

丛书主编 傅 峰

木竹功能材料科学技术丛书

木质纳米功能复合材料制备技术

王思群 吕少一 黄 彪 等 著



科学出版社

木竹功能材料科学技术丛书

傅 峰 主编

木质纳米功能复合材料制备技术

王思群 吕少一 黄彪等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

木质纳米功能复合材料是木材科学研究的热点之一。本书是对国家林业公益性行业科研专项重大项目“纳米纤维素绿色制备和高值化应用技术研究(201504603)”的研究成果及应用的总结;全面系统地梳理了项目组在木质纳米材料的绿色制备、精确表征和高值应用方面的研究成果;在总结近年来国内外研究与应用成果的基础上,概述了木质纳米材料及木质纳米功能复合材料的基本概念和研究进展,详细介绍了纳米纤维素晶体和纳米纤维素纤丝的绿色制备方法与影响因素,全面阐述了木质纳米材料的结构表征与评价方法,重点分析了基于木质纳米材料的吸附、超疏水、阻燃、储能等功能特性的纳米复合材料的研究方法与功能特性。

本书可供木材科学与技术、木基复合材料科学与工程、林产化学加工工程、高分子材料科学、复合材料科学、纳米材料、无机非金属材料等领域的本科生、研究生和科研人员,以及木材加工、林产化工、制浆造纸等生产企业的工程技术人员学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

木质纳米功能复合材料制备技术/王思群,吕少一,黄彪等著.—北京:科学出版社,2020.5

(木竹功能材料科学技术丛书/傅峰主编)

ISBN 978-7-03-064143-4

I. ①木… II. ①王… ②吕… ③黄… III. ①木质复合材料—纳米材料—材料制备 IV. ①TB333.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第011773号

责任编辑:张会格 白雪 闫小敏/责任校对:严娜
责任印制:吴兆东/封面设计:刘新新

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2020年5月第一版 开本:787×1092 1/16

2020年5月第一次印刷 印张:20 3/4

字数:490 000

定价:198.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

著者名单

(按姓氏汉语拼音排序)

陈 媛 陈志林 郭丽敏 黄 彪 黄景达 江 华

孔振武 李改云 卢 芸 卢麒麟 吕少一 王慧庆

王思群 吴 强 吴国民 张 洋

前 言

木质材料是自然界储量大、可再生、可自然降解、可固碳、绿色无污染的一种环境友好型天然材料，在家居、建筑、包装、铁路、汽车、桥梁等领域发挥着重要作用，是在不可再生自然资源日趋减少的严峻情况下，世界各国科研人员重点关注的战略性科学领域之一。近些年，对木质材料进行精细加工和纳米制造，可获得结构优异与性能优良的木质纳米材料，是林业行业极具发展潜力的绿色材料之一。因此，围绕木质纳米材料的绿色制备、精确表征及其高附加值功能化应用开展研究，是将纳米技术应用到传统木质材料行业，瞄准世界林业科技前沿，强化基础研究，实现木质纳米材料前瞻性基础研究的培育性工作。开展木质纳米材料的研究工作，对拓展木质材料应用领域、满足木质材料未来的发展需求，促进木材工业向科技创新型转变，具有重要的理论意义和实际应用价值。

木质材料作为一种天然可再生资源，对其进行功能化复合是改善其性能的一种途径。木质纳米功能复合材料是将木质功能材料拓展到纳米科技这一前沿领域的一个成功范例，其特有的性质与功能已成为木材科学研究的热点。以木、竹等木质化的植物资源为原材料获得的木质纳米材料中，研究最多的便是纳米纤维素。由于纳米纤维素具有性能独特和成本较低的优势，是目前最具有商业化前景的纳米材料，本书的主要内容也是围绕纳米纤维素的制备、表征和应用进行重点阐述。利用具有小尺寸效应、量子效应、表面效应的纳米纤维素与其他具有优良力学、电学、磁学、光学等特性的材料相复合，可以获得具有储能、阻燃、超疏水、吸附等特殊性能的新型木质纳米功能复合材料。木质纳米功能复合材料是木材科学学科所关注的前沿研究方向之一。对木质纳米功能复合材料的研究，可以极大地拓宽木材科学的研究领域，将会促进木材科学外延并与相关学科交叉和综合，使研究深度从细胞水平上升到分子水平。

本书是对国家林业公益性行业科研专项重大项目“纳米纤维素绿色制备和高值化应用技术研究”的研究成果及应用的总结。本书共分为十章内容，第一章介绍了纳米材料、木质纳米材料及木质纳米纤维素功能复合材料的基本概念、研究进展；第二和第三章深入介绍了利用绿色方法（机械、酶、固体酸等）制备纳米纤维素的技术；第四至第六章全面分析了电镜、X射线衍射、光谱、流变、激光粒径等对纳米纤维素结构的表征方式；第七至十章重点阐述了纳米纤维素与具吸附、超疏水、阻燃、储能等功能特性的材料进行复合和纳米功能化的方法，以及复合材料的功能特性和相关应用。本书涉及木质纳米功能复合材料研究范畴的多个方面，包括纳米结构加工与制造、纳米检测及其标准、功能化修饰与应用、先进功能纳米材料的设计与组装等，具有较高的理论和学术价值，为木质纳米材料的高效和高附加值利用提供了重要的理论基础与研究方法。

感谢团队成员通力协作使得本书得以完成。感谢本书参考文献的所有作者，为本书

目 录

第一章 概述	1
第一节 纳米材料	1
一、纳米材料的定义	1
二、纳米材料的特性	3
第二节 木质纳米材料	4
一、木质纳米材料的概念	4
二、木质纳米材料的分类	5
第三节 木质纳米纤维素功能复合材料	11
一、木质纳米纤维素功能复合材料的复合方式	11
二、木质纳米纤维素功能复合材料的研究进展	19
参考文献	25
第二章 纳米纤维素纤丝的定向制备技术	34
第一节 机械法制备纳米纤维素纤丝	35
一、原料预处理技术	35
二、高压均质法制备	36
三、超声法制备	36
四、机械法制备	37
第二节 纳米纤维素纤丝定向制备技术	37
一、预处理工艺优化	38
二、纤维素酶柔化木纤维机理	42
三、酶预处理结合机械法定向制备技术	47
四、得率、能耗、稳定性	55
参考文献	57
第三章 固体酸催化水解制备纳米纤维素	61
第一节 离子交换树脂催化水解制备纳米纤维素	61
一、纳米纤维素晶体的制备	61
二、催化剂比例与温度的交互影响	62
三、催化剂比例与反应时间的交互影响	63
四、温度与反应时间的交互影响	63
五、纳米纤维素制备工艺的优化	64
第二节 机械力化学作用下纳米纤维素的高得率制备	64
一、纳米纤维素的制备	66
二、磷钨酸浓度对纳米纤维素得率的影响	66

三、球磨时间对纳米纤维素得率的影响	67
四、反应时间对纳米纤维素得率的影响	67
五、超声作用对纳米纤维素得率的影响	67
六、纳米纤维素制备工艺的优化	68
第三节 氯化铁催化制备纳米纤维素	79
一、纳米纤维素的制备	80
二、反应温度对纳米纤维素得率的影响	80
三、反应时间对纳米纤维素得率的影响	80
四、氯化铁用量对纳米纤维素得率的影响	81
五、超声时间对纳米纤维素得率的影响	82
六、纳米纤维素制备工艺的优化	82
第四节 磷酸铅催化制备纳米纤维素	87
一、巨菌草纳米纤维素的制备	88
二、磷酸铅的催化作用	89
三、纳米纤维素制备工艺的优化	90
参考文献	95
第四章 纳米纤维素的精确表征技术	99
第一节 纳米纤维素三维形貌精确表征	99
一、扫描电子显微镜表征方法	99
二、透射电子显微镜表征方法	101
三、原子力显微镜表征方法	105
第二节 纳米纤维素晶体结构精确表征	107
一、X 射线衍射表征及分析方法	107
二、 ^{13}C 交叉极化和魔角旋转固态核磁共振光谱表征及分析方法	109
第三节 纳米纤维素化学结构精确表征	111
一、红外光谱表征方法	111
二、拉曼光谱表征方法	114
三、固态高分辨核磁共振表征方法	117
第四节 纳米纤维素表面电荷密度精确表征	121
一、电导滴定表征方法	121
二、Zeta 电位测定表征方法	124
第五节 纳米纤维素精确表征综合应用	127
一、纳米氧化银复合纳米纤维素的气凝胶材料制备与表征	127
二、埃米级厚度纤维素纳米带的制备与氮掺杂研究	135
参考文献	148
第五章 纳米纤维素的流变性能表征	152
第一节 流变学基本理论	152
一、基本概念	152
二、流变仪简介	154

第二节 纳米纤维素悬浮液的流变行为.....	159
一、纳米纤维素晶体悬浮液的流变行为.....	159
二、纳米纤维素纤丝悬浮液的流变行为.....	167
第三节 纳米纤维素晶体长径比的流变学表征.....	171
一、悬浮液流变理论.....	171
二、CNC 表面电荷密度对流变法表征 CNC 长径比的影响.....	173
三、外加盐对流变法表征 CNC 长径比的影响.....	177
四、CNC 长径比分布对流变法表征 CNC 长径比的影响.....	181
参考文献.....	184
第六章 纳米纤维素晶体的激光粒径分布表征.....	186
第一节 激光粒径分析原理.....	186
一、工作原理.....	186
二、应用范围.....	187
第二节 激光粒径分析表征纳米粒子粒径研究现状.....	188
一、无机纳米粒子粒径及其分布.....	188
二、纳米纤维素晶体粒径及其分布.....	189
第三节 纳米纤维素晶体再分散性激光粒径分析.....	190
一、纳米纤维素晶体粒径分布表征方法比较.....	190
二、分散方法对纳米纤维素晶体粒径分布的影响.....	191
三、制备方法对纳米纤维素晶体粒径分布及再分散性的影响.....	194
参考文献.....	196
第七章 吸附二氧化碳气体的纳米纤维素气凝胶制备工艺与性能研究.....	198
第一节 二氧化碳气体捕集技术的研究进展.....	198
一、捕集二氧化碳气体的目的和意义.....	198
二、二氧化碳气体捕集技术的特点.....	199
三、固态有机胺二氧化碳捕集材料的研究进展.....	200
第二节 吸附二氧化碳气体的纳米纤维素气凝胶制备工艺研究.....	203
一、纳米纤维素球形气凝胶的制备工艺研究.....	203
二、纳米纤维素气凝胶氨基化改性工艺研究.....	212
第三节 吸附二氧化碳气体的纳米纤维素气凝胶性能研究.....	216
一、傅里叶变换红外光谱分析.....	216
二、BET 分析.....	218
三、密度和强度分析.....	220
四、电镜分析.....	221
五、吸附二氧化碳的性能分析.....	222
参考文献.....	225
第八章 纳米纤维素超疏水涂层的制备与性能研究.....	228
第一节 纳米纤维素纤丝超疏水涂层.....	228
一、CNF 超疏水涂层的制备.....	228

二、CNF 超疏水涂层表面浸润性能	229
三、CNF 超疏水涂层表面微观形貌	231
四、CNF 超疏水涂层表面物化分析	233
五、CNF 超疏水涂层机械强度	235
六、CNF 超疏水涂层耐久性能	239
第二节 纳米纤维素晶体 L-CNC 超疏水涂层	241
一、L-CNC 超疏水涂层的制备	241
二、L-CNC 超疏水涂层表面浸润性能	242
三、L-CNC 超疏水涂层表面微观形貌	244
四、L-CNC 超疏水涂层表面物化性能	245
五、L-CNC 超疏水涂层机械强度	246
六、L-CNC 超疏水涂层耐久性能	249
参考文献	253
第九章 纳米纤维素阻燃气凝胶材料的制备与研究	255
第一节 化学交联型纳米纤维素阻燃气凝胶的制备及研究	256
一、化学交联型纳米纤维素阻燃气凝胶的制备	256
二、化学交联型纳米纤维素阻燃气凝胶的结构与性能评价	257
三、阻燃机理探讨	269
第二节 纳米纤维素/MUF 复合阻燃气凝胶的制备及研究	273
一、纳米纤维素/MUF 复合阻燃气凝胶的制备	273
二、纳米纤维素/MUF 气凝胶的结构与性能评价	274
三、阻燃机理探讨	284
参考文献	287
第十章 纳米纤维素导电储能材料的制备与性能研究	290
第一节 储能材料的层层自组装制备	291
一、纳米纤维素气凝胶的制备	291
二、导电活性物质分散液的制备	291
三、气凝胶电极材料的 LbL 自组装制备	293
第二节 储能材料的微观结构与性能评价	296
一、纳米纤维素气凝胶电极的微观结构	296
二、纳米纤维素气凝胶电极的化学结构	299
三、纳米纤维素气凝胶电极的物理性能	303
第三节 储能材料的电化学特性与储能机理	304
一、纳米纤维素气凝胶电极在三电极下的电化学性能	304
二、纳米纤维素气凝胶电极在二电极下的电化学性能	308
三、纳米纤维素气凝胶电极的储能机理	315
参考文献	317

第一章 概 述

21 世纪的纳米科学技术正在成为推动世界各国经济发展的主要驱动力之一。未来 20~30 年,纳米科学技术有望广泛应用于信息、能源、环保、生物医学、制造、国防等领域,产生新技术变革,促进传统产业改造和升级,并形成基于纳米技术的新兴产业。各发达国家均对纳米科学技术发展进行了战略性布局,纷纷设立纳米科学技术计划支持其发展。至今,发布国家级纳米科学技术发展规划的国家已达 60 多个。中国也先后发布了《国家纳米科技发展纲要》、《纳米研究国家重大科学研究计划“十二五”专项规划》和《“十三五”材料领域科技创新专项规划》等。

生物质资源在林业、环境、能源和先进制造技术等领域具有广泛的应用,是世界各国重点发展的战略性科学领域。近年来,通过对木质纤维素分子在纳米层级上进行超分子组装和功能化与衍生化,可设计并创制出具有优异功能特性的木质纳米材料。木质纳米材料的绿色制备、表征及其功能化、应用技术的基础研究是对传统木材行业开展的基础性和培育性研究工作,是将纳米技术应用到林业生物质材料领域,瞄准世界林业科技发展前沿,抢占纳米材料新型领域技术制高点的创新性前瞻研究。

因此,低资源消耗、高附加值功能化、环境友好的木质纳米材料是林业可持续发展的战略性需求与发展趋势。利用纳米科技与工程,可以有效地获取木质纳米材料所能提供的全部价值,实现低值木竹材的高附加值利用,以持续满足现在和未来对木质材料及林产品的需求,促进我国木材工业由资源依赖型向科技创新型转变。

第一节 纳 米 材 料

一、纳米材料的定义

随着人类科技的不断进步,产生了很多新的科学,纳米科学是其中最重要的学科之一。纳米科学涉及化学、物理、材料、光电、生物甚至医学等各个学科领域里从基础研究到应用研究的若干前沿科学问题。纳米仅是一个尺寸计量单位,1nm 等于 10^{-9}m ,而 1 个氧原子的半径在 10^{-10}m 量级范围,因此,1nm 与 10 个氧原子的尺寸相当。当材料尺寸减小到纳米尺度的某一临界值时,由于晶体中原子的长程有序排列被破坏,纳米材料展现出不同的微观结构,进而表现出独特的物理、化学和力学性能。这种特殊结构和独特性质与纳米材料受到的界面影响密不可分,因为当材料处于纳米尺度时,界面占材料总体积的比例显著提高,导致材料自身的物理化学结构与能量状态均会产生较大的变化。因此,纳米科学的研究寄希望于在纳米材料上发现新的功能特性,并最终在纳米尺度上实现材料的精细裁剪、原子编排、微观结构调控等,同时通过纳米加工与纳米制造,获得具有特定功能的新材料^[1]。

通常,将尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 的纳米颗粒、薄膜或固体称为纳米材料,即三维空间尺寸至少有一维处于纳米量级的材料。纳米材料按照维数大致可以分为 4 种类型^[2],如图 1-1 所示:①零维纳米材料,即三维空间尺寸均在纳米尺度范围的材料,这类材料大多为介于原子、分子与宏观物质之间处于中间物态、晶粒度在 100nm 以下的固体颗粒材料,如纳米颗粒、原子团簇、量子点(半导体纳米晶体)等;②一维纳米材料,即三维空间尺寸中有两维在纳米尺度范围的材料,如纳米棒、纳米线、纳米管、纳米带、纳米纤维等,典型的材料如碳纳米管、纳米纤维素、纳米碳纤维等;③二维纳米材料,即三维空间尺寸中有一维在纳米尺度范围的材料,如单层纳米薄膜、多层纳米膜、超晶格等,典型的材料如石墨烯、各类金属氧化物纳米片等;④三维纳米材料,即由纳米颗粒聚集而成的纳米块状材料。

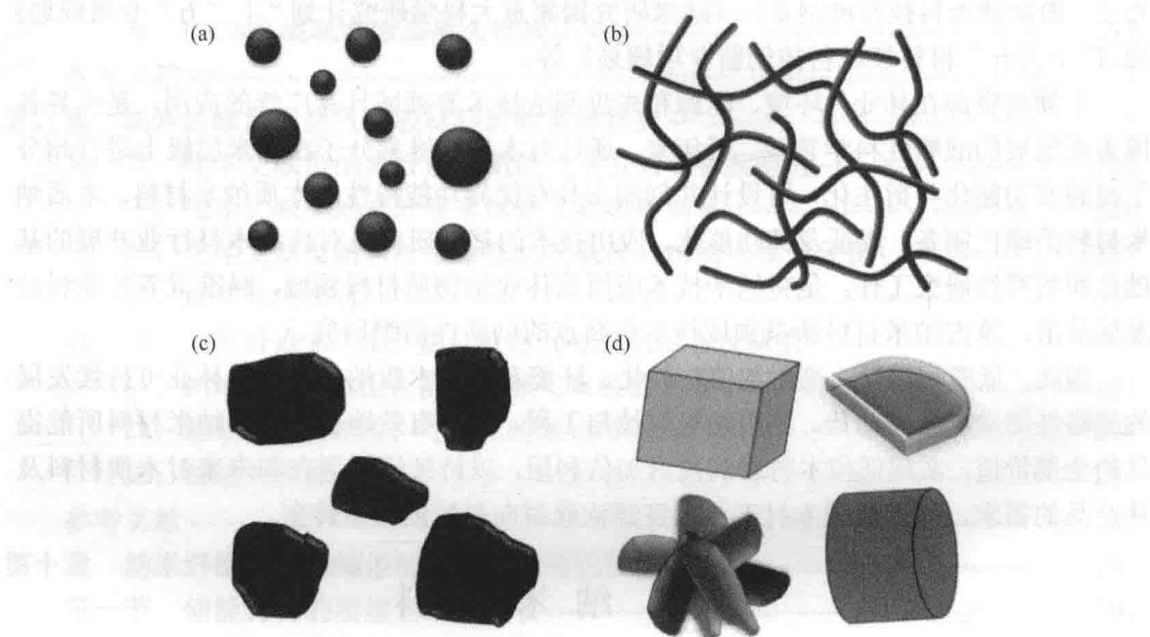


图 1-1 4 种维数类型的纳米材料示意图

(a) 零维纳米材料; (b) 一维纳米材料; (c) 二维纳米材料; (d) 三维纳米材料

由于处于纳米尺度的材料具有独特的表面效应、体积效应、量子尺寸效应等,因此其具有不同于普通材料的光学、热学、电学、磁学、力学等性质^[3]。这些均与纳米材料自身的结构与性质密不可分。纳米材料具有独特的微观结构。纳米材料的尺寸小、比表面积大,材料表面裸露出来的无序排列原子相对较多,这些原子在界面处于高度无秩序、混乱的状态,从而使得纳米材料处于既无长程有序又非短程有序的一种特殊状态。以量子点为例:①电子激发跃迁能力具有空间限制效应;②材料的结构特征与特性发生变化,如材料的能带结构消失;③导电性、导热性、硬度、颜色、磁性等材料的属性会发生明显变化;④在材料尺寸降低到与电子波长相当时会出现量子现象,这一量子效应会显著影响材料的光电特性;⑤材料呈现介观状态;⑥材料可按空间受限的维数分为一维量子阱、二维量子线和三维量子点。

二、纳米材料的特性

纳米材料是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡亚稳态物质，因此纳米材料还表现出一些独特性质，如表面效应、量子限域效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等^[4]。

(一) 表面效应

表面效应是一种量子效应，指的是随着纳米材料粒径尺寸的减小，纳米材料的表面原子数与总原子数之比、表面能及表面张力均大幅度增加，从而引起各种特异效应^[5]。

一般而言，三个维度均达到纳米尺度的零维纳米材料具有明显的表面效应。这是因为，纳米材料的粒径越小，材料表面暴露的原子越多（表 1-1），导致原子配位不足，不饱和键与悬键增多，原子极不稳定，从而使材料具有较高的活性和大的表面能。表面效应导致纳米材料表面缺陷增多，致使电子、空穴和激子的运动状态发生变化，从而影响纳米粒子的光学性质，产生非线性的光学效应。表面效应还包括纳米粒子与周围环境之间的界面效应。

表 1-1 纳米材料粒径与表面原子数比例关系^[5]

纳米材料粒径 (nm)	总原子数	表面原子数比例 (%)
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

(二) 量子限域效应

当纳米材料的粒径小于激子波尔半径时，受小粒径的限制作用，电子被局限在很小的三维纳米空间中，引起空穴约束电子而形成激子，其波函数的重叠产生激子吸收带。同时，由于电子的运动能力受限，动能增加，因此纳米材料的有效带隙增加，连续的能带结构变成准分立能级，光谱发生蓝移现象。一般而言，纳米材料的粒径尺寸越小，形成激子的概率越大，激子浓度就越高，光谱蓝移程度越大，这种效应称为量子限域效应^[5]。

(三) 量子尺寸效应

当纳米材料的粒径处于纳米量级时，尤其当粒径尺寸小于或等于电子的德布罗意波长时，电子的波粒二重性会以波动性为主，金属费米能级附近的电子发生能级离散，能级间距比粒子能级间距更宽，纳米材料微粒的能带间隙变宽，这种现象称为量子尺寸效应^[6]。

对于尺寸较大的粒子，其电子能级间距一般为零，是连续的能级。而当粒子粒径在纳米尺度时，电子能级间距将显著增大，低温下能级间距发生分裂，呈现离散的能级。量子尺寸效应会导致纳米材料的光、热、磁、电及超导电性与宏观物质有着显著差异。

例如,能隙变宽使光谱发生蓝移现象;粒径减小可使导电金属微粒变为绝缘体;粒径改变导致宏观物体外观颜色发生改变;此外,还可能会产生较强的光学非线性、氧化还原性及特殊的催化特性等。

(四) 宏观量子隧道效应

一般的宏观物理元件,由于其尺寸较大,呈现出群电子输运行为,所表现的性质主要为宏观物理量。当元件尺寸减小至纳米尺度时,电子将出现明显的波动性,此时需要考虑量子隧道效应的影响。随着尺寸的进一步减小,纳米材料的一些宏观物理量可穿越宏观系统的势垒产生隧道效应,这种现象称为宏观量子隧道效应^[7]。例如,纳米材料的电子输运具有通道电阻效应,随着纳米材料尺寸的减小,其电阻率和电导热系数均会明显下降。此外,宏观量子隧道效应和量子尺寸效应会对微电子器件产生重要影响,未来微电子器件进一步微型化的极限将由其确定。

表面效应、量子限域效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应均为纳米材料的基本特性,这些特性使纳米材料在光学、电学、磁学、力学、热学、化学等方面呈现出很多独特的物理与化学性能。因此,纳米材料在光学材料、电子材料、能源材料、磁性材料、环境材料、生物医学材料、催化材料等领域具有广阔的应用前景。

第二节 木质纳米材料

一、木质纳米材料的概念

木质纳米材料一般包括两层含义:一是木竹材衍生的纳米材料,即以木、竹等木质植物资源为原材料,通过纳米化技术得到纳米尺度的材料,包括纳米纤维素、纳米木质素及以二者为基体得到的功能材料;二是木竹材纳米复合材料,即利用其他行业生产的纳米材料,与木质材料相结合得到的复合材料。利用木竹材衍生出的纳米材料可用于制备具有独特力学、光学、电磁及化学性能的新型纳米材料。利用其他行业生产的纳米材料与木竹材相结合,可以赋予传统木质林产品新的功能特性,提高其附加值。

随着科技的发展,曾经为木材工业强国的美国、加拿大、日本等国的木材工业国际竞争力减弱,为了保持和增强木材工业的国际竞争力,欧美日等国家和地区把出路定为依靠科学技术、依靠纳米技术振兴木材工业,把纳米技术定位为木材工业的未来发展方向。鉴于此,我国木质纳米材料研究应着眼于国内外重大前沿基础科学研究,突出原始创新,抢占未来木材学科发展的制高点,目的是培养中国木材工业的战略性新兴产业。木质纳米材料研究范畴,一类是木竹材衍生的纳米材料的研究,包括纳米结构加工与制造、纳米检测及其标准、功能化修饰与应用、先进功能纳米材料、纳米材料宏观器件的设计与组装等;另一类是木竹材纳米复合材料的研究,包括其他纳米材料与木竹材的复合工艺、界面相互作用、力学性能与微观结构等。

木质纳米材料是木材科学学科所关注的前沿研究方向之一。对木质纳米材料的研究,可以极大地拓宽木材科学的研究领域,将会促进木材科学外延并与相关学科交叉和

综合,使研究深度从细胞水平上升到分子水平。

二、木质纳米材料的分类

(一) 木竹材衍生的纳米材料

木竹材衍生的纳米材料,主要是指将木、竹等木质化植物资源的主要成分纤维素和木质素,利用纳米技术加工到纳米尺度得到的纳米纤维素、纳米木质素。由于其独特性能和较低的成本优势,纳米纤维素是目前研究最多的木质纳米材料,也是目前最具有商业化前景的纳米材料,本书的主要内容也是围绕纳米纤维素的制备、表征和应用进行重点阐述的。

1. 纳米纤维素

作为大自然的馈赠之礼,纤维素是一种取之不尽、用之不竭的资源。纤维素来源广泛、储量丰富,每年通过木材、棉、麻、稻草秸秆等植物资源的光合作用的合成量约千亿吨。作为一种天然可再生高分子资源,纤维素具有聚合度高、亲水性优良、易于化学改性、易于形成膜材料与凝胶材料,且可生物降解、生物相容性好等特性。一直以来,纤维素及其衍生材料在建筑、纺织、食品添加剂、石油钻井等传统行业发挥着重要作用。随着纳米科技的发展,纤维素逐渐向纳米化学、纳米加工技术、纳米复合材料等高附加值领域发展^[8]。

纳米纤维素由此应运而生。近几年,经过化学、物理、酶催化等方法的合理利用与工艺优化,大规模化、高效率生产纳米纤维素得以实现^[9]。纳米纤维素具有纳米尺寸的精细结构^[10]、较高的强度^[11]、较低的热膨胀系数^[12]及较低的密度^[13]。由于纳米纤维素的优异特性,近年来,其在造纸、食品、药物、包装、电子显示屏、生物传感器及能量存储方面得到广泛关注。

从分子角度来说,纤维素是由 D-吡喃式葡萄糖基以 β -1,4-糖苷键连接而成的直链状高分子聚合物^[14]。纤维素葡萄糖环上具有三种类型的羟基,包括 C2 和 C3 位上的仲羟基及 C6 位上的伯羟基。纤维素是结晶区和无定形区两相共存的体系。结晶部分具有三维有序的规则排列,无定形区是由大分子链经无规卷曲和相互缠结而形成的。由于来源和处理的方法不同,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^[15]。纤维素在结构上可以分 3 层:①葡萄糖大分子链组装成尺寸在几个 Å 的纤维素晶体;②纳米尺寸的纤维素晶体进一步组成 4nm~1 μ m 纳米纤维超分子层;③纳米纤维进一步构成纤维束,之后由纤维素结晶分子和无定形分子组装成的基元原纤等进一步自组装形成纤维。

不同制备方法与反应条件获得的纳米纤维素三维形态各异(图 1-2),且多具有不同的长径比与表面平整度,导致比表面积有所差异,产生不同的力学行为、热力学行为及可功能化程度,造成纳米纤维素物理和化学性质有所差异,从而直接影响纳米纤维素的利用。目前制备天然植物纳米纤维素的方法主要有三种,分别是机械法^[16]、TEMPO 氧化法^[10]和水解法^[17],如表 1-2 所示。

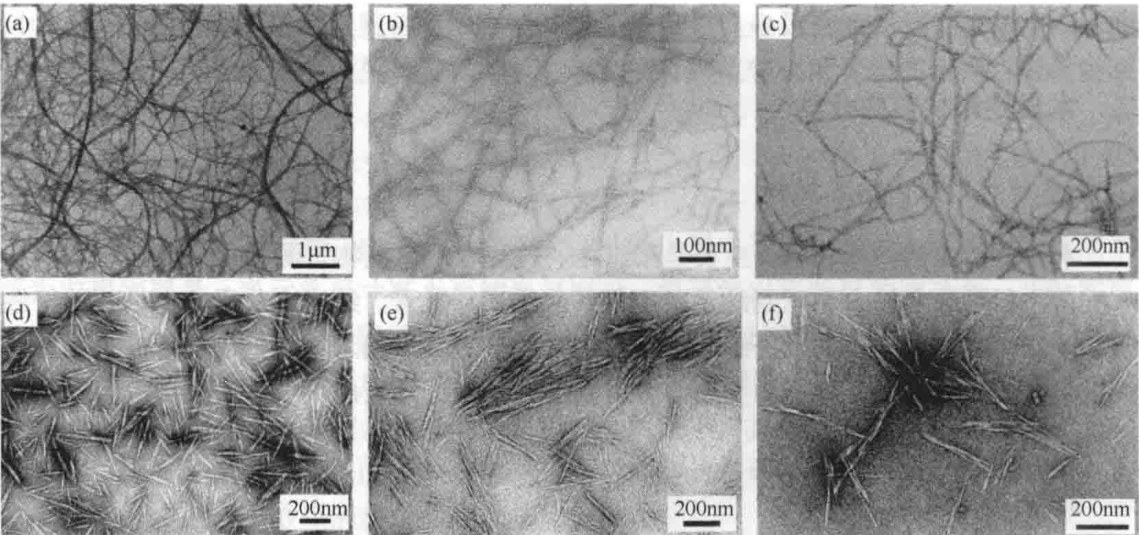


图 1-2 不同植物原料制备的纳米纤维素透射电镜（TEM）图
(a) 甜菜纳米纤维素纤丝^[18]；(b) 硬木漂白浆纳米纤维素纤丝^[19]；(c) 柳杉纳米纤维素纤丝^[20]；
(d) 苧麻纳米纤维素晶体^[21]；(e) 棉花纳米纤维素晶体^[22]；(f) 竹子纳米纤维素晶体^[23]

表 1-2 植物资源衍生的纳米纤维素分类^[24]

类别	别称	原料来源	制备方法	平均尺寸
纳米纤维素纤丝 (CNF)	微纤化纤维素 纤维素微纤丝	木材、竹材、蔗渣、棉、麻等	机械法	直径 5~60nm、 长度几微米
	羧基化纳米纤维素	木材、竹材、棉、麻、蔗渣等	TEMPO 氧化法	直径 4~10nm、 长度 1~4μm
纳米纤维素晶体 (CNC)	纤维素纳米晶须 纳米纤维素晶须	木材、棉、竹材、麻、秸秆、 微晶纤维素等	水解法	直径 5~20nm、 长度 100~250nm

(1) 机械法：采用大功率高速高压均质设备的往复液力剪切、摩擦、离心挤压、液流碰撞等作用，对纤维素纤维进行反复的撕裂、破碎、剥离，从而剥离出具有纳米尺寸范围的纤维素纤丝。由于不用化学试剂，通过机械法制备纳米纤维素纤丝（cellulose nanofibril, CNF），环境污染最小，也更为环保，更适用于大规模工业化生产。但机械法得到的 CNF 粒径分布较宽，研究发现，通过提高均质功率、增加研磨循环次数及延长打浆时间，能够增强微纤化作用，可以得到更多纳米尺寸范围的 CNF^[25]。此外，为了提高 CNF 的得率，利用机械法的高强度研磨剥离作用结合化学预处理法的化学预处理机械法逐渐引起大家的重视。先利用化学预处理方法脱除生物质纤维中的半纤维素及木质素，从而降低纤丝间的氢键作用力，然后再进行高强度的机械均质作用，可以得到纤丝直径分布相对均匀的纳米纤维素。可以通过化学法（如硫酸酸化、羧甲基化）进行预处理^[26-27]，也可以利用酶水解法（如内切葡聚糖酶）进行预处理^[28-30]，经过预处理得到的 CNF 具有相对高的得率，长径比也更加合适。

(2) TEMPO 氧化法：2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物（TEMPO）作为一类亚硝酰自由基，具有选择性氧化糖类物质伯羟基的能力。利用 TEMPO 的这一特性，可对纤维素 C6 位上的伯羟基进行选择性氧化得到羧酸根（—COO⁻），使纤丝表面带有负电荷，纤丝之间

产生电排斥力,从而降低纤丝间的氢键作用力。再进行高压均质处理或高强度超声破碎处理,即可得到直径3~5nm的CNF水悬浮液。东京大学的研究人员对这一体系进行了大量研究^[31-34],他们用TEMPO/NaClO/NaBr氧化体系,在水相体系中,对未干燥过的湿木浆(或棉浆等其他纤维素原料)进行缓慢氧化处理,其间通过不断滴加NaOH溶液维持体系pH在10左右,直至不再有NaOH消耗时为止,经洗涤和超声分散后,即可获得澄清透明的CNF悬浮液。TEMPO氧化法制备CNF,由于在C6位上引入羧基,CNF的化学活性进一步增强,为进一步功能改性提供了有力的平台。

(3) 水解法:利用无机酸(如硫酸)水解植物纤维,破坏其分层结构,去除纤维素的无定形部分,得到的高强度结晶部分即纳米纤维素晶体(cellulose nanocrystal, CNC)。CNC长度为100~250nm,而横截面尺寸只有5~20nm,长径比为1~100。它较高的比表面积(150~170m²/g)和杨氏模量(130~150GPa)^[35],使其能够在聚合物中形成充足的接触面积,发挥出较大的增强作用。利用不同的无机酸制备CNC,发现使用盐酸制备的CNC在水悬浮液中有絮凝的趋势,而使用硫酸水解时,硫酸可以与羟基反应生成带负电荷的硫酸酯基,这种带负电的基团使CNC可以依靠静电排斥作用在水中稳定分散^[36]。

当前酸水解法制备CNC主要采用无机酸,回收困难,给环境造成压力。采用可回收的固体酸催化制备CNC最近备受关注^[37]。磷钨酸作为一种低毒、高催化活性、易回收的绿色环保固体杂多酸催化剂^[38],可用于催化降解纤维素来制备CNC。以固体磷钨酸为催化剂,在球磨和超声等机械力的协同作用下,实现了CNC的绿色高效制备,得到直径为25~50nm、长度为200~300nm的棒状CNC。该制备方法仅产生少量废液,磷钨酸可回收利用,得率高达88%^[39]。磷酸锆也是一种性能稳定且易于回收利用的固体酸催化剂,通过磷酸锆辅助催化磷酸水解制备CNC,可显著提高纤维素水解反应速率和CNC的得率(可达50%),大幅度减少水解过程中磷酸的用量,有效降低了废液的生成。该方法所制备的CNC呈颗粒状,直径为20~30nm,长度为40~50nm,结晶度为75%^[40]。此外,采用离子交换树脂作为催化剂,结合超声处理也可以制备得到棒状的CNC,离子交换树脂经酸活化后可重复使用,对设备和环境的影响小^[41]。

2. 纳米木质素

作为木、竹等木质化植物资源的三大主要成分之一,木质素是仅次于纤维素的储量丰富的可再生天然高分子材料之一^[42]。它是由三种醇单体(对香豆醇、松柏醇、芥子醇)形成的一种复杂的无定形聚合物,其单体分子包括紫丁香基丙烷、愈创木基丙烷及对-羟基苯基丙烷三种结构^[43]。

木质素作为木材水解工业和造纸工业生产的副产物并未引起大众的足够重视,其在全世界将近有7000万t的年产量,其中95%被排放弃用或燃烧掉,对环境产生严重的污染。目前,仅有少量的木质素用于合成工业化产品,应用于添加剂、分散剂、胶黏剂和表面活性剂等方面^[44, 45]。此外,木质素还具有良好的耐候性、优良的光和热稳定性,在抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂等方面具有潜在应用^[46, 47]。如何实现木质素的高附加值利用是木质素利用的一个重要课题。将木质素加工到纳米级别,能够有效改善木质素