

# 交联剂用量对纳米纤维素交联气凝胶结构的影响

吕少一<sup>1</sup>, 陈艳萍<sup>1</sup>, 韩申杰<sup>1</sup>, 郭丽敏<sup>1</sup>, 王思群<sup>1,2</sup>, 陈志林<sup>1</sup>

(1. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091;

2. 美国田纳西大学再生碳中心, 诺克斯维尔 37996)

**摘要:** 以 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸 (BTCA) 为交联剂, 制备木浆纤维 (WPF) / 纤维素纳米晶体 (CNC) 交联气凝胶, 探讨交联剂用量对气凝胶的微观形貌、化学结构、晶型结构、孔隙结构的影响规律。结果表明: 气凝胶由 WPF / CNC 相互交织形成三维网络结构, 且在 WPF 周围环绕 CNC 形成纳米纤维; BTCA 交联对气凝胶的结构影响显著, 用量增加可致气凝胶的结晶度、比表面积和孔容减小。

**关键词:** 气凝胶; 纤维素纳米晶体; 木浆纤维; 交联剂; 制备; 结构

中图分类号: S781.7; TQ351

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2017) 06-0010-05

## Influences of Crosslink Usage on Structure of Nanocellulose Cross-linked Aerogels

LV Shao-yi<sup>1</sup>, CHEN Yan-ping<sup>1</sup>, HAN Shen-jie<sup>1</sup>, GUO Li-min<sup>1</sup>, WANG Si-qun<sup>1,2</sup>, CHEN Zhi-lin<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry; Key Laboratory of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China; 2. Centre for Renewable Carbon, University of Tennessee, Knoxville 37996, USA)

**Abstract:** In order to develop functional aerogel materials, wood pulp fiber (WPF) / cellulose nanocrystals (CNC) crosslinked aerogels were prepared by using 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid (BTCA) as the crosslinking material. The authors then investigated the degree of cross-linking due to morphology, specific surface area, pore structure, crystallization and chemical structure of the aerogels. The results showed that the aerogels had a three-dimensional network structure formed by intertwined WPF and CNC, and the WPF was surrounded by nanofibers formed by the CNC. BTCA crosslinking had a significant effect on the structure and properties of the aerogels. As the crosslinking material increased, crystallinity, specific surface area and pore volume of the aerogels decreased.

**Key words:** aerogels; cellulose nanocrystal; wood pulp fiber; crosslinker; preparation; structure

气凝胶作为一种多孔材料, 具有低密度、高孔隙率、低传导性及较高的比表面积等优良性能, 可

用于制备各类功能材料, 在隔绝、催化、缓释、吸附等领域具有良好的前景<sup>[1-2]</sup>。纳米纤维素具有优良的亲水性, 易与水混合呈分散状态, 经冷冻冷干, 得到纳米纤维素气凝胶<sup>[3-4]</sup>。

纳米纤维素气凝胶除了具备传统气凝胶特性, 还融入了自身的优异性能, 如良好的生物相容性和可降解性, 并具有较大的比表面积和化学稳定性, 表面富含羟基, 为纳米纤维素的进一步改性和修饰

收稿日期: 2017-07-21; 修改日期: 2017-10-09

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金“木基纳米电极材料的储能机理与应用研究”(CAFINT2014K02); 林业公益性行业科研专项“纳米纤维素绿色制备和高值化应用技术研究”(201504603)。

作者简介: 吕少一 (1983—), 男, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

提供了基础。选择合适的功能基团嫁接到纳米纤维素表面,可制备高效吸附、超疏水、阻燃、储能等高附加值的功能材料<sup>[5-7]</sup>。

纤维素纳米纤维的直径小、长径比高、表面自由羟基繁多,纤维间易于交织缠绕,形成三维网络结构的气凝胶<sup>[8]</sup>,以其制备气凝胶是近年来研究热点;而纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystal, CNC)的结晶度高、表面带有硫酸根负电荷,可制备带负电荷的气凝胶。该气凝胶可作为采用层层自组装法(LBL)制备新型功能材料时的载体<sup>[9]</sup>。但目前以 CNC 制备气凝胶的研究相对较少。

1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)作为交联剂,可赋予气凝胶良好的力学回弹性和耐水性,并且增加气凝胶更多的负电荷(羧酸基团),为下一步以该气凝胶为载体,制备具吸附或储能性等功能型气凝胶材料提供可能。

鉴于此,笔者采用木浆纤维(Wood pulp fiber, WPF)、CNC,制备 BTCA 交联型气凝胶,并重点考察 BTCA 用量对气凝胶微观形貌、化学结构、晶型结构和孔隙结构的影响规律,旨为下一步功能型气凝胶的制备奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1) 纤维素纳米晶体 CNC:采用硫酸水解法自制(纤维素置于质量分数为 64%的硫酸溶液中,45 ℃ 反应 30 min,经离心、透析后备用),平均直径 10~14 nm,平均长度 130~300 nm。

湿态 WPF:平均直径 30~60 μm,平均长度 1~30 mm,挪威 Borregaard 公司提供。

#### 2) 试剂

交联剂:1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA, 99%);  
催化剂:次亚磷酸钠(SHP, 98%)。

均为分析纯,外购。

### 1.2 仪器装置

S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM); Nicolet iS10 spectrometer 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR); ASAP2020 物理吸附仪; D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD); VCX 1500HV 超声波分散仪; 冷冻干燥机等。

## 1.3 试验方法

**1.3.1 气凝胶的制备** 为考察 CNC 与 WPF 的质量比对气凝胶微观形态的影响,根据前期研究经验,将 CNC 与 WPF 的绝干质量比进行梯度变化设计。

称取 0.5 g WPF,按照设定的 CNC 与 WPF 的质量比(2%、10%、20%、40%),分别加入 CNC,加入去离子水至总质量 50 g,超声分散后,得到质量分数为 1.2%的水分散液,液氮冷冻后进行冷干处理,得到气凝胶。

**1.3.2 交联气凝胶制备** 选择 WPF 与 CNC 优化配比后的样品进行交联试验。根据文献 10,交联剂的用量,按其质量相对于 WPF 与 CNC 绝干质量和的比值计,分别设为 2%、4%、20%、100%。

按设计的比例,添加交联剂 BTCA 和催化剂 SHP(二者质量比为 2:1),超声分散后,得到质量分数为 1.2%的水分散液,经液氮冷冻后冷干处理,得到气凝胶。再将气凝胶样品置于 170 ℃ 高温下处理 5 min<sup>[10]</sup>,即得到交联气凝胶。

## 1.4 结构表征

1) 微观形貌 使用扫描电镜观察其多孔形貌,加速电压 5 kV。

2) 化学结构 采用 FTIR 测定其胶化学基团的变化,波长范围 500~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

3) 晶型结构 采用 XRD 测定不同交联程度气凝胶的晶型结构,波长 1.5406 埃。

4) 孔隙结构 利用 N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线及 BET 模型,计算其比表面积;用 BJH 模型计算气凝胶的孔体积。

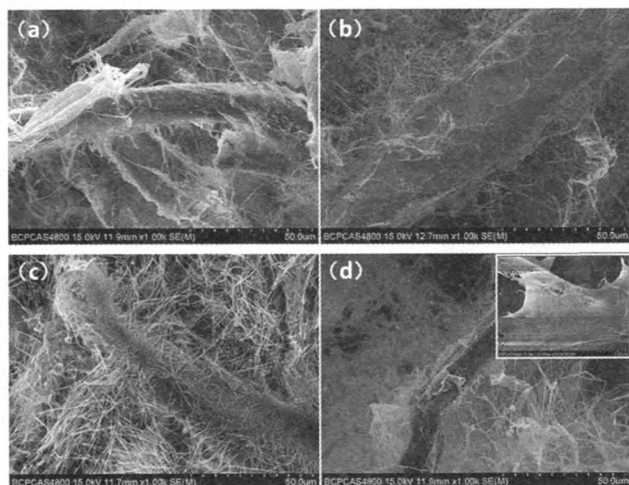
## 2 结果与分析

### 2.1 不同 WPF/CNC 质量比的气凝胶微观形貌

图 1 为不同 WPF/CNC 质量比时,气凝胶的微观形貌。

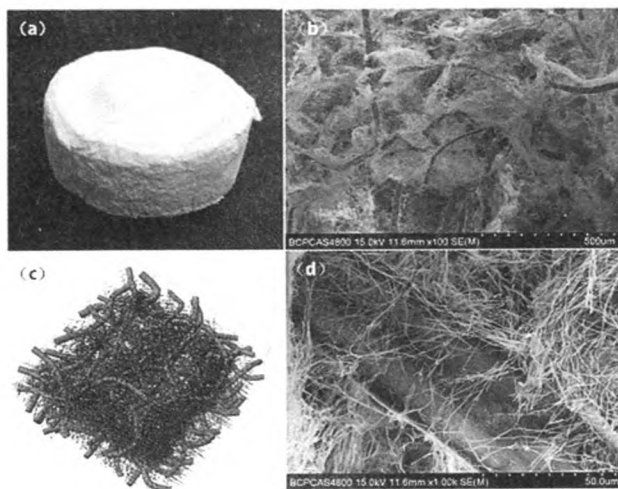
由图 1 可见,随着 CNC 用量的增加,CNC 所形成的纳米纤维逐渐增多。但是,当 CNC 用量达到 40% 时,纳米纤维变成纳米薄膜(图 1d)。这是因为随着纳米纤维的逐渐增多,相邻的纳米纤维间的距离缩短并相互紧密粘接,进而形成纳米薄膜。

图 2 为未交联 WPF/CNC 气凝胶(CNC 与 WPF 质量比 20%)外观形貌、结构示意图和 SEM 图。



CNC 用量: a—2%; b—10%; c—20%; d—40%。

图 1 不同 WPF/CNC 质量比的气凝胶的微观形貌  
Fig.1 Micro morphology of aerogels with different WPF/CNC mass ratios



a—外观; c—结构; b、d—SEM。

图 2 未交联的气凝胶  
Fig.2 Aerogels without crosslinking agents

WPF/CNC 气凝胶呈现轻质、海绵状(图 2a)。微观形貌表明, WPF 与 CNC 相互交织在一起, 形成三维网络结构, 且在 WPF 的表面包裹了一层 CNC 形成的纳米纤维(图 2b)。纳米纤维的直径约 400 nm (图 2d)。

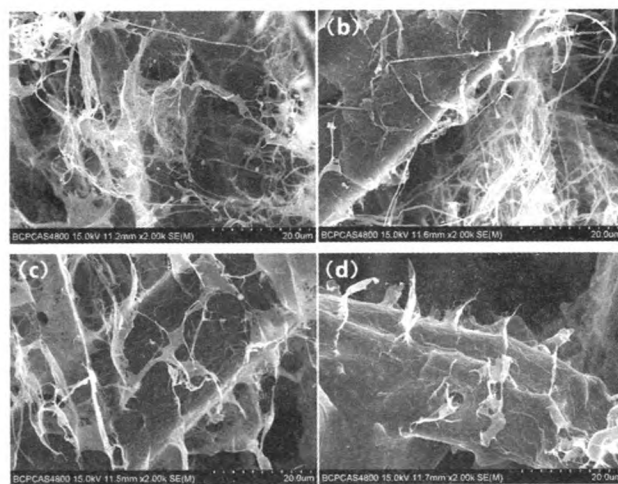
纳米纤维的形成机理: 冷冻干燥过程中, 冰晶升华为气体排出, 随着水分的缓慢排出, 相邻 CNC 间的表面羟基形成氢键作用, 促使其间的距离缩短, 直至紧密接触形成超长的纳米纤维。在此气凝胶结构中, 微米级尺度的 WPF 为大而柔性的骨架结构,

纳米级的 CNC 填充到 WPF 的间隙中, 为小而刚性的支架结构。这样的微观构造, 使得该气凝胶具有良好的结构稳定性。

鉴于 CNC 与 WPF 质量比 20% 时, 气凝胶微观形貌最为理想, 被用于后续研究交联对象样品。

## 2.2 交联剂用量对气凝胶微观形貌的影响

交联剂不同用量时气凝胶的微观形貌, 见图 3。



交联剂用量: a—2%; b—4%; c—20%; d—100%。

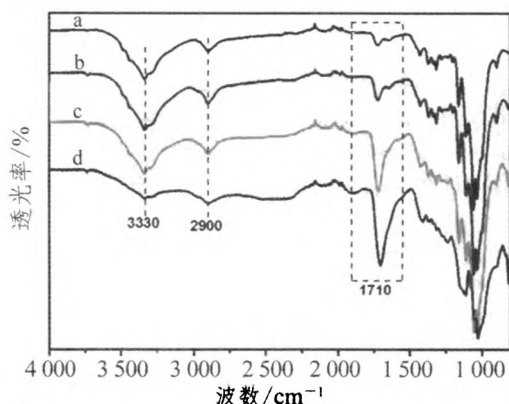
图 3 交联剂不同用量时气凝胶的 SEM 图  
Fig.3 SEM of aerogels with different crosslinking agent contents

由图 3 可见, 随交联剂用量的增加, CNC 所形成的纳米纤维逐渐消失, 取而代之的是纳米薄膜。尤其当交联剂用量达到 100% 时, 纳米薄膜完全附着在 WPF 表面, 并形成折皱形貌和片状突起物(图 3d)。这是因为 BTCA 的羧基基团与纳米纤维素葡萄糖单元环上的自由羟基发生部分酯化反应<sup>[11]</sup>, 导致 CNC 在高温下(170 ℃)变软变粘, 从而使纳米纤维相互粘连形成纳米薄膜, 并黏附在 WPF 表面。

## 2.3 交联剂用量对气凝胶化学结构的影响

图 4 为交联剂不同用量时气凝胶的 FTIR 光谱。

图 4 显示, 随交联剂用量的增加, 在 3 330  $\text{cm}^{-1}$  附近纤维素分子链中—OH 的伸缩振动吸收峰, 以及 2 900  $\text{cm}^{-1}$  附近 C—H 的伸缩振动吸收峰明显减弱, 同时, 在 1 710  $\text{cm}^{-1}$  附近酯类羰基(C=O)和羧基羰基(C=O)的伸缩振动特征吸收峰逐渐增强, 这是 BTCA 与羟基发生酯化反应生成酯键, 致使羟基和氢键作用相对减弱<sup>[12]</sup>。说明 WPF/CNC 气凝胶的交联为酯键形成的化学交联。



交联剂用量: a—2%; b—4%; c—20%; d—100%。下同。

图 4 交联剂不同用量时气凝胶的 FTIR 图

Fig.4 FTIR of aerogels with different crosslinking agent contents

## 2.4 交联剂用量对气凝胶晶型结构的影响

图 5 为交联剂不同用量时气凝胶的 XRD 谱图。

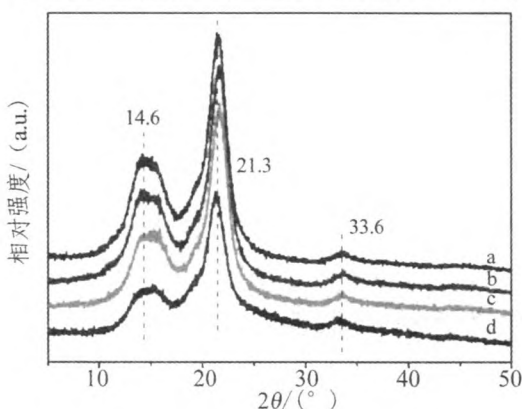


图 5 交联剂不同用量时气凝胶的 XRD 图

Fig.5 XRD of aerogels with different crosslinking agent contents

图 5 显示, 随交联剂用量的增加, 气凝胶在  $14.6^\circ$  (101 晶面)、 $21.3^\circ$  (002 晶面)、 $33.6^\circ$  (040 晶面) 三处, 纤维素 I 型的典型衍射峰的形状与位置未发生明显变化, 说明交联后的气凝胶保持了纤维素原来的纤维素 I 晶型结构; 衍射峰的强度逐渐减弱, 表明由于交联酯化反应程度加大, 气凝胶的结晶形态发生了改变, 整体的结晶度降低。

## 2.5 交联剂用量对气凝胶孔隙结构的影响

交联剂不同用量时气凝胶氮吸脱附等温曲线和 BJH 孔径分布, 如图 6 所示。

由图 6 可见, 随相对压力的增加, 气凝胶吸附曲线先缓慢上升, 在相对压力 0.4~0.7 范围内有一个平台区, 之后又迅速上升。

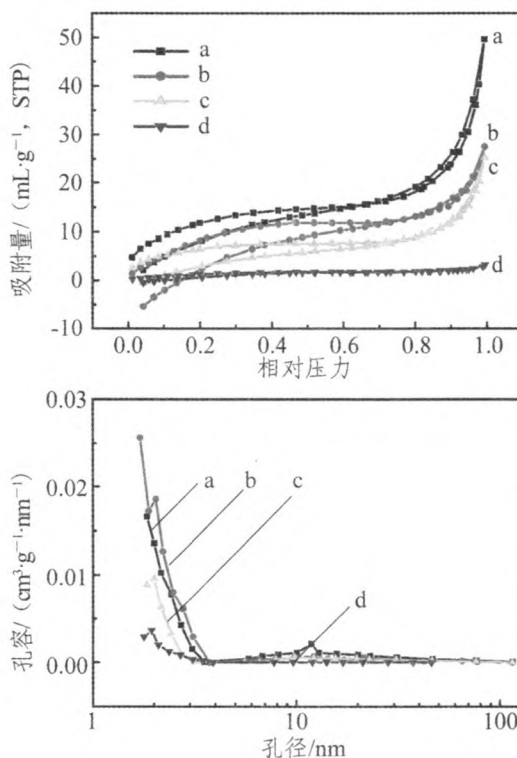


图 6 交联剂不同用量时气凝胶的氮吸脱附等温曲线和 BJH 孔径分布

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of aerogels with different crosslinking agent contents

根据 International Union of Pure and Applied Chemistry 分类标准, 符合 Langmuir II 型吸附等温线的特征; 在 0.7~1.0 范围内出现滞后环, 说明气凝胶多为中介孔类型; 滞后环类型符合 H3 型, 表明气凝胶呈现细缝型不规则排列的孔结构。

经 BET 和 BJH 模型计算得出, 质量比为 2%、4%、20%、100% 时, 气凝胶的 BET 比表面积分别为  $46.04$ 、 $40.03$ 、 $25.02$  和  $6.41 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 孔容分别为  $0.071$ 、 $0.044$ 、 $0.035$  和  $0.0043 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。随交联剂用量的增加, 凝胶的 BET 比表面积和孔容均逐渐下降, 说明 BTCA 对 WPF/CNC 气凝胶的孔隙结构可产生显著影响, 与微观形貌分析的结果一致。

## 3 结论

1) CNC 与 WPF 的质量比可影响气凝胶的微观形貌, 随 CNC 比例增大, 纳米纤维渐多而后又团聚成薄膜。CNC 与 WPF 的质量比为 20% 时, 气凝胶的三维网络结构最佳。

2) BTCA 交联对气凝胶的结构有显著影响,用量越多, CNC 所形成的纳米纤维越少,致使气凝胶的结晶度、比表面积和孔容均减小。作为载体时,会导致功能材料的负载量减少,限制了功能特性。从应用角度考虑,交联剂用量以 20%为宜。

3) CNC 及 BTCA 用量均为 20%时,制备的交联气凝胶可作为结构与性能均相对平衡的良好载体,为采用 LBL 方法制备具有高效吸附、超疏水、阻燃、储能等高附加值的新型功能材料奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] Stergar J, Maver U. Review of aerogel-based materials in biomedical applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 77(3):738-752.
- [2] 陈颖,邵高峰,吴晓栋,等. 聚合物气凝胶研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(13):55-62.
- [3] 王蒙蒙,王爱婷,刘鹤,等. 纳米纤维素气凝胶的制备、表征及其性能研究[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(4): 14-22.
- [4] 王晓宇,张洋,江华,等. 叔丁醇冷冻干燥法制备纳米纤维素气凝胶[J]. 林业工程学报, 2017, 2(1): 103-107.
- [5] De France K J, Hoare T, Cranston E D. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29

(11):4609-4631.

- [6] 林东瀚,陈港,方志强. 纳米纤维素复合气凝胶超级电容器的制备与性能[J]. 造纸科学与技术, 2017(1):28-35.
- [7] Lu Y, Liu H, Gao R, et al. Coherent-interface-assembled Ag<sub>2</sub>O-anchored nanofibrillated cellulose porous aerogels for radioactive iodine capture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 29179-29185.
- [8] Fu J, He C, Huang J, et al. Cellulose nanofibril reinforced silica aerogels: optimization of the preparation process evaluated by a response surface methodology[J]. RSC Advances, 2016, 6(102): 100326-100333.
- [9] Yang X, Cranston E D. Chemically cross-linked cellulose nanocrystal aerogels with shape recovery and superabsorbent properties[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(20): 6016-6025.
- [10] Hamed M, Karabulut E, Marais A, et al. Nanocellulose Aerogels Functionalized by Rapid Layer-by-Layer Assembly for High Charge Storage and Beyond[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(46): 12038-12042.
- [11] Šauperl O, Stana-Kleinschek K, Ribitsch V. Cotton Cellulose 1,2,3,4-Buthanetetra-carboxylic acid (BTCA) crosslinking monitored by some physical-chemical methods[J]. Textile Research Journal, 2009, 79(9): 780-791.
- [12] Gillingham E L, Lewis D M, Vancina B. An FTIR study of anhydride formation on heating butane tetracarboxylic acid in the presence of various catalysts[J]. Textile Research Journal, 1999, 69(12): 949-955.

(责任编辑 劳万里、向 琴)

#### 行业简讯

### 中国林产工业协会召开木结构产业分会理事会

中国林产工业协会木结构产业分会理事会议 2017 年 9 月在山东临沂举行,全体理事单位审议通过了分会更名和新管理办法。

分会名称由“中国林产工业协会结构材及室外材产业分会”,改为“中国林产工业协会木结构产业分会”。新管理办法明确了分会实行轮值理事长制度,由中国林科院木材工业研究所、南京林业大学、联众集团、苏州昆仑绿建木结构科技股份有限公司、福建漳平木村林产有限公司等 5 家单位担任。

启动了第二届中国林业产业创新奖(木结构业),该奖项是在国家林业局指导下,由中国林业产业联合会组织专家严格评审,是林业行业科技进步、产品创新方面的重要奖项。

与会代表讨论了未来五年分会的工作计划以及中国木结构行业遇到的问题,对木结构行业发展提出了诸多建议:

1) 积极组织理事单位制订木结构产业急需的国

标、行标和团标;

2) 加强对各地区木结构企业的指导,引导木结构龙头企业开展品牌建设;

3) 联合认证、质检以及科研单位,对木结构行业产品进行认证,对从业人员进行定期培训;

4) 联合农业、旅游等行业组织和协会,推动木结构企业与其他行业的对接与融合,拓宽木结构的应用领域;

5) 充分发挥桥梁功能,建立企业与科研、高校的技术转移转化平台,促进技术成果的转化与应用。

中国林产工业协会木结构产业分会将大力推动落实和协调国家林业局林业重点工程建设,培育战略性新兴产业,推动我国木结构产业的可持续发展;创建木结构研究院所和企业产学研合作平台,解决木结构行业共性的科学技术问题;推动和引领木结构产业快速健康有序发展。

龚迎春