

# TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的 制备及应用研究进展

Research Progress in Preparation and Application of  
TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers

戴 磊<sup>1,2</sup>, 龙 柱<sup>1,2</sup>, 张 丹<sup>1,2</sup>

(1 江南大学 纺织服装学院 造纸研究室, 江苏 无锡 214122;

2 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

DAI Lei<sup>1,2</sup>, LONG Zhu<sup>1,2</sup>, ZHANG Dan<sup>1,2</sup>

(1 Laboratory of Papermaking, School of Textiles & Clothing,

Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2 Key

Laboratory of Eco-textiles (Ministry of Education),

Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**摘要:** 介绍了 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维(TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers, TOCNs)近年来的研究成果,探讨了 TOCNs 制备方面的研究进展,其中包括 TEMPO 氧化反应体系的进展,各种纤维原料的研究以及氧化纤维素均质处理过程各影响因素的探讨。将 TOCNs 的应用研究成果系统归纳为四大类,即复合材料,膜材料,纳米纸及其他应用。评述了其发展概况,并指出了该催化氧化体系存在的问题及今后的发展方向。

**关键词:** TEMPO; 氧化; 纤维素; 纳米纤维

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.08.014

**中图分类号:** O636.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)08-0084-08

**Abstract:** The recent progress on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers(TOCNs) was reviewed. Research progress on fabrication of TOCNs was discussed, including development of TEMPO-mediated oxidation system, research on various of cellulose raw materials, and factor influencing the homogenization of TEMPO-oxidized cellulose. The latest application of TOCNs in composite materials, films, nanopapers and other fields was discussed. Furthermore, the development status was evaluated, the existing problems and developing trend of TOCNs were also introduced.

**Key words:** TEMPO; oxidation; cellulose; nanofiber

纤维素纳米纤维具有高结晶度、高强度及高比表面积等特性,加之具有轻质、生物相容性及可降解性,其在造纸、建筑、食品、电子产品、医学等众多领域具有极大的应用前景<sup>[1-3]</sup>。常见纤维素纳米纤维制备方法有机械法,化学法及生物处理法等。近年来,研究者发现 TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基)/NaBr/NaClO 体系可以在水溶液中选择性氧化纤维素伯醇羟基,天然纤维素的氧化发生在微纤维表面,能引入羧基、醛基而不改变纤维形态和结晶度<sup>[4,5]</sup>,氧化纤维素经均质处理制得纤维素纳米纤维<sup>[6]</sup>。TEMPO 氧化反应条件温和、操作简单、成本低且污染小。纳米纤维制备过程能耗低,得率高,所得纳米纤维长径比大,在水中能稳定分散而不聚集<sup>[1,7]</sup>。国内对 TEMPO 氧化纤维素纳米纤

维的研究相对较少,但涵盖原料研究及纳米纤维材料制备应用等多个方面<sup>[3,8-12]</sup>,国外科研工作者在近十年开始系统研究 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维,已经在纤维素原料影响、纳米纤维素制备及应用等方面做过许多研究<sup>[4-7]</sup>。本文综述了 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维近年的制备及应用发展情况,主要包括氧化体系改进、纤维素原料影响以及 TOCNs 在复合材料增强、膜材料以及纳米纸等方面的应用进展情况。

## 1 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维制备

### 1.1 TEMPO 氧化反应体系的发展

TEMPO 催化氧化纤维素 C6-醛基生成 C6-羧基图如图 1 所示<sup>[17]</sup>。NaClO 是该过程的主氧化剂,其首

先与 NaBr 形成 NaBrO,随后 NaBrO 将 TEMPO 氧化成亚硝鎓离子,亚硝鎓离子将伯醇羟基氧化成醛基(中间体),并最终生成羧基<sup>[13]</sup>。随着对该体系的研究,学者们发现,碱性下反应会造成纤维素分子剧烈解聚<sup>[5,14,15]</sup>,而聚合度影响纤维素纤维的强度及柔韧性,并与其在应用中的性能表现有直接关系<sup>[16]</sup>。因此,要想维持纤维素纤维的性能,则应在中性或弱酸性下氧化。此外,经 TEMPO/NaBr/NaClO 体系氧化纤维素中有部分醛基残留,醛基热不稳定会导致氧化纤维素在加热或干燥温度超过 80℃ 时变色,残留醛基还会在纤维间形成半缩醛键而影响纤维分散<sup>[17]</sup>。随着研究的进一步深入,研究者发现,TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> 体系能克服 TEMPO/NaBr/NaClO 体系的缺陷,该体系以 NaClO<sub>2</sub> 为主氧化剂,反应机理如图 2 所示<sup>[18]</sup>。Saito 等<sup>[18]</sup>以 TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> 体系处理阔叶木浆,氧化纤维素羧基含量为 0.8mmol/g,无醛基,聚合度高达 900,均质处理所得纤维素纳米纤维宽度为 5nm,长度为 2μm,pH 为 6.8 是氧化反应最适宜 pH 值。另外,少量 NaClO 的加入(1.0mmol/g 纤维素)对该体系氧化纤维素反应也极为重要,因为 NaClO 的加入能加速氧化反应<sup>[19]</sup>。不过 TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> 体系存在反应时间长、羧基含量相对较低等缺点。

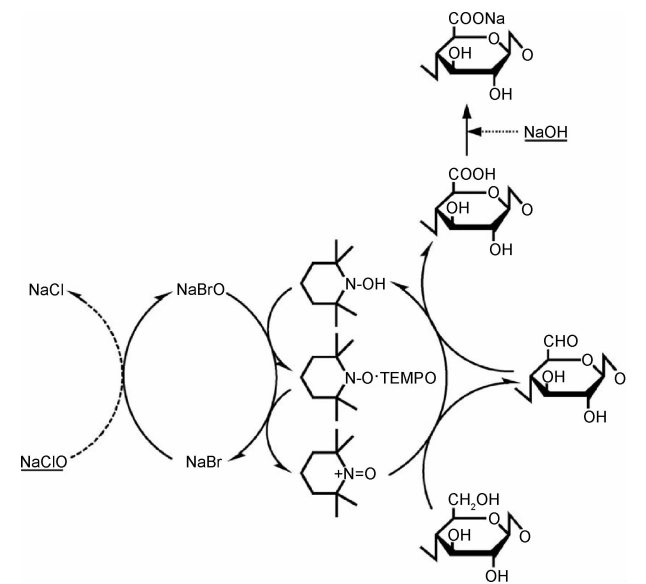


图 1 TEMPO 催化氧化纤维素经 C6-醛基生成 C6-羧基<sup>[17]</sup>

Fig. 1 TEMPO-mediated oxidation of cellulose to form C6-carboxylate groups via C6-aldehyde groups<sup>[17]</sup>

TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基)是 TEMPO 催化氧化体系中重要的催化剂,且不同 TEMPO 衍生物间的催化效率存在差异。Iwamoto 等<sup>[13]</sup>对比了 10 种 TEMPO 衍生物与 NaClO,NaBr 所

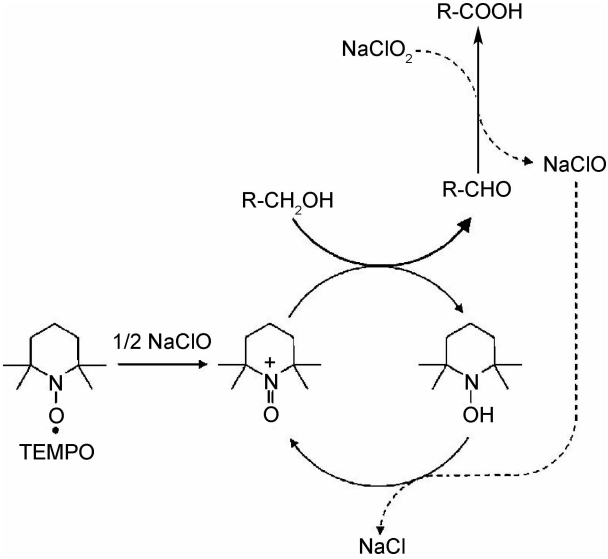


图 2 TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> 体系在弱酸性或中性条件下将伯羟基氧化为羧酸<sup>[18]</sup>

Fig. 2 Oxidation of primary hydroxyls to carboxyls by the TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> system under weakly acidic or neutral conditions<sup>[18]</sup>

组成体系的效果,研究发现,4-乙酰氨基-TEMPO 和 4-甲氧基-TEMPO 在氧化木浆过程中的催化效率与 TEMPO 相当,反应时间短且产物羧基含量高,而 4-羟基-TEMPO 和 4-氧-TEMPO 的催化效率则最低。

超声波常用于催化化学反应,在液相反应介质中,高强度的超声波通过声空化作用产生声化学效应,空化作用在短时间内产生局部强热及高压,这些短暂的局部热点可以促成高能量的化学反应。Mishra 等<sup>[20]</sup>以超声(Ultrasound,US)协同 TEMPO 体系氧化纤维素,结果证实 US-TEMPO 体系可以使氧化纤维素羧基含量提高 10%~15%,纳米纤维得率增加 10%左右,然而单独使用超声处理对纤维素的羧基含量、聚合度等没有影响。超声处理能够破坏纤维表面,增加其与反应试剂的接触面积,因而能促进氧化反应<sup>[8]</sup>,但只有当 NaClO 用量达到 2.5mmol/g 时,超声对羧基的形成才有影响,且在固定频率下,氧化纤维素羧基含量随超声功率的增加而增加<sup>[21]</sup>。超声协同 TEMPO 体系氧化可以显著提高氧化纤维素的羧基含量,而不降低纤维素的聚合度,同时还能促进氧化纤维素的原纤化,提高纳米纤维得率。超声处理操作简单、清洁无污染,是一种很有前景的处理方式。

1.2 纤维素原料研究

纤维素是植物细胞壁的主要成分,自然界中棉花的纤维素含量最高,达 90%以上,木材中为 40%~50%。此外,麻,稻草,麦秆,竹材等也是纤维素的丰富来源<sup>[22]</sup>。Montanari 等<sup>[23]</sup>以棉短绒和甜菜渣为原料,

使用 TEMPO/NaBr/NaClO 体系制得羧基化纤维素纳米晶体,研究发现所得晶体的尺寸和原料种类相关,其中棉短绒所制微晶的直径为 4~5nm(图 3),而甜菜渣为 3~4nm。其后,漂白亚硫酸盐木浆<sup>[6]</sup>,针叶木热机浆<sup>[24]</sup>,阔叶木浆板<sup>[25]</sup>,桦木溶解浆<sup>[26]</sup>,全漂硫酸盐竹浆<sup>[9]</sup>,微晶纤维素<sup>[10]</sup>及黄麻<sup>[8]</sup>等均被研究制备 TOCNs。Saito 等<sup>[6]</sup>以天然纤维素湿浆制得纳米纤维,研究发现,氧化纤维素解离为纳米纤维的必要氧化度随原料不同而改变:亚硫酸盐木浆>棉浆>细菌纤维素及被囊动物纤维素。结晶度低的纤维反应活性高,所制纳米纤维长而薄<sup>[9,27]</sup>,此外,晶体尺寸越小的试样,其暴露在表面的伯醇羟基越多,氧化后的羧基,

醛基含量更高<sup>[28]</sup>。与木材相比,作物秸秆等非木材植物具有木素含量低、生长周期短、灌溉要求低、年产量高等优势<sup>[29]</sup>。Alila 等<sup>[30]</sup>对比几种非木材原料(亚麻皮,大麻皮,黄麻皮以及剑麻和马尼拉麻叶)发现,半纤维素含量及结晶度影响纳米纤维得率,而纤维形态和聚合度则没有影响。木材及非木材纤维素均能制备纤维素纳米纤维,但制备难易程度及得率等与原料有关:结晶度高的原料处理过程较为困难,且得率较低;反之,结晶度越低,氧化进行的越快,也更易均质处理;半纤维素含量高的原料较易原纤化(半纤维素的存在可以减少微纤之间的氢键作用),纳米纤维得率也较高。

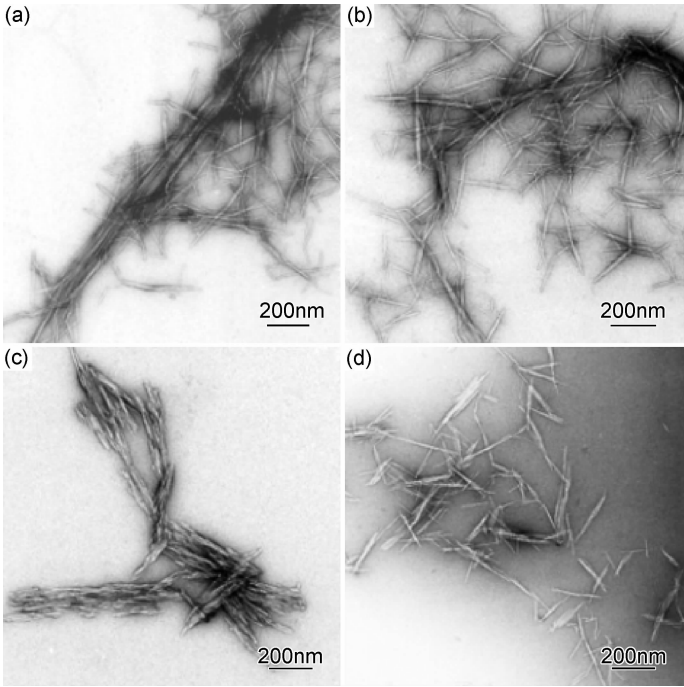


图 3 棉短绒制备纤维素晶体的 TEM 形貌<sup>[23]</sup>

(a)部分氧化棉短绒(0.36mol NaClO/mol 葡萄糖单元);(b)氧化棉短绒(1.5mol NaClO/mol 葡萄糖单元);  
(c)HCl 水解棉短绒;(d)HCl 水解后氧化棉短绒(0.9mol NaClO/mol 葡萄糖单元)

Fig. 3 TEM morphologies of cellulose crystals from cotton linters origin<sup>[23]</sup>

(a)partially oxidized cotton linters(0.36mol NaClO/mol glycosyl unit);(b)oxidized cotton linters(1.5mol NaClO/molglycosyl unit);  
(c)HCl-hydrolyzed cotton linters;(d)HCl-hydrolyzed and oxidized cotton linters(0.9mol NaClO/molglycosyl unit)

纤维素浆板干燥后氢键增加,比表面积减小,因此,水胀性,反应可及度和化学反应性都不可逆地部分丧失<sup>[6,25]</sup>,所以早期的研究者均以湿浆为原料,但 Saito 等<sup>[25]</sup>对比湿浆和干浆板发现,当氧化纤维素羧基含量为 1.5mmol/g 时,两者之间没有本质区别,均能制得单根化分散的纳米纤维。Iwamoto 等<sup>[31]</sup>指出,干浆板的原纤化与其半纤维素含量有关,半纤维素可以促进纳米纤维的解离。

制备 TOCNs 的原料十分广泛,但目前使用较多

的仍是化学木浆,而木材是众多行业的原材料,且我国森林资源匮乏。因此,如果能更多地使用非木材纤维原料,那么一方面能更好地利用资源,另一方面也可以降低成本。

1.3 氧化纤维素均质处理的影响

氧化纤维素羧基含量,浓度及均质处理条件等均影响纳米纤维的制备。羧基含量决定纤维水分散性<sup>[25]</sup>,并且还与纳米纤维得率相关<sup>[21,32]</sup>。Hirota 等<sup>[33]</sup>指出,各种不同处理所得纤维素氧化后羧基含量

相近,均为 1.8~2.2mmol/g,这大概是氧化纤维素能保持不溶状态的羧基含量最大值,另一方面,如果羧基含量太低,氧化纤维素则无法实现单根分散。Saito 等<sup>[6]</sup>均质处理氧化亚硫酸盐木浆时发现,固体含量在 2%~4%时,黏度会剧烈上升;而当浓度在 1%或更低时则不会出现这种现象。此外,高羧基含量纤维素纳米纤维悬浮液的黏度相对较小,因为羧基含量高的纳米纤维间的静电斥力更大,能破坏纤维间作用力<sup>[32]</sup>。

Loranger 等<sup>[34]</sup>研究了高剪切均质处理参数对纤维素纳米纤维制备的影响,并确定了最佳处理参数:浓度为 2%,定子-转子间距为 0.042mm,再循环速率为 200mL/min, pH=7。Okita 等<sup>[35]</sup>发现,TOCNs 不仅能在水中分散,而且也能分散于有机溶剂中,直接在有机溶剂中使用均质机处理 TEMPO 氧化纤维素也能制得纳米纤维,但该操作的能耗高于水溶液中处理。

## 2 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的应用

### 2.1 复合材料

纳米复合物是当前材料科学发展迅速的一个领域,鉴于纤维素纳米纤维强度高、刚性大、密度低及生物降解性和可再生性,将纤维素纳米纤维用于复合材料的研究受到越来越多的关注<sup>[36]</sup>。与其他方法所制纤维素纳米纤维相比,TOCNs 具有结晶度高、宽度均一、长径比大以及单根化纳米分散等优点<sup>[37,38]</sup>,因此在复合材料应用中更为优越。

#### 2.1.1 增强复合材料

TOCNs 的平均强度范围为 1.6~3GPa,强度值与多壁碳纳米管相当<sup>[39]</sup>,这使其成为增强复合材料的极佳选择。Li 等<sup>[40]</sup>以 TOCNs 与多元酚制成复合物,研究证实各组元之间具有较好的协同作用,复合物的热稳定性相应提高。Endo 等<sup>[37]</sup>以聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)和 TOCNs 混合制得复合纤维,其最大抗张模量可达 57GPa,远大于 PVA 拉伸纤维,此外复合纤维的储能模量也较 PVA 拉伸纤维高,结构分析表明 TOCNs 在 PVA 中分散均匀,且能与无定形区 PVA 分子间形成氢键。Koga 等<sup>[41]</sup>使用 TOCNs 和碳纳米管制成超高强度的透明导电可打印复合物,TOCNs 对碳纳米管具有增强和纳米分散效果。TOCNs 宽度小而均一,长径比大,因此含有 TOCNs 的复合材料表现出显著的纳米复合作用,如基材的力学及热性能等均随着 TOCNs 的少量加入而提高<sup>[42]</sup>。

#### 2.1.2 气凝胶

气凝胶是一种多功能性高孔隙率材料,其密度低、内表面积大、隔热隔音,可用于催化、传感、吸附及环境

功能材料等<sup>[43-45]</sup>。Carlsson 等<sup>[46]</sup>将吡咯聚合到 TOCNs 上制得导电凝胶,该复合物结构及电化学性质可调,研究发现,经超临界 CO<sub>2</sub> 干燥可制得高孔隙率气凝胶,其比表面积(246m<sup>2</sup>/g)是目前报道的聚合物-纤维素基导电材料中最大的,而经常压干燥的复合物具有高密度结构,力学性能优于此前报道的纤维素-导电聚合物复合物。Koga 等<sup>[47]</sup>以 Cu<sup>+</sup> 交换 TOCNs 表面羧基钠中 Na<sup>+</sup> 制成铜负载 TOCNs,并进一步制成气凝胶,该气凝胶对 Huisgen 反应有优异的催化性能。Melone 等<sup>[44]</sup>将 TOCNs 水凝胶与 TiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 溶胶混合,经冷冻干燥制得杂化有机-陶瓷气凝胶,其以 TiO<sub>2</sub> 为基础,将物理性质与 TiO<sub>2</sub> 的光催化污染物光降解性、选择性有机光合作用及抗菌活性等相结合。

#### 2.1.3 其他复合材料

TEMPO 氧化纤维素中羧基能进一步改性获得新功能,如抗菌性<sup>[48]</sup>等。TOCNs 表面羧基能与过渡金属离子形成很强的结合力。Ifuku 等<sup>[49]</sup>在 TEMPO 氧化细菌纤维素纳米纤维表面制备银纳米粒子,以氧化细菌纤维素纳米纤维作为反应模板可以得到窄尺寸分布、高密度的银纳米粒子。金属纳米粒子可用于催化、传感及生物医药等诸多方面。Syverud 等<sup>[50]</sup>在 TOCNs 表面吸附溴化十六烷基三甲铵(Cetyltrimethylammonium Bromide, CTAB)阳离子表面活性剂,CTAB 具有防腐抗菌性。此外,TOCNs 还可以应用于泡沫材料,TOCNs/纸浆纤维复合物的保留能力与传统高吸水性聚合物相当<sup>[51]</sup>。

### 2.2 膜材料

TOCNs 可以通过多种方式(如浇铸、膜滤等)制得膜材料,TOCNs 膜透明、柔韧、热膨胀系数低<sup>[52]</sup>,抗张应力及杨氏模量分别能达到 232MPa 和 4.79GPa<sup>[53]</sup>。此外,TOCNs 还可以与其他聚合物制成复合膜,或通过热压、涂布、自组装等方式制得层合膜,这些膜材料性能优异,应用前景广阔。

#### 2.2.1 增强复合膜

纤维素纳米纤维能有效增强复合物,纳米尺度单元之间因氢键作用能形成网络结构<sup>[10,54]</sup>,此外,TOCNs 的高结晶度、纳米分散性也使其增强效果突出<sup>[55]</sup>。Besbes 等<sup>[32]</sup>以苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸及丙烯酰胺共聚乳液与 TOCNs 按不同比例混合制成纳米复合膜,当温度高于玻璃化温度时,复合膜的储能模量因 TOCNs 的加入大幅提升,并与加入量成正比。Zhou 等<sup>[10]</sup>研究发现,TOCNs/PVA 膜在抗张模量和抗张强度方面十分突出,复合膜的热性能也随着 TOCNs 的加入而显著提高。此外,TOCNs 还能与聚苯乙烯<sup>[55]</sup>,

聚乳酸<sup>[56]</sup>等制成复合膜,所得纳米复合膜的抗张强度及热稳定性等均随着 TOCNs 用量的增加而提高。TOCNs 长径比大、结晶度高、分散性好,相邻纳米纤维间因氢键作用能形成刚性纳米纤维网,加入 TOCNs 可以有效提升复合膜的力学性能,热稳定性等。

### 2.2.2 防氧气渗漏膜

Chinga-Carrasco 和 Syverud<sup>[57]</sup>所制 TOCNs 膜在相对湿度为 50% 下的最低氧气传输率为  $3.0 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})^{-1}$ , TEMPO 氧化处理能改善纤维素的微纤化程度,提高所制膜的密度,从而降低透氧率。Fukuzumi 等<sup>[58]</sup>使用正电子湮没寿命谱测得木浆原料所制 TOCN-COONa 膜的平均孔径约为 0.47 nm,略大于氧分子的动力学直径,这解释了 TOCNs 膜具有高防氧气渗漏性的原因。虽然这些孔径尺寸受温度影响较小,但当相对湿度为 50% 时,膜的透氧率有所增加,因而要实现 TOCN-COONa 膜的实际应用,必须提高其在高相对湿度下的防氧气和防水蒸气渗漏性能。此外,对比发现由被囊动物纤维素制成的 TOCN-COONa 膜在相对湿度为 0% 下也没有防氧气渗漏性,通过原子力显微镜图像发现,被囊动物纤维素所制膜由僵硬的纳米纤维构成,从膜的顶部到底部有贯穿的孔<sup>[58]</sup>。与 TOCN-COONa 膜相比,TOCN-COOH 膜的水分含量及伸长率较低而杨氏模量较高,另外,TOCN-COOH 膜中羧基能更多地与相邻羟基或羧基形成氢键,因而其力学性能和防氧气渗漏性更好<sup>[59]</sup>。

Wu 等<sup>[60]</sup>以 TOCNs 与蒙脱土(Montmorillonite, MTM)纳米片制成复合膜,该膜透明、柔韧且具有超高的力学与防氧气渗漏性能,其中,阻氧性能随着 MTM 含量的增加而进一步提高。TOCNs 无毒、可生物降解、成膜性好、表面积大且强度高<sup>[61]</sup>,在聚合物膜上涂布 TOCNs 可以显著降低层合膜的透氧率<sup>[52,62]</sup>。Fukuzumi 等<sup>[63]</sup>将宽度一致而长度不同的 TOCNs 涂在聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸膜上制得层合膜,对比发现层合膜的透氧率随着纤维长度的增加而减小。虽然高羧基含量是制得单根化分散纳米纤维,并制成纳米纤维膜的必要条件<sup>[6,25]</sup>,但高羧基含量使膜的亲水性变强,从而对水的阻抗性很弱<sup>[52,64]</sup>。TOCNs 膜的防氧气渗漏性能显著,具备应用于高档特殊药品、化妆品等特殊要求或高附加值产品包装的潜力,因此,目前需要研究如何维持其在较高湿度下的防氧气渗漏性能,只有解决了这个问题,TOCNs 膜的实际应用才能迈出更大的一步。此外,不同原料所制 TOCNs 膜阻氧性能差异的成因也仍有待深入探究。

TOCNs 可应用于众多领域,其结晶度高、成膜性

好,随着体系中水分的去除,纳米纤维间的氢键作用使其形成网络结构。此外,TOCNs 还能与抗水性聚合物结合使用,制成阻隔材料用于包装,或将其涂布于其他聚合物膜上制成层合膜,也能实现较好的防氧气渗漏效果。总之,单独使用 TOCNs 或与其他聚合物配合使用均能制成高强度防氧气渗漏膜材料。

### 2.3 纳米纸

Sehaqui 等<sup>[65]</sup>以 TOCNs 水凝胶制成纳米纸,该纳米纸孔隙率为 56% 时,杨氏模量为 1.4 GPa,抗张强度为 84 MPa,破坏应变为 17%,这些性能与热塑性塑料相当甚至更优,此外纳米纸的密度较低,仅为  $640 \text{ kg/m}^3$ ,因此可用作纳米纤维网络增强剂。Zhu 等<sup>[66]</sup>将 TOCNs 纳米纸用作有机发光二极管基材,对绿色电子产品未来发展意义重大。Gao 等<sup>[11]</sup>以  $\text{Cu}^{2+}$  为交联剂,将 TOCNs 与还原氧化石墨烯通过层层自组装制得导电纸,该导电纸有望应用于抗反射、防雾等高功能性新型材料。Niu 等<sup>[67]</sup>以 TOCNs 纳米纸为基材制得混合多层薄膜电极,可应用于柔性超级电容器。

### 2.4 其他应用

Guimond 等<sup>[68]</sup>指出,TOCNs 可用作造纸助留剂和增强剂,在酸性环境中,TOCNs 可以提高黏土的留着率,当  $\text{pH}=8$  时,虽然 TOCNs 对黏土的助留没有帮助,但其可以使未经打浆处理的纸浆抗张强度提高 59%。Veigel 等<sup>[26]</sup>以 TOCNs 作为木材黏合剂填料,其对脲甲醛树脂黏合剂的固化没有不利影响,且纳米纤维的加入可以增韧黏合剂。Ma 等<sup>[69]</sup>发现,TOCNs 表面的一  $\text{COO}^-$  基团可以吸附水中的放射性  $\text{UO}_2^{2+}$ ,吸附量约为  $167 \text{ mg/g}$ ,该值为一些典型吸附剂(如蒙脱土,离子印迹聚合物粒子,改性  $\text{SiO}_2$  纤维膜及水凝胶等)的 2~3 倍,可用于核工业废水的处理,这种高吸附能力得益于 TOCNs 的高比表面积、高表面电荷密度及亲水性。

## 3 展望

TEMPO 催化氧化纤维素反应在水介质和常温常压下进行,结合均质处理可制得宽度均一、长径比大、结晶度高且能完全纳米分散的纤维素纳米纤维,TEMPO 氧化体系处理条件温和,原料价格低廉,且相对环保。TOCNs 性能优异,作为一种绿色环保、可再生的新型生物纳米纤维,已经引起了国内外科研工作者极大的兴趣。从 TOCNs 的制备、改性到应用研究已经初步取得了较多的优秀成果,但 TOCNs 的制备及应用相关的基础科学与实际应用问题仍然存在,例如,TEMPO 氧化纤维素均质处理时,浓度较小

( $<10\text{g/L}$ )、效率较低、不利于工业化推广; TOCNs 水分散液的高浓度、低黏度化技术的构建; 在高湿度条件下, 维持 TOCNs 膜的防氧气渗漏特性也是值得探讨的课题。目前, TOCNs 的应用还仅停留在实验室阶段的实验中, 寻求一种简单、高效的应用方式, 以便于工业化推广仍然有待广大科研工作者的探究。

### 参考文献

- [1] QING Y, SABO R, ZHU J Y, et al. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(1): 226—234.
- [2] 董凤霞, 刘文, 刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用[J]. *中国造纸*, 2012, 31(6): 68—73.  
DONG F X, LIU W, LIU H F. Preparation and application of nanocellulose[J]. *China Pulp & Paper*, 2012, 31(6): 68—73.
- [3] CAO X, DING B, YU J, et al. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 1075—1080.
- [4] SAITO T, SHIBATA I, ISOGAI A, et al. Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61(4): 414—419.
- [5] SAITO T, ISOGAI A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. the effect of oxidation condition on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions [J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(5): 1983—1989.
- [6] SAITO T, NISHIYAMA Y, PUTAUX J L, et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(6): 1687—1691.
- [7] CHINGA C G, YU Y, DISERUD O. Quantitative electron microscopy of cellulose nanofibril structures from eucalyptus and Pinus radiata kraft pulp fibers[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2011, 17(4): 563—571.
- [8] QIN Z Y, TONG G L, CHIN Y C F, et al. Preparation of ultrasonic-assisted high carboxylate content cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation[J]. *Bioresources*, 2011, 6(2): 1136—1146.
- [9] QIAN Y, QIN Z Y, VU N M, et al. Comparison of nanocrystals from TEMPO oxidation of bamboo, softwood, and cotton linter fibers with ultrasonic-assisted process[J]. *Bioresources*, 2012, 7(4): 4952—4964.
- [10] ZHOU Y M, FU S Y, ZHENG L M, et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films[J]. *Express Polymer Letters*, 2012, 6(10): 794—804.
- [11] GAO K, SHAO Z, WU X, et al. Cellulose nanofibers/reduced graphene oxide flexible transparent conductive paper[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(1): 243—251.
- [12] 杨建校, 章丽萍, 左宋林, 等. TEMPO 氧化法制备氧化纤维素纳米纤维[J]. *东北林业大学学报*, 2011, 39(3): 96—105.  
YANG J X, ZHANG L P, ZUO S L, et al. Production of cellulose nanofibers by TEMPO oxidation approach[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2011, 39(3): 96—105.
- [13] IWAMOTO S, KAI W, ISOGAI T, et al. Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(8): 1394—1398.
- [14] DE NOOY A E J, BESEMER A C, BEKKUM V H, et al. TEMPO-mediated oxidation of pullulan and influence of ionic strength and linear charge density on the dimensions of the obtained polyelectrolyte chains[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(20): 6541—6547.
- [15] SHIBATA I, ISOGAI A. Depolymerization of cellouronic acid during TEMPO-mediated oxidation[J]. *Cellulose*, 2003, 10(2): 151—158.
- [16] IWAMOTO S, NAKAGAITO A N, YANO H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites[J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(2): 461—466.
- [17] SAITO T, ISOGAI A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 289(1—3): 219—225.
- [18] SAITO T, HIROTA M, TAMURA N, et al. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions [J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(7): 1992—1996.
- [19] SAITO T, HIROTA M, TAMURA N, et al. Oxidation of bleached wood pulp by TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> system: effect of the oxidation conditions on carboxylate content and degree of polymerization[J]. *Journal of Wood Science*, 2010, 56(3): 227—232.
- [20] MISHRA S P, THIRREE J, MANENT A S, et al. Ultrasound-catalyzed TEMPO-mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: effect of process variables [J]. *Bioresources*, 2011, 6(1): 121—143.
- [21] RATTAZ A, MISHRA S P, CHABOT B, et al. Cellulose nanofibres by sonocatalysed-TEMPO-oxidation [J]. *Cellulose*, 2011, 18(3): 585—593.
- [22] 刘金刚, 胡云. 纳米纤维素的制备及研究项目[J]. *中华纸业*, 2013, 34(6): 33—36.  
LIU J G, HU Y. Overview on preparation and research projects of nanocellulose[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2013, 34(6): 33—36.
- [23] MONTANARI S, ROUNTANI M, HEUX L, et al. Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1665—1671.
- [24] OKITA Y, SAITO T, ISOGAI A. TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp[J]. *Holzforschung*, 2009, 63(5): 529—535.
- [25] SAITO T, KIMURA S, NISHIYAMA Y, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8): 2485—2491.
- [26] VEIGEL S, MULLER U, KECKES J, et al. Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of

- solid wood-adhesive bonds[J]. *Cellulose*, 2011, 18(5): 1227—1237.
- [27] BESBES I, VILAR M R, BOUFI S. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3): 1198—1206.
- [28] OKITA Y, SAITO T, ISOGAI A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6): 1696—1700.
- [29] MARQUES G, RENCORET J, GUTIERREZ A, et al. Evaluation of the chemical composition of different non-woody plant fibres used for pulp and paper manufacturing[J]. *The Open Agriculture Journal*, 2010, 3: 1—9.
- [30] ALILA S, BESBES I, VILAR M R, et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): a comparative study[J]. *Ind Crop Prod*, 2013, 41: 250—259.
- [31] IWAMOTO S, ABE K, YANO H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(3): 1022—1026.
- [32] BESBES I, ALILA S, BOUFI S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(3): 975—983.
- [33] HIROTA M, TAMURA N, SAITO T, et al. Cellulose II nanoelements prepared from fully mercerized, partially mercerized and regenerated celluloses by 4-acetamido-TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> oxidation[J]. *Cellulose*, 2012, 19(2): 435—442.
- [34] LORANGER E, PICH A O, DANEALT C. Influence of high shear dispersion on the production of cellulose nanofibers by ultrasound-assisted TEMPO-oxidation of kraft pulp[J]. *Nanomaterials*, 2012, 2(3): 286—297.
- [35] OKITA Y, FUJISAWA S, SAITO T, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(2): 518—522.
- [36] SIRO I, PLACKETT D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 459—494.
- [37] ENDO R, SAITO T, ISOGAI A. TEMPO-oxidized cellulose nanofibril/poly(vinyl alcohol) composite drawn fibers[J]. *Polymer*, 2013, 54(2): 935—941.
- [38] ISOGAI A, SAITO T, FUKUZUMI H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71—85.
- [39] SAITO T, KURAMAE R, WOHLERT J, et al. An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: the strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(1): 248—253.
- [40] LI Z, RENNECKAR S, BARONE J R. Nanocomposites prepared by in situ enzymatic polymerization of phenol with TEMPO-oxidized nanocellulose[J]. *Cellulose*, 2010, 17(1): 57—68.
- [41] KOGA H, SAITO T, KITAOKA T, et al. Transparent, conductive, and printable composites consisting of TEMPO-oxidized nanocellulose and carbon nanotube [J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(4): 1160—1165.
- [42] SHIMIZU M, FUKUZUMI H, SAITO T, et al. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils with ammonium carboxylate groups[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 59: 99—104.
- [43] WANG M, ANOSHKIN I V, NASIBULIN A G, et al. Modifying native nanocellulose aerogels with carbon nanotubes for mechanoresponsive conductivity and pressure sensing[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2428—2432.
- [44] MELONE L, ALTOMARE L, ALFIERI I, et al. Ceramic aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibre templates: synthesis, characterization, and photocatalytic properties[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, 261: 53—60.
- [45] HUSING N, SCHUBERT U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(1—2): 22—45.
- [46] CARLSSON D O, NYSTR M G, ZHOU Q, et al. Electroactive nanofibrillated cellulose aerogel composites with tunable structural and electrochemical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 19014—19024.
- [47] KOGA H, AZETSU A, TOKUNAGA E, et al. Topological loading of Cu(I) catalysts onto crystalline cellulose nanofibrils for the Huisgen click reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5538—5542.
- [48] HUANG M M, CHEN F R, JIANG Z Y, et al. Preparation of TEMPO-oxidized cellulose/amino acid/nanosilver biocomposite film and its antibacterial activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 62: 608—613.
- [49] IFUKU S, TSUJI M, MORIMOTO M, et al. Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(9): 2714—2717.
- [50] SYVERUD K, XHANARI K, CHINGA C 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.
- [51] BRODIN F W, LUND K, BREID H, et al. Reinforced absorbent material: a cellulosic composite of TEMPO-oxidized MFC and CTMP fibres[J]. *Cellulose*, 2012, 19(4): 1413—1423.
- [52] FUKUZUMI H, SAITO T, IWATA T, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 162—165.
- [53] QING Y, SABO R, WU Y Q, et al. High-performance cellulose nanofibril composite films[J]. *Bioresources*, 2012, 7(3): 3064—3075.
- [54] DUBIEF D, SAMAIN E, DUFRESNE A. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly( $\beta$ -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(18): 5765—5771.
- [55] FUJISAWA S, IKEUCHI T, TAKEUCHI M, et al. Superior reinforcement effect of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in

- polystyrene matrix: optical, thermal, and mechanical studies [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(7): 2188—2194.
- [56] BULOTA M, VESTERINEN A H, HUGHES M, et al. Mechanical behavior, structure, and reinforcement processes of TEMPO-oxidized cellulose reinforced poly(lactic acid) [J]. *Polymer Composite*, 2013, 34(2): 173—179.
- [57] CHINGA C G, SYVERUD K. On the structure and oxygen transmission rate of biodegradable cellulose nanobarriers [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 192—197.
- [58] FUKUZUMI H, SAITO T, IWAMOTO S, et al. Pore size determination of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films by positron annihilation lifetime spectroscopy [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(11): 4057—4062.
- [59] FUJISAWAS, OKITA Y, FUKUZUMI H, et al. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 579—583.
- [60] WU C N, SAITO T, FUJISAWA S, et al. Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered composites [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(6): 1927—1932.
- [61] RODIONOVA G, ERIKSEN Ø, GREGERSEN Ø. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: effect of surface morphology on water resistance [J]. *Cellulose*, 2012, 19(4): 1115—1123.
- [62] RODIONOVA G, SAITO T, LENES M, et al. Mechanical and oxygen barrier properties of films prepared from fibrillated dispersions of TEMPO-oxidized norway spruce and eucalyptus pulps [J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 705—711.
- [63] FUKUZUMI H, SAITO T, ISOGAI A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(1): 172—177.
- [64] ORELMA H, FILPPONEN I, JOHANSSON L S, et al. Surface functionalized nanofibrillar cellulose (NFC) film as a platform for immunoassays and diagnostics [J]. *Biointerphases*, 2012, 7(1—4): 61—72.
- [65] 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.
- [66] ZHU H L, XIAO Z G, LIU D T, et al. Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 2105—2111.
- [67] NIU Q Y, GAO K Z, SHAO Z Q. Cellulose nanofiber/single-walled carbon nanotube hybrid non-woven macrofiber mats as novel wearable supercapacitors with excellent stability, tailorability and reliability [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 4083—4088.
- [68] GUIMOND R, CHABOT B, LAW K N, et al. The use of cellulose nanofibres in papermaking [J]. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2010, 36(1—2): 55—61.
- [69] MA H, HSIAO B S, CHU B. Ultrafine cellulose nanofibers as efficient adsorbents for removal of  $\text{UO}_2^{2+}$  in water [J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(1): 213—216.

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(31270633, 31100441); 江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究资助项目(BY2013015-03)

**收稿日期:**2014-01-19; **修订日期:**2014-12-18

**通讯作者:**龙柱(1966—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为功能纤维材料、造纸助剂和生物质综合利用, 联系地址: 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号江南大学纺织服装学院(214122), E-mail: longzhu@jiangnan.edu.cn