

细菌纤维素原位复合芳纶纳米纤维气凝胶的制备与性能

候风雷¹, 王晓^{1*}, 杜冰¹, 李金²

(1. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034; 2. 大连工业大学 生物工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 为提升细菌纤维素 (BC) 气凝胶的力学性能和阻燃性能, 将芳纶纳米纤维 (ANF) 作为增强材料与原位生长的 BC 复合制备了 BC 原位复合 ANF (BC/ANF) 气凝胶。采用 FTIR、XRD 和 SEM 对 BC/ANF 气凝胶进行了结构表征, 测试了 BC/ANF 气凝胶的热性能、阻燃性能和拉伸断裂性能, 考察了 ANF 含量 (以 BC 培养基质量计, 下同) 对 BC/ANF 气凝胶结构和性能的影响。结果表明, 相较于 BC 气凝胶, ANF 含量 5.0% 的 BC/ANF 气凝胶 (BC/ANF-5.0%) 的拉伸强度 (946.13 kPa) 增加了 6.42 倍, 断裂伸长率 (19.61%) 提高了 6.00 倍, 极限氧指数提高至 22.38%, 比表面积 (78.2688 m²/g) 增大了 42%, 导热系数降低至 0.0352 W/(m·K)。ANF 中的酰胺基团与 BC 中的羟基形成氢键, 增强了二者的结合力; ANF 在 BC 纤维网络中填充、缠绕, 会产生范德华力促使二者相互吸引靠近, 进而增强 BC/ANF 气凝胶的力学性能。ANF 与 BC 纳米级的结合有效抑制了左旋葡萄糖的形成和分解, 促进了炭化, 大幅度提升了 BC/ANF 气凝胶的热稳定性和阻燃性能。

关键词: 细菌纤维素; 芳纶纳米纤维; 复合气凝胶; 原位复合; 功能材料

中图分类号: TQ427.26 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2107-08

Preparation and properties of bacterial cellulose/aramid nanofiber *in situ* composite aerogels

HOU Fenglei¹, WANG Xiao^{1*}, DU Bing¹, LI Qian²

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China; 2. School of Biological Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: In order to improve the mechanical strength and flame retardancy of bacterial cellulose (BC) aerogel, BC/aramid nanofiber (ANF) aerogels were prepared from compounding of ANF, as reinforcement material, with *in situ* grown BC, characterized by FTIR, XRD and SEM for structural analysis, and analyzed for thermal properties, flame retardancy and tensile fracture properties. The effects of ANF content (based on the mass of BC culture medium, the same below) on the structure and properties of BC/ANF aerogel were further evaluated. The results showed that compared with those of BC aerogel, the tensile strength (946.13 kPa) of BC/ANF aerogel with ANF content of 5.0% (BC/ANF-5.0%) was enhanced by 6.42 times, the elongation at break (19.61%) was increased by 6.00 times, the limiting oxygen index was increased to 22.38%, the specific surface area (78.2688 m²/g) was enhanced by 42% while the thermal conductivity was decreased to 0.0352 W/(m·K). The hydrogen bonds, formed between amide groups in ANF with the hydroxyl groups in BC, enhanced the binding force between the two. The filling and winding of ANF in BC fiber network generated van der Waals forces leading to the attraction and approaching of each other, thus improving the mechanical properties of the BC/ANF aerogel. The nanoscale combination of ANF and BC effectively inhibited the formation and decomposition of L-glucose, promoted carbonization,

收稿日期: 2024-10-13; 定用日期: 2024-12-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240780

基金项目: 2024 年度辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助项目 (LJ212410152027)

作者简介: 候风雷 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 18437064671@163.com. 联系人: 王晓 (1980—), 女, 教授, E-mail: wangxiao@dpu.edu.cn.

and significantly improved the thermal stability and flame retardancy of BC/ANF aerogel.

Key words: bacterial cellulose; aramid nanofiber; composite aerogels; *in-situ* composite; functional materials

细菌纤维素(BC)是一种由细菌合成的纳米纤维素^[1],具有高纯度、高结晶度和良好的生物相容性和环境友好性^[2],其独特的纳米纤维结构赋予了BC气凝胶低密度和高比表面积,以及卓越的机械性能和优异的吸附性能^[3],在隔热材料^[4-5]、吸附材料^[6]、储能材料^[7]和医用材料^[8]等领域展现出广阔的应用前景。但BC气凝胶也存在脆性大和易于燃烧等问题,目前,主要通过材料改性或复合技术加以解决^[9-11]。

芳纶纳米纤维(ANF)是一种具有高强度、高模量和良好热稳定性的有机纤维材料^[12-13],将其与已成型的BC复合,可提高BC材料的机械性能和热稳定性^[14]。CHEN等^[15]通过一种简单的真空过滤自组装工艺,制备了ANF增强BC纳米复合膜,研究发现,与未处理的BC膜相比,ANF@BC膜的拉伸强度从36.3 MPa提高到58.3 MPa,提高了61%,表明ANF可以增强BC膜的结构。YANG等^[16]利用一种简易的造纸工艺,制备了ANF/BC复合膜,研究表明,4% ANF/BC(ANF占BC质量的4%)膜的拉伸强度为104.7 MPa,是BC膜(41.3 MPa)的2.5倍。ZHANG等^[17]通过原位合成和过滤工艺,制备了一种由沸石咪唑酯骨架材料@BC(ZIF-8@BC)和ANF组成的高性能复合锂离子电池隔膜,研究显示,当ZIF-8@BC纳米纤维与ANF的质量比为7:3时,ZIF-8@BC/30% ANF复合隔膜具有较高的拉伸强度(70.7 MPa),较BC膜(50.1 MPa)提升了41.1%,且ZIF-8@BC/30% ANF隔板在点燃后显示出优异的自熄行为,提高了其安全性。

本文拟在木醋杆菌液体培养基中引入ANF,使静态培养生产的BC与ANF均匀复合,经溶剂置换和冷冻干燥技术制备BC原位复合ANF(BC/ANF)气凝胶,探讨不同ANF含量对BC/ANF气凝胶的形貌结构、热性能、阻燃性能、隔热性能和拉伸性能的影响。以期通过复合技术解决BC气凝胶脆性大和易于燃烧的问题,为BC与ANF复合气凝胶的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

琼脂粉(灰分质量分数 $\leq 1.5\%$,生物级),上海麦克林生化科技股份有限公司;木醋杆菌,CGMCC 1.1812,北京保藏生物科技有限公司;ANF,上海新创厚朴新材料科技有限公司。

酵母浸膏、蛋白胨、甘露醇(质量分数99%)、聚乙烯醇(PVA)、叔丁醇,生物试剂;葡萄糖一水合物(质量分数99%)、柠檬酸钠(质量分数99%)、硫酸镁、氢氧化钠,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水,自制。

Spectrum One-B型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国PerkinElmer公司;JSM-6460LV型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL;TriStar II 3020型全自动比表面与孔隙度分析仪(BET),美国Micromeritics公司;D8 DISCOVER型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;LFY-606B型极限氧指数测试仪,山东省纺织科学研究院;DRL-III型导热系数测试仪(热流法),湘潭市仪器仪表有限公司;YG(B)026HC-500型电子织物强力测试仪,温州市大荣纺织仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 培养基配制

30℃下,在1L去离子水中依次缓慢加入15.0g葡萄糖一水合物、3.0g酵母浸膏、5.0g蛋白胨、0.5g柠檬酸钠、1.0g硫酸镁和2.5g甘露醇。待完全溶解后,用浓度0.2 mol/L的氢氧化钠水溶液调节上述溶液pH为6。然后,将溶液转移至锥形瓶中,密封后放入立式压力蒸汽灭菌器内,设定灭菌温度为120℃,灭菌时间为30 min,即得木醋杆菌液体培养基。

1.2.2 BC气凝胶制备

BC水凝胶制备:将盛有47 mL木醋杆菌液体培养基的锥形瓶转移到无菌操作台上进行接种,向上述培养液中加入3 mL带有木醋杆菌的培养液(挑取少许购买的木醋杆菌在试管中培养的菌落,接种于木醋杆菌液体培养基中,即得带有木醋杆菌的培养液),充分振荡,使菌株分离出来并充分分散在木醋杆菌液体培养基中。置于生化培养箱中(30℃)原位静态培养5 d,获得BC水凝胶。

除杂:用浓度0.2 mol/L的氢氧化钠水溶液将BC水凝胶沸洗至乳白色,再用去离子水沸洗2 h后静置20 min,重复去离子水洗2~3次,洗至中性,完成BC水凝胶除杂。

溶剂置换:将除杂后的BC水凝胶在30℃下分别在质量分数为50%的叔丁醇和100%的叔丁醇水溶液中依次浸泡12 h后,于-20℃预冷12 h。

冷冻干燥:预冷后,在-50℃下冷冻干燥48 h,即得BC气凝胶。经冷冻干燥制备的BC气凝胶是一种白色、质地轻及具吸水性的多孔材料。

1.2.3 BC/ANF 气凝胶制备

首先, 在 47 mL 木醋杆菌液体培养基中加入占其质量 3% 的 PVA, 再分别加入占木醋杆菌液体培养基质量 0.5%、1.0%、2.5%、5.0%、7.5% 的 ANF, 于 98 °C 搅拌后超声 (70 W) 分散 30 min; 然后, 将分散液于 120 °C 灭菌 30 min。灭菌结束后, 将锥形瓶转移到无菌操作台上进行接种 (向上述培养液中加入 3 mL 带有木醋杆菌的培养液, 充分振荡, 使菌株分离出来并充分分散在上述分散液中), 接种后的液体培养基用摇床摇动 12 h, 使菌种和分散液混合均匀后, 再放入生化培养箱 (30 °C) 静置培养 5 d, 得到不同 ANF 含量的 BC/ANF 水凝胶。之后, 通过除杂、溶剂置换和冷冻干燥过程 (同 1.2.2 节), 得到不同 ANF 含量的 BC/ANF 气凝胶, 分别记为 BC/ANF-0.5%、BC/ANF-1.0%、BC/ANF-2.5%、BC/ANF-5.0%、BC/ANF-7.5%。

1.3 表征与测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。**XRD 测试:** 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, K_{α} 射线, $\lambda=0.1541$ nm, 扫描速率 8 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围 5~60 $^{\circ}$ 。**SEM 测试:** 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。**BET 测试:** 采用静态吸附法, 以氮气为吸附质, 在 77.35 K 下对 0.0800 g 样品进行氮气吸附-脱附曲线测试, 测定样品的比表面积和孔径分布。**TGA 测试:** 将 5~10 mg 样品放入坩埚中测试, 氮气和空气气氛温度范围室温~600 °C, 升温速率 20 °C/min。**极限氧指数 (LOI) 测定:** 将气凝胶裁切为 60 mm×50 mm×2 mm 的样品, 使用极限氧指数测试仪对其进行 LOI 测试以评价其阻燃性能。**导热系数测定:** 使用游标卡尺测量样品厚度, 根据测出的厚度, 调节仪器的参数, 通过导热系数测试仪 (热流法) 对气凝胶进行导热系数测定。**拉伸性能测试:** 用电子织物强力测试仪进行测试, 负荷 50 N, 拉伸速率 100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

图 1 为 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 的 FTIR 谱图。

从图 1 可以看出, 3341 cm^{-1} 处峰归属于—OH 的伸缩振动; 2919 cm^{-1} 处峰来自于 C—H 的非对称伸缩振动; 1060 cm^{-1} 处强峰是 C—O—C 吡喃糖环骨架振动, 上述特征峰都是由 BC 气凝胶引起的。3328 cm^{-1} 处峰属于酰胺基团中 N—H 键的伸缩振动; 1657、1319、1518 cm^{-1} 处峰分别对应于 ANF 中的 C=O、C—N、苯环 C—C 键的伸缩振动^[18]。

在 BC/ANF-5.0% 的 FTIR 谱图中, 3328、1657、1518 和 1319 cm^{-1} 处峰源于 ANF, 1060 cm^{-1} 处峰源于 BC 气凝胶, 表明 BC/ANF-5.0% 是 ANF 和 BC 两种材料复合而成。

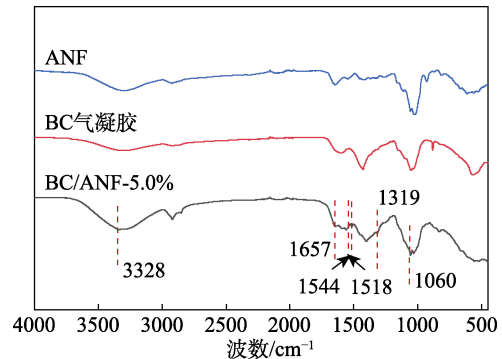


图 1 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of ANF, BC aerogel and BC/ANF-5.0%

图 2 为 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的 XRD 谱图。

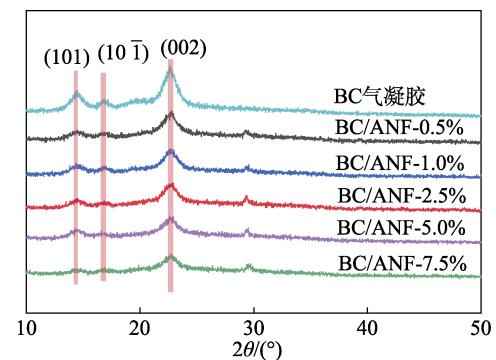


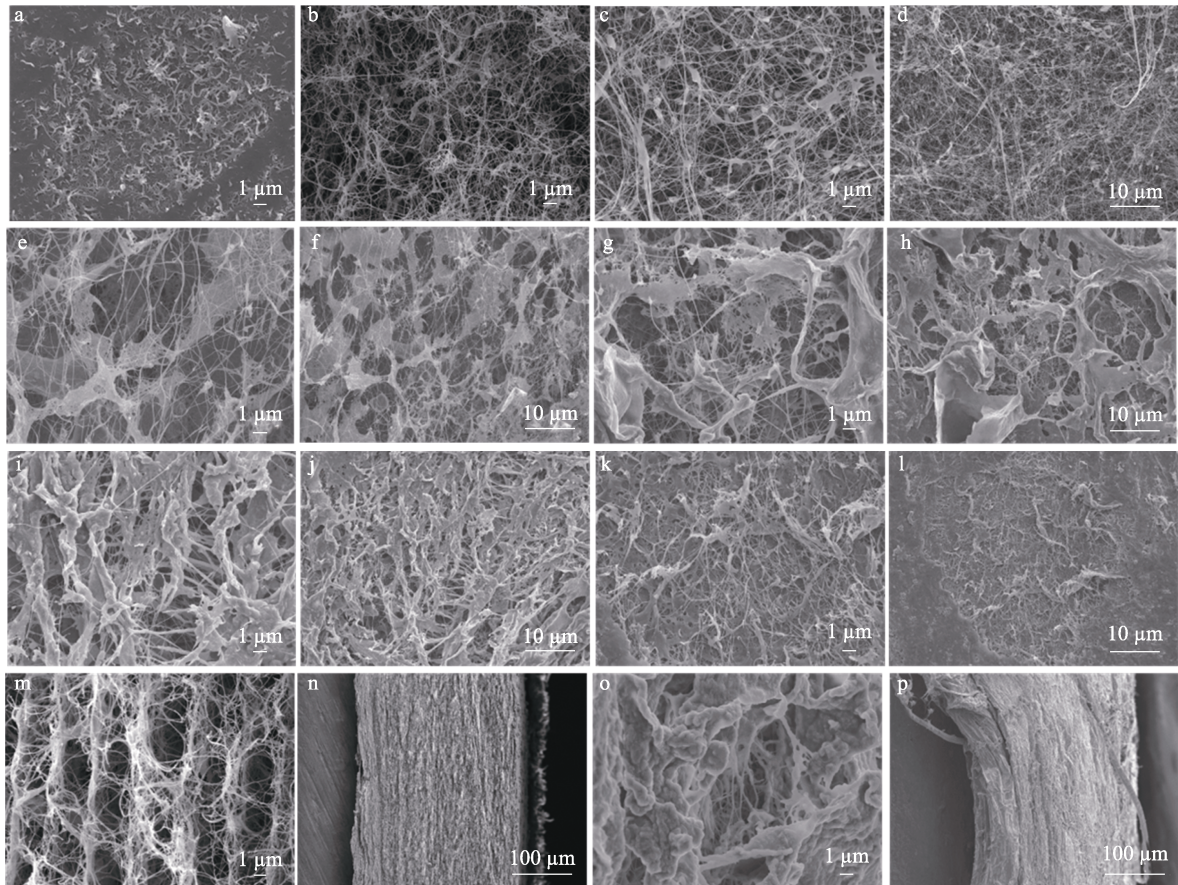
图 2 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of BC aerogel and BC/ANF aerogels

从图 2 可以看出, BC 气凝胶在 $2\theta=14.6^{\circ}$ 、 16.9° 和 22.6° 处有 3 个明显的衍射峰, 属于纤维素 I 型晶体结构, 分别对应于 (101)、 $(10\bar{1})$ 和 (002) 晶面^[19]; ANF 在 $2\theta=23.0^{\circ}$ 、 29.4° 处的衍射峰对应 (200)、(004) 晶面^[20]; BC/ANF 气凝胶在 $2\theta=29.4^{\circ}$ 处具有 ANF 的衍射峰, 且相比于 BC 气凝胶, BC/ANF-5.0% 在 $2\theta=14.6^{\circ}$ 、 16.9° 、 22.6° 处的衍射峰强度下降, 表明加入到 BC 气凝胶的 ANF 会干扰纤维素的生长和分子链的有序排列。

2.2 形貌分析

图 3 为 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的 SEM 图。

从图 3 可以看出, ANF 直径 (图 3a) 大于 BC 气凝胶 (图 3b)。BC 纤维之间互相交错形成一种无序的三维网络结构 (图 3b、m、n), BC 静态逐层生长呈现出横截面中连接的多孔层状结构, 这种结构为气凝胶提供了基本的形态和多孔性质。



a—ANF 表面；b—BC 气凝胶表面；c、d—BC/ANF-0.5%表面；e、f—BC/ANF-1.0%表面；g、h—BC/ANF-2.5%表面；i、j—BC/ANF-5.0%表面；k、l—BC/ANF-7.5%表面；m、n—BC 气凝胶截面；o、p—BC/ANF-5.0%截面

图 3 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of ANF, BC aerogel and BC/ANF aerogels

随着 ANF 含量的增加，BC/ANF 气凝胶中的纤维网络结构更加致密，且出现了从珠状变化到线状的黏连结构（图 3c~j，图 3o、p），这是因为，部分 BC 附着于 ANF 表面生长，或者 BC 微纤维与 ANF 发生交错缠结。ANF 中的酰胺基团与 BC 中的羟基形成氢键，增强了二者的结合力，可有效传递应力，使二者在外力作用下协同抵抗外力^[21]；由于物理缠结作用及分子链近距离接触时会产生范德华力，促使二者相互吸引靠近，有利于 ANF 在 BC 纤维网络中填充、缠绕，外力作用时能阻碍纤维相对滑动，共同分担外力，进而增强 BC 气凝胶的力学性能^[22]。

图 4 为 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 的氮气吸附-脱附等温线。

从图 4 可以看出，BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 在 $p/p_0 < 0.1$ 时，吸附量增加，为微孔填充；在 $p/p_0 = 0.1 \sim 0.8$ 时，吸附量逐渐增加，为介孔填充；在 $p/p_0 \geq 0.8$ 后，吸附量迅速增加，可能是毛细凝聚现象，这些特征与 IV 型等温线相符。孔径分布图（插图）显示，BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 孔径为 4~20 nm，进一步证明，BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 属于介孔材料，其吸附等温线属于 IV 型^[23]。

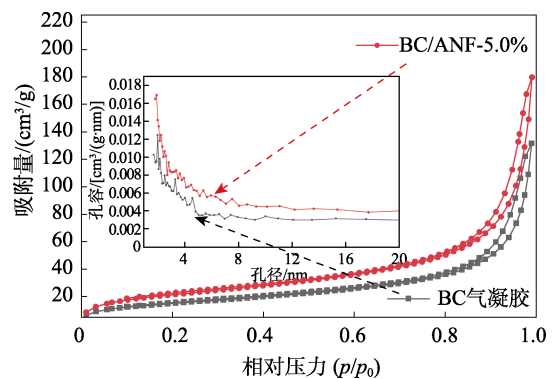


图 4 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 的氮气吸附-脱附等温曲线和孔径分布曲线（插图）

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of BC aerogel and BC/ANF-5.0%

BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 的比表面积分别为 55.0855 和 78.2688 m²/g，后者为前者的 1.42 倍，说明 BC/ANF-5.0% 具有更发达的孔隙结构和较大的比表面积，这将有利于保温性能的提高。

2.3 热性能分析

图 5 和图 6 分别为 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶在氮气氛围下的 TG 和 DTG 曲线。

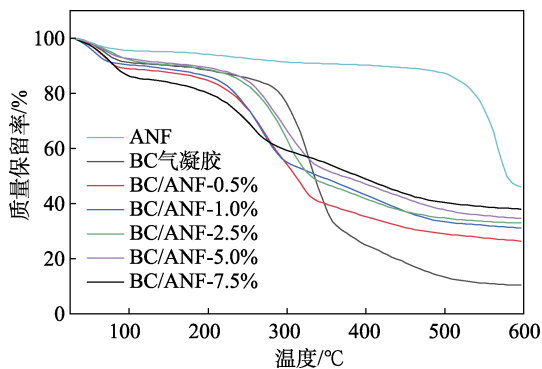


图 5 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶在氮气氛围下的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of ANF, BC aerogel and BC/ANF aerogels in N₂

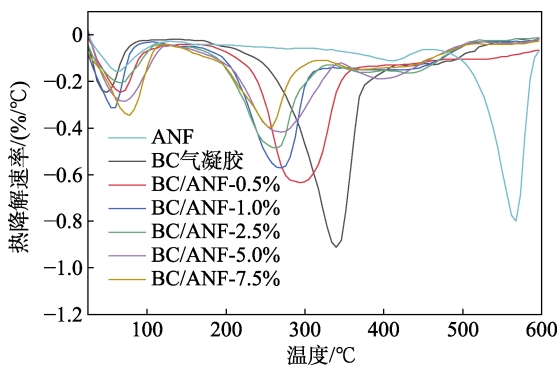


图 6 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶在氮气氛围下的 DTG 曲线

Fig. 6 DTG curves of ANF, BC aerogel and BC/ANF aerogels in N₂

从图 5 和图 6 可以看出, BC 气凝胶的初始热失重源于水分和溶剂等其他小分子的挥发^[24], 其在氮气中的最大分解温度为 340 °C, 总失重率约 90%; ANF 在氮气中最大分解温度接近于 600 °C。随着 ANF 含量的增加, BC/ANF 气凝胶的质量损失速率和各阶段的失重率都降低。BC/ANF-5.0% 的总失重率降低至约 65%。与 BC 气凝胶相比, BC/ANF 气凝胶中水分等小分子挥发程度降低, 120~300 °C 内热分解过程变化不大, 纤维素的解聚主要发生于该区间; 大于 300 °C 后热分解程度大幅度降低, 该区间主要发生左旋葡萄糖的形成和分解、脱水、炭化^[25], 表明 ANF 与 BC 的结合有效抑制了左旋葡萄糖的形成和分解, 促进了炭化, 大幅度提升了 BC 气凝胶的热稳定性。

图 7 和图 8 分别为 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶在空气氛围下的 TG 和 DTG 曲线。

从图 7 和图 8 可以看出, 与氮气气氛相比 (图 5 和图 6), BC 气凝胶在空气中的最大分解温度降至 334 °C, 最终总失重率提高至 92%, 而 BC/ANF-5.0% 最终总失重率提升至 67%, BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶在空气氛围中较氮气氛围中的质量损失稍偏高, 但变化不大。

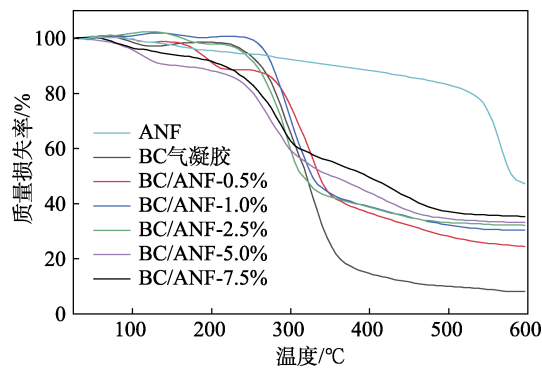


图 7 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶在空气氛围下的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of ANF, BC aerogel and BC/ANF aerogels in air

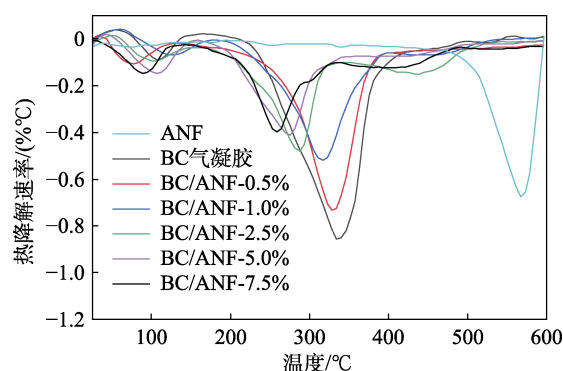


图 8 ANF、BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶在空气氛围下的 DTG 曲线

Fig. 8 DTG curves of ANF, BC aerogel and BC/ANF aerogels in air

2.4 阻燃性能分析

图 9 为 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的 LOI 测定结果。可以看出, BC 气凝胶的 LOI 为 15.96%; BC/ANF 气凝胶的 LOI 随着 ANF 含量的增加而逐渐提高; BC/ANF-5.0% 的 LOI 提高至 22.38%; BC/ANF-7.5% 的 LOI 最高, 为 23.74%。LOI 的显著提高表明具有阻燃功能的 ANF 通过嵌入到 BC 气凝胶内部, 使 BC/ANF 气凝胶获得了较为理想的阻燃性能。

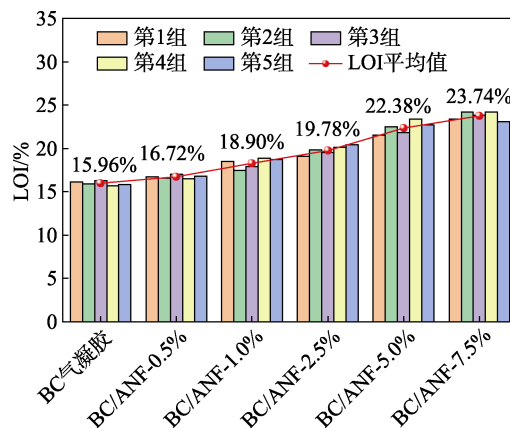


图 9 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的 LOI
Fig. 9 LOI of BC aerogel and BC/ANF aerogels

图 10 为 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 燃烧后残炭的 SEM 图。可以看出, BC 气凝胶燃烧后产生的是易碎的、粉末状残炭 (图 10a、b); BC/ANF-5.0% 燃烧后残炭的结构较为完整。这是因为, ANF 的加入促进了 BC 的炭化, 且 ANF 拥有优异的热稳定性, BC/ANF 气凝胶能够在高温下形成稳定的炭层, 进一步阻止热量、氧气和可燃物的传递, 从而提高其阻燃性能。

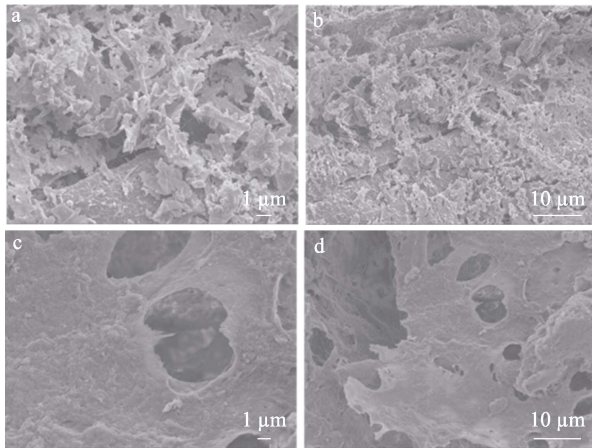


图 10 BC 气凝胶 (a、b) 和 BC/ANF-5.0% 燃烧后残炭在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of the charred residues after combustion of BC aerogel (a, b) and BC/ANF-5.0% (c, d) at various magnifications

2.5 隔热性能分析

图 11 为 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的导热系数。

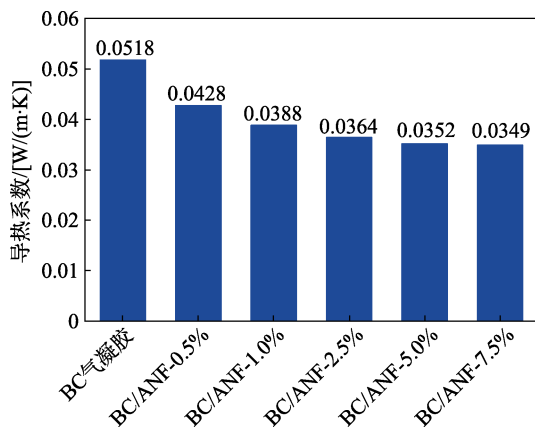


图 11 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的导热系数

Fig. 11 Thermal conductivity of BC aerogel and BC/ANF aerogels

从图 11 可以看出, 随着 ANF 含量的增加, BC/ANF 气凝胶的导热系数呈现下降趋势。BC 气凝胶导热系数为 0.0518 W/(m·K), BC/ANF-5.0% 的导热系数为 0.0352 W/(m·K)。这是因为, ANF 含量的增加, 导致热传导路径变得复杂, 从而降低了热量

的传递效率, 提升了 BC/ANF 气凝胶的隔热性能。

图 12 对比了 BC/ANF-5.0% 和近年来其他常用气凝胶材料, 如聚酰亚胺、二氧化硅、石墨烯等^[26-39] 的密度和导热系数。

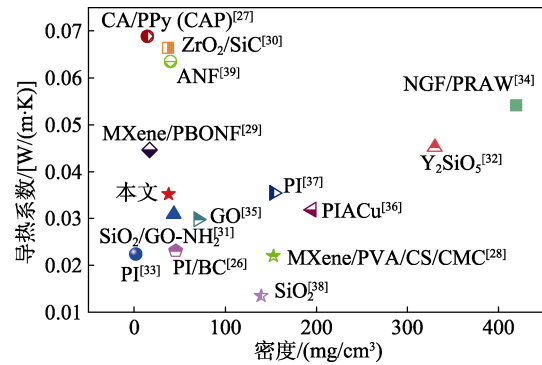


图 12 BC/ANF-5.0% 与其他气凝胶的导热系数及密度的对比

Fig. 12 Comparison of thermal conductivity and density between BC/ANF-5.0% aerogel with other aerogels

从图 12 可以看出, 本文制备的 BC/ANF-5.0% 具有良好的保温性能, 而导热系数更低的 BC 复合气凝胶 (如 PI/BC 气凝胶) 通常采用特殊的冷冻干燥方法, 如双向冷冻技术等。

图 13 为 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 在不同相对湿度下 30 °C 时平衡 24 h 的导热系数。

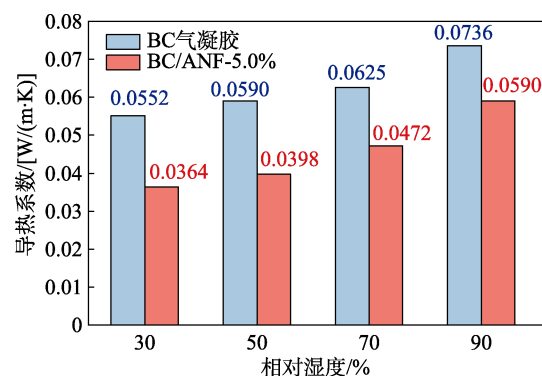


图 13 不同相对湿度下 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 的导热系数

Fig. 13 Thermal conductivity of BC aerogel and BC/ANF-5.0% at different humidity

从图 13 可以看出, BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 的导热系数随环境相对湿度的增加而增加。这是因为, 水的热导率相对较高, 导热系数为 0.5984 W/(m·K); BC 中的羟基与水分子形成氢键, 具有多孔结构的 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 可以吸附空气中的水分。BC

气凝胶和 BC/ANF-5.0% 在相对湿度 30% 和 90% 条件下, 导热系数分别从 0.0552 和 0.0364 W/(m·K) 升至 0.0736 和 0.0590 W/(m·K)。虽然环境相对湿度增大能够在一定程度上提升 BC/ANF-5.0% 的导热系数, 但 BC/ANF-5.0% 在相对湿度 90% 下仍能保持良好的保温性能。

图 14 为 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 温度随热台温度的变化曲线。

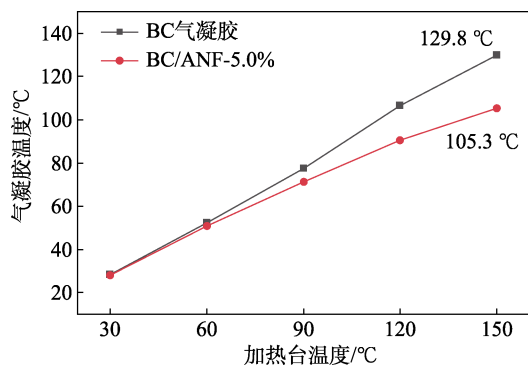


图 14 BC 气凝胶和 BC/ANF-5.0% 温度随热台温度的变化
Fig. 14 Temperature curves of BC aerogel and BC/ANF-5.0% with temperature of hot stage

热台加热实验中, 气凝胶的三维结构对于限制热传导具有显著效果。从图 14 可以看出, 当热台温度从 30 °C 逐渐升高至 150 °C 时, BC 气凝胶的最高温度达到了 129.8 °C, 而 BC/ANF-5.0% 的最高温度为 105.3 °C, 表明两种气凝胶的三维纳米骨架结构能够有效增加热量传递的路径, 从而减缓热量的传导。

图 15 为 BC/ANF-5.0% 在重复加热过程中的温度变化情况。从图 15 可以看出, 首次加热时, BC/ANF-5.0% 的最高温度达到 105.5 °C, 在随后的第 2 次和第 3 次加热中, 最高温度分别达到 106.3 和 107.8 °C。整体来看, 3 次加热的最高温度相差不大, BC/ANF-5.0% 在循环加热过程中具有良好的热稳定性。

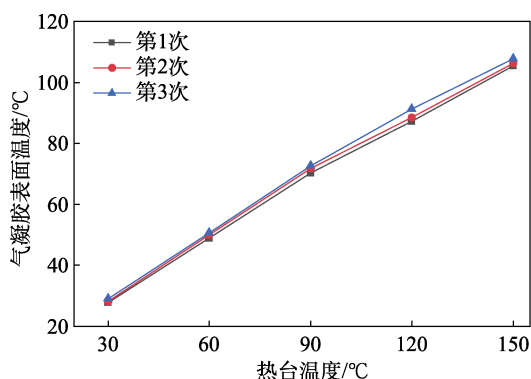


图 15 BC/ANF-5.0% 循环加热曲线
Fig. 15 Cyclic heating curves of BC/ANF-5.0%

综上所述, BC/ANF-5.0% 不仅通过其独特的三维纳米结构有效限制了热传导, 而且在多次加热循环中表现出稳定的热性能, 这些特性将使其成为一种具有潜力的高性能隔热材料。

2.6 拉伸性能分析

图 16 为 BC/ANF 水凝胶和 BC/ANF-5.0% 的实物图。

从图 16 可以看出, 通过原位培养获得的 BC/ANF 水凝胶 (图 16a), 再经冷冻干燥后制备的 BC/ANF-5.0% (图 16b), 在连续扭曲 (图 16c) 和弯曲 (图 16d) 下表现出良好的结构完整性和灵活性。

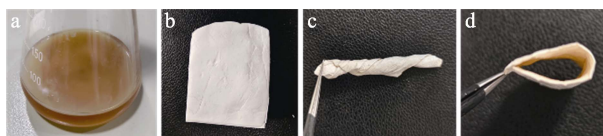


图 16 BC/ANF-5.0% 的实物图
Fig. 16 Physical photos of BC/ANF-5.0%

图 17 为 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的应力-应变曲线。

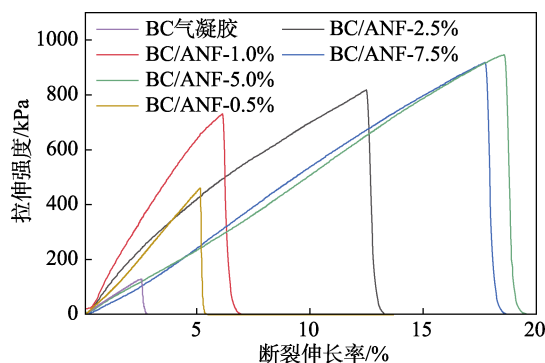


图 17 BC 气凝胶和 BC/ANF 气凝胶的应力-应变曲线
Fig. 17 Stress-strain curves of BC aerogel and BC/ANF aerogels

从图 17 可以看出, BC 气凝胶的拉伸强度和断裂伸长率分别为 127.48 kPa 和 2.80%。随着 ANF 含量的增加, BC/ANF 气凝胶的拉伸强度和断裂伸长率总体上呈现先增大后减小的趋势。BC/ANF-5.0% 的拉伸强度和断裂伸长率最大, 分别为 946.13 kPa 和 19.61%, 较 BC 气凝胶分别提升了 6.42 和 6.00 倍。这是因为, 在 BC 原位复合 ANF 的过程中, BC 附着于 ANF 表面生长或与 ANF 缠结形成复合结构, 从而增强了 BC/ANF 气凝胶的拉伸强度和断裂伸长率, 但 ANF 用量过高, ANF 的团聚以及对 BC 生长的影响不利于气凝胶拉伸性能的提升。

3 结论

通过将 ANF 添加到含木醋杆菌的培养基中进

行发酵培养, 实现 BC 与 ANF 的原位复合, 并利用冷冻干燥技术成功制备了 BC/ANF 气凝胶。

相比于 BC 气凝胶, BC/ANF-5.0%在氮气氛围中失重率从 90%降低至 65%, LOI 从 15.96%提高至 22.38%, 比表面积从 55.0855 m²/g 增加至 78.2688 m²/g, 导热系数从 0.0518 W/(m·K)降低至 0.0352 W/(m·K), 拉伸强度和断裂伸长率分别提升了 6.42 倍和 6.00 倍。环境相对湿度增大能在一定程度上提高 BC/ANF 气凝胶的导热系数, 但在相对湿度 90%条件下, 尽管 BC/ANF-5.0%的导热系数提高至 0.0590 W/(m·K), 仍能保持良好的保温性能。

本文制备的 BC/ANF 气凝胶相较于纯 BC 气凝胶展现出更优异的热稳定性、阻燃性、隔热性能和拉伸性能, 有望在热管理材料和智能可穿戴设备等领域进一步拓宽其应用范围。

参考文献:

- [1] HUANG Y, HUANG X Z, MA M T, *et al.* Recent advances on the bacterial cellulose-derived carbon aerogels[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(3): 818-828.
- [2] ZHANG W J (张卫杰), XUE T (薛全), YIN Y J (殷允杰), *et al.* Preparation and performances of bacterial cellulose/thermoplastic polyurethane composite aerogel fibers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(1): 114-120, 184.
- [3] REVIN V V, PESTOV N A, SHCHANKIN M V, *et al.* A study of the physical and mechanical properties of aerogels obtained from bacterial cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(3): 1401-1411.
- [4] FLEURY B, ABRAHAM E, DE LA CRUZ J A, *et al.* Aerogel from sustainably grown bacterial cellulose pellicles as a thermally insulative film for building envelopes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(30): 34115-34121.
- [5] ZHANG W J, ZHAO G Z, WANG C X, *et al.* Core-shell bacterial cellulose/graphene oxide@polydopamine aerogel fibers for personal thermal management textiles[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2024, 225(14): 2300443.
- [6] ZHENG X D, SUN W, ZHANG Y, *et al.* Bacterial cellulose nanofibrous ion imprinted aerogel for highly efficient recognition and adsorption of Dy(III)[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 160: 70-79.
- [7] LEI W, JIN D, LIU H P, *et al.* An overview of bacterial cellulose in flexible electrochemical energy storage[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(15): 3731-3753.
- [8] HENSCHEN J, ILLERGÅRD J, LARSSON P A, *et al.* Contact-active antibacterial aerogels from cellulose nanofibrils[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 146: 415-422.
- [9] LIU H Z, GENG B Y, CHEN Y F, *et al.* Review on the aerogel-type oil sorbents derived from nanocellulose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 5(1): 49-66.
- [10] WICKLEIN B, ARRANZ J, MAYORAL A, *et al.* Nanostructured carbon-metal hybrid aerogels from bacterial cellulose[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(67): 42203-42210.
- [11] ZHAO Y X, SUN B J, WANG T, *et al.* Synthesis of cellulose-silica nanocomposites by *in situ* biomineralization during fermentation[J]. *Cellulose*, 2020, 27(2): 703-712.
- [12] YANG B, WANG L, ZHANG M Y, *et al.* Fabrication, applications, and prospects of aramid nanofiber[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(22): 2000186.
- [13] ZHAO Y, LI X, SHEN J N, *et al.* The potential of Kevlar aramid nanofiber composite membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(16): 7548-7568.
- [14] WU Y D, WANG F, HUANG Y D, *et al.* Facile and simple fabrication of strong, transparent and flexible aramid nanofibers/bacterial cellulose nanocomposite membranes[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 159: 70-76.
- [15] CHEN S, WANG Y, FEI B, *et al.* Development of a flexible and highly sensitive pressure sensor based on an aramid nanofiber-reinforced bacterial cellulose nanocomposite membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 131980.
- [16] YANG Y, HUANG C H, GAO G, *et al.* Aramid nanofiber/bacterial cellulose composite separators for lithium-ion batteries[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247: 116702.
- [17] ZHANG S F, LUO J, ZHANG F J, *et al.* A porous, mechanically strong and thermally stable zeolitic imidazolate framework-8@bacterial cellulose/aramid nanofibers composite separator for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120461.
- [18] YI X T, WANG F, WU Y D, *et al.* Aramid nanofibers/bacterial cellulose nanocomposite aerogels for high-efficient cationic dye removal[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 272: 124985.
- [19] LI Z, WANG L, CHEN S, *et al.* Facilely green synthesis of silver nanoparticles into bacterial cellulose[J]. *Cellulose*, 2015, 22(1): 373-383.
- [20] GUAN Y, LI W, ZHANG Y L, *et al.* Aramid nanofibers and poly(vinyl alcohol) nanocomposites for ideal combination of strength and toughness *via* hydrogen bonding interactions[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 144: 193-201.
- [21] WANG S J, MENG W Y, WANG Z X, *et al.* Thermal insulating, light-weight and conductive cellulose/aramid nanofibers composite aerogel for pressure sensing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118414.
- [22] LI J Y, LU Z Q, XIE F, *et al.* Highly compressible, heat-insulating and self-extinguishing cellulose nanofiber/aramid nanofiber nanocomposite foams[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 261: 117837.
- [23] CUI W Q, SHAN X Y, CAI W J, *et al.* Architectural design of a multichannel porous carbon fiber for efficient electromagnetic microwave absorption[J]. *Langmuir*, 2024, 40(42): 22290-22300.
- [24] IZAKURA S, KOGA H, UETANI K, *et al.* Humidity-responsive thermal conduction properties of bacterial cellulose films[J]. *Cellulose*, 2021, 28(9): 5363-5372.
- [25] KAWAMOTO H. Reactions and molecular mechanisms of cellulose pyrolysis[J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 2015, 61(1): 1-24.
- [26] ZHANG X, ZHAO X Y, XUE T T, *et al.* Bidirectional anisotropic polyimide/bacterial cellulose aerogels by freeze-drying for super-thermal insulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123963.
- [27] WANG S J, MENG W Y, LYU H F, *et al.* Thermal insulating, light-weight and conductive cellulose/aramid nanofibers composite aerogel for pressure sensing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118414.
- [28] SUN Q, ZHANG X Y, GU P Z, *et al.* Highly stretchable mxene-based meta-aerogels with near-zero and negative poisson's ratios[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(7): 2308537.
- [29] WU Z H, FENG X L, QU Y X, *et al.* Silane modified MXene/polybenzazole nanocomposite aerogels with exceptional surface hydrophobicity, flame retardance and thermal insulation[J]. *Composites Communications*, 2023, 37: 101402.
- [30] LIU F Q, HE C B, JIANG Y G, *et al.* Ultralight ceramic fiber aerogel for high-temperature thermal superinsulation[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13: 1305.
- [31] XIONG L Y, ZHENG W J, CAO S L, *et al.* Organic-inorganic double-gel system thermally insulating and hydrophobic polyimide aerogel[J]. *Polymers*, 2022, 14(14): 2818.
- [32] GU H T, HOU X B, ZHANG B, *et al.* Novel high-temperature-resistant Y₂SiO₅ aerogel with ultralow thermal conductivity[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019, 16(6): 2393-2397.