

讨论与建议

纤维素纳米晶体尺寸控制及其检测技术研究进展

郭旭霞^{1,2}, 郭娟^{1,2}, 卢芸², 殷亚方^{1,2}, 李改云²

(1. 中国林科院林业新技术研究所, 北京 100091; 2. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 纤维素纳米晶体(CNC)的尺寸控制及其精确检测,是纤维素纳米晶体产业化的难点。系统介绍国内外纤维素纳米晶体尺寸控制及其检测技术的研究进展,分析现有技术问题,提出完善纤维素纳米晶体尺寸控制及其检测技术的建议。

关键词: 纤维素纳米晶体; 尺寸控制; 后处理; 尺寸检测

中图分类号: TQ352.4 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2015)04-0022-04

Control and Detection of Cellulose Nanocrystals (CNC) Size Distribution

GUO Xu-xia^{1,2}, GUO Juan^{1,2}, LU Yun², YIN Ya-fang^{1,2}, LI Gai-yun²

(1. Research Institute for Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: To promote utilization of cellulose nanocrystals (CNC) products, there is an increasing need for controlling CNC size distribution. In this article, recent developments regarding effects of raw materials, processing conditions and post-treatments on CNC sizes as well as CNC morphological detection were summarized. Furthermore, suggestions were made on future work in the field.

Key words: cellulose nanocrystals (CNC); size control; post-treatment; size detection

纤维素是自然界中最丰富的绿色可再生资源,具有亲水性、可生物降解且易于化学修饰。在生态资源日趋匮乏、人类环保意识不断增强的今天,充分有效利用纤维素资源具有十分重要的意义。

纤维素由结晶区与无定形区构成,结晶度及结晶区尺寸差异,对纤维素化学反应的难易程度及其生物降解能力均有显著影响。研究发现,在适当条件下,

纤维素分子中 β -1,4-糖苷键可断裂形成纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystals, CNC)^[1]。该材料具有高强度、高反应活性、高透明性、巨大的比表面积以及良好的生物相容性等特性,在医药卫生、食品饮料和精细化工等领域具有广阔的应用前景^[2],已成为国际研究热点。

纳米粒子的尺寸、形态和结构明显影响其性能,因此,有效控制纳米粒子尺寸、分布及尺寸精确检测,是合理利用纳米粒子、实现其功能可控性的重要前提,也是CNC产业化的难点。由于细胞壁的多层次结构及其化学组分结合方式与大分子结构复杂,CNC的尺寸可控性较差且尺度小、不导电,较难快速、精确地表征。

收稿日期: 2014-10-21; 修改日期: 2015-02-09

基金项目: 中国林科院林业新技术研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项“纤维素纳米晶体结构及其对乳化性能影响机制”(CAFINT2014K03)。

作者简介: 郭旭霞(1988—),女,中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 郭娟,女,中国林科院木材工业研究所助理研究员。

现有检测技术多集中在 CNC 的长度、直径和粒子粒度等形态学方面,缺乏对其三维形貌、晶格形态与缺陷、 I_{α}/I_{β} 晶型比例及其分布变化等方面的精细表征,限制了 CNC 进一步的应用开发。

近十年来,国内外学者开展了大量研究工作。结果表明,纤维素原料、制备工艺以及后处理控制技术,是影响 CNC 尺寸及其分布的重要因素。通过有效调控上述因素,有望实现 CNC 的尺寸控制。此外,场发射透射电镜、高分辨率扫描电镜、原子力显微镜以及多角度光散射等检测技术的快速发展,也为 CNC 形貌的快速科学检测提供了技术平台。

鉴于此,笔者对 CNC 的尺寸控制及其检测技术的主要进展进行总结与分析,并开展了相关研究,旨在实现 CNC 功能可控性、突破 CNC 产业发展瓶颈、推进纤维素高附加值利用,提供技术支撑。

1 国内外研究进展

1.1 纤维素原料的影响及其控制技术

纤维素来源广泛,常见于木材、棉花、农作物剩余物、麻类^[3-7]等。不同来源的纤维素因生物合成途径的不同,在形态、长径比、结晶度和结晶结构等方面存在差异。因此,采用不同原料加工的 CNC 尺寸差异明显,通常的规格范围:长度 50~4000 nm,宽度 3~50 nm,其中木材加工的 CNC 长度 100~300 nm,宽度 3~5 nm^[2, 7]。

目前研究发现,采用浸泡、超声波或 TEMPO 法等处理方法^[4-5, 8]分散纤维素原料,可有效提高纤维素的可及度以及纤维素原料尺寸的均匀性,在保证 CNC 产率的同时,有效改善其尺寸均匀性。

延长浸泡时间、增加蒸汽爆破高温蒸汽压差、提高超声波强度或延长超声时间,可使化学反应过程中纤维素的可及度随之提高,同时原料尺寸及其分布的分散性降低,水解后获得的 CNC 产率与其尺寸均匀性也随之提高。不过,由于纤维素原料的多分散性,纤维素预处理控制技术对 CNC 尺寸均匀性的改善程度有限。

1.2 制备工艺的影响以及控制技术

由于纤维素原料尺寸的多分散性,以及纤维素分子中 β -1,4-糖苷键断裂的非选择性,CNC 尺寸的可控性强烈依赖于制备工艺,如化学水解法^[2-3, 9-14]、酶

解法^[4, 15-16]以及物理法^[16]。通过优化制备工艺参数,可在一定程度上降低 CNC 的尺寸分散度,实现 CNC 尺寸的有效控制。

1.2.1 化学水解法

化学水解法是在化学试剂的作用下,无定形区纤维素分子中 β -1,4-糖苷键优先断裂,从而获得 CNC。目前 CNC 的制备普遍使用酸水解法,即在氢离子参与下获得 CNC^[2]。

20 世纪 40 年代,首次报道了硫酸水解纤维素可制备纤维素胶体^[1]。随后的研究发现,酸种类(如硫酸^[2]、盐酸^[9]、磷酸^[3]、混合酸^[10]、路易斯酸^[12]和过硫酸铵^[18]等)以及反应条件(如水解温度^[10]、酸浓度^[3-10]、反应时间^[3]、酸与纤维素的投料比^[2]等),均不同程度地影响 CNC 的尺寸及其分布。在一定范围内,随着水解温度的升高、水解时间的延长、酸浓度或者投料比的提高,纤维素水解程度均随之增大,CNC 尺寸与产率随之降低,但其尺寸均匀性得到明显改善^[3, 9-10]。

现阶段,尤其近五年来,在化学水解法的基础上,引入了先进的物理技术手段,如超声波^[11-14]和微波^[14]等,为实现 CNC 高效、低污染以及可控性制备,提供可行性。

超声波是一种频率高于 0.2 MHz 的声波,可产生机械效应、热效应、化学效应和生物效应等。在采用超声波技术结合硫酸水解制备 CNC 过程中,因超声的声致空化现象所形成的局部热点,将使纤维素化学反应可及度大幅提高,实现了 CNC 尺寸均匀性和产率的提高^[11, 13-14]。在此基础上,利用路易斯酸替代硫酸制备 CNC,还可在较低温度和较短时间内,获得尺寸较均匀且热稳定性优异的 CNC,并且显著减少强酸废液的排放量^[12]。

微波是频率为 0.3 GHz~300 GHz 的电磁波,通过直接转换电磁能,实现分子水平的加热,相对传统加热方法,大幅减少能量损失和反应时间。

微波-超声波联用技术结合硫酸水解,已开始应用于 CNC 的制备,通过调节微波-超声波处理时间和微波功率,在有效降低硫酸使用浓度的同时,提高了 CNC 尺寸均匀性^[14]。

1.2.2 酶解法

酶解法需先利用超声波^[4]或机械研磨^[16]等方法

预处理,将纤维素制成纤维素微纤丝或纳米纤丝,再利用生物酶(如纤维素酶 *Trichoderma viride*^[4]和内切葡聚糖酶^[16]等)优先酶解无定形区纤维素,从而获得高结晶度 CNC。因生物酶的高专一性以及绿色环保等特性,酶解法可实现对 CNC 尺寸的有效控制,并降低能源消耗和环境污染,现已成为 CNC 绿色制备的研究热点。

酶解制备工艺中,酶的种类、反应时间、反应温度、酶和纤维素的投料比、反应方式(恒温振动和静止水浴)^[4, 15]等,均显著影响 CNC 的尺寸及产率。在酶的活性温度范围内,随着生物酶对纤维素酶解专一性的提高、酶用量的增大、反应时间的延长,或者采取恒温振动的反应方式,纤维素的酶解程度增大,体系固体含量降低,CNC 产率提高。但是,超过该体系制备 CNC 的最佳条件,也会导致 CNC 部分分解,产率降低,但其尺寸均匀性却有所改善。

1.2.3 物理法

物理法研究报道较少,目前主要是指仅利用高强度超声波技术,直接处理纤维素水悬浊液而得到 CNC^[17]。研究表明,超声波处理时间对 CNC 尺寸和结晶度有显著影响^[17]。随超声波处理时间的延长,CNC 的长度降低,长度尺寸分布变窄。不过,由于超声波对结晶区纤维素和无定形区纤维素的非选择性去除,CNC 的结晶度将随超声波处理时间的延长而降低。

值得关注的是,物理法制备的 CNC 比化学水解法制备的 CNC 具有更好的热稳定性,在热塑复合材料制备等领域,前者将有更好的应用前景^[17]。不过,现阶段物理法的制备机理尚不明确,也存在 CNC 结晶度较低以及 CNC 尺寸可控性较差等问题。

虽然,通过精确控制和优化 CNC 制备工艺,可降低 CNC 的尺寸分散度,实现 CNC 尺寸的合理控制,但是制备过程中,纤维素分子中 β -1,4-糖苷键发生非选择性断裂,仅通过对制备工艺参数的精确控制和优化,尚无法完全实现 CNC 的单分散性制备。

1.3 后处理控制技术

后处理控制技术主要有:离心分级^[19]、高压均质^[11]、超声波^[14]或不对称流场流分级^[20]等,对 CNC 的尺寸及其分布亦有重要影响,均可有效提高 CNC 尺寸的均匀性。

1) 离心分级 以不同离心角速率离心处理 CNC 悬浊液,以获得多个不同尺寸的单分散 CNC 组分。采用该技术成功实现了 CNC 尺寸的单分散控制^[19],但耗时长、效率低,不易精确并恰当确定离心角速率等问题,在产业化推广应用中受到制约。

2) 高压均质技术 通过压强和处理次数,可显著影响 CNC 的尺寸及其分布。因其相对简单和高效,有更好的应用前景。随压强的提高和处理次数的增加,CNC 尺寸降低,分布变窄^[11, 20]。

3) 不对称流场流分级技术(Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation, AF4) 通过控制 CNC 流动相,实现 CNC 的尺寸可控性分离,得到单分散的 CNC^[20]。该方法是一种全新的流场流技术,有可能成为 CNC 尺寸控制的一项重要手段。

1.4 尺寸检测技术

不同制备方法与反应条件获得的 CNC 尺寸各异,表面平整度以及三维形貌不同,其力学行为、热力学行为以及可功能化程度亦不同,从而直接影响 CNC 的利用。例如,CNC 的长宽比不仅是决定其自组装性能、液晶性质和手性结构等特性的关键因素,而且显著影响 CNC 的物理和力学性质。因此,提高 CNC 外观形貌特征的精确表征水平,对实现 CNC 尺寸、形态及其功能可控性十分重要。

CNC 精确的形貌参数表征手段主要包括:电镜技术(如透射电镜^[13, 19-20]),场发射扫描电镜^[13, 18]和原子力显微镜^[18],以及光散射技术(如极化或去极化动态光散射^[7])等。

1) 透射电镜和原子力显微镜 是最常用的 CNC 的形貌表征手段,透射电镜测试样品制备过程涉及溶液样品的干燥以及负染处理,使得 CNC 不仅聚集现象明显,而且尺寸略大于真实值。

2) 冷冻透射电镜 将 CNC 溶液直接冷冻后进行透射观察,可有效解决上述问题。

3) 原子力显微镜 可精确给出 CNC 的高度值和外观形貌,但受原子力针尖增宽效应的影响,尺寸检测准确性有待提高。

上述方法均存在耗时、非在线检测以及液相检测困难等局限性。近年来,国内外研究学者正寻找其他检测技术,以实现 CNC 外观形貌特征的快速、在线、准确和精细的表征。

光散射技术则是液相形貌参数表征的常用手段,但因 CNC 各向异性与光散射测定中粒子的拟球形计算间的差异,单角度下光散射还无法给出 CNC 精确的形貌参数。2012 年,首次报道了使用结合多角度光散射技术 (Multiangle Light Scattering Detection, MLSD) 结合不对称流场流分级后处理控制技术,对 CNC 尺寸进行研究^[20],可以更加快速和直接地检测出溶液中 CNC 尺寸及其分布,为 CNC 外观形貌表征研究提供了发展方向。

此外,虽然多角度光散射技术能给出更加准确的 CNC 的形貌参数,但受到现有光散射技术中拟球形计算算法的限制,仍无法实现 CNC 形貌的精确测量。

近期,笔者采用分段超声波辅助酸水解方法,利用杉木原木成功制备出了 CNC,通过透射电镜、X 射线光散射、Zeta 电位和热重分析等方法,系统研究了制备工艺对 CNC 尺寸、结晶度、粒子表面电荷以及热分解性能的影响。研究发现,不同水解条件对 CNC 性能有一定影响。水解过程中超声波应用、投料比增大或水解时间延长,均可减小幼龄材和成熟材 CNC 的尺寸及其离散性,而水解时间对其结晶度和表面 Zeta 电位的影响不同,对热稳定性无明显影响。

2 建议与展望

尺寸可控性 CNC 的制备及其检测技术是 CNC 产业化亟待突破的核心技术之一,必将成为影响 CNC 产品稳定性、市场占有率以及生产企业竞争力的关键。

2.1 完善制备工艺

1) 用农业剩余物制备 CNC 时,产品的尺寸稳定性控制问题更加突出。生产过程中,需将纤维素原料分类处理,尽可能选择来源相近的纤维素原料为同一批次产品,以提高 CNC 尺寸的可控性。

2) 制备工艺参数多、影响复杂,现有制备工艺无法保证 CNC 尺寸达到可量化的程度,制备工艺带来的环境污染和能源消耗问题也亟待解决。因此,需加强全球技术合作、数据共享,系统地确定并量化制备工艺对 CNC 尺寸的影响,实现制备工艺规范化。通过引进不同的处理方法,改进制备工艺,降低环境污染和能源消耗,尤为重要。

3) 有效的预处理与后处理技术可显著提高 CNC 的尺寸稳定性,但需专用的处理设备以及符合精细要求且规模较小的处理工艺,不利于大规模的产业化制备。因此,开发低能耗的预处理技术,分析和整合现有后处理控制技术,研究可大规模处理 CNC 并控制尺寸均匀性的后处理控制技术十分必要。

2.2 建设检测技术平台

建设快速准确的 CNC 尺寸的在线检测技术平台,可为 CNC 产品制备及质量控制提供技术支持。

CNC 的尺寸检测对其可控制备技术有检验和指导意义,目前缺乏针对 CNC 尺寸快速准确的在线检测平台;还需要建立显微镜分析(如透射电镜、原子力显微镜)技术与多角度光散射等液体检测技术的关系,开发可用于生产线的快速准确的 CNC 尺寸在线检测技术。

2.3 建立检测方法标准

加快建立 CNC 尺寸检测方法相关标准,明确 CNC 尺寸的具体技术指标,并提出相应的检测方法,促进我国 CNC 产业的健康规范发展。

参考文献:

- [1] Rándy B G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1949, 3 (14): 649-650.
- [2] 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.
- [3] Liu Y, Wang H, Yu G, et al. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 110 (18): 415-422.
- [4] 蒋玲玲, 陈小泉, 李宗任. 纤维素酶制备纳米纤维素晶体的研究 [J]. 化学与生物工程, 2008, 25 (12): 63-66.
- [5] Neto W P F, Silvério H A, Dantas N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 42 (2): 480-488.
- [6] Luzi F, Fortunati E, Puglia D, et al. Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded hemp fibres [J]. Industrial Crops and Products, 2014, 56 (3): 175-186.
- [7] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, applications [J]. Chemical Reviews, 2010, 110 (6): 3479-3500.
- [8] 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. NPG Asia Materials, 2014, 6 (2): 1-12.

(下转第 35 页)

从表 3 看出,对干燥相同材积的锯材,安装两种导流装置后,干燥窑比改造前可节省电费 7 248 元/月,降幅约 66%,干燥周期缩短 3 天。

4 结论

1) 在顶风机型干燥窑内安装水平-垂直导流装置后,与安装前相比,实现了气流水平-垂直 90°平滑转向,平均风速提高了 19%,气流均匀性提高了 42%。同时安装两种导流装置后,材堆水平间隙的平均风速提高 20%,气流均匀性提高了 55%。

2) 安装导流装置后的干燥窑,窑内循环气流的平均风速和速度场分布均匀性明显提高;且能够满足不同厚度规格和树种锯材的干燥要求。

3) 安装导流装置后,干燥窑耗电量减少 66%,干燥周期缩短,干燥成本降低。

参考文献:

- [1] 张晓明. 木材干燥的节能途径[J]. 林业劳动安全, 2002(2): 36-38.
- [2] 曹恒武, 田振山. 干燥技术及其工业应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 127-128, 133.
- [3] 张璧光, 谢拥群. 木材干燥的国内外现状与发展趋势[J]. 干燥技术与设备, 2006, 4(1): 7-14.
- [4] 李磊, 陈广元. 多级弧形板导流装置及其对木材干燥室介质循环均匀性的改善[J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(5): 128-130.
- [5] 严平, 曹伟武, 施胜辉. 木材干燥烘房循环气流引导供风系统新技术应用研究[J]. 上海理工大学报, 2012, 34(5): 487-491.
- [6] 严平, 曹伟武, 钱尚源, 等. 干燥窑用风机自动回转供风系统的研制[J]. 木材工业, 2008, 22(1): 25-27.
- [7] 黄翔. 空调工程[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 406-409.
- [8] 王汉青. 通风工程[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 238-276.
- [9] 闫一野, 刘美爽. 木材干燥窑内风速与流场均匀性的数值模拟[J]. 东北林业大学学报, 2012(6): 134-138.
- [10] 张杨, 吴哲, 曹军. 木材干燥窑结构对窑内空气流动特性的影响[J]. 东北林业大学学报, 2012(9): 116-121.
- [11] Zhang Ruixue, Cao Jun, Sun Liping. Numerical simulation on airflow pattern in wood drying kiln [J]. Forest Engineering, 2010(1): 25-29.
- [12] Song G, Kimura F, Piao G. Orientational distribution of cellulose nanocrystals in a cellulose whisker as studied by diamagnetic anisotropy [J]. Macromolecules, 2013, 46 (22): 8957-8963.
- [13] Kupiainen L, Ahola J, Tanskanen J. Distinct effect of formic and sulfuric acids on cellulose hydrolysis at high temperature [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (8): 3295-3300.
- [14] Lu H, Gui Y, Zheng L, et al. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue [J]. Food Research International, 2013, 50 (1): 121-128.
- [15] Lu Q, Tang L, Lin F, et al. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals via ultrasonication-assisted FeCl_3 -catalyzed hydrolysis [J]. Cellulose, 2014, 21 (5): 3497-3506.
- [16] Tang Y, Yang S, Zhang N, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis [J]. Cellulose, 2014, 21 (1): 335-346.
- [17] Lu Z, Fan L, Zheng H, et al. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted [J]. Bioresource Technology, 2013, 146 (19): 82-88.
- [18] Filson P B, Dawson-Andoh B E, Schwegler-Berry D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp [J]. Green Chemistry, 2009, 26 (11): 1808-1814.
- [19] Xu Y, Salmi J, Kloser E, et al. Feasibility of nanocrystalline cellulose production by endoglucanase treatment of natural bast fibers [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 51 (5): 381-384.
- [20] Li W, Yue J, Liu S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19 (3): 479-485.
- [21] Cheng M, Qin Z, Liu Y, et al. Efficient extraction of carboxylated spherical cellulose nanocrystals with narrow distribution through hydrolysis of lyocell fibers by using ammonium persulfate as an oxidant [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (1): 251-258.
- [22] Bai W, Holbery J, Li K. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution [J]. Cellulose, 2009, 16 (3): 455-465.
- [23] Guan X, Cueto R, Russo P, et al. Asymmetric flow field-flow fractionation with multiangle light scattering detection for characterization of cellulose nanocrystals [J]. Biomacromolecules, 2012, 13 (9): 2671-2679.

(责任编辑 张一萍)

(责任编辑 向琴)