

# 仿生棉花“轻柔飘逸”特性自组装制备 纳米纤丝化纤维素气凝胶

范必涛, 胡啸剑, 王汉伟, 孙庆丰, 金春德

浙江农林大学工程学院; 浙江省木材科学与技术重点实验室, 杭州 311300

**摘要** 根据仿生棉花“轻柔飘逸”的特性, 制备了具有超轻、超疏水、弹性和可折叠性能的一种新型纳米纤丝化纤维素(NFC)气凝胶。将废弃的枯落竹叶通过一系列化学处理, 获得纯化的枯落竹叶纤维素。纤维素通过超声处理, 可以将纤维素束分散成纳米纤维素纤维, 经过冷冻干燥, 制备 NFC 气凝胶。再通过 MTMS 处理, 制备出具有这些性能的李FC 气凝胶。采用接触角测量仪测得接触角为 152°。通过扫描电子显微镜(SEM)和能量弥散 X 射线分析(EDS)对纯化的纤维素和制备的气凝胶的表面形貌和能谱进行分析, 通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对枯落竹叶、纯化后的纤维素和获得的气凝胶进行官能团分析。该研究所用试剂均为绿色环保, 为绿色气凝胶的制备提供了科学思路。

**关键词** 纳米纤丝化纤维素气凝胶; 自组装; 超轻; 超疏水; 可折叠

气凝胶是在保持凝胶三维网络结构不变的条件下, 将其中的液体溶剂除去而形成的一种高度多孔材料<sup>[1]</sup>。气凝胶内大量纳米尺寸<sup>[2]</sup>的开孔结构赋予了材料超高孔隙率<sup>[3]</sup>、高比表面积<sup>[4]</sup>、超低密度<sup>[5]</sup>、低导热性<sup>[6]</sup>等特性, 可以用于隔热材料<sup>[7]</sup>、隔音材料<sup>[8]</sup>、光学器件<sup>[9]</sup>、超级电容器<sup>[10]</sup>等。此外, 气凝胶在航空航天<sup>[11]</sup>、吸附剂<sup>[12]</sup>、催化剂<sup>[13]</sup>和生命科学<sup>[14]</sup>等领域也有应用。

纤维素由于兼具可再生天然高分子及高孔隙率纳米多孔材料的诸多优点, 而且相对于强度差、易碎的无机气凝胶<sup>[15]</sup>, 纤维素基气凝胶具有韧性好、易加工等特性<sup>[16]</sup>, 被誉为继无机气凝胶和合成聚合物气凝胶之后的新一代气凝胶。纤维素的来源非常广泛, 包括植物纤维素、动物纤维素、海藻纤维素<sup>[17]</sup>、细菌纤维素<sup>[18]</sup>, 这项研究中的纤维素主要来源于废弃植物。植物细胞的结构非常复杂, 含有大量纤维素。纤维素作为骨架结构, 半纤维素作为黏结物质, 木质素作为填充物质共同形成植物细胞壁<sup>[19]</sup>。由于植物细胞壁的复杂结构, 使得纤维素的提取非常困难。本研究中, 通过一系列化学处理, 提取出纯净的纤维素。

纳米纤丝化纤维素(NFC)由于具有纤维素独特的化学分子结构及纳米尺寸效应, 具备许多特殊的物理力学性能。

NFC 属于纳米纤维的一种, 是在保留天然纤维素原有聚合度的基础上, 对纤维反复进行高强度均质化处理后得到的具有纳米尺度的纤维素产品(直径一般为 10~40 nm, 长径比为 100~150), 是一种新型的高度润胀的胶体状纤维素产品<sup>[20]</sup>。NFC 具有卓越的光学性能、机械性能和结构性能, 在组织工程<sup>[21]</sup>、纳米复合材料<sup>[22]</sup>、纳米器件<sup>[23]</sup>中有非常广泛的用途。纤维素表面有很多羟基基团, 相互缔合使得纤维素链之间形成很多氢键, 使得纤维素纳米纤丝化变得很困难。传统生产 NFC 的方法有物理法<sup>[24]</sup>、生物法<sup>[25]</sup>、TEMPO 氧化法<sup>[26]</sup>、超声法<sup>[27]</sup>及两种或两种以上相结合的方法。这项研究中, 采用超声破碎的方法, 生产出高长径比 NFC。

竹叶是自然界中一种非常丰富的可再生生物质资源, 几乎每年都会产生很多的枯落竹叶, 但是这些废弃的枯落竹叶没有被好好利用, 大多以焚烧、腐烂方式处理, 造成严重的资源浪费。中国是竹类资源最丰富的国家, 竹林种类、种植面积和蓄积量都居世界首位, 而且竹叶生长迅速、资源丰富, 可再生, 可持续发展等诸多性能与资源优势, 是一种价格低廉、来源广泛的生物质资源。本研究以废弃的枯落竹叶为材料, 制备具有超轻、弹性、多功能的 NFC 气凝胶。

收稿日期: 2014-12-12; 修回日期: 2015-12-23

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目(LZ14C160001); 浙江农林大学人才启动项目(2014FR077)

作者简介: 范必涛, 硕士研究生, 研究方向为竹质基纤维素气凝胶, 电子信箱: 18357178962@163.com; 金春德(通信作者), 教授, 研究方向为木材仿生智能科学和生物质废弃资源的高值功能化开发利用, 电子信箱: jincd@zafu.edu.cn

引用格式: 范必涛, 胡啸剑, 王汉伟, 等. 仿生棉花“轻柔飘逸”特性自组装制备纳米纤丝化纤维素气凝胶[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 116-119. doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.020

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

试材为毛竹落叶,采自浙江农林大学翠竹园,在室温下干燥并粉碎,过60目筛,作为NFC气凝胶的原料。实验中所用的水均为去离子水,苯、无水乙醇、冰乙酸、亚氯酸钠、氢氧化钾、盐酸、甲基三甲及硅烷均为分析纯,可以直接使用。

### 1.2 纤维素的提纯

准确称取2 g 枯落竹叶粉末,置于索氏抽提器中,用体积比为2:1的苯/乙醇溶液在90℃下抽提6 h,脱除抽提物。然后利用酸化的亚氯酸钠脱除木质素,得到综纤维素,再利用氢氧化钾处理,脱除半纤维素制成纯化枯落竹叶的纤维素。保持纯化的纤维素水润状态,以防止纤维素之间的因氢键缔合发生聚集。

### 1.3 NFC气凝胶的制备

将制备的水润状态的纤维素分散在去离子水中,300 mL去离子水中分散纤维素质量分数为0.1%左右。搅拌均匀,形成悬浊液,在冰水浴条件下利用超声波破碎仪1200 W超声处理45 min得到NFC。得到的NFC悬浊液静置12 h收集上清液,将上清液倒入塑料杯,置于低温冰箱中预冷冻12 h。然后将塑料杯放入冷冻干燥机中,在-55℃,25 μPa条件下冷冻干燥48 h。充分干燥后得到NFC气凝胶。

### 1.4 NFC的疏水处理

制备的NFC气凝胶采用气相沉积法进行甲基三甲氧基硅烷(MTMS)疏水处理。将制备的NFC气凝胶从塑料杯中取出,置于干燥器中,在干燥器中放入一个装有300 μL MTMS的小玻璃瓶,将干燥器放入烘箱加热到85℃保持5 h。制备出具有疏水性能的NFC气凝胶。

### 1.5 表征

利用扫描电子显微镜(SEM, FEI, Quanta 200)对样品表面的形貌进行观测。未处理枯落竹叶和处理后的NFC气凝胶的化学成分由能谱分析仪(EDS, 与SEM连用)进行检测。样品表面的官能团及变化由傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, ThermoMagna-IR 560 ESP, Nicolet)进行表征分析。通过接触角测量仪(jc2000)进行接触角测量。

## 2 结果与分析

图1(a)为纯化后的纤维素SEM图像,显示纯化后的纤维素呈束状纤维。实际上,纤维素中含有大量的羟基,羟基与羟基之间形成氢键,所以使纤维素结合在一起形成束状。图1(b)为纯化后纤维素EDS图谱,图中只有C、O峰,说明在纤维素纯化过程中,枯落竹叶中含有其他元素的物质均已完全除去。图1(c)为枯落竹叶NFC气凝胶表面SEM图像,可以看出,NFC气凝胶微观呈丝状交缠在一起,形成3D网络结构,说明纯化后的纤维素经超声处理,可以分散成NFC。图1(d)为NFC直径统计分布图,可以看出,纤维素经超声处理后,分散成NFC,直径大都分布在50~80 nm范围内,形成纳米纤维素纤维,间接证明了纤维素是由纳米纤维素纤维经羟基结合形

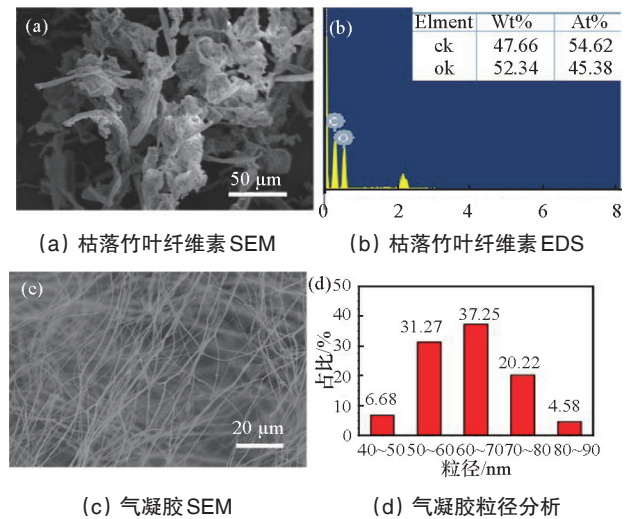


图1 纤维素及其制备的纳米纤维化气凝胶形态表征  
Fig. 1 Morphological characterization of the cellulose and the NFC aerogels

成束状纤维素。

自组装是指基本结构单元(分子,纳米材料,微米或更大尺度的物质)自发形成有序结构的一种技术。在自组装的过程中,基本结构单元在基于非共价键的相互作用下自发的组织或聚集为一个稳定、具有一定规则几何外观的结构。如图2(b)~(e)显示的是浓度为0.01%及其5倍浓度、10倍浓度和20倍浓度的NFC的SEM图像。由图2可以看出,随着NFC浓度的不断提高,NFC的微观结构从丝状交缠,慢慢聚集,最后变成片状交叠。纤维素经过超声处理,形成NFC,NFC表面有很多氢键,由于氢键之间的作用力,NFC之间会发生自组装现象,随着浓度升高,NFC之间的距离变小,使得NFC之间的氢键变强,NFC之间的羟基相互缔合,使得NFC之间相互结合在一起,发生自组装现象,低浓度的NFC由丝状交缠结构自组装成片状结构。自组装机制如图2(a)所示。

枯落竹叶,纯化纤维素,NFC气凝胶的FT-IR图谱如图3所示。由图3可以看出,枯落竹叶、纯化后纤维素、NFC气凝胶的红外图谱在3400  $\text{cm}^{-1}$ 附近和2920  $\text{cm}^{-1}$ 附近均出现强烈的吸收峰,代表聚合物上的O—H和C—H伸缩振动。图3中枯落竹叶的红外光谱1510  $\text{cm}^{-1}$ 处有明显峰,是由于枯落竹叶中木质素的C—O振动形成的吸收峰,但是纯化的纤维素和NFC气凝胶中却没有出现,说明纯化过程中,酸化的亚氯酸钠处理枯落竹叶,已经将木质素已经完全除去。枯落竹叶中1727  $\text{cm}^{-1}$ 处有明显吸收峰,是由于半纤维素中乙酰基或者醛酯化合物或者半纤维素和木质素中的羧基官能团的存在,说明纤维素纯化过程中,大部分半纤维素和木质素通过化学处理成功除去。纯化后的纤维素与NFC气凝胶的红外图谱吸收峰相似,说明在将纯化的纤维素破碎成NFC过程中,并没有发生化学变化,只是一系列物理变化,将束状纤维分散成纳米纤维素纤维。

气凝胶的密度非常低,据报道,研究出密度为0.16  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$

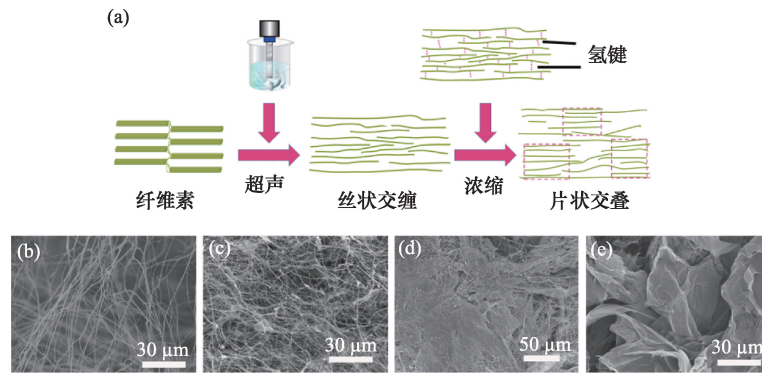


图2 不同浓度 NFC 的表征及其机制

Fig. 2 Characterization of the different concentrations of NFC and its mechanism

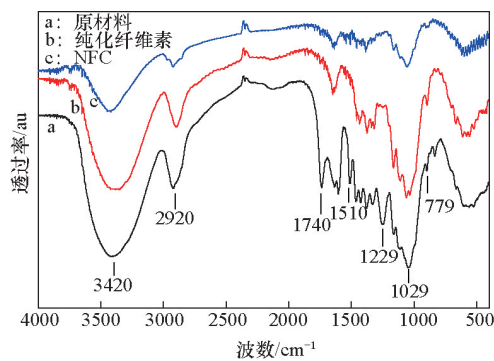
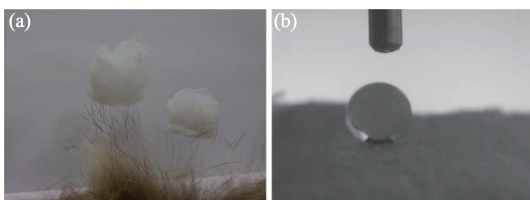


图3 原材料、纯化纤维素和气凝胶的红外图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of the raw materials, the chemical purified cellulose and the NFC aerogel

的碳纳米管和石墨烯为原料的气凝胶之后,又出现了密度为  $0.12 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  的气凝胶,是世界上已知的密度最小的物质。这项研究也研究了 NFC 的超轻性质,如图 4(a)所示为低浓度纳米纤维化气凝胶,置于动物皮毛之上,NFC 气凝胶能静止在绒毛上并且绒毛没有弯曲,充分证实了 NFC 气凝胶的超轻性能。同时,NFC 气凝胶经过处理,具有良好的疏水性能,如图 4(b)所示,对处理过的高浓度 NFC 气凝胶进行接触角测量,水滴静止在 NFC 气凝胶表面,经过测量,得到接触角为  $152^\circ$ 。



(a) 静止在动物毛上的超轻气凝胶 (b) 疏水气凝胶的接触角测量

图4 超轻及超疏水测试

Fig. 4 Test of ultralight and superhydrophobic properties

除此之外,NFC 气凝胶也表现除了良好的弹性和可折叠性能。为了检测其弹性和可折叠性能,进行了弹性和可折叠性能测试。如图 5(a)所示,将制备的小块 NFC 气凝胶压缩,

释放之后如图 5(b)所示。可以发现,NFC 气凝胶压缩之后弹性回复,且保持原有形貌,具有良好的弹性性能。如图 5(c)所示,将制备的大块 NFC 气凝胶折叠,还原之后如图 5(d)所示,仍能保持完好,恢复原有形貌特征。充分说明了 NFC 气凝胶具有良好的弹性和可折叠性能。

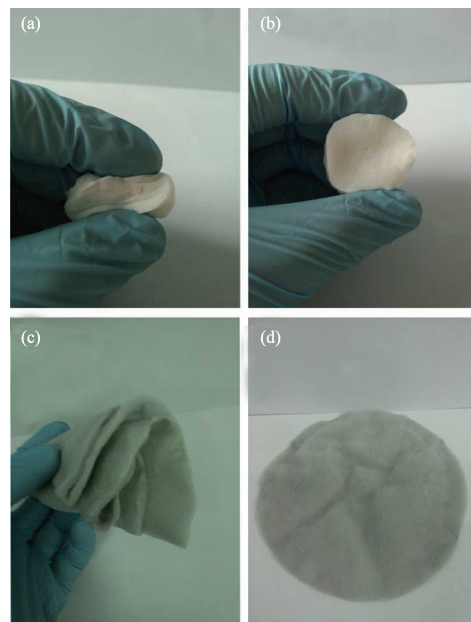


图5 气凝胶的弹性和可折叠性能测试

Fig. 5 Demonstration of the flexibility and deformability of the NFC aerogels

### 3 结论

枯落竹叶通过一系列化学处理能够提取出纯化的纤维素,纯化过程中,通过抽提,酸化的亚氯酸钠和氢氧化钾处理,分步骤除去了枯落竹叶中的各种杂质获得纯化的纤维素。纤维素通过超声处理,将纤维素束分散成纳米纤维素纤维。经冷冻干燥后制备出枯落竹叶 NFC 气凝胶。经疏水处理,即可获得具有疏水吸油性的功能化气凝胶样品。通过接触角测量仪测得样品接触角为  $152^\circ$ ,拥有良好的疏水性能。NFC 气凝胶具有良好的弹性和可折叠性能。

## 参考文献 (References)

- [1] 马书荣, 米勤勇, 余坚, 等. 基于纤维素的气凝胶材料[J]. 化学进展, 2014, 26(5): 796-809.  
Ma Shurong, Mi Qinyong, Yu Jian, et al. Aerogel materials based on cellulose[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(5): 796-809.
- [2] Swider K E, Merzbacher C I, Hagans P L, et al. Synthesis of ruthenium dioxide-titanium dioxide aerogels: Redistribution of electrical properties on the nanoscale[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(5): 1248-1255.
- [3] Sehaqui H, Zhou Q, Berglund L A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC)[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1593-1599.
- [4] Saliger R, Fischer U, Herta C, et al. High surface area carbon aerogels for supercapacitors[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 81-85.
- [5] Si Y, Yu J, Tang X, et al. Ultralight nanofibre-assembled cellular aerogels with superelasticity and multifunctionality[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5802-5820.
- [6] Wei G, Liu Y, Zhang X, et al. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(11): 2355-2366.
- [7] Wiener M, Reichenauer G, Braxmeier S, et al. Carbon aerogel-based high-temperature thermal insulation[J]. International Journal of Thermophysics, 2009, 30(4): 1372-1385.
- [8] Oh K W, Kim D K, Kim S H. Ultra-porous flexible PET/Aerogel blanket for sound absorption and thermal insulation[J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(5): 731-737.
- [9] Yao Q, Brock S L. Optical sensing of triethylamine using CdSe aerogels [J]. Nanotechnology, 2010, 21(11): 115502.
- [10] Wei T Y, Chen C H, Chien H C, et al. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: Spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process[J]. Advanced Materials, 2010, 22(3): 347.
- [11] Randall J P, Meador M A B, Jana S C. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3): 613-626.
- [12] Liu H, Sha W, Cooper A T, et al. Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 347(1): 38-44.
- [13] Hao Z, Zhu Q, Jiang Z, et al. Characterization of aerogel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and investigation on their stability for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming in a fluidized bed[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(1): 113-121.
- [14] Betz M, García-González C A, Subrahmanyam R P, et al. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 72: 111-119.
- [15] Obrey K A D, Wilson K V, Loy D A. Enhancing mechanical properties of silica aerogels[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(19-20): 3435-3441.
- [16] Zhang J, Cao Y, Feng J, et al. Graphene-oxide-sheet-induced gelation of cellulose and promoted mechanical properties of composite aerogels [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(14): 8063-8068.
- [17] Mhryanyan A. Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(4): 2449-2460.
- [18] Castro C, Zuluaga R, Putaux J L, et al. Structural characterization of bacterial cellulose produced by Gluconacetobacter swingsii sp. from Colombian agroindustrial wastes[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 96-102.
- [19] Xiao S, Gao R, Lu Y, et al. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 119: 202-209.
- [20] 刘莉. 微纤化纤维素的制备及其改善包装纸性能的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.  
Liu Li. Study on preparing microfibrillated cellulose and improving packaging paper properties[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2014.
- [21] Ninan N, Muthiah M, Park I K, et al. Pectin/carboxymethyl cellulose/microfibrillated cellulose composite scaffolds for tissue engineering[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 877-885.
- [22] Cai J, Liu S, Feng J, et al. Cellulose-silica nanocomposite aerogels by in situ formation of silica in cellulose gel[J]. Angewandte Chemie, 2012, 124(9): 2118-2121.
- [23] 史海真. 基于纳米纤维素的光电复合器件材料的可控制备与表征[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.  
Shi Haizhen. Controllable preparation and characterization of nano-composite for photoelectric device based on nanofibrillated cellulose[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [24] Bandera D, Sapkota J, Josset S, et al. Influence of mechanical treatments on the properties of cellulose nanofibers isolated from microcrystalline cellulose[J]. Reactive & Functional Polymers, 2014, 85:134-141.
- [25] Yeh A I, Huang Y C, Chen S H. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79 (1): 192-199.
- [26] Shinoda R, Saito T, Okita Y, et al. Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(3): 842-849.
- [27] Li W, Yue J, Liu S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly (vinyl alcohol) composites[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19(3): 479-485.

## Self-assembly nanofibrillated cellulose aerogels bio-inspired from the characteristics of "light-soft-floating-flexible" of cotton

FAN Bitao, HU Xiaojian, WANG Hanwei, SUN Qingfeng, JIN Chunde

Key Laboratory of Wood Science and Technology of Zhejiang Province; School of Engineering, Zhejiang Agricultural & Forestry University, Hangzhou 311300, China

**Abstract** In order to achieve the characteristics of "Light-Soft-Floating-Flexible" of cotton through bionics, the novel nanofibrillar cellulose (NFC) aerogels with ultralight, superhydrophobic, elastic and collapsible properties are prepared. The dropped bamboo leaves (DBL) go through a series of chemical treatments to obtain the purified cellulose, and then through the ultrasonic treatment to turn the disassembly bundled cellulose to the NFC. A nanolayer of the methyltrimethoxysilane is covered to the surface of the NFC aerogels to fabricate the superhydrophobic aerogels. The contact angle measurement, the scanning electron microscopy (SEM), the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) are employed to characterize the features of the as-prepared aerogels. This paper provides a feasible route for the fabrication of the novel natural nanofibers from waste biomass.

**Keywords** nanofibrillar cellulose aerogels; self-assembly; ultralight; superhydrophobic; collapsible

(责任编辑 刘志远)