

Study on Adsorption Properties of Cellulose Nanocrystals Modified Algae Fiber

Xiaofei Guan, Rui Li, Xiaomei Ma

College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong
Email: QDUzzfei@163.com, 15563923631@163.com, mxmalice@163.com

Received: Mar. 5th, 2019; accepted: Mar. 20th, 2019; published: Mar. 28th, 2019

Abstract

The alginate fiber possesses with fascinating properties like non-toxic, biodegradable, and self-flammable, whereas, alginate fiber is not only fragile but ineffective in dyeing and color fastness. Herein, cellulose nanocrystals were applied to modify the alginate fiber, which own high aspect ratio and large amounts of hydroxyl group. The sodium alginate/cellulose nanocrystals (CN/ALG) composite fiber has been prepared by wet spinning, and the dyeing properties are investigated.

Keywords

Alginate Fiber, Cellulose Nanocrystals, Dyeing

纤维素纳米晶改性海藻纤维的吸附性能研究

官晓飞, 李 锐, 马晓梅

青岛大学, 山东 青岛

Email: QDUzzfei@163.com, 15563923631@163.com, mxmalice@163.com

收稿日期: 2019年3月5日; 录用日期: 2019年3月20日; 发布日期: 2019年3月28日

摘 要

以海藻为原料制备的生物质纤维具有无毒、生物可降解及自阻燃等优异性能, 现已被广泛应用于纺织、外科医学等领域; 但是海藻纤维难于染色, 限制了其在许多领域的实际应用。在此, 本论文采用具有高长径比、高比表面积的纤维素纳米晶作为纳米填料来提高海藻纤维的上染保色能力。

关键词

海藻纤维, 纤维素纳米晶, 染色



1. 引言

1.1. 海藻纤维的制备和特点

海藻酸钠是一种可再生的天然多糖，分子链含有大量的羧基基团，易于与金属阳离子发生凝胶化反应。利用凝胶化反应可以便利高效地制备海藻酸钙纤维(ALG) [1]。其制备的过程大体可分为：纺丝液的制备、纺丝液的处理、纺丝及其后处理四部分。未经过后处理的海藻纤维难于染色同时又难以长时间维持色泽，这限制了其在纺织方面的应用，对此国内外学者提出了不同的改进方案。如王臻等人[2]基于共混的原理，将聚酰胺-胺添加到海藻酸钙纤维的纺丝液中，利用 PAMAM 的空腔结构及胺基的极性来提高海藻酸钙纤维的上染与固色能力。研究表明，共混改性后海藻酸钙纤维对湖蓝 5B 的亲合力大幅提升。张传杰等人[3]用硫酸铝溶液浸渍海藻酸钙纤维来提高其染色性能。根据研究结果，将海藻酸钙纤维浸渍在 45℃、15wt% 的硫酸铝溶液中 40 分钟，染色效果得到较好提升。改性后，其 K/S 可达 4.5，耐水洗牢度也可以达到四级以上；同时，经过浸渍硫酸铝，纤维的力学性能和耐盐性也得到提升。同样，未经处理的海藻纤维力学表现不佳，国内外有大量对海藻纤维进行改性，增强其力学的研究。其中共混纳米材料如纤维素纳米晶[4]、纳米二氧化钛[5]、石墨烯[6]等是一种低成本并且高效的提高力学性能的办法。

海藻纤维同时存在力学性能差和上染、保色能力不佳的缺点，国内外同时兼顾力学与上染的改性研究较少。鉴于纤维素纳米晶具有较高的长径比、比表面积和模量，同时晶须表面携带大量的羟基，以及其他易于改性的极性基团等特点，复合到材料中应该可以同时提高基质的力学和极性。在此，我们通过海藻纤维中复合纤维素纳米晶来提高其力学及上染能力。另外，晶须和海藻纤维都是可再生材料，复合纤维的制备流程相对简单，本实验的实际应用价值较高。

1.2. 纤维素纳米晶的特点及其制备

纤维素纳米晶(CN)是溶解掉纤维素非晶区后所得到的具有高结晶度的晶须[7]。一般晶须呈现出棒状，长度分布较广而宽度一般只有几纳米左右，其结晶度可以到达 70%以上。因其自然界储量极其丰富，同时又具有高比强度、高模量、高比表面积以及表面含有大量羟基等特点[8]。高结晶度、高模量赋予纤维素纳米晶热稳定性；表面大量的羟基使其具有亲水性，同时可以与其他材料通过氢键相互作用，而高比表面积可以增强分子量之间的相互作用力，所以纤维素纳米晶是一种非常有前景的纳米填料。

1951 年，Ranby 等[9]利用硫酸水解纤维的方法首次提取得到纤维素纳米晶。目前，酸解法仍然是制备纤维素纳米晶的主要方法。所用酸不同，得到的晶须的结构与性质也不同，目前已报道的酸有：硫酸、盐酸、磷酸以及混合酸等。硫酸的酸性和氧化性强，可以在较温和的条件下溶解掉纤维素的无定形区，所以硫酸是酸解法中最常用的酸。同时，硫酸酸解后的晶须结晶度高，表明也携带着磺酸根负离子，可以进一步提高其极性。

2. 纤维素纳米晶改性海藻纤维的制备和表征

2.1. 试剂与仪器

实验所需的主要实验试剂和实验仪器分别如表 1 和表 2 所示。

Table 1. Materials**表 1. 主要试剂**

试剂名称	级别	生产厂家
浓硫酸	98%	莱阳市经济技术开发区精细化工厂
氢氧化钠	分析纯	天津市瑞金特化学品有限公司
海藻酸钠	700 mPa·s	青岛聚大洋海藻工业有限公司
无水氯化钙	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市恒兴化学试剂有限公司
亚甲基蓝	分析纯	天津市河东区红岩试剂厂

Table 2. Equipment**表 2. 主要仪器**

仪器名称	型号	厂家
赛多利斯电子天平	BSA224S-CW	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
顶置式搅拌器	WB2000-M	WIGGENS
台式高速离心机	TG16-WS	长沙湘仪离心机仪器有限公司
TM 型桌上显微镜	TM3000	日本株式会社日立高新技术那珂事业部

2.2. 纤维素纳米晶的制备

按照文献报道硫酸酸解法来制备 CN [10], 制备方法如下: 将 10.0 g 纤维素纤维浆粕添加到 200 g 的 65% 的浓硫酸溶液中, 40℃ 恒温反应 0.5 小时, 后将反应液加入到 10 倍体积的去离子水中。静置一段时间, 使得晶须聚集在底部, 移去上层清液, 将一定量氢氧化钠加入到下层混合液中并在 7000 rpm 反复离心多次直至混合液呈中性。将离心得到的沉淀 CN 超声分散 15 min 得到一定质量分数的 CN 溶液, 在 4℃ 条件下储存待用。

2.3. CN/ALG 复合纤维的制备

CN/ALG 复合纤维通过湿法纺丝制备, 以质量分数 5% 和 3% 的氯化钙溶液作为第一和第二凝固浴液。CN/ALG 复合纤维的制备流程图如图 1, 首先, 将 CN 溶液超声分散 5 min, 促使 CN 均匀的分散, 然后向 CN 溶液中加入一定质量的 ALG, 室温下搅拌直至形成均一混合液。表 3 为不同浓度配比的 CN/ALG 纺丝液。第二步为湿法纺丝: 将混合液加入到注射泵中, 然后通过静电作用力将混合液喷射到 CaCl₂ 纺丝液中, 进而发生凝胶化反应, 得到的 CN/ALG 凝胶在前后滚轮的牵引比 1:1.2 的条件下缠绕到后滚轮上; 之后用去离子水洗掉纤维表面的 CaCl₂, 再用不同浓度的乙醇溶液(20%, 50% 和 100%) 浸泡纤维 24 h 以逐步除去纤维内部水分, 最后将纤维放在阴凉处自然风干。

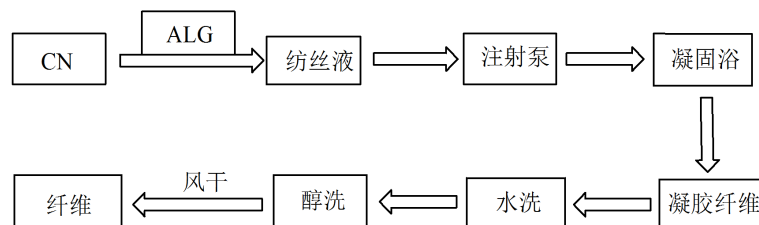
**Figure 1. Process of wet spin****图 1. CN/ALG 复合纤维的制备流程图**

Table 3. Synthesized CN/ALG fibers with different CN content
表 3. CN/ALG 不同浓度纺丝液的配方

编号	CN (wt%)	mCN (g)	mALG (g)	Mwater (g)
CN-0	0	0.0000	15.0000	485.0
CN-0.3	0.3	0.0450	14.9550	485.0
CN-0.5	0.5	0.0750	14.9250	485.0
CN-0.8	0.8	0.1200	14.8800	485.0
CN-1	1.0	0.1500	14.8500	485.0
CN-3	3.0	0.4500	14.5500	485.0
CN-5	5.0	0.7500	14.2500	485.0
CN-8	8.0	1.2000	13.8000	485.0

2.4. CN/ALG 复合纤维的微观结构表征

CN/ALG 复合纤维的表观形态通过 S-4800 扫描电镜(SEM)得到。用纤维机械切片对样品进行切割并得到整齐的横截面，将样品粘到导电硅胶上进行喷金处理，然后放入仪器中对样品的形貌观察分析并拍照。

2.5. CN/ALG 复合纤维对亚甲基蓝的吸附性能测试

称取一定质量的复合纤维加入到不同浓度的亚甲基蓝(MB)溶液中，在恒温水浴振荡器中振荡一定时间，测定上层清液中 MB 的浓度。吸附容量(q_t)计算公式如下 2-(1)：

$$q_t = C_0 - C_t \times m \times V$$

公式 2-(1)中 q_t 代表 t 时刻的吸附量(mg/g)， C_0 代表 MB 溶液的初始浓度(mg/L)， C_t 为 t 时刻吸附后 MB 溶液的浓度(mg/L)， V 为 MB 溶液的体积(L)， m 为吸附剂质量(g)。

去除率(R)的计算公式如下 2-(2)：

$$R = (C_0 - C_e / C_0) \times 100$$

公式 2-(6)中， R 为亚甲基蓝染料的移除率， C_e 为达到吸附平衡时 MB 溶液的浓度(mg/L)， C_0 为 MB 溶液的初始浓度， C_0 为亚 MB 的初始浓度。

分别考察了不同复合纤维、亚甲基蓝的初始浓度、吸附剂的质量、吸附时间及吸附温度对复合纤维吸附性能的影响。

3. 结果与讨论

3.1. CN/ALG 复合纤维的力学和微观形态

复合纤维的力学方面的研究已经发表[11]，图 2 为不同 CN 添加量复合纤维横截面与径向的扫描电镜照片。从图中可以看出，沿着轴向的复合纤维表面具有比较整齐的沟槽结构。这些结构的形成是由于纤维干燥过程中，双扩散缓慢和成型作用各向收缩不均匀[12]。同时，这种沟槽结构随着 CN 含量的增加而愈发明显，这是因为 CN 含量增加后，复合纤维的极性增加，吸水量也随之增加。在风干过程中，含水量高的复合纤维因为失去了更多的水，所以造成了更大的形变。从横截面的扫描图也可以看出，随着晶须含量增加，纤维界面由圆形向长带状转变。如图 a(1)，不添加晶须时，纤维的横截面不均匀，既有圆

形纤维又有带状纤维；当 CN 含量为 5wt% 时，基本上都是带状纤维。这种形状转变主要由风干过程失水量决定，含水量降低，复合纤维更加致密。

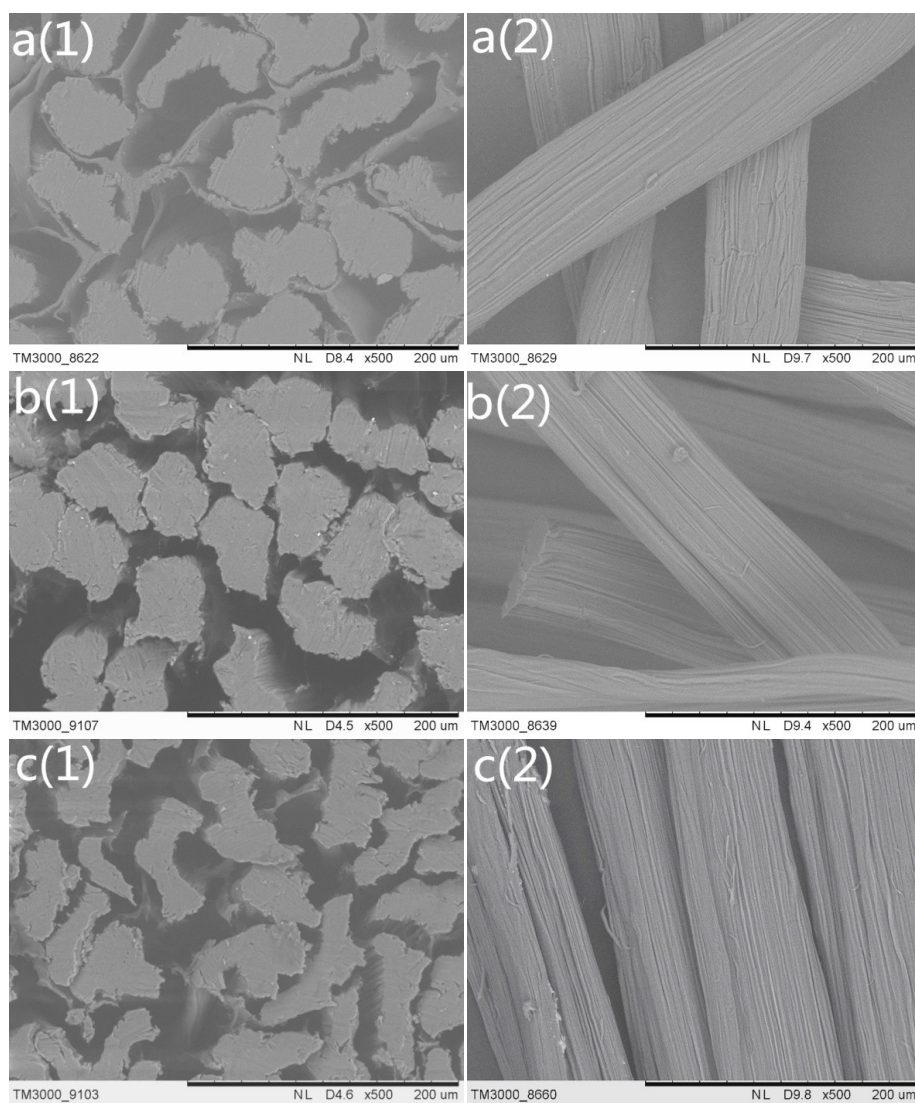


Figure 2. Microscopy of CN/ALG with different CN content

图 2. CN/ALG 复合纤维的 SEM 图(500 倍), a 为 CN-0, b 为 CN-0.5, c 为 CN-5

3.2. CN 含量对吸附性能的影响

将 50 mg 不同 CN 配比的复合纤维加入到 20 mL 50 mg/L 的 MB 溶液中，在 35℃ 恒温水浴振荡器中振荡 90 min。图 3 为不同 CN 含量下的 CN/ALG 复合纤维对 MB 的平衡吸附容量曲线。从图中可以看出，随着 CN 含量的增加，吸附量呈现先增后减的趋势。CN 在含量较低的时候，复合纤维中因为 CN 的添加，极性增强，与染料的相互作用力也随之增强。但是 CN 含量较高后，复合纤维之间的相互作用力变大，使得染料液难以进入，从而使得吸附量降低。

3.3. MB 初始浓度对吸附性能的影响

将 50 mg CN-0.5 复合纤维加入到 20 mL 不同初始浓度(20~60 mg/L)的 MB 溶液中，在 35℃ 恒温水浴

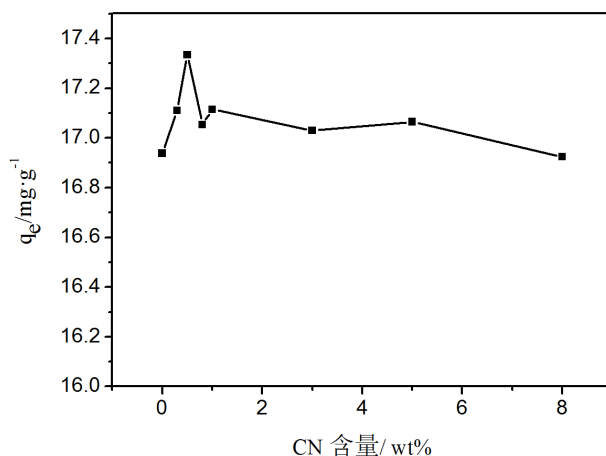


Figure 3. Curve of q_e with different CN content

图 3. q_e 与 CN 含量关系曲线

振荡器中振荡 90 min。图 4 为不同 MB 初始浓度条件下 CN-0.5 复合纤维对 MB 的平衡吸附容量曲线。从图中可以看出, MB 的初始浓度与吸附量呈线性关系, 并且初始浓度越高, 吸附量越高, 吸附容量从 6.188 mg/g (20 mg/L) 增加到 20.61 mg/g (60 mg/L)。染料与复合纤维之间的浓度梯度越高, 染料在纤维中的扩散能力越大。同时复合纤维上的吸附位点较多, 染料浓度越高, 被吸附的染料越多。

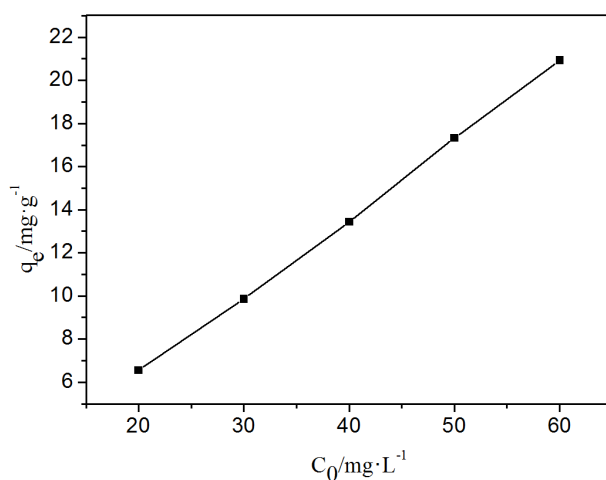


Figure 4. Curve of q_e with different C_0

图 4. q_e 与 C_0 关系曲线

3.4. 吸附剂质量对吸附性能的影响

将不同质量(25~50 mg) CN-0.5 复合纤维加入到 20 mL 60 mg/L 的 MB 溶液中, 在 35℃ 恒温水浴振荡器中振荡 90 min。如图 5 所示, 加入到复合纤维越多, 染料的吸附率越高。这是因为活性吸附点随着吸附剂加入量的增加而增加[13]。但是, 平衡吸附容量随着吸附剂加入量的增加而减小, 这是因为染料浓度一定时, 所加入的复合纤维越多, 单位质量的复合纤维的吸附量就越低。

3.5. 吸附温度对吸附性能的影响

将 50 mg CN-0.5 复合纤维加入到 20 mL 50 mg/L 的 MB 溶液中, 在不同温度(15~45℃)恒温水浴振荡器中振荡 90 min。图 6 为 CN-0.5 复合纤维在不同温度下的吸附容量曲线。当温度从 15℃ 增加到 45℃ 时,

吸附容量下降了 6%，这表明吸附过程是放热的。另外，温度增加后分子热运动增加，染料分子更容易拜托复合纤维的吸附力，同时，温度增加，分子间氢键也会减弱，复合纤维和染料之间的相互作用力也会减弱。

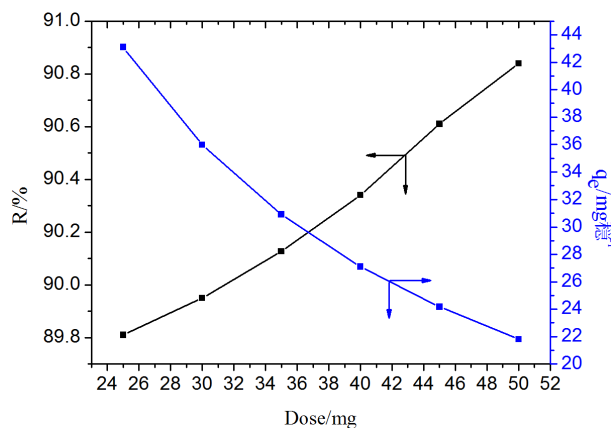


Figure 5. Curve of q_e with different adsorbent weight

图 5. q_e 和去除率与吸附剂质量关系曲线

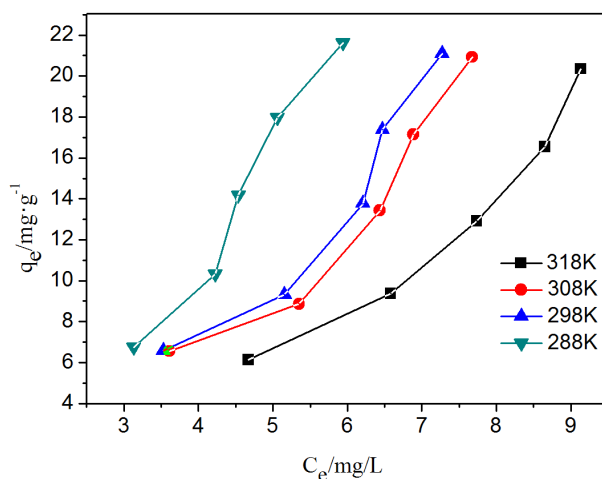


Figure 6. Curve of q_e with different temperature

图 6. 吸附温度对吸附性能的影响

3.6. 吸附时间对吸附性能的影响

将 250 mg CN-0.5 复合纤维加入到 200 mL 20 mg/L 的 MB 溶液中，在 15℃ 恒温水浴振荡器中振荡。图 7 为吸附时间对吸附量的影响，由吸附曲线可以看出，前 10min 吸附速率较快，然后吸附速率逐渐降低，在大约 20 min 后达到吸附平衡。这是因为，MB 分子与吸附剂表面具有强烈的吸附作用而导致吸附过程主要发生在表面，然后 MB 分子向吸附剂内部扩散而导致吸附速率下降，最后达到吸附平衡。

4. 结论

通过酸解法制备了纤维素纳米晶，将纤维素纳米晶复合到海藻纤维中。随着 CN 含量增加复合纤维强度增加，横截面逐渐变为长带状。探究 CN 含量、染料初始浓度、吸附剂含量、吸附温度和吸附时间

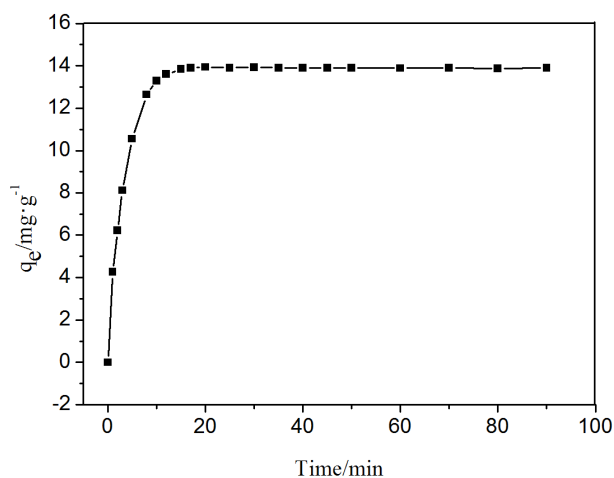


Figure 7. Curve of q_e with different time

图 7. q_e 与吸附时间关系曲线

对平衡吸附量的影响, 优化吸附条件后, 复合纤维的平衡吸附量由 16.9 mg/g 提高到了 17.3 mg/g。复合纤维素纳米晶到海藻纤维中, 既提高了复合纤维的力学表现又提高了其上染与保色能力。通过对吸附条件的研究, 对复合纤维上染过程有了更好的指导。

致 谢

感谢导师在学术和生活方面的指导, 在学习和实验过程中耐心地帮我解决了很多问题, 才能顺利地完成各种工作。同时, 感谢师兄、师姐和同学们的帮助。

参考文献

- [1] Khan, A., Huq, T., Saha, M., *et al.* (2010) Surface Modification of Calcium Alginate Fibers with Silane and Methyl Methacrylate Monomers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **29**, 3125-3132. <https://doi.org/10.1177/0731684410367534>
- [2] 王臻, 张传杰, 杨宏, 等. PAMAM 改性海藻酸钙纤维的染色热力学[J]. 印染, 2011, 37(1): 1-4.
- [3] 张传杰, 王怀芳, 熊伟, 等. 海藻酸钙纤维的硫酸铝改性[J]. 功能材料, 2012, 43(13): 1752-1755.
- [4] Rescignano, N., Fortunati, E., Armentano, I., *et al.* (2015) Use of Alginate, Chitosan and Cellulose Nanocrystals as Emulsion Stabilizers in the Synthesis of Biodegradable Polymeric Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **445**, 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.032>
- [5] 谭利文, 姚田田, 夏延致, 等. 海藻酸钙/纳米 TiO₂ 共混纤维的制备与表征[J]. 合成纤维工业, 2013, 36(2): 6-12.
- [6] He, Y.Q., Zhang, N.N., Gong, Q.J., *et al.* (2012) Alginate/Graphene Oxide Fibers with Enhanced Mechanical Strength Prepared by Wet Spinning. *Carbohydrate Polymers*, **88**, 1100-1108. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.071>
- [7] Musa, R.K. and Vahid, K. (2015) Effect of Cellulose Nanocrystals (CNC) on Rheological and Mechanical Properties and Crystallization Behavior of PLA/CNC Nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, **123**, 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.012>
- [8] Uddin, A.J., Araki, J., Fujie, M., *et al.* (2012) Interfacial Interaction and Mechanical Properties of Chitin Whisker-Poly(Vinyl alcohol) Gel-Spun Nanocomposite Fibers. *Polymer International*, **61**, 1010-1015. <https://doi.org/10.1002/pi.4174>
- [9] Ranby, B.G. (1951) Fibrous Macromolecular Systems. Cellulose and Muscle. The Colloidal Properties of Cellulose Micelles. *Discussions of the Faraday Society*, **11**, 158-164. <https://doi.org/10.1039/DF9511100158>
- [10] Habibi, Y., Lucia, L.A. and Rojas, O.J. (2010) Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, **110**, 3479-3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- [11] Ma, X., Rui, L., Zhao, X., *et al.* (2017) Biopolymer Composite Fibres Composed of Calcium Alginate Reinforced with

Nanocrystalline Cellulose. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, **96**, 155-163.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.02.021>

- [12] 杨利军, 郭静, 刘孟竹, 等. 海藻/磷虾蛋白复合纤维结构与染色性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(2): 2084-2088.
- [13] 赵昔慧, 夏延致, 李群, 等. 羧甲基纤维素纱布对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附动力学研究[J]. 功能材料, 2014, 1(45): 1059-1066.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org