

纳米纤维素及其在水性涂料中的应用研究进展



作者简介：李鑫琪先生，在读硕士研究生；主要研究方向：纳米纤维素改性及应用。

李鑫琪^{1,2} 陈京环^{1,2,*} 刘金刚^{1,2,*}

(1. 中国制浆造纸研究院有限公司, 北京, 100102;

2. 制浆造纸国家工程实验室, 北京, 100102)

摘要：纳米纤维素具有高长径比、高结晶度、高杨氏模量、高强度等优点，加之其具有生物质材料的轻质、可降解及可再生等特性，使其成为一种改善水性涂料机械、光学、耐水等性能的优异选择。本文综述了纳米纤维素制备和改性方法，详细论述了纤维素纳米纤丝（CNF）和纤维素纳米晶体（CNC）对水性聚氨酯和水性丙烯酸涂料的性能改善机理及其应用研究进展。最后总结了纳米纤维素复合水性涂料研究现存的问题，并总结了未来的研究方向。

关键词：纤维素纳米纤丝；纤维素纳米晶体；水性丙烯酸；水性聚氨酯；水性涂料

中图分类号：TS72 **文献标识码：**A **DOI：**10.11980/j.issn.0254-508X.2022.08.016

Progress in Nanocellulose and Its Application in Waterborne Coatings

LI Xinqi^{1,2} CHEN Jinghuan^{1,2,*} LIU Jingang^{1,2,*}

(1. China National Pulp and Paper Research Institute Co., Ltd., Beijing, 100102;

2. National Engineering Lab for Pulp and Paper, Beijing, 100102)

(*E-mail: jinghuanchen@126.com; liujgang@126.com)

Abstract: Nanocellulose has the advantages of high aspect ratio, high crystallinity, high Young's modulus and high strength, etc., as well as the biological characteristics of light weight, degradable and renewable, is an excellent choice for improving the mechanical property, optical property and water resistance of waterborne coatings. The preparation and modification methods of nanocellulose were summarized in this paper, and the performance improvement mechanism and application research progress of cellulose nanofibrils (CNF) and cellulose nanocrystals (CNC) on waterborne polyurethane and waterborne acrylic coatings were discussed in detail. Finally, the existing problems in the research of nanocellulose composite waterborne coatings were also summarized, and the future research direction was pointed out.

Key words: cellulose nanofibrils; cellulose nanocrystals; waterborne acrylic acid; waterborne polyurethane; waterborne coatings

水性涂料是以水作为溶剂或分散介质，并含有成膜物质、颜色填料、助剂等化学材料的混合物，现已广泛应用于家具、包装、建筑、汽车等日常民用生活及船舶、武器等军事领域^[1]。由于其不含有机溶剂，因此，仅含有极少量甚至不含挥发性有机化合物（VOCs）^[2]。在当今各国环保政策日益完善、我国对VOCs排放量的限制逐步严格、人们环保健康意识逐步提高的大环境下，水性涂料自然受到了消费者和生产商的双向青睐。但由于应用环境的不同，水性涂料尚存在耐磨差、强度差、热稳定性差和耐溶剂/化学试剂性能差等缺点^[3]，应用仍具一定的局限性。

因此，改善水性涂料性能成为当前本领域研究的主要方向之一。通过引入纳米银粒子^[4]、海藻酸钠^[5]、

纳米金刚石^[6]、纤维素纳米晶体^[7]等可改善水性涂料生产应用过程中遇到的性能不足问题，其中，纳米纤维素对水性涂料性能的改善成为研究热点。纳米纤维素作为纳米材料具有比表面积大、强度高、密度低、结晶高度、反应活性高等特点，也兼具了生物质材料的可降解、可再生的环保特性，被广泛研究用于增强和改善各类聚合物^[8]。近年来，关于纳米纤维素改善

收稿日期：2022-04-11（修改稿）

基金项目：中轻集团科技创新重点项目；国家重点研发计划（2017YFB0307901，2017YFE0102500）。

*通信作者：陈京环，博士，高级工程师；主要研究方向：纤维原料解离、改性及功能化。刘金刚，教授级高级工程师；主要从事纳米纤维素和涂布工艺技术的研发。

水性涂料特性的研究成果不断涌现。本文立足于目前的研究成果,综述了纳米纤维素的分类、制备、改性及其对水性聚氨酯(WPU)和水性丙烯酸(WPAA)性能的影响,并在此基础上总结了现存的问题与未来的研究方向。

1 纳米纤维素

纤维素通过植物进行光合作用即可合成,是地球上存量和产量都十分可观的可再生高分子资源。随着纳米技术在越来越多的行业和领域开始延伸普及,将生物质纤维素制备成纳米纤维素材料^[9],并利用其可生物降解性、生物相容性、可再生性、高长径比和轻量等特殊性质来增强改善其他功能材料已成为当今研究热点。

1.1 纳米纤维素的定义及分类

纳米纤维素主要是通过化学法^[10]、机械法^[11]、生物法^[12]及将上述方法混合^[13-14]等将纤维素加工成在某种维度上具有纳米尺寸的生物质基高分子材料。根据尺寸、形状及制备方法的差异,纳米纤维素可以归为以下4类:纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米纤维(CNF)、细菌纤维素(BC)、静电纺丝纤维素纳米纤维(ECNF)。本文主要介绍CNC和CNF。

1.2 纳米纤维素的制备

1.2.1 CNC的制备

CNC一般是直径10~20 nm、长度几十至几百纳米不等、长径比为1~100的针状纳米纤维素,其形貌如图1所示。最常见的制备方法是通过强酸水解植

物、细菌、动物纤维素和微晶纤维素等来获得CNC。酸解法的原理是基于反应试剂易渗入纤维素松散的无定形区,配合适当的氢离子浓度,无定形区即可发生水解反应;但面对紧密结构的结晶区,试剂则难以渗入,因此结晶区无法水解,从而得到结晶度很高、结晶结构完整的CNC^[17]。Du等人^[18]以漂白硫酸盐桉木浆为原料,在 FeCl_3 催化作用下利用甲酸水解制备了CNC。该方法制备的CNC产率可达75%以上,且CNC的粒径随着 FeCl_3 的加入逐渐减小,当加入 FeCl_3 质量为总质量的7%时,制备的CNC最高结晶度达75%。同时该方法相比于硫酸水解制备的CNC有更好的热稳定性。Torlopov等人^[19]设计了乙酸/磷钨酸/辛醇-1体系水解制备CNC的方法。实验以棉浆、亚麻、针叶木和阔叶木为原材料,在乙酸/磷钨酸/辛醇-1的多酸体系中水解40 min成功制备了多种CNC。实验所得CNC均呈棒状,长度在160~400 nm之间,直径6~10 nm,且多具有高结晶度。除此之外,近几年还涌现了离子液体处理、固体酸水解、有机酸水解、AVAP法、亚临界水解等方法,各方法的典型工艺如表1所示。

1.2.2 CNF的制备

CNF是一种直径1~50 nm、长度在几微米的丝状纳米纤维素,其形貌如图2所示。

目前CNF的主流制备方法是机械法,即纤维在高压机械力作用下被解离成单个的纳米纤维。机械法主要包括高压均质法、蒸汽爆破法、超声法、冷冻破碎法、球磨法、挤出法等。机械法成本相对较低、对

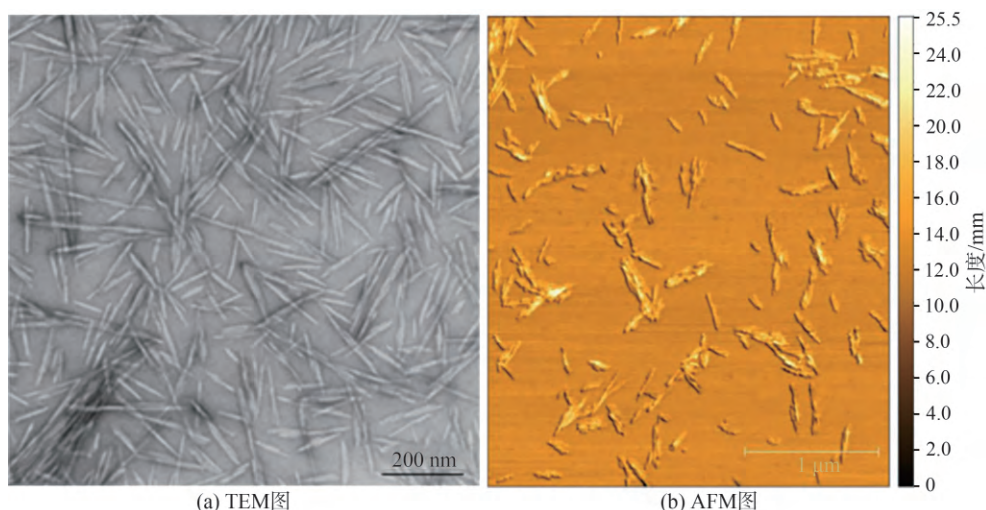
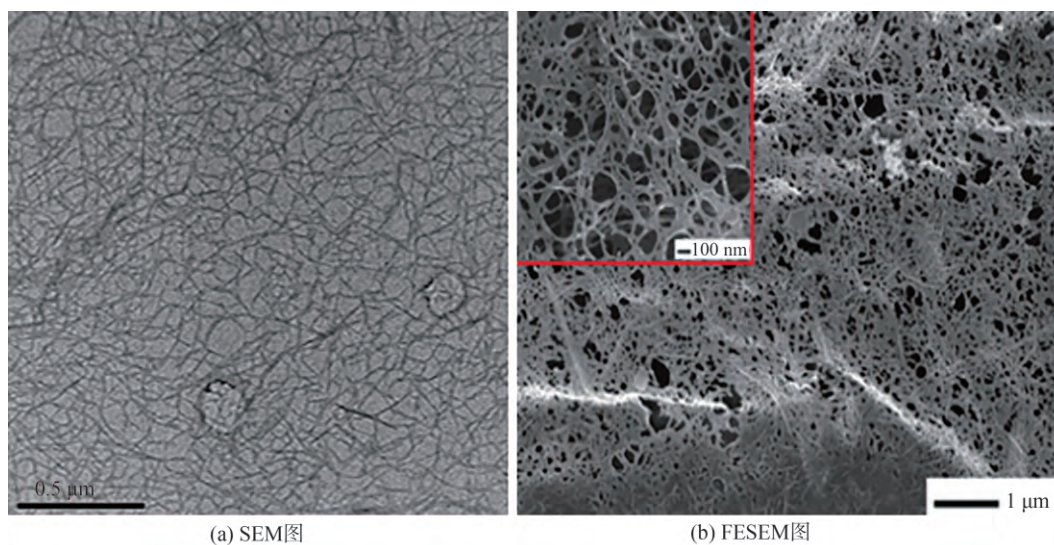


图1 硫酸水解法制备的漂白硫酸盐桉木浆CNC的微观形貌图^[15-16]

Fig. 1 TEM and AFM images of CNC prepared by sulfuric acid hydrolysis from bleached kraft eucalyptus pulp^[15-16]

表1 CNC不同制备方法的典型工艺条件^[20]Table 1 Typical process conditions of different preparation methods for producing CNC^[20]

方法	原料	试剂	反应条件	后处理
无机酸水解	漂白硫酸盐桉木浆	硫酸	H ₂ SO ₄ (质量分数58%~62%)用量:8 mL/g浆, 反应温度50~60℃,反应时间30~180 min	离心,渗析
亚临界水解法	微晶纤维素(MCC)	亚临界水(120℃, 20.3 MPa)	亚临界水用量:10 g/g浆,反应时间60 min	过滤,渗析,超声
AVPV法	所有木质纤维素生物基材料	乙醇,二氧化硫	配制乙醇/二氧化硫/水溶液,其中乙醇质量分数为50%~55%,二氧化硫质量分数为5%~15%, 反应温度130~165℃	离心/洗涤循环, 机械处理
离子液体处理	阔叶木浆	TBAA, DMAC	每0.6 g浆需要配制10 g TBAA/DMAC混合液(TBAA/DMAC配比为1:9),反应温度65℃, 反应时间20 min	离心,洗涤
固体酸水解	漂白阔叶木浆	磷钨酸	磷钨酸(质量分数50%~85%)用量:80 mL/g浆,反应温度90℃,反应时间15~30 h	醇沉,离心/洗涤循环
有机酸水解	漂白硫酸盐桉木浆	甲酸、氯化铁	甲酸(质量分数80%~88%)用量:30 mL/g浆 反应温度95℃,反应时间15~30 h	离心/洗涤循环



注 TBAA为N-异丁基丙烯酰胺;DMAC为二甲基乙酰胺。

图2 高压均质法制备的CNC的微观形貌图^[21-22]Fig. 2 SEM and FESEM images of CNC prepared by homogenization treatment^[21-22]

环境影响小、工艺条件简单,但设备一般都较为复杂且能量消耗巨大^[23]。因此可通过在机械解离之前,先对原料进行化学预处理来达到降低能耗的作用。Yu等人^[24]以黄麻为原材料,经过7℃碱处理4 h后,在高速搅拌下进行TEMPO氧化,再用去离子水离心洗涤(10000 r/min, 10 min)得到黄麻纤维素纤维胶,最后高压均质处理(9000 r/min, 10 min)得到CNC。所得CNC长度在几百纳米不等,直径12~24 nm,结晶度高于65%。陶鹏^[25]以漂白蔗渣浆为原材料,先通过碱处理纯化,然后由疏解机及超微研磨机进行疏解

研磨处理,最后将研磨后的浆料用高压均质机处理,制得CNC宽度为14~22 nm,长度为几百纳米至几微米不等,同时结晶度可达70%。各方法的典型工艺如表2所示。

1.3 纳米纤维素的改性

虽然纳米纤维素优异的物理和化学性能吸引了越来越多学者的关注,但是其亲水特性使纳米纤维素的运用只能局限于亲水性或者极性介质之中^[26]。除此之外,由于纳米纤维素长径比较大,且具有极高的比表面积和丰富的裸露羟基官能团,提供了丰富的活性位

表2 CNF不同制备方法的典型工艺条件^[20]

Table 2 Typical process conditions of different preparation methods for producing CNF^[20]

方法	原料	预处理	制备过程
高压均质法	微纤化纤维素	无	高压均质机 138 MPa 下, 进行 20 次原纤化
研磨法	漂白桉木浆	无	在功率 5~30 kWh/kg 的石磨机上, 转速保持 1500 r/min 进行研磨
超声法	竹子、麦秸、针叶木	化学纯化	在功率为 1200 W 的超声器下超声 30 min
冷冻粉碎法	麦秸、大豆皮	化学纯化	通过 Cramer 粉碎机在 2000 r/min 的条件下粉碎, 并在压力 30 MPa 以上时, 通过实验室去纤机 20 次实现均质
精炼法	玉米渣	纯化, 碱抽提	通过 PFI 研磨机进行研磨, 在转速 1460 r/min 条件下研磨
挤出法	漂白硫酸盐针叶木浆	无	在双螺旋挤出机进行 1~14 次分解
混合法	全纤维素浆	无	通过高速搅拌机以 37000 r/min 的转速处理 10 min 进行原纤化

点及较高的表面能, 使纳米纤维素处于能量不稳定状态^[27]。因此, 纳米纤维素在大量存在的羟基作用下, 极易与周围的纳米纤维素形成团聚, 以此来降低表面能达到稳定状态^[28], 这都大大限制了纳米纤维素的进一步应用和发展。因此, 通过各种化学手段改性纳米纤维素表面的羟基, 对这些纳米尺寸的基底赋予特定性能, 从而可以将它们运用到高度复杂的应用领域。

功能化改性纳米纤维素的手段主要有磺化、酰胺化、醚化、硅烷化、酯化、阳离子化、TEMPO 氧化以及聚合物接枝等^[29], 常见的化学修饰如图 3 所示。

Wei 等人^[31]进行了菜籽油脂肪酸甲酯对纳米纤维

素晶体的改性研究, 结果显示酯交换后长链烃结构成功接枝到了纳米纤维素表面, 且晶体尺寸和结晶度没有明显改变。但热稳定性在改性后得到显著提升, 且疏水性相比于未改性纤维素纳米晶体明显增强, 使其具备了在疏水性聚合物中充当助剂填料的可能。Desouza 等人^[32]通过添加不同用量的阴离子表面活性剂对纳米纤维素进行了阴离子化改性。所得改性纳米纤维素都具备着较好的静电稳定和热稳定性能, 使其在与聚合物进行复合时有更好的相容性。Gao 等人^[33]用双[3-(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物 (Si-69) 对由菠萝叶纤维硫酸水解得到的纳米纤维素进行硅烷化改

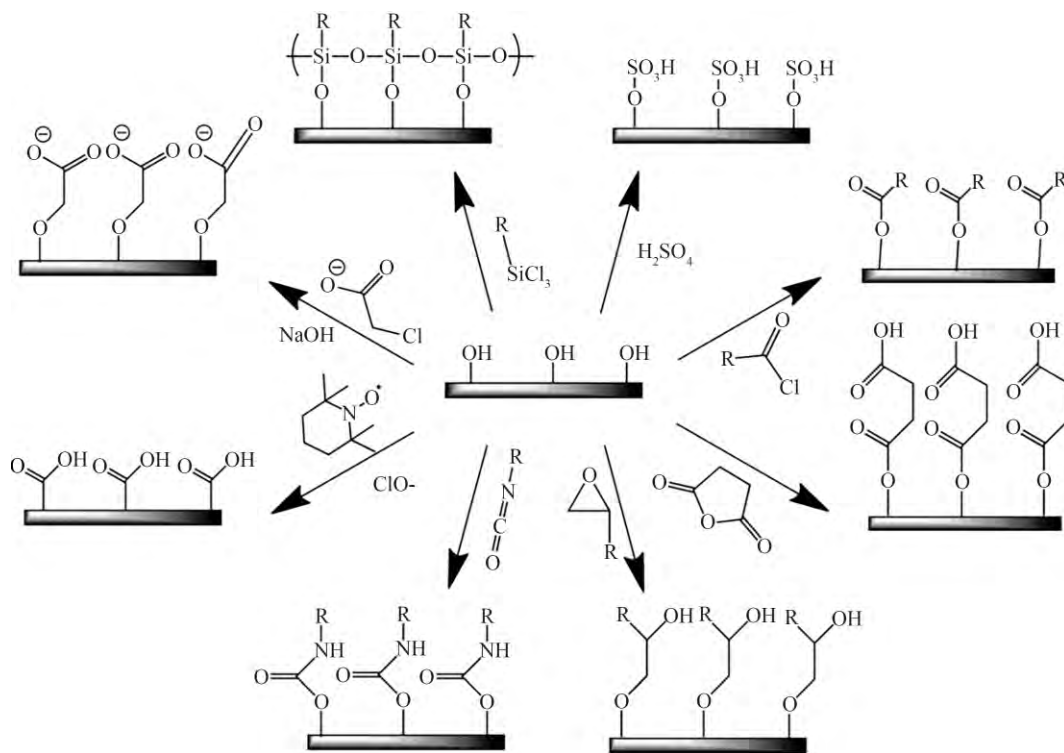


图3 常见的纳米纤维素表面化学改性机理^[30]

Fig. 3 Common mechanism of chemical modification of nanocellulose surfaces^[30]

性。实验所得硅烷化改性的纳米纤维素具有比未改性纳米纤维素更小的颗粒尺寸，更低的Zeta电位，更好的疏水性。

2 纳米纤维素复合水性涂料的研究

近年来，研究者们发现通过添加具有纳米尺寸的颗粒可以提高水性涂料的多方面性能^[34]。除了有着纳米尺度的三维网状结构之外，纳米纤维素也具备质轻、力学性能优秀、可生物降解、可再生和热膨胀系数低的独特性能，因此将纳米纤维素作为添加物来增强基体材料有着广阔的应用前景^[35]。目前，我国水性环保型涂料市场上种类繁多，本文将主要介绍纳米纤维素在水性聚氨酯涂料和水性丙烯酸涂料中的相关研究进展。

2.1 纳米纤维素在水性聚氨酯中的应用研究进展

水性聚氨酯（WPU）是一种以水为溶剂、聚氨酯作为成膜物质的新型聚氨酯体系，其反应原理均为聚合物多元醇、多异氰酸酯和亲水性单体的聚合反应^[36]其反应原理见图4，如图4所示^[37]，其中聚多元醇称之为软段，多异氰酸酯称之为硬段^[38]。水性聚氨酯涂料由于其无污染、低挥发性、易加工等特点受到了越来越多用户的喜爱，但是水性聚氨酯在一些应用场合仍然存在强度差、耐水和耐化学药品能力弱等一系列问题。

基于上述问题，学者们进行了添加纳米纤维素改善水性聚氨酯性能的研究。Amri等人^[39]将微量的CNF与水性聚氨酯进行简单的物理共混后研究了其纳米复合材料性能的变化。实验发现，CNF的加入使复合材

料的性能与纯WPU相比，在拉伸强度、杨氏模量和热稳定性上有明显提升，断裂伸长率则呈现较大下降。Sanchez等人^[40]、王洁^[41]也通过实验得出了相同的结论。同时Liu等人^[42]进行了CNC与WPU物理共混制备纳米复合材料的研究，其结果也表明，微量的CNC的加入会显著提升WPU的杨氏模量、抗拉强度和热稳定性，但断裂伸长率会有所降低。Alonso等人^[43]的实验也得出了相同的增强规律。因此可知，随着纳米纤维素的加入，复合涂料薄膜的抗拉强度都会呈现出增强趋势。这主要是由于纳米纤维素有着线型刚性结构，与聚氨酯分子形成物理缠绕，同时还存在着两者间的氢键作用，这些作用都加强了聚氨酯分子链中的硬段使其拉伸强度大幅提高，并且纳米纤维素的羟基与聚氨酯链的硬段之间特殊的相互交联，使复合材料热降解温度上升，获得了更好的热稳定性^[44]。同时，由于纳米纤维素有着极高的表面能，使纳米纤维素与聚氨酯分子发生了强力结合，从而让聚氨酯分子链更均匀地承受外力，因此获得了较高的力学性能^[45]。除了对增强效果的研究之外，叶代勇等人^[46]还发现，向水性聚氨酯分散体中加入CNC能降低混合悬浮液体系的黏流活化能，增加混合悬浮液体系的触变度，证明CNC对水性聚氨酯分散体有增稠和触变作用。Chen等人^[47]向WPU中加入CNF并测试了流变性能，发现WPU的黏弹性（低剪切黏度、剪切稀化行为和储存/损耗模量）都得到了改善。Virtanen等人^[48]通过向水性聚氨酯中加入硅烷化的CNF，发现涂料可以在20~30周内保持稳定状态，提高了其悬浮稳定性。

此外，也有学者进行了先对纳米纤维素改性再复

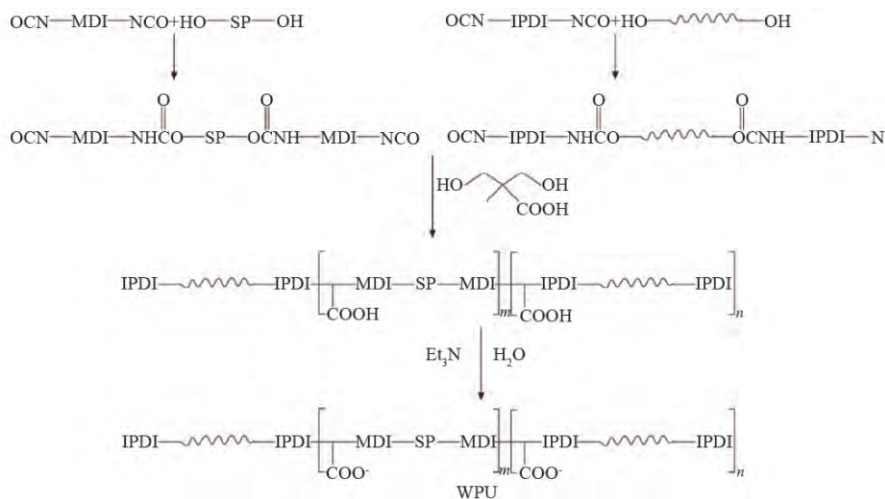


图4 水性聚氨酯合成原理^[37]

Fig. 4 Principle of WPU synthesis mechanism^[37]

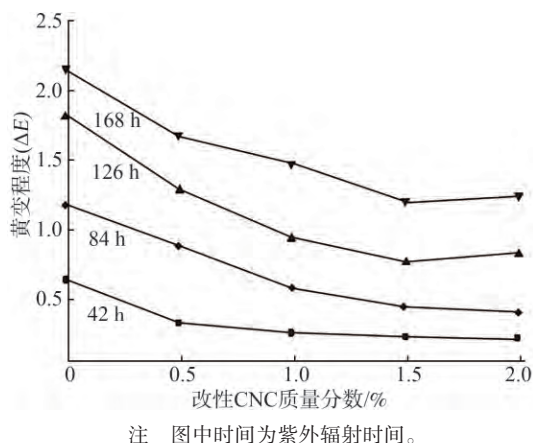


图5 含不同用量改性CNC的CNC/WPU复合材料的黄变程度^[49]

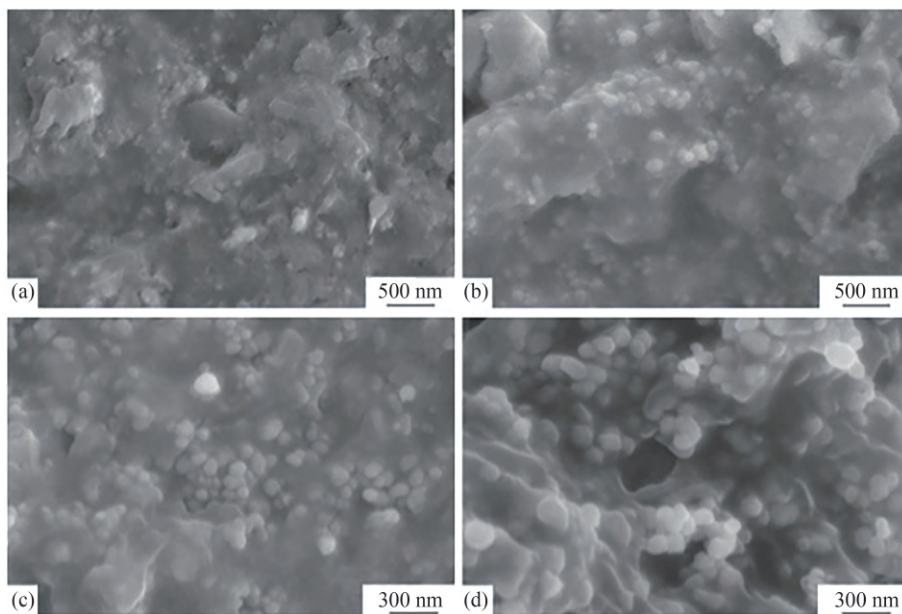
Fig. 5 Yellowing degree of CNC / WPU composites containing different amounts of modified CNC^[49]

合水性聚氨酯的研究。张浩等人^[49]发现将改性CNC加入WPU基材中可以显著提高WPU的结构稳定性,从而减少WPU在紫外光下时会进行的芳香环中心亚甲基光氧化和氨酯键断裂等反应,进而提高了涂料的耐黄变性,如图5所示。

Zhang 等人^[50]将经过 APTES 硅烷偶联剂改性的CNC 分别以 WPU 质量分数的 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 通过超声共混均匀加入到 WPU 中,其 SEM 图见图 6^[50]。图 6 中的白点即为改性 CNC,图 6(a)、图 6(b)

和图 6(c)表明,改性 CNC 在 WPU 中呈现较均匀的分布,而图 6(d)中 CNC 则出现明显絮聚,因此改性 CNC/WPU 在 CNC 质量分数为 1.5% 时,可以达到镜面光泽度提高 164.8%、铅笔硬度由 2H 提高到 4H 的最佳效果。Larraza 等人^[51]将 TEMPO 氧化的 CNF 与 WPU 进行复合,并研究了不同羧化度的 CNF 对制备的复合材料性能的影响。虽然羧化改性后的 CNF 出现了纤维结构被破坏、结晶度下降和纤维热稳定性下降的现象,但改性 CNF/WPU 的复合材料热稳定性和机械性能则明显增强,如图 7 所示,且在不过量的情况下,复合材料性能随 CNF 羧化度的上升而提高。

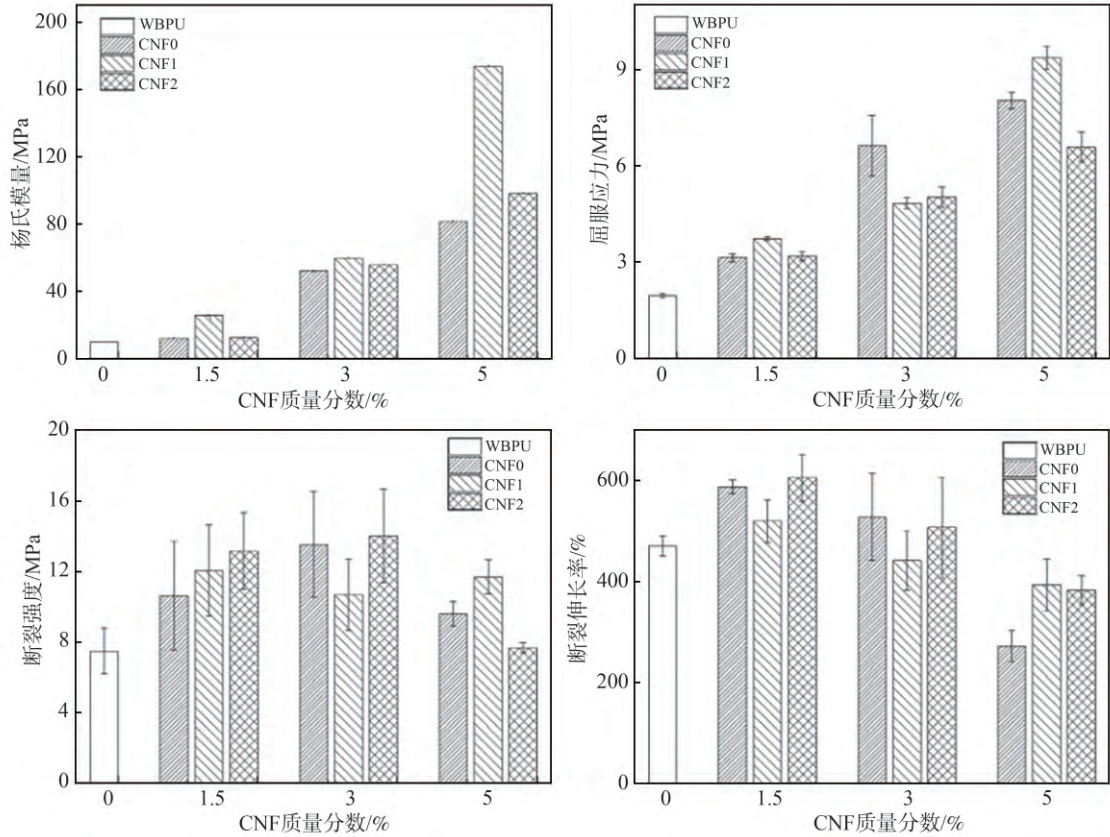
除了将纳米纤维素或改性后的纳米纤维素与水性聚氨酯进行简单共混外,还可以将纳米纤维素与水性聚氨酯进行化学反应来提高复合材料的性能。Cao 等人^[52]通过原位聚合法将 WPU 的异氰酸酯链接枝到了 CNC 表面的羟基上,采用傅里叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱等多种表征方式,观察到接枝的 WPU 链在 CNC 表面形成结晶域,促进了聚己内酯 (PCL) 软段结构的结晶。这种共晶现象使基体与填料之间形成复合连续相,显著提高了界面附着力,也提高了材料整体的机械强度以及热稳定性,使复合材料的杨氏模量和拉伸强度分别由 1.7 MPa 和 4.4 MPa 增加到 107.4 MPa 和 9.7 MPa。潘汝潭^[53]则通过在水性聚氨酯预聚过程中加入纳米纤维素的复合手段,先让硬链段的异氰酸酯基与纳米纤维素反应,之后再加入亲水单



注 WPU 质量分数分别为:(a) 0.5%; (b) 1.0%; (c) 1.5%; (d) 2.0%。

图6 不同表面改性CNC添加量的CNC/WPU材料SEM图^[50]

Fig. 6 SEM images of the CNC/WPU composites with different contents of surface-modified CNC^[50]



注 (a)杨氏模量; (b)屈服应力; (c)断裂强度; (d)断裂伸长率。

图7 不同羧化度CNF增强的WPU各项性能指标^[51]

Fig. 7 Comparison for neat polymer and different carboxylation degrees CNF reinforced composites^[51]

体、小分子扩链剂及二元醇来合成水性聚氨酯。该方法制备得到的CNC/WPU复合材料的拉伸强度、硬度、耐磨性上有明显提升,且相比物理共混得到的复合材料的性能提升更加明显。

2.2 纳米纤维素在水性丙烯酸中的应用研究

水性丙烯酸涂料是一种以水为分散介质,聚丙烯酸 (poly acrylic acid, PAA) 作为成膜物质,并混合其他

助剂得到的水性涂料 (简称WPAA)。水性丙烯酸因其高透明度、加工方便、分子可控、黏度低、抗腐蚀、耐湿、耐热等优点,在涂料、建筑和木材加工等行业被广泛使用。水性丙烯酸有全同立构、间同立构和无规立构3种分子链构型,如图8所示。

水性丙烯酸涂料在应用时也面临着与水性聚氨酯涂料相同的情况,即单纯的水性丙烯酸涂料在实际生

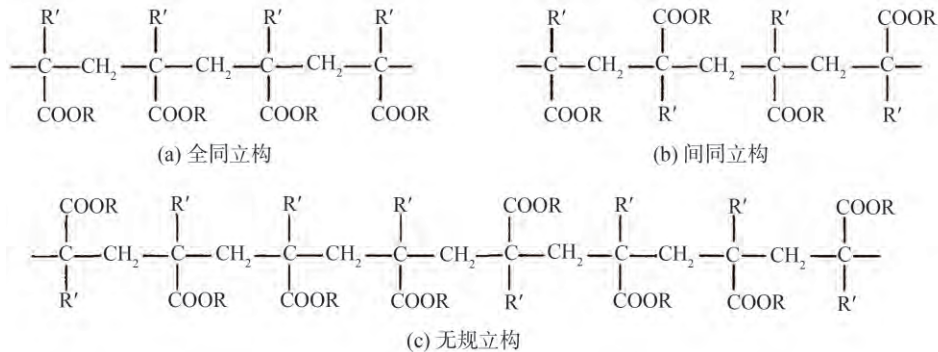
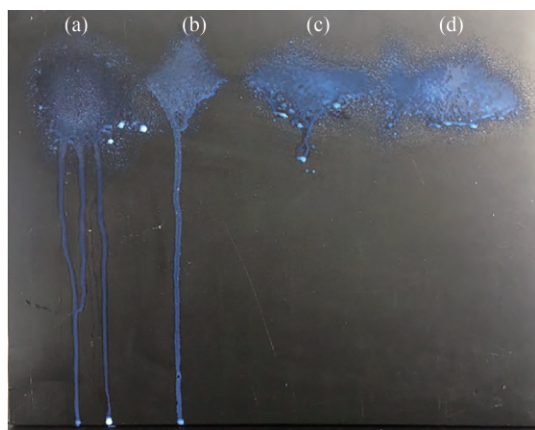


图8 丙烯酸分子链结构示意图^[54]

Fig. 8 Schematic diagram of molecular chain of acrylic^[54]

产使用条件下存在耐水性差、硬度低、拉伸强度差等问题。Grüneberger 等人^[55]通过研究 CNF/丙烯酸酯体系的流变学,验证了 CNF 作为合适的助剂加入到水性丙烯酸涂料中的可能性。这使越来越多的学者开始聚焦于通过加入纳米纤维素来改善水性丙烯酸涂料性能的研究。Veigel 等人^[56]将 CNF 与 WPAA 进行物理共混并浇筑成膜,通过与纯 WPAA 对比发现, CNF/WPAA 复合涂膜的拉伸强度、硬度有明显提升。Jiang 等人^[57]则是通过物理共混将纳米纤维素加入 WPAA 中,发现涂料涂刷时的液滴下垂现象得到了明显改善(见图 9)。李虎等人^[58]将纳米纤维素作为增强助剂与水性丙烯酸涂料进行物理共混制备复合涂料,探究了纳米纤维素对涂料热稳定性的影响,结果如图 10 所示,空白样(左侧)是水性丙烯酸涂料在烘箱中放置 40 天后,样品发生明显的分层析水现象;参比样(右侧)是加入了 0.2% (水性丙烯酸绝干量)的纳米纤维素水性丙烯酸涂料,样品没有发生分层析水现象,说明添加纳米纤维素改善了水性涂料热储存稳定性。



注 纳米纤维素添加量分别为:(a)0; (b)1%; (c)2%; (d)5%。

图 9 不同纳米纤维素添加量的 WPAA 涂刷在墙上的照片^[57]

Fig. 9 Photos of WPPA latexes sprayed on the wall with different contents of nanocellulose^[57]

除了物理共混的复合方式外,也有学者尝试了其他复合方式。Dogan 等人^[59]采用先混合后合成的方式制备了 CNF/WPAA 复合涂料,即将 CNF 与水性丙烯酸进行混合后再反应制备涂料,结果显示 CNF 的加入明显提升了 WPAA 的拉伸强度、杨氏模量和硬度,且该方法不会影响水性丙烯酸的合成。Errezma 等人^[60]通过细乳液聚合成功制备了 WPAA/CNF 复合涂料,所得涂料除了在机械性能上的提升之外,由于在合成过程中加入了少量阳离子聚合物和阴离子表面活性剂,还改善

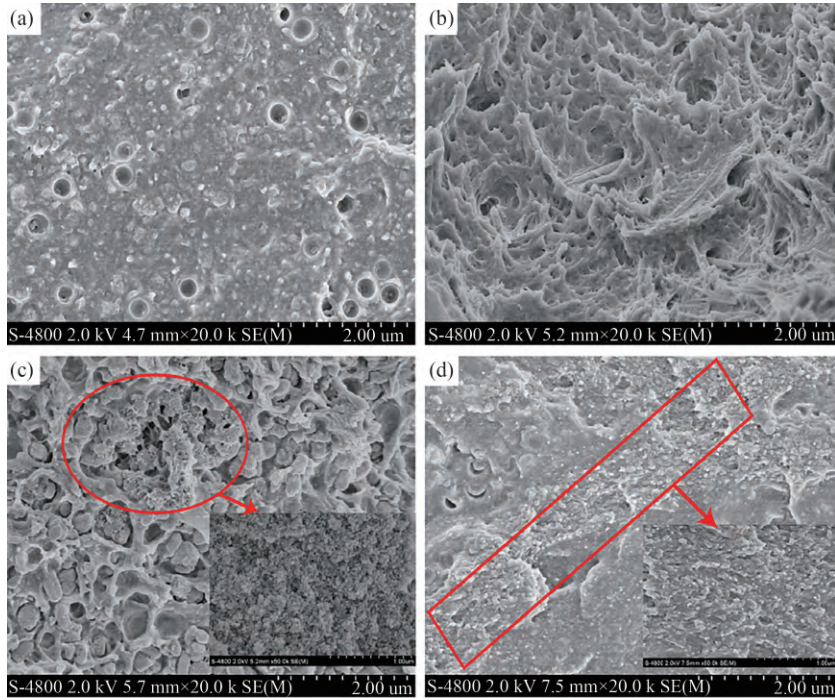


图 10 纳米纤维素水性丙烯酸涂料热贮存稳定性^[58]

Fig. 10 Thermal Storage Stability of nanocellulose/WPAA coatings^[58]

了复合涂料的稳定状态,能够防止纳米纤维素的絮聚,提高了复合涂料的存储稳定性。Zhao 等人^[61]用原位聚合的方式制备了 CNC/纳米 SiO₂ 的混合胶体,然后通过物理共混的方式将不同质量分数的混合胶体加入到 WPAA 中。该复合涂料中的 CNC 优化了纳米 SiO₂ 在水性丙烯酸涂料中的分布,避免了纳米 SiO₂ 的聚集,因此相比于 WPAA、CNC/WPAA 和纳米 SiO₂/WPAA, WPAA/CNC-SiO₂ 的机械性能和透射率有明显改善。当 CNC-SiO₂ 混合胶体添加量 5% (质量分数)时, CNC-SiO₂ 在 WPAA 中的分散状态如图 11 所示,此时 WPAA 的机械性能提升最大,硬度达到 6H,黏附力达到等级 0,同时在 390 nm 下透射率达到 41.8%。

此外,也有学者从改性纳米纤维素的方向进行了探究。Poaty 等人^[62]发现通过十六烷基三甲溴化铵 (HDTMA) 或四甲基溴化铵 (TMA) 对 CNC 进行接枝改性,都可以使 CNC 在极性较小的水性丙烯酸涂料中的分散更加均匀,避免了纳米纤维素絮聚,使复合涂料性能的进一步提升成为可能。杜兰星^[54]对 TEMPO 改性的 CNC 复合水性丙烯酸后的流变特性进行了研究,发现相比于 WPAA 受剪切时呈现的剪切增稠现象, T-CNC/WPAA 的稳态黏度与 WPAA 则相反,因为加入了具有特殊流动特性的 T-CNC 悬浮液,导致复合材料表现出剪切稀化现象,使得 T-CNC/WPAA 的黏度在较小剪切速率的条件下可大于 100 Pa·s,表明 T-CNC/WPAA 不易流动,这就使其在存储时有较好的稳定性。Tan 等人^[63]用质量分数 0.08%~0.48% 的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APS) 对质量分数 0.3% 的 CNF 进行改性,通过放置实验选出了具有最佳稳定性的 0.16% (质量分数) APS 改性的



注 (a)WPAA; (b)WPAA/5% CNC; (c)WPAA/5% 纳米 SiO₂; (d)WPAA/5% CNC-SiO₂。

图 11 不同 WPAA 涂层断口的 FESEM 图^[61]

Fig. 11 FESEM images of the fracture surface of different WPAA coatings^[61]

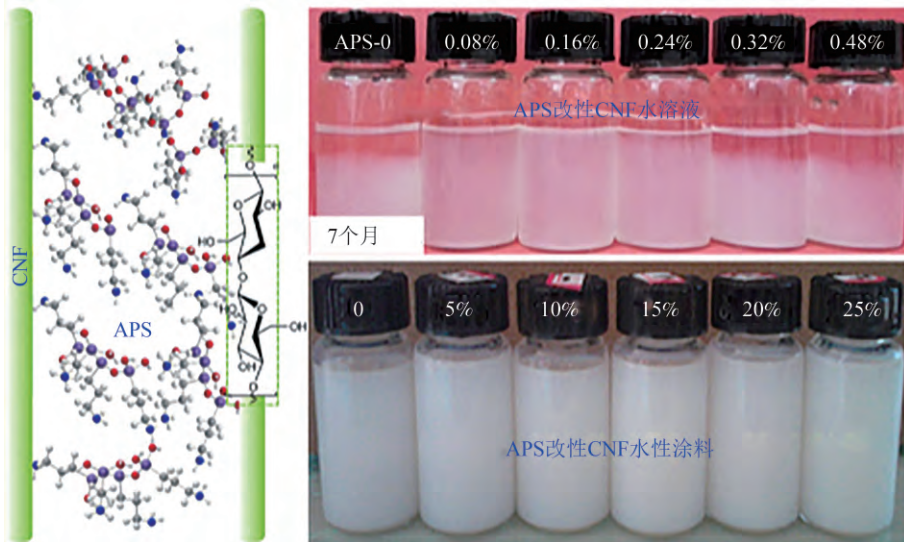


图 12 APS 改性的 CNF 和复合涂料的悬浮稳定性^[63]

Fig. 12 Suspension stability of CNF modified by APS and composite coating^[63]

CNF 悬浮液 (见图 12)。将其按照不同比例分别通过物理共混与 WPAA 进行复合。所得 APS-CNF/WPAA 复合涂料具有较好的存储稳定性, 且保有 90% 左右的透光率。同时该涂料制备的涂膜相比于纯 WPAA 涂膜, 杨氏模量提高了 5 倍、硬度提高了 2 个等级、耐磨性能提高了 35%。

3 结语及建议

随着人类对环境保护意识的不断提高, 绿色环保的水性涂料已经成为涂料市场的重要组成部分, 其在不同生产应用条件下显露的不足使其进一步开发利用备受重视, 这给纳米纤维素材料带来了新的机遇。目

前国内外在通过纳米纤维素复合水性涂料方面的研究取得了令人瞩目的成果, 可以达到增强机械性能、改善热稳定性、提高悬浮稳定性等效果, 这无疑使水性涂料的应用范围得到了进一步扩展。

虽然纳米纤维素在水性涂料中的应用研究已经取得了长足进步, 但仍然存在诸如纳米纤维素制备成本高、纳米纤维素与水性涂料间的相容性较差、纳米纤维素复合水性涂料的悬浮稳定性难以满足水性涂料所要求的较长储存期、纳米纤维素在水性涂料中的絮聚状态对复合物性能负面影响较大、纳米纤维素的存在对水性涂料的施工状况和长期使用效果的影响尚缺乏深入研究等问题, 这些都阻碍了纳米纤维素在水性涂料中的工业化应用。因此可从以下几个方面开展进一步的补充研究: ①开发更低成本、更有市场竞争力的纳米纤维素连续制备工艺; ②通过可控的化学改性对纳米纤维素表面大量存在的羟基进行有效利用, 制备不同的纳米纤维素衍生物, 以探索其与高分子基体间的界面相容性的改善方法, 有望提高纳米纤维素对水性涂料的增强效果; ③在保证纳米纤维素形态的前提下, 进一步研发合适的表面改性工艺, 以此提高在水性涂料中的高浓分散性; ④对纳米纤维素复合水性涂料的终端应用研究, 包括纳米纤维素的添加对涂层耐剥离、耐挠曲、抗黄化、耐腐蚀、抗霉菌等方面的效果还需要进一步深入探讨。

参 考 文 献

- [1] Kong L, Xu D D, He Z X, et al. Nanocellulose-reinforced Polyurethane for Waterborne Wood Coating[J]. *Molecules*, 2019, 24(17):3151-3163.
- [2] 孟令巧, 史星照, 周志平, 等. 环保型水性涂料研究进展及发展趋势[J]. *中国胶粘剂*, 2019, 28(1):55-60.
MENG L Q, SHI X Z, ZHOU Z P, et al. Research progress and development trend of environment-friendly waterborne coatings [J]. *China Adhesives*, 2019, 28(1):55-60.
- [3] WANG L, SHEN Y D, LAI X J, et al. Synthesis and properties of crosslinked waterborne polyurethane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(3):469-476.
- [4] ZHONG Z, LUO S, YANG K, et al. High-performance anionic waterborne polyurethane/Ag nanocomposites with excellent antibacterial property via in situ synthesis of Ag nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(67):42296-42304.
- [5] LU W C, CHUANG F S, MANIKANDAN V, et al. Synthesis of Water Resistance and Moisture-permeable Nanofiber Using Sodium Alginate-functionalized Waterborne Polyurethane[J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 2882-2898.
- [6] NAN B F, XIAO L Q, WU K, et al. Covalently introducing amino-functionalized nanodiamond into waterborne polyurethane via in situ polymerization: Enhanced thermal conductivity and excellent electrical insulation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 596: 124752-124763.
- [7] ARANGUREN M I, MARCOVICH N E, SALGUEIRO W, et al. Effect of the nanocellulose content on the properties of reinforced polyurethanes: A study using mechanical tests and positron annihilation spectroscopy[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(1):115-122.
- [8] 侯磊磊, 陈京环, 刘金刚. 纳米纤维素增强可生物降解聚合物的研究进展[J]. *中国造纸*, 2021, 40(2):50-62.
HOU L L, CHEN J H, LIU J G. Research Progress of Nanocellulose Reinforced Biodegradable Polymers[J]. *China Pulp & Paper*, 2021, 40(2):50-62.
- [9] YE D Y. Preparation of nanocellulose[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(10):1568-1575.
- [10] KIM D Y, LEE B M, KOO D H, et al. Preparation of nanocellulose from a kenaf core using E-beam irradiation and acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5):3039-3049.
- [11] 陈军伟. 用机械方法从漂白浆制备纳米纤维素[J]. *国际造纸*, 2015, 34(6):17-21.
CHEN J W. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Bleached Pulp Using a Mechanical Treatment Method [J]. *World Pulp and Paper*, 2015, 34(6):17-21.
- [12] 崔丹丹, 刘 宁, 黎晨晨. 纤维素酶制备香蕉皮纳米纤维素的工艺条件研究[J]. *中国食品添加剂*, 2018(2):112-117.
CUI D D, LIU N, LI C C. Study on the process conditions of preparation of nano-cellulose in banana peel by cellulase[J]. *China Food Additives*, 2018(2):112-117.
- [13] LU Z X, FAN L W, ZHENG H Y, et al. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146C(10):82-88.
- [14] SAVADEKAR N R, KARANDE V S, VIGNESHWARAN N, et al. Preparation of nanocellulose fibers and its application in kappa-carrageenan based film [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 51(5):1008-1013.
- [15] NOZAKI A P M, LONA L M F. Comparison between cellulose nanocrystal and microfibrillated cellulose as reinforcement of poly (vinyl acetate) composites obtained by either in situ emulsion polymerization or a simple mixing technique[J]. *Cellulose*, 2021, 28(4):2273-2286.
- [16] CHEN L H, WANG Q Q, HIRTH K, et al. Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2015, 22(3):1753-1762.
- [17] 赵 群. 纳米微晶纤维素的制备、改性及其增强复合材料性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
ZHAO Q. Research on the Preparation and Modification of Cellulose Nanocrystals and Its Application of Reinforced Composites [D]. Shanghai: Shanghai Donghua University, 2014.
- [18] DU H S, LIU C, MU X D, et al. Preparation and characterization of thermally stable cellulose nanocrystals via a sustainable approach of FeCl₃-catalyzed formic acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2016, 23(4):2389-2407.
- [19] TORLOPOV M A, MIKHAYLOV V I, UDORATINA E V, et al. Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1[J]. *Cellulose*, 2018, 25(2):1031-1046.
- [20] 杜海顺, 刘 超, 张苗苗, 等. 纳米纤维素的制备及产业化[J]. *化学进展*, 2018, 30(4):448-462.
DU H S, LIU C, ZHANG M M, et al. Preparation and Industrialization Status of Nanocellulose[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(4):448-462.

- [21] GUAN M, A N X Y, LIU H B. Cellulose nanofiber (CNF) as a versatile filler for the preparation of bamboo pulp based tissue paper handsheets[J]. *Cellulose*, 2019,26(4):2613-2624.
- [22] XU S, HUO D, WANG K Q, et al. Facile preparation of cellulose nanofibrils (CNFs) with a high yield and excellent dispersibility via succinic acid hydrolysis and NaClO₂ oxidation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021,266:118118-118126.
- [23] JONOBI M, OLADI R, DAVOUDPOUR Y, et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review[J]. *Cellulose*, 2015,22(2):935-969.
- [24] YU L B, LIN J Y, TIAN F, et al. Cellulose nanofibrils generated from jute fibers with tunable polymorphs and crystallinity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,2(18):6402-6411.
- [25] 陶 鹏. 蔗渣纳米纤维素的制备及其热稳定性影响机制研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- TAO P. Preparation of Bagasse Nanocellulose and Its Influence Mechanism of Thermal Stability[D]. Nanning: Guangxi University, 2019.
- [26] HABIBI Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2014,43(5):1519-1542.
- [27] 王晓婉, 戴 磊, 江 峰, 等. TEMPO-氧化纤维素纳米纤维对染料的吸附性能及其在有色纸中的应用研究[J]. *中国造纸学报*, 2022,37(1):56-64.
- WANG X W, DAI L, JIANG F, et al. Dye Absorption Properties of TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers and Its Application in Colored Paper[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2022, 37(1):56-64.
- [28] 谭 瑶. 硅烷偶联剂 KH550 改性纳米纤维素及其增强水性丙烯酸复合涂料研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- TAN Y. Modification of Waterborne Acrylic Composite Coating with Cellulose Nano Fibers Coupling by Silane Coupling Agent KH550[D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2016.
- [29] CHENG L C, QING H X, GAO Y. Research Progress in Nano-Cellulose Modification[J]. *Advanced Materials Research*, 2012(627):859-863.
- [30] 王蒙蒙. 纳米纤维素功能化改性及其在复合材料中的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- WANG M M. Surface Modification of Cellulose Nanocrystals and Its Reinforcing Function in Composite Materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [31] WEI L Q, AGARWAL U P, HIRTH K C, et al. Chemical modification of nanocellulose with canola oil fatty acid methyl ester[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017,169:108-116.
- [32] DESOUZA A G, DELIMA G F, COLOMBO R, et al. A new approach for the use of anionic surfactants: nanocellulose modification and development of biodegradable nanocomposites[J]. *Cellulose*, 2020,27(10):5707-5728.
- [33] GAO T M, HUANG M F, LI P W, et al. Preparation and Characterization Nano-Cellulose and Its Surface Modification by Silane Coupling Agent[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012,217/219:260-263.
- [34] WU G M, CHEN J, HUO S P, et al. Thermoset nanocomposites from two-component waterborne polyurethanes and cellulose whiskers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014,105:207-213.
- [35] 陈丽红. 水性聚氨酯的性能改善研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014.
- CHEN L H. Investigation in Performance Improvement of Waterborne Polyurethane[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2014.
- [36] 曹 松. 纤维素纳米晶的改性及其对水性聚氨酯的增强作用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- CAO S. Reinforcing Waterborne Polyurethanes with Grafting Modified Cellulose Nanocrystals[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [37] 董阜豪, 陈莉晶, 郭佳雯, 等. 生物质改性水性聚氨酯的合成及应用研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2018,38(5):1-8.
- DONG F H, CHEN L J, GUO J W, et al. Synthesis and Application Progress of Biomass Modified Waterborne Polyurethane[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2018,38(5):1-8.
- [38] KROI P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes: Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers[J]. *Progress in Materials Science*, 2007,52(6):915-1015.
- [39] AMRI M R, GUAN C T, OSMANALEDROS S S, et al. Effect of Cellulose Nanofibrils on the Properties of Jatropha Oil-based Waterborne Polyurethane Nanocomposite Film[J]. *Polymers*, 2021,13(9):1460-1473.
- [40] SANCHES A O, RICCO L H S, MALMONGE L F, et al. Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties[J]. *Polymer Testing*, 2014,40:99-105.
- [41] 王 洁. 纳米纤维素的可控制备及其对水性聚氨酯的增强作用[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015.
- WANG J. Controllable Preparation of Nanocellulose and Its Enhancement Effect on the Waterborne Polyurethane[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2015.
- [42] LIU H, CUI S Q, SHANG S B, et al. Properties of rosin-based waterborne polyurethanes/cellulose nanocrystals composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013,96(2):510-515.
- [43] ALONSO L B, LARRAZA I, BARANDIARAN L, et al. Enzymatically produced cellulose nanocrystals as reinforcement for waterborne polyurethane and its applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021,254:117478-117508.
- [44] KIM M S, RYU K M, LEE S H, et al. Influences of cellulose nanofibril on microstructures and physical properties of waterborne polyurethane-based nanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019,225:115233-115241.
- [45] 徐晨浩, 王 洁, 黄自知, 等. 纳米纤维素的制备及其对水性聚氨酯的增强作用[J]. *精细化工中间体*, 2015,45(6):52-56.
- XU C H, WANG J, HUANG Z Z, et al. Preparation of Nano-cellulose and Its Enhancements on Waterborne Polyurethane[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2015,45(6):52-56.
- [46] 叶代勇, 周刘佳. 纳米纤维素晶须用作水性聚氨酯的增稠流变剂[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010,38(9):63-67.
- YE D Y, ZHOU L J. Nanocellulose Whiskers as Thickening Rheological Agent for Waterborne Polyurethane Dispersion[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2010,38(9):63-67.
- [47] CHEN Y, YU Z Y, OGUZLU H, et al. Superelastic and flexible 3D printed waterborne polyurethane/cellulose nanofibrils structures[J]. *Additive Manufacturing*, 2021,46:102107-102117.
- [48] VIRTANEN S, JÄMSÄ S, TALJA R, et al. Chemically modified cellulose nanofibril as an additive for two-component polyurethane coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017,134(19):

- 44801-44814.
- [49] 张浩, 辛长征, 李姝汶, 等. 纳米结晶纤维素改性水性聚氨酯的抗紫外老化性能[J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(5): 14-17.
ZHANG H, XIN C Z, LI S W, et al. UV-aging Resistance of Waterborne Polyurethane Modified by Nanocrystalline Cellulose [J]. Polyurethane industry, 2016, 31(5): 14-17.
- [50] ZHANG H, SHE Y, ZHENG X. Optical and Mechanical Properties of Polyurethane/Surface-modified Nanocrystalline Cellulose Composites [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(10): 1363-1372.
- [51] LARRAZA I, VADILLO J, SANTAMARIA E A, et al. The effect of the carboxylation degree on cellulose nanofibers and waterborne polyurethane/cellulose nanofiber nanocomposites properties [J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 173: 109084-109095.
- [52] CAO X D, HABIBI Y, LUCIA L A. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(38): 7137-7145.
- [53] 潘汝潭. 纳米纤维素改性水性聚氨酯及其在木器涂料中的应用 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2017.
PAN R T. Nanocellulose-modified Waterborne Polyurethane and Its Application in Wood Coating [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2017.
- [54] 杜兰星. 纳米纤维素-水性丙烯酸树脂复合材料的制备与性能 [D]. 北京: 北京林业大学, 2018.
DU L X. Preparation and Performance of the Nanocellulose/Waterborne Acrylic Resin Composites [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2018.
- [55] GRÜNEBERGER F, KÜNNIGER T, ZIMMERMANN T, et al. Rheology of nanofibrillated cellulose/acrylate systems for coating applications [J]. Cellulose, 2014, 21(3): 1313-1326.
- [56] VEIGEL S, GRÜLL G, PINKL S, et al. Improving the mechanical resistance of waterborne wood coatings by adding cellulose nanofibres [J]. Reactive and Functional Polymers, 2014, 85: 214-220.
- [57] JIANG Y, ZHANG Y C, DING L, et al. Sag control of waterborne acrylic latex with regenerated nanocellulose suspension [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 123: 146-152.
- [58] 李虎, 张金柱, 王鹏辉, 等. 基于纳米纤维素复合水性丙烯酸涂料应用研究 [J]. 中国涂料, 2020, 35(11): 24-29.
LI H, ZHANG J Z, WANG P H, et al. Research on the Application of Composite Waterborne Acrylic Coatings Based on Nano Cellulose [J]. China Coatings, 2020, 35(11): 24-29.
- [59] DOGAN G E M, BROWNELL S, SCHUENEMAN G T, et al. Enabling zero added-coalescent waterborne acrylic coatings with cellulose nanocrystals [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 150: 105969-105977.
- [60] ERREZMA M, MABROUK A B, BOUFI S. Waterborne acrylic-cellulose nanofibrils nanocomposite latexes via miniemulsion polymerization [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 109: 30-37.
- [61] ZHAO G M, DING C X, PAN M Z, et al. Fabrication of NCC-SiO₂ hybrid colloids and its application on waterborne poly (acrylic acid) coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 122: 88-95.
- [62] POATY B, VARDANYAN V, WILCZAK L, et al. Modification of cellulose nanocrystals as reinforcement derivatives for wood coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(4): 813-820.
- [63] TAN Y, LIU Y Z, CHEN W S, et al. Homogeneous Dispersion of Cellulose Nanofibers in Waterborne Acrylic Coatings with Improved Properties and Unreduced Transparency [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 3766-3772. [CPP]

(责任编辑: 王岩)

· 消息 ·

2022国际造纸技术报告会日程

2022年9月22日

南京国际展览中心多功能南厅

时间	报告题目	演讲嘉宾
9:00—9:10		开幕式
9:10—9:35	桉树林如何降低制浆造纸工业的碳足迹	Ambassador José Carlos da Fonseca Junior 巴西林木工业协会 执行董事
9:35—10:00	制浆造纸碳减排与木质素资源化利用	金永灿 南京林业大学 博士, 教授
10:00—10:25	生物质热化学液化高值利用	徐俊明 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 博士, 研究员
10:25—10:40		茶歇
10:40—11:05	巴西制浆造纸工业概况及展望	João Cordeiro Poyry 集团浆纸线负责人
11:05—11:30	纸基柔性超级电容器电极	钟林新 华南理工大学 博士, 教授
11:30—11:55	开发桉木硫酸盐浆作为制造环保包装产品的替代纸浆	Beatriz Santucci 书赞桉诺(金鱼纸浆) 高级研究员 研发创新经理
11:55—14:00		午餐
14:00—14:25	先进纤维素功能材料研究及应用进展	聂双喜 广西大学 博士, 教授
14:25—14:50	纸基分析装置在比色性能和实际应用上的改进策略	沈卫 澳大利亚莫纳什大学 博士, 教授
14:50—15:15	纤维源造纸助剂与“以纸代塑”科技创新	沈静 东北林业大学 博士, 教授
15:15—15:30		茶歇
15:30—15:55	用于纸浆模塑的桉木浆	Lucas Ornelas Jacinto 书赞桉诺(金鱼纸浆) 高级研究员 研发创新总监
15:55—16:20	纸基材料水蒸气阻隔性能的研发进展	张雪 中国制浆造纸研究院 博士, 高级工程师
16:20—16:45	漂白硫酸盐桉木浆工艺稳定性提升策略	Pablo Cadaval Santos 巴西 Klabin 公司 新业务总监
16:45—17:00		闭幕式