

纤维素纳米晶体虹彩膜的制备

王 帅 刘鹏涛* 侯佳玲

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津, 300457)

摘 要: 纤维素纳米晶体 (CNC) 可形成具有虹彩现象的膜材料, 但低强度降低了其光学应用价值。本研究以漂白阔叶木溶解浆为原料, 采用硫酸法制得棒状 CNC; 以一级棉浆为原料, 采用 TEMPO 氧化配合高压均质化处理制得长丝状纤维素纳米纤丝 (NFC)。然后共混 CNC 和 NFC 制得具有较高抗张强度的共混虹彩膜。研究表明, 当 NFC 与 CNC 配比为 1:1 ~ 2:1 时, NFC-CNC 共混虹彩膜的抗张强度达到最佳值; 且 NFC-CNC 共混虹彩膜的热稳定性优于纯 CNC 膜和纯 NFC 膜。

关键词: 纤维素纳米晶体; 纤维素纳米纤丝; 虹彩膜

中图分类号: TQ171.77; TS721

文献标识码: A

文章编号: 1000-6842(2017)04-0022-05

自然界和生活中因光学现象而产生了绚丽多彩的颜色, 而只有在偏振光条件下才能观察到虹彩现象, 即结构性颜色现象的膜材料并不多见。由纤维素纳米晶体 (Cellulose Nanocrystals, CNC) 悬浮液干燥后得到的膜材料具备虹彩性能, 即其表面颜色会随着观察角度的改变而发生变化, 这种现象被称为颜色传播现象或结构性颜色现象。其光学效应的产生是由于电磁辐射在材料上的介电常数 (折射率) 遇到某种有序的空间差异, 这种有序的空间差异和光的波长顺序一致^[1]。

CNC 是以纤维素为原料, 经过一定的化学机械处理而得, 其为棒状, 是具有纤维素的基本结构与性能和纳米颗粒特性的生物聚合物^[2]。实验室常用硫酸水解法制备 CNC, 利用这种方法得到的 CNC 颗粒比表面积大、结晶度和强度高^[3]。这些棒状纳米颗粒在悬浮液中取向任意, 由于纳米尺寸及硫酸水解过程中表面引入的硫酸酯基团, CNC 颗粒能够稳定地悬浮于水中^[4]。悬浮液中的阳离子 (如 Na^+) 会与 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3$ 及 CNC 相互作用, 形成 CNC 悬浮液的 3-D 结构, 这也是 CNC 悬浮液具有自组装性能的一个重要原因^[5]。当 CNC 悬浮液浓度增大时, CNC 会形成胆甾型 (手性向列型) 纳米晶体, 且纳米晶体螺旋状定向, 胆甾型液晶表现出极高的旋光本领, 并反射左旋圆偏振光。利用 CNC 的这一性能, 可制得具有偏光效应的虹彩膜。但纯 CNC 膜硬且脆, 不利于推广应用。

纤维素纳米纤丝 (Nanofibril Cellulose, NFC) 是植物纤维素纤维经高度均质化处理后得到的具有纳米尺寸且高度润胀的纤维。其制备方法有多种, 如 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO) 氧化法、高碘酸钠氧化法、氯酸钠氧化法等, 这些方法多是先进行化学处理, 然后再进行均质化处理。利用这类方法制备的 NFC 长径比很大, 比表面积较大, 具有良好的分散性和稳定性, 表面羟基含量高, 易与其他材料结合^[6]。TEMPO 氧化体系可以选择性氧化纤维素 C_6 位的伯醇基, 使纤维素羧甲基化; 羧甲基化的纤维素使纤维间的静电排斥力增大, 降低了纤维间的结合力, 有利于纤维的均质化处理^[7]。本研究采用 TEMPO 氧化结合高压均质机处理的方法制备 NFC。NFC 能够显著改善 CNC 膜的脆性。将一定浓度的 NFC 悬浮液与 CNC 悬浮液按照一定比例混合均匀, 再用浇筑成膜法^[8]干燥后可制得偏振光条件下具有虹彩效应的共混膜材料 (NFC-CNC 虹彩膜)。

利用 CNC 的液晶性能制备出的虹彩膜材料具有良好的光学性能, 可应用于光学传感器、光学防伪、装饰品等领域^[9], 具有很高的潜在价值。

1 实 验

1.1 CNC 的制备

取 15 g (绝干) 磨碎的漂白阔叶木溶解浆 (购自山东巴普贝博纸浆有限公司) 于 500 mL 三口烧瓶中, 加入 150 mL 质量分数 64% 的浓硫酸, 45℃ 恒温水浴,

收稿日期: 2016-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目“玉米秸秆分级直接液化机理的研究” (No. 21576213)。

作者简介: 王 帅, 男, 1990 年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 生物质资源利用。

* 通信联系人: 刘鹏涛, E-mail: pengtaoliu@tust.edu.cn。

并于 350 r/min 的转速下搅拌 50 min, 此时反应液呈淡黄色^[3]。取出, 并加入 300 mL 去离子水, 然后用离心机 (TGL-20M 型台式冷冻离心机) 在不高于 10℃ 条件下, 将混合液以 10000 r/min 的转速离心处理 10 min; 取下层白色沉淀, 加 500 mL 去离子水稀释后, 用透析袋 (M_w : 12000 ~ 14000) 透析 150 h。最后取出, 阳光下可看到悬浮液呈淡蓝色荧光透明状。最终得到的 CNC 悬浮液用旋转蒸发仪 (EYELA OSB-2100, 购自上海爱郎仪器有限公司) 蒸发以提高其浓度。

1.2 NFC 的制备

将棉浆 (一级棉浆, 购自中钞实业有限公司) 打浆 (ZY-DJ-23 瓦利打浆机) 至 80°SR, 然后脱水至固含量 30.3%, 取 49.44 g, 加 2000 mL 去离子水后, 疏解 (标准疏解机, 购自 Adirondack machine corporation) 10 万转, 用 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液调节悬浮液 pH 值至 10.5, 静置 1 h。称 225 mg TEMPO (购自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司) 和 2250 mg NaBr 溶于 100 mL 去离子水, 然后将溶液一次性加入到上述悬浮液中, 并在 300 r/min 转速下搅拌, 逐滴滴加质量分数 10% 的 NaClO 溶液 150 mL, 并配合 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液, 以控制悬浮液的 pH 值为 10.3 ~ 10.5。NaClO 溶液滴加结束后, 继续通过滴加 NaOH 溶液的方法使悬浮液的 pH 值为 10.3 ~ 10.5 并保持 1 h。最后向悬浮液中加入 30 mL 无水乙醇, 终止反应。抽滤洗涤反应后的悬浮液 4 次, 然后将氧化后的纤维素稀释至固含量低于 2%, 最后用高压均质机 (AH1500, 购自 ATS Engineering limited) 在 100 MPa 压力下均质化处理 20 个循环, 即得 NFC。

1.3 CNC 与 NFC 性能分析

1.3.1 纤维尺寸与分布状态

利用透射电子显微镜 (TEM) 观察 CNC 与 NFC 的形态与分布状态; 利用激光粒度仪 (90Pluse, 购自 Brookhaven instruments corporation) 测得 CNC 的平均长度为 100 ~ 400 nm; 利用 Sigmascan Pro5.0 图像处理软件统计并计算出 CNC 的平均直径为 5 ~ 22 nm。

1.3.2 CNC 悬浮液液晶性能考察

利用 150 W 的超声细胞破碎仪 (SM-150D) 在 60% 额定功率条件下, 将固含量为 4% 的 CNC 悬浮液超声处理 30 min 至澄清透明状态, 再用扁平毛细管 (EMS, 购自海德创业 (北京) 生物科技有限公司, 内高 0.30 mm, 宽度 3 mm, 壁厚 0.300 mm, 长度 50 mm) 吸取少量液体, 利用偏光显微镜 (Polarizing Optical Microscopy, POM, DM4500P, 购自同舟同德

(北京) 仪器仪表有限公司) 能够观察到 CNC 聚积体的螺旋状结构。然后用 100 W 的钨丝灯照射扁平毛细管中的悬浮液 3 min 和 4 min, 并利用 POM 观察悬浮液颜色的变化。

1.4 虹彩膜的制备及表征

将固含量为 2% 的 CNC 悬浮液超声处理 60 min 至澄清透明状态, Zeta 电位 -30 ~ -60 mV, 采用浇筑成膜法将 CNC 悬浮液浇筑到透明聚苯乙烯盒中 (内长 116 mm, 宽 76 mm, 高 30 mm, 壁厚 2 mm), 然后用低温生化培养箱在 30℃ 条件下干燥即得到 CNC 虹彩膜。干燥过程中, 随着 CNC 浓度的提高, 螺旋定向排列的 CNC 聚集, 布拉格衍射现象愈发明显, CNC 间的螺距逐渐减小, 由左旋偏振光反射波长计算公式 (见式(1)) 可计算出反射波波长^[10]。

$$\lambda = nP \sin \theta \quad (1)$$

式中, λ 表示反射波长, n 表示平均折光指数, P 为双缝间距, θ 为偏振光的入射角。

利用浇筑成膜法制备 CNC 虹彩膜与 NFC-CNC 共混虹彩膜。通过 POM 及扫描电子显微镜 (SEM) 分别观察虹彩膜的颜色变化及断面结构; 利用电脑测控抗张试验机 (DCP-KZ300, 购自四川长江造纸仪器有限责任公司) 以速度 1 mm/min、夹距 50 mm 测定虹彩膜抗张强度 (厚度 0.01 mm, 宽 10 mm, 长 70 mm); 利用热重分析仪 (TGA Q500), 以 10℃/min 的升温速率升温至 695℃, 分析膜的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 CNC 和 NFC 的性能

利用 TEM 观察 CNC 及 NFC 的具体形态, 结果如图 1 所示。由图 1A 和图 1B 可知, CNC 纳米颗粒呈棒状。图 1C 表明, NFC 在悬浮液中呈网状且无规则排列, 其长径比很大, 易弯曲; 图 1D 反映羧甲基化纤维素的均质化过程, 由于纤维高度润胀, 纤维内部静电排斥力增大, 在高压条件下, 大纤维分丝成细小纤维, 得到 NFC。

2.2 CNC 悬浮液液晶性能考察

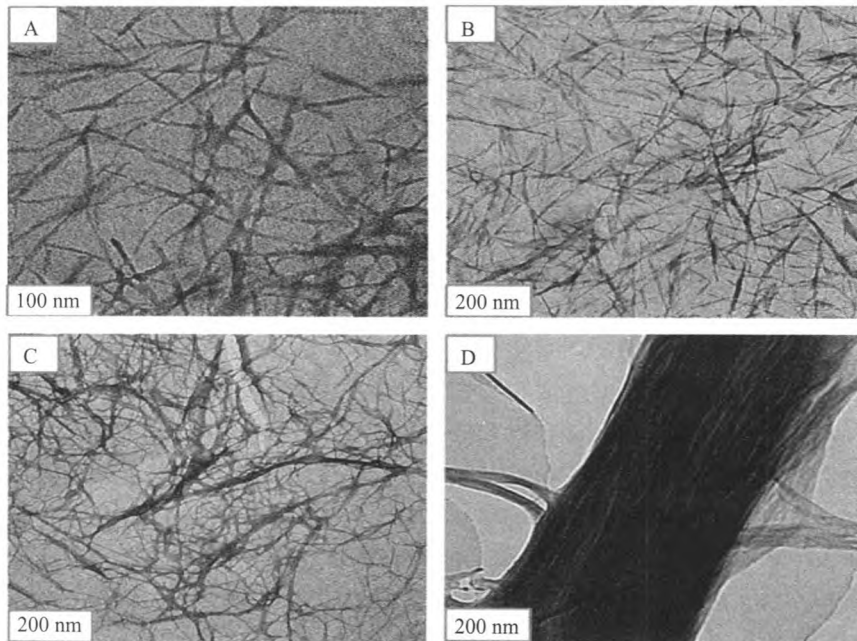
CNC 悬浮液具有液晶性能, 其成膜后在偏振光下看到的彩色是布拉格衍射的结果, 如图 2 所示。图 2A 和图 2B 表明, 悬浮液中多个 CNC 颗粒呈螺旋定向排列。图 2C 和图 2D 反映了 CNC 悬浮液在干燥过程中的颜色变化。随干燥时间的延长, CNC 间的螺距变小, 反射波波长从长波长向短波长方向移动, 引起反射光颜色的变化。因此, 可以将 CNC 悬浮液干

燥,最终得到虹彩膜。另外,通过向 CNC 悬浮液中添加尺寸小且不与 CNC 表面基团反应的物质,可改变最终干燥成膜后 CNC 间的螺距,得到各种颜色的膜材料。

2.3 虹彩膜的性能

当反射波波长在可见光范围内(约 400 ~ 700 nm)时,通过 POM 能够观察到膜虹彩的变化。干燥纯 CNC 即可得到偏振光下有色彩的膜材料,但是这种膜材料较硬且脆。NFC 作为一种柔性纤维素,

与 CNC 混合制膜可明显提高 CNC 膜的柔性,且在 30℃ 下干燥可以尽可能释放膜干燥过程中产生的应力,防止膜断裂。NFC 由于纳米尺寸,其能够填充到 CNC 颗粒间,改变 CNC 间的螺距,从而改变反射波波长,影响最终成膜的颜色。图 3A ~ 图 3E 为加入不同量 NFC 后通过 POM 观察到的膜颜色,图 3F 为纯 CNC 干燥成膜后通过 POM 观察到的颜色。研究发现,加入少量的 NFC 即可改变最终成膜的颜色,通过调节加入 NFC 的比例,可得到不同颜色的虹彩膜。



注 A和B为CNC, C和D为NFC。

图1 CNC 和 NFC 的 TEM 照片

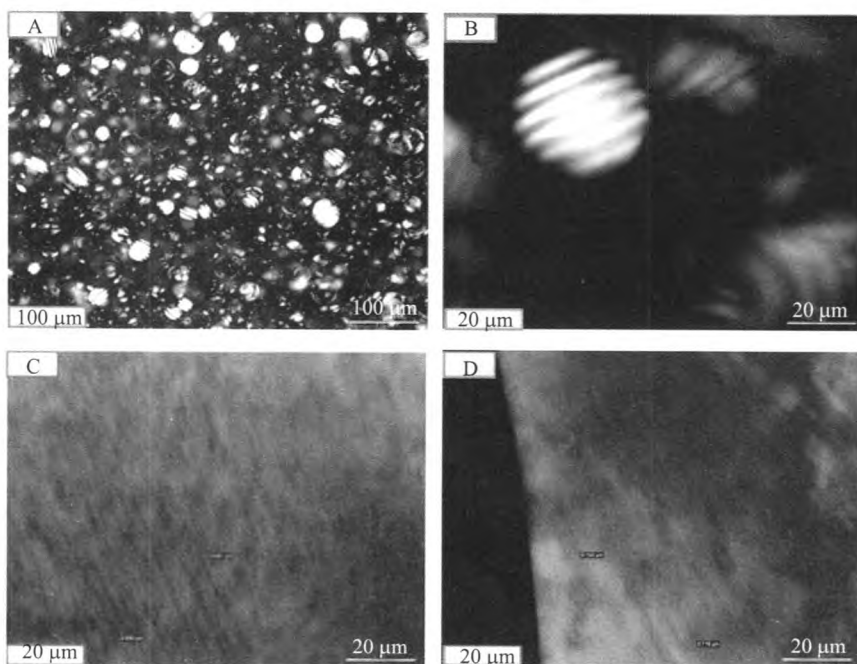


图2 POM 观察 CNC 在悬浮液中螺旋定向排列及其虹彩形成过程

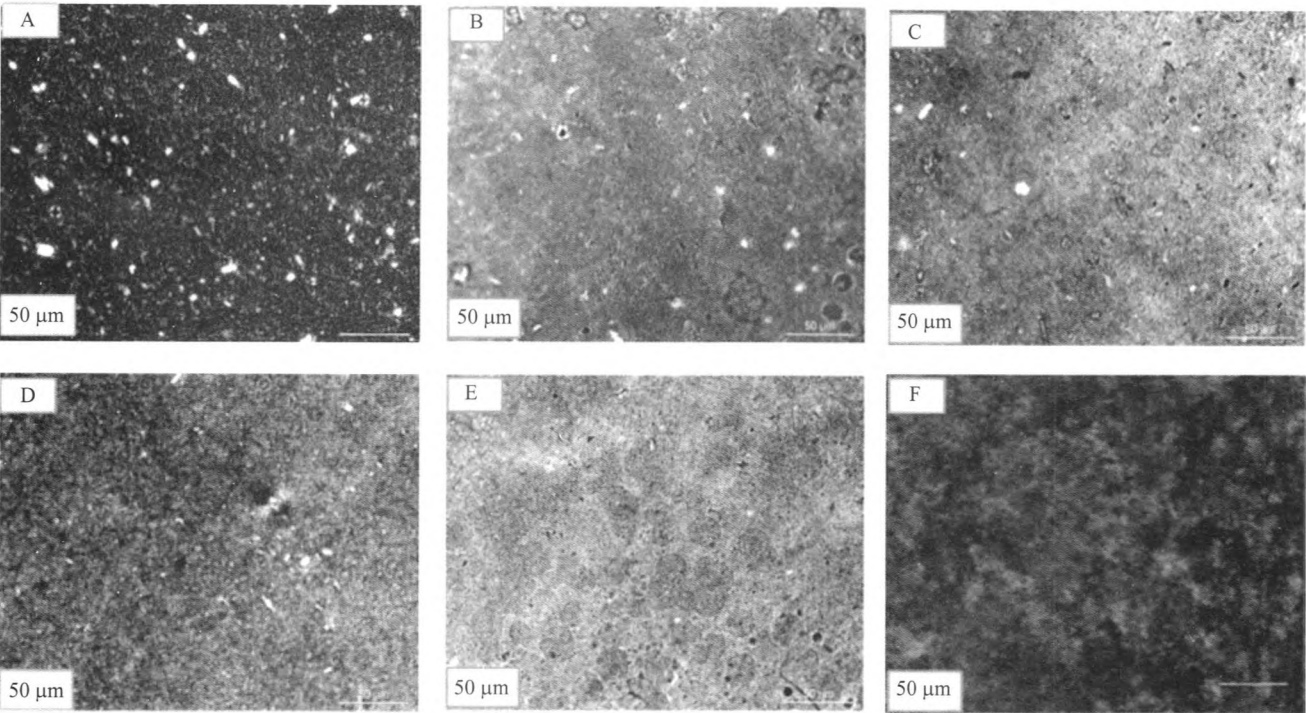
但 NFC 的加入量不宜过高,当 NFC 与 CNC 配比为 5:1 时,从图 3E 能够看到斑点状团聚的物质,这是过量的 NFC 在悬浮液中自我团聚的结果;继续增大 NFC 与 CNC 的配比,虹彩膜中出现大面积的斑块,这会严重影响光的反射,NFC 的团聚效果更显著,直至虹彩消失。

2.4 虹彩膜断面结构观察

添加 NFC 不仅可使 CNC 虹彩膜在偏振光下的颜色发生改变,其内部结构排列也随之发生变化。纯 CNC 虹彩膜的排列方式如图 4D 所示,CNC 沿厚度方向为层状排列,沿水平方向则为螺旋状层层环绕组合,这是 CNC 在悬浮液中具有自组装性能的结果。图 4A ~ 图 4C 为 NFC-CNC 共混膜的断面排列构造,CNC 沿厚度方向仍为层状排列方式,但沿水平方向的螺旋状结构,由于 NFC 填充其间,只有在放大到较高倍数时(见图 4C),才能够观察到。膜内部结构排列方式的不同,会影响 CNC 间的螺距,进而改变膜的反射波波长。因此,添加不同量的 NFC 对 CNC 间的螺距的改变不同,得到的膜的颜色也不同。

2.5 抗张强度测试

将 NFC 与 CNC 混合能够显著改善 CNC 虹彩膜的脆性,有利于制备出平整、强度好的虹彩膜。NFC 与 CNC 的对比对虹彩膜抗张强度的影响如图 5 所示。由图 5 可知,随 NFC 配比的增加,膜的抗张强度迅速提高,表明添加 NFC 能够显著改善膜的



注 A~E为NFC与CNC配比为1：5、1：3、1：1、2：1、5：1的NFC-CNC共混虹彩膜；F为CNC虹彩膜。

图3 添加不同量 NFC 后虹彩膜在偏振光下的虹彩变化

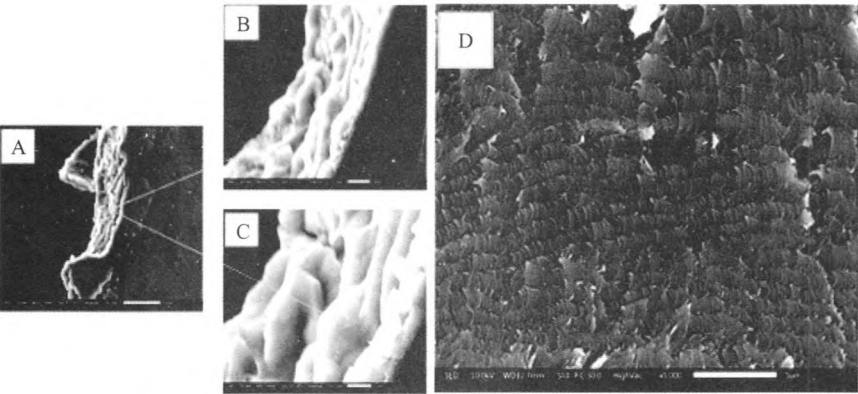


图4 NFC-CNC 共混膜和纯 CNC 膜断面结构的 SEM 图

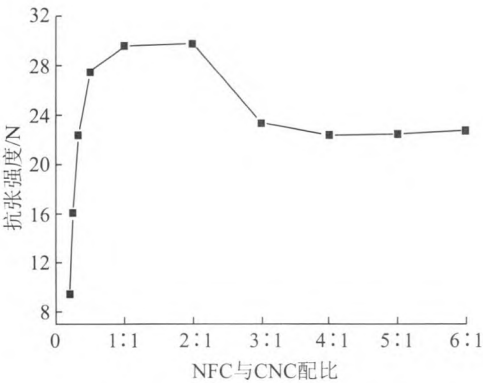


图5 NFC-CNC 共混膜的抗张强度

抗张强度；当 NFC 与 CNC 配比为 1:1~2:1 时，膜的抗张强度基本达到最大值，继续增大 NFC 与 CNC 的配比，当 NFC 与 CNC 配比为 3:1 时，膜的抗张强度反而降低，继续增大 NFC 与 CNC 的配比，膜的抗张强度会持续降低至基本稳定。

2.6 热重分析

对纯 CNC 膜、纯 NFC 膜及 NFC-CNC 共混膜进行热稳定性分析，结果如图 6 所示。由图 6 可知，3 种材料的热损失速率均分为 4 个阶段：

第一阶段是膜材料物理吸附水的解吸过程；第二阶段是纤维素结构中部分葡萄糖基脱水过程，热损失速率最快，并在特定温度达到热损失速率最大值；第三阶段是纤维素结构中糖苷键开环断裂过程，会有一些新的产物和低分子质量的挥发性化合物产生，热损失速率较快；第四阶段是纤维素结构的残余部分进行芳环化，逐步形成石墨结构的过程，热损失速率则趋于平稳^[11]。加热到 695℃ 时，纯 CNC 膜、纯 NFC 膜及 NFC-CNC 共混膜的热损失率分别为 73.6%、74.6% 和 53.1%。表明 NFC-CNC 共混膜的热稳定性优于纯 CNC 膜和纯 NFC 膜。

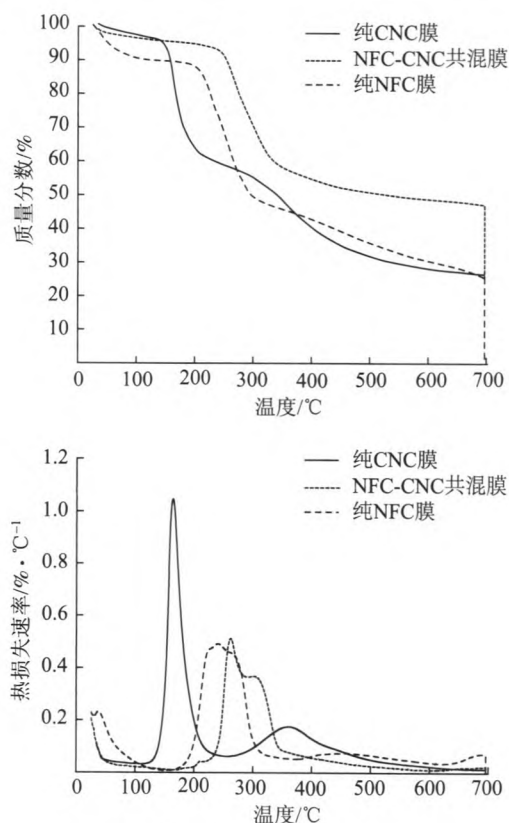


图6 纯CNC膜、纯NFC膜及NFC-CNC共混膜的热稳定性

3 结论

利用硫酸水解法制得长度为100~400 nm, 直径5~22 nm的CNC, 其悬浮液具有液晶性能。将CNC悬浮液超声波处理至澄清透明, Zeta电位为-30~-60 mV, 然后用浇筑成膜法于30℃下干燥成膜, 利用偏光显微镜(POM)可观察到CNC膜的虹彩效应。纯CNC虹彩膜较脆, 添加NFC可在保持CNC悬浮液

自组装液晶性能的基础上, 提高膜的抗张强度并改变膜在POM下的虹彩效果。当NFC与CNC配比为1:1~2:1时, NFC-CNC共混膜的抗张强度达到最佳值。热重分析结果表明, NFC-CNC共混膜的热稳定性优于纯CNC膜和纯NFC膜。

参考文献

- [1] 梁铨廷. 物理光学[M]. 北京:北京电子工业出版社, 2012.
- [2] Brinchi L, Cotana F, Fortunati E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 154.
- [3] Sun B, Zhang M, Hou Q, et al. Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers [J]. Cellulose, 2016, 23(1): 439.
- [4] Zou X, Tan X, Berry R, et al. Flexible, iridescent nanocrystalline cellulose film, and method for preparation: US, 9266261 [P]. 2016-2-23.
- [5] Mu X, Gray D G. Droplets of cellulose nanocrystal suspensions on drying give iridescent 3-D "coffee-stain" rings [J]. Cellulose, 2015, 22(2): 1103.
- [6] 郭婷, 裴莹, 郑学晶, 等. 预处理对高压均质法制备微纤化纤维素结构与性能的影响 [J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1049.
- [7] Beaumont M, Nypelö T, König J, et al. Synthesis of redispersible spherical cellulose II nanoparticles decorated with carboxylate groups [J]. Green Chemistry, 2016, 18(6): 1465.
- [8] Momin M, Kurhade S, Khanekar P, et al. Novel biodegradable hydrogel sponge containing curcumin and honey for wound healing [J]. Journal of Wound Care, 2016, 25(6): 364.
- [9] Fernandes S N, Geng Y, Vignolini S, et al. Structural color and iridescence in transparent sheared cellulosic films [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(1): 25.
- [10] De Vries H. Rotatory power and other optical properties of certain liquid crystals [J]. Acta Crystallographica, 1951, 4(3): 219.
- [11] 裴继诚. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2012.

Preparation of Cellulose Nanocrystals Iridescent Films

WANG Shuai LIU Peng-tao* HOU Jia-ling

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin, 300457)

(* E-mail: pengtaoliu@stust.edu.cn)

Abstract: The iridescent film could be prepared by cellulose nanocrystals (CNC), but low strength reduces its optical application value. In this study, bleached hardwood dissolving pulp was used as raw material pulp, the rod-like CNC was obtained by sulphuric acid hydrolysis method, the filament-like nanofibril cellulose (NFC) was prepared by TEMPO oxidation and high pressure homogenization. Then iridescent film with higher tensile strength was obtained by blending the two forms of nanocellulose. The results showed that, when the ratio of NFC and CNC was 1:1~2:1, CNC and NFC blend iridescent film had optimal tensile strength, and its thermal stability was better than the film made of CNC or NFC.

Keywords: cellulose nanocrystals; nanofibril cellulose; iridescent film

(责任编辑:陈丽卿)