前 (b) 超声处理后

图7 超声处理前后的手性CNC薄膜POM图

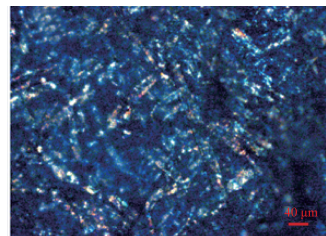
Fig. 7 POM images of chiral CNC films formed under different conditions

不同浓度(65%、55%、48%)硫酸水解条件下形成的手性CNC薄膜POM图像如图8所示,显示了纳米纤维的偏光性。由前面的一系列表征可知,水解纳米纤维的硫酸浓度越高得

到的CNC尺寸越小,Zeta电位绝对值越大,黏度越大,最终导致CNC更易自组装形成稳定的螺旋阵列,从而在偏光显微镜下检测到结构色。



(a) 65%硫酸水解 (b) 55%硫酸水解



(c) 48%硫酸水解

图8 不同浓度硫酸水解形成的手性CNC薄膜POM图

Fig. 8 POM images of chiral CNC films prepared at three different sulfate concentrations

3 结论

通过硫酸水解联合高压均质化,制备了尺寸均一的纤维素纳米晶体(CNC),经超声波处理诱导自组装形成手性排列,手性排列之所以能稳定存在,是因为硫酸水解得到的CNC表面带有少量电荷,相邻纤维之间因表面电荷产生的静电斥力以及其他分子间的作用力,导致得到的CNC能够稳定地分散于水溶液中。在水相体系中,受静电斥力及分子间作用力的影响,CNC进行自组装排列,当浓度达到某一临界值时可以形成手性结构的纳米纤维素薄膜。

致谢 中南林业科技大学木材科学与技术国家重点学科、林业工程湖南省重点学科、竹木加工湖南省工程技术研究中心、竹业湖南省工程研究中心、生物质复合材料湖南省普通高等学校重点实验室、木竹资源高效利用湖南省高校2011协同创新中心为本研究提供平台支持。

参考文献 (References)

- [1] 李家文. 生物结构色机理及仿生构色研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
Li Jiawen. Research on mechanism and bionic structure color biological structures[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2011.
- [2] 刘志福. 基于光子晶体的结构色纤维制备及其显色性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
Liu Zhifu. Based on the structure of the photonic crystal color fiber preparation and color performance research[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [3] Marchessault R H, Morehead F F, Walter N M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides[J]. *Nature*, 1959, 184: 632-633.
- [4] Shopsowitz K E, Qi H, Hamad W Y, et al. Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures[J]. *Nature*, 2010, 468: 422-425.
- [5] Lagerwall J P F, Schütz C, Salajkova M, et al. Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6(1): 80-85.
- [6] Orts W J, Godbout L, Marchessault R H, et al. Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(17): 5717-5725.
- [7] Yi J, Xu Q, Zhang X, et al. Temperature-induced chiral nematic phase changes of suspensions of poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals[J]. *Cellulose*, 2009, 16(6): 989-997.
- [8] Onsager L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1949, 51(4): 627-659.
- [9] 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.
- [10] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71-85.
- [11] Revol J F, Bradford H, Giasson J, et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(3): 170-172.
- [12] Majoinen J, Kontturi E, Ikkala O, et al. SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspensions[J]. *Cellulose*, 2012, 19(5): 1599-1605.
- [13] Kelly J A, Yu M, Hamad W Y, et al. Large, crack-free freestanding films with chiral nematic structures[J]. *Advanced Optical Materials*, 2013, 1(4): 295-299.
- [14] Giese M, Blusch L K, Khan M K, et al. Responsive Mesoporous photonic cellulose films by supramolecular cotemplating[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(34): 8880-8884.
- [15] Schlesinger M, Giese M, Blusch L K, et al. Chiral nematic cellulose-gold nanoparticle composites from mesoporous photonic cellulose[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(3): 530-533.
- [16] Rabani E, Reichman D R, Geissler P L, et al. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 271-274.
- [17] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [18] Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3941-3994.
- [19] Giese M, Blusch L K, Khan M K, et al. Functional materials from cellulose-derived liquid-crystal templates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(10): 2888-2910.
- [20] Wang N, Ding E, Cheng R. Surface modification of cellulose nanocrystals[J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2007(3): 228-232.
- [21] Jung Y H, Chang T H, Zhang H, et al. High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper[J]. *Nature Communications*, 2015, doi:10.1038/ncomms8170.

Preparation and characterization of cellulose nanofiber in tunable chiral arrangement

QING Yan, WANG Lijun, WU Yiqiang, TIAN Cuihua, YI Jianan, LI Lei, HUANG Yuanxin

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

Abstract The cellulose nanocrystals (CNC) of uniform size are prepared by the high-pressure homogenization coupled with the sulfuric acid hydrolysis pretreatments in this paper. The CNC suspension is self-assembled to form a unique chiral arrangement with the ultrasonic treatment. The self-assembled CNC film is shaped further to possess novel structural color characteristics. The size and the morphology of the prepared CNCs are determined by the transmission electron microscope (TEM) and the scanning electron microscope (SEM). The CNCs are rod-like mostly and fully separated in suspension with highly uniform size, and possess the structural basis to form the chiral arrangement. From the surface potential, the sticky flow characteristics and the polarization characteristics, it is shown that at a higher sulfuric acid concentration, the zeta potential value and the viscosity of the CNC suspension are increased, which makes it easier to form the chiral arrangement. Further studies conclusively show that the CNCs are liable to self-assemble into the chiral arrangement after the ultrasonic treatment to exhibit excellent structural color characteristics.

Keywords cellulose nanofibers; chiral arrangement; structural color; rheology property; polarizing characteristic (责任编辑 韩星明)