

多壁碳纳米管-细菌纤维素复合薄膜的制备及其力学性能

田萃钰 陆赵情 宁逗逗 赵瑞霞 耿博

Preparation and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes-bacterial cellulose composite films

TIAN Cuiyu, LU Zhaoqing, NING Doudou, ZHAO Ruixia, GENG Bo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米纤维素-碳纳米管/热塑性聚氨酯复合薄膜的制备及应变响应性能

Preparation and strain sensitive performance of cellulose nanofiber–carbon nanotubes/ thermoplastic polyurethane composite films

复合材料学报. 2020, 37(11): 2735–2742 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200306.003>

酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能

Properties of acid treated multi-walled carbon nanotubes/cyanate ester resin composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 2973–2978 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180326.001>

取向碳纳米管/环氧树脂复合薄膜制备及结构与性能表征

Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/epoxy composite films

复合材料学报. 2021, 38(9): 2767–2775 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.003>

(PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

(PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells

复合材料学报. 2017, 34(11): 2385–2391 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170228.001>

多壁碳纳米管-丙烯酸酯嵌段共聚物共改性环氧树脂三元复合材料性能

Properties of multi-walled carbon nanotubes–acrylate block copolymers/epoxy resin ternary composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 741–748 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190617.001>

电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响

Effect of aligned multiwalled carbon nanotubes induced by electric field on properties of multiwalled carbon nanotubes/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2387–2396 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171207.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.002

多壁碳纳米管-细菌纤维素复合薄膜的制备及其力学性能



分享本文

田萃钰, 陆赵情*, 宁逗逗, 赵瑞霞, 耿博

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 轻化工程国家级实验教学示范中心,
中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 西安 710021)

摘要: 开发和利用绿色生物质材料能够降低石油基聚合物的消耗, 但与单根细菌纤维素(BC)相比, BC 薄膜表现出较低的力学性能, 限制了其应用领域。为协同提高 BC 复合薄膜的强度和韧性, 本文以 BC 为基体, 通过对其碱处理、2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-氮-氧化物(TEMPO)氧化处理得到 TEMPO 氧化的 BC(TOBC), 并引入羧基化多壁碳纳米管(CNT)作为增强体, 采用真空抽滤技术制备出 CNT-TOBC 复合薄膜, 着重探究了 CNT 的添加对 TOBC 薄膜力学性能和微观形貌的影响, 并探讨其增强增韧机制。研究结果表明: 当 CNT 的添加量为 7.5wt% 时, CNT-TOBC 复合薄膜的力学性能最佳, 其断裂应力、伸长率及韧性分别为 174 MPa、10.83% 和 12.01 MJ·m⁻³, 相比纯的 TOBC 薄膜分别提高了 56.76%、144.47% 和 295.07%, 这主要归因于 CNT 与 TOBC 间的氢键相互作用、CNT 内在高强度及外在增韧机制。研究结果为提高复合材料的界面结合和力学性能提供了一种切实可行的方法, 并进一步拓宽了 TOBC 在柔性电子衬底、智能包装等领域的应用。

关键词: 纳米纤维; 碳纳米管; 复合薄膜; 强度; 韧性; 绿色生物质材料

中图分类号: TB324 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)02-1096-09

Preparation and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes-bacterial cellulose composite films

TIAN Cuiyu, LU Zhaoqing*, NING Doudou, ZHAO Ruixia, GENG Bo

(Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi Province Key Laboratory of Paper-marking Technology and Specialty Paper, College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Exploiting and utilizing green biomass materials can reduce the consumption of petroleum-based polymers. However, compared with the single bacterial cellulose (BC), BC film always exhibits the poor mechanical properties, which limits its application. In this study, in order to improve the strength and toughness of BC composite films synergistically, BC was treated by alkaline and 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) oxidation to obtain TEMPO-oxidized BC (TOBC), which was utilized as matrix to prepare the TOBC-based composite films enhanced by carboxylic multi-walled carbon nanotubes (CNT) via vacuum filtrating technique. The effect of CNT amounts on the mechanical properties and microstructure of TOBC-based composite films were investigated emphatically and the strengthening and toughening mechanism was also discussed. The results show that: When CNT content is 7.5wt%, CNT-TOBC composite films exhibit the best mechanical properties. The tensile stress, elongation and toughness of CNT-TOBC-7.5wt% composite films are 174 MPa, 10.83% and 12.01 MJ·m⁻³, respectively, which are increased by 56.76%, 144.47% and 295.07% compared with the pure TOBC films,

收稿日期: 2022-01-29; 修回日期: 2022-04-26; 录用日期: 2022-05-07; 网络首发时间: 2022-05-13 12:36:03

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.002>

基金项目: 国家自然科学基金(22178211); 陕西省重点研发计划(2021 ZDLGY14-05); 陕西省教育厅重点项目(20JY002)

National Nature Science Foundation of China (22178211); Key Research and Development Program of Shaanxi Province of China (2021 ZDLGY14-05); Shaanxi Province Education Department Key Project (20JY002)

通信作者: 陆赵情, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能纤维和纸基功能材料 E-mail: luzhaoqing302@163.com

引用格式: 田萃钰, 陆赵情, 宁逗逗, 等. 多壁碳纳米管-细菌纤维素复合薄膜的制备及其力学性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 1096-1104.

TIAN Cuiyu, LU Zhaoqing, NING Doudou, et al. Preparation and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes-bacterial cellulose composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 1096-1104(in Chinese).

respectively. The improvement is attributed to the hydrogen bonding interaction between CNT and TOBC, the high strength of CNT, as well as the external toughening mechanism. This study provides a feasible method to improve the interface bonding and mechanical properties of composites, and further broadens the application of TOBC in flexible electronic substrates, intelligent packaging and other fields.

Keywords: nanofibers; carbon nanotubes; composite films; strength; toughness; green biomass materials

随着经济的发展,石油基聚合物等不可再生资源的消耗量迅速增加。然而,这些石油基聚合物在环境中难以生物降解和再生,不仅会导致自然资源的枯竭,还会严重污染生态系统,进一步危害人类健康。因此,利用和开发可降解和可再生资源对环境保护具有重要意义,而利用绿色生物质材料作为替代品是一种有效的策略。

纤维素由于具有丰富的羟基、可生物降解性和低成本的特点,已成为世界上应用最广泛的生物质材料^[1-3]。纳米纤维素具有较大的比表面积、良好的分散性和丰富的活性基团,可作为复合膜、水凝胶及气凝胶的增强相。纳米纤维素可分为纤维素纳米纤丝(NFC)、纤维素纳米晶和细菌纤维素(BC),其中BC因其具有更高比强度、结晶度和纯度等特点,因而受到研究者的广泛关注^[4-5]。然而,BC纳米复合薄膜的力学性能远低于单根纳米纤维。高强度和高韧性是大多数纳米复合材料难以同时获得的重要和关键问题,这决定了其应用场景、领域和性能。因此,深入研究BC复合薄膜的界面增强增韧机制,提高其力学性能对拓宽其应用领域尤为重要。

复合材料的界面强化策略包括氢键^[6-8]、离子键^[9-10]、共价键^[11-12]及 π - π 交联^[13-14]。E等^[15]将硼砂和聚乙烯醇(PVA)引入到四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)氧化的纳米纤维素(TOON)基体中,通过真空抽滤法制备出三元复合薄膜。PVA与TOON间的氢键相互作用及硼砂、TOON和PVA间的共价交联作用协同提高了TOON基复合薄膜的强度和韧性。Wang等^[16]受珍珠层的启发,通过蒸发诱导自组装技术构筑了具有高强度、高韧性和抗疲劳性能的蒙脱土(MMT)/PVA/NFC复合薄膜,成功地证明了MMT、PVA与NFC间形成的多重氢键具有协同增强增韧作用。

细而强的碳纳米管(CNT)由于其超高的强度和模量而成为复合材料增强材料的首选,其还具有优异的电学和热学性能,应用前景广阔^[17-19]。Zhu等^[20]采用真空辅助层层自组装法制备出高强高模的CNT/芳纶纳米纤维(ANF)复合薄膜。结果表明CNT与ANF间存在多种界面相互作用,包

括氢键和 π - π 相互作用是导致复合薄膜力学性能改善的关键因素。

因此,本文首先对BC进行碱处理和TEMPO氧化处理得到的TEMPO氧化细菌纤维素(TOBC),然后将其与高强度的、羧基化的CNT复合通过真空辅助自组装法制备出CNT-BC复合薄膜,并分别采用FTIR、XED、XPS、多功能高低温控制试验机和场发射高分辨率扫描电镜对其化学、结晶结构、力学性能及微观形貌进行表征。重点研究CNT的添加量对TOBC薄膜力学性能的影响,并探究了其增强增韧机制。本文为提高复合材料的界面结合和力学性能提供了一种切实可行的方法,并进一步拓宽了TOBC在柔性电子衬底、智能包装等领域的应用。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

细菌纤维素凝胶块(BC):含量为2.01wt%,尺寸为2 cm×2 cm×2 cm,桂林奇宏科技有限公司;NaOH(AR)、次氯酸钠(NaClO,有效氯含量为8wt%)、四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO,98wt%)、NaBr(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,实验室纯水/超纯水一体机;羧基化的碳纳米管(CNT):多壁,含量为2wt%,长度为40~50 μ m,直径为5~40 nm,羧基含量为2.56wt%,南京先丰纳米材料科技有限公司;纤维素酯滤膜:孔径为0.1 μ m,上海市新亚净化器件厂。

1.2 实验方法

1.2.1 BC悬浮液的制备

40 g的NaOH溶解于1 000 mL的去离子水中,得到1 mol·L⁻¹的NaOH溶液;将1 g(绝干)的BC凝胶块剪成小块,置于NaOH溶液中煮沸处理1 h,除去杂质后,得到透明的BC凝胶^[21];将其在豆浆机(AKL-AJL-PB0830,中山市奔迈电器有限公司)中高速剪切处理2次,获得均匀的BC悬浮液,然后用去离子水洗涤至pH为中性。

1.2.2 BC的TEMPO氧化处理

在经步骤1.2.1处理后的BC悬浮液中依次加0.016 g TEMPO、0.1 g NaBr和5 mmol NaClO^[22],

于 pH 为 10.5 的条件下反应 3 h 后, 加入少量的无水乙醇终止反应, 然后通过真空抽滤除去多余的反应剂, 用去离子水调节其 pH 至中性, 得到 TEMPO 氧化的 BC 分散液 (TOBC)。

1.2.3 CNT-TOBC 复合薄膜的制备

CNT 的添加量分别为 0wt%、2.5wt%、5wt%、7.5wt% 和 10wt% (参考 Zhu 等^[20] 的实验方法, 并且保证 CNT-TOBC 复合薄膜总质量为 50 mg), 分别被命名为 TOBC、CNT-TOBC-2.5wt%、CNT-TOBC-5wt%、CNT-TOBC-7.5wt% 和 CNT-TOBC-10wt%, 如表 1 所示。以 CNT-TOBC-2.5wt% 样品为例, 分别称取 48.75 mg 的 BC 和 1.25 mg 的 CNT, 加水稀释至溶液浓度为 $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 超声处理 20 min 后, 置于磁力搅拌器 (ZHCL-GS, 上海越众仪器设备有限公司) 中搅拌 12 h, 得到均匀的 CNT-TOBC 悬浮液; 将其倒入真空抽滤装置中进行真空抽滤 (混合纤维素滤膜, 孔径 0.1 μm), 得到 CNT-TOBC 复合湿凝胶, 然后置于油压机 (TD11-H, 咸阳通达轻工设备有限公司) 上在 30 MPa 下压榨 3 min, 并于 105°C 下干燥 15 min, 最终获得 CNT-TOBC-2.5wt% 复合薄膜, 其制备流程如图 1 所示。不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的定量均为 $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其厚度和紧度如表 2 所示。

表 1 不同 CNT 添加量的羧基化多壁碳纳米管-TEMPO 氧化的细菌纤维素 (CNT-TOBC) 复合薄膜的配方

Table 1 Formulations of carboxylic multi-walled carbon nanotubes-TEMPO-oxidized bacterial cellulose (CNT-TOBC) composite films with different CNT contents

Sample	TOBC/wt%	CNT/wt%
TOBC	100.0	0.0
CNT-TOBC-2.5wt%	97.5	2.5
CNT-TOBC-5wt%	95.0	5.0
CNT-TOBC-7.5wt%	92.5	7.5
CNT-TOBC-10wt%	90.0	10.0

Note: TEMPO—2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy.

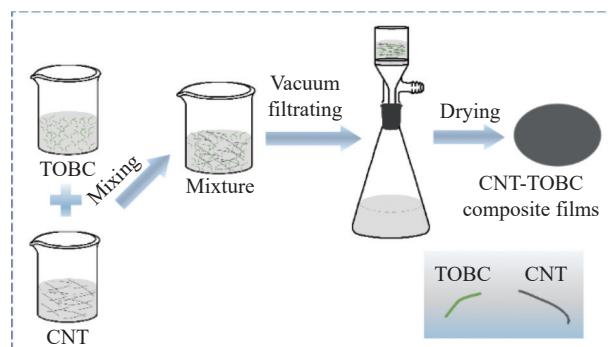


图 1 CNT-TOBC 复合薄膜的制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of CNT-TOBC composite films

表 2 不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的厚度和紧度

Table 2 Thickness and tightness of CNT-TOBC composite films with different CNT contents

Sample	Thickness/ μm	Tightness/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
TOBC	28	1.43
CNT-TOBC-2.5wt%	30	1.33
CNT-TOBC-5wt%	31	1.29
CNT-TOBC-7.5wt%	32	1.25
CNT-TOBC-10wt%	34	1.18

1.3 分析与表征

(1) 对所有的薄膜样品采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, VERTEX 70, 德国 Bruker 公司) 的 ATR 附件模式进行测试, 用于表征样品的化学结构和官能团变化。扫描范围为 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) 纯 TOBC 薄膜和 CNT-TOCN-7.5wt% 复合薄膜的化学结构采用 X 射线光电子能谱 (XPS, AXIS SUPRA, 英国 Kratos Analytical 公司) 进行测试, 测试条件为单色 Al K_α 源 (1486.6 eV)。

(3) 所有样品的结晶结构是用 X 射线衍射仪分析仪 (XRD, D8 Advance, 德国 Bruker 公司) 进行测试的。 Cu K_α (0.01541 nm) 辐射, 扫描范围为 $5^\circ\text{--}50^\circ$, 扫描速率为 $0.02^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。TOBC 基体的结晶指数计算方法参考 Segal 法^[23], CNT 薄膜的结晶指数根据 Jade 软件计算而得。

(4) 所有试样的力学性能均在伺服高低温万能试验机 (AI-700-NGD, 中国高特威尔公司) 上进行。样品尺寸为 $5 \text{ mm}\times30 \text{ mm}$, 夹距为 10 mm , 加载速度为 $0.5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 载荷为 500 N 。通过对应力-应变曲线进行积分来表征所有复合薄膜的韧性。

(5) TOBC 和 CNT 水分散液及所有复合薄膜断面的微观形貌是通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, S-4800, 日本 Hitachi 公司) 来进行观察。采用 Image J 软件从 TOBC 和 CNT 水分散液的 SEM 图像上随机选取 100 根纤维进行直径的测量和分析, 分别得出 TOBC 和 CNT 的直径分布。

2 结果与讨论

首先, 对 BC 进行剪碎、碱处理和 TEMPO 氧化处理后得到 TOBC。将 BC 凝胶块剪碎是为了增大其比表面积, 增加与碱液的接触面积; 碱处理是为了更好地除去 BC 形成过程中残留的杂质; 之后对其进行 TEMPO 氧化处理是为了将纤维素分子 C6 位上的羟基 ($-\text{OH}$) 选择性地氧化为羧基负离子 ($-\text{COO}^-$), 增加其静电排斥, 从而将获得直径更小、水分散性更好的 TOBC 纳米纤维。图 2

分别为 TOBC 和 CNT 水分散液的光学照片、SEM 图像和直径分布图。TOBC 水分散液呈现出透明状, 且具有明显的丁达尔效应, 其平均直径约为 22 nm, 长度为 10~20 μm , 长径比约为 500~1 000; CNT 水分散液呈现出黑色透明状, 也表现出明显的丁达尔效应, 其平均直径约为 21 nm, 长度为 40~50 μm , 具有比 TOBC 更大的长径比, 约为 2 000~2 500。之后, 将 CNT 引入到 TOBC 时, CNT

上的—COOH 和 TOBC 上的—OH、—COO⁻形成了氢键相互作用, 并通过真空辅助层层自组装法获得了 CNT-TOBC 复合薄膜, 不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的光学照片如图 3 所示。可以看出, 纯的 TOBC 薄膜呈现均匀、透明的外观; 而 CNT-TOBC 复合薄膜表现出平坦、光滑的外观, 并且其颜色随着 CNT 添加量的增多逐渐加深。

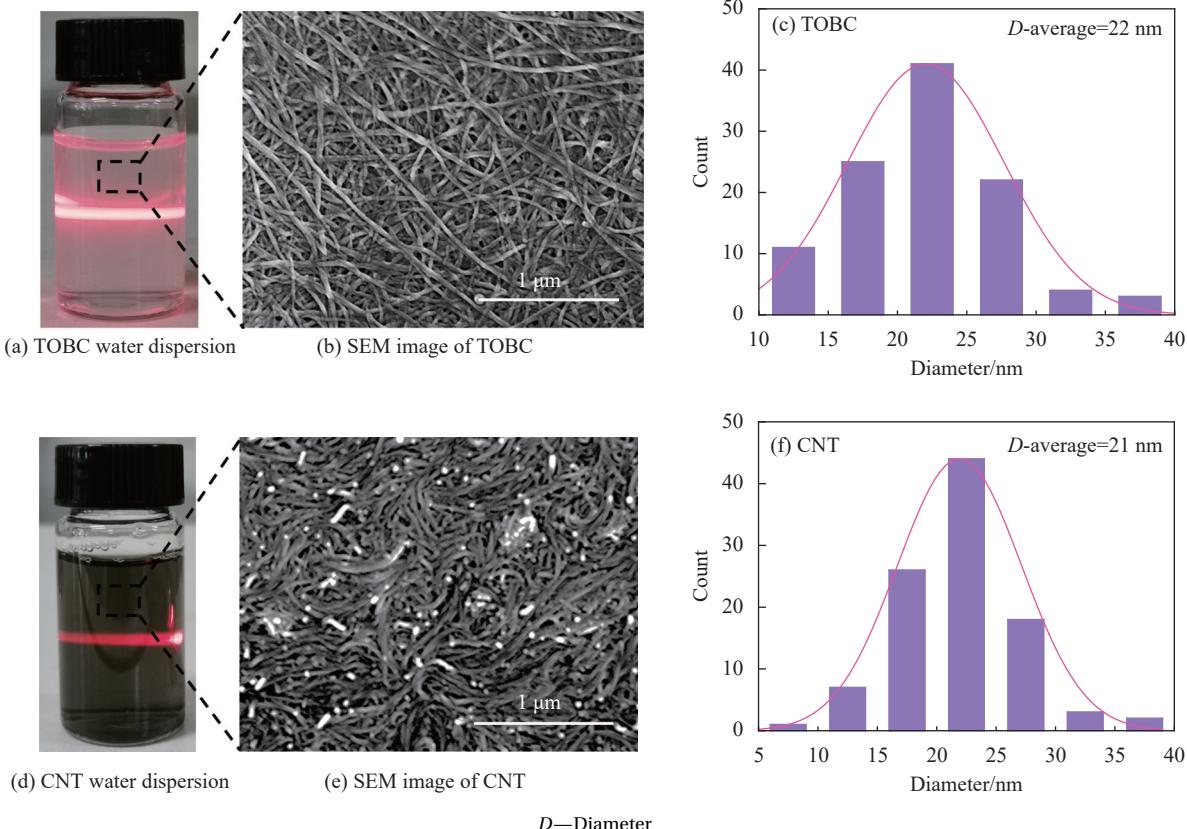


图 2 TOBC 水分散液和 CNT 水分散液的光学照片、SEM 图像和直径分布

Fig. 2 Optical photographs, SEM images and diameter distribution of TOBC water dispersion and CNT water dispersion

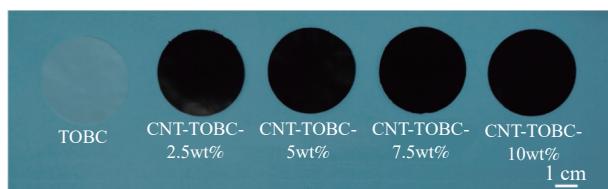


图 3 不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的光学照片

Fig. 3 Optical photograph of CNT-TOBC composite films with different CNT content

2.1 不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的化学结构

为了揭示 CNT 与 TOBC 间的相互作用, 对不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜进行了

FTIR 和 XPS 分析。图 4 为不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的 FTIR 图谱。纯的 TOBC 薄膜在 3 338 cm^{-1} 处宽而强的振动峰归属于—OH 的伸缩振动, 而其在 2 900 cm^{-1} 处的振动峰归属于 C—H 的对称伸缩振动, 其在 1 649 cm^{-1} 处的振动峰归属于—OH 的弯曲振动和 C—O 的伸缩振动^[24]。不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜也同样表现出了纤维素的特征峰。并且随着 CNT 添加量的增多, CNT-TOBC 复合薄膜的 FTIR 图谱中纤维素特征峰的强度呈现出下降的趋势, 从侧面反映出 CNT 与 TOBC 间存在相互作用。据文献 [7, 25] 报道, —OH 的峰位受氢键形成的影响很大, 并倾

向于向低波数移动。与纯的 TOBC 薄膜的 FTIR 图谱相比, CNT-TOBC-2.5wt%、CNT-TOBC-5wt%、CNT-TOBC-7.5wt% 和 CNT-TOBC-10wt% 复合薄膜的—OH 伸缩振动峰从 3338 cm^{-1} 分别红移到 3336 cm^{-1} 、 3334 cm^{-1} 或 3332 cm^{-1} , 表明在 TOBC 和 CNT 之间形成了分子间氢键相互作用。

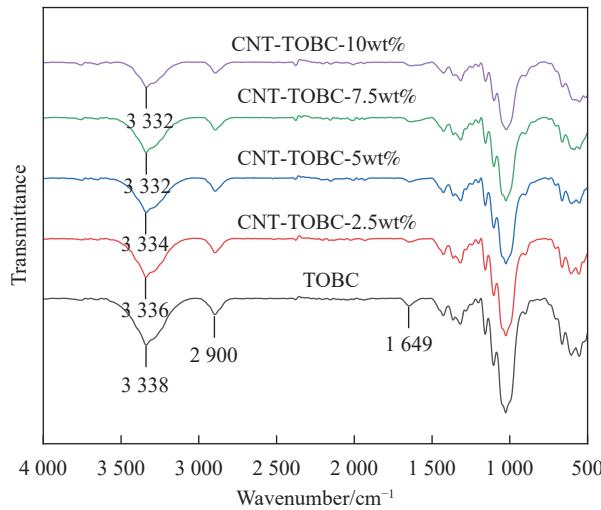


图 4 不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of CNT-TOBC composite films with different CNT content

图 5(a) 和 图 5(b) 分别为纯的 TOBC 薄膜和 CNT-TOBC-7.5wt% 复合薄膜的高分辨率 C1s XPS 图谱, 表 3 为对应的结合能。可以看出, 纯 TOBC 薄膜的 C1s XPS 图谱在 284.6 eV 、 286.4 eV 、 287.8 eV 和 288.8 eV 处的分峰分别代表 TOBC 中的 C—C、C—OH、C—O—C 和 O—C=O。同时,

CNT-TOBC-7.5wt% 复合薄膜在 284.6 eV 、 286.6 eV 、 288.0 eV 和 289.2 eV 处的分峰归属于 C—C、C—OH、C—O—C 和 O—C=O。与纯的 TOBC 薄膜相比, CNT-TOBC-7.5wt% 复合薄膜上的 C—OH、C—O—C 和 O—C=O 分峰对应的结合能的值均有所增大, 这可以归因于 CNT 与 TOBC 间的氢键相互作用^[26]。除此之外, CNT-TOBC-7.5wt% 复合薄膜在 285.1 eV 处的分峰是 CNT 上碳原子 sp^2 杂化所形成的 C=C, 其进一步证明 CNT 与 TOBC 的成功复合。

2.2 不同 CNT 添加量下的 TOBC 基体的结晶结构

图 6(a)、图 6(b) 分别为 CNT 薄膜和不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的 XRD 图谱。从图 6(a) 中可以看出, CNT 分别在 25.7° 和 43.2° 处分别出现了一个尖锐和一个微弱的衍射峰, 对应 (002) 和 (100) 晶面, 经计算其结晶度为 96.16%。从图 6(b) 中可以看出, 不同的 CNT-TOBC 复合薄膜在 2θ 为 14.8° 、 17.2° 和 22.8° 时均出现了 3 个特征衍射峰, 对应于 TOBC 上的 $(1\bar{1}0)$ 、 (110) 和 (002) 晶面, 属于典型的纤维素 I 的晶型结构, 表明 CNT 的添加不会改变 TOBC 的晶体结构。表 4 为不同 CNT 添加量下 TOBC 基体的结晶指数。纯的 TOBC 薄膜的结晶指数为 90.42%, 远高于从植物纤维中提取出的 NFC。随着 CNT 添加量的增多, CNT-TOBC 复合薄膜中 TOBC 基体的结晶指数呈现出整体上升的趋势, 最高可达 94.02%。这可能是由于 CNT 的添加会起到异相成核的作用, 诱导 TOBC 在其表面的吸附, 并促进 TOBC 的成核过程, 最

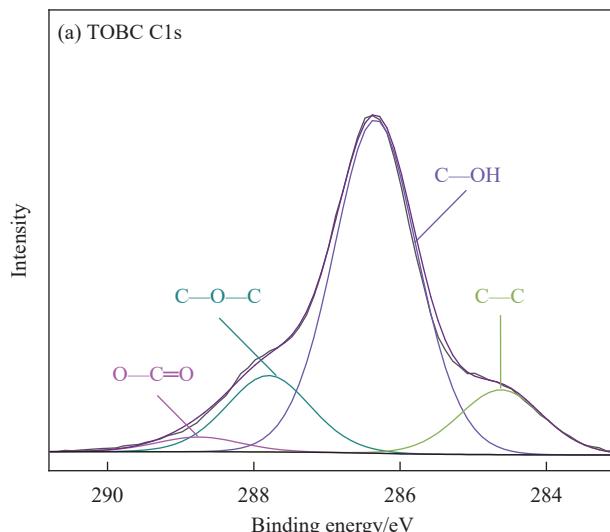


图 5 纯的 TOBC 薄膜(a)和 CNT-TOBC-7.5wt% 复合薄膜(b)的高分辨率 C1s XPS 图谱

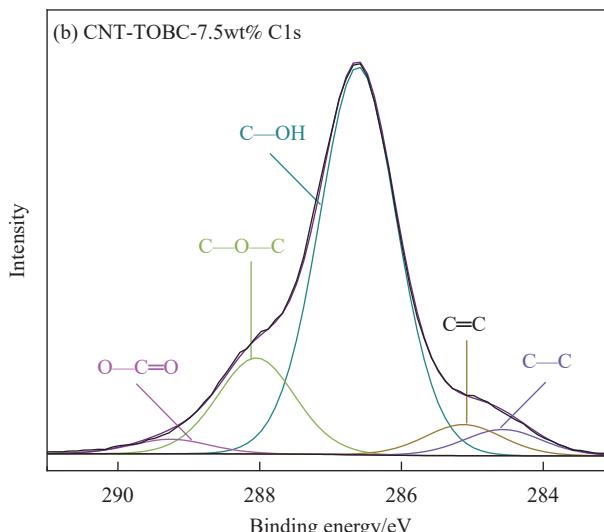


Fig. 5 High resolution C1s XPS spectra of pure TOBC film (a) and CNT-TOBC-7.5wt% composite film (b)

表 3 TOBC 薄膜和 CNT-TOBC-7.5wt% 复合薄膜 XPS 分峰对应的结合能

Table 3 XPS peak binding energy assignments of TOBC film and CNT-TOBC-7.5wt% composite film

	Functional group	Binding energy/eV
TOBC	C—C	284.6
	C—OH	286.4
	C—O—C	287.8
	O—C=O	288.8
CNT-TOBC-7.5wt%	C—C	284.6
	C=C	285.1
	C—OH	286.6
	C—O—C	288.0
	O—C=O	289.2

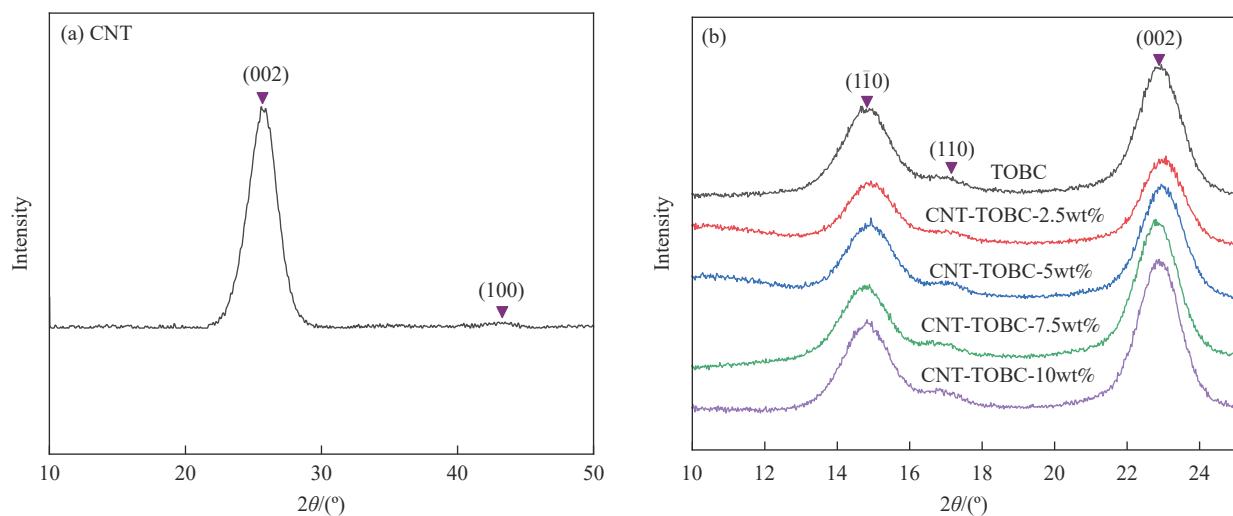


图 6 CNT 薄膜 (a) 和不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of CNT film (a) and CNT-TOBC composite films with different CNT content (b)

表 4 不同 CNT 添加量下的 TOBC 基体的结晶指数

Table 4 Crystalline indexes of TOBC matrix with different CNT content

Sample	Crystalline index/%
TOBC	90.42
CNT-TOBC-2.5wt%	89.74
CNT-TOBC-5wt%	91.71
CNT-TOBC-7.5wt%	93.35
CNT-TOBC-10wt%	94.02

终在 CNT 与 TOBC 间的界面处生长出高结晶度的 TOBC，因此提高了 TOBC 基体的结晶指数^[27]。同时，CNT 与 TOBC 间界面黏附的提高也有利于 CNT-TOBC 复合薄膜力学性能的增加。

2.3 CNT 的添加量对 CNT-TOBC 复合薄膜力学性能的影响

图 7 分别为不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的应力-应变曲线、断裂应力、断裂伸长率和韧性对比结果。可以看出，纯的 TOBC 薄膜的

断裂应力为 111 MPa，断裂伸长率为 4.43%，断裂韧性为 3.04 MJ·m⁻³。随着 CNT 的添加量从 2.5wt% 增加到 10wt%，CNT-TOBC 复合薄膜的力学性能呈现出先增大后减小的趋势，其断裂应力从 131 MPa 增加到 174 MPa 再降低到 144 MPa，断裂伸长率从 6.39% 增加到 10.83% 再降低到 8.69%，断裂韧性从 5.40 MJ·m⁻³ 增加到 12.01 MJ·m⁻³ 再降低到 7.79 MJ·m⁻³。其中，当 CNT 的添加量为 7.5wt% 时，CNT-TOBC-7.5wt% 复合薄膜的力学性能最佳，其断裂应力、断裂伸长率及断裂韧性分别为 174 MPa、10.83% 和 12.01 MJ·m⁻³，相比纯的 TOBC 薄膜分别提高了 56.76%、144.47% 和 295.07%。CNT-TOBC 复合薄膜力学强度的提高主要归因于 CNT 内在高强高模的特性、TOBC 与 CNT 间的氢键相互作用及 TOBC 与 CNT 间强的界面黏附；而其断裂伸长率的提高主要归因于大长径比的 CNT 在复合薄膜的断裂过程中会产生更大的滑移。当 CNT 的添加量适当 (低于 7.5wt%) 时，其的引入可

以同时提高 TOBC 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率，并且随着 CNT 添加量的增加，这种增强增韧的效果会得到提高；CNT-TOBC 复合薄膜中存在着 TOBC 间较强的氢键作用、TOBC 与 CNT 间强的氢键作用及 CNT 间较弱的氢键作用。当

CNT 的添加量过量(超过 7.5wt%)时，CNT 间较弱的氢键相互作用在体系中所占据的比例会逐渐增大，削弱了 CNT-TOBC 复合薄膜的界面相互作用，进而造成复合薄膜力学性能的下降，但仍高于纯的 TOBC 薄膜。

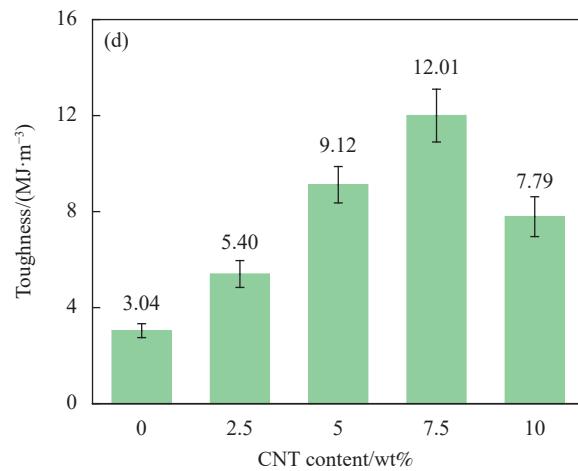
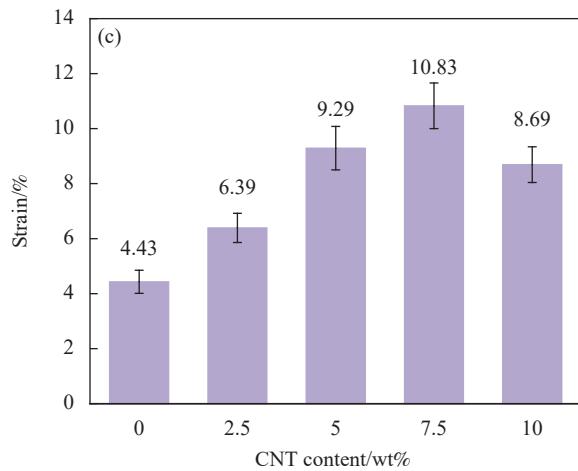
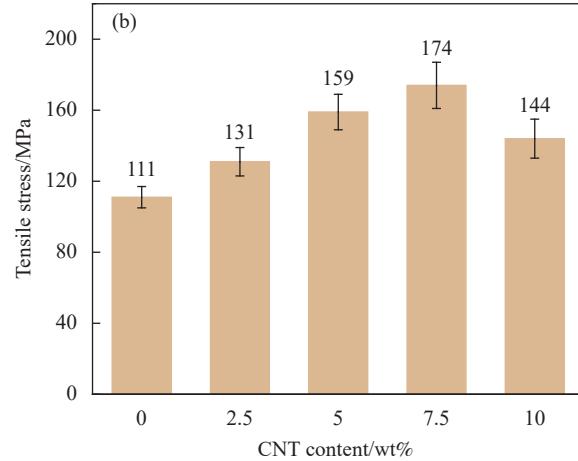
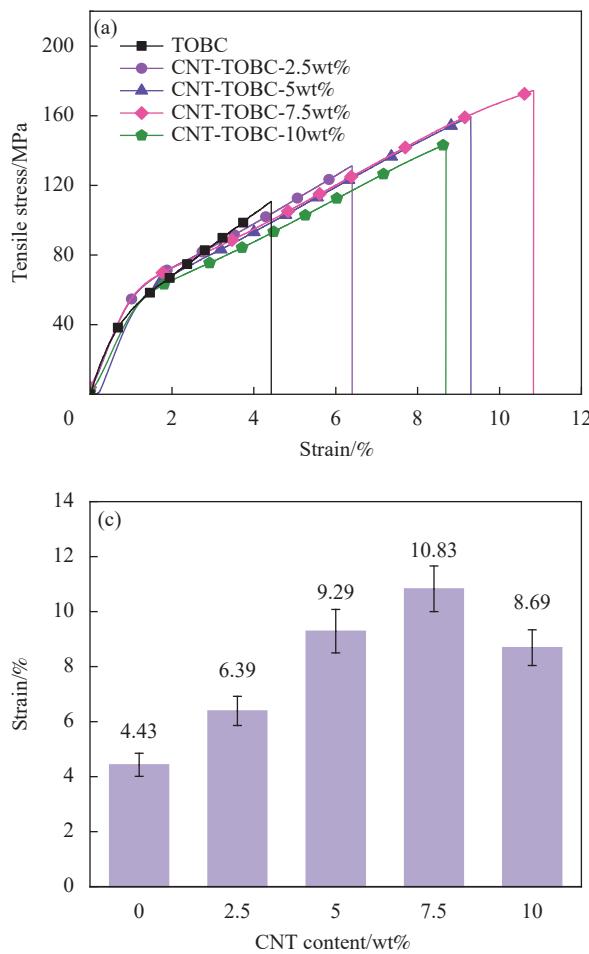


图 7 不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜的应力-应变曲线(a)、断裂应力(b)、断裂伸长率(c)和断裂韧性(d)

Fig. 7 Stress-strain curves (a), tensile stress (b), tensile strain (c) and toughness (d) of CNT-TOBC composite films with different CNT content

2.4 增强增韧机制

为进一步探究 CNT-TOBC 复合薄膜力学性能的增强增韧机制，对不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜断裂截面的微观形貌进行了分析，如图 8 所示。在纯的 TOBC 薄膜的断裂面(图 8(a))上可以观察到较多的 TOBC 纤维的滑移、拉断和拔出。然而，在 CNT-TOBC 复合薄膜的断裂截面上不仅可以观察到 TOBC 和 CNT 纤维的滑移、断裂和拔出，这种现象使 CNT-TOBC 复合薄膜在断裂过程中产生更大的应变和消耗更多的能量；而且还可以看出长径比大的 CNT 使 CNT-TOBC 复合薄膜断裂过程中所产生的微裂纹产生更多的裂纹

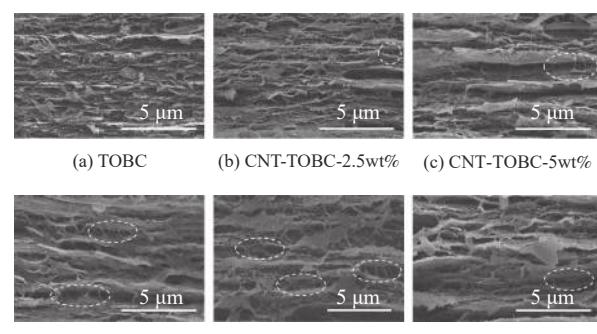


图 8 纯 TOBC 薄膜和不同 CNT 添加量的 CNT-TOBC 复合薄膜断裂截面的 SEM 图像

Fig. 8 Cross-sectional SEM images of pure TOBC film and CNT-TOBC composite film with different CNT content

偏转和桥联作用(图8中虚线框),进一步提高了断裂过程所需要的载荷,这属于外在增韧机制。特别是CNT-TOBC-7.5wt%复合薄膜的断裂截面(图8(d)、8(e))上的裂纹桥联和偏转最密集,因此其表现出最佳的力学性能。而CNT-TOBC-10wt%复合薄膜的断裂截面(图8(f))较杂乱疏松,可能是由于CNT添加量较大使复合薄膜的分散性和均匀度下降,因而其力学性能有所下降。综上所述,适量添加CNT可以协同提高CNT-TOBC复合薄膜的强度和韧性。

3 结论

(1)采用FTIR和XPS测试表明,羧基化多壁碳纳米管(CNT)与2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(TEMPO)氧化的细菌纤维素(TOBC)间存在着氢键相互作用。

(2)当CNT的添加量为7.5wt%时,CNT-TOBC-7.5wt%复合薄膜的力学性能最佳,其断裂应力、断裂伸长率及断裂韧性分别为174 MPa、10.83%和12.01 MJ·m⁻³,相比纯的TOBC薄膜分别提高了56.76%、144.47%和295.07%。

(3)CNT-TOBC-7.5wt%复合薄膜的增强增韧机制主要为TOBC与CNT间形成的氢键相互作用、CNT内在高强高模的特性及协同的外在增韧机制。

参考文献:

- [1] ZHANG C L, CHA R T, ZHANG P, et al. Cellulosic substrate materials with multi-scale building blocks: Fabrications, properties and applications in bioelectronic devices[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430(2): 132562.
- [2] OPERAMOLLA A, MAZZUCA C, CAPODIECI L, et al. Toward a reversible consolidation of paper materials using cellulose nanocrystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(37): 44972-44982.
- [3] MA Q, WANG K, MOHAWK D, et al. Strong, ductile, transparent, water-resistant cellulose nanofibril composite films via UV-induced inter-cross-linked networks[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(32): 10749-10760.
- [4] CHEN C T, QIAN J S, CHEN H W, et al. Molecular origin of the biologically accelerated mineralization of hydroxyapatite on bacterial cellulose for more robust nanocomposites[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(24): 10292-10300.
- [5] 贺玮,刘晓彤,郑裕东,等.用于空气过滤的改性大豆蛋白-细菌纤维素复合材料的制备及性能[J].*复合材料学报*,2021,38(3):843-853.
- HE Wei, LIU Xiaotong, ZHENG Yudong, et al. Preparation and properties of modified soy protein-bacterial cellulose composites for air filtration[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(3): 843-853(in Chinese).
- [6] CHEN K, SHI B, YUE Y H, et al. Binary synergy strengthening and toughening of bio-inspired nacre-like graphene oxide-sodium alginate composite paper[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8): 8165-8175.
- [7] HUANG H D, LIU C Y, ZHANG L Q, et al. Simultaneous reinforcement and toughening of carbon nanotube/cellulose conductive nanocomposite films by interfacial hydrogen bonding[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(2): 317-324.
- [8] 陈科,岳永海,郭林.二元协同增强、增韧仿珍珠母层状氧化石墨烯/海藻酸钠(GO/SA)复合薄膜材料的构建[J].*中国科技论文*,2016,11(10): 1151-1155.
- CHEN Ke, YUE Yonghai, GUO Lin. Construction of binary synergy strengthening and toughening bio-inspired nacre-like graphene oxide/sodium alginate composite paper[J]. *China Science Paper*, 2016, 11(10): 1151-1155(in Chinese).
- [9] LIANG B L, ZHAO H W, ZHANG Q, et al. Ca²⁺ enhanced nacre-inspired montmorillonite-alginate film with superior mechanical, transparent, fire retardancy, and shape memory properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28816-28823.
- [10] GONG S S, CHENG Q F. Bioinspired graphene-based nanocomposites via ionic interfacial interactions[J]. *Composites Communications*, 2018, 7: 16-22.
- [11] AN Z, COMPTON O C, PUTZ K W, et al. Bio-inspired borate cross-linking in ultra-stiff graphene oxide thin films[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(33): 3842-3846.
- [12] DUAN J L, GONG S S, GAO Y, et al. Bioinspired ternary artificial nacre nanocomposites based on reduced graphene oxide and nanofibrillar cellulose[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(16): 10545-10550.
- [13] WANG Y, MENG F B, HUANG F, et al. Ultrastrong carbon nanotubes/graphene papers via multiple pi-pi cross-linking[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(42): 47811-47819.
- [14] HACOPIAN E F, YANG Y C, NI B, et al. Toughening graphene by integrating carbon nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 7901-7910.
- [15] E S F, NING D D, WANG Y F, et al. Ternary synergistic strengthening and toughening of bio-inspired TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/borax/polyvinyl alcohol composite film with high transparency[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(41): 15661-15669.

- [16] WANG J F, CHENG Q F, LIN L, et al. Synergistic toughening of bioinspired poly(vinyl alcohol)-clay-nanofibrillar cellulose artificial nacre[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2739-2745.
- [17] ZHANG L, ZHANG G, LIU C H, et al. High-density carbon nanotube buckypapers with superior transport and mechanical properties[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4848-4852.
- [18] HAN Y, ZHANG X H, YU X P, et al. Bio-inspired aggregation control of carbon nanotubes for ultra-strong composites[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11533.
- [19] LIU K, SUN Y H, LIN X Y, et al. Scratch-resistant, highly conductive, and high-strength carbon nanotubebased composite yarns[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5827-5834.
- [20] ZHU J Q, CAO W X, YUE M L, et al. Strong and stiff aramid nanofiber/carbon nanotube nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 2489-2501.
- [21] YAO J J, CHEN S Y, CHEN Y, et al. Macrofibers with high mechanical performance based on aligned bacterial cellulose nanofibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(24): 20330-20339.
- [22] YANG B, ZHANG M Y, LU Z Q, et al. Comparative study of aramid nanofiber (ANF) and cellulose nanofiber (CNF)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 208: 372-381.
- [23] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786-794.
- [24] 周可可, 唐亚丽, 卢立新, 等. 氧化纳米纤维素增强再生纤维素全纤维素复合薄膜的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(7): 1657-1666.
- ZHOU Keke, TANG Yali, LU Lixin, et al. Preparation and properties of all-cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(7): 1657-1666(in Chinese).
- [25] ZHANG Q, WAN S J, JIANG L, et al. Bioinspired robust nanocomposites of cooper ions and hydroxypropyl cellulose synergistic toughening graphene oxide[J]. *Science China Technological Sciences*, 2017, 60(5): 758-764.
- [26] LIN F C, WANG Z, CHEN J S, et al. A bioinspired hydrogen bond crosslink strategy toward toughening ultrastrong and multifunctional nanocomposite hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(18): 4002-4015.
- [27] LI C H, GUO J W, JIANG T, et al. Extensional flow-induced hybrid crystalline fibrils (shish) in CNT/PLA nanocomposite[J]. *Carbon*, 2018, 129: 720-729.