

纤维素基功能材料

杜开峰, 乔亮智

(四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:纤维素是地球上最为丰富的生物质资源, 具有易降解、可再生、无毒性且廉价易得等优点, 可以代替石化资源生产各种高附加值功能材料。从纤维素资源利用出发, 综述了近年来纤维素基功能材料的最新研究进展, 重点介绍4种主要形态纤维素材料的功能及其应用。内容包括: 纤维素多孔微球合成和孔结构调控, 及其在吸附分离和药物释放领域的研究进展; 纤维素水凝胶和气凝胶及其在医用、诊断、电极、分离材料领域的最新开发与应用进展; 其他纤维素基功能材料, 如高透光度和高韧性的纤维素膜、高韧性和可编织性的纤维素纤维材料, 以及在纺织、光电及智能材料领域的应用。最后对纤维素基功能材料的未来发展提出一些设想, 并讨论了在发展过程中面临的关键科学问题, 为纤维素基功能材料下一步的研发和应用提供有价值的参考和指导。

关键词:资源开发; 纤维素微球; 凝胶材料; 吸附分离; 智能诊断

中图分类号: O636.1; TQ352

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2019)03-0009-08

Cellulose-based Functional Materials

DU Kaifeng, QIAO Liangzhi

(College of Chemical Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

Abstract: Cellulose, as the most abundant renewable resource on earth, is an ideal raw material for producing various functional materials, because of its biodegradability, biocompatibility, non-toxicity, low-cost, environmental friendliness and safety risks. Based on the utilization of cellulose resources, the review introduced the recent advances in cellulose-based functional materials, focusing on the function and application of four major morphological cellulose materials: including research progress in the field of adsorption separation and protein immobilization based on unique spherical spatial configuration and network structure of cellulose microspheres. Research progress in the fields of medical, intelligent, electrode and separation materials based on the superior biocompatibility of cellulose hydrogel and the three-dimensional porous structure of cellulose aerogel. Research progress in the field of high performance plastics, optoelectronics and smart materials based on high transparency and toughness of cellulose film. Research progress in the field of textiles and electronic materials based on the high toughness, woven, and low density of cellulose fibers. Finally, the perspectives for the future development of cellulose-based materials were put forward, and the key scientific problems that need to be solved in the application-oriented research process of the above four morphological cellulose-based functional materials were discussed. We hope that this work could provide valuable reference and guidance for future design and application on functional cellulose-based materials.

Key words: resource development; cellulose beads; cellulose hydrogel; separation; diagnosis

进入21世纪以来, 随着煤、石油、天然气等不可再生资源的逐步枯竭以及环境问题的日益严重, 可再生、循环资源的利用和发展绿色可持续材料得到人们广泛的关注。纤维素作为一种具有可完全生物降解、无毒、无污染、易于改性、化学性质稳定、生物

相容性好、可再生等优势的天然聚多糖^[1-3], 吸引了大量科学家的研究兴趣。作为自然界中分布最广、储量最大的天然高分子, 每年植物通过光合作用产生 $10^{11} \sim 10^{12}$ t的纤维素, 是一种取之不尽、用之不竭的可再生资源^[4]。因此纤维素被认为是未来世界能源、

收稿日期: 2018-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(21476144)

作者简介: 杜开峰(1979—), 教授, 博士。研究方向: 色谱材料与柱技术。E-mail: kfdu@scu.edu.cn

网络出版时间: 2019-04-19 09:41:00

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1773.TB.20190418.1021.001.html>

化工的主要原料,有关纤维素材料的研究对于发展绿色化学、促进人类可持续发展具有重要意义。

纤维素由D-葡萄糖单元通过1-4糖苷键连接而成的一种线型高聚物,化学结构式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,其中,碳、氢、氧的含量分别为44.4%、6.2%、49.7%^[5]。每个葡萄糖单元上有3个游离的羟基,分别位于C2、C3、C6这3个原子上,这为纤维素的功能化改性提供了重要基础。通过一系列的化学改性,既可以改善纤维素的加工性能,又能获得具有不同应用功能的纤维素材料。同时,纤维素还可以与不同功能单体混合制备不同应用的纤维素基复合材料。

然而,由于纤维素分子的重复单元简单而均一,其葡萄糖单元含有大量的醇羟基,导致纤维素分子内和分子间存在大量的氢键,使其既不溶于水也不易溶于有机溶剂,很大程度上限制了纤维素功能材料的开发和应用。传统的纤维素溶解方法主要是铜氨法和粘胶法,至今仍然占据着纤维素材料市场的70%以上。然而,这两种工艺在生产过程中需要使用大量的氢氧化钠、铜离子溶液以及二硫化碳等有毒有害物质,对环境造成了极大的压力。近年来,随着不同纤维素溶剂的开发,尤其是离子液体和碱/脲体系绿色溶剂的开发,降低了环境成本,减少了能量损耗,简化了纤维素材料的成型过程,极大的拓展了纤维素的应用范围。纤维素新型溶剂的突破,使得各类纤维素基功能材料被不断研发出来,在吸附分离、生物医药、智能电子、催化、能量转换等领域展现出非凡的应用潜力^[6-8]。

作者从纤维素形态和功能角度出发,结合近年来纤维素基功能材料的最新研究进展,系统梳理了纤维素基功能材料的发展方向、涉及的关键问题以及制约因素,对其未来的发展趋势以及应用前景进行了概括性描述,以期为进一步设计和开发纤维素基功能材料提供新的思路和指导。

1 纤维素球

纤维素微球作为一种3维多孔规则球型材料,在色谱分析、生物催化、血液透析和药物释放等领域具有广泛的应用^[9-12]。在过去几十年里,纤维素微球的制备方法已有大量文献报道,常见的纤维素制备方法主要有滴定、乳化,包括使用一些生产设备如微流控、膜乳化、高压静电等。虽然技术手段有所不同,但其基本原理大致相同。首先将纤维素溶于溶剂中,经过成球过程之后,再在非溶剂体系中再生得到纤维素球。

纤维素的基本结构为多糖化合物,含有丰富的羟基,易于修饰不同的功能基团,是一种高效的吸附

分离载体。通过化学反应或者与其他功能单体杂化,可以得到不同功能的吸附剂。然而,纤维素微球具有天然多糖纤维状结构且孔道尺寸较小,从而在分离过程中传质阻力较大,通常低流速操作,使得分离成本较高,分离效率难以提升,这阻碍了纤维素微球的进一步应用和发展。再生纤维素微球的孔道常常在几十纳米范围内,在生物分离过程中,尤其是对于多肽、蛋白质等大分子的纯化,这种狭小的孔道导致传质过程主要依靠缓慢的分子扩散,降低了生物样品的分离效率。为了提高分离效率,Wang等^[13]采用碳酸钙颗粒为致孔剂,通过乳化法成功制备了二乙氨基改性超大孔纤维素微球(DEAE-SC)。在色谱性能实验中,相比于未制孔的纤维素球(DEAE-MC),DEAE-SC展现出更低的流通阻力,更高的柱效和吸附容量。这主要是由于去除模板后留下的大孔实现了灌流传质,减低了传质阻力,从而大大提高了蛋白质的分离速度;而扩散孔则提供了更多的吸附位点,有助于提高吸附容量。这种双孔结构显著提高了纤维素微球的吸附性能,有望应用在生物大分子快速分离领域。

纤维素作为一种天然多糖,除了作为吸附剂载体外,还是一种常用的药物载体。纤维素具有良好的生物相容性,骨架结构由多孔组成,比表面积大且富含羟基,容易进行表面改性,这为负载蛋白质和其他药物提供了物质基础。负载的蛋白质包裹在纤维素球多孔网状结构内,有效地避免了蛋白质在使用过程中的变性和破坏,增加了材料的稳定性和使用寿命。Bilkova等^[14]将半乳糖氧化酶固定多孔纤维素磁性微球上,酶的催化活性可以保持6个月仍然达到100%。利用羧甲基纤维素在低pH环境下收缩减缓药物释放,中性条件下溶胀加快药物释放这一性质,Barkhordari等^[15]以羧甲基纤维素(CMC)作为pH感应聚合物,将布洛芬分散到层状双氢氧化物中,通过混合制备出可以控制释放布洛芬的纤维素复合球。使得布洛芬能够避免胃器官的损耗,顺利到达作用部位。

近年来,作者课题组在高性能纤维素微球上也做出了一些成绩。利用离子液体为纤维素绿色溶剂,通过双乳化法^[16]成功制备了大孔纤维素色谱微球。合成过程需两次乳化。初次乳化是通过调节有机相、表面活性剂的组成和比例,促使表面活性剂与纤维素溶液形成互相穿透的双连续相;然后二次乳化成球,改变条件使纤维素再生成微球的骨架结构。纤维素微球的大孔是由初次乳化过程的有机相从微球中去除生成,微孔是再生纤维素形成的微孔结构。经表征,这种纤维素球具有10~20 nm的扩散孔和800~2 000 nm的大孔。大孔可以增加实现快速传质,微孔提供了较高的比表面积和更多的吸附位点。经过对

双孔纤维素微球进行交联和改性,成功得到一种阴离子吸附剂。以牛血清白蛋白为模型分子,对合成的阴离子吸附剂进行色谱评价,证实了这类新型纤维素微球能够实现对蛋白质的高容量和快速的分离。研究还发现,通过控制乳化过程,可以实现纤维素结构转换,即双孔纤维素微球转化成双孔整体柱^[17]。对构建的整体柱经过阴离子改性并进行吸附评价,结果显示,在牛血清白蛋白10%穿透时,动态吸附容量达到43.9 mg/g,分离性能良好。这种双孔纤维素基整体柱材料是一种新型载体材料,在色谱分离和生物催化中预期有良好的应用前景。

为了加强纤维素微球的强度,进一步改善成球工艺,在纤维素微球内引入高弹性的碳纳米管和羟基磷灰石以强化微球的内部结构,研制成功了高强度的纤维素基杂化吸附微球^[18-19]。这种掺杂的碳材料和无机组分可以改善纤维素微球的力学性能,提高纤维素微球的抗压能力,从而使纤维素微球能够耐受分离过程中的高压,延长纤维素微球的使用寿命,降低分离成本。

新的纤维素溶剂的开发和成球手段的改进进一步发展了纤维素微球。然而,上述纤维素微球的制备均需要纤维素溶解、成球和纤维素再生等3个步骤,合成过程中繁琐且需要大量的有机溶剂,对环境有一定的危害。为了解决这一问题,在大量实验的基础上,探索出了利用廉价的原生竹纤维为基本原料,通过高碘酸盐氧化作用,直接在高结晶度的竹纤维表面上自组装出多孔纤维素微球^[20]。通过可控氧化过程制备出来的纤维素微球,孔道结构和机械强度均符合分离要求。将组装生成的纤维素微球经甘氨酸改性后,能够对 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 的吸附量达到110.7、141.1 mg/g,优于同类型金属离子吸附剂。该成果的优势在于:直接利用竹纤维制备纤维素微球,这一过程无须对纤维素溶解,且不使用有机溶剂,合成过程简单绿色,这为高性能纤维素微球的开发提供了一条绿色低碳的途径。

2 纤维素水凝胶

水凝胶是一类由聚合物和大量水构成的3维网络软材料,具有高度溶胀性,光学透明性,力学强度佳等优点。纤维素作为自然界产量最高的天然高分子,随着其溶解体系的发展以及特有的生物相容性,无毒性,易降解等优点,在构建功能型材料水凝胶方面有着得天独厚的优势。

2.1 医用水凝胶

纤维素水凝胶的物理化学性质与人体组织极为相似,可以模仿细胞外基质为细胞生长提供条件,具

有比合成高分子水凝胶更加优越的能力调控细胞的分裂、黏附、分化和迁移,因此在人体修复、组织工程、医学检验等领域吸引了越来越多的关注^[21-22]。

作为一种医用材料,往往需要水凝胶具有足够的机械强度来承受外力而不被破坏。但传统纤维素水凝胶的机械强度普遍较差,轻微的外力就足以导致内部网络结构的破坏,很大程度上限制了纤维素水凝胶的应用。主要的原因在于其网络结构没有应力分散机制,较小的外力即可造成水凝胶结构不可逆转的破坏和塌陷。为了解决这个缺陷, Ye等^[23]将环氧氯丙烷提前与纤维素溶液预混合,然后将得到的纤维素溶液静置8 h以促进交联反应的发生,最后在稀酸浴中再生得到一种高强度高韧性的双交联纤维素水凝胶。水凝胶在外力作用下,弹性的化学交联网络可以保证凝胶较大的形变而不会发生断裂,而物理交联网络的断裂和重排有效的耗散了能量,从而赋予纤维素水凝胶优异的强度、韧性以及力致光学各项异性性质。Yang等^[24]通过动态酰胺键构建具有双重响应性、高愈合效率和良好力学性能的新型纤维素基自愈水凝胶。研究人员首先合成了羧乙基纤维素接枝二硫代二丙酰肼(CEC-TPH)和二苯甲醛封端聚乙二醇(PEG-DA),然后在4-氨基-DL-苯丙氨酸(4a-Phe)催化下形成水凝胶。该水凝胶显示出pH/氧化还原双重响应的溶胶-凝胶转变行为,并成功应用于阿霉素的控制释放。同时由于其优异的生物相容性和可逆交联网络,该水凝胶可以作为细胞的3D培养支架,使得封装的细胞保持高活力和增殖能力。该纤维素基自愈水凝胶有望用于药物递送和3D细胞培养等组织工程领域。

纤维素凝胶的多孔网络结构也可以为一些活性物质或颗粒提供“避护所”,既保持了活性颗粒的功能,同时又可以结合纤维素良好的生物相容性,是构建新型纤维素基医学材料的一种新思路。Chang等^[25]将水溶性量子点与纤维素溶液共混后,化学交联纤维素纤维的同时,促进疏水性量子点与纤维素骨架之间结合,使得量子点固定在纤维素基质中,成功地合成了新型的纤维素/量子点(CdSe/ZnS)水凝胶。纤维素的网络结构对量子点的结构起到保护作用,并且在紫外光下呈现出各种荧光色彩。这种杂化水凝胶具有良好的光学和力学性能,并且在荧光免疫分析和生物标记技术等领域具有应用前景。

2.2 智能水凝胶

具有感知、响应环境变化的材料已经成为智能电子器件的重要组成部分^[26]。智能水凝胶可以根据环境刺激的微小变化而发生构象变化,从而表现为水凝胶的形状、体积、颜色等物理化学性质的变化。

纤维素在不同pH的环境下,会发生“溶胀—退胀”转化过程,利用这一性质,纤维素可作为pH感应的智能传感材料。Chang等^[27]以NaOH溶液为纤维素季胺盐和羧甲基纤维素溶剂,以环氧氯丙烷为交联剂,通过调节两种纤维素的配比,成功制备出一种具有pH和盐响应的两性水凝胶。

除了依靠纤维素其本身的响应特性外,纤维素还可以与不同功能单体或颗粒杂化获得具有不同响应行为的复合水凝胶。例如,Shi等^[28]以纤维素溶液为分散剂,成功的将聚苯胺(PANI)溶于纤维素溶液中,制备了一种电子机械胶体:PANI/纤维素水凝胶。在低电场领域,PANI/纤维素水凝胶表现出持续线性电场行为,反映出该胶体的对电信号的快速响应。采用CdS量子点与氧化纤维素纳米纤维结合,Wang等^[29]制备出可调荧光纤维素基复合物。通过控制—COOH/Cd²⁺比例、超声时间可以使材料发出不同颜色的荧光。

3 纤维素气凝胶

纤维素气凝胶是继无机气凝胶和有机高分子气凝胶之后的第3代气凝胶,兼具传统气凝胶与纤维素材料两者的优点。通常的纤维素气凝胶制备主要分为3个过程:纤维素的溶解,水凝胶的成型以及凝胶的干燥。纤维素的常见溶剂主要有氢氧化钠/二硫化碳、铜氨溶液、氯化锂/二甲基乙酰胺以及最近开发出来的绿色离子液体、碱脲体系等;凝胶的成型则主要通过不同的工艺方法实现“溶胶—凝胶”转化,如交联、再生等;常见的干燥方法主要有冷冻干燥和超临界CO₂干燥。

3.1 吸附分离

纤维素气凝胶是一种应用价值较高的吸附分离材料,这主要归功于其多孔网络结构为吸附分离提供了更多的吸附位点,同时,丰富的羟基使纤维素气凝胶容易功能化,制备出针对不同应用的功能分离材料。Liu等^[30]以丙烯酸和丙烯酰胺为功能基团,合成了Cellulose-g-P(AA-co-AM)水凝胶,而后通过乙醇置换后真空干燥得到气凝胶吸附剂。这种吸附剂对Cr³⁺、Cu²⁺和Co²⁺展现出高亲附性,吸附量分别达到220.64、213.49、137.55 mg/g。Yousefi等^[31]提出了一种用于水处理的石墨烯/纤维素复合海绵。研究人员使用vitamin C(VC)作为还原剂和致孔剂,通过与氧化石墨烯和纤维素混合制备出分层多孔复合海绵。这种复合海绵对药物、细胞毒素都有极佳的吸附能力。Zhang等^[32]以离子液体AmimCl为溶剂,通过冷冻干燥得到了一种蜂巢状的3D硅烷化纤维素多孔气凝胶,气凝胶表现出超疏水性($W_{CA}>156^\circ$)和超亲油性($O_{CA}=0^\circ$),对油相、有机溶剂的储存量和吸附

量分别可以达到其体积和质量的4 300%和99%。

此外,纤维素气凝胶中含有大量的微孔和介孔,是一种理想的气体吸附材料。Li等^[33]利用这种特性制备出一种甲基三甲氧基硅烷改性的纤维素疏水气凝胶,在静态和动态吸附-脱附实验中,该膜对甲烷都表现优异的吸附性能,在缓解温室效应方面有很大的应用潜力。此外,有报道将纤维素气凝胶置于NH₃氛围中碳化得到氮掺杂的碳化气凝胶,对CO₂的吸附量达到4.99 mmol/g^[34]。

3.2 电极材料

纤维素气凝胶由于其耐酸碱、柔韧性好等特点,是一种非常理想的电极基底材料,同时,这类气凝胶又具有3维多孔结构,有利于与电解液充分的接触,在电极材料领域逐渐吸引了人们的研究兴趣。纤维素电极材料最常见的方法之一就是以纤维素为前驱体,通过碳化得到电极材料。例如,Fan等^[35]以废报纸为原料,NaOH/尿素/硫脲为溶剂和杂原子(N、S、C)来源,成功制备出杂原子掺杂超级电容器。这种多孔超级电容器的最大比电容量达到308 F/g(1 A/g),在5 000次充电/放电循环后仍保持94%的电容量,能量和功率密度分别达到10.48 (W·h)/kg和250 W/kg。

除直接碳化纤维素外,通过与其他功能分子,如石墨烯^[36]、碳纳米管^[37]、聚苯胺^[38]、等导电分子杂化也是制备纤维素基电极材料的常见方法。这类型复合材料兼具两者的优点,在电学器件领域展现出极大的应用潜力。Qi等^[37]通过快速冷冻/冻干的方法,成功制备了再生碳纳米管(CNT)/纤维素复合气凝胶。研究结果显示,CNT/cellulose气凝胶表现出良好的热稳定性和机械强度,杨氏模量可以达到90 MPa。随着CNT含量的增加(3%~10%(wt)),胶体的导电性从 2.3×10^{-4} 增加到 2.2×10^{-2} S/cm。Yang等^[38]直接将聚苯胺聚合在纤维素纳米晶须和多壁碳纳米管上,然后通过冷冻干燥的方法得到复合气凝胶形成导电3维网络结构。作为超级电容器电极材料在0.2 A/g电流密度下其比电容高达791.13 F/g。这类型成本低廉、超轻型、电化学性能优秀、环境友好的纤维素气凝胶电极材料具有广阔应用前景。

4 纤维素膜

4.1 高性能膜塑料

合成高分子塑料具有防水、耐用、成本低等优点,在人们生活中占有重要地位。但是合成高分子主要来源于日益枯竭的石油资源,同时,这种塑料制品所造成的白色污染对环境和人类的威胁也日益严重。纤维素基塑料,作为一种天然高分子基材料,具有无毒、易降解、可再生、透光度高等特点,是一种有

希望代替合成塑料的新型塑料。Yang等^[39]提出了一种具有高隔氧性能透明纤维素膜。研究人员通过改变再生条件(H_2SO_4 、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、ethanol、*t*-butanol and acetone)、再生温度以及纤维素种类制备了一系列的再生纤维素膜。结果显示,在接近0湿度的条件下,薄膜的氧气渗透量达到 $0.003\sim 0.03\text{ mL}\cdot\mu\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa})$ 。这种再生纤维素膜作为生物基包装材料具有很好的应用潜力。Sehaqui等^[40]使用选择性氧化剂(TEMPO)对纳米纤维气凝胶氧化,得到一种高孔率(56%)纳米纤维纸。这种材料的弹性模量1.4 GPa,拉伸强度84 MPa,和破坏应变17%。同时,这种纳米气凝胶的密度达到 $640\text{ kg}/\text{m}^3$,远远低于商用热塑性塑料,并且拥有高比表面积($482\text{ m}^2/\text{g}$)和良好的柔韧性。

4.2 光电膜材料

玻璃作为一种光透过性强、低热膨胀性在电子器件中有着不可替代的作用,但由于这种材质易碎的缺点,很大程度上限制了它的应用,最近发展起来的纤维素膜由于具有柔韧性好,热膨胀系数低、机械强度高,光透过性好等优点,作为一种玻璃替代品受到广泛关注。Zhu等^[41]在去木质化过程中,使纤维素保持了其在天然木质中平行并列的结构,得到了一种各向异性的纤维素膜。这种膜有着接近90%的透光率,透射光强度比可达350%。Guo等^[42]以环氧氯丙烷为交联剂,制备了一种透明,柔韧性好,机械强度高的纤维素膜。这种透明纤维素膜的热膨胀系数约为 6.9×10^{-6} ,远优于玻璃材料。

纤维素膜作为一种低成本、轻薄柔性的电极材料表现出很大的应用潜力。Li等^[43]通过电化学聚合的方法在细菌纤维素/碳纳米管薄膜上制备聚苯胺,得到的复合材料可作为全固态纸基柔性超级电容器材料。薄膜表现出非常好的电化学性能,在 $1\text{ A}/\text{g}$ 电流密度下,其容量值达到 $656\text{ F}/\text{g}$,而且具有非常优越的充放电循环稳定性,充放电1 000次后其容量值仅仅衰减0.5%。Hamedi等^[44]发现纳米纤维素纤维(NFC)可以作为很好的单壁碳纳米管(SWNT)的分散剂,分散极限可达到40%。这种NFC/SWNT复合膜弹性模量可以达到13.3 GPa,强度达到307 MPa,最大导电率为 $200\text{ S}/\text{cm}$,电流密度可达 $1400\text{ A}/\text{cm}$ 。

4.3 智能膜材料

随着膜科学的发展,人们对膜材料的要求越来越高,膜不仅仅单纯的作为一种功能材料被动的使用,而且应该对环境具有一定的智能行为,产生相应的响应或者反馈信号。纤维素膜材料作为智能膜材料中重要的一份子,在智能检测、传感等领域表现出巨大的应用潜力。将氧化石墨烯(GO)均匀的分散到纤维素溶液中,通过原位还原Chen等^[45]制备了GO/

cellulose多功能传感膜。当外界环境变化时,如温度、湿度、压力、流体,GO/cellulose传感膜会通过电阻的变化应答环境的变化。这种智能传感膜还可以对呼吸循环以及人体动作行为产生相应的电阻响应。Egorov等^[46]提出了一种重金属离子检测膜。将纤维素与1-(2-pyridylazo)-2-naphthol混合制备出对金属离子 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 具有颜色响应的复合膜,检测限可达 $10^{-6}\text{ mol}/\text{L}$ 。

5 纤维素纤维

5.1 纺织纤维

纤维素纤维作为一种重要日用品材料已经有上百年的历史了,如织物、纱布等已成为人们日常生活当中不可或缺的物资材料Cai^[47]、Qi^[48]等利用自主研发的碱/脲体系得到均匀的纤维素溶液,采用中试纺丝设备制备了一系列的纤维素纤维,所得纤维的表面光滑、结构致密、染色性好,力学性能与商品化的黏胶纤维非常接近。与其他纤维素纤维工艺相比,这种方法所需溶剂价格低廉、对环境污染小,纤维生产工艺简单易行、生产周期短,是一种有望代替粘胶工艺的生产纤维素纤维新方法。采用这类型纤维素溶剂,Zhu等^[49]通过湿法纺丝制备了一种高强度纤维素复丝纤维。通过低温植酸浴中再生后,纤维素纤维会趋向于以平行并列方式聚集而形成纤维素复丝。这种复丝纤维表现出高结晶度和取向性,湿态和干态的抗拉强度分别达到2.5、3.5 cN/dtex。研究人员还发现5%的植酸盐再生浴会促进纤维素纤维形成均匀精密的结构,纤维的韧性和断裂伸长分别达到3.43 cN/dtex和10.2%^[50]。

5.2 导电纤维

导电纤维作为可穿戴电子器件领域的一种重要材料形态,近年来吸引了大量科学家关注。纤维素纤维作为纤维材料类最重要的类型之一,由于其具有高强度、高韧性、可编织性、以及低密度等特点,被认为是一种理想的导电纤维前驱体,受到了研究人员的广泛关注。Li等^[51]通过3D打印技术成功制备出高导电性和高强度的微纤维。研究人员以CNT-NFC混合溶液为墨水,乙醇为固化浴,使用3D打印技术成功制备出CNT-NFC复合纤维。这种纤维机械强度可达 $(247\pm 5)\text{ MPa}$,导电率达到 $(216.7\pm 10)\text{ S}/\text{cm}$ 。Miyachi等^[52]以离子液体[EMIM][Ac]为多壁碳纳米管(MWNT)和纤维素的溶剂,MWNT溶液为核溶液,纤维素溶液为壳溶液,通过同轴电纺工艺制备了一种以MWNT为核,纤维素为壳的复合导电纤维。当加入45% MWNT,纤维导电率可达 $10.7\text{ S}/\text{m}$ 。

导电高分子兼具金属半导体的电学性能和普通

合成高分子的化学性能,但由于其较差的力学性能限制了这类化合物的应用范围。纤维素作为一种力学与化学性能良好的天然高分子,能够很好的与聚苯胺、聚吡咯等导电高分子互补得到性能良好的纤维素功能材料。Shi等^[53]在NaOH/urea首次将疏水性的聚苯胺与亲水性的纤维素混合湿纺制备得到PANI/cellulose复合纤维。研究人员发现当PANI含量较低时,PANI/cellulose复合纤维表现出由绝缘体向半导体转变的行为,作为防静电纤维有很大的应用价值。Zhang等^[54]通过碳化聚吡咯/细菌纤维素的复合物得到核壳结构氮掺杂的碳纳米纤维。这种复合材料表现出优异的倍率性能和循环稳定性,是一种非常有潜力的环境友好型电极材料。

6 结论和展望

随着能源危机和环境恶化的加剧,可再生资源特别是生物质资源的开发和利用已成为当今世界共识。开发和利用纤维素这种自然界中含量最丰富的生物质资源来构筑新材料符合未来发展趋势,同时也符合中国可持续发展战略。纤维素基功能材料不仅充分利用了纤维素来源丰富、可再生、易降解、生物相容性好等特点,同时,通过与其他功能单体发生反应或者杂化赋予了纤维素材料光、磁、电、催化、吸附等多种功能,极大地拓宽了纤维素的应用范围。随着纤维素绿色溶解体系的开发,以及各种新工艺、新方法、新技术的发展和应用,纤维素基材料逐渐向多样化、功能化、智能化趋势发展,在环境工程、生物工程、医学工程、智能电子等领域都表现出广阔的应用前景。

然而,随着人们对材料要求的提高,纤维素基功能材料也面临着诸多挑战。对于纤维素微球来说,其大部分应用都要涉及微球内部网络的传质,然而现在大部分纤维素球内部网络多为微孔结构,溶质在其内部的传输主要以扩散为主,导致较低传质速率,降低了处理效率,因此,寻找一种合适的造孔技术扩大其传质面积,加快传质速率是突破此瓶颈的关键;对于纤维素凝胶和膜来说,受困于其本身较弱机械性能,在应用过程中常常容易断裂塌陷,使用价值和寿命大大减小。目前提高纤维素材料强度的方法较为单一,主要有两种:交联或引入增强组分。然而,这两种策略不仅工艺繁琐,而且也会一定程度上影响材料的生物相容性、热稳定性、可降解性等,还需进一步制备和开发高韧性高强度的纤维素凝胶和膜;纤维素纤维作为一种纺织纤维早已渗透在人们的日常生活中,然而,黏胶法生产的纤维仍占据市场主导地位,生产过程中需要使用多种有毒有害物质,对环

境造成极大的污染。近年来,随着各种新型绿色溶剂的开发,虽对其形成一定冲击,但仍处于小试阶段,还需进一步的开发和完善生产工艺。迄今为止,纤维素基功能材料在实际中虽有一定应用,但大部分仍处于基础研究阶段,还需要进一步深入研究和开发完善,扩大其应用范围,促进其在实际当中的应用,从而创造显著的经济和社会效益。

参考文献:

- [1] Klemm D,Heublein B,Fink H P,et al.Cellulose:Fascinating biopolymer and sustainable raw material[J].*Angewandte Chemie(International Edition)*,2005,44(22):3358–3393.
- [2] Shen Li,Patel M K.Life cycle assessment of polysaccharide materials:A review[J].*Journal of Polymers and The Environment*,2008,16(2):154–167.
- [3] John M J,Thomas S.Biofibres and biocomposites[J].*Carbohydrate Polymers*,2008,71(3):343–364.
- [4] Sun J X,Sun X F,Zhao H,et al.Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse[J].*Polymer Degradation and Stability*,2004,84(2):331–339.
- [5] Habibi Y,Lucia L A,Rojas O J.Cellulose nanocrystals: Chemistry,self-assembly,and applications[J].*Chemical Reviews*,2010,110(6):3479–3500.
- [6] Ruan C Q,Stromme M,Lindh J.Preparation of porous 2,3-dialdehyde cellulose beads crosslinked with chitosan and their application in adsorption of congo red dye[J].*Carbohydrate Polymers*,2018,181:200–207.
- [7] Prasad K,Mondal D,Sharma M,et al.Stimuli responsive ion gels based on polysaccharides and other polymers prepared using ionic liquids and deep eutectic solvents[J].*Carbohydrate Polymers*,2018,180:328–336.
- [8] Wang Sen,Lu Ang,Zhang Lina.Recent advances in regenerated cellulose materials[J].*Progress in Polymer Science*,2016,53: 169–206.
- [9] Hirota M,Tamura N,Saito T,et al.Surface carboxylation of porous regenerated cellulose beads by 4-acetamide-TEMPO/NaClO/NaClO(2) system[J].*Cellulose*,2009,16(5): 841–851.
- [10] Ettenauer M,Loth F,Thuemmler K,et al.Characterization and functionalization of cellulose microbeads for extracorporeal blood purification[J].*Cellulose*,2011,18(5):1257–1263.
- [11] Zhang Xiaomei,Yu Hongwen,Yang Hongjun,et al. Graphene oxide caged in cellulose microbeads for removal of malachite green dye from aqueous solution[J].*Journal of Colloid and Interface Science*,2015,437:277–282.
- [12] Rocha I,Lindh J,Hong J,et al.Blood compatibility of sulfonated cladophora nanocellulose beads[J].*Molecules*, 2018,23:6013.

- [13] Wang D M,Hao G,Shi Q H,et al.Fabrication and characterization of superporous cellulose bead for high-speed protein chromatography[J].*Journal of Chromatography(A)*,2007,1146(1):32–40.
- [14] Bilkova Z,Slovakova M,Lycka A,et al.Oriented immobilization of galactose oxidase to bead and magnetic bead cellulose and poly(HEMA-co-EDMA) and magnetic poly(HEMA-co-EDMA) microspheres[J].*Journal of Chromatography(B)*,2002,770:25–34.
- [15] Barkhordari S,Yadollahi M,Namazi H.pH sensitive nanocomposite hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide as drug delivery systems[J].*Journal of Polymer Research*,2014,21:4546.
- [16] Du Kaifeng,Yan Min,Wang Quanyi,et al.Preparation and characterization of novel macroporous cellulose beads regenerated from ionic liquid for fast chromatography[J].*Journal of Chromatography(A)*,2010,1217(8):1298–1304.
- [17] Du Kaifeng.Ionic liquid-regenerated macroporous cellulose monolith:Fabrication,characterization and its protein chromatography[J].*Journal of Chromatography(A)*,2017,1494:40–45.
- [18] Deng Chun,Liu Jing,Zhou Wei,et al.Fabrication of spherical cellulose/carbon tubes hybrid adsorbent anchored with welan gum polysaccharide and its potential in adsorbing methylene blue[J].*Chemical Engineering Journal*,2012,200:452–458.
- [19] Du Kaifeng,Liu Xiaohong,Li Shikai,et al.Synthesis of Cu^{2+} chelated cellulose/magnetic hydroxyapatite particles hybrid beads and their potential for high specific adsorption of histidine-rich proteins[J].*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2018,6(9):11578–11586.
- [20] Du Kaifeng,Li Shikai,Zhao Liangshen,et al.One-step growth of porous cellulose beads directly on bamboo fibers via oxidation-derived method in aqueous phase and their potential for heavy metal ions adsorption[J].*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2018,6(12):17068–17075.
- [21] Domingues R MA,Gomes M E,Reis R L.The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies[J].*Biomacromolecules*,2014,15(7):2327–2346.
- [22] Yang X,Bakaic E,Hoare T,et al.Injectable polysaccharide hydrogels reinforced with cellulose nanocrystals:Morphology,rheology,degradation,and cytotoxicity[J].*Biomacromolecules*,2013,14(12):4447–4455.
- [23] Ye Dongdong,Cheng Qiaoyun,Zhang Qianlei,et al.Deformation drives alignment of nanofibers in framework for inducing anisotropic cellulose hydrogels with high toughness[J].*ACS Applied Materials & Interfaces*,2017,9(49):43154–43162.
- [24] Yang Xuefeng,Liu Guoqiang,Peng Liao,et al.Highly efficient self-healable and dual responsive cellulose-based hydrogels for controlled release and 3d cell culture[J].*Advanced Functional Materials*,2017,27:170317440.
- [25] Chang Chunyu,Peng Jun,Zhang Lina,et al.Strongly fluorescent hydrogels with quantum dots embedded in cellulose matrices[J].*Journal of Materials Chemistry*,2009,19(41):7771–7776.
- [26] Sidorenko A,Krupenkin T,Taylor A,et al.Reversible switching of hydrogel-actuated nanostructures into complex micropatterns[J].*Science*,2007,315(5811):487–490.
- [27] Chang Chunyu,He Meng,Zhou Jinping,et al.Swelling behaviors of pH and salt-responsive cellulose-based hydrogels[J].*Macromolecules*,2011,44(6):1642–1648.
- [28] Shi Xingwei,Hu Yanli,Tu Kai,et al.Electromechanical polyaniline-cellulose hydrogels with high compressive strength[J].*Soft Matter*,2013,9(42):10129–10134.
- [29] Wang Qinwen,Tang Aimin,Liu Yuan,et al.A tunable photoluminescent composite of cellulose nanofibrils and CdS quantum dots[J].*Nanomaterials*,2016,6(19):164–168.
- [30] Liu Lin,Liao Qian,Xie Jinpeng,et al.Synthetic control of three-dimensional porous cellulose-based bioadsorbents: Correlation between structural feature and metal ion removal capability[J].*Cellulose*,2016,23(6):3819–3835.
- [31] Yousefi N,Wong K KW,Hosseini Z,et al.Hierarchically porous,ultra-strong reduced graphene oxide-cellulose nanocrystal sponges for exceptional adsorption of water contaminants[J].*Nanoscale*,2018,10(15):7171–7184.
- [32] Zhang Hui,Li Yuqi,Xu Yaoguang,et al.Versatile fabrication of a superhydrophobic and ultralight cellulose-based aerogel for oil spillage clean-up[J].*Physical Chemistry(Chemical Physics)*,2016,18(40):28297–28306.
- [33] Li Nan,Chen Wei,Chen Guangxue,et al.Low-cost,sustainable,and environmentally sound cellulose absorbent with high efficiency for collecting methane bubbles from seawater[J].*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2018,6(5):6370–6377.
- [34] Hu Yijie,Tong Xing,Zhuo Hao,et al.3D hierarchical porous N-doped carbon aerogel from renewable cellulose:An attractive carbon for high-performance supercapacitor electrodes and CO_2 adsorption[J].*RSC Advances*,2016,6(19):15788–15795.
- [35] Fan Peidong,Ren Jia,Pang Kanglei,et al.Cellulose-solvent-assisted,one-step pyrolysis to fabricate heteroatoms-doped porous carbons for electrode materials of supercapacitors[J].*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2018,6(6):7715–7724.
- [36] Tan Sicong,Li Jiajia,Zhou Lijie,et al.Fabrication of a flexible film electrode based on cellulose nanofibers aerogel dispersed with functionalized graphene decorated with SnO_2 for supercapacitors[J].*Journal of Materials Science*,2018,

- 53(16):11648–11658.
- [37] Qi Haisong, Maeder E, Liu Jianwen. Electrically conductive aerogels composed of cellulose and carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry(A)*, 2013, 1(34):9714–9720.
- [38] Yang Chuang, Chen Chuchu, Pan Yuanyuan, et al. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182:264–271.
- [39] Yang Q L, Fukuzumi H, Saito T, et al. Transparent cellulose films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(7):2766–2771.
- [40] Sehaqui H, Zhou Q, Ikkala O, et al. Strong and tough cellulose nanopaper with high specific surface area and porosity[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(10):3638–3644.
- [41] Zhu Mingwei, Wang Yilin, Zhu Shuze, et al. Anisotropic, transparent films with aligned cellulose nanofibers[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21):160628421.
- [42] Guo Bingqian, Chen Wufeng, Yan Lifeng. Preparation of flexible, highly transparent, cross-linked cellulose thin film with high mechanical strength and low coefficient of thermal expansion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(11):1474–1479.
- [43] Li Shaohui, Huang Dekang, Zhang Bingyan, et al. Flexible supercapacitors based on bacterial cellulose paper electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4:130165510.
- [44] Hamed M M, Hajian A, Fall A B, et al. Highly conducting, strong nanocomposites based on nanocellulose-assisted aqueous dispersions of single-wall carbon nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3):2467–2476.
- [45] Chen Y, Poetschke P, Pionteck J, et al. Smart cellulose/graphene composites fabricated by in situ chemical reduction of graphene oxide for multiple sensing applications[J]. *Journal of Materials Chemistry(A)*, 2018, 6(17):7777–7785.
- [46] Egorov V M, Smirnova S V, Formanovsky A A, et al. Dissolution of cellulose in ionic liquids as a way to obtain test materials for metal-ion detection[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(6):2263–2269.
- [47] Cai Jie, Zhang Lina, Zhou Jinping, et al. Multifilament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution: Structure and properties[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(6):821.
- [48] Qi Haisong, Cai Jie, Zhang Lina, et al. Influence of finishing oil on structure and properties of multi-filament fibers from cellulose dope in NaOH/urea aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2008, 15(1):81–89.
- [49] Zhu Kunkun, Qiu Cuibo, Lu Ang, et al. Mechanically strong multifilament fibers spun from cellulose solution via inducing formation of nanofibers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4):5314–5321.
- [50] Qiu Cuibo, Zhu Kunkun, Zhou Xin, et al. Influences of coagulation conditions on the structure and properties of regenerated cellulose filaments via wet-spinning in LiOH/urea solvent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3):4056–4067.
- [51] Li Yuanyuan, Zhu Hongli, Wang Yibo, et al. Cellulose-nanofiber-enabled 3D printing of a carbon-nanotube microfiber network[J]. *Small Methods*, 2017, 1:170022210.
- [52] Miyauchi M, Miao Jianjun, Simmons T J, et al. Conductive cable fibers with insulating surface prepared by coaxial electrospinning of multiwalled nanotubes and cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(9):2440–2445.
- [53] Shi Xingwei, Hu Yanli, Fu Feiya, et al. Construction of PANI-cellulose composite fibers with good antistatic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry(A)*, 2014, 2(21):7669–7673.
- [54] Zhang Zhian, Zhang Juan, Zhao Xingxing, et al. Core-sheath structured porous carbon nanofiber composite anode material derived from bacterial cellulose/polypyrrole as an anode for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 95:552–559.



杜开峰, 博士, 教授, 博士生导师, 四川省海外高层次留学人才, 2016年四川大学“化工之星”优秀人才获得者, 2014年四川大学优秀青年学者科研基金获得者。2013年国家公派赴美国加州大学洛杉矶分校做访问学者, 2016年赴德国克劳斯塔尔工业大学进行工程培训。主要从事色谱分离及柱技术、生物质资源化及诊断试剂开发等研究, 先后主持了国家自然科学基金、四川大学优秀青年学者科研基金、军工和企业等10余项科技项目, 出版专著3部, 发明专利9项, 发表SCI学术论文40多篇。

(编辑 黄小川)

引用格式: Du Kaifeng, Qiao Liangzhi. Cellulose-based functional materials[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2019, 51(3): 9–16. [杜开峰, 乔亮智. 纤维素基功能材料[J]. *工程科学与技术*, 2019, 51(3):9–16.]