

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2020.04.009

综述评论——生物质材料

# 纳米纤维素的疏水改性及应用研究进展

孙琳<sup>1</sup>, 刘华玉<sup>1</sup>, 刘坤<sup>1</sup>, 张筱仪<sup>1</sup>, 解洪祥<sup>1</sup>, 张蕊<sup>2</sup>, 李海明<sup>3</sup>, 司传领<sup>1\*</sup>

(1.天津市制浆造纸重点实验室,天津科技大学轻工科学与工程学院,天津 300457; 2.天津科技大学  
财务处,天津 300457; 3.葡先生(天津)科技有限公司,天津 300457)

**摘要:**纳米纤维素作为一种性能优越的可再生纳米材料,应用前景极为广阔。然而,由于纳米纤维素结构上富含羟基,使其具有极强的亲水性,严重影响了纳米纤维素的疏水性能,并且在一定程度上限制了其在复合材料领域的应用。综述了纳米纤维素疏水改性的研究进展,从物理吸附、表面化学修饰(甲硅烷化、烷酰化、酯化等)、聚合物接枝共聚 3 个方面简述了目前应用较为广泛的疏水化改性方法,并对疏水纳米纤维素在包装材料、造纸、水净化等方面的应用现状进行了总结。最后对疏水改性纳米纤维素的未来发展进行了展望,旨在为疏水纳米纤维素的研究和应用提供参考。

**关键词:**纳米纤维素;疏水改性;包装材料;造纸;水净化

中图分类号:TQ352.79

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2020)04-0057-10

引文格式:孙琳,刘华玉,刘坤,等. 纳米纤维素的疏水改性及应用研究进展[J]. 生物质化学工程,2020,54(4):57-66.

## Research Progress in Nanocellulose Hydrophobic Modification and Applications

SUN Lin<sup>1</sup>, LIU Huayu<sup>1</sup>, LIU Kun<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoyi<sup>1</sup>, XIE Hongxiang<sup>1</sup>,  
ZHANG Rui<sup>2</sup>, LI Haiming<sup>3</sup>, SI Chuanling<sup>1</sup>

(1.Tianjin Key Lab. of Pulp and Paper, Collage of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2.Finance Department, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 3.Grapeman(Tianjin) Technology Co.,Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:**As a renewable nanomaterial, nanocellulose displays excellent performances and exhibits wide application potentials. However, nanocellulose has extremely strong hydrophilicity due to its abundant hydroxyl groups. Thus, the above characteristics not only seriously affect the performance of nanocellulose in terms of hydrophobicity, but also limit its applications in the field of composite materials to a certain extent. This article summarized the research advances of hydrophobic modification of nanocellulose in three aspects: physical adsorption, surface chemical modification (silylation, alkanoylation, esterification, etc.), and polymer graft copolymerization. Current wide applications of hydrophobic nanocellulose were also summarized in fields of packaging materials, papermaking, and water purification. At the end of this paper, the future development of hydrophobically modified nanocellulose was prospected, aiming to provide reference for the research and wide application of hydrophobic nanocellulose.

**Key word:** nanocellulose; hydrophobic modification; packaging materials; papermaking; water purification

纳米纤维素来源于纤维素,是一种新兴的生物质纳米材料。由于具有比表面积大、抗形变能力强、杨氏模量高、光学性能独特等优良特性<sup>[1]</sup>,纳米纤维素已经显示出巨大的应用潜力。但纳米纤维素在实际应用过程中仍表现出一定的不足。纳米纤维素结构中存在的大量羟基和氢键使其表现出极强的

收稿日期:2020-03-30

基金项目:天津市科技支撑计划重点项目(19YFZCSN00950);天津市企业科技特派员项目(19JCTPJC52800)

作者简介:孙琳(1998—),女,山东威海人,本科生,主要研究方向:生物质资源利用

\* 通讯作者:司传领,教授,博士,主要研究领域:制浆造纸、植物资源精细化工与化学、生物质精炼、天然产物化学;

E-mail:sichli@tust.edu.cn。

亲水性,这导致其在非水介质和聚合物中的分散性较差<sup>[2-4]</sup>,从而易发生团聚现象<sup>[5]</sup>,大大影响了纳米纤维素在疏水材料方面的应用。对纳米纤维素进行疏水改性可以提高后续生物和纳米复合材料的界面相容性<sup>[6]</sup>,进而扩展纳米纤维素及其复合衍生物的应用范围及应用环境<sup>[7]</sup>。因此,对纳米纤维素进行疏水改性是非常必要的。目前已经报道的改性方法可大致分为3大类:一是物理吸附法,主要是利用表面活性剂、低聚物或共聚物等改性剂通过物理吸附的方式来改变纳米纤维素表面的亲疏水性能,是一种绿色高效的改性方法;二是化学法,主要包括甲硅烷基化、烷酰化、酯化改性等;三是聚合物接枝法,在纳米纤维素表面接枝疏水聚合物,提高疏水性能。作者综述了物理吸附法改性、化学改性和聚合物接枝改性等改性方法的研究现状,并归纳了疏水纳米纤维素及其复合物在包装材料、造纸、水净化领域的应用,此外,还提出了纳米纤维素疏水改性研究面临的挑战和未来的发展方向。

## 1 纳米纤维素的疏水改性

### 1.1 物理吸附

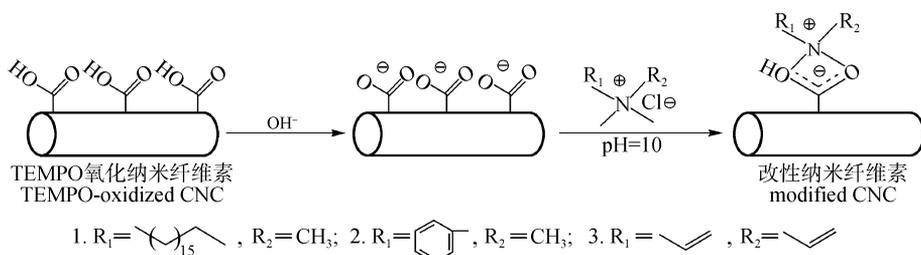
物理吸附是通过纳米纤维素对表面活性剂、季铵盐或共聚物等的吸附来实现纳米纤维素的疏水改性<sup>[8]</sup>。物理吸附法的工艺流程简单,且能很好地保留纳米纤维素的完整性,是一种简单、环保的改性方法。但是物理吸附过程中改性剂主要依靠范德华力、氢键等弱的结合力与纳米纤维素作用。因此,在一定外力作用下,会使吸附的疏水性物质脱落,存在较大的不稳定性<sup>[9]</sup>。

**1.1.1 吸附阳离子表面活性剂改性** 阳离子表面活性剂是一类具有疏水结构的物质,在静电作用下能够吸附到纳米纤维素表面,从而可以制备疏水性能优异的纳米纤维素疏水材料,但由于吸附-解吸平衡不稳定、临界胶束浓度高和空间排斥性低等原因,基质中仍存在游离的表面活性剂分子进而导致材料机械性能降低,影响材料的应用<sup>[10-14]</sup>。

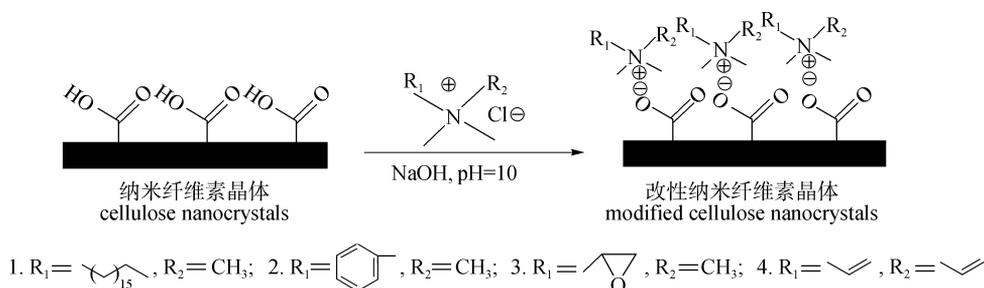
Qing 等<sup>[11]</sup>将十六烷基三甲基溴化铵加入制得的纤维素纳米晶体(CNC)中反应一段时间后,经洗涤、离心、冷冻、干燥得到改性后 CNC,并测定了 CNC 和十六烷基三甲基溴化铵包被的 CNC 在有机溶剂中的分散稳定性;结果表明:十六烷基三甲基溴化铵包被的 CNC 具有良好的分散性和稳定性,由此可知改性后的 CNC 疏水性得到了一定程度的改善,可用于疏水药物递送。李缓等<sup>[12]</sup>通过吸附阳离子表面活性剂的方法,把十六烷基三甲基溴化铵负载到表面接枝丁二酸酐的纳米纤维素上,得到一种新的纳米药物载体(CTAB@NCSA);表征后发现改性后的纳米纤维素疏水性得到了提升,可以有效地结合水不溶性的木犀草素(LUT)和木犀草苷(LUS),使其作为药物的载体使用,且具有优异的负载能力和控制释放时间性能。此载体利用分子间作用力和疏水作用力负载药物,在一定程度上扩大了纳米纤维素的应用领域。

**1.1.2 吸附季铵盐改性** 利用吸附季铵盐的方法可以对纳米纤维素进行疏水改性,季铵盐可通过正负离子的吸附作用吸附在纳米纤维素的表面,而且可以通过引入不同的季铵盐来调节纳米纤维素的机械性能<sup>[15]</sup>。

Yin 等<sup>[15]</sup>在碱性条件下,将物质的量比为4:1的TEMPO/NaBr/NaClO 氧化纳米纤维素晶体分别和硬脂基三甲基氯化铵(1)、苜基三甲基氯化铵(2)和二烯丙基二甲基氯化铵(3)混合并搅拌(如图1所示)。然后经过洗涤、离心、冷冻、干燥得到改性后的纳米纤维素晶体。表征结果显示,经硬脂基三甲基氯化铵改性后的 CNC 的接触角由 35.8°增大到 54.6°,经二烯丙基二甲基氯化铵改性后的 CNC 的接触角由 35.8°增大到 48°,经苜基三甲基氯化铵改性后的 CNC 的接触角由 35.8°增大到 46°,纳米纤维素疏水性得到改善并均匀地分散在聚合物基质中;同时经季铵盐吸附后的 CNC 的断裂强度和断裂伸长率较改性之前的 CNC 得到了提高,可见吸附季铵盐疏水改性是提高 CNC 和有机基体相容性的一种有效方法。Shimizu 等<sup>[16]</sup>通过浇铸法将干燥的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基氧化纤维素纳米纤维(TO CN)与季铵盐(QAs)制备成疏水的纳米纤维素膜,改性后纳米纤维素膜的接触角从 50°增大到 100°,可以将亲水性 TOCN 表面简单而有效地转变为疏水性。

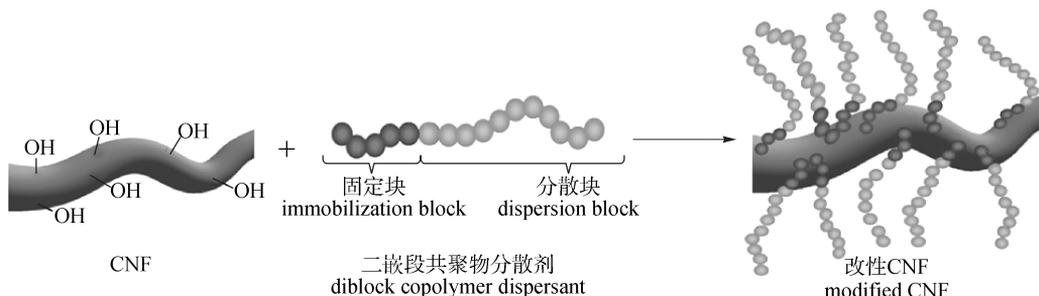
图1 TEMPO/NaBr/NaClO 氧化 CNC 的季铵盐吸附修饰<sup>[15]</sup>Fig. 1 Quaternary ammonium salts adsorption modification of TEMPO/NaBr/NaClO oxidized CNC<sup>[15]</sup>

Salajková 等<sup>[17]</sup>将 TEMPO 氧化的纤维素纳米晶体与季铵盐水溶液(包括硬脂基三甲基氯化铵、苯基三甲基氯化铵、缩水甘油基三甲基氯化铵和二烯丙基二甲基氯化铵)混合,然后经搅拌、渗析、干燥、分散得到改性后的 CNC 悬浮液(如图 2 所示);表征发现季铵盐溶液改性后的 CNC 接触角从  $17^\circ$  增大到  $71^\circ$ ,疏水性能改善,并能在有机溶剂(如甲苯)中重新分散且分散性良好。改性 CNC 可与非极性聚合物形成分散良好的纳米复合材料。

图2 纤维素纳米晶体与季铵盐的反应<sup>[17]</sup>Fig. 2 Reaction of cellulose nanocrystals with quaternary ammonium salts<sup>[17]</sup>

Tahani 等<sup>[18]</sup>将反应性增溶剂(甲基丙烯酸-2-(二甲基氨基)乙酯和甲基丙烯酸-2-羟乙酯的统计共聚物)酯化和季铵化,使纤维素纳米纤维的表面负电荷吸附反应性增溶剂中的季铵基基团,并与之发生静电匹配;此外,增溶剂“壳”具有甲基丙烯酸酯官能团,可在加工过程中进行自由基反应。研究发现改性后的纤维素纳米纤维(CNF)在聚己内酯中的分散性得到提高,可见改性后 CNF 的疏水性得到提高。同时由于吸附了反应性增溶剂,使 CNF 的机械性能也得到一定程度的提高。

**1.1.3 吸附二嵌段共聚物分散剂改性** 吸附二嵌段共聚物分散剂改性是指通过设计具有亲水性锚和疏水性嵌段的二嵌段共聚物结构并在表面上形成聚合物刷,以此吸附到纳米纤维素上,达到疏水化改性的目的<sup>[19]</sup>。Sakakibara 等<sup>[19]</sup>将聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯与纳米纤维素混合,在工业酒精中均化后得到改性后的纳米纤维素浆液(如图 3 所示)。通过接触角测量,发现接触角从  $48^\circ$  增大到  $101^\circ$ ,疏水性得到提高;同时由于良好的分散性使得机械性能得到增强(杨氏模量和抗张强度均得到提高)。可利用此种改性方法制备强而轻的疏水 CNF 增强纳米复合材料。

图3 聚合物分散剂吸附到纤维素纳米纤维上<sup>[19]</sup>Fig. 3 Adsorption of polymer dispersant onto cellulose nanofibers<sup>[19]</sup>

## 1.2 化学改性

对纳米纤维素进行疏水改性可以通过化学修饰纳米纤维素的表面来实现。纳米纤维素中羟基的反应活性较高,可通过对羟基进行化学改性来调控纳米纤维素的表面性能。通过甲硅烷基化改性、烷酰化改性和酯化改性,都能够在纳米纤维素表面引入疏水性基团,从而有效提高疏水性。

**1.2.1 甲硅烷基化改性** 甲硅烷基化改性是一种常用的方法,硅烷在室温下与羟基具有极强的亲和能力,可与纳米纤维素的羟基发生相互作用,在纤维素表面构筑稳定的—Si—O—C—形式的疏水三维网络结构。甲硅烷具有活泼的化学反应特性,使改性后的纳米纤维素具有抗氧化、无毒、环保等特性,是构建疏水材料的理想材料;使用不同的硅烷试剂,获得的纳米纤维素的性能不尽相同,如使用三甲基氯硅烷(TMCS)改性后的纳米纤维素具有优异的机械性能<sup>[20]</sup>。但甲硅烷基化改性仍存在改性装置造价不菲、反应条件苛刻、反应较为缓慢等不足<sup>[21]</sup>。

周丽洁等<sup>[22]</sup>使用三甲基氯硅烷(TMCS)对制得的聚乙烯醇/纤维素纳米纤丝(PVA/CNFs)复合气凝胶进行疏水改性处理,然后与还原氧化石墨烯(rGO)反应得到疏水型rGO/PVA/CNFs复合气凝胶;结果表明:经过TMCS疏水改性处理后,气凝胶表面形成疏水层结构,rGO/PVA/CNFs复合气凝胶的接触角从0°增大到138°,疏水性能显著提高;除此之外复合气凝胶还具有多孔性结构,吸油倍率达到78 g/g,可用其吸附大面积油类或有机溶剂。朱兆栋等<sup>[23]</sup>利用化学气相沉积法(CVD)对喷雾干燥得到的纤维素纳米颗粒进行甲基三甲氧基硅烷(MTMS)改性,配制成超疏水涂料喷涂于定性滤纸上制成超疏水滤纸。经表征发现超疏水滤纸的接触角高达160°且表面能降低,热稳定性提高。通过与全氟辛基三乙氧基硅烷(PFOTES)改性CNC制备的超疏水滤纸相比,虽疏水效果基本一致,但甲基三甲氧基硅烷(MTMS)更为低廉,有更好的应用效果。

**1.2.2 烷酰化改性** 烷酰化是用于纳米纤维素改性的化学反应之一<sup>[3]</sup>,烷酰化改性是指在少量催化剂(例如硫酸或高氯酸)存在下,添加乙酸酐和甲苯磺酰氯等改性剂后,纳米纤维素表面裸露的羟基转变为—COCH<sub>3</sub>,从而使纳米纤维素由亲水性转为疏水性。烷酰化改性不仅可以保护纤维素的中心结构,同时可以更好地控制取代度。烷酰化纳米纤维素在丙酮和乙醇中的分散性稳定且良好,但是存在一定的溶胀现象。周静等<sup>[24]</sup>以漂白竹浆为原料,通过机械和化学改性相结合的方法,以丁酰氯为改性试剂,制备得到改性纤维素纳米纤丝(CNF);通过对CNF的结构和形态进行表征,发现改性后的纳米纤维素在弱极性溶剂中的分散性得到了显著地提升,由此可见其疏水性能也得到了提高,为疏水化高分子生物基材料的制备提供了较好手段。Li等<sup>[25]</sup>通过附着10-十一碳烯酰氯对CNFs进行改性(如图4所示),然后抽滤得到疏水改性的纤维素纳米纤维膜,提高了纳米纤维素的疏水性。研究表明,改性后的CNFs膜的分散性更好,表面粗糙度和抗拉强度得到了明显提高,并且具有良好的防潮性,非常适合用于包装材料。

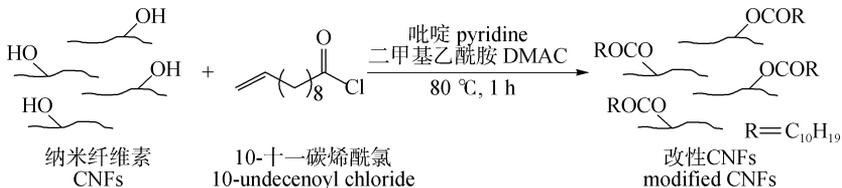
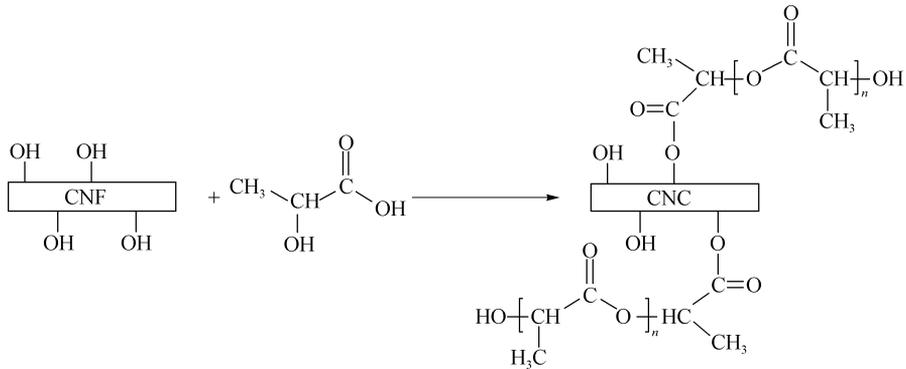


图4 10-十一碳烯酰氯修饰CNF<sup>[25]</sup>

Fig. 4 10-Undecyl chloride modified CNF<sup>[25]</sup>

**1.2.3 酯化改性** 酯化改性就是通过纳米纤维素的轻度酯化在表面修饰上烷基链,酯化反应是脱水反应,因此在水介质中通常不可行,但现已研究出在催化剂作用下在水介质中进行酯化改性。酯化改性后的纳米纤维素具有较高的弹性模量和屈服强度,热稳定性好,但是拉伸强度较差<sup>[26]</sup>。

Jatin等<sup>[27]</sup>通过超声波处理将水性介质中的乳酸与纤维素纳米纤维表面上的羟基在高温高压下发生酯化反应(如图5所示),从而获得具有强机械性能的改性纤维素纳米纸。通过与普通纳米纸进行比较,发现改性纳米纸的弹性模量、屈服强度和热稳定都得到了提高,并且在潮湿条件下具有优异的储存性能。

图5 CNF与LA在高温高压下的反应<sup>[27]</sup>Fig. 5 Reaction scheme of CNF with LA under high pressure and temperature<sup>[27]</sup>

Spinella 等<sup>[28]</sup>通过费歇尔酯化和酸水解一步获得疏水性 CNC,通过直接熔融共混制备了乳酸和 CNC 功能化的 LA-CNC,以改善 CNC 在聚合物基体中的分散性。研究表明,LA-CNC 共混物的接触角增大,氧气渗透率降低,同时储能模量得到明显提升,这些性能的提高扩大了材料的应用范围。刘星等<sup>[29]</sup>对纳米纤维素进行醋酸酯化疏水改性得到醋酸酯化纳米纤维素(ANC),随后分别将纳米纤维素和醋酸酯化纳米纤维素与聚乳酸(PLA)复合制备得到纳米复合材料;将两者进行对比发现:醋酸酯化纳米纤维素在聚乳酸基体中的分散性优于纳米纤维素,且醋酸酯化纳米纤维素可以提高聚乳酸的结晶度和结晶速率;此外,得到的聚乳酸纳米复合材料的疏水性明显高于未改性纳米纤维素制备的复合材料,接触角由 23°增大到 45°,但是聚乳酸纳米复合材料的机械性能较未改性的有所下降。

### 1.3 聚合物接枝改性

聚合物接枝是通过共价键的形式将长链聚合物或低聚物接枝到纳米纤维素表面,不仅可使纳米纤维素疏水化改性,同时还能使纳米纤维素获得针对性的功能化改性,且热稳定性得到很好的提高<sup>[30]</sup>。在纳米纤维素上接枝聚合物侧链不仅可以改善其疏水性,还可以在聚合物-纳米纤维素相界面上形成大量的物理缠结,并且在目标聚合物中有一定的相容性<sup>[31]</sup>。Zhou 等<sup>[32]</sup>将聚己内酯二醇接枝到纳米纤维素上,得到的疏水复合材料保持了纳米纤维素的尺寸结构,同时由于其在氯仿中分散性好而在水中聚集并漂浮在水面上,可见其疏水性能有所提高;与此同时,热稳定性也得到了显著提升。Li 等<sup>[33]</sup>通过将 CNF 与环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和支化聚(乙烯亚胺)(b-PEI)交联制备得到柔性 CNF 气凝胶。随后利用  $\alpha$ -溴异丁酰溴(BiBB)作为引发剂将其引入 GPTMS 和 b-PEI 修饰的 CNF 气凝胶表面(CNF-PEI),以使 BiBB 改性的 CNF 气凝胶(CNF-Br)的表面可以成功聚合接枝 N,N-二甲基氨基-2-甲基丙烯酸甲酯聚合物(PDMAEMA),制备了可控制表面润湿性的纳米纤维素气凝胶(如图 6 所示)。接枝后的气凝胶表面呈现一定的疏水性,接触角最高达到 130°;并且在 CO<sub>2</sub>存在下气凝胶表面可从改性后的疏水性变为原本的亲水性,实现了气凝胶表面润湿的可逆性。

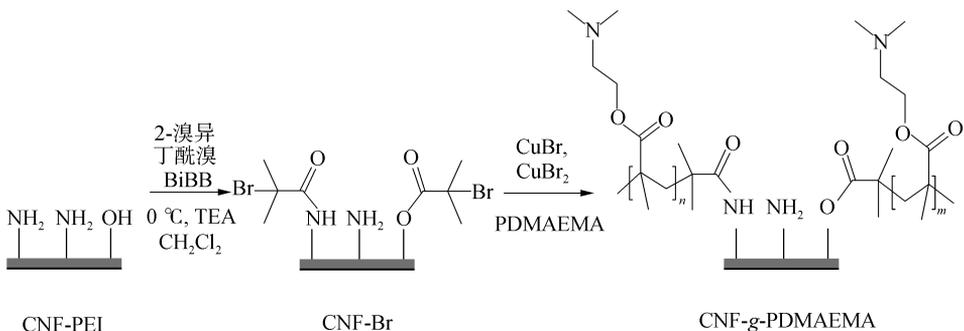
图6 CNF-g-PDMAEMA 气凝胶的制备示意图<sup>[33]</sup>Fig. 6 Schematic illustration of the preparation of CNF-g-PDMAEMA aerogel<sup>[33]</sup>

表1 汇总并总结了本文中所涉及到的纳米纤维素疏水改性方法及其改性后的疏水效果。

表1 纳米纤维素疏水改性方法总结

Table 1 Summary of nanocellulose hydrophobic modification methods

| 改性方法<br>modification method                           | 改性剂<br>modifier   | 疏水效果<br>hydrophobic result  | 参考文献<br>references |
|---|---|---|--------------------|
| 吸附阳离子表面活性剂<br>adsorbing cationic surfactant           | 十六烷基三甲基溴化铵<br>cetyltrimethylammonium bromide                                      | 在 CNC 表面产生疏水结构域,疏水性增加<br>generating hydrophobic domains on the surface of CNC, increasing hydrophobicity  | [10 ~ 14]          |
|   | (1H,1H,2H,2H-十七氟癸基)三氯硅烷<br>(1H, 1H, 2H, 2H-heptadecafluoro decyl) trichlorosilane | 接触角超过 155°<br>contact angle over 155°   | [34]               |
| 物理吸附法<br>physical adsorption                          | 硬脂基三甲基氯化铵<br>stearyl trimethyl ammonium chloride                                  | 接触角由 35.8°增大到 54.6°<br>increasing contact angle from 35.8° to 54.6°   | [15]               |
|   | 二烯丙基二甲基氯化铵<br>diallyldimethylammonium chloride                                    | 接触角由 35.8°增大到 48°<br>increasing contact angle from 35.8° to 48°   | [15]               |
|   | 苄基三甲基氯化铵<br>benzyltrimethylammonium chloride                                      | 接触角由 35.8°增大到 46°<br>increasing contact angle from 35.8° to 46°   | [15]               |
|   | 季烷基铵<br>quaternary alkylammonium  | 接触角由 50°增大到 100°<br>increasing contact angle from 50° to 100°   | [16]               |
|   | 季铵盐水溶液<br>quaternary ammonium salt solution                                       | 接触角由 17°增大到 71°<br>increasing contact angle from 17° to 71°   | [17]               |
| 吸附二嵌段共聚物分散剂<br>adsorbing diblock copolymer dispersant | 聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯<br>poly 2-hydroxyethyl methacrylate                                  | 接触角由 48°增大到 101°<br>increasing contact angle from 48° to 101°   | [19]               |
| 甲硅烷基化<br>silylation                                   | 三甲基氯硅烷<br>trimethylchlorosilane   | 接触角由 0°增大到 138°<br>increasing contact angle from 0° to 138°   | [22]               |
|   | 甲基三甲氧基硅烷<br>methyltrimethoxysilane  | 接触角最高达到 160°<br>contact angle up to 160°  | [23]               |
|   | 三甲基氯硅烷<br>trimethylchlorosilane   | 接触角由 0°增大到 117°<br>increasing contact angle from 0° to 117°   | [35]               |
|   | 甲基三甲氧基硅烷<br>methyltrimethoxysilane  | 接触角最高达到 157°<br>contact angle up to 157°  | [36]               |
| 化学法<br>chemical                                       | 丁酰氯<br>butyryl chloride   | 表面羟基部分被丁酰基团取代,在低极性体系丙酮中分散性好,疏水性能提高<br>replacing hydroxyl groups on the surface by butyryl groups, good dispersibility in low-polarity acetone and better hydrophobic properties | [24]               |
|   | 10-十一碳烯酰氯<br>10-undecenoyl chloride   | 疏水性能提高<br>hydrophobic properties increased  | [25]               |
| 酯化<br>esterification                                  | 乳酸<br>lactic acid   | CNF 的羟基与乳酸的羧基之间发生酯化反应,疏水性能提高<br>occurring esterification reaction between the hydroxyl group of cnf and the carboxyl group of lactic acid, better hydrophobic properties        | [27 ~ 28]          |
|   | 醋酸<br>acetic acid   | 接触角由 23°增大到 45°<br>increasing contact angle from 23° to 45°   | [29]               |

续表 1

| 改性方法<br>modification method | 改性剂<br>modifier  | 疏水效果<br>hydrophobic result   | 参考文献<br>references |
|-----------------------------|--|--|--------------------|
|                             | 2-(二甲基氨基)甲基丙烯酸乙酯<br>2-(dimethylamino) ethyl methacrylate       | 接触角从 70°增大到 140°<br>increasing contact angle from 70° to 140°  | [31]               |
|                             | 聚己内酯二醇<br>polycaprolactone diol                                | 改性后的复合材料在水中聚集并漂浮在水面上,在疏水性氯仿中分散性好,疏水性能提高<br>the modified composite material aggregating and floating in water, and good dispersion in hydrophobic chloroform, better hydrophobic properties | [32]               |
| 聚合物接枝法<br>polymer graft     | N,N-二甲基氨基-2-甲基丙烯酸甲酯<br>N, N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate | 接触角最高达到 130°<br>contact angle up to 130°   | [33]               |
|                             | 聚甲基丙烯酸甲酯<br>polymethylmethacrylate                             | 接触角最高达到 96°<br>contact angle up to 96°   | [37]               |
|                             | 聚丙烯酸甲酯<br>polymethyl acrylate                                  | 接枝后纳米纤维素的分散程度比接枝前纳米纤维素的好,疏水性能提高<br>increasing the degree of dispersion of nanocellulose after grafting, better hydrophobic properties  | [38]               |

## 2 疏水纳米纤维素的应用

### 2.1 包装材料

随着能源的大量消耗以及环境污染的加剧,由不可生物降解塑料引起的“白色污染”正引起人们的广泛关注。2018年10月欧盟指出在2021年之前禁止或限制某些一次性塑料制品的使用以阻止不断向海洋中扩散的塑料污染。广大科学家对可生物降解的包装材料开展研究<sup>[39-40]</sup>。纳米纤维素是天然来源的可生物降解材料,有良好的成膜性,对其疏水化改性降低了水汽透过率,可很好地应用到包装材料中。

Li等<sup>[31]</sup>通过原子转移及自由基聚合将2-(二甲基氨基)甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)接枝到CNC表面上,制备得到共价键合的CNC-g-PDMAEMA,随后再添加具有不同碳链长度的烷基溴,将CNC-g-PDMAEMA的叔氨基转变为季铵基,使纤维素纳米晶体从亲水材料转变成疏水性,材料的接触角从70°增大到140°,在大大提高疏水性的同时降低了材料的润湿性,同时还具有一定的抗菌性。制备得到的CNC复合材料具有用作无菌包装材料的潜力。

Farnoosh等<sup>[37]</sup>通过研究在乳清蛋白分离物/核桃油膜中添加纳米纤维素和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)后对乳清蛋白分离物/核桃油膜性能的影响,发现PMMA接枝到纳米纤维素上,可以使纳米纤维素表面具有疏水性,疏水的纳米纤维素再与乳清蛋白分离物/核桃油膜构成生物复合膜,经过测定其接触角达到了96°,疏水性能提高;与未填充膜相比,复合膜的水蒸气阻隔性提高了64%。乳清蛋白分离物本身具有很好的氧气阻隔性和机械特性,并且可降解,在此基础上降低其透水性,获得更好的水蒸气阻断性能可使其应用于包装领域;同时核桃油膜对人体健康无影响,可在食品包装中表现出独特优势。

除此之外,Hu等<sup>[34]</sup>将CNF/HNTs-ZnO杂化膜浸泡在(1H,1H,2H,2H-十七氟癸基)三氯硅烷和异丙醇中,利用阳离子表面吸附方法对其疏水改性,得到改性后的CNF/HNTs-ZnO杂化膜,接触角超过155°,显示出出色的热稳定性和紫外线稳定性,在包装材料领域具有广阔的应用前景。Song等<sup>[41]</sup>通过在纳米纤维素纤丝上接枝疏水的单体丙烯酸正丁酯并掺入可生物降解的聚乳酸得到复合薄膜,降低了水蒸气透过率,可应用到可降解的绿色包装材料领域中。

## 2.2 造纸

疏水纳米纤维素在纸基功能材料中的应用是新材料研究的方向,把传统的纸张赋予新的功能也是科学家们一直在致力研究的热点<sup>[42]</sup>。

李静<sup>[43]</sup>将 TEMPO 氧化的纳米纤维素(TONC)和十八烷基胺(ODA)的混合物在 50 °C 碱性条件下反应 4 h,得到改性后的 TONC。通过对改性后的 TONC 制得的纸张进行表征,发现接触角显著升高;同时热稳定性、撕裂度和施胶度都有所提高。由此可见,掺入疏水纳米纤维素的纸张性能得到了一定的提升,应用范围更加广阔。胡雪娇<sup>[38]</sup>以 2-溴代异丁酸乙酯(EBIB)为引发剂、铜丝为催化剂、五甲基二乙烯三胺(PMDETA)为配体制备改性剂聚丙烯酸甲酯,随后加入活化的纳米纤维素,反应得到聚丙烯酸甲酯接枝的纳米纤维素(CNC-g-PMA)。研究表明:接枝改性后纳米纤维素的热稳定性提高,与疏水性体系有更好的相容性,进而制备出的纸张的物理化学性能均得到提升,可以扩大纳米纤维素在造纸领域的应用范围。

相对于传统的纸张,疏水改性的纳米纤维素作为添加剂对纸张的各种性能均有促进作用。传统的纸张因具有亲水性限制了其应用范围,而将疏水纳米纤维素添加至纸张中使得纸张具备一定的疏水性,从而将传统纸张的应用领域向疏水方向扩展,可取代一些不可降解的、对环境有害的传统疏水材料,如塑料等,极大地减少环境污染<sup>[44]</sup>。

## 2.3 水净化

随着重工业的发展,每年向全球海洋中泄漏的石油化工产品超过 140 多万吨<sup>[45-46]</sup>。因此,水-油/化学污染物的分离对于生态系统平衡至关重要。疏水纳米纤维素吸油材料具有廉价、可生物降解、孔隙率较高以及油水选择性好等优点<sup>[47]</sup>,被广泛用于水体净化研究。

Xu 等<sup>[35]</sup>将制备好的还原氧化石墨烯包覆的纳米纤维素(rGO/CNF)气凝胶浸入三甲基氯硅烷(TMCS)溶液中,并在烤箱中加热反应 2 h,得到 TMCS/rGO/CNF 气凝胶。研究发现 TMCS/rGO/CNF 气凝胶的接触角相对于 rGO/CNF 气凝胶变大,最高可达 117°,孔隙率提高,表面具有高吸油能力,可在短时间内对多种油类均表现出良好的吸附能力,吸附量达到其自身质量的 39 倍,能够高效去除水中的油污。该方法制备的气凝胶材料污染小,可重复使用,不会引起环境污染,具有开发成为通用、高效和安全的吸附剂的潜力。

尚倩倩等<sup>[36]</sup>将甲基三甲氧基硅烷加入纳米纤维素晶体悬浮液中,在酸性室温条件下搅拌 2 h,经过冷冻干燥得到超疏水的纤维素复合气凝胶。结果表明:所制备的气凝胶具有轻质、多孔等性能;接触角最高可达 157°,疏水性得到显著提高;同时热稳定性也得到改善。通过一系列油水分离实验发现其在快速而有效地实现油水分离的同时,还展现出优异的吸附稳定性和高效循环性,因此在水油分离方面具有巨大的潜在应用价值。

除此之外,Jeddi 等<sup>[48]</sup>通过简单的冷冻干燥制备得到疏水性球形纳米纤维素气凝胶,该气凝胶对油和有机溶剂表现出优异的吸收效率,并且在油/水溶液中表现出良好的选择性,能有效、持续地清除石油和化学溢出物。Huang 等<sup>[49]</sup>通过两步喷涂方法在纳米纤维素晶体上附着坚固的超疏水涂料,水接触角达到了 163°,具有高机械强度和出色的自清洁性,能够高效循环地分离水中有机溶剂和油。

## 3 结语

随着社会的不断发展和进步以及人们的环保意识不断增强,性能优良的可再生可降解纳米纤维素材料将发挥巨大作用。对纳米纤维素进行疏水改性,不仅能赋予它新的特性,还能扩大它的应用范围。不过大多改性方法目前仍存在很大的局限性:1) 工业化方面,目前的许多改性方法对改性条件、改性试剂要求比较严格,需要采用一些昂贵的化学试剂,同时对能源的需求也很高,无法达到大规模工业化生产的要求;2) 绿色环保方面,许多改性方法中使用的试剂大多是有机试剂,会造成一定的环境压力;3) 纳米纤维素的性能方面,许多改性方法会破坏纳米纤维素自身的结构,造成改性后纳米纤维素自身

的优良性能丧失。

针对上述的局限性,对疏水改性纳米纤维素今后的发展提出一些展望:1)采用更加绿色环保高效的改性方法,如:尽量采用一些绿色无毒的改性剂,将疏水基团接枝到纳米纤维素上。2)今后研究发展的方向应该向更加简单高效的改性方法靠近以达到大规模生产需求,如一些无需加热,简单高效的物理改性方法更具开发前景。3)疏水改性后的纳米纤维素可以和一些传统行业更好地结合,如:与造纸行业结合制备新型疏水纸,不仅扩大了纸张的应用范围,还加强了疏水纳米纤维素的应用性;同时改性后的纳米纤维素还可以和一些新兴领域结合,如储能电池、柔性电极等领域,将对我国工业发展产生更加深远的意义。纤维素作为自然界中取之不尽、用之不竭的生物物质原料,具有很好的生物降解性和可持续性,符合国家的可持续发展策略;在不久的将来,疏水改性纳米纤维素必将会有更加广泛的应用。

#### 参考文献:

- [1] XIE H X, ZOU Z F, DU H S, et al. Preparation of thermally stable and surface-functionalized cellulose nanocrystals via mixed  $H_2SO_4$ /oxalic acid hydrolysis[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 223:115116.
- [2] DU H S, LIU W, ZHANG M M, et al. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 209:130-144.
- [3] 刘慰, 司传领, 杜海顺, 等. 纳米纤维素基水凝胶的制备及其在生物医学领域的应用进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(5):11-19.
- [4] YANG X H, XIE H X, DU H S, et al. Facile extraction of thermally stable and dispersible cellulose nanocrystals with high yield via a green and recyclable  $FeCl_3$ -catalyzed deep eutectic solvent system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7):7200-7208.
- [5] NASCIMENTOD M, NUNESY L, FIGUEIRDOMC B, et al. Nanocellulose nanocomposite hydrogels; Technological and environmental issues [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(11):2428-2448.
- [6] LIN W S, HU X Y, YOU X Q, et al. Hydrophobic modification of nanocellulose via a two-step silanation method[J]. *Polymers*, 2018, 10(9):1035.
- [7] 巩筱. 纳米纤维素纤维的改性及其应用研究[D]. 无锡:江南大学, 2018.
- [8] KARGARZADEH H, MARIANO M, GOPAKUMARD D, et al. Advances in cellulose nanomaterials[J]. *Cellulose*, 2018, 25(4):2151-2189.
- [9] LIM C, MEI C T, XU X W, et al. Cationic surface modification of cellulose nanocrystals; Toward tailoring dispersion and interface in carboxymethyl cellulose films[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2016, 107:200-210.
- [10] SYVERUD K, KHANARI K, CHINGA-CARRASCO G, et al. Films made of cellulose nanofibrils; Surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(2):773-782.
- [11] WEI X Q, YONG W, YOU Y W, et al. The modified nanocrystalline cellulose for hydrophobic drug delivery[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366:404-409.
- [12] 李缓, 陈奎, 王园, 等. 丁二酸酐接枝纳米纤维素负载木犀草素及其甘(英文)[J]. *化学研究*, 2017, 28(4):493-500.
- [13] RAGESH P, RAJIV T, GIL G, et al. Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509:11-18.
- [14] PAN Y F, XIAO H N, CAI P X, et al. Cellulose fibers modified with nano-sized antimicrobial polymer latex for pathogen deactivation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 135:94-100.
- [15] YIN Y Y, HONG Z Z, TIAN X Z, et al. Cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts and its reinforcement of polystyrene [J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(5):2151-2166.
- [16] SHIMIZU M, SAITO T, FUKUZUMI H, et al. Hydrophobic, ductile, and transparent nanocellulose films with quaternary alkylammonium carboxylates on nanofibril surfaces[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(11):4320-4325.
- [17] SALAJKOVÁ M, BERGLUND L A, ZHOU Q. Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37):19798-19805.
- [18] TAHANI K, ANDREA T, LARS A B. Molecular engineering of the cellulose poly( $\epsilon$ -caprolactone) bio-nanocomposite interface by reactive amphiphilic copolymer nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2019, 13:6409-6420.
- [19] SAKAKIBARA K, YANO H, TSUJII Y. Surface engineering of cellulose nanofiber by adsorption of diblock copolymer dispersant for green nanocomposite materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(37):24893-24900.
- [20] IFTIKHAR K, MARIA A, RUBA B, et al. Paclitaxel-loaded micro or nano transfersome formulation into novel tablets for pulmonary drug

- delivery via nebulization[J]. *International Journal of Pharmaceutics*,2020,575:118919.
- [21] 杨伟胜,焦亮,愈智怀,等. 纳米纤维素膜疏水改性研究进展[J]. *纤维素科学与技术*,2017,25(3):60-68.
- [22] 周丽洁,周欢,李佳佳,等. 纳米纤维素基吸油气凝胶的制备及性能[J]. *林业工程学报*,2019,4(1):67-73.
- [23] 朱兆栋,郑学梅,付时雨,等. 纤维素微纳颗粒的硅烷化改性对制备超疏水材料的影响[J]. *中国造纸*,2018,37(12):14-20.
- [24] 周静,沈葵忠,房桂干,等. 漂白竹浆疏水改性纳米纤丝化纤维素的制备和表征[J]. *林业工程学报*,2017,2(2):101-106.
- [25] LI W, WANG S F, WANG W, et al. Facile preparation of reactive hydrophobic cellulose nanofibril film for reducing water vapor permeability (WVP) in packaging applications[J]. *Cellulose*,2019,26(5):3271-3284.
- [26] 何孝清. 纳米纤维素的制备及其在造纸领域的应用[J]. *中国造纸*,2019,38(10):68-74.
- [27] JATIN S, MUHAMMAD F, SUNANDA S, et al. Water resistant nanopapers prepared by lactic acid modified cellulose nanofibers[J]. *Cellulose*,2018,25(1):259-268.
- [28] SPINELLA S, RE G L, LIU B, et al. Modification of cellulose nanocrystals with lactic acid for direct melt blending with PLA [C/OL]//AIP Conference Proceedings,2015. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4918454>.
- [29] 刘星,王文俊,邵自强,等. 纳米纤维素/聚乳酸全绿色纳米复合材料的制备及性能[J]. *高等学校化学学报*,2018,39(2):373-381.
- [30] SYVERUD K, KHANARI K, CHINGA-CARRASCO G, et al. Films made of cellulose nanofibrils: Surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy[J]. *Journal of Nanoparticle Research*,2011,13(2):773-782.
- [31] LI M, LIU X H, LIU N, et al. Effect of surface wettability on the antibacterial activity of nanocellulose-based material with quaternary ammonium groups[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,2018,554:122-128.
- [32] ZHOU L, HE H, LI M C, et al. Grafting polycaprolactone diol onto cellulose nanocrystals via click chemistry: Enhancing thermal stability and hydrophobic property[J]. *Carbohydrate Polymers*,2018,189:331-341.
- [33] LI Y Z, ZHU L Q, GRISHKEWICH N, et al. CO<sub>2</sub>-responsive cellulose nanofibers aerogels for switchable oil-water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2019,11:9367-9373.
- [34] HU D, ZHANG Z, LIU M, et al. Multifunctional UV-shielding nanocellulose films modified with halloysite nanotubes-zinc oxide nanohybrid[J]. *Cellulose*,2019,27:401-413.
- [35] XU Z, ZHOU H, JIANG X, et al. Facile synthesis of reduced graphene oxide/trimethyl chlorosilane-coated cellulose nanofibres aerogel for oil absorption[J]. *IET Nanobiotechnology*,2017,11(8):929-934.
- [36] 尚倩倩,胡云,刘承果,等. 超疏水纤维素复合气凝胶的制备及其油水分离[J]. *林业工程学报*,2019,4(3):86-92.
- [37] FARNOOSH S, TAYEBEH B, MOHAMMAD S E. Facile strategy for improvement properties of whey protein isolate/walnut oil bio-packaging films: Using modified cellulose nanofibers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*,2019,139:858-866.
- [38] 胡雪娇. 聚丙烯酸甲酯接枝纳米纤维素的改性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2015.
- [39] 谭温珍. 再生纤维素基复合薄膜的制备及阻隔性研究[D]. 西安:西安理工大学,2019.
- [40] 刘雨雨. ZnO-乙基纤维素/明胶复合纳米纤维膜的制备及性质探究[D]. 杭州:浙江大学,2019.
- [41] SONG Z P, XIAO H N, ZHAO Y. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper[J]. *Carbohydrate Polymers*,2014,111:442-448.
- [42] 陈启杰,康美存,郑学铭,等. 纳米纤维素在纸基功能材料中的应用进展[J]. *林产化学与工业*,2018,38(4):1-8.
- [43] 李静. 纳米纤维素的疏水改性及其在制浆造纸中的应用[D]. 济南:齐鲁工业大学,2014.
- [44] THOMPSON L, AZADMANJIRI J, NIKZAD M, et al. Cellulose nanocrystals: Production, functionalization and advanced applications[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*,2019,58(1):1-16.
- [45] 张碟,蔡杰,徐威,等. 纤维素纳米纤维水凝胶的构筑与吸附性能研究[J]. *林业工程学报*,2019,4(2):92-98.
- [46] 尚倩倩,陈健强,杨晓慧,等. 超疏水磁性纤维素气凝胶的制备及其吸油性[J]. *林业工程学报*,2019,4(6):105-111.
- [47] 王爱婷. 聚合环氧大豆油改性纤维素吸油材料的制备与性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.
- [48] JEDDI M K, LAITINEN O, LIMATAINEN H. Magnetic superabsorbents based on nanocellulose aerobeads for selective removal of oils and organic solvents[J]. *Materials & Design*,2019,183:108115.
- [49] HUANG J D, WANG S Q, LYU S Y, et al. Preparation of a robust cellulose nanocrystal superhydrophobic coating for self-cleaning and oil-water separation only by spraying[J]. *Industrial Crops and Products*,2018,122:438-447.