

# UPy 修饰纳米纤维素基复合纤维膜的构筑

王汉琛<sup>1,2</sup>, 吴嘉茵<sup>1,2</sup>, 黄彪<sup>1</sup>, 卢麒麟<sup>2,\*</sup>

(1. 福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350002;

2. 闽江学院 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室, 福建 福州 350108)

**摘要:**为解决纳米纤维素(CNC)用于复合材料的增强过程中易于形成自团聚现象,提高其在基质中的分散性,利用端基含有一NCO基团的脲基嘧啶酮类化合物UPy-NCO对CNC进行表面化学修饰,在CNC表面成功接枝—UPy基团。将其作为分子桥与PVA有机结合,通过多重氢键作用构筑了具有良好机械性能的超分子复合膜。对超分子复合膜的微观形貌、特征结构、热稳定性和力学性能等性质进行分析表征。测试结果表明CNC-UPy在水介质中定向排列并能均匀分散在PVA介质中,利用UPy-CNO对纳米纤维素进行修饰并未改变纳米纤维素的晶体结构,仍为纤维素I型;力学性能测试的结果显示当CNC-UPy的含量增加到5%时,超分子复合膜的拉伸强度由34.97 MPa增加到65.35 MPa,增加了86.87%;热性能分析结果表明随着CNC-UPy含量的增加,超分子复合膜的初始热分解温度由231℃提高到242℃,同时最大失重速率温度由288℃提升到332℃。

**关键词:**超分子复合膜;纳米纤维素;UPy;分子桥;多重氢键

**中图分类号:**TQ 352

**文献标志码:**A

**文章编号:**1673-0356(2022)08-0025-08

氢键素有“超分子化学中的万能作用”之称,在非共价键作用中,氢键作用因其动态可逆性、高度取向性以及高强度,在超分子体系的合成中有广泛应用<sup>[1-2]</sup>。脲基嘧啶酮(UPy)体系合成简单、键合能力强,广泛用于超分子聚合物的构筑<sup>[3-4]</sup>,但目前,对—UPy体系的研究主要集中在将其引入合成高分子中,以构建具有特定功能的超分子聚合物,将天然高分子用于超分子聚合物的构建研究较少。纳米纤维素作为一种天然高分子,具有良好的可降解性、生物相容性,高结晶度、高强度、高比表面积等优异的理化性质,可作为增强相应用于复合材料中以提高材料的力学性能<sup>[5-7]</sup>。但由于纳米纤维素(CNC)存在着大量羟基,易于形成氢键并结合产生团聚现象,从而减少了其在基质中的分散性,影响了对复合材料性能的增强效果。为此,基于CNCs多羟基的特性,通过产生多重氢键作用的超分子对其进行化学修饰,将活性功能基团导入其中,减少CNCs的团聚,提高CNCs与基质之间的界面相容性,创制出性能优异、用途广泛的纳米纤维素功能材料。将纤维

素化学与超分子化学,尤其是基于氢键作用的超分子聚合物结合起来,有助于实现纤维素高分子的智能化、器件化,具有较好的理论与现实意义。

利用己二异氰酸酯对2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶进行化学修饰,得到端基含有一NCO基团的UPy-NCO,然后用其对CNCs进行表面化学修饰。根据氢键作用及超分子化学理论,—UPy基团间可以形成较强的多重氢键,从而使构筑出的超分子复合膜具有良好的力学性能,该超分子复合膜通过分子间及分子内氢键作用形成超分子结构体系。对超分子复合膜的微观形貌、特征结构、热稳定性和力学性能等性质进行分析表征,揭示其形成机制,为探索纳米纤维素的定向设计与剪裁,选择性构筑纳米纤维素功能材料提供思路。

## 1 材料与实验方法

### 1.1 材料

自制纳米纤维素(CNCs),2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶(分析纯),聚乙烯醇1799型(PVA),正戊烷(分析纯),二月桂酸二丁基锡(分析纯),己二异氰酸酯(分析纯),二甲基甲酰胺(分析纯),均购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 CNC-UPy 的制备

取0.1 mol 2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶加入到0.6 mol 己二异氰酸酯溶液中,在N<sub>2</sub>气氛中,100℃条件下

收稿日期:2022-03-19;修回日期:2022-04-04

基金项目:福建省科技创新重点项目(高校类)(2021G02011);福建省自然科学基金(2021J011034);福州市科技计划项目(2021-S-089);闽江学院引进人才项目(MJY18010);闽江学院青年人才优培计划

第一作者:王汉琛(1999—),男,硕士研究生,从事生物质纤维纳米材料的研究。

\*通信作者:卢麒麟,男,副教授,从事生物质纤维功能材料的研究, E-mail: qilinlu@mju.edu.cn.

搅拌反应 16 h, 然后加入正戊烷多次洗涤、过滤, 收集沉淀物。在 50 °C 条件下对收集到的沉淀物进行真空干燥, 得到的白色粉末即为 UPy-NCO。称取 1 g 纳米纤维素, 以 DMF 进行溶剂置换, 去除溶剂中的水分后加入 2 g UPy-NCO, 以二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂在 N<sub>2</sub> 氛围中 120 °C 冷凝回流, 搅拌反应 14 h, 之后用去离子水离心洗涤数次, 去除上清液, 收集得到改性纳米纤维素, 即为 CNC-UPy。反应过程如图 1 所示。

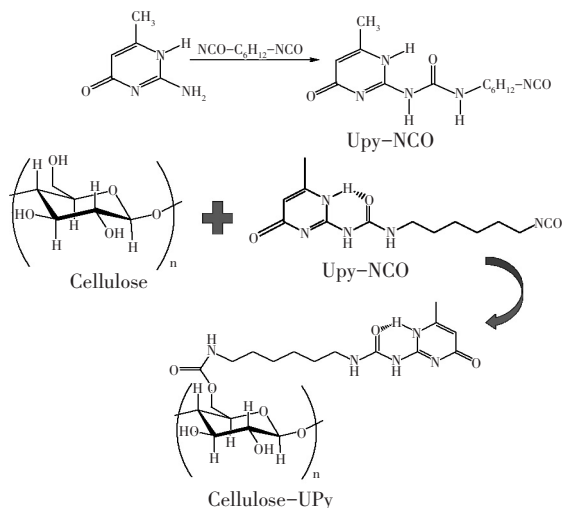


图 1 UPy-NCO 改性纳米纤维素的反应示意图

### 1.3 超分子复合膜的构筑

取 6 g 聚乙烯醇加入到 100 mL 去离子水中, 100 °C 冷凝回流 1.5 h 使聚乙烯醇完全溶解。分别称取了 0.5、1、2、3、5 g 的 CNC-UPy 加入到聚乙烯醇溶液中, 100 °C 冷凝回流并搅拌反应 2 h, 混合液超声分散 1 h 后, 置于聚四氟乙烯培养皿中浇筑成形。真空干燥箱中 50 °C 真空干燥 24 h 去除溶剂, 获得超分子复合膜, 分别标记为 CU-0.5/PVA、CU-1/PVA、CU-2/PVA、CU-3/PVA、CU-5/PVA, 形成过程如图 2 所示。

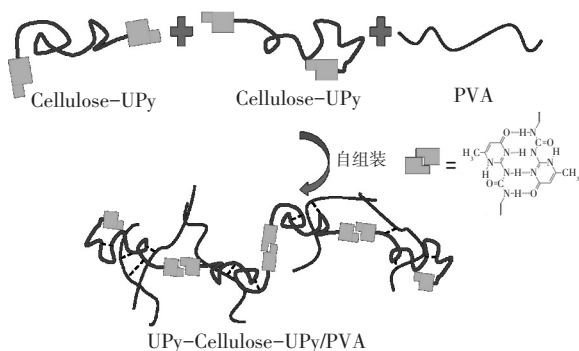


图 2 CNC-UPy 构筑超分子复合膜的形成过程

### 1.4 性能表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对纳米纤维素、UPy 修饰的纳米纤维素以及 CU/PVA 超分子复合膜的表面形貌和尺寸进行分析表征。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)在 4 000~400 cm<sup>-1</sup> 的范围内扫描, 对纳米纤维素改性前后样品的表面官能团和化学结构的变化进行分析表征。采用紫外-可见分光光度计测定 CNCs、CNC-UPy 及 UPy-NCO 溶液在 200~400 nm 波长范围内吸光度值的变化, 确定其取代度; 同时采用元素分析仪检测改性前后纳米纤维素样品中碳、氢、氧、氮元素的含量, 分析纳米纤维素的表面化学结构变化。采用 X 射线粉末衍射仪以 0.1°/s 的扫描频率, 在 2θ = 6°~90° 的范围内进行扫描分析纳米纤维素样品以及 CU-x/PVA 超分子复合膜的晶体结构。采用 ZETA 电位测定仪对纳米纤维素改性前后样品的表面电荷变化情况进行分析, 采用热分析仪对超分子复合膜的热稳定性进行分析表征。

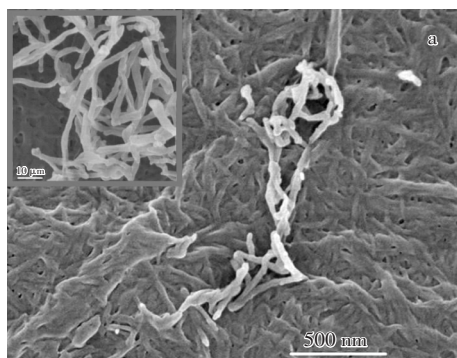
## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

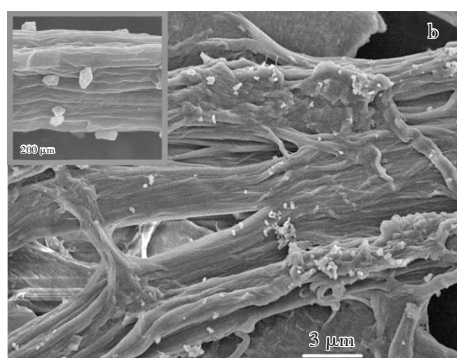
图 3(a)、(b) 分别为冷冻干燥后的纳米纤维素及 UPy 改性纳米纤维素的 SEM 谱图。从 SEM 谱图中可以看出, 纳米纤维素呈棒状, 直径为 50 nm 左右, 长度几百纳米, 长径比较高, 纳米纤维素及其聚合体内部互相缠着形成网状交织构造, 这是由于纳米纤维素表面存在大量的氢氧基致使干燥过程中出现了明显的团聚现象<sup>[8]</sup>。UPy 改性纳米纤维素呈长棒状, 纤维表面粗糙, 尺寸明显增加, 由于改性纳米纤维素表面与 UPy 基团之间有较强的氢键作用, 干燥过程中纳米纤维素多以聚集体的形式定向排列, 这主要是因为改性纳米纤维素表面的一UPy 基团之间比较容易形成较强的四重氢键结合, 因为氢键高度的取向性, 导致改性纳米纤维素形成定向排列的聚集体<sup>[9-10]</sup>。这使其能够为复合材料提供更好的增强作用。

图 4(a)、(b)、(c) 分别为纯 PVA 膜、超分子复合膜(CNC-UPy 含量 5%)及 CNCs/PVA 复合膜(CNCs 含量 5%)断面形貌的 SEM 谱图。图 4 中, 纯 PVA 膜的断面光滑、平整, 致密无孔; 超分子复合膜中 CNC-UPy 颗粒在 PVA 基质中均匀分散, 断面并未形成裂缝和孔洞, 说明两者具有较好的界面相容性, 使超分子复合膜形成了均一、致密的结构。而 CNCs/PVA 复合膜的断

面处有较大的孔洞和裂痕出现,说明由于 CNCs 的自团聚,导致 CNCs 与 PVA 基质间的相互作用减弱,降低了两者之间的界面相容性。纳米纤维素用于增强复合材料时,复合材料的强度主要受其在基质中的分散性影响,由 SEM 分析可知,经过 UPy 改性后的 CNCs 颗粒间的自团聚作用减弱,其在基质中的分散性有所提高,这有利于增强复合材料的力学性能。



(a) 纳米纤维素



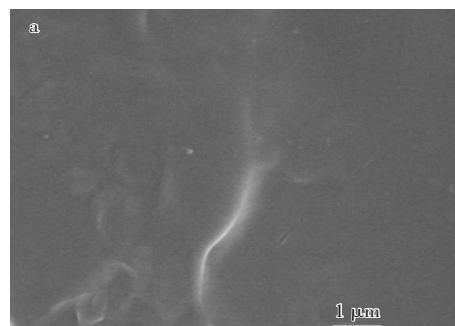
(b) UPy 改性纳米纤维素

图 3 SEM 谱图

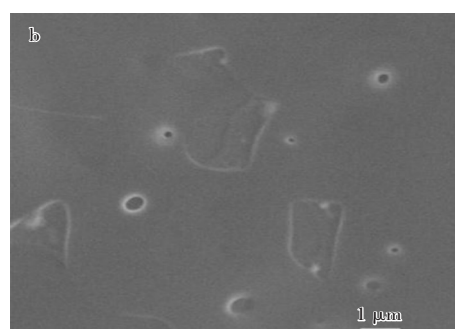
## 2.2 红外光谱分析 (FTIR)

图 5 为 CNCs、UPy-NCO 及 CNC-UPy 的 FTIR 图。 $3\ 349\text{ cm}^{-1}$  附近较强的吸收峰,属于由羟基引起的 O—H 伸缩振动吸收。 $1\ 160\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 110\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于纤维素的 C—C 骨架伸缩振动和葡萄糖环的伸缩振动吸收<sup>[11-12]</sup>。 $898\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为纤维素分子中脱水葡萄糖单元间  $\beta$ -糖苷键的特征峰,为异头碳(C1)的振动吸收<sup>[13]</sup>。CNC-UPy 的 FTIR 谱图中均含有纤维素的这些特征峰,表明 CNC-UPy 仍然具有纤维素的基本结构。令人关注的是,在  $2\ 250\text{ cm}^{-1}$  处,UPy-NCO 具有很强的吸收峰,对应—NCO 基团的特征峰<sup>[14]</sup>,而在 CNC-UPy 的谱图中该峰消失,且在  $1\ 702\text{ cm}^{-1}$  处出现新的吸收峰,对应于—OOC—NH—中羰基(—C=O)的吸收峰,说明 UPy-NCO 与

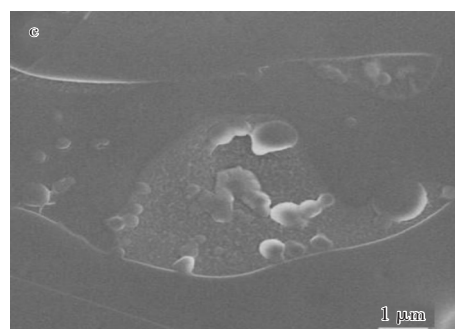
纳米纤维素中的—OH 发生了化学反应,形成了氨酯键(—OOCNH—)<sup>[15-16]</sup>。此外,CNC-UPy 在  $1\ 665\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 524\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,这 2 个新的吸收峰分别对应于—UPy 基团中脲羰基(—NOCN—)的吸收峰和—OOCNH—中亚氨基的 N—H 对称伸缩振动<sup>[17]</sup>。红外光谱分析结果表明—UPy 基团成功地接枝到了纳米纤维素上。



(a) PVA 膜断面



(b) 超分子复合膜断面



(c) CNCs/PVA 复合膜断面

图 4 SEM 谱图

## 2.3 取代度 (DS) 测定

图 6 是 UPy-NCO 溶液在波长  $282\text{ nm}$  时的吸光度随浓度变化的曲线,由此得出其吸光度与浓度之间的对应关系方程式,如公式(1)所示。

$$y = 28.094x + 0.1335 \quad (1)$$

式中:  $y$  为 UPy-NCO 溶液于  $282\text{ nm}$  处的吸光度值;  
 $x$  为 UPy-NCO 溶液的浓度。

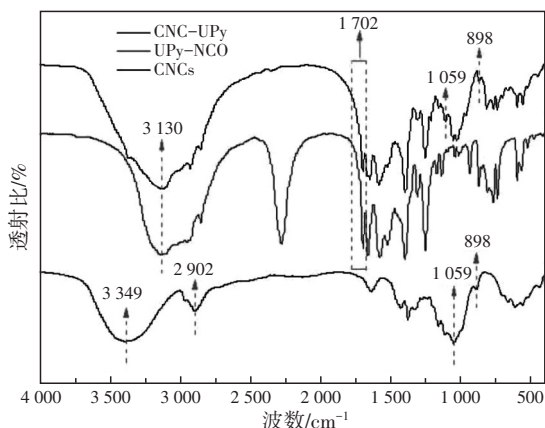


图5 纳米纤维素、UPy-NCO及UPy改性纳米纤维素的红外谱图

紫外测试过程中可以观察到 CNC-UPy 溶液在波长 282 nm 处有最大吸收峰,而该峰在同浓度的 CNCs 溶液中消失,说明 282 nm 处是一UPy 基团的紫外吸收波长。分别测定浓度为 0.125 mg/mL 的 CNC-UPy、UPy-NCO 及 CNCs 在 282 nm 处的吸光度,计算出 CNC-UPy 中一UPy 基团的含量,从而得出 CNC-UPy 的取代度为 17.38%。表 1 是 CNCs 及 CNC-UPy 的元素分析结果。从表 1 中可以看出,改性前纳米纤维素中不含 N 元素,而经过 UPy-NCO 改性后得到的 CNC-UPy 分子中 N 元素的含量达到了 13.96%,由于改性过程中纳米纤维素表面的羟基被取代以及一NCO 基团含有较长的碳链,使得改性后的纳米纤维素中 C、H 元素的含量分别增加到 47.89%、7.59%,而氧元素的含量下降至 30.56%。CNC-UPy 的取代度测定及元素分析结果表明经过改性后纳米纤维素成功地接枝上了一UPy 基团。

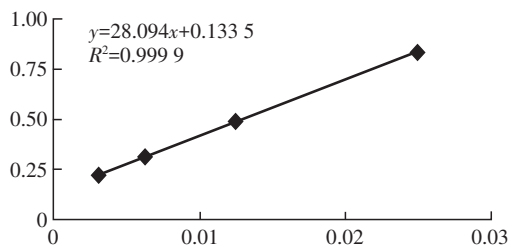


图6 UPy-NCO 的吸光度随浓度的变化曲线

表 1 纳米纤维素及 UPy 改性纳米纤维素的元素分析结果

样品	C/%	H/%	N/%	O/%
CNCs	41.29	6.88	0	51.83
CNC-UPy	47.89	7.59	13.96	30.56

### 2.4 X 射线衍射分析(XRD)

图 7 为 CNCs 和 CNC-UPy 的 X 射线衍射图谱。从图 7 中可以看出,CNCs 与 CNC-UPy 均在  $2\theta = 15^\circ$ 、

$16.5^\circ$ 、 $22.7^\circ$ 、 $35^\circ$  出现较强的衍射峰,分别对应于纤维素的(1-10)、(110)、(200)及(004)晶面,纳米纤维素改性前后特征峰的位置相同,说明利用 UPy-CNO 对纳米纤维素进行修饰并未改变纳米纤维素的晶体结构,仍为纤维素 I 型<sup>[18]</sup>。与纳米纤维素相比,UPy 改性后的纳米纤维素在  $2\theta = 22.7^\circ$  的衍射峰强度明显下降,结晶度由 79.6% 下降到 39.2%,说明在纳米纤维素的改性过程中,由于引入了空间位阻较大的一UPy 基团,破坏了纳米纤维素排列规整的分子结构,分子间紧密结合的氢键作用受到削弱,使纳米纤维素结晶性降低,结晶度下降。

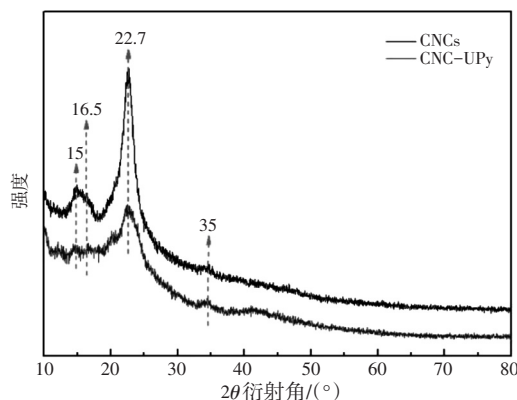


图7 纳米纤维素及 UPy 改性纳米纤维素的 XRD 谱图

图 8 为不同 CNC-UPy 含量的超分子复合膜的 X 射线衍射图谱。从图 8 中可以看出,单纯的 PVA 膜试样在  $2\theta = 19.6^\circ$  有较强的衍射峰,这是 PVA 分子链之间通过分子间氢键作用形成较强的相互作用导致的<sup>[19]</sup>。随着 CNC-UPy 的加入,超分子复合膜的 XRD 谱图中,在  $2\theta = 22.7^\circ$  处出现了纤维素(200)晶面的特征衍射峰,峰强度随着 CNC-UPy 含量的增加逐渐增强。PVA 的特征衍射峰位置并未发生改变,说明 CNC-UPy 的加入并未改变 PVA 基质的晶体结构,超分子复合膜中 CNC-UPy 与 PVA 之间并未发生共价键结合,而是通过分子间氢键作用结合在一起<sup>[20]</sup>。CNC-UPy 的加入量为 5% 时,PVA 的结晶度由 22% 下降到 20%,说明 CNC-UPy 的加入影响了 PVA 分子链之间原有的规整排列,CNC-UPy 分子链上的羰基及亚氨基与 PVA 分子中的羟基形成了分子间氢键作用,同时结合 PVA 自身分子内及分子间的氢键作用形成了超分子复合膜。

### 2.5 表面电荷分析

纳米纤维素分子中有羟基、糖醛酸基等基团,其在水介质中表面电荷显电负性。Zeta 电位测试结果显

示,纳米纤维素的 Zeta 电位值为 $(-26.8 \pm 0.5)$  mV,经过 UPy-NCO 修饰后得到的 CNC-UPy 的 Zeta 电位值为 $(-28.5 \pm 0.3)$  mV,说明纳米纤维素接枝-UPy 基团后在水介质中的分散稳定性有所增强,因为随着 Zeta 电位值降低,颗粒之间的静电排斥作用下降,导致粒子在分散介质中的稳定性变差<sup>[21]</sup>。CNC-UPy 的 Zeta 电位值超过了 25 mV,说明其分散在水介质中不容易产生沉淀或絮凝现象<sup>[22]</sup>。

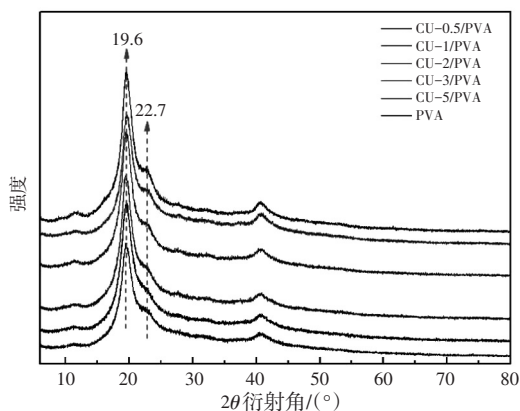


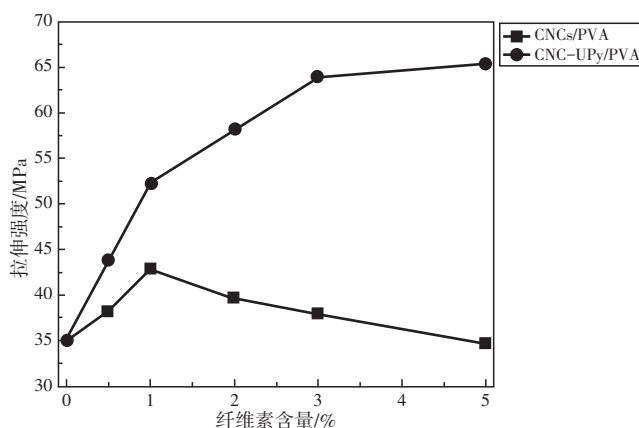
图 8 不同 CNC-UPy 含量的超分子复合膜的 XRD 谱图

## 2.6 超分子复合膜力学性能的测定

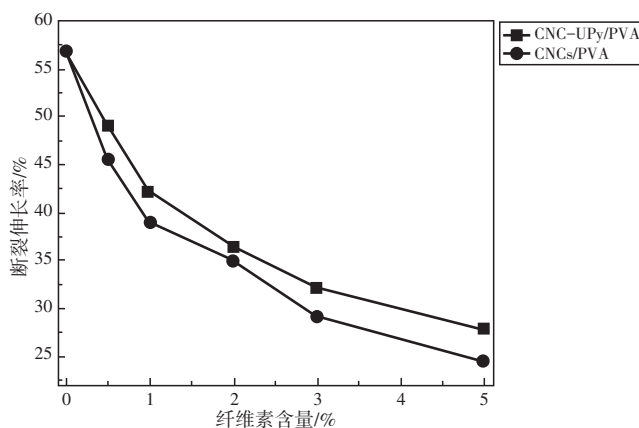
图 9(a)、(b)分别为在不同纤维素含量下 CNC-UPy/PVA 及 CNCs/PVA 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率的变化曲线。力学表征结果显示,随着 CNC-UPy 含量的增加,超分子复合膜的拉伸强度逐渐增大,而断裂伸长率呈下降趋势。当 CNC-UPy 的含量增加到 5% 时,超分子复合膜的拉伸强度由 34.97 MPa 增加到 65.35 MPa,增加了 86.87%;断裂伸长率由 56.8% 下降到 27.6%。这主要归因于 CNC-UPy 在 PVA 基质中良好的分散性,以及 CNC-UPy 与 PVA 之间通过多重氢键作用形成了较强的界面结合力,使得较高强度的 CNC-UPy 分子链能够承载一部分复合膜所受到的有效负荷,导致超分子复合膜的力学强度显著提高。但由于 CNC-UPy 分子较强的刚性结构限制了 PVA 分子链的流动性,以及随着 CNC-UPy 含量的增加,CNC-UPy 分子与 PVA 分子链之间形成的氢键结合作用增强,界面间结合得更为紧密,导致形成的超分子复合膜的柔韧性减弱,断裂伸长率下降。

从图 9(a)可以看出,添加相同含量的 CNCs 时,超分子复合膜的拉伸强度明显高于 CNCs/PVA 复合膜。而且当 CNCs 的含量超过 1% 时,随着 CNCs 含量的增加,CNCs/PVA 复合膜的拉伸强度逐渐下降。这主要

是因为与 CNCs 相比,CNC-UPy 分子链上的一UPy 基团之间能够形成四重氢键结合作用,而且 CNCs 与 UPy-NCO 发生反应使部分羟基与-NCO 基团形成了酰胺基,CNC-UPy 分子中羟基的数量减少,减少了 CNC-UPy 颗粒之间团聚现象的发生,导致超分子复合膜的结构较 CNCs/PVA 复合膜更为致密,拉伸强度更高。而 CNCs/PVA 复合膜中,当 CNCs 含量较高时,CNCs 之间因为大量羟基的存在会产生团聚现象,导致 CNCs 与 PVA 之间的界面结合力下降,PVA 分子链之间紧密结合缠绕的结构变得疏松,使得 CNCs/PVA 复合膜的拉伸强度下降,这与 CNCs/PVA 的 SEM 表征结果相一致<sup>[23]</sup>。



(a) CNC-UPy/PVA 及 CNCs/PVA 复合膜的拉伸强度



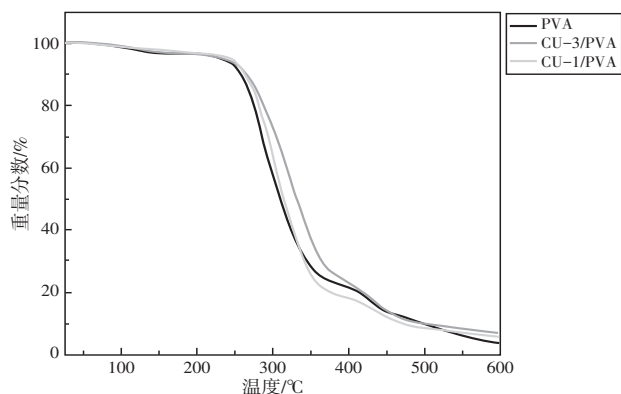
(b) 断裂伸长率随纤维素含量变化的曲线

图 9 不同纤维素含量下 CNC-UPy/PVA 及 CNCs/PVA 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率

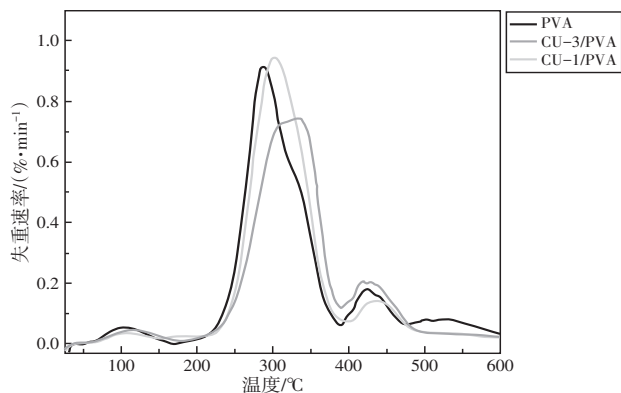
## 2.7 热性能分析

图 10 为 PVA 膜及 CU/PVA 超分子复合膜的 TG 和 DTG 曲线。从图 10 中可以看出,超分子复合膜的热分解过程分为三个阶段:50~150 °C 之间复合膜的质量损失主要归因于复合膜吸附的水分的挥发;

200~400 °C复合膜的质量损失是 PVA 分子侧链的热分解造成的;400~600 °C 是 PVA 分子主链的热分解及含碳物质的烧失过程。表 2 为各样品的起始热分解温度、最大失重速率温度和重量损失数据。纯 PVA 膜的初始热分解温度为 231 °C,随着 CNC-UPy 含量的增加,CU/PVA 超分子复合膜的初始热分解温度提高到 242 °C。同时最大失重速率温度由 288 °C 提升到 332 °C。以上测试结果说明,制备的 CU/PVA 超分子复合膜的热稳定性有所提高。由于多重氢键使得 CNC-UPy 与 PVA 分子界面之间产生较强的结合力,而且 CNC-UPy 具有较强的刚性结构,限制了 PVA 分子链的运动,使 CU/PVA 膜结构更加致密,从而提高了热稳定性。



(a)PVA 膜及超分子复合膜的 TG 曲线

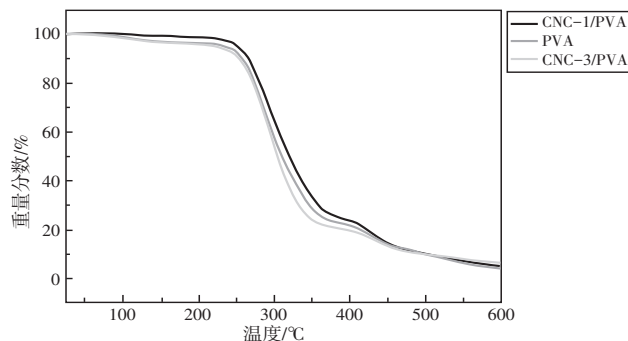


(b)PVA 膜及超分子复合膜的 DTG 曲线

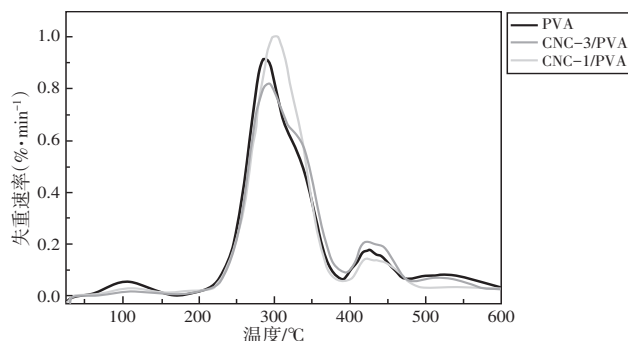
图 10 TG 和 DTG 图

图 11 为 PVA 膜及 CNCs/PVA 复合膜的 TG 和 DTG 曲线。从表 2 可知,当 CNCs 含量较低时,CNCs/PVA 复合膜的热稳定性增强,继续增大纳米纤维素含量时复合膜的热稳定性有所下降。主要是由于 CNCs 含量较低时能更好地分散在 PVA 中,CNCs 与 PVA 分子之间形成氢键作用,两者之间的黏结力较强,复合膜的热稳定性增加;CNCs 含量较高时,CNCs

产生自团聚现象,CNCs 与 PVA 之间的界面结合力减弱,复合膜的结构更为疏松导致其热稳定性降低<sup>[24]</sup>。对比超分子复合膜与 CNCs/PVA 复合膜可以发现,PVA 基质中添加相同含量的纤维素时,超分子复合膜的初始热分解温度及最大失重速率温度都比 CNCs/PVA 复合膜高,说明 CNCs 经过 UPy 改性后构筑的复合膜比 CNCs 所构筑的复合膜具有更好的热稳定性。超分子复合膜较好的热稳定性为其在耐热性生物复合材料领域的应用提供了可能。



(a)PVA 膜及 CNCs/PVA 复合膜的 TG 曲线



(b)PVA 膜及 CNCs/PVA 复合膜的 DTG 曲线

图 11 TG 和 DTG 图

表 2 PVA 膜、CNC-UPy/PVA 及 CNCs/PVA 复合膜的起始分解温度、最大失重速率温度及残余质量

样品	起始分解温度 /°C	最大失重速率温度 T <sub>max</sub> /°C	残余质量 /%
PVA	231	288	3.701
CU-1/PVA	240	302	5.689
CU-3/PVA	242	332	6.946
CNCs-1/PVA	238	300	5.295
CNCs-3/PVA	232	292	6.175

### 3 结 论

利用端基含有一NCO 基团的 UPy-NCO 对纳米纤维素进行化学修饰,在 CNC 表面成功接枝—UPy 基团,并以 PVA 为基质构筑了超分子复合膜。CNC-UPy 在水介质中以定向聚集体的形式存在,其晶体结

构并未发生改变仍为纤维素 I 型。CNC-UPy 能均匀分散在 PVA 基质中,并未产生自团聚现象,通过多重氢键结合使得 CU/PVA 超分子复合膜具有较强的力学性能,而且热稳定性较 CNCs/PVA 复合膜有显著提高。

#### 参考文献:

- [1] VAN KURINGEN H P C, SCHENNING A P H J. Hydrogen bonding in supramolecular nanoporous materials [M]//Hydrogen Bonded Supramolecular Materials. Heidelberg: Springer, 2015: 43-67.
- [2] JI X, SHI B, WANG H, et al. Supramolecular construction of multifluorescent gels: Interfacial assembly of discrete fluorescent gels through multiple hydrogen bonding [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(48): 8062-8066.
- [3] MALEKI S E, SHOKROLLAHI P, BARZIN J. Impact of supramolecular interactions on swelling and release behavior of UPy functionalized HEMA-based hydrogels[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(6): 1670-1683.
- [4] CHEN Y, MENG Y, LUO Y, et al. Poly (dl-lactic acid)-based linear polyurethanes capable of forming physical crosslinking via UPy quadruple hydrogen bonding assembly[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(7): 2000042.
- [5] KLEMM D, CRANSTON E D, FISCHER D, et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state[J]. *Materials Today*, 2018, 21(7): 720-748.
- [6] HEISE K, KONTTURI E, ALLAHVERDIYEVA Y, et al. Nanocellulose: Recent fundamental advances and emerging biological and biomimicking applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(3): 2004349.
- [7] HABIBI Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(5): 1519-1542.
- [8] FUKUZUMI H, SAITO T, IWATA T, et al. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(1): 162-165.
- [9] MONEMIAN S, KORLEY L S T J. Exploring the role of supramolecular associations in mechanical toughening of interpenetrating polymer networks[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 7146-7155.
- [10] ANTHAMATTEN M. Hydrogen bonding in supramolecular polymer networks: Glasses, melts, and elastomers [M]// *Supramolecular Polymer Networks and Gels*. Cham: Springer, 2015: 47-99.
- [11] IBRAHIM M M, EL-ZAWAWY W K. Extraction of cellulose nanofibers from cotton linter and their composites [M]//*Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*. Heidelberg: Springer, 2015: 145-164.
- [12] RAMBABU N, PANTHAPULAKKAL S, SAIN M, et al. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: Evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 83: 746-754.
- [13] ABIDI N, CABRALES L, HAIGLER C H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 100: 9-16.
- [14] AYDIN M, UYAR T, TASDELEN M A, et al. Polymer/clay nanocomposites through multiple hydrogen-bonding interactions[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53(5): 650-658.
- [15] BOBADE S L, MALMGREN T, BASKARAN D. Micellar-cluster association of ureidopyrimidone functionalized monochelic polybutadiene[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(3): 910-920.
- [16] BIYANI M V, FOSTER E J, WEDER C. Light-healable supramolecular nanocomposites based on modified cellulose nanocrystals[J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(3): 236-240.
- [17] DELGADO P A, HILLMYER M A. Combining block copolymers and hydrogen bonding for poly (lactide) toughening[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(26): 13266-13273.
- [18] DEEPA B, ABRAHAM E, CORDEIRO N, et al. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: A comparative study [J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1075-1090.
- [19] LIANG J, HUANG Y, ZHANG L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(14): 2297-2302.
- [20] ZHANG W, HE X, LI C, et al. High performance poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystals nanocomposites manufactured by injection molding [J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 485-494.

- [21] ABD HAMID S B, ZAIN S K, DAS R, et al. Synergic effect of tungstophosphoric acid and sonication for rapid synthesis of crystalline nanocellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 138: 349-355.
- [22] MIRHOSSEINI H, TAN C P, HAMID N S A, et al. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on  $\zeta$ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 315(1-3): 47-56.
- [23] CHO M J, PARK B D. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposites [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(1): 36-40.
- [24] CHING Y C, RAHMAN A, CHING K Y, et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-based composite reinforced with nanocellulose and nanosilica [J]. BioResources, 2015, 10(2): 3364-3377.

## Fabrication of Supramolecular Composite Film by Using UPy Modified Cellulose Nanocrystals as Molecular Bridge

WANG Hanchen<sup>1,2</sup>, WU Jiayin<sup>1,2</sup>, HUANG Biao<sup>1</sup>, LU Qilin<sup>2,\*</sup>

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of easy agglomeration of cellulose nanocrystals in composite materials and improve their dispersion in the matrix, UPy-NCO was used to chemically modify the cellulose nanocrystals, and UPy group was successfully grafted on the surface of cellulose nanocrystals. The supramolecular composite film with good mechanical properties was prepared by using CNC-UPy as a molecular bridge to combine with PVA through multiple hydrogen bonds. The micromorphology, characteristic structure, thermal stability and mechanical properties of supramolecular composite films were analyzed and characterized. CNC-UPy was oriented in aqueous medium and could be evenly dispersed in PVA matrix. Besides, the crystal structure of CNC-UPy was not destroyed, presenting typical cellulose I-type conformation. The results of mechanical property test showed that when the content of CNC upy increased to 5%, the tensile strength of supramolecular composite film increased by 86.87%. The results of thermal property analysis showed that with the increase of CNC-UPy content, the initial thermal decomposition temperature of supramolecular composite membrane increased from 231 °C to 242 °C, and the maximum weight loss rate temperature increased from 288 °C to 332 °C.

**Key words:** supramolecular composite film; cellulose nanocrystals; UPy; molecular bridge; multiple hydrogen bonds

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284  
海外发行代号:DK51021