

聚丙烯酸/木质纳米纤维素晶体/碱性副品红 复合纤维材料的制备与 pH 响应性能研究

张 明¹ 石燕花¹ 杜西领¹ 时君友^{1*} 李 坚^{2*}

(1. 北华大学, 吉林省木质材料科学与工程重点实验室, 吉林 132013;
2. 东北林业大学, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘 要 采用静电纺丝技术,以木质纳米纤维素晶体(CNC)、聚丙烯酸(PAA)和碱性副品红(BF)为原料,经高温处理,添加戊二醛(GA)进行交联,制得 pH 响应性 PAA/CNC/BF 复合纤维材料。探究了复合样品的力学强度、交联度、颜色变化、溶胀效果,确定并优化了复合纤维材料的原料与配方,系统地研究了复合材料的多元复合机理与刺激(pH)-响应(色变与形变)机制。结果表明:CNC 在极大增强 PAA 复合纤维材料力学性能的同时,还改善了该材料在后续高温处理、溶胀与酸碱测试等过程中所体现的纤维取向性。而经交联热处理最终制得的 PAA/CNC/BF 复合纤维材料能在不同 pH 溶液中,迅速且精准地实现其颜色、尺寸、形状、质量等可逆性转换。

关键词 木质纳米纤维素晶体,复合纤维材料,静电纺丝技术,pH 响应性,定向组装

中图分类号 TB381;TQ352

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0175-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.040

Study on the fabrication and pH response performance of PAA/CNC/BF composite fibre material

Zhang Ming¹ Shi Yanhua¹ Du Xiling¹ Shi Junyou¹ Li Jian²

(1. Wood Material Science and Engineering Key Laboratory of Jilin Province, Beihua University, Jilin 132013; 2. Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract Lignocellulose nanocrystal (CNC), polyacrylic acid (PAA) and basic fuchsin (BF) were used to fabricate PAA/CNC/BF composite fibre material via electrospinning technology and further high-temperature processing in the presence of glutaraldehyde (GA). The raw materials were identified, and optimized the recipe from the comparisons results of composite samples in tensile test, degree of crosslinking test, color variance test, and swelling effect test. Then the multiple compound mechanism and stimulate (pH)-response (color and shape changes) mechanism of the material were studied. The results showed that CNC not only enhanced mechanical property of the product greatly, but also improved its orientating property during the high-temperature processing, swelling test, acid & alkali test, etc. Notably, the PAA/CNC/BF material after high-temperature processing and crosslinking treatments could switch its color, size, shape and weight in different pH solutions rapidly and precisely.

Key words lignocellulose nanocrystal, composite fibre material, electrospinning technology, pH-responsive property, directional assemble

收稿日期:2020-03-20;修回日期:2021-02-21

基金项目:生物质材料科学与技术教育部重点实验室(东北林业大学)开放基金项目(SWZ-MS201910);吉林省科技发展计划优秀青年人才基金项目(20190103110JH);生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室(青岛大学)开放基金项目(K2019-08);国家自然科学基金面上项目(31971616);吉林市科技创新发展计划杰出青年人才培养专项(20200104083)

作者简介:张明(1987-),女,博士,副教授,主要从事超润湿性生物基多元复合材料的形成机制与智能修饰研究,E-mail:mattzhming@163.com。

通讯作者:时君友,教授,主要从事生物质能源与材料研究,E-mail:junyoushi468@163.com。

李坚,院士,主要从事木材仿生与智能化研究,E-mail:donglinlijian@163.com。

在传统纺织行业,纤维是纺织的主体材料,基于目前纺织加工技术制得的纤维均在 $10\mu\text{m}$ 以上;但采用高倍拉伸法、模板合成法、海岛法以及静电纺丝法等技术可获得直径锐减、性能奇特、功能各异的纳米纤维^[1-5]。静电纺丝技术是一种能够直接、连续制备纳米纤维的最简单快捷、成熟有效的纤维合成技术,其纺出的纤维种类与直径可通过更换纺丝液配方和调节静电纺丝过程参数,从几个纳米至几十个微米进行精确控制。天然纤维素是地球上最丰富的可再生资源,可分离得到直径小于 100nm 的纳米纤维素,即纳米纤维素纤丝(NCF)和纳米纤维素晶体(CNC)。该材料除了具备质轻、比表面积大、生物相容性良好、超精细结构等优点,还拥有独特的强度和光学性能,在吸附材料、增强复合材料、基质材料、生物医药材料、显示材料等多领域具备重要的应用价值^[6-9]。pH 响应型材料是一类能够随着外界 pH 变化而改变自身形态、体积、颜色的材料,在药物控制释放、酶的固定、物质选择性分离、水处理、化学阀以及人工肌肉等领域具有十分广阔的应用前景^[10-13]。本研究选用速生杨木粉为原料提取 CNC,将其与聚丙烯酸(PAA)和碱性副品红(BF)等复合配制纺丝液,通过调控纺丝液配方与静电纺丝过程参数,并经进一步高温处理,制得 pH 响应性 PAA/CNC/BF 复合纤维材料。探讨了制得 PAA/CNC/BF 复合纤维材料的微观形貌和力学性能,进行了强酸/碱/盐溶液膨胀性能与 pH 响应性能的有效评估,并通过多种测试方法研究了复合纤维样品在强酸/碱/盐溶液中的颜色与尺寸响应性机理。

1 实验部分

1.1 材料

聚丙烯酸(PAA, $M_w = 450000\text{g/mol}$);碱性副品红(BF, $M_w = 323.82\text{g/mol}$);纳米纤维素晶体(CNC),利用速生杨木粉为原料自制;戊二醛(GA)。

1.2 PAA/CNC/BF 复合纤维材料的制备

按照参考文献^[14-15]制备 CNC:利用化学法对木粉进行酸碱处理,脱除其中的木质素及大部分半纤维素,得到纯化纤维素,再利用机械法将纯化纤维素研磨成 NCF,进一步强酸水解制得 CNC。纺丝液的制备:将 CNC 经高强度超声处理分散于 95% 乙醇中,加入适量 PAA、BF,并经 24h 磁力搅拌制成纺丝液。静电纺丝设备操作:将配制好的纺丝液吸入注射器并固定于微量注射泵中,将注射器金属

针头连接高压正电,接收装置接地,通过静电纺丝设备的触控面板调节电压、纺丝液流速、温度、湿度、距离等参数。交联热处理:将收集的样品放置于温度为 135°C 的真空干燥箱中,进行交联热处理 30min。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电镜(SEM, Quanta FEG 250 型)观察分析样品的表面形貌特征;利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Magna-IR 560 型)对样品化学组成进行分析;采用万能力学试验机(Instron 4465 型)测试样品的拉伸性能;膨胀性能测试,即称量样品质量 mi ,转入 1mol/L NaCl 溶液中静置 1h 后取出称量其质量 mi_{NaCl} ,再分别浸入 1mol/L HCl 与 1mol/L NaOH 溶液中各 1h,称量其质量 mi_{HCl} 与 mi_{NaOH} ,则样品经 NaCl、HCl 与 NaOH 溶液处理后的膨胀增重百分数计算公式见式(1)、式(2)和式(3)。

$$\text{膨胀增重百分数}_{\text{NaCl}}(\%) = \frac{mi_{\text{NaCl}}(\text{g}) - mi(\text{g})}{mi(\text{g})} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{膨胀增重百分数}_{\text{HCl}}(\%) = \frac{mi_{\text{HCl}}(\text{g}) - mi(\text{g})}{mi(\text{g})} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{膨胀增重百分数}_{\text{NaOH}}(\%) = \frac{mi_{\text{NaOH}}(\text{g}) - mi(\text{g})}{mi(\text{g})} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为 PAA、PAA/BF、PAA/GA、PAA/CNC、PAA/BF/CNC 和交联 PAA/BF/CNC 的 SEM 图。由图可见,PAA 纤维材料的结构松散,纤维直径为 $1500\sim 1800\text{nm}$ 。引入 BF 后,纤维直径减小为 $500\sim 800\text{nm}$,且 PAA/BF 纤维材料的结构更加紧凑。而 PAA/CNC 纤维直径虽然减小至 $600\sim 1000\text{nm}$,但结构较松散。这是由于 PAA 带有大量负电荷,引入的 BF 与 CNC 则分别带有大量的正电荷与负电荷。综上:①BF 与 CNC 的引入可导致 PAA 基纤维直径变小;②BF 与 CNC 所带电荷对总体纤维结构(松散/紧凑)影响很大。

另外,PAA/BF/CNC 纤维直径减小至 $600\sim 800\text{nm}$,但其结构并没有 PAA/BF 紧凑,更倾向于 PAA/CNC 的松散结构。PAA/GA 纤维间则存在明显的交联现象,其纤维直径范围为 $600\sim 800\text{nm}$ 。但由于 GA 与 BF 之间的醛胺缩合作用,GA 若在纺丝液中加入会削弱 BF 与 PAA 之间的脱水缩合作

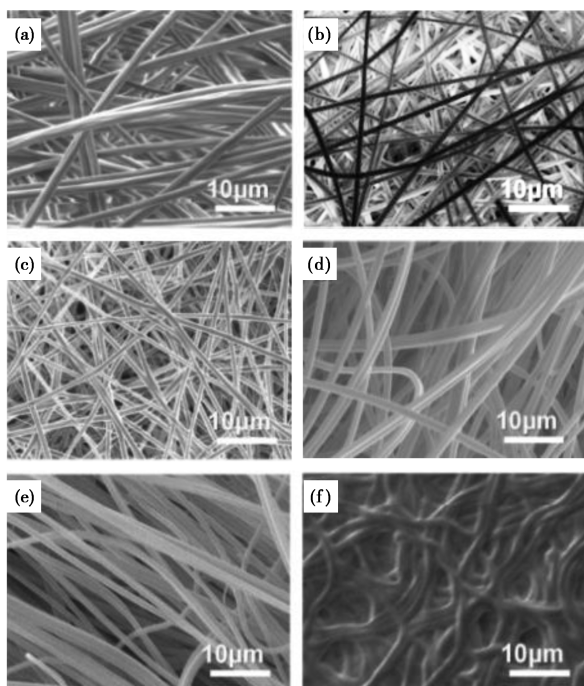


图 1 PAA(a)、PAA/BF(b)、PAA/GA(c)、PAA/CNC(d)、PAA/BF/CNC(e)和交联 PAA/BF/CNC(f)的 SEM 图

用。因此,本研究采用 PAA/BF/CNC 复合纤维经热处理,在水环境中引入 GA 加强样品交联的方法。此时,样品颜色由红色转为紫色,干燥后的微观形貌显示纤维全面交联且保持着纤维结构,其直径为 120~160nm。

对 PAA/CNC 与 PAA/BF/CNC 纤维进行偏光电子显微镜分析,结果证实了 CNC 在 PAA/CNC 与 PAA/BF/CNC 复合纤维中的均匀、定向分散情况。

2.2 拉伸强度分析

PAA、PAA/BF、PAA/GA、PAA/CNC 和 PAA/BF/CNC 的拉伸强度曲线见图 2。由图可见,PAA 纤维样品的拉伸性能较弱,其断裂强度仅为 2.8MPa,断裂伸长率可达 108.0%,而杨氏模量仅为 2.6MPa;引入 CNC 后,PAA/CNC 的拉伸性能得到一定改善,其断裂强度、断裂伸长率和杨氏模量分别为 5.1MPa、70.2%和 7.3MPa;PAA/BF 与 PAA/CNC 的拉伸性能相近,断裂强度为 9.0MPa,断裂伸长率可达 60.8%,杨氏模量为 14.8MPa;而同时引入 BF 和 CNC 后,PAA/BF/CNC 的拉伸性能获得巨大提升,此时其断裂强度提至 14.0MPa,断裂伸长率为 46.5%,而杨氏模量增至 30.0MPa;另外,单独引入 GA 的纤维样品,PAA/GA 的拉伸性能同样十分突出,即断裂强度为 19.3MPa,断裂

伸长率可达 60.3%,杨氏模量为 31.5MPa。综上,引入 GA 或同时引入 BF 和 CNC 均可使 PAA 基纤维样品的拉伸性能得到显著提升。

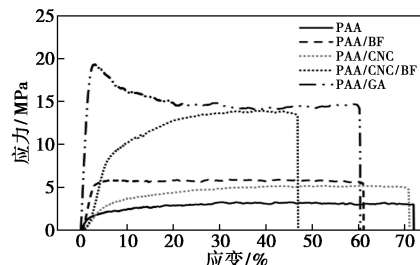


图 2 PAA、PAA/BF、PAA/GA、PAA/CNC 和 PAA/BF/CNC 的拉伸强度曲线图

2.3 pH 响应性分析

热处理 PAA/BF/CNC 复合纤维样品浸入 1mol/L NaCl、1mol/L HCl、1mol/L HCl/+GA、1mol/L NaOH 溶液后的实物图见图 3。

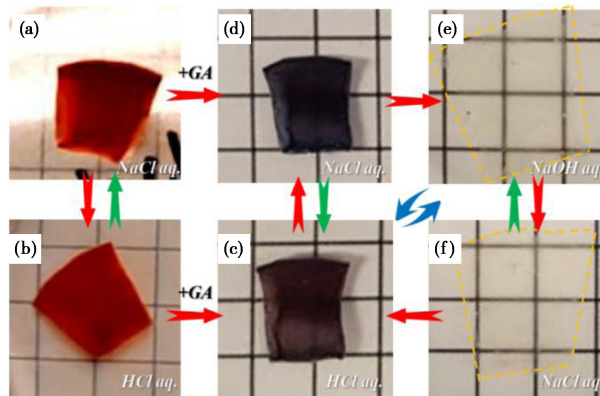


图 3 热处理 PAA/BF/CNC 复合纤维样品浸入 1mol/L NaCl、1mol/L HCl、1mol/L HCl/+GA、1mol/L NaOH 溶液后的实物图

[(a) 1mol/L NaCl; (b) 1mol/L HCl; (c) 1mol/L HCl/+GA; (d) 1mol/L NaCl; (e) 1mol/L NaOH; (f) 1mol/L NaCl]

由图可见,在 NaCl 溶液中,热处理 PAA/BF/CNC 纤维样品呈深红色;转入 HCl 溶液后,颜色变浅;滴入 2μm GA 后,颜色由边缘向中心加深,从鲜红色转为蓝紫色;当再转入 NaCl 溶液中,颜色为深蓝色;移入 NaOH 溶液后,颜色由边缘向中心变浅,从深蓝色转为无色透明,同时样品尺寸变大,质量增加明显;倘若再将其放入 NaCl 溶液中,样品颜色无变化,但其尺寸略有减小。另外,若将 NaCl 溶液(无 GA 添加)中的深红色 PAA/BF/CNC 样品直接移入 NaOH 溶液,则样品颜色从边缘向中心变浅,转为透明无色,且其尺寸增大;倘若再放入 NaCl 溶液,则样品保持无色透明,但其尺寸略有减小。

综上,在 NaCl 与 HCl、NaOH 与 NaCl、HCl 与

NaOH 溶液中,样品颜色与尺寸的变化是可逆的。另外,样品在循环实验(a)→(e)→(f)→(b)与(d)→(e)→(f)→(c)中可以持续数十次乃至上百次(图 3 为第 20 个循环过程中所拍摄),进一步验证其稳定性与 pH 响应性。研究还发现,除 GA 以外,其他含醛基试剂也可使该样品不可逆转地变为深蓝色,具备较好的醛基指示作用。

2.4 膨胀性能分析

图 4 为交联 PAA/BF/CNC 纤维样品在 1mol/L NaCl、1mol/L HCl、1mol/L NaOH 溶液中处理 1h 后的质量变化图和 1mol/L NaCl 溶液中温度对其质量的影响。

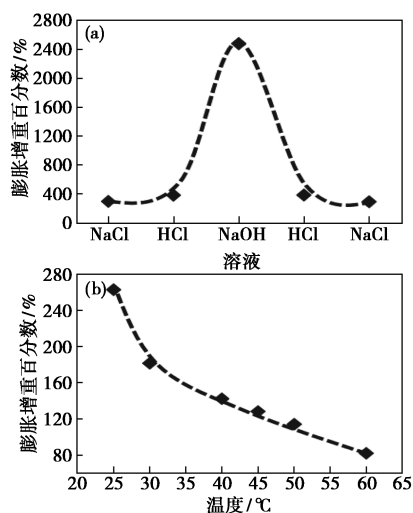


图 4 交联 PAA/BF/CNC 纤维样品在 1mol/L NaCl、1mol/L HCl、1mol/L NaOH 溶液中处理 1h 后的质量变化图(a)和 1mol/L NaCl 溶液中温度对其质量的影响(b)

由图 4(a)可见,环境温度为 18℃时,样品浸入 NaCl 溶液中 1h 后,其质量膨胀 298.36%;转入 HCl 溶液中,质量膨胀 383.53%;再浸入 NaOH 溶液中,样品尺寸明显增大,其质量膨胀 2480.03%;再经 HCl 溶液处理,样品中的水分大量释放,其膨胀增重百分数减至 385.23%,基本回归之前浸入 HCl 溶液时样品的质量与尺寸;再转回 NaCl 溶液中,样品的膨胀增重百分数进一步减小为 293.42%,与第一次浸入 NaCl 溶液时样品的质量与尺寸较为相近。由图 4(b)可见,该样品还具备良好的温度响应性,即在 1mol/L NaCl 溶液中,其膨胀增重百分数随温度的升高(25℃→60℃)而减小(262.82%→82.05%),随温度降低而恢复到原始状态。综上,该样品具备良好的交联稳定性、耐酸碱性、pH 与温度响应性。

2.5 FT-IR 分析

图 5 为 PAA 与 PAA/BF/CNC 的 FT-IR 谱图。由于 BF 与 CNC 的添加量较低,PAA 与 PAA/BF/CNC(1)的振动吸收峰几乎一致。据此,笔者将 BF 与 CNC 添加量扩大 10 倍(PAA 依然过量),获得 PAA/BF/CNC(2)的 FT-IR 谱图。由图可见,在 3141cm⁻¹、1715cm⁻¹和 1410cm⁻¹附近的吸收峰分别源自于 PAA 中羧基的 COO—H 伸缩振动、C=O 伸缩振动和 COO—H 弯曲振动;而 2967cm⁻¹和 1450cm⁻¹附近出现的吸收峰表明了 PAA 中 C—H 的伸缩振动与弯曲振动;至于 PAA 中 C—O 的伸缩振动吸收峰,则在 1251cm⁻¹和 1173cm⁻¹附近有所体现。引入 BF 与 CNC 后,3323cm⁻¹附近出现了新的 N—H 伸缩振动吸收峰;1639cm⁻¹、1587cm⁻¹、1520cm⁻¹和 1450cm⁻¹附近出现了新的苯环碳链 C=C、C—C 伸缩振动特征吸收峰;907cm⁻¹和 845cm⁻¹附近出现了新的苯环上=C—H、—C—H 弯曲振动吸收峰^[16-18],证明了 BF 与 PAA 的结合。另外,1410cm⁻¹附近 COO—H 弯曲振动吸收峰的消失,1251cm⁻¹和 1173cm⁻¹附近 C—O 的伸缩振动吸收峰加强,以及 1373cm⁻¹和 1341cm⁻¹附近 O—H 弯曲振动吸收峰的出现,则验证了 CNC 与 PAA 的化学键合^[18-19]。

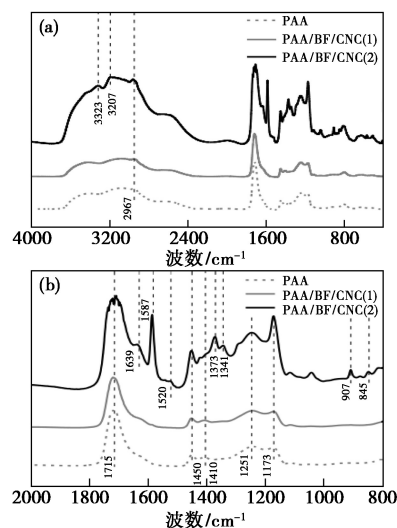


图 5 PAA 与 PAA/BF/CNC 的 FT-IR 谱图
(图 b 为图 a 的局部放大图)

3 结论

从杨木粉中提取 CNC,并与 PAA 和 BF 复合,通过静电纺丝技术合成了 PAA/CNC/BF 复合纤维材料,经高温热处理与 GA 交联,获得颜色与尺寸随水环境 pH 改变而改变的 pH 响应性纤维复合材料。

料。结果显示,CNC 均匀、定向地分散于复合纤维中;BF 与 CNC 的引入使 PAA 基纤维直径变小,两者所带电荷对纤维结构影响较大;引入 GA 或同时引入 BF 和 CNC 可使 PAA 基纤维样品的拉伸性能显著提升;热处理后,PAA/CNC/BF 复合纤维样品可在 NaCl 与 HCl、NaOH 与 NaCl、HCl 与 NaOH 溶液中作可逆的颜色与尺寸变化;样品经 GA 处理会由深红色不可逆地转变为深蓝色,且可对其他含醛基试剂具备指示作用;GA 处理后样品在膨胀性能测试中表现出了良好的交联稳定性、耐酸碱性、pH 与温度响应性。此外,本研究还推断出 PAA/BF/CNC 纺丝液配制与纤维样品热处理过程中 PAA、BF 与 CNC 之间的作用机理。

参考文献

- [1] Joachim C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns[J]. *Europhysics Letters*, 1998, 42(2): 215-220.
- [2] Martin C R. Membrane-based synthesis of nanomaterials[J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(8): 1739-1746.
- [3] Wang X, Yu J, Sun G, et al. Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation[J]. *Materials Today*, 2016, 19: 403-414.
- [4] Nakata K, Fujii K, Ohkoshi Y, et al. Poly (ethylene terephthalate) nanofibers made by sea-island-type conjugated melt spinning and laser-heated flow drawing[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(6): 792-795.
- [5] Fedorova N, Pourdeyhimip B. High strength nylon micro- and nanofiber based nonwovens via spunbonding[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 3434-3442.
- [6] Song J W, Chen C J, Zhu S Z, et al. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material[J]. *Nature*, 2018, 554: 224-228.
- [7] Sinha A, Martin E M, Lim K T, et al. Cellulose nanocrystals as advanced "green" materials for biological and biomedical engineering[J]. *Journal of Biosystems Engineering*, 2015, 40(4): 373-393.
- [8] 张俐娜. 纤维素科学与材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015, 36-39.
- [9] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 5438-5466.
- [10] Padmakumar S, Joseph J, Neppalli M H, et al. Electrospun polymeric core-sheath yarns as drug eluting surgical sutures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 6925-6934.
- [11] Cheng B W, Li Z J, Li Q X, et al. Development of smart poly (vinylidene fluoride)-graft-poly (acrylic acid) tree-like nanofiber membrane for pH-responsive oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 534: 1-8.
- [12] Wei J, Ju X J, Zou X Y, et al. Multi-stimuli-responsive microcapsules for adjustable controlled-release[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(22): 3312-3323.
- [13] 李子程, 李攻科, 胡玉玲. 刺激响应聚合物在生物医药中的应用[J]. *化学进展*, 2017, 29(12): 1480-1487.
- [14] 陈文帅, 于海鹏, 李勃, 等. 纳米纤维素机械法制备与应用基础[M]. 北京: 科学出版社, 2014, 14-34.
- [15] 卢芸, 李坚, 孙庆丰, 等. 生物质纳米材料与气凝胶[M]. 北京: 科学出版社, 2015, 260-266.
- [16] Wang H X, Xue Y H, Ding J, et al. Durable, selfhealing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 123: 11635-11638.
- [17] Wang S L, Liu C Y, Liu G C, et al. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258: 806-810.
- [18] Zhang M, Wang C Y, Wang S L, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water-oil separation based on drop-coating route[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(1): 59-64.
- [19] Lu Y, Liu H, Gao R, et al. Coherent interface assembled Ag₂O anchored nanofibrillated cellulose porous aerogels for radioactive iodine capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, DOI: 10.1021/acsami.6b10749.
-
- (上接第 174 页)
- [2] 王迎芬, 彭公秋, 李国丽, 等. T800H 碳纤维表面特性及 T800H/BA9918 复合材料湿热性能研究[J]. *材料科学与工艺*, 2015, 23(4): 115-120.
- [3] Wang L L, Li P, Li L C, et al. Effect of surface properties of T800 carbon fibers on epoxy/fiber interface adhesion[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2013, 21(9): 607-612.
- [4] 井敏, 谭婷婷, 王成国, 等. 东丽 T800H 与 T800S 碳纤维的微观结构比较[J]. *材料科学与工艺*, 2015, 23(2): 45-52.
- [5] Zaffar M K, Ali H M, Ben M, et al. The drilling-induced failure mechanisms in T800/924C toughened carbon-epoxy composite materials[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, 33: 202-211.
- [6] 张世杰, 王汝敏, 廖英强, 等. T800HB 碳纤维复合材料壳体定量等强度补强技术[J]. *宇航材料工艺*, 2018(3): 51-55.
- [7] 欧秋仁, 嵇培军, 肖军, 等. T800 碳纤维/9518 氰酸酯复合材料的性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1775-1782.
- [8] 兰总金, 祖磊, 惠鹏, 等. 基于 NOL 环的高性能纤维与环氧树脂的匹配性研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2018(3): 45-51.
- [9] 张世杰, 王汝敏, 刘宁, 等. 两种纺丝工艺 T800 级碳纤维复合材料容器性能对比[J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(2): 239-244.
- [10] 牛越, 矫维成, 郝立峰, 等. T800 碳纤维/5428 双马树脂复合材料界面性能研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2012(2): 84-88.
- [11] 顾红星, 王浩静, 张淑斌, 等. HKT800 碳纤维微观结构与性能[J]. *材料科学与工艺*, 2016, 24(3): 45-49.
- [12] 顾红星, 王浩静, 范立东, 等. HKT800 碳纤维/AG80 环氧树脂复合材料制备及性能[J]. *功能材料*, 2015, 46(15): 15007-15010.
- [13] 钟俊俊, 钱鑫, 张永刚, 等. 不同直径的 T800 级高强中模碳纤维的结构对比[J]. *合成纤维工业*, 2018, 41(5): 5-8.