

http://pmse.scu.edu.cn

## 温度和pH双重响应的改性纳米纤维素制备及表征

付志威, 周益名, 黄倩, 朱敬洋

(浙江理工大学纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 浙江 杭州 310018)

**摘要:**通过表面引发单电子转移活性自由基聚合和自由基聚合, 分别将N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和丙烯酸(AA)接枝聚合到纤维素纳米晶(CNCs)的羟基上, 制备了PNIPAM和PAA双重接枝的改性CNCs(PNIPAM-g-CNCs-g-PAA)。利用红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)、透射电镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见光分光光度计(UV-Vis)和粒度仪等对改性CNCs进行了测试表征。FT-IR和XPS分析证实了改性CNCs的成功制备; TEM显示改性CNCs依旧保留棒状晶体形态但直径变宽; TGA表明改性CNCs的热稳定性较CNCs有显著提升; UV-Vis分析改性CNCs的低临界相转变温度(LCST)约为37 °C, 此时该纳米颗粒发生体积收缩, 粒径收缩为原来的68%, 且随着温度的提高, 完成体积相转变的时间越短, 此外该温度响应具有可逆性; UV-Vis对pH响应测试可知, 在pH<5时, 悬浮液的光透过率显著下降, 表明接枝后的CNCs在强酸性条件下易团聚, 而在中碱性环境下, 亲水性良好, 该pH响应具有可逆性。温度和pH双重响应的改性CNCs以期应用于如智能药物缓释、智能响应开关膜等领域。

**关键词:**改性纤维素纳米晶; N-异丙基丙烯酰胺; 丙烯酸; 温度响应; pH响应

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A                      **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

近年来, 智能响应型如光、温度、pH、电磁场响应等纳米材料<sup>[1]</sup>, 可以与天然或合成高分子材料相复合, 应用非常广泛。目前智能响应型改性的纳米基体主要包括有凹凸棒石<sup>[2]</sup>、纳米氧化铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>[3]</sup>、金纳米粒子<sup>[4]</sup>、碳纳米管<sup>[5]</sup>和纤维素纳米晶<sup>[6]</sup>。其中, 纤维素纳米晶(CNCs)由于其表面的大量羟基, 使得各种聚合物或单体可以在其表面进行接枝反应。CNCs具有原材料丰富、密度低、比表面积高、热膨胀系数小和生物相容性等诸多优点<sup>[7]</sup>。关于CNCs的智能响应型改性修饰已经有诸多报道, 例如吴伟兵等采用单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)将温敏单体和荧光单体接枝共聚到CNCs上, 生成了具有温敏和荧光效果的新聚合物<sup>[8]</sup>。Vakili等通过原子转移自由基聚合(ATRP)将聚丙烯酸接枝到CNCs, 应用于黏附给药水凝胶的制备<sup>[9]</sup>。Grishkewich等通过表面引发的ATRP合成聚(低聚乙二醇)甲基醚丙烯酸酯(POEGMA)接枝的CNCs<sup>[9]</sup>。Chen等通过碳二亚胺催化的酰胺化反应

制备了pH响应和荧光聚(酰胺)树枝状大分子接枝的CNCs<sup>[10]</sup>。然而, 关于通过单电子转移活性自由基聚合和自由基聚合相结合制备温度和pH双重响应的CNCs, 目前还少有报道。N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)是丙烯酰胺衍生物的单体, 是一种研究最为广泛的智能温敏型聚合物, 其结构中存在亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基, 因此具有1个最低临界相转变温度(LCST), 约为32 °C, 其聚合物PNIPAM在LCST以下呈水溶性、LCST以上则呈现水不溶性<sup>[11]</sup>。另一种智能pH响应聚合物, 如聚丙烯酸(PAA), 由于其上羧基基团在水溶液中的质子-去质子平衡, 因此可以响应pH的变化, 以调整其在水溶液中的形态和构象<sup>[12]</sup>。基于此, 本文对CNCs进行了PNIPAM和PAA双重改性修饰, 首先采用单电子转移活性自由基的方法将NIPAM接枝聚合到CNCs表面, 生成具有温度智能响应的PNIPAM-g-CNCs, 然后进一步通过自由基聚合反应将AA接枝聚合到温敏改性后的CNCs上, 最终生成具有温度和pH双

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0026

收稿日期: 2022-05-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(21908202); 中国博士后科学基金(2020M671794)

通讯联系人: 周益名, 主要从事纳米纤维素复合材料功能化合成, E-mail: 303547664@qq.com

重响应的改性 CNCs, 并分析研究了改性 CNCs 的物化性能、温度响应和 pH 响应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

商用级 200 mesh 的纤维素粉末: 购自山东煊元棉麻机械有限公司; 2-溴异丁酰溴(2-BriB, 98%)、4-二甲氨基吡啶(DMAP, 99%)、三乙胺(TEA, 99%): 均购自上海麦克林生化科技有限公司; 四氢呋喃(THF): 99%, 购自杭州高晶精细化工有限公司; N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM, 98%)、溴化亚铜(CuBr, 99%)、N, N, N', N'', N'''-五甲基二乙烯基三胺(PMEDTA, 98%)、过硫酸钾(KPS, 99.5%)、丙烯酸(AA, 99%)、1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC, 98.5%): 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水: 实验室自制。NIPAM 经正己烷重结晶并干燥后使用, THF 需先除水, CuBr 需提纯后使用, 其余试剂都是分析纯。

### 1.2 纤维素纳米晶的制备

采用酸水解法<sup>[13]</sup>制备 CNCs。取 10.0 g 纤维素粉末, 缓慢加入到 100 mL 64% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 在 50 °C 搅拌水解 1.5 h, 随后用 10 倍的去离子水终止反应, 所得悬浮液采用多次离心洗涤, 直至上层出现浑浊时开始收集悬浮液, 并将该悬浮液置入透析袋(M<sub>w</sub>=8000~14000)中, 用流动的去离子水透析 7 d 直至水溶液中性, 置于冰箱储存备用。

### 1.3 PNIPAM-g-CNCs 的制备

采用两步法将 NIPAM 接枝聚合到 CNCs。

**1.3.1 纤维素纳米晶引发剂(CNCs-Br)制备:** 采用溶剂离心置换法<sup>[14]</sup>, 利用丙酮和无水 THF, 将水性悬浮液中的 1.0 g CNCs 置换到含有 100 mL 无水 THF 的三口烧瓶中, 先后加入 1.95 g TEA 和 0.5 g DMAP, 并将 5.0 g 2-BriB 均匀分散于 30 mL 无水 THF 中, 利用恒压漏斗逐滴滴加到上述混合溶液中, 将反应液密封并在 25 °C 和 N<sub>2</sub> 氛围下磁力搅拌 24 h。反应结束后, 用无水乙醇、无水 THF 和丙酮多次离心, 将产物置换到去离子水中, 静置备用。

**1.3.2 PNIPAM 的接枝聚合:** 取 50 mL, 质量分数 1.2% 的 CNCs-Br 于史莱克瓶中, 加入 0.25 g 提纯后的 CuBr(I), 再加入适量甲醇, 经由冷冻-抽真空通 N<sub>2</sub>-解冻, 循环 3 次除氧。随后将 5.7 g 重结晶后的 NIPAM 加入反应液中, 再向瓶中注入 0.3 mL PMDETA 引发单电子转移活性自由基聚合反应, 在

25 °C 和 N<sub>2</sub> 氛围下磁力搅拌 24 h。反应结束后, 用无水乙醇多次离心洗涤, 最后放入透析袋中进行透析, 得到 PNIPAM-g-CNCs 的悬浮液。

### 1.4 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 的制备

取 200 mL, 质量分数 0.95% 的 PNIPAM-g-CNCs 悬浮液加入到史莱克瓶中, 连续搅拌并升温到 70 °C, 加入 0.1 g KPS 和 0.5 mL AA, 并加入 2.0 g EDC 用以活化 AA<sup>[15]</sup>, 催化自由基聚合反应。反应 4 h 后, 冷却到室温并继续搅拌 72 h, 随后将产物用去离子水和乙醇多次离心洗涤, 并于透析袋中透析直至水溶液中性, 得到 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 悬浮液。

### 1.5 测试与表征

**1.5.1 化学结构分析:** 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 5700, 美国 Thermo Fisher)对改性 CNCs 的化学结构进行分析。事先将冻干样品和 KBr 研磨成粉后压片, 测试范围 500~4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。

**1.5.2 透光率测试:** 采用紫外-可见光分光光度计(UV-Vis, Cary60, 美国 Agilent)对不同 CNCs 悬浮液的光透过率进行测试。测试波长为 200~800 nm, 通过设定测试的时间、温度和悬浮液 pH 值, 分别测定改性 CNCs 的低临界相转变温度(LCST), 温度和 pH 响应的可逆行为。

**1.5.3 形貌表征:** 利用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2-20, 美国 FEI)观察改性 CNCs 的结构形貌。将样品分散在 200 mesh 铜网上, 加入适量醋酸铀进行染色, 自然风干后, 在 200 kV 电压下进行观察。

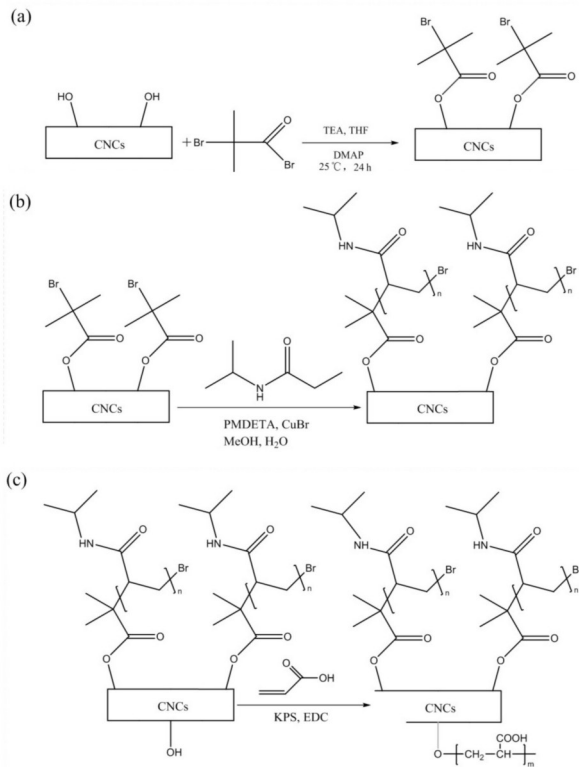
**1.5.4 粒径测试:** 利用纳米粒度仪(Zetasizer Nano S, 英国 Malvern)测定样品在不同温度时的粒径变化。采用水作为样品的分散相, 设定材料折射率 1.47、分散折射率 1.33。

**1.5.5 热重分析:** 采用热重分析仪(TG209F3, 德国 NETZSCH)进行样品的热稳定性分析。测试前的样品需真空干燥, 测试气氛为氮气, 流速 20 mL/min, 测定温度 25~600 °C, 升温速率为 20 °C/min。

**1.5.6 元素组成分析:** 采用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi, 美国 Thermo Fisher)分析样品中各元素的化学组成和原子结构, 并利用 XPS PEAK4.1 软件用于元素峰的数据分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNCs 的改性机理



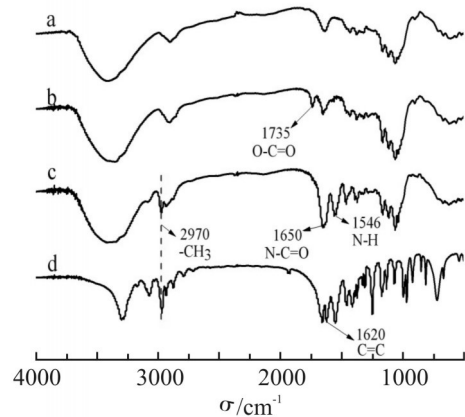
**Fig.1 Mechanism of CNCs modification process of (a) CNCs-Br, (b) PNIPAM-g-CNCs and (c) PNIPAM-g-CNCs-g-PAA**

PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 的合成过程如图 Fig.1 所示。Fig.1(a) 和 Fig.1(b) 为 PNIPAM 接枝聚合到 CNCs 表面羟基上的全过程，分别为溴取代酯化反应和单电子转移活性自由基聚合的两步反应法<sup>[6,16]</sup>。Fig.1(a) 所示，在 DMAP 和 TEA 的催化下，引发剂 2-BriB 与 CNCs 表面的羟基发生取代酯化反应，生成表面引发剂固定化的 CNCs-Br。随后如图 Fig.1(b) 所示，由表面引发剂固定化的 CNCs-Br 引发，PMDETA/CuBr (I) 为催化剂在水和甲醇溶液中实现 NIPAM 的单电子转移活性自由基聚合反应，获得 PNIPAM 接枝的改性 CNCs，由于 PNIPAM 是一种温度敏感型高分子聚合物，对外界环境温度的变化具有体积相转变响应<sup>[6]</sup>，因此，上述反应最终生成表面接枝有温度敏感聚合物支链的改性 PNIPAM-g-CNCs。进一步，AA 在 CNCs 上的接枝共聚是在 PNIPAM-g-CNCs 的基础上进行的，如图 Fig.1(c) 所示，通过自由基聚合<sup>[8,17]</sup>，利用引发剂 KPS，在 CNCs 基体上引发形成自由基，然后 CNCs 自由基与 AA 反应生成接枝共聚物，最终制备得到同时接枝有 PNIPAM 和 PAA 支链的 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA。

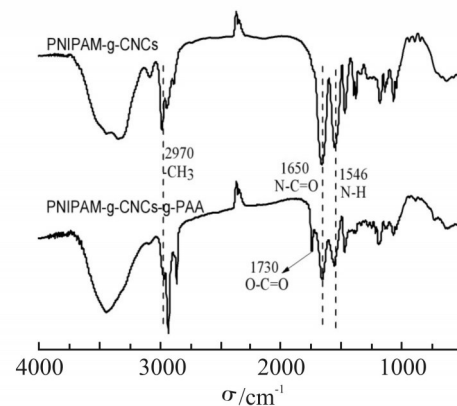
## 2.2 化学结构分析

Fig.2 为温敏接枝过程不同 CNCs 和 NIPAM 的红外光谱图。如图所示，CNCs 在  $3420\text{ cm}^{-1}$ 、 $2900\text{ cm}^{-1}$ 、

$1640\text{ cm}^{-1}$  和  $1160\text{ cm}^{-1}$  出现特征峰，分别对应于纤维素上的羟基 ( $-\text{OH}$ )、亚甲基 ( $-\text{CH}_2$ )、碳氧基 ( $\text{C}=\text{O}$ )、吡喃糖和葡萄糖环骨架的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动峰。在 CNCs-Br 谱图中，除了典型的 CNCs 特征峰以外，新出现  $1735\text{ cm}^{-1}$  处的酯基 ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ) 的伸缩振动特征峰，这是由于 CNCs 表面的羟基与 2-BriB 的酯化反应所致，而  $3350\text{ cm}^{-1}$  处的羟基特征峰并未发生明显改变，表明 CNCs 仅有表面羟基参与了酯化反应，而大量的内部羟基并未发生改变<sup>[6]</sup>。Fig.2(c) 为接枝有 PNIPAM 支链的 CNCs，即 PNIPAM-g-CNCs，由于 NIPAM 在 CNCs-Br 上发生了接枝共聚反应，接枝产物出现新特征峰，位于  $2970\text{ cm}^{-1}$ 、 $1650\text{ cm}^{-1}$  和  $1546\text{ cm}^{-1}$ ，分别对应于甲基 ( $-\text{CH}_3$ )、酰胺 ( $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ ) 伸缩振动和氨基 ( $\text{N}-\text{H}$ ) 弯曲振动峰<sup>[16]</sup>，这些基团均来自于接枝的 PNIPAM 的特征峰。此外 Fig.2(d) 中  $1620\text{ cm}^{-1}$  处的 NIPAM 的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动峰在 Fig.2(c) 中已消失，上述结果表明 PNIPAM 已成功接枝聚合到 CNCs 表面。



**Fig.2 FT-IR spectra of (a) CNCs, (b) CNCs-Br, (c) PNIPAM-g-CNCs and (d) NIPAM**



**Fig.3 FT-IR before and after AA modification of PNIPAM-g-CNCs**  
Fig.3 为接枝有 PAA 支链的改性 CNCs 谱图。如

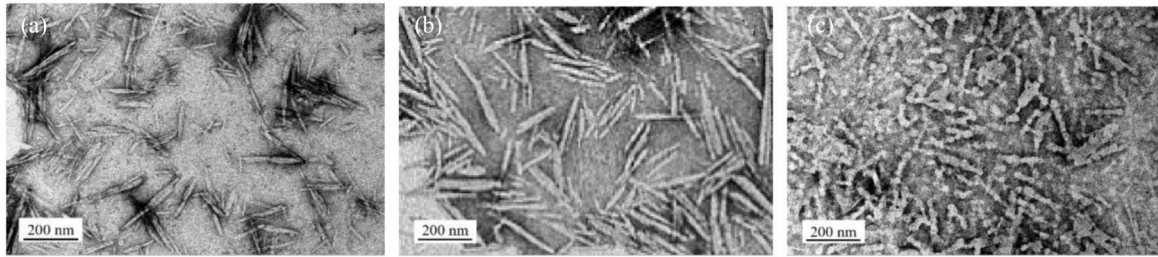


Fig.4 TEM images of (a) CNCs, (b) PNIPAM-g-CNCs and (c) PNIPAM-g-CNCs-g-PAA

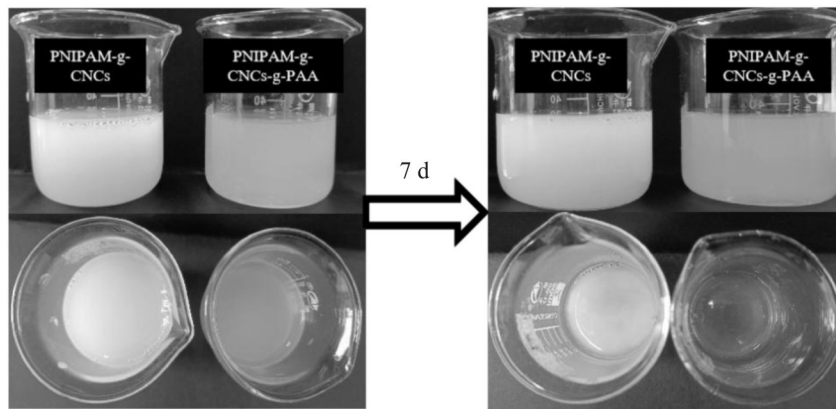


Fig.5 PNIPAM-g-CNCs and PNIPAM-g-CNCs-g-PAA left for 7 d

图所示, PNIPAM 的特征峰依旧保留, 且新出现了  $1730\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰, 是 AA 与 PNIPAM-g-CNCs 发生了自由基聚合反应后带来的羧基基团。此外  $3430\text{ cm}^{-1}$  处的一OH 特征峰由吸收带变为吸收峰, 且出现了明显的位移, 从  $3430\text{ cm}^{-1}$  移动到  $3440\text{ cm}^{-1}$ , 表明改性 CNCs 的羟基发生了反应变化, 结果证明 AA 已成功接枝聚合到 CNCs 上, 反应成功合成了同时接枝有 PNIPAM 和 PAA 支链的 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA。

### 2.3 微观形貌分析

Fig.4 所示为 CNCs 与改性 CNCs 的微观形貌图。从 CNCs 的形貌结构 (Fig.4(a)) 可知, CNCs 的长度在  $100\sim 300\text{ nm}$ 、宽度在  $10\sim 30\text{ nm}$ , 呈现纳米棒状粒子结构, 表面光滑, 有部分团聚现象。Fig.4(b) 为经过 PNIPAM 修饰的 CNCs, PNIPAM-g-CNCs 保持原有的棒状形态, 但接枝后长度和直径稍变长变粗, 原因是 PNIPAM 聚合物链坍塌聚集在 CNCs 表面所致。此外 PNIPAM-g-CNCs 的分散性不及原始 CNCs, 分散性变差, 团聚现象更明显。Fig.4(c) 为进一步经 PAA 修饰后的 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA, 其表面粗糙, 宽度较 PNIPAM-g-CNCs 明显增

加, 原因可能是进一步的接枝聚合反应使 CNCs 内部的部分结晶区转化为无定形区, 可及性提高使 CNCs 易于溶胀, 导致尺寸变宽。此外 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 的分散性得到改善, 棒状结构独立未见明显团聚现象。

Fig.5 为不同改性 CNCs 悬浮液在室温放置 7 d 前后的数码图。可以看出在同等浓度下, 经 PAA 接枝改性后的 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 悬浮液更透明, 表明其中纳米颗粒分散的更好, 亲水性更强。此外观察 PNIPAM-g-CNCs 悬浮液, 在放置 7 d 后缓慢倒出上层清液, 可以清晰地看到, 底部出现聚集沉淀, 尽管接枝反应使葡萄糖环上的羟基有所减少, 羟基与羟基之间形成的氢键作用减弱, 更有利于分散, 但是大分子 PNIPAM 支链的存在削弱了 CNCs 原有带负电荷的磷酸酯基的可及性, 使颗粒之间的静电斥力减弱, 整体表现为更易聚集。而 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 悬浮液底部没有沉淀现象, 依旧分散稳定, 原因是进一步接枝后, CNCs 的葡萄糖环上的羟基进一步减少, 羟基之间的氢键作用减弱, 此外更重要的是, 接枝 PAA 之后, 表面电荷增加, 形成的排斥力增加, 悬浮液因此可以长时间分散良好。

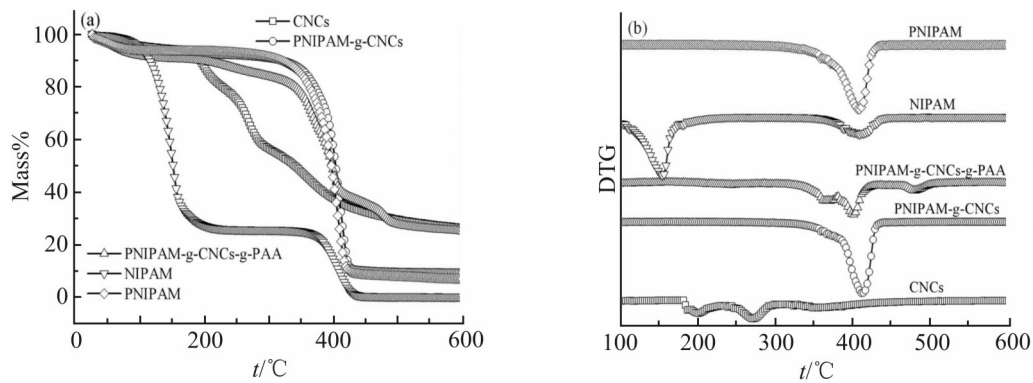


Fig.6 Thermogravimetry of (a) TGA and (b) DTG for CNCs, NIPAM, PNIPAM, before and after AA modification of PNIPAM-g-CNCs

Tab.1 Main thermal decomposition temperatures of each sample

Sample	CNCs	NIPAM	PNIPAM	PNIPAM-g-CNCs	PNIPAM-g-CNCs-g-PAA
$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	182.6	106.7(334.2)	301.5	350.1	324.2
$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	199.2	154.4(407.4)	409.2	411.6	401.7

## 2.4 热稳定性分析

Fig.6 所示分别为不同样品热重(TGA)和微商热重(DTG)曲线,各样品的主要热分解温度见 Tab.1。由图可知,CNCs表现出典型的酸水解CNCs的热降解行为,由于酸水解过程中原位形成了磺酸酯基,导致其在较低温度 182.6  $^{\circ}\text{C}$  即发生热降解<sup>[16]</sup>。NIPAM单体的热分解分为2个阶段,第1阶段 106.7  $^{\circ}\text{C}$  处的热分解主要为其结构中异丙基侧链和不饱和烃链的热分解,第2阶段 334.2  $^{\circ}\text{C}$  处的热分解主要为碳结构主链的热分解,此处为典型的PNIPAM的热分解区域,原因是NIPAM单体在重结晶提纯时,阻聚剂被除去,造成其极易自聚,因此有少量的PNIPAM形成于NIPAM单体中。而PNIPAM的主要热分解发生在 301.2  $^{\circ}\text{C}$ ,该阶段主要为酰胺

基和聚合的大分子碳链的热分解过程,由此可见,PNIPAM的热稳定性明显高于未聚合的NIPAM单体,其高的热稳定性可归因于其主链中的强C-C键<sup>[18]</sup>。由图可知,PNIPAM-g-CNCs的热重曲线与PNIPAM近乎相似,表面PNIPAM支链的存在使其热稳定性得到了明显提高,初始降解温度为 350.1  $^{\circ}\text{C}$ ,热分解集中在 350~450  $^{\circ}\text{C}$ ,热稳定性明显高于CNCs,原因可能是表面接枝的PNIPAM聚合物链将PNIPAM-g-CNCs包裹,形成类似核壳结构,表面高热稳定的PNIPAM外壳延缓了内核CNCs的热降解,从而整体表现为PNIPAM的分解趋势。相较于PNIPAM-g-CNCs,由于接枝了弱热稳定性的PAA支链,PNIPAM-g-CNCs-g-PAA的热分解温度稍提前,但其热稳定性较CNCs依然有显著的提高,初始降

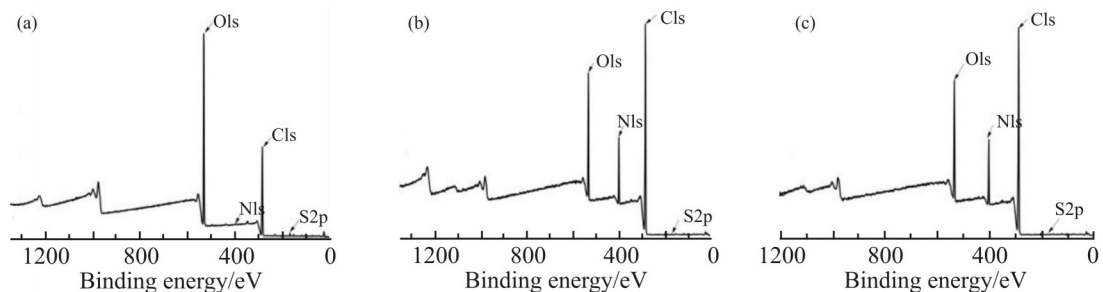


Fig.7 XPS of (a) CNCs, (b) PNIPAM-g-CNCs and (c) PNIPAM-g-CNCs-g-PAA

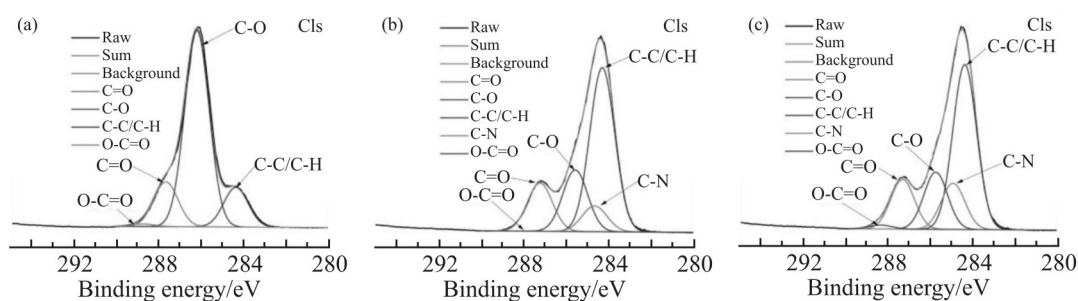


Fig.8 C1s fitting curves of (a) CNCs, (b) PNIPAM-g-CNCs and (c) PNIPAM-g-CNCs-g-PAA

Tab.2 Surface element content of samples

Sample	%C1s	%O1s	%N1s	%S2p	O/C	%PNIPAM	%Cellulose
CNCs	55.34	43.23	0.53	0.9	0.78	0	92.15
PNIPAM-g-CNCs	73.01	15.54	11.34	0.11	0.21	64.75	27.40
PNIPAM-g-CNCs-g-PAA	73.07	15.39	11.42	0.11	0.21		

Tab.3 C1s of samples determined by XPS

Sample	%C—C(C—H)	%C—N	%C—O	%C=O	%O—C=O
CNCs	11.30	0	75.69	12.21	0.80
PNIPAM-g-CNCs	53.69	12.76	17.06	15.94	0.55
PNIPAM-g-CNCs-g-PAA	54.22	12.2	16.60	15.60	1.38

解温度为 324.2 °C, 热分解主要集中在 324–420 °C, 最大分解温度在 401.7 °C。

## 2.5 XPS 分析

Fig.7 为 3 种不同 CNCs 的 XPS 表面能谱图, Tab.2 为表面元素含量分布。由图和表可知, 硫酸水解制备的 CNCs, 由于含有少量的磷酸酯基, 因此有微量的 S 元素。此外 PNIPAM-g-CNCs 和 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 均含有 N 元素, 达到 11.34%, 与文献几乎一致<sup>[16]</sup>。为了更好地分析接枝 CNCs 的表面化学结构, 利用 XPS PEAK41 软件对各样品的 C1s 做了分峰拟合处理, 结果如 Fig.8 和 Tab.3 所示, 相较于原 CNCs, 由于 PNIPAM 支链的存在, 2 种接枝 CNCs 均出现了 C—N 结构, 且 C=O 含量有所提高。而由于 PNIPAM 和 PAA 的接枝聚合均发生在 CNCs 的羟基位, 因此羟基被取代, 致使接枝 CNCs 的 C—O 含量明显下降, 而 C—C(C—H) 含量上升。此外, 比较接枝产物 PNIPAM-g-CNCs 和 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA, 由于 AA 进一步在 PNIPAM-g-CNCs 上的接枝

聚合, CNCs 上剩余的羟基再次被部分反应, 造成 C—O 含量进一步降低, 同时由于接枝产物中 PNIPAM 链比重的减少, 因此 %C—N 和 %C=O 含量均有降低。而 PAA 支链的存在, 其结构中的 C—C 链和羧基使得产物中 C—C(C—H) 和 O—C=O 含量均提高。上述结果再次表明 PNIPAM 和 PAA 已成功接枝聚合到 CNCs 上, 且反应主要发生在 CNCs 的羟基位点或与其相连的碳上。

PNIPAM-g-CNCs 的接枝率, 根据式(1)<sup>[16]</sup>进行计算

$$\text{Cellulose}\% = (\text{C1s}\%) \times (\text{C—O}\%) \times 0.11/5 \quad (1)$$

式中: C1s%——改性纤维素的碳的总原子分数; C—O%——C—O 的含量。最后得出 PNIPAM-g-CNCs 的接枝率为 64.75%(摩尔比), 见 Tab.2, 其他 PNIPAM 的接枝率见 Tab.4, 本实验优选 5.7 g NIPAM 进行。

PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 的接枝率, 根据式(2)<sup>[8]</sup>进行计算

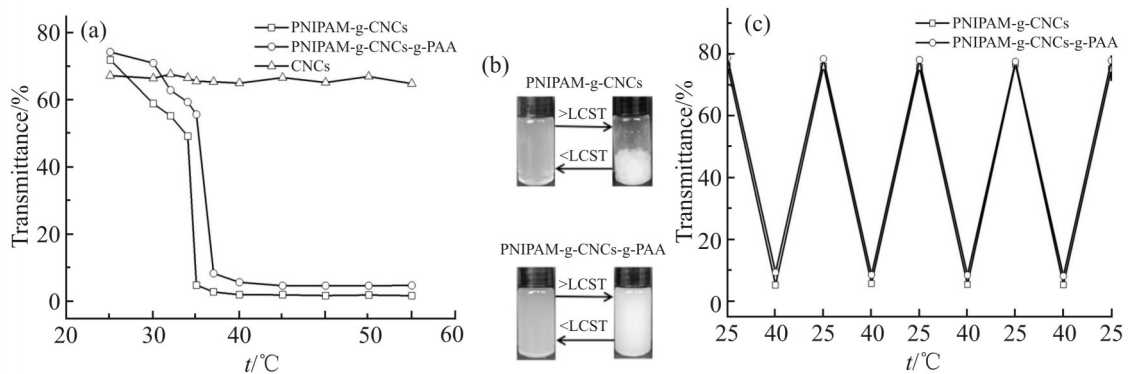


Fig.9 PNIPAM- g- CNCs and PNIPAM- g- CNCs- g- PAA of (a) LCST measurement, (b) bulk phase transition and (c) temperature-sensitive reversible changes

$$\text{Grafting rate} = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (2)$$

式中： $m_1$ ——为AA接枝前PNIPAM-g-CNCs的质量； $m_2$ ——接枝后PNIPAM-g-CNCs-PAA的质量，通过锡纸烘箱干燥法计算固含量( $m_1, m_2$ )，取3次测试结果的平均值。最后计算出接枝率为9.39%。其他PAA的接枝率见Tab.5，本实验优选了0.5 mL AA进行。

Tab.4 Grafting rates with different amounts of NIPAM

$m(\text{CNCs})/\text{g}$	$m(\text{NIPAM})/\text{g}$	$w(\text{PNIPAM-g-CNCs grafting rate})/\%$
1.0	2.8	57.06
1.0	5.7	64.75
1.0	11.3	68.42

Tab.5 Grafting rates with different amounts of AA

$m(\text{PNIPAM-g-CNCs})/\text{g}$	$V(\text{AA})/\text{mL}$	$w(\text{PNIPAM-g-CNCs-g-PAA grafting rate})/\%$
1.9	0.25	6.31
1.9	0.5	9.39
1.9	1.0	9.87

## 2.6 改性CNCs的温敏性分析

Fig.9(a)为不同改性CNCs的紫外-可见光(UV-Vis)透过率曲线，通过测定不同温度时，改性CNCs发生体积相转变引发悬浮液透光率的变化，从而推测出改性CNCs的低临界相转变温度(LCST)。如图所示，原CNCs在整个过程中的光透过率基本保持不变，说明原CNCs对温度不敏感，紫外透过率几乎不受温度的影响。而接枝有PNIPAM的改性CNCs

在25~34 °C范围内，透过率从72.2%缓慢下降到49.5%，而当温度上升至35 °C之后紫外透过率急剧下降至5.2%，表明此时PNIPAM-g-CNCs表面接枝的PNIPAM温敏支链发生了最大体积相转变，因此可以推测PNIPAM-g-CNCs的LCST大约在35 °C。而进一步经过PAA改性后的PNIPAM-g-CNCs-g-PAA，其透过率曲线趋势与PNIPAM-g-CNCs几乎相同，但体积相转变温度延后。如图所示，当温度上升至37 °C之后透光率急剧下降，从35 °C的56.0%下降到37 °C的8.7%，表明其LCST大约为37 °C。PNIPAM-g-CNCs-g-PAA的LCST略有上升，原因是AA作为一种亲水性单体，其引入提高了CNCs表面接枝链中亲疏水基团的比例，致使LCST升高<sup>[19]</sup>。Fig.9(b)所示为当温度在LCST附近时，不同改性CNCs的体积相转变状态实物图，如图所示，PNIPAM-g-CNCs在相转变点会有聚沉现象，出现明显的分层。而由于PAA的存在，PNIPAM-g-CNCs-g-PAA分散性变好，未出现明显的分层现象，但其上PNIPAM的体积相转变使得悬浮液泛白而变得不透明。

为分析由环境温度变化引发的改性CNCs的体积相转变是否可逆，测定了温度在25 °C和40 °C交替变化时，在相同保温时间内，改性CNCs悬浮液的光透过率变化。如图Fig.9(c)所示，在4次循环测试中，PNIPAM-g-CNCs和PNIPAM-g-CNCs-g-PAA悬浮液的光透过率变化基本稳定，说明改性后的CNCs，其温度驱动体积相转变过程是可逆的。

## 2.7 改性CNCs的温敏响应行为分析

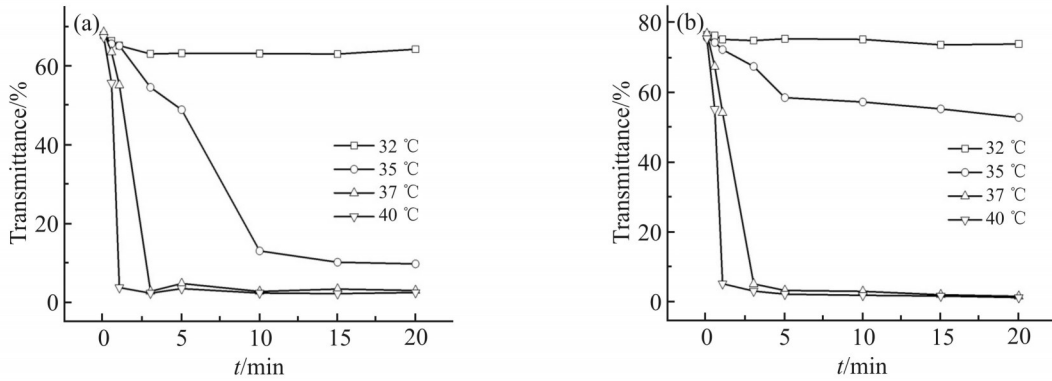


Fig.10 UV-vis transmission rates at different temperature and time  
(a): PNIPAM-g-CNCs; (b): PNIPAM-g-CNCs-g-PAA

Fig.10 所示为改性 CNCs 在不同温度不同时间下的光透过率曲线图,其目的是探究在同一温度,不同的保温时间对改性 CNCs 悬浮液的体积相转变程度的影响。如 Fig.10(a)所示,在 32 °C 时,PNIPAM-g-CNCs 的透过率无明显变化,表明外界环境温度未达到 PNIPAM-g-CNCs 的 *LCST*。当升高悬浮液温度至 35 °C 时保温,在 0~5 min 透过率由 67.8% 下降到 48.9%,直至 10 min 时透过率下降到 13.0%,随后保持平衡,表明在 35 °C 时,PNIPAM-g-CNCs 温敏响应,其表面的 PNIPAM 支链发生收缩坍塌,整个体积相转变过程的完成时间为 10 min。当环境温度为 37 °C 时,悬浮液透光率从初始便急剧下降,保温 3 min 后快速下降至 2.7%。当环境温度为 40 °C 时,保温 1 min,此时已达到最低透光率 3.7%。上述结果表明,当外界环境温度高于 PNIPAM-g-CNCs 的 *LCST*(约 35 °C)时,随温度升高,PNIPAM-g-CNCs 的体积相转变速率加快。Fig.10(b)所示为 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 在不同时间下的光透过率图。在 32 °C

时,透光率无明显变化;在 35 °C 时,透光率缓慢下降,保温 5 min 时下降到 58% 并达到平衡,表明 32 °C 和 35 °C 均未达到 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 的最大体积相转变温度。而当温度升高至 37 °C 时,保温 3 min 后,悬浮液的透光率快速降低至 5.6%;温度继续升高至 40 °C 时,透光率降低至 5.6% 只需要保温 1 min,结果同样表明,环境温度越高,PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 完成体积相转变的时间越短,速率越快。

Fig.11 所示为利用纳米粒度仪测定的不同改性 CNCs 纳米颗粒在不同温度时的粒径变化。如 Fig.11(a)所示,PNIPAM-g-CNCs 在 25 °C 时的粒径为 407.8 nm,当温度升高到 40 °C 并保温 10 min 后,粒径收缩为 222.7 nm,缩小了 45%,表明 PNIPAM-g-CNCs 纳米颗粒的尺寸受外界温度的影响,其粒径随着温度的升高而缩小,原因是当环境温度达到 *LCST* 后,CNCs 表面的 PNIPAM 支链从亲水溶胀的无规则舒展状态转变为疏水坍塌,并附着聚集于

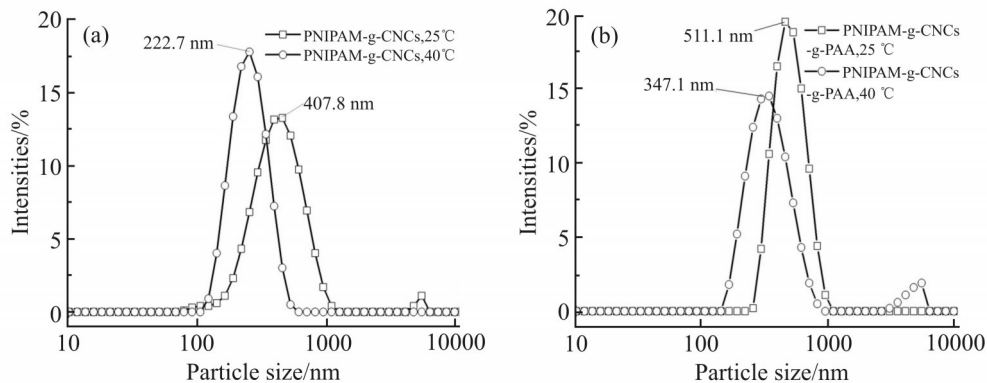


Fig.11 Particle size at 25 °C and 40 °C of (a) PNIPAM-g-CNCs and (b) PNIPAM-g-CNCs-g-PAA



CNCs 表面,使得接枝 CNCs 的整体体积变小。Fig.11(b)中显示 PAA 接枝后的 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA,在 25 °C 时的粒径为 511.1 nm,相比 PNIPAM-g-CNCs,粒径增加,跟 TEM 图的结果一致。当温度升高至 40 °C 并保温 10 min 后,其粒径变为 347.1 nm,缩小了 32%,表明 PAA 接枝后的 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA,其粒径依然受温度影响。但较于 PNIPAM-g-CNCs(45%),其粒径变化程度变小,表明 PAA 的存在减弱了 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 的体积相转变程度,原因可能是 CNCs 表面 PNIPAM 和 PAA 的共存,PAA 聚合物直链的空间效应阻碍了 PNIPAM 直链的体积相转变行为。

### 2.8 改性 CNCs 的 pH 响应性分析

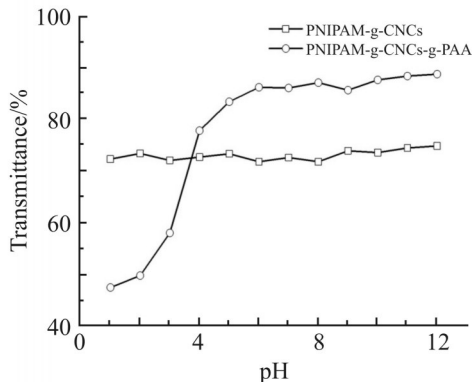


Fig.12 Light transmission rate at different pH

Fig.12 为不同改性 CNCs 在 25 °C 时,不同 pH 环境下的光透过率曲线图。如图所示,在不同 pH 下,PNIPAM-g-CNCs 的透光率基本保持不变,表明该纳米颗粒在悬浮液中的状态不受环境 pH 的影响。而 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 纳米颗粒在悬浮液中的状态显著受环境 pH 的影响,当 pH 越小 (<5),其透光率越低,随着 pH 增加,透光率逐渐增大随后趋于平衡。原因是在强酸性条件,PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 表面 PAA 链上的羧酸根基团质子化 ( $-\text{COO}^- \rightarrow \text{COOH}$ ),此时 AA 之间的静电斥力减弱,导致颗粒间易于碰撞团聚为大颗粒,因此悬浮液光透过率下降。当在中碱性条件下 ( $\text{pH} \geq 6$ ),PAA 分子链上的羧酸根基团去质子化 ( $-\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$ ),羧酸根 ( $-\text{COO}^-$ ) 之间的静电斥力增强,纳米颗粒因彼此之间的斥力而各自稳定分散在悬浮液中,更易于光的透过。随着 pH 的继续升高,PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 悬浮液的透光率不随 pH 的变化而变化,依旧维持较高的透光率并保持稳定,表明 PAA 在碱性条件下完全电离,静电斥力基本达到平衡,此时悬浮液保持很高的亲水性。

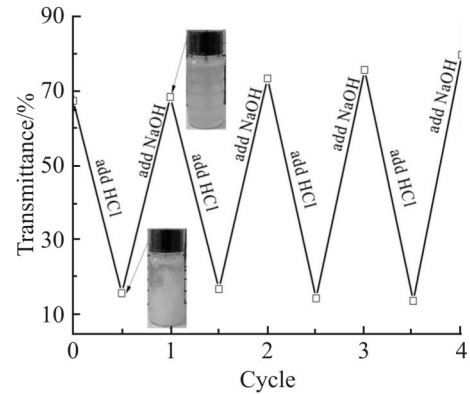


Fig.13 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA acid-base cycle

Fig.13 为 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 悬浮液在酸/碱环境交替变化下的透光率循环变化图。在改性 CNCs 悬浮液中滴入数滴 0.1 mol/L 的 HCl,悬浮液中有固体沉淀析出,透光率逐渐减小,从初始的 67.4% 降低到 15.7%,随后往悬浮液中滴入数滴 1.0 mol/L 的 NaOH,析出的沉淀逐渐消失,悬浮液恢复为原先均一的分散状态,光透过率逐渐上升至原初始状态,如此循环往复 4 次,悬浮液的透光率变化呈现出一致的规律性,表明 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA 纳米颗粒的 pH 响应行为具有可逆性。

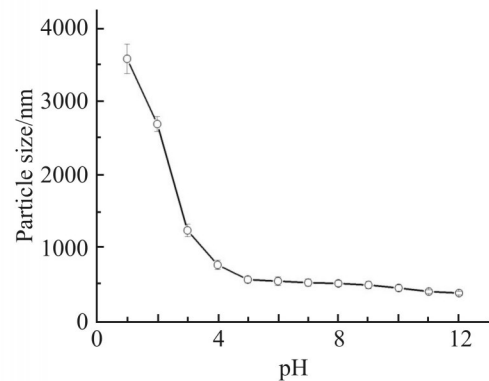


Fig.14 Particle size of PNIPAM-g-CNCs-g-PAA at different pH

Fig.14 所示为 PNIPAM-g-CNCs-g-PAA (浓度为 1%) 在不同 pH 下的粒径变化,pH 采用 1 mol/L HCl ( $\text{pH}=1$ ) 和 0.01 mol/L NaOH ( $\text{pH}=12$ ) 进行配置。在  $\text{pH}<5$  时,由于 PAA 链的质子化会导致颗粒的不稳定聚集,从而导致粒径增大;当  $\text{pH}>5$  时,其上 PAA 链会去质子化,羧基电离程度高,从而使得粒径逐渐减小,原因可能是 NaOH 浓度过量会引起皂化反应(碱与酯基)而导致部分 PNIPAM 链裂解<sup>[10]</sup>。

## 3 结论

(1) 由硫酸水解棉籽绒获取 CNCs,通过单电子

转移活性自由基聚合和自由基聚合反应, 两步法接枝了有 PNIPAM 和 PAA 支链的改性 CNCs。

(2) TEM 发现改性 CNCs 棒状晶体直径变宽, 且其悬浮液的亲水性增加, 分散性提高。TGA 结果表明, 改性 CNCs 的热稳定性相较于原 CNCs 有明显的提高。UV-vis 测试结果表明改性 CNCs 具有温度敏感性且该性能可逆, 其低临界相转变温度约为 37 °C, 且相转变程度随着环境温度的升高而加快。同时, 改性 CNCs 悬浮液状态显著受环境 pH 的影响, 在强酸性条件下 ( $\text{pH} < 5$ ), 改性 CNCs 易于质子化聚集, 而在中碱性条件下, 悬浮液保持分散稳定, 且该 pH 响应性可逆。

(3) 研究内容为后续研究者提供了纤维素基类材料的改性方法思路, 也为 CNCs 的改性与智能响应应用研究提供了新的参考思路。

#### 参考文献:

- [1] Zeinali E, Haddadi-Asl V, Roghani-Mamaqani H. Synthesis of dual thermos- and pH-sensitive poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid)-grafted cellulose nanocrystals by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2018, 106: 231-243.
- [2] 薛爱莲, 周守勇, 蔡健健, 等. 温敏性 PVDF/PGS-g-PNIPAM 纳米复合超滤膜的制备和性能[J]. *化工学报*, 2020, 71(3): 1380-1389.  
Xue A L, Zhou S Y, Cai J J, *et al.* Preparation and properties of temperature- responsive PVDF/PGS- g- PNIPAM nanocomposite ultrafiltration membrane[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(3): 1380-1389.
- [3] Chen X, Chen Z, Ma L, *et al.* Multi-stimuli-responsive polymer/inorganic janus composite nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2021, 38: 422-429.
- [4] Yeshchenko O A, Naumenko A P, Kutsevol N V, *et al.* Anomalous inverse hysteresis of phase transition in thermosensitive dextran-graft- PNIPAM copolymer/Au nanoparticles hybrid nanosystem [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122: 8003-8010.
- [5] Su X, Shuai Y, Guo Z, *et al.* Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with thermo-responsive azide-terminated poly (N-isopropylacrylamide) via click reactions[J]. *Molecules*, 2013, 18: 4599-4612.
- [6] 吴伟兵, 徐朝阳, 庄志良, 等. 单电子转移活性自由基聚合制备温敏型荧光纤维素纳米晶[J]. *高分子学报*, 2015(3): 338-345.  
Wu W B, Xu Z Y, Zhuang Z L, *et al.* Fluorescent and thermo-responsive cellulose nanocrystals via single- electron transfer living radical polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015 (3): 338-345.
- [7] 李金召, 李政, 庄旭品, 等. 纤维素纳米晶体的制备及其在复合材料中的应用[J]. *化学进展*, 2021, 33(8): 1293-1310.  
Li J Z, Li Z, Zhuang X P, *et al.* Preparation of cellulose nanocrystallines and their applications in composite materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(8): 1293-1310.
- [8] Vakili M R, Mohammed-Saeid W, Aljasser A, *et al.* Development of mucoadhesive hydrogels based on polyacrylic acid grafted cellulose nanocrystals for local cisplatin delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117332.
- [9] Grishkewich N, Akhlaghi S P, Zhaoling Y, *et al.* Cellulose nanocrystal- poly (oligo (ethylene glycol) methacrylate) brushes with tunable LCSTs[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 144: 215-222.
- [10] Chen L, Cao W, Grishkewich N, *et al.* Synthesis and characterization of pH- responsive and fluorescent poly (amidoamine) dendrimer- grafted cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 450: 101-108.
- [11] Burdukova E, Li H, Ishida N, *et al.* Temperature controlled surface hydrophobicity and interaction forces induced by poly (N- isopropylacrylamide) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 342: 586-592.
- [12] Cheng B, Li Z, Li Q, *et al.* Development of smart poly (vinylidene fluoride)-graft-poly (acrylic acid) tree-like nanofiber membrane for pH-responsive oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 534: 1-8.
- [13] Bondeson D, Mathew A, Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2006, 13: 171-180.
- [14] Ishii D, Kanazawa Y, Tatsumi D, *et al.* Effect of solvent exchange on the pore structure and dissolution behavior of cellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103: 3976-3984.
- [15] Yang Y, Wang X, Hsiao B S. Preparation of thin film nanofibrous composite NF membrane based on EDC/NHS modified PAN-AA nanofibrous substrate[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, 137: 012047.
- [16] Zoppe J O, Habibi Y, Rojas O J, *et al.* Poly (N- isopropylacrylamide) brushes grafted from cellulose nanocrystals via surface-initiated single- electron transfer living radical polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 2683-2691.
- [17] Vakili M R, Mohammed-Saeid W, Aljasser A, *et al.* Development of mucoadhesive hydrogels based on polyacrylic acid grafted

- cellulose nanocrystals for local cisplatin delivery[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117332.
- [18] Marques N N, Lima B V, Silveira V R, *et al.* PNIPAM-based graft copolymers prepared using potassium persulfate as free-radical initiator: synthesis reproducibility[J]. Colloid and Polymer Science, 2016, 294: 981-991.
- [19] Amantea B E, Piazza R D, Chacon J R V, *et al.* Esterification influence in thermosensitive behavior of copolymers PNIPAM-co-PAA and PNVCL-co-PAA in magnetic nanoparticles surface [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 575: 18-26.

## Preparation and Characterization of Modified Cellulose Nanocrystals with Dual Temperature- and pH-Response

Zhiwei Fu, Yiming Zhou, Qian Huang, Jingyang Zhu

(College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** In this work, N-isopropylacrylamide (NIPAM) and acrylic acid (AA) were graft-polymerized onto hydroxyl groups of cellulose nanocrystals (CNCs) by surface-initiated single-electron transfer living radical polymerization and free radical polymerization, respectively. Modified CNCs double-grafted with PNIPAM and PAA (PNIPAM-g-CNCs-g-PAA) were obtained. The modified CNCs were characterized by FT-IR, TGA, TEM, XPS, UV-Vis and particle size analyzer. FT-IR and XPS tests confirm the successful preparation of modified CNCs; TEM shows that the modified CNCs still retain the rod-like crystal shape, but the diameter becomes wider; TGA shows that the thermal stability of modified CNCs is significantly improved compared with that of CNCs; lower critical solution temperature (*LCST*) of modified CNCs tested by UV-Vis is about 37 °C, at this time, the volume of the nanoparticles is shrinking, and the particle size (particle size meter test) is shrinking to 68% of the original, with the increase of temperature, the time to complete the volume phase transition becomes shorter, and the temperature response is reversible; pH-response test by UV-vis shows that when pH<5, the light transmittance of the suspension decreases significantly, indicating that CNCs after grafting are easy to agglomerate under strong acid condition, while in moderate alkaline environment, the hydrophilicity is well, and the pH response is reversible. The modified CNCs with dual response of temperature and pH are expected to be applied in such fields as intelligent drug sustained-release and intelligent responsive switching membrane.

**Keywords:** modified cellulose nanocrystals; N-isopropylacrylamide; acrylic acid; temperature-response; pH-response