



壳聚糖增强纳米纤维素-蒙脱土复合膜的结构与性能

汪云逸 邹楚文 尹冉 尤政通 王海刚

Structure and properties of chitosan enhanced cellulose nanofiber-montmorillonite composite membrane

WANG Yunyi, ZOU Chuwen, YIN Ran, YOU Zhengtong, WANG Haigang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231129.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚吡咯/壳聚糖复合膜的制备及其对Cu(II)和Cr(VI)吸附机制

Preparation of polypyrrole/chitosan composite membrane and its adsorption mechanism for Cu(II) and Cr(VI)

复合材料学报. 2021, 38(1): 221–231 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.005>

聚苯胺/(蒙脱土-纳米纤维素)三元复合电极材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical properties of polyaniline/(montmorillonite–cellulosenanofibers) composite electrodes

复合材料学报. 2021, 38(4): 1242–1251 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200807.001>

静电纺纤维素纳米晶体/壳聚糖-聚乙烯醇复合纳米纤维的制备与表征

Preparation and characterization of electrospun cellulose nanocrystals/chitosan–polyvinyl alcohol composite nanofibers

复合材料学报. 2018, 35(4): 964–972 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170609.004>

(壳聚糖-聚磷酸铵)/剑麻纤维素微晶层层自组装复合材料的热性能和阻燃性能

Thermal and flame retardant properties of (chitosan–ammonium polyphosphate)/sisal fiber cellulose microcrystal layer-by-layer self assembly composite

复合材料学报. 2020, 37(2): 260–266 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190509.002>

基于界面相互作用构建纳米纤维素-羧基化碳纳米管-石墨/聚吡咯柔性电极复合材料

Construction of nanocellulose–carboxylated carbon nanotube–graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction

复合材料学报. 2020, 37(9): 2105–2116 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.002>

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

Preparation and properties of all-cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose

复合材料学报. 2020, 37(7): 1657–1666 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191120.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20231129.005

壳聚糖增强纳米纤维素-蒙脱土复合膜的结构与性能



分享本文

汪云逸, 邹楚文, 尹冉, 尤政通, 王海刚*

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要: 利用纤维素和无机物模仿天然贝壳中高度有序的“砖-砂浆”结构制备高强度功能复合材料, 是制备绿色包装膜的优秀选择, 二者的界面结合是获得理想结构与性能的关键。本文以羧基化纤维素纳米纤维(CNFMG) 和蒙脱土(MTM) 纳米片制备膜材料, 采用壳聚糖(CS) 通过静电作用增强界面结合。研究了 CS 与 CNFMG 和 MTM 之间的静电相互作用对纳米复合材料结构、力学性能和热稳定性的影响。结果表明: 复合膜中 MTM 以纳米片状形态有序地分散于 CNFMG 网络间。与 CNFMG-MTM 二元膜相比, CS 加入后的三元膜拉伸强度达到 119.2 MPa, 强度提升 1 倍; 断裂能达到 10.9 MJ/m³, 韧性提升 5.4 倍。复合膜为半透明状, 具有良好的紫外屏蔽性, CS 的加入也提升了复合膜的热稳定性。本文的研究结果可为纤维素基珍珠层仿生材料的研究和应用提供思路。

关键词: 纳米纤维素; 蒙脱土; 壳聚糖; 复合膜; 珍珠层结构仿生

中图分类号: TB332; TB330.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)08-4299-11

Structure and properties of chitosan enhanced cellulose nanofiber-montmorillonite composite membrane

WANG Yunyi, ZOU Chuwen, YIN Ran, YOU Zhengtong, WANG Haigang*

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The way of mimicking the ordered "brick and mortar" structure in natural shells to prepare high-strength functional composite materials with cellulose and inorganic substances of which the interface bonding is the key to achieving ideal structure and performance is a potential excellent choice for producing naturally degradable packaging films. The single interfacial binding force between nanocellulose and montmorillonite results in insufficient mechanical properties. In this work, carboxymethyl cellulose nanofibers (CNFMG) and montmorillonite (MTM) nanosheets were used to prepare pearl layer films in which chitosan (CS) enhanced interface bonding through electrostatic interaction. The effects of electrostatic interactions between CS, CNFMG, and MTM on the structure, mechanical properties, and thermal stability of nanocomposites were studied. The results indicate that MTM in the composite membrane was orderly dispersed in nanosheet form between CNFMG networks. Compared with the CNFMG-MTM binary film, the tensile strength of the ternary film with the addition of CS reached 119.2 MPa, which doubled the strength. The fracture energy reached 10.9 MJ/m³, and the toughness was increased by 5.4 times. The composite film was semitransparent and had good UV shielding properties. The addition of CS also enhanced the thermal stability of the composite film. The research results of this article can provide ideas for the research and application of cellulose based pearl layer biomimetic materials.

收稿日期: 2023-11-01; 修回日期: 2023-11-28; 录用日期: 2023-12-18; 网络首发时间: 2024-01-02 12:08:25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231129.005>

基金项目: 国家重点研发计划课题(2023YFD2201404); 黑龙江省自然科学基金(LH2022C010)

National Key Research and Development Project (2023YFD2201404); Provincial Natural Science Funds of Heilongjiang China (LH2022C010)

通信作者: 王海刚, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为生物质复合材料 E-mail: hgwang@nefu.edu.cn

引用格式: 汪云逸, 邹楚文, 尹冉, 等. 壳聚糖增强纳米纤维素-蒙脱土复合膜的结构与性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4299-4309.

WANG Yunyi, ZOU Chuwen, YIN Ran, et al. Structure and properties of chitosan enhanced cellulose nanofiber-montmorillonite composite membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4299-4309(in Chinese).

Keywords: nanocellulose; montmorillonoid; chitosan; composite membrane; biomimetic pearl layer structure

天然贝壳中的珍珠层凭借高度有序的“砖-砂浆”结构和牢固的界面结合，实现了将脆性的二维无机碳酸钙纳米片和柔软的生物高分子组装为兼具强、韧的纳米材料^[1]。天然贝壳的这一结构特点受到了众多研究人员的青睐，并被模仿制备出了多种类似结构的“人造贝壳”或者膜材料^[2-5]。

纤维素和壳聚糖(CS)为两种绿色可持续原料，在柔性电子、亲肤性织物、电池隔膜、气体屏蔽材料方面的应用一直被广泛关注。其中，纳米化后的结晶纤维素作为可再生的生物质原料，具有长径比大、反应活性高、模量高等优势^[4, 6-7]，但其作为单组分制备的膜材料拉伸性能较差^[8]，热稳定性也不足。利用纳米纤维素(CNF)的纳米尺度结构和CS表面丰富的取代基团，可与高稳定性无机材料形成互补，制备高强高韧复合材料^[9-10]。

蒙脱土(MTM)是由纳米厚度的带负电的黏土片形成的环境友好型天然材料，具有高地球储量、离子交换性、热稳定性和生物相容性。利用化学或物理方法将MTM制成纳米尺度的分散单元用于纳米复合，可以很好地增加其比表面积，增强其复合材料的力学和耐热性能^[11]。MTM纳米片复合材料中，通过自组装制备的珍珠层仿生纳米复合材料，具有自下而上的规则纳米结构，可以有效利用MTM纳米片的高比表面积和表面负电荷位点^[12-14]。

利用MTM纳米片作为“砖块”，填充生物质高分子CNF或CS“砂浆”，可以制备绿色、高强、高韧的复合材料。2010年，Yao等^[15]首次采用浇筑法和真空自组装法制备出了力学强度和耐火性能比较优异的CS-MTM二元复合膜。随后，Liu等^[6]利用过滤法制备了纳米纤维素纤维CNF-MTM二元复合膜，在100 nm尺度上显示出层状结构并保持均匀的相混合，这项工作提升了纤维素膜的热稳定性，拓展了其在包装材料领域的应用。随着二元复合膜材料的出现，研究者们开始将注意力聚焦在复合膜组成单元之间的界面结合上。例如，对CNF进行季铵化修饰，可以使CNF与MTM之间产生电荷吸引作用，有利于复合膜韧性和阻燃性的提升^[16]；使用多巴胺改性CNF或羧甲基纤维素(CMC)，可在CNF或CMC与MTM之间实现邻苯二酚/金属离子的螯合，从而使CNF-MTM复合膜在高湿度环境下或水下保持较高的力

学强度^[17]。在半纤维素-MTM复合膜体系中加入小分子甘油，可利用氢键作用提升复合膜的界面强度和韧性等^[18]。除了改善界面结合，研究者们还对MTM进行单层剥离，以实现复合膜组成单元之间更好的结合，获得更优异的复合效应。采用表面带负电荷的CNF为分散剂对MTM进行剥离，可获得单层结构的MTM^[11]，进而与聚乙烯亚胺复合，可制备出力学性能优异的CNF-单分散MTM-聚乙烯亚胺复合膜^[19]。单层MTM还有利于CNF-MTM薄膜阻燃性能的提升，制备的仿生薄膜表现出优异的自熄灭行为^[20]。

良好的界面结合是制备高性能复合膜的根本。不加修饰的纤维素和MTM可依靠氢键作用获得一定的界面强度，但这一单一作用往往不足以满足膜材料的高性能需求。而为改善界面强度引入功能基团往往需要采用化学品进行化学改性，难以实现膜材料的绿色制备，如何通过天然原料可持续制造具有高界面结合的综合性能优异的复合膜，是膜材料领域有待解决的重要问题之一。

静电作用常被用于提升材料的界面结合^[21-23]，利用不同组合单元的电荷结合可以有效增强复合材料界面作用，提升其力学性能、热稳定性^[21, 23-25]。本文实现了MTM纳米片的良好剥离，并利用带正电荷的CS和带负电荷的CNF这两种原料，与MTM纳米片进行自组装，制备复合膜材料，利用不同原料正负电荷进行设计，提高组成单元之间的界面作用，从而提升材料的力学强度和降低热降解速率。本文的设计思路如图1所示。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

机械研磨的羧基化纤维素纳米纤维(CNFMG)：通过机械研磨、高压均质和氯乙酸法处理制备，2.0wt%，羧基0.7~1.5 mmol/g，购自武汉拉那白生物科技有限公司。壳聚糖(CS)：分子量 $M_w=100\,000$ ，85%以上脱乙酰度，购自上海麦克林试剂有限公司。高纯钠蒙脱土(MTM)：2.2 g/cm³，表观黏度≥100 mPa·s，购自浙江丰宏科技有限公司。乙酸：分析纯，购自上海麦克林试剂有限公司。

1.2 分散液和复合薄膜制备

MTM胶体的制备：将MTM(6 g)分散在去离子水中(1 L)搅拌1周，然后在3 000 r/min条件下离心10 min，重复操作两次，获得透明纳米片胶体。

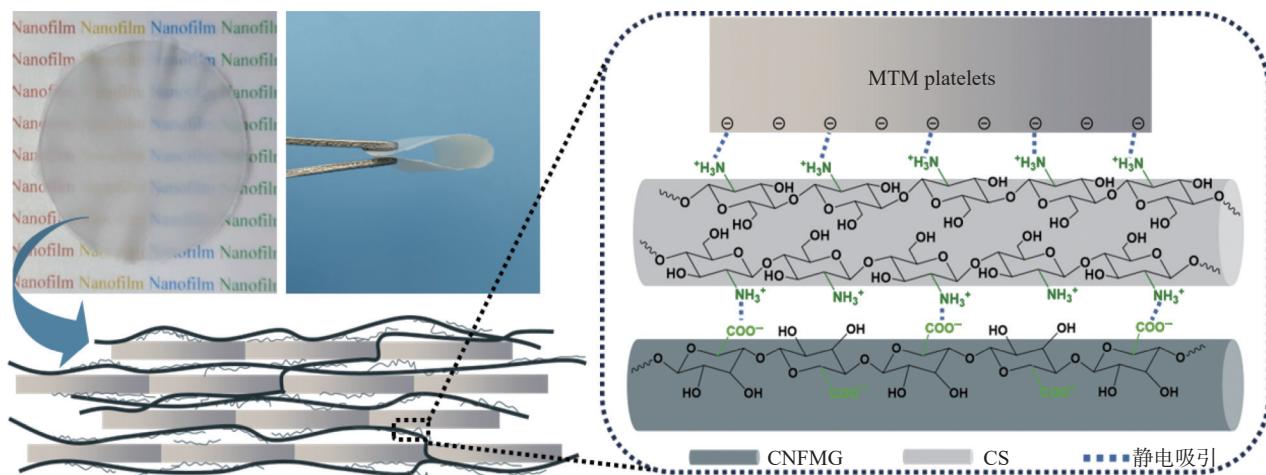


图 1 壳聚糖 (CS)-羧基化纤维素纳米纤维 (CNFMG)-蒙脱土 (MTM) 复合膜的实物图和静电增强示意图

Fig. 1 Photo and diagrammatic sketch about electrostatic enhancement of chitosan (CS)-carboxymethyl cellulose nanofibers (CNFMG)-montmorillonite (MTM) composite membrane

CS 溶液制备：在 700 r/min 搅拌下将 CS (0.5wt%) 分散在用稀乙酸 (1wt%) 水溶液中 24 h，然后超声处理 10 min，制备 CS 溶液。

CNFMG 悬浮液制备：将高浓度的 CNFMG 悬浮液稀释后搅拌 24 h，超声 10 min。

混合液制备：等比例混合 MTM 悬浮液和 CNFMG 悬浮液，搅拌 1 h，得到 CNFMG-MTM 二元混合液；然后缓慢加入不同比例的 CS 溶液，将混合液 15 000 r/min 均质 5 min，超声波处理 5 min，搅拌 2 h，得到 CS-CNFMG-MTM (CCM) 三元混合液。

CS-CNFMG-MTM 薄膜的制备：将均匀的混合液进行真空过滤、干燥。测试前在相对湿度 50% 条件下保持 3 天，得到复合薄膜。样品的命名见表 1。

表 1 试样的配比与命名

Table 1 Naming and ratio of membranes

Name	CS/wt%	CNFMG : MTM (Mass ratio)
CNFMG	—	—
CCM-0	0	1 : 1
CCM-0.25	0.25	1 : 1
CCM-0.5	0.5	1 : 1
CCM-0.75	0.75	1 : 1
CCM-1.0	1.0	1 : 1
CCM-10	10	1 : 1
CCM-20	20	1 : 1
CCM-30	30	1 : 1

Note: CCM—CS-CNFMG-MTM.

1.3 材料表征与性能测试

1.3.1 透射电镜 (TEM)

采用 JEEM-2100 型 TEM(日本电子株式会社)对 MTM 和 CNFMG 微观形貌进行表征。将 CNFMG 和

MTM悬浮液稀释至合适倍数后超声分散均匀。对于纳米纤维的直径、长度、纳米片的尺寸等微观形貌进行观察。

1.3.2 原子力显微镜 (AFM)

采用 AFM (型号 Multimode 8, 模式 tapping mode, BRUKER) 对干燥于二氧化硅表面的 CNFMG、MTM分散液进行纳米微观形貌表征。分析不同纳米纤维的直径、纳米片的片层厚度及纳米片尺寸。

1.3.3 孔隙率

使用下式计算试样的孔隙率：

$$P = 1 - \frac{\rho^*}{\rho_s} \quad (1)$$

式中： P 是孔隙率； ρ^* 是测得的堆积密度； ρ_s 是理论复合密度。

1.3.4 傅里叶红外光谱 (FTIR)

采用 NICOLET-6700 傅里叶红外光谱分析仪(美国 Nicolette 有限公司)对样品的特征官能团进行表征。扫描范围 $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 到 500 cm^{-1} ，扫描频率为 40 次/min，分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.5 X 射线衍射 (XRD)

采用 XRD-6100 X 射线衍射仪(日本岛津有限公司)对样品的层间距进行测量计算。测试电压为 35 kV，电流为 30 mA，扫描范围设置为 1° ~ 10° ，扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。材料间片层间距由布拉格方程计算：

$$2dsin\theta = \lambda \quad (2)$$

其中： d 为片层间距 (0.1 nm)； λ 为入射 X 射线的波长； θ 为入射 X 射线与相应片层的夹角 ($^\circ$)。

1.3.6 扫描电镜 (SEM)

采用 EM-30plus 扫描电子显微镜(韩国酷塞姆公司)对样品的表面和拉伸后断裂的断面微观形貌进行观察。在样品上均匀喷金，在加速电压为 12 kV 下进行形貌观察。

1.3.7 光透过率

使用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-19500, 北京普析通用仪器公司)测量, 在 200~800 nm 的波长下测量薄膜的透光率。

1.3.8 热重分析(TGA)

使用 TG209 F1 热重分析仪(德国耐驰公司)在氧气流(60 mL/min)下以 10°C/min 的加热速率从室温到 800°C 进行。根据 TG 曲线, 评估了样品损失其原始质量 5% 的温度($T_{5\%}$)和发生最大质量损失率的温度(T_{max}), 以表征仿生复合膜的热氧化稳定性。

1.3.9 力学性能测试

力学性能测试由 Shimadzu AGS-X 万能力学试验机, 在 1 mm·min⁻¹ 的加载速度和 5 mm 的标距长度下进行。将所有测试的样品切割成相同的尺寸(长度为 20 mm, 宽度为 3 mm)。

2 结果与讨论

2.1 分散液表征

分散液中 MTM 厚度为 (1.9 ± 0.2) nm, 直径为 (250.0 ± 110.0) nm(图 2)。MTM 表面的负电荷和其独特的纳米尺寸有利于 MTM 在水中稳定分散^[11]。由于 MTM 纳米片在水中良好分散为胶体, 激光通过时, 在 MTM 胶体中产生了丁达尔效应^[26](图 2(b))。

CNFMG 在水中处于单分散和缠结两种状态(图 3(a)、图 3(c)、图 3(d))。纳米纤维直长度可达几微米。由于羧基化处理, CNFMG 在水中带有负电荷, 与表面同样带有负电荷的 MTM 形成静电排斥作用。这可以增强混合过程中 CNFMG 分散和 MTM 纳米片的剥离程度, 使得两者更好地分散^[19]。CS 表面带有正电荷, 加入后, 混合液产生絮凝现象。带负电荷的 CNFMG 和 MTM 借助其纳米尺寸、表径分布在 1.5~29.9 nm 范围、平均直径 8.84 nm、面电荷和高比表面积, 与 CS 充分接触, 产生静电吸引作用。三者在高速均质和长时间搅拌下充分混合, CS 起到了纳米界面粘合剂的作用。

2.2 薄膜的界面结合和层状结构

在电镜观察下, 相对于纯纤维素膜, 复合膜

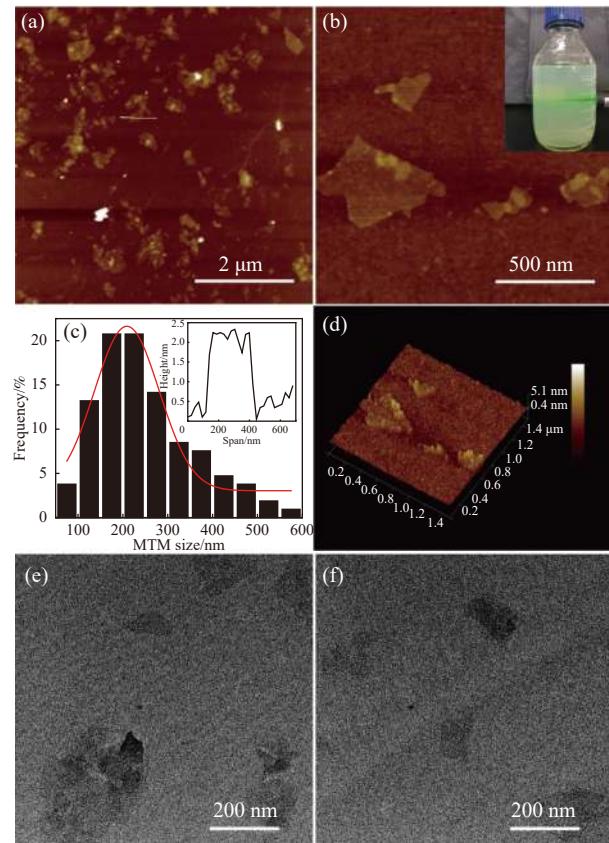


图 2 MTM 纳米片性状表征: ((a), (b)) AFM 图像(插图为胶体丁达尔效应); (c) 厚度尺寸统计; (d) AFM 三维示意; ((e), (f)) 透射电镜图

Fig. 2 Characterization of MTM nano sheets: ((a), (b)) AFM images (Illustrations is the colloidal dingdall effect); (c) Thickness dimension statistics; (d) AFM 3D schematic diagram; ((e), (f)) TEM images

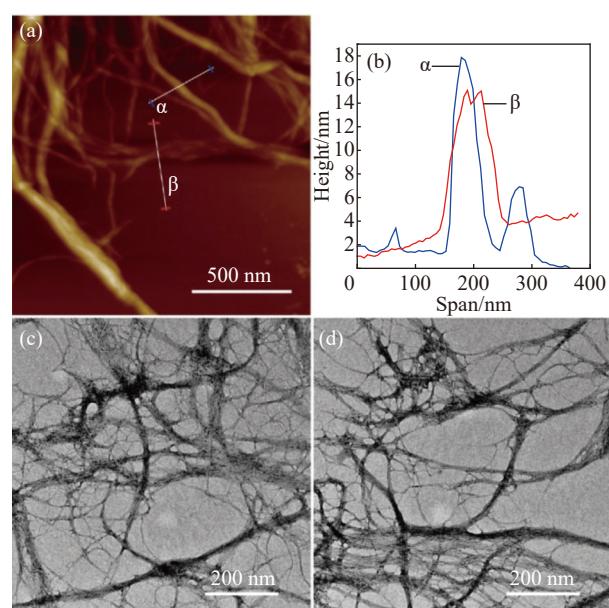


图 3 (a) CNFMG 的 AFM 图像; (b) 对应图 3(a) 中纤维直径高度示意图; ((c), (d)) CNFMG 的透射电镜图

Fig. 3 (a) AFM image; (b) Schematic diagram of fiber diameter and height corresponding to Fig. 3(a); ((c), (d)) TEM images of CNFMG

的表面显得更加平整，起伏更小(图4(a)、图4(b)、图4(e)、图4(f))。纯纤维素膜断面为不规则的层状结构，这种层状可以归因于纳米纤维在抽滤过程中的堆积，其断面的纤维拉断较明显(图4(c)、图4(d))。0.5wt%CS添加量的复合膜断面具有规则的、基本等厚的层状结构。复合膜片层呈现出“拔出”现象^[27]，如图4(g)、图4(h)所示，箭头所指之处为拔出的片层、椭圆之处为拔出后留下的空缺，类似的拔出现象在同类复合膜研究中有报道^[28]。

在拉伸过程中，MTM纳米片和CS、CNFMG之间存在应力传递，可以有效地增强纤维素膜的

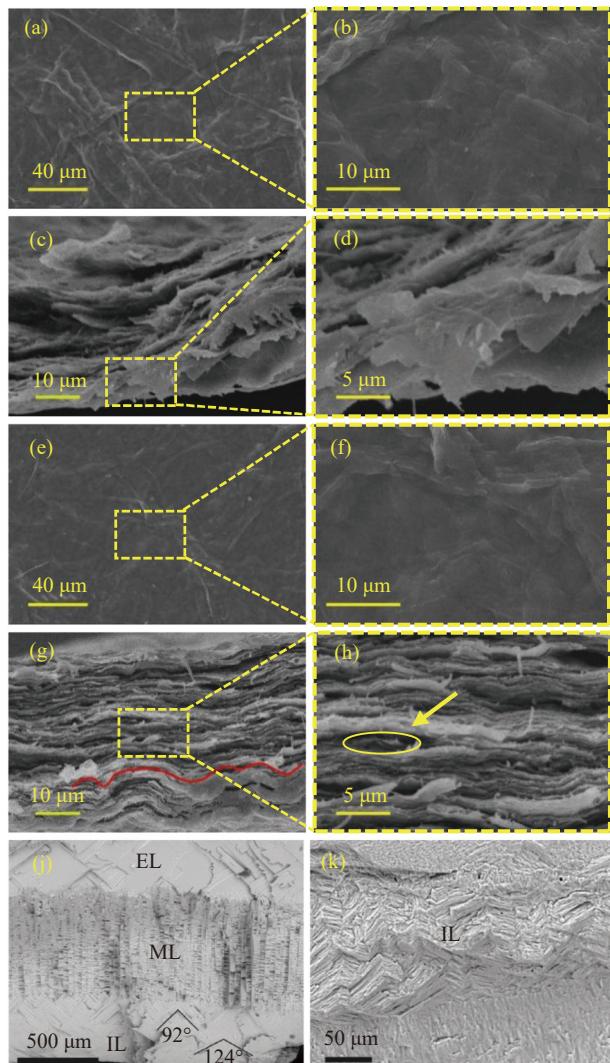


图4 纯CNFMG膜((a)~(d))、CCM-0.5表面和拉伸断面((e)~(h))、贝壳Semicassis bisulcate(j)、贝壳Fissurella crassa(k)的SEM图像

Fig. 4 SEM images of surface and stretch section of pure CNFMG membrane ((a)~(d)), CCM-0.5 ((e)~(h)) and feature for Semicassis bisulcate (j) and Fissurella crassa (k)

韧性和强度^[29]。天然的珍珠层为之字形互锁结构的层状堆叠，例如海螺(*Strombus gigas*)的珍珠层具有在不同部位逐渐变化角度(从45°到90°)的波浪状互锁结构，这使其成为了最为坚韧的生物结构材料之一。纳米复合膜的层间呈一定不规则的波浪状堆叠(图4(g))，这是由于膜干燥过程中CS、CNFMG、MTM三者失水时收缩率不同导致的。而形成这种不规则波浪形结构更加类似天然的珍珠层层状结构^[30]，对薄膜的力学性能具有提升作用^[31]。

与纯MTM相比，纳米复合膜的小角度X射线衍射峰向着更小的角度移动，且随着CS的添加量增加衍射峰角度逐渐变小(图5)。使用布拉格定律(Bragg's law)计算^[4]，纯MTM的衍射峰7.0°对应的片层间距(*d*)为1.42 nm。对于CNFMG-MTM复合膜及0.25wt%~1.0wt%CS添加量的复合膜，约6.0°的衍射峰对应于1.67 nm的片层间距。这表明CNFMG成功填充进入了MTM纳米片间的片层空间，扩展了MTM纳米片的片层空间^[32]。并且三元复合膜的片层间距随着CS添加量的增

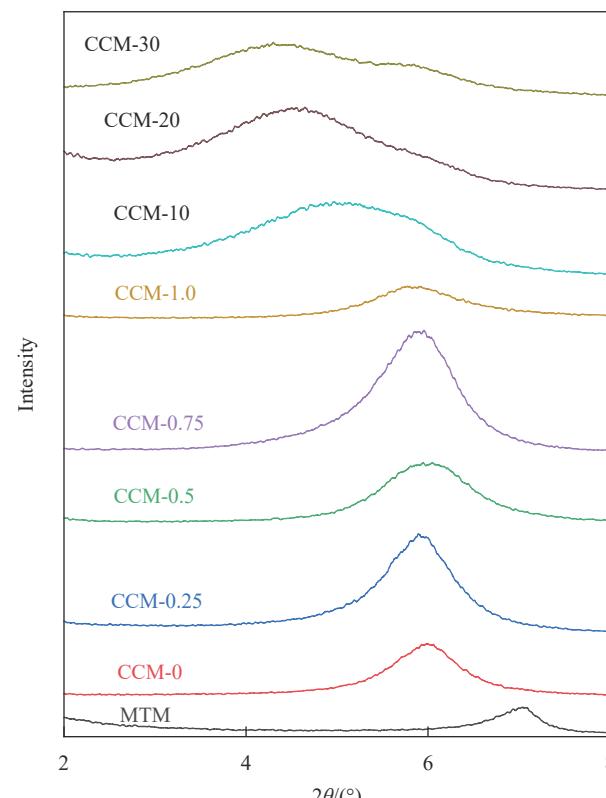


图5 不同CS添加量(0wt%-30wt%)复合膜的小角度XRD图谱

Fig. 5 Small angle XRD patterns of composite membranes with different CS additive rate (0wt%-30wt%)

加逐渐增加。CS 添加量 10wt%、20wt%、30wt% 的衍射峰为 5.0°、4.5°、4.4°，对应片层间距 1.97、2.21、2.30 nm，证明了 CS 在片层与 CNFMG 间的大量填充^[33]。

对于 MTM 和纳米复合膜，红外图谱(图 6)中 3 615 cm⁻¹ 处的振动带频率对应于 MTM 形成的氢键缔合宽峰^[6]，这来自于硅酸盐和铝酸盐及层间水羟基间的拉伸振动^[33]。CNFMG 在 3 300 cm⁻¹ 处的宽峰对应于纤维素 I 的羟基，CS 在 3 310 cm⁻¹ 处的峰对应于羟基^[34]。CNFMG-MTM(0wt%CS) 复合膜中，该峰蓝移至 3 340 cm⁻¹，表明 CNFMG 被吸附于 MTM 表面形成氢键^[6]。相对于 CCM-0，在 CCM 复合膜中，随着 CS 添加量增加到 0.5wt%，

该峰强度增加，蓝移至 3 350 cm⁻¹，说明 CS 的添加对 CNFMG 和 MTM 之间的氢键产生影响。随着 CCM 中 CS 添加量从 0.5wt% 增加到 30wt%，该峰开始变弱并红移，最终移至 3 335 cm⁻¹，这源于部分 CS 开始吸附于 MTM 表面形成氢键。840 cm⁻¹ 处峰的出现对应于 Al—O—C 的振动，类似于以往由 MTM 复合的纤维素纳米膜在其中发现 CNFMG 的羟基与 MTM 的 Al 产生的相互作用^[5]。CS 在 1 580 cm⁻¹ 处的峰可以归因于质子化氨基的平面内变形，CCM-0.25 至 CCM-1.0 均没有出现该峰，而 CCM-10 至 CCM-30 上该峰红移至 1 535 cm⁻¹，这源于质子化氨基与 MTM 或 CNFMG 表面负电荷的静电作用。说明了膜内 CNFMG 表面 COO⁻和

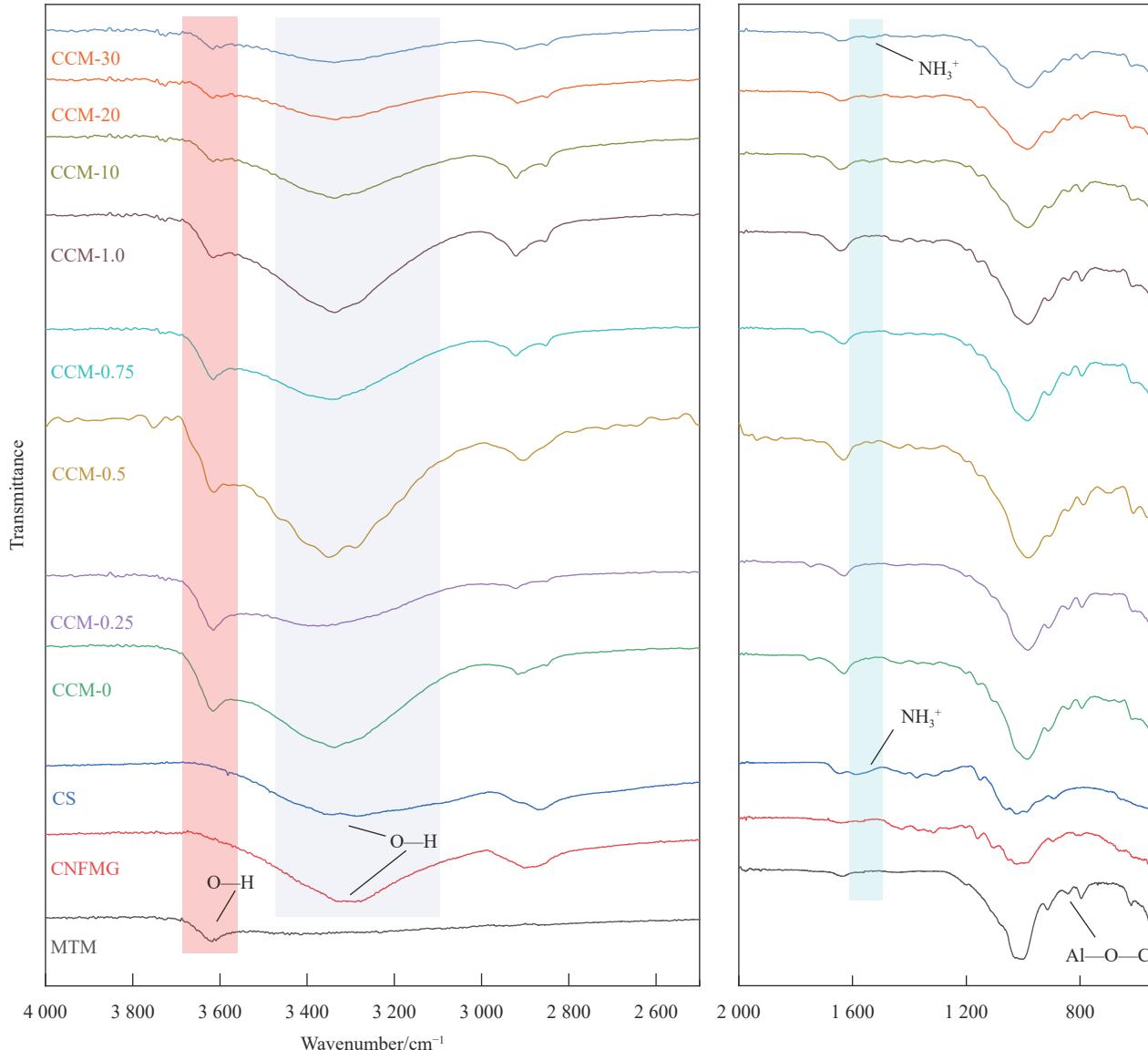


图 6 MTM 粉末、CNFMG 膜和纳米复合膜的 FTIR 图谱

Fig. 6 FTIR spectra of MTM powder, CNFMG membrane and nano composite membranes

CS 表面质子化氨基存在，CS 以正电荷质子化氨基对 CNFMG 和 MTM 的负电荷表面产生静电吸引作用。

2.3 薄膜性能表征

通过测试薄膜的力学、热稳定性和光学性能

研究了不同的 CS 添加量产生的影响。

通过拉伸试验研究了 CS 对于纳米复合薄膜力学性能的影响。由纯 CNFMG 制成的膜拉伸强度为 71.9 MPa (图 7)。通过 CNFMG 和 MTM 制成的二元复合薄膜拉伸强度在 64.6 MPa，与纯 CNFMG

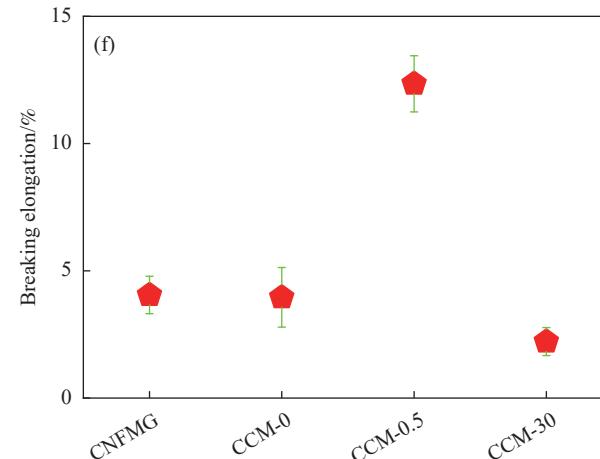
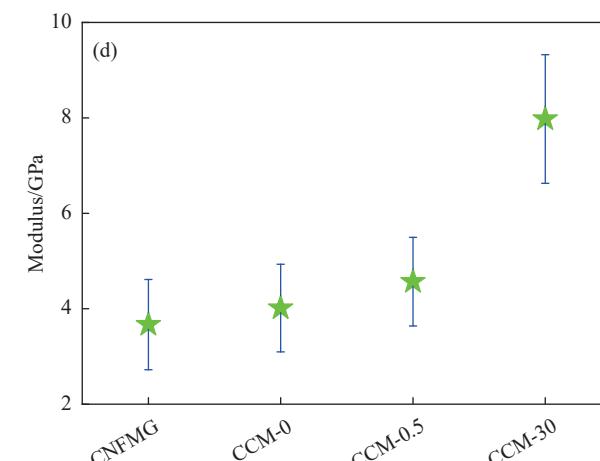
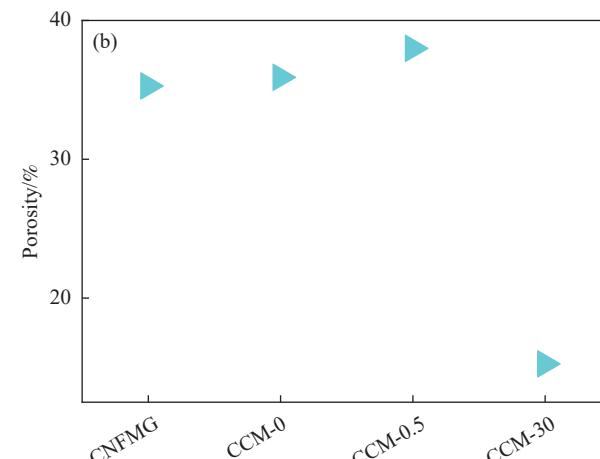
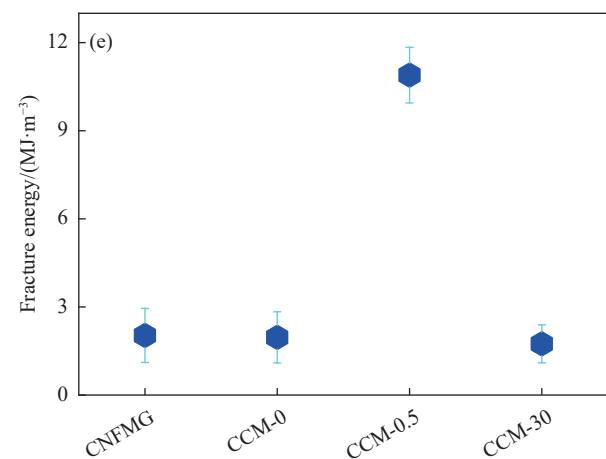
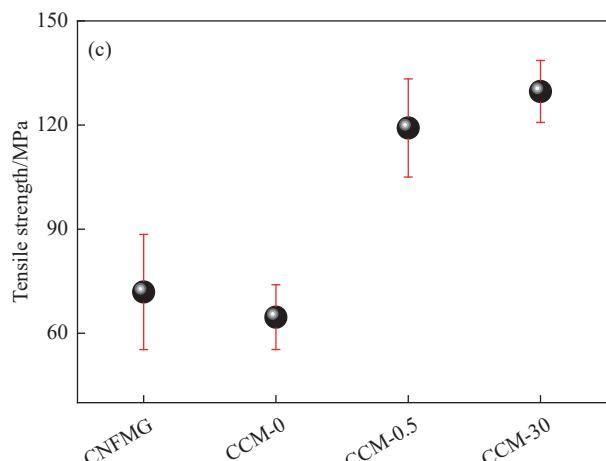
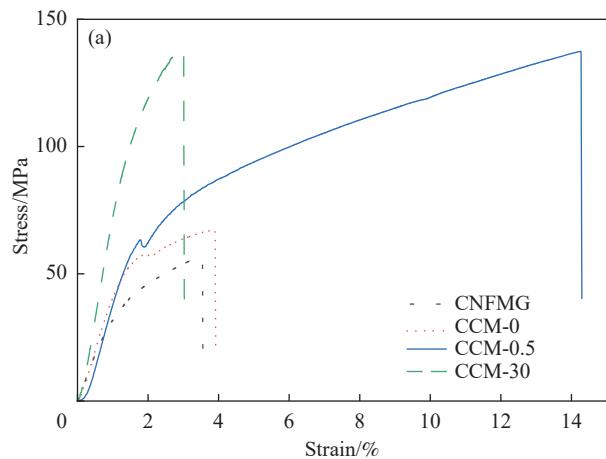


图 7 纯 CNFMG 和复合薄膜的应力-应变曲线 (a)、孔隙率 (b)、拉伸强度 (c)、模量 (d)、断裂能 (e)、断裂伸长率 (f)

Fig. 7 Stress-strain curves (a), porosity (b), tensile strength (c), modulus (d), fracture energy (e) and breaking elongation (f) of pure CNFMG membrane and composite membranes

相比力学性能略有下降。添加 CS 粘结剂与二元材料相互作用可显著提升薄膜力学性能。在 50wt%MTM 下，二元复合膜的强度接近于纯的 CNFMG 薄膜。添加 0.5wt% 和 30wt%CS 的复合膜拉伸强度为 119.2 MPa 和 129.7 MPa，约是二元复合薄膜和纯 CNFMG 膜拉伸强度的 2 倍。结合 XRD，该拉伸强度和模量的协同增强可以归结为在二元膜中，由于静电排斥作用，MTM 均匀且良好地分散，通过氢键结合，但较弱的界面使得 MTM 和 CNF 之间的滑动增加。CS 通过静电吸引作用，在不改变片层结构有序排列性的同时减少了 MTM 和 CNF 之间的滑动^[16]，增加了 MTM、CNFMG 之间的应力传递，从而提高了纳米复合薄膜的拉伸强度^[16, 35]。添加了 30wt%CS 的三元复合薄膜孔隙率降至 15.3%，模量为 8.0 GPa。高 CS 添加量下模量的增加和孔隙率的下降，说明在高添加量下 CS 已经有部分作为体积填充减少了孔隙率，膜内部变得更加紧密，同时 CS 的高脆性降低了薄膜的韧性。这也体现在相对于 0.5wt%CS 添加的三元复合膜，30wt%CS 添加复合膜的断裂伸长率从 12.3% 降至 2.2%。这与 XRD 中片层间距的增大可以共同推测，CS 以高比例填充在 MTM 片层间，减少了 CNFMG 与 MTM 间的应力传递，从而使膜的韧性降低。0.5wt%CS 添加的复合膜断裂能为 10.9 MJ/m³，为纯 CNFMG 的 5.4 倍，CNGMG-MTM 二元复合膜的 5.6 倍。高 CS 比例添加下复合膜断裂能相对于纯 CNFMG 和二元复合膜略有降低。

复合膜热失重测试中只有部分发生了热降解，与纯 CNFMG 相比热解率降低(图 8(a))。这源于平行于表面排列的 MTM 纳米片阻止了氧气的扩散和分解产物的质量传输^[36]。CNFMG-MTM 复合膜的质量损失为总质量 10% 时分解开始的温度(T_{onset})在 280°C，添加 CS 使得复合膜的 T_{onset} 降低 30~50°C。这源于膜开始分解时 CS 导致的界面热传递增强。DTG 中 CS 的添加导致曲线两个峰左移(图 8(b))，表明第一段和第二段转折点温度降低，峰高的减小说明了 CS 添加减缓了膜的热解速率。热失重测试后期(400°C 之后)，CCM-0.5 和 CCM-30 的质量残余最高，说明与 MTM 紧密的界面结合促进了纤维素的受热成炭。

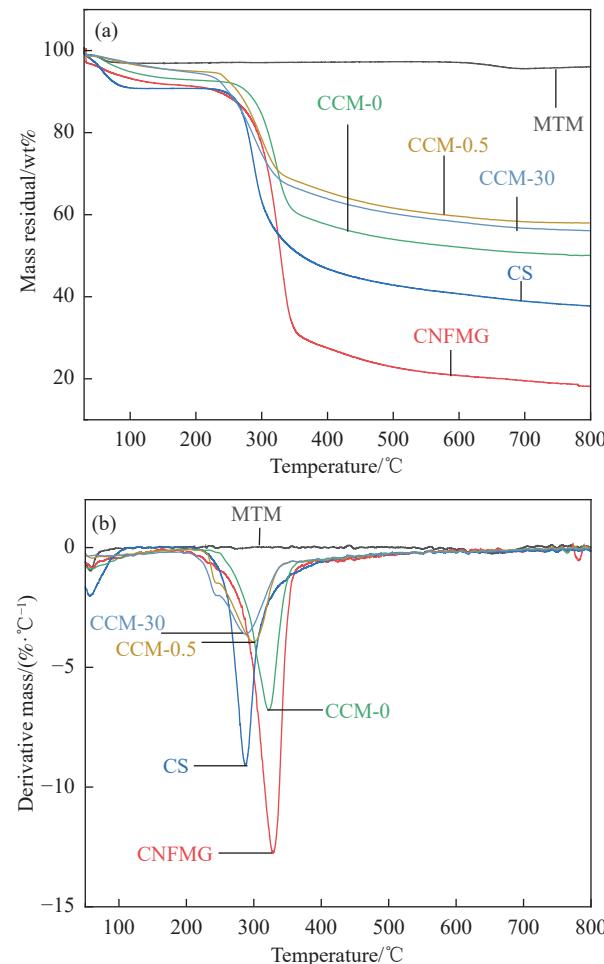


图 8 原料及复合膜的热重图谱：(a) TGA 曲线；(b) DTG 曲线

Fig. 8 TGA curves (a) and DTG curves (b) of raw materials and composite membranes

紫外-可见透过率测试结果显示，混合液的紫外-可见光透过率较低(图 9(a)、图 9(b))，这一方面是由于 CNFMG 悬浮液本身透光率较低，使得混合液的透光率较差；另一方面归因于 CS 加入产生的絮凝，造成了更强的光散射。说明 CS 对 CNFMG 和 MTM 纳米片产生了吸引作用。其中，当 CS 添加量达到 30wt% 时，混合液透明度稍有提升，这是由于 CNFMG 和 MTM 纳米片表面的负电荷已经基本完全与 CS 的正电荷结合后 CS 仍过剩。

与混合液相同，复合膜在紫外区具有很好的紫外光屏蔽作用(CCM-0.5, 289 nm 处透过率为 0%，375 nm 处透过率 8.1%)，在可见光区光透过率较低(图 9(c)、图 9(d))。CS 的添加使得薄膜的透光率逐渐略有下降，是由于 CS 作为第三组分的加入增加了材料的光散射。

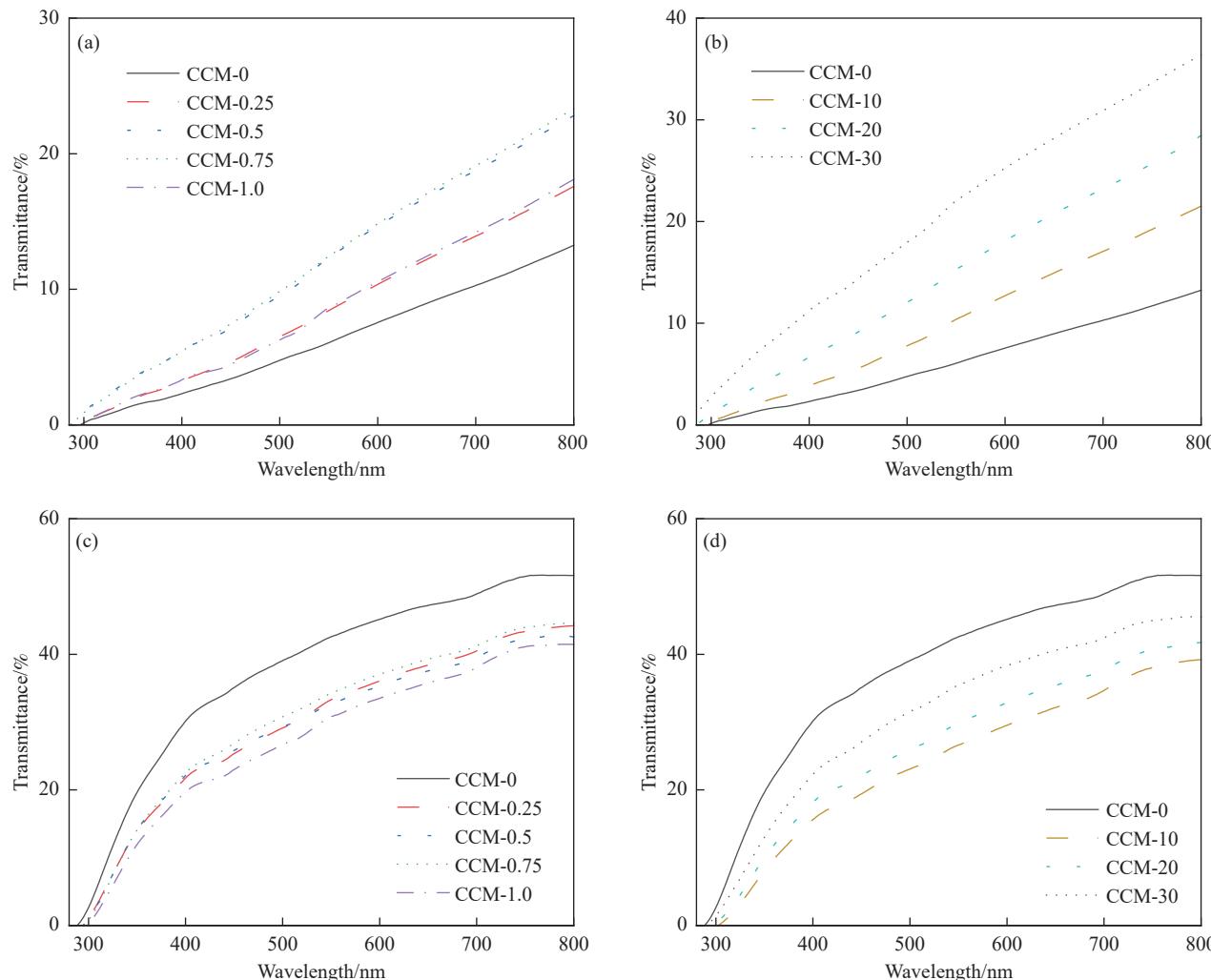


图9 不同CS含量的CS-CNFMG-MTM混合液((a),(b))、复合膜((c),(d))的紫外-可见光图谱

Fig. 9 UV-vis spectra of CS-CNFMG-MTM mixed liquids ((a), (b)) and composite membranes ((c), (d)) with different CS contents

3 结论

利用带有正电荷的壳聚糖(CS)与带有负电荷的纳米纤维素纤维、蒙脱土(MTM)纳米片之间的静电作用，成功地增强了纤维素/蒙脱土复合膜的纳米界面，实现了复合膜拉伸性能、韧性、热稳定性的提升。

(1) 少量的CS添加即可实现复合膜强度和韧性的大幅度提升，0.5wt%CS添加的三元复合膜拉伸强度为羧基化纤维素纳米纤维(CNFMG)-MTM二元复合膜拉伸强度的2倍，其断裂能为CNGMG-MTM二元复合膜的5.6倍。较大量的CS添加可进一步提升膜的强度和模量，但复合膜的韧性出现降低。

(2) CS的添加对复合膜的耐热性和紫外线屏蔽性能具有积极作用。

(3) 在壳聚糖、纤维素、蒙脱土之间实现了优

异的纳米界面结构控制，使天然复合膜材料可同时具备高强度、高韧性和一定的热稳定性，研究结果在包装膜领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] YAO H B, GE J, MAO L B, et al. 25th anniversary article: Artificial carbonate nanocrystals and layered structural nanocomposites inspired by nacre: Synthesis, fabrication and applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(1): 163-188.
- [2] YANG X, LI L, NISHIYAMA Y, et al. Processing strategy for reduced energy demand of nanostructured CNF/clay composites with tailored interfaces[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 312: 120788.
- [3] DING F C, LIU J J, ZENG S S, et al. Biomimetic nanocoatings with exceptional mechanical, barrier, and flame-retardant properties from large-scale one-step

- coassembly[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1701212.
- [4] MEDINA L, NISHIYAMA Y, DAICHO K, et al. Nanostructure and properties of nacre-inspired clay/cellulose nanocomposites—Synchrotron X-ray scattering analysis[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 3131-3140.
- [5] YAO K, HUANG S, TANG H, et al. Bioinspired interface engineering for moisture resistance in nacre-mimetic & cellulose nanofibrils/clay nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(23): 20169-20178.
- [6] LIU A D, WALTHER A, IKKALA O, et al. Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(3): 633-641.
- [7] PODSIADLO P, KAUSHIK A K, ARRUDA E M, et al. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites[J]. *Science*, 2007, 318(5847): 80-83.
- [8] LIANG K, SPIESZ E M, SCHMIEDEN D T, et al. Bio-produced polymers self-assemble with graphene oxide into nanocomposite films with enhanced mechanical performance[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 14731-14739.
- [9] 梁虎, 张礼兵, 吴婷, 等. 基于醋酸纤维素/MXene 复合纤维膜的柔性触觉传感器 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6228-6240.
- LIANG Hu, ZHANG Libing, WU Ting, et al. Flexible tactile sensor based on cellulose acetate/MXene composite fiber thin film[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(11): 6228-6240(in Chinese).
- [10] 孙泽营, 姜大伟, 孙才英. 石墨烯(碳纳米管)-纤维素/角蛋白复合传感薄膜的制备 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(6): 2964-2972.
- SUN Zeying, JIANG Dawei, SUN Caiying. Preparation of graphene (carbon nanotubes) cellulose/keratin composite sensing thin films [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(6): 2964-2972(in Chinese).
- [11] SUN C, FANG Z Q, QIN F M, et al. Insight into the dispersive mechanism of carboxylated nanofibrillated cellulose for individual montmorillonite in water[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107399.
- [12] RONG N N, XU Z Y, ZHAI S C, et al. Directional, super-hydrophobic cellulose nanofiber/polyvinyl alcohol/montmorillonite aerogels as green absorbents for oil/water separation[J]. *IET Nanobiotechnology*, 2021, 15(1): 135-146.
- [13] LUO J, MA X T, ZHOU X, et al. Construction of physically crosslinked cellulose nanofibrils/alkali lignin/montmorillonite/polyvinyl alcohol network hydrogel and its application in methylene blue removal[J]. *Cellulose*, 2021, 28(9): 5531-5543.
- [14] JIN B Q, WANG H, XU H, et al. Bio-inspired nacre-like com-
- posites with excellent mechanical properties, gas-barrier function and fire-retardant performances based on self-assembly between hyperbranched poly(amido amine)s and montmorillonite[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(6): 3661-3668.
- [15] YAO H B, TAN Z H, FANG H Y, et al. Artificial nacre-like bionanocomposite films from the self-assembly of chitosan-montmorillonite hybrid building blocks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(52): 10127-10131.
- [16] XU D F, WANG S N, BERGLUND L A, et al. Surface charges control the structure and properties of layered nanocomposite of cellulose nanofibrils and clay platelets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 4463-4472.
- [17] GUO T Y, GU L H, ZHANG Y, et al. Bioinspired self-assembled films of carboxymethyl cellulose-dopamine/montmorillonite[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14033-14041.
- [18] LI W, LIU J W, LIANG B L, et al. Small molecule hydrogen-bonded toughen nacre-inspired montmorillonite-konjac glucomannan-glycerin film with superior mechanical, transparent and UV-blocking properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 204: 108492.
- [19] SUN C, LI G H, WANG J Y, et al. Transparent montmorillonite/cellulose nanofibril nanocomposite films: The influence of exfoliation degree and interfacial interaction[J]. *Cellulose*, 2022, 29(13): 7111-7124.
- [20] MING S Y, CHEN G, HE J H, et al. Highly transparent and self-extinguishing nanofibrillated cellulose-monolayer clay nanoplatelet hybrid films[J]. *Langmuir*, 2017, 33(34): 8455-8462.
- [21] TORGNYSDOTTER A, WÅGBERG L. Influence of electrostatic interactions on fibre/fibre joint and paper strength[J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2004, 19(4): 440-447.
- [22] LI J, SONG X Y, PAN J F, et al. Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 62: 4-12.
- [23] LAUFER G, KIRKLAND C, CAIN A A, et al. Clay-chitosan nanobrick walls: Completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3): 1643-1649.
- [24] ZHANG X F, ELSAYED I, NAVARATHNA C, et al. Biohybrid hydrogel and aerogel from self-assembled nanocellulose and nanochitin as a high-efficiency adsorbent for water purification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 46714-46725.

- [25] ZHAO C K, ZHANG H J, ZENG X, et al. Enhancing the inter-fiber bonding properties of cellulosic fibers by increasing different fiber charges[J]. *Cellulose*, 2016, 23(3): 1617-1628.
- [26] FU P J, XU K L, SONG H Z, et al. Preparation, stability and rheology of polyacrylamide/pristine layered double hydroxide nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(19): 3869-3876.
- [27] WU K, FANG J C, MA J R, et al. Achieving a collapsible, strong, and highly thermally conductive film based on oriented functionalized boron nitride nanosheets and cellulose nanofiber[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(35): 30035-30045.
- [28] LI L W, MADDALENA L, NISHIYAMA Y, et al. Recyclable nanocomposites of well-dispersed 2D layered silicates in cellulose nanofibril (CNF) matrix[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 279: 119004.
- [29] ZHAO H W, YUE Y H, ZHANG Y W, et al. Ternary artificial nacre reinforced by ultrathin amorphous alumina with exceptional mechanical properties[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(10): 2037-2042.
- [30] ALMAGRO I, DRZYMAŁA P, BERENT K, et al. New crystallographic relationships in biogenic aragonite: The crossed-lamellar microstructures of mollusks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(4): 2083-2093.
- [31] RAUT H K, SCHWARTZMAN A F, DAS R, et al. Tough and strong: Cross-Lamella design imparts multifunctionality to biomimetic nacre[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9771-9779.
- [32] YANG X, LI L, NISHIYAMA Y, et al. Processing strategy for reduced energy demand of nanostructured CNF/clay composites with tailored interfaces[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 312: 120788.
- [33] ENESCU D, GARD RAT C, CRAMAIL H, et al. Bio-inspired films based on chitosan, nanoclays and cellulose nanocrystals: Structuring and properties improvement by using water-evaporation-induced self-assembly[J]. *Cellulose*, 2019, 26(4): 2389-2401.
- [34] MARCHESSAULT R H, PEARSON F G, LIANG C Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1960, 45: 499-507.
- [35] CHEN G G, QI X M, GUAN Y, et al. High strength hemicellulose-based nanocomposite film for food packaging applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(4): 1985-1993.
- [36] LIU A D, BERGLUND L A. Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers-Improvements due to chitosan addition[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 53-60.