

天然木棉纤维/磁性纳米粒子原位复合反应特性研究

Study on Characteristics of *In-situ* Composition of Nature Kapok Fibers/ Magnetic Nanoparticles

唐爱民, 王 鑫, 陈 港, 张宏伟

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

TANG Ai-min, WANG Xin, CHEN Gang, ZHANG Hong-wei

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

摘要: 以天然木棉纤维为基材, 用原位复合法制备磁性纳米复合纤维。研究预处理及熟化方式对复合效果的影响, 用 SEM, AFM, X 射线衍射, 超导量子磁强计(SQUID)对复合纤维的结构与磁性进行表征。研究表明: 预处理后木棉纤维是有效的模板材料, 磁性粒子不仅在纤维表面还可在纤维空腔内复合, 粒径为 30~100nm, 晶体类型为 γ -Fe₂O₃; 静磁场熟化复合的铁含量最高为 7.54% (质量分数)。SQUID 显示制备的木棉/磁性纳米复合纤维具有超顺磁性。

关键词: 木棉纤维; 磁性纳米复合材料; 原位; 预处理

中图分类号: TS761.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0080-05

Abstract: Kapok fiber/magnetic nanocomposites were prepared by *in-situ* composition using nature kapok fibers as matrix. The influences of pretreatment and maturing methods on composition efficiency were studied. The structure and magnetic properties were characterized by SEM, AFM, X-ray diffraction and superconducting quantum interference device (SQUID). Results showed that kapok fibers were suitable templates for the composition and magnetic particles were composited both on fibers' surface and the inner surface of the lumen. The iron oxide synthesized was mainly in the C phase of γ -Fe₂O₃ and its size was between 30~100nm. The kapok fibers/magnetic nanocomposite prepared by maturing under a static magnetic field yields the highest mass fraction of Fe as 7.54%. SQUID showed that the kapok fiber/magnetic nanocomposite was superparamagnetic.

Key words: kapok fiber; magnetic nanocomposite; *in-situ*; pretreatment

纤维素作为地球上最为丰富的可再生高分子, 是一种对环境友好的绿色材料, 每年通过植物光合作用生产的纤维素达 $10^{11} \sim 10^{12}$ 吨, 纤维素不仅广泛应用于造纸、纺织、功能材料等领域, 而且作为一种重要的生物质资源, 纤维素还是未来生物质能源和化工原料的重要来源之一^[1], 因此纤维素的功能化及资源化综合利用是当前材料科学、高分子材料、生物质能源和化工研究的热点领域之一。由于纤维素纤维是多孔性结构材料, 其中大部分的微孔孔径在纳米数量级^[2,3], 丰富的纳米级微孔可作为模板使用^[4,5], 通过原位复合的方法可制备各种纳米复合材料。但不同来源、不同种类的纤维素纤维的微孔形状、尺寸和数量不尽相同, 同时由于纤维素纤维本身复杂的层次结构和凝聚态结构, 使得纤维素纤维对化学试剂的可及度较低。因此,

如何选择适宜的纤维素纤维材料以及提高材料对化学试剂的可及度^[6]成为原位复合法制备纤维素/磁性纳米复合材料需要解决的首要问题。木棉纤维是热带植物木棉的果实纤维^[7,8], 其主要成分是纤维素, 由于具有独特的薄壁大中空形态结构和优良的拒水吸油性能, 常用作絮填料、浮力材料、吸油材料, 在纺织材料及军事材料等方面具有广阔的应用前景。作为一种天然的纤维素纤维, 木棉纤维能否作为纤维素/磁性纳米复合材料制备的“模板”材料使用, 这是非常值得关注的问题。本工作以天然木棉纤维为复合基材, 采用不同的方法对其进行预处理以提高木棉纤维对前驱体溶液的可及度, 研究预处理方法对木棉纤维/磁性纳米粒子原位复合反应特性的影响, 采用扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、超导量子磁强计(SQUID)对制备

的木棉/磁性纳米复合纤维的形貌结构和磁性能进行了表征。本工作制备的木棉/磁性纳米复合纤维,可望在电磁波屏蔽、防伪纸及防伪包装、磁性过滤等领域得到应用,对开拓木棉纤维的应用新领域具有重要的参考意义。

1 实验

1.1 原料与试剂

木棉纤维,广东产;氯化亚铁、氢氧化钠、30%过氧化氢均为分析纯。

1.2 木棉纤维/磁性纳米复合材料制备

木棉纤维的打浆预处理:采用槽式打浆机将木棉纤维进行切断处理^[9]。

木棉纤维的碱预处理:将切断后的木棉纤维用0.19mol/L氢氧化钠溶液于90℃处理60min,抽滤、洗涤,测定水分后备用。

木棉纤维的超声波预处理:将经过槽式打浆机打浆切短40min后的木棉纤维样品,配成1%(质量分数,下同)浆浓悬浮液,用JY92-II超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司生产,工作频率范围23~25kHz,随机变幅杆直径10mm。于300W功率下处理15min,蒸馏水洗,抽滤,测定水分后备用。

取经过预处理后的木棉纤维样品3g为复合基材,以氯化亚铁溶液为前驱体溶液,加入氢氧化钠作沉淀剂,通过化学共沉淀方法制备铁氧体,用原位复合的方法^[9]制备木棉/磁性纳米复合纤维。按文献[10]测定样品的灰分,用原子吸收光谱法测定复合纤维的铁含量,以此评价样品中磁性粒子的复合量及复合效果。

1.3 结构与性能表征

待测试样于45~50℃真空干燥4h,粘台,真空喷金,用LEO 1530 VP(德国LEO公司)场发射扫描电镜(SEM)观察样品的表面形貌和微细结构;用原子力显微镜(AFM,美国Veeco Metrology Group, Veeco Di Multimode SPM)观察样品的超微结构,操作模式为轻敲模式(Tapping mode);用日本理学D/MAX-1200型X射线衍射仪对复合的磁性粒子的结晶结构进行分析;用超导量子磁强计(SQUID,中山大学化学与工程学院中心实验室)测定样品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 打浆对木棉纤维复合效果的影响

天然木棉纤维长度较长(8~34mm)且两端封闭,为了充分有效地利用木棉纤维的中空特性,同时使木棉纤维的长度适于造纸应用的要求,首先对木棉纤维进行打浆处理^[9]。将经过不同打浆时间(40, 50, 60min)处理的木棉纤维样品(KB40, KB50, KB60)作为复合的基材,以原位复合法制备木棉/磁性纳米复合纤维,通过灰分和铁含量的测定,研究打浆处理对复合效果的影响,结果见表1。打浆40min后的木棉纤维KB40复合的样品SB40复合效果最好,其灰分和铁含量最高,分别为5.85%,4.33%;打浆30min的木棉纤维KB30复合的样品SB30次之,其铁含量为3.73%;打浆50min的木棉纤维复合的铁质量分数为3.32%;打浆60min的木棉纤维表面复合的样品铁含量最少,为2.93%。表1数据显示复合量与打浆时间没有线性关系,其原因还有待进一步研究。

表1 打浆对木棉纤维复合效果的影响(复合次数2次)

Table 1 Influences of beating on *in-situ* composition efficiency of kapok fibers(repeat cycles: 2)

No	Matrix	Beating time / min	Mass fraction of ash / %	Mass fraction of Fe / %
SB30	KB30	30	4.81	3.73
SB40	KB40	40	5.85	4.33
SB50	KB50	50	4.29	3.32
SB60	KB60	60	4.37	2.93

图1的SEM图显示复合在木棉纤维上的磁性颗粒呈不规则的形状,磁性粒子在木棉纤维的外壁、空腔内壁均有附着,磁性颗粒在木棉纤维外壁上附着比较均匀,木棉纤维的胞腔中也有磁性粒子存在,但与木棉纤维表面相比数量相对较少。表明以原位复合方法制备木棉/磁性纳米复合纤维时,磁性粒子不仅可以在纤维的表面复合,还能进入木棉纤维的腔内,提高磁性粒

子的复合量。

2.2 预处理方式对木棉纤维复合特性的影响

以经过不同方式预处理后得到的木棉纤维样品为基材,研究了预处理方式对复合效果的影响,结果如表2所示。与打浆处理相比,木棉纤维经超声波和碱处理后,复合纤维的灰分和铁含量均有一定程度提高。经过碱处理、超声波处理后木棉纤维的复合效果与云

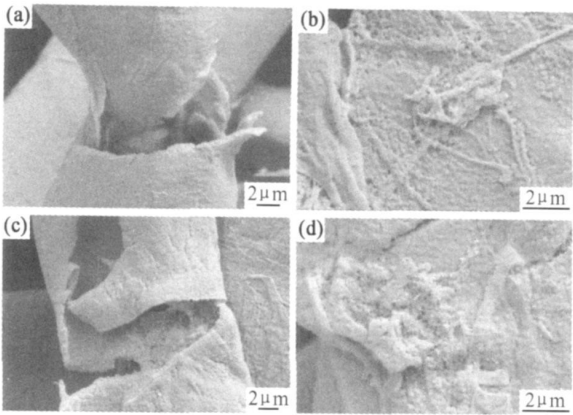


图 1 木棉纤维/磁性纳米复合纤维的 SEM 图

(a , (b SB40, 基材 KB40, 打浆 40min;
(c , (d SB60, 基材 KB60, 打浆 60min

杉化学浆纤维的复合效果相当, 说明木棉纤维经过预处理后可作为有效的模板材料用于磁性纳米复合纤维的制备。

2 3 熟化方式对木棉纤维复合反应的影响

原位复合法制备木棉磁性纳米纤维的影响因素很多, 不仅受到纤维原料特性、复合反应条件如反应温度、时间、前驱体浓度等影响, 熟化方式也会对复合效果有影响。因此, 本工作将反应体系置于不同的环境中进行熟化, 研究熟化方式对复合效果的影响。采用的熟化方式有: 机械搅拌熟化、静磁场熟化、超声波熟化, 结果如表 3 所示。

表 3 表明静磁场熟化的复合效果最好, 其复合纤维样品 KSB12 的灰分和铁含量最高, 分别为 13.07%, 7.54%; 其次为超声波熟化, 其复合纤维样品 KSB13 的灰分和铁含量分别为 12.29%, 6.55%。可见, 熟化方式对木棉纤维的复合效果有较大影响, 静磁场熟化和超

表 2 预处理方式对木棉纤维复合效果的影响(复合次数 4 次)

Table 2 Influences of pretreatment method on *in-situ* composition efficiency of kapok fibers(repeat cycles: 4

No	Matrix	Pretreatment method	Mass fraction of ash / %	Mass fraction of Fe / %
KSB8	KB40	Beating, 40min	9.54	5.93
KSB9	AKB44	Treated with 0.019mol/LNaOH	10.83	6.44
KSB10	CKB1	Treated with a ultrasound wave	10.05	6.11
YS11	Spruce fibers, KP1	Untreated	10.55	6.63

表 3 熟化方式对木棉纤维复合效果的影响(复合次数 4 次)

Table 3 Influences of maturing methods on composition efficiency of kapok fibers(repeat cycles: 4

No	Maturing method	Condition	Mass fraction of ash / %	Mass fraction of Fe / %
KSB11	Mechanical agitation	Agitation speed 200r/min	10.41	5.94
KSB12	Maturing under a static magnetic field	0.353T	13.07	7.54
KSB13	Ultrasound-assisted maturing	400W, 40min	12.29	6.55

声波熟化均比机械搅拌熟化效果好, 其中采用静磁场熟化方式制备的复合纤维样品铁含量最高。

2 4 木棉纤维/磁性纳米复合纤维结构与性能表征

图 2 是木棉纤维/磁性纳米复合纤维样品的 AFM 图。图 2 中垂直方向为纤维的轴向, 图 2a, c, e, g 为形貌图, 图 2b, d, f, h 为相位图, 形貌图中较亮的部分为纤维凸起、平面较高造成的。从图 2 可以看到未复合的木棉纤维样品 KB40(经打浆 40min 处理, 见图 2a, b 其表面的微细纤维束和微细纤维呈不规则排列, 在微细纤维之间填充有球状木素结构物质^[11, 12]; KB40 复合后的样品 KSB8(见图 2c, d 显示纤维表面的微细纤维被生成的磁性颗粒覆盖, 且磁性粒子均匀分布在

纤维表面, 颗粒大部分为球形, 并有少量的棒状、针状颗粒, 根据统计颗粒的直径分布在 30~100nm 之间, 平均为 78nm; 未复合木棉纤维样品 AKB44(经打浆 40min 再碱处理)的表面出现了微细纤维分离, 微细纤维在表面呈网状排列, 而颗粒状的木素结构消失(见图 2e, f)。AKB44 复合后的纤维样品 KSB9(见图 2g, h 表面也有大量的铁氧体分布, 但颗粒有聚集现象, 颗粒形状为球状、棒状, 其中棒状颗粒增多, 含有少量针状颗粒。其原因可能是经打浆-碱处理的木棉纤维其细胞壁出现微细纤维分离, 暴露的微细纤维间孔隙形成了良好的模板, 有利于控制氧化铁晶体的大小和生长方向。

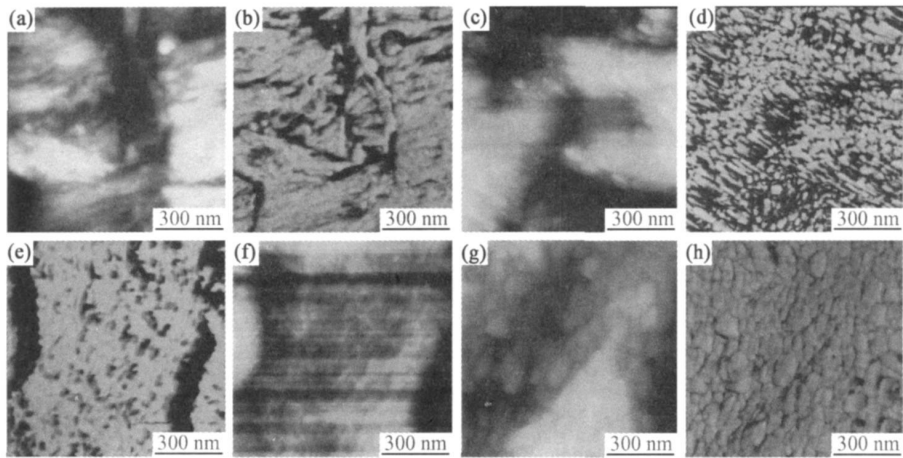


图 2 木棉/ 磁性纳米复合纤维样品的 AFM 图

(a , (b KB40, 打浆 40min 木棉纤维, (a 高度图, (b 相位图; (c , (d KSB8, KB40 复合后样品, (c 高度图, (d 相位图; (e (f AKB44, 打浆 40min 再碱处理的木棉纤维, (e 高度图, (f 相位图; (g , (h KSB9, AKB44 复合后样品, (g 高度图, (h 相位图

Fig. 2 AFM image of kapok/ magnetic nanocomposite fibers

(a and (b KB40, kapok fibers after beaten 40min, (a height image, (b phase image; (c and (d KSB8, composites sample from KB40 matrix, (c height image, (d phase image; (e and (f AKB44, kapok fibers after beaten 40min and treated with 0.019mol/L NaOH solution, (e height image, (f phase image; (g and (h KSB9, composites sample from AKB44 matrix, (g height image, (h phase image

图 3 是木棉纤维/ 磁性纳米复合纤维样品的 X 射线衍射图。2 θ 为 15~ 16°, 22.5° 处出现的衍射峰为纤维素的特征衍射峰。图 3 中也出现了新的衍射峰。复合样品 KSB9 的 X 射线衍射线对应的晶面间距为 0.25170, 0.20824, 0.14705, 0.16159, 0.17078nm, 与 γ -Fe₂O₃ 的标准卡片(JCPDS39-1346) 的晶面间距值一致, 说明复合纤维样品 KSB9 上形成了完整的 γ -Fe₂O₃ 晶型, 且纯度较高; 而复合样品 KSB8 衍射图中的衍射峰线少, 未出现完整的 γ -Fe₂O₃ 的三强线吸收, 仅具有 d 值为 0.25089, 0.14753nm 的 γ -Fe₂O₃ 最强的特征吸收, 缺少晶面(511) 上的特征峰衍射, 说明结晶不完善或不纯。

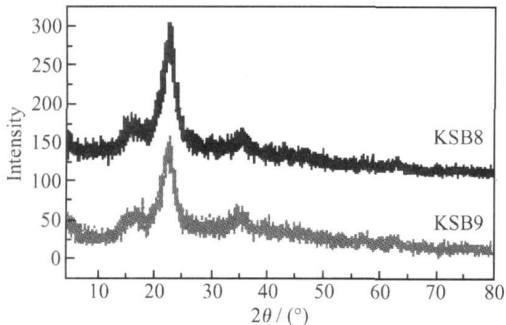


图 3 木棉纤维/ 磁性纳米复合纤维的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of kapok fiber/ magnetic nanocomposites

图 4 是用超导量子磁强计(SQUID) 测定的木棉纤维/ 磁性纳米复合纤维样品的磁化曲线。磁化曲线互相重合, 表现出可逆的磁化过程, 剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c 均为零, 这是因为木棉纤维中复合的磁性粒尺寸为 30~ 100nm, 小于 γ -Fe₂O₃ 出现单磁畴的临界尺寸(166nm^[13]) 所致。

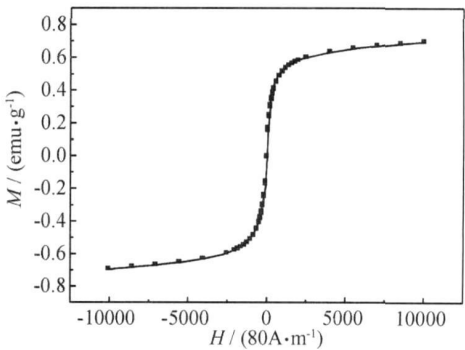


图 4 木棉/ 磁性纳米复合纤维的磁化曲线
Fig. 4 Magnetization curve of kapok fiber/ magnetic nanocomposite fibers

3 结论

(1 经过打浆、超声波、碱预处理后的木棉纤维是有效的模板材料, 磁性粒子不仅在纤维表面还可在木棉纤维空腔内复合, 其粒径为 30~ 100nm, 复合的磁

性铁氧体粒子的晶体类型为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

(2) 熟化方式对木棉纤维的复合效果有较大影响, 静磁场熟化和超声波熟化均比机械搅拌熟化效果好, 其中静磁场熟化复合的铁含量最高为 7.54%。

(3) SQUID 测定的磁化曲线显示制备的木棉/磁性纳米复合纤维具有超顺磁性。

参考文献

- [1] ZUGENMAYER P. Crystalline cellulose and derivatives: characterization and structures[M]. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. 1- 2.
- [2] BERTHOLD J, SALMÉN L. Inverse size exclusion chromatography(ISEC) for determining the relative pore size distribution of wood pulps[J]. *Holzforstung*, 1997, 51(4): 361- 368.
- [3] MWAIKAMBO L Y, ANSELL M P. The determination of porosity and cellulose content of plant fibers by density[J]. *J Materials Sci*, 2001, 20: 2095- 2096.
- [4] RAYMOND L, REVOLD H, MARCHESSAULT R H. In situ synthesis of ferrites in celluloses[J]. *Chem Mater*, 1994, (6): 249- 255.
- [5] SUBER L, FOGLIA S, INGO G M. Synthesis, and structural and morphological characterization of iron oxide-ion-exchange resin and-cellulose nanocomposites[J]. *Appl Organometal Chem*, 2001, 15: 414- 420.
- [6] CARRAZANA-GARCIA J A, LOPEZ-QUINTELA M A, REVASREY J. Characterization of ferrite particles synthesized in presence of cellulose fibers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-*

chemical and Engineering Aspects, 1997, 121: 61- 66.

- [7] 肖红, 于伟东, 施桐梧. 木棉纤维的特征与应用前景[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2005, 4(31): 121- 125.
- [8] MAXIMA K H, FLAVIER E, KUGA S. Excellent oil absorbent kapok fiber: fiber structure, chemical characteristic, and application[J]. *J Wood Sci*, 2000, 46: 401- 404.
- [9] 唐爱民, 张宏伟, 陈港, 等. 原位复合法制备纤维素/磁性纳米复合材料的初步研究[J]. *中国造纸学报*, 2006, (4): 66- 69.
- [10] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2003.
- [11] GUSTAFSSON J, CIOVICA L, PELTONEN J. The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [J]. *Polymer*, 2003, 44: 661- 662.
- [12] SIMOLA A J, MALKAVARAB P, ALNB R, et al. Scanning probe microscopy of pine and birch kraft pulp fibres [J]. *Polymer*, 2000, 41: 2121- 2122.
- [13] YANG X T, XU L, NG SIU C, et al. Magnetic and electrical properties of polypyrrole coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite particles [J]. *Nanotechnology*, 2003, 14: 624- 629.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50573022)

收稿日期: 2008-06-10; 修订日期: 2008-08-12

作者简介: 唐爱民(1965—, 女, 博士, 副教授, 主要从事天然高分子、纳米复合材料、特种纸与功能纸研究, 联系地址: 广州市五山路 381 号华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室(510640)。E-mail: amtang@scut.edu.cn

(上接第 79 页)

- [5] WANG Q, JAVEY A, TU R, et al. Germanium nanowire field-effect transistors with SiO_2 and high-k HfO_2 gate dielectrics [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2432- 2434.
- [6] GOLDBERGER J, SIRBULY D J, LAW M, et al. ZnO nanowire transistor [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9- 14.
- [7] LIANG G, XIANG J, KHARCHE N, et al. Performance analysis of a Ge/Si core/shell nanowire field-effect transistor [J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 642- 646.
- [8] MA R M, DAI L, QIN G G. High-Performance nanoschottky diodes and nanos-MESFETs made on single CdS nanobelts [J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 868- 873.
- [9] NG H T, HAN J, YAMADA T, et al. Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor [J]. *Nano Lett*, 2004, 4: 1247- 1252.
- [10] LI Q, YAM V W. High-yield synthesis of selenium nanowires in water at room temperature [J]. *Chem Commun*, 2006, 1: 1006- 1008.
- [11] GATES B, YIN Y, XIA Y. A solution-phase approach to the synthesis of uniform nanowires of crystalline selenium with lateral dimensions in the range of 10-30nm [J]. *Am Chem Soc*, 2000, 122 (50): 12582- 12583.

- [12] GATES B, MAYERS B, CATTLE B, et al. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium [J]. *Adv Funct Mater*, 2002, 12: 219- 227.
- [13] GATES B, MAYERS B, GROSSMAN A, et al. A Sonochemical approach to the synthesis of crystalline selenium nanowires in solutions and on solid supports [J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 1749- 1752.
- [14] MAYERS B, XIAY N. One-dimensional nanostructures of trigonal tellurium with various morphologies can be synthesized using a solution-phase approach [J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1875- 1881.
- [15] QIN D, ZHOU J, LUO C, et al. Surfactant-assisted synthesis of size-controlled trigonal Se/Te alloy nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 674- 679.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50703012)

收稿日期: 2008-07-15; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 覃东欢(1974—, 男, 博士, 副教授, 主要从事低维纳米材料合成以及无机-有机复合光电池研究, 联系地址: 华南理工大学材料学院光电所。E-mail: qindh@scut.edu.cn