



纳米纤维素的制备及研究项目

◎ 胡云 刘金刚 (中国制浆造纸研究院, 北京 100102)

胡云, 硕士研究生, 工程师;
主要从事: 植物纤维材料及纳米技术的研究、高得率浆的应用、纸张涂布工艺及特种涂布产品的研发、纸张印刷适性的研究。

Overview on preparation and research projects of nanocellulose

◎ HU Yun, LIU Jin-gang

(China National Pulp and Paper Research Institute, Beijing 100102, China)

摘 要: 纳米纤维素具有较高的物理机械强度、独特的光学与电学和磁力学性能和流变性能、蕴含量丰富、与环境友好等特点, 近几年, 已成为全球林产品研究和材料科学界研究的热点。本文主要介绍了纳米纤维素的机械制备方法, 即高压均质化、微射流、精细研磨、冷冻粉碎; 还介绍了预处理技术, 即碱预处理、TEMPO氧化预处理和酶预处理; 最后介绍了国外的一些有关纳米纤维素的合作研究项目。

关键词: 纳米纤维素; 机械法制备; 预处理; 研究进展

Abstract: Nanocellulose (NC) is a natural nanoparticle that is extracted from cellulose, the most abundant natural polymer in the world. NC has unique strength, optical, electrical and magnetic properties and is bio-compatible. These unusual and versatile properties can be used to create a wide variety of new products. The mechanical preparation methods of nanocellulose, that is, high-pressure homogenization, microfluidizer, micro-grinding, crushing in frost were introduced. The pre-treatment techniques including alkaline pre-treatment, TEMPO oxidation pre-treatment and enzymatic pre-treatment were also introduced. Finally some collaborative research projects on nanocellulose in North American, Europe and Japan were overviewed.

Key words: nanocellulose; mechanical preparation; pre-treatment; development in research

中图分类号: TS79; TS71¹

文献标志码: A

文章编号: 1007-9211(2013)06-0033-04

纤 维素是自然界中分布最广、蕴含量最丰富的一种由8000~10000个葡萄糖基通过 β -1,4-糖苷键连接而成的多糖。纤维素是植物细胞壁的主要成分, 自然界中, 棉花中的纤维素含量最高, 达90%以上, 为天然的最纯纤维素来源, 木材中的纤维素占40%~50%, 此外, 麻、稻草、麦秆、甘蔗渣、竹材等也是纤维素的丰富来源。纤维素是可以再生的、可降解的、环境友好型的天然有机物。

将纤维素的尺寸缩减至纳米尺寸, 即形成纳米纤维素。进入20世纪90年代, 尤其是最近10年, 纳米纤维素的相关研究已成为纤维素科学研究领域的热点, 随着科研人员研究的深入, 不断取得新的发现和成果, 揭示出纳米纤维素在许多领域具有很大的应用潜力。

1 纳米纤维素的介绍

植物纤维的长度一般在0.5~3mm, 宽度20~40 μ m, 通过机械的、化学的或其他方法将纤维素的任一维尺寸缩减至100nm以内(通常是纤维素的直径小于100nm), 就把得到的这种纤维素称为纳米纤维素(Nanocellulose或Nano-sized cellulose, NC)^[1]。纳米纤维素这一术语易产生混淆, 用不同的方法可以制备出不同形式的纳米纤维素, 为便于区分和理解, 通常将用物理机械方法制备出的纳米纤维素称为微纤化纤维素(Microfibrillated cellulose, MFC)或纳米纤化纤维素(Nanofibrillated cellulose, NFC), 用酸水解或酶解的方法制备出的纳米纤维素称为纳米微晶纤维素或纳米纤维素晶体(Nanocrystalline cellulose, NCC)。

“微纤化纤维素”这一术语首先是由ITT Rayonier申请的专利和发表的论文中提出的。20世纪80年代初,位于美国新泽西州惠帕尼的ITT Rayonier实验室的Turbak、Snyder和Sandberg等人用高压均质机设备,通过高温、高压和强烈冲击剪切的方式首次制备出微纤化纤维素。

纳米纤维素具有高纯度、高结晶度、高杨氏模量、高强度等特性,其在材料合成上展示出了极高的杨氏模量和物理强度等性能,加之其具有生物材料的轻质、可降解、生物相容及可再生等特性,使其在高性能复合材料中显示出很大的应用前景。纳米纤维素悬浮液还具有假塑性、触变性,利用其独特的流变特性可用于聚合物、造纸、生物材料等领域^[2]。

2 纳米纤化纤维素的制备

2.1 机械制备方法^[3]

主要介绍用物理机械的方法制备纳米纤维素即MFC或NFC,其制备方式通常有四种:高压均质化、微射流、精细研磨和冷冻粉碎,它们消耗的能量各不相同。

2.1.1 高压均质化

高压均质机是食品和乳液加工的常见设备。当用均质机制备MFC时,如图1,高压往复泵将一定浓度的纤维浆料输送至工作阀区间,压力迅速下降,在阀芯、阀座和冲击环这三者组成的狭小区域内产生类似爆炸效应的强烈的空穴作用,同时伴随着浆料通过阀芯和阀座间的狭缝产生的剪切作用以及与冲击环撞击产生的高速撞击作用,使纤维分丝解裂,纤维得到微细化。

均质化过程中的压力降通常约为55 MPa(8000 psi),纤维浆料被循环均质化处理10~20次可得到直径小于100 nm的MFC。然而,高压均质化是一个能量集中型过程,会消耗大量的

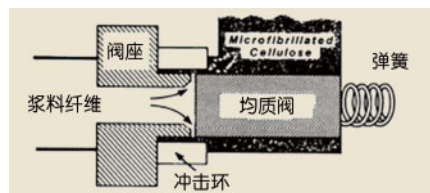


图1 高压均质机的工作原理

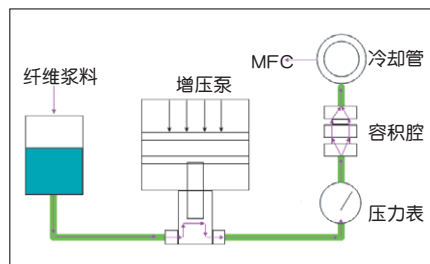


图2 微射流处理机的工作原理

能源;植物纤维中的长纤维经常会引起设备内部特别是活动部件如阀门处的堵塞,然后就必须拆卸清洗,这样会影响制备工作效率。但是,用高压均质机制备MFC方式的一个优点是,可以比较容易地放大至工业化连续生产。

2.1.2 微射流

微射流处理机(Microfluidizer processor)常用于化妆品、生物技术和制药行业。用微射流处理机制备MFC的工作原理如图2所示:首先用增压泵将工作压力提高,然后使一定浓度的纤维浆料进入容积腔(如图3所示),容积腔的特殊内部设计和高压环境使纤维受到强烈的剪切、流体冲击和与腔壁的撞击而纤化分丝。工作压力、容积腔尺寸和循环处理次数是影响MFC尺寸的重要因素。相比高压均质机,微射流处理机的设备堵塞情况减少,且用反向水冲的方式可以比较容易地解决设备堵塞问题。

2.1.3 精细研磨

用精细研磨的方式也可以制备出MFC,所用主要设备是研磨粉碎机。研磨粉碎机的核心部件是由两个研磨砥石构成的研磨室,如图4所示。工作流程为:将一定浓度的浆料纤维倒入研磨室,启动下砥石磨盘开始旋转,纤维浆料与上下砥石表面接触,被碾压、剪切、摩擦、研细、撕裂,如此反复的循环应力作用使纤维在长度方面得以切断,径向方向得以压溃、分丝解裂。研磨砥石磨盘的结构上的特殊齿槽设计有助于纤维的解裂,研磨砥石上下磨盘的间隙和转速根据研磨材料的最终尺寸要求是可以调整的。用研磨粉碎机制备MFC,可以不需要对纤维进行前期“微细化”预处理,经过几次循环就可能达到纳米级尺寸,能耗相对较少,设备的拆卸清洗也比较方便。

2.1.4 冷冻粉碎

用冷冻粉碎的方式制备MFC的工艺:首先用液氮将纤维浆料冷冻使纤维中的水分形成冰晶,然后用机械粉碎的方式以形成高的冲击力使纤维细胞壁剥离,随后将纤维稀释成一定浓度的浆料,再用高压均质化处理即可得到比较稳定的MFC分散悬浮液。但是,此制备方式的效率比较低,不适合规模化生产。

2.2 预处理

用物理机械的方式从植物纤维素制备MFC或NFC通常需要消耗较大的能量,20000~30000 kWh/t左右的能量消耗值非常常见,甚至还曾有报道过高达70000 kWh/t的能量消耗。为了降低制备MFC的能量消耗,一般要对纤维浆料进行预处理,例如,化学或酶预处理,有报道称通过预处理可以大大地降低能量消耗值至1000 kWh/t。

2.2.1 碱预处理

碱预处理的作用主要是破坏纤维中的木素成分,并有助于解离碳水化合物和木素之间的结构联系。轻度的碱处理可以使木素溶解,同时保留果胶和半纤维素,碱抽提需要严格控制,避免使纤维素降解,并确保水解反应仅发生在纤维表面,以便得到完整的纳米纤维素。

2.2.2 TEMPO氧化预处理^[4]

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPO)介导氧

化是对天然纤维素进行表面改性的一种很有效的方法。在水溶液和温和的条件下,它的羧基和醛基官能团可以引入进天然纤维素,在这种氧化情况下,所得产品的性能主要取决于原始材料。当用天然纤维素,即使在极端条件下,TEMPO介导氧化后,最初的纤维形态大部分保持,在这种情况下,氧化仅发生在微细纤维的表面,使之带负电荷,此负电荷使纳米纤维互相排斥,从而容易纤丝化。

2.2.3 酶预处理

酶预处理可以使制备MFC的能量消耗值显著降低。实际上,纤维素不会被单一的酶降解,而是应该用一组纤维素酶,这些可以被归为A型和B型纤维素酶,称为纤维素二糖水解酶,它们可以攻击高结晶度的纤维素和C-和D-型纤维素酶或内切葡聚糖酶,它一般需要一些无序结构以降解纤维素。纤维素二糖水解酶和内切葡聚糖酶显示出强的协同效应^[5]。

Janardhnan和Sain^[6]通过用真菌OS1处理漂白硫酸浆制备MFC,用此种酶预处理,纤维的直径有很明显的减小趋势,真菌OS1对纤维素的作用很轻微,可最大限度地减少纤维素的损失。Henriksson等人^[7]和Pääkkö等人^[8]发现用内切葡聚糖酶预处理有利于木材纤维解裂成MFC纳米纤维,此外还发现,用酶预处理木材纤维制备的MFC比用强烈的酸水解纸浆纤维得到的纳米纤维显示出更优的纤维结构;用非常低的浓度

(0.02%)的酶预处理可将纤维成功解裂,同时纤维素的分子量和长度保持完好。Lopez-Rubio等人^[9]结合酶预处理和机械法制备MFC,4个独立的步骤为:首先用磨浆机精浆,使酶进入细胞壁的过程变得容易;然后用单组分的内切葡聚糖酶进行酶处理;再次精浆;最后将纤维浆料通过高压微射流机处理。

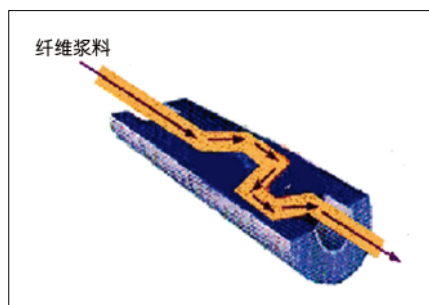


图3 Z型容积腔剖面



图4 研磨粉碎机的研磨室构造

3 国外纳米纤维素的研究项

目^[10]

麦基尔大学的Gray教授于1992年就提出了由纤维素制备NCC的方法,但直到2006年才由加拿大制浆造纸研究院开发出了一个中试规模的NCC生产装置,实现了NCC制备和生产上的突破。目前,世界各地对纳米纤维素的研究方兴未艾,北美、欧洲和日本等国家和地区开展了多个合作研究项目。

3.1 北美的研究项目

ArboraNano(加拿大森林纳米产品研发技术联盟)是由FPInnovations和NanoQuébec于2009年联合创建的,参与成员包括政府部门、工业企业、大学和非盈利组织,联邦政府提供部分资金经费。该联盟致力于创造一个新的基于创新的、高度工程化的、包含纳米材料的碳中和产品的加拿大生物经济。ArboraNano联合了森林部门制造业、航空航天、汽车、医疗、化工、复合材料和涂料行业,探索通过用从木质纤维中制备出的纳米纤维素或其他纳米材料来开发出创新的、性能更优的、先进的产品。研究课题包括:用生物基的NCC替代石油基胶乳在纸张涂料中的应用,纤维素纤维增强的包装产品,NCC的分子模型、不透明和水性的纳米复合材料木材涂层研究,NCC作为聚合物体系的增强剂等潜在的独特性能在汽车制造和建筑产品中的应用,NCC的改性、功能化和在个人家庭护理产品、涂料和生物医学系统的应用等。

目前北美正在建造的或已运行的可生产或制备纳米纤维素的项目:(1)加拿大FPInnovations(Pointe-Claire, QC)已经启动了一个新的中试工厂以提升NCC的生产量至10kg/周。(2)美国The us Forest service公司林产品实验室(Madison, WI)具有35~50kg/d CNC的制备能力。(3)美国The us Forest service公司和缅因大学(Orono, ME)正在合作建造一个500kg/d NFC的工厂。(4)加拿大Alberta innovates-technology Futures(Edmonton, AB)正在建造一个100kg/d NCC中试工厂。(5)加拿大Bio vision technology inc(New Minas, NS)期望用NRC生物技术研究开发的一个工艺生产4t/a NCC。(6)加拿大CelluForce(Windsor, QC)2012年1月成为世界上首个商业化正式生产NCC的工厂,生产量1t/d。(7)美国North Carolina大学、Penn State大学、Verso Paper公司也在进行纳米纤维素的相关研究工作。

3.2 欧洲的研究项目

SunPap(扩大纳米材料在现代造纸工业中的应用)是欧盟NMR项目资金支持下于2009年7月启动的三年计划研究项目,该项目团队由来自8个国家的研究机构、大学、中小企业、工业公司的共22个成员组成,项目的大部分工作在芬兰VTT、德

国PT S和法国CT P进行。该项目的主要工作内容为:(1)开发中试规模的经济高效的NFC制备工艺,并探索工业扩大规模化的NFC制备工艺。(2)NFC的改性技术的研发,赋予应用产品新的功能和提高产品的附加值。(3)建设制备NFC的示范生产线。(4)基于纳米纤维素对经济、社会和环境的影响的评估,开发建立可持续的纳米纤维素产品开发及应用的价值链。

(5)纳米纤维素及其相关产品的安全性风险评估。通过此项目的实施旨在进一步增强欧洲造纸工业的竞争力。

SustainComp(开发可持续性的复合材料)是欧盟提供大部分资金支持下的一个大型项目,项目周期自2008年9月至2012年9月,项目的协调方为STFI-Packforsk AB,共有来自欧洲8个国家的包括研究机构、企业、大学的17个成员组成,旨在为社会工业部门开发引入木材基的纳米结构的复合材料,纳米纤维素的制备、改性、功能化和纳米复合材料的加工等问题都将涉及。

目前欧洲正在建造的或已运行的可生产或制备纳米纤维素的项目有:(1)瑞典Innventia AB(Stockholm, Sweden)的中试工厂具有100kg/dNFC的生产能力。(2)芬兰StoraEnso公司正在Imatra投资建造一个预商业化MFC生产工厂。(3)芬兰UPM公司在其位于Lappeenranta的研发中心开展MFC和生物燃料的中试研究。(4)芬兰VTT和Aalto大学已开发出一种可用作食品包装的基于NFC的类型塑料材料的大规模制造方法。(5)德国J. RETTENMAIER & SÖHNE公司、以色列Melodia公司、挪威Borregaard公司、瑞士EMPA也可提供纳米纤维素相关产品或开展应用研究。

3.3 日本的研究项目

NEDO(日本新能源产业技术综合开发机构)是日本经贸工业部的附属组织,主要是开发新能源、能源节约技术和环境技术研发,为国家相关能源政策的制定提供支持,同时也协调学术界和工业界关于工业技术的研究、评价和管理等。NEDO研究项目中关于纳米材料技术的有“绿色可持续化学工艺项目”(2009年~2013年)和“纳米技术挑战项目”(第一阶段和第二阶段从2007年~2013年),项目课题包括“开发高性能的用于汽车的纳米纤维素增强塑料”和“用TEMPO氧化的纳米纤维素开发出环境友好型的高气体阻隔性和多功能化的包装材料”。

目前在日本有许多研究机构、大学和工业企业参与纳米纤维素的相关项目,从基础研究到商业化生产、应用都有涉及。包括:Kyoto大学、Tokyo大学、九州大学、Daicel chemical公司、Nippon Paper、AIST、BTRC、Oji Paper、DIC、三菱化学、京都产业技术研究所等。

4 结束语

纳米纤维素作为一种蕴含量丰富、环境友好、性能独特的新型生物材料,越来越受到人们的关注。在经济高效的纳米纤维素制备工艺、纳米纤维素的改性、基于纳米纤维素的新型材料开发、纳米纤维素在聚合物、涂料、汽车、医药、食品、造纸、化学化工等领域的应用、纳米纤维素规模工业化商业生产、纳米纤维素的安全性及生命周期管理等方面,各国的研究人员正在开展系统的研究,也取得了许多成果,可以预见,纳米纤维素在未来具有良好的发展前景。 [20]

参考文献

- [1]Moon R J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011,40(7):3941-3994.
- [2]Habibi Y, L A Lucia, O J Rojas. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications[J]. Chemical Reviews, 2010,110(6):3479-3500.
- [3]Istvan Siro', David Plackett. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review[J]. Cellulose, 2010,17(3):459-494.
- [4]Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose[J]. Biomacromolecules, 2007,8(8):2485-2491.
- [5]Berghem ER, Pettersson LG. The mechanism of enzymatic cellulose degradation—purification of a cellulolytic enzyme from trichoderma-viride active on highly ordered cellulose[J]. Eur J Biochem, 1973,37(1):21-30.
- [6]Janardhnan S, Sain M. Isolation of cellulose microfibrils—An enzymatic approach[J]. BioResources, 2006,1(2):176-188.
- [7]Henriksson M, et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose(MFC) nanofibers[J]. European Polymer Journal, 2007,43(8):3434-3441.
- [8]Paakko M, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels[J]. Biomacromolecules, 2007,8(6):1934-1941.
- [9]Lo!pez-Rubio A, Lagaron JM, Ankerfors M, et al. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using microfibrillated cellulose[J]. Carbohydr Polym, 2007,68(4):718-727.
- [10]Eichhorn S J, et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2010,45(1):1-33.

[收稿日期:2012-12-12]