



# 丝素蛋白/纤维素纳米纤维湿敏复合膜的制备及其性能分析

张梦怡,蒋奕妍,付飞亚,刘向东

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

**摘要:**采用低共熔溶剂(Deep eutectic solvent, DES)对丝素纤维和纤维素浆粕进行预处理,随后进行超声均质处理,制得丝素蛋白纳米纤维(Silk nanofibers, SNF)和纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibers, CNF);进一步通过抽滤自组装方式制得纳米纤维复合膜。对纳米纤维的形貌、结构、物化性能进行了表征,并探究了纳米纤维膜的湿敏响应性能。结果表明:制得的纳米纤维平均直径和平均长度分别为 25.33~34.49 nm 和 3.21~5.73  $\mu\text{m}$ ;结构测试证明 DES 预处理为物理过程,纳米纤维保持原料良好热稳定性特征。纳米纤维膜表面平整且具有多孔结构,膜透光率最高可达 70.0%。CNF 的存在可显著提高纳米纤维膜断裂强度。纳米纤维膜具有明显湿敏响应性,10 s 内弯曲角达到最大,且响应速率随湿度差(30%~70%)的增加而增大。利用纤维膜湿敏响应特点,可成功驱动纸青蛙进行直行、转弯等运动。该纳米纤维膜可用于湿气检测、软体机器人等领域。

**关键词:**纤维素;丝素蛋白;低共熔溶剂;纳米纤维;湿敏响应

**中图分类号:** TS151

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)01-0024-09

**引文格式:**张梦怡,蒋奕妍,付飞亚,等. 丝素蛋白/纤维素纳米纤维湿敏复合膜的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(1):24-32.

**Reference Format:** ZHANG Mengyi, JIANG Yiyan, FU Feiya, et al. Preparation of silk fibroin/cellulose nanofiber composite membrane by deep eutectic solvent and the analysis of its moisture-sensing properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(1): 24-32.

## Preparation of silk fibroin/cellulose nanofiber composite membrane by deep eutectic solvent and the analysis of its moisture-sensing properties

ZHANG Mengyi, JIANG Yiyan, FU Feiya, LIU Xiangdong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Deep eutectic solvent (DES) was used to preprocess silk fibroin and cotton cellulose pulp. Then, silk fibroin nanofibers (SNF) and cellulose nanofibers (CNF) were prepared through ultrasonic homogenization. Subsequently, nanofiber composite membranes were prepared through vacuum filtration self-assembly. The morphology, structure, and physicochemical properties of the nanofibers were characterized in the paper, and the humidity sensitive response performance of the nanofiber membrane was explored. The results have shown that the average diameter and the average length of the prepared nanofibers were in the range of 25.33~34.49 nm and 3.21~5.73  $\mu\text{m}$ , respectively. Structural testing demonstrated that DES pretreatment was a physical process, and the nanofiber could keep good thermal

收稿日期: 2022-03-28 网络出版日期: 2022-06-02

基金项目: 浙江省重点研发计划(2021069-J);浙江省清洁染整技术研究重点实验室开放基金项目(QJRZ2110);浙江省基础公益研究计划(LGC22E030006)

作者简介: 张梦怡(1997—),女,河南三门峡人,硕士研究生,主要从事天然纤维制备方面的研究。

通信作者: 付飞亚, E-mail: fufar@163.com

stability of the raw materials. The surface of the nanofiber membrane was flat with a porous structure. Moreover, the light transmittance of the membrane could reach 70.0%. The presence of CNF could significantly improve the breaking strength of nanofiber membranes. In particular, the nanofiber membranes had obvious humidity responsiveness. The bending angle reached its maximum value within 10 s. Meanwhile, the response rate increased with the increase of humidity difference (30% ~ 70%). Based on the moisture-sensitive response characteristics of the membrane, paper frog was successfully driven to move forward, turn, etc. The nanofiber composite membranes can be used in moisture detection, soft robot and other fields.

**Key words:** cellulose; silk fibroin; deep eutectic solvents; nanofibers; humidity sensitive response

## 0 引 言

丝素蛋白纤维因兼具透气性良好、光泽度高、力学性能优异等特点,早在几千年前已被应用于纺织、服装领域<sup>[1]</sup>。近年来,丝素蛋白因其天然优良的物化性能优势在生物医药、生物电子、智能传感等新兴领域受到广泛的关注<sup>[2-3]</sup>。纤维素多糖作为产量最丰富的生物质高分子,具有生物相容性好、力学性能优良及可降解等特点,在纺织、食品、医药等领域均有广泛应用<sup>[4]</sup>。由于纳米材料具有独特的尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应,丝素蛋白和纤维素纳米纤维材料成为当前科学研究的热点之一<sup>[5]</sup>。丝素蛋白纳米纤维(Silk nanofibers, SNF)具有较高的比表面积,在形态上能很好地模拟细胞外基质的网状结构,有利于细胞的黏附、增殖和迁移,适合作为组织工程细胞生长的支架材料<sup>[6]</sup>。SNF 还是一种两亲性聚合物,亲水基团可与水分子交联,外界水分子刺激后可产生快速响应,在生物传感领域有一定的潜力。同时,研究人员证明,纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibers, CNF)力学性能较优异,弹性模量高达 150 GPa,抗张强度可达 10000 MPa<sup>[7]</sup>。

丝素蛋白和纤维素均具有大量的氢键网络和密集堆砌的晶体结构,导致两者都不易加工为纳米纤维。目前,制备 SNF 主要采用溶解—自组装或者溶解后静电纺丝的方法。常见溶剂包括溴化锂水溶液或氯化钙/乙醇/水<sup>[8]</sup>等体系;在溶解过程中,溶剂破坏了丝素蛋白分子间氢键,并将其天然  $\beta$ -折叠构象结构转变为无规卷曲,会不可避免地影响纳米纤维的力学性能<sup>[9-10]</sup>。相对于 SNF, CNF 目前报道的制备方法包括 TEMPO 法<sup>[11]</sup>、物理机械法<sup>[12]</sup>(高压均质、蒸汽爆破、超级研磨等)和静电纺丝<sup>[13]</sup>等,其中 TEMPO 法最为常用,但容易造成纤维素不完全氧化,导致 CNF 的稳定性差、不易分散、高温易变色等后果。目前,使用同一种方法制备丝素蛋白和纤维素

纳米纤维的“一锅法”报道相对较少。低共熔溶剂(Deep eutectic solvent, DES)是一种新型的离子液体,具有易合成、成本低、环境友好、挥发性小、设计性强等特性<sup>[14]</sup>。DES 的合成由氢键受体(如季铵盐)和氢键供体(如酰胺、羧酸和多元醇等化合物)通过氢键缔合得到,因此具有较强的氢键结合能力,溶解能力较强,目前在分离、催化等领域有广阔的应用前景<sup>[15]</sup>。

鉴于 DES 拥有较强的氢键结合能力,本文尝试直接将丝素纤维和纤维素浆粕一起放入 DES 中,采用“一锅法”进行预处理,然后使用超声辅助剥离,最终制得 SNF 和 CNF;进一步,通过抽滤自组装的方式制备纳米纤维复合膜。本文使用 SEM、FTIR、XRD、热重分析仪表征纳米纤维的形貌和结构,开展纳米纤维膜的接触角、透光率和力学性能测试,研究纳米纤维膜的湿敏响应性。该制备方法绿色环保、操作简单,实现纳米纤维可行的剥离制备,其膜材料在湿敏器件领域具有一定的潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

桑蚕丝购于浙江湖州,木浆纤维素购于湖北襄阳,碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\geq 99.8\%$ )、尿素( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ,  $\geq 99\%$ )和氯化胆碱( $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$ ,  $\geq 98\%$ )均购自上海麦克林生化有限公司(中国)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 桑蚕丝脱胶和 DES 的制备

桑蚕丝在使用前进行脱胶前处理,具体处理方式为将桑蚕丝置于质量分数为 0.5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中煮沸 0.5 h,然后使用去离子水进行洗涤。上述脱胶前处理步骤重复 2 次,最终得到脱胶后蚕丝纤维,室温风干备用。DES 通过加热氯化胆碱和尿素的混合物制得,氯化胆碱与尿素的摩尔比为 1:2,加热温度为 80  $^{\circ}\text{C}$ ,直至白色固体颗粒混合物变成无色透明液体。

### 1.2.2 SNF和CNF的制备

首先,将剪碎后的脱胶桑蚕丝纤维和纤维素浆粕混合,混合纤维与DES按照重量比1:100反应,反应条件为:110℃恒温搅拌,搅拌速率为1500 r/min,搅拌时间为12 h。然后,在反应混合物中加入去离子水终止反应,真空抽滤脱除DES(滤液)后得到混合纤维滤饼。再将上述滤饼分散于去离子水中,重复上述洗涤、抽滤过程,直至纤维分散液电导率小于20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,获得洗净的混合纤维滤饼。此外,抽滤后的DES滤液在60℃条件下通过蒸发水分得到回收可利用的DES。

将经DES预处理、洗净的混合纤维滤饼重新分散在100 mL去离子水中,采用超声波细胞粉碎仪进一步处理,处理条件为:振幅变幅杆15 mm,功率350 W,启动/间隔2 s/3 s,冰水浴,总时间1 h。随后将上一步处理的样品在5000 r/min,25℃条件下高速离心20 min,去除未剥离完全的部分,最终制得SNF/CNF分散液。

为了制备不同比例的SNF/CNF,将脱胶蚕丝纤维和纤维素浆粕分别按100:0、70:30、50:50、30:70和0:100的质量比混合,最终获得的纳米纤维相应地标记为S100、S70C30、S50C50、S30C70和C100。

### 1.2.3 纳米丝素蛋白/纳米纤维素膜的制备

将300 mL的S100溶液(0.1 mg/mL)在直径为38 mm、孔径为0.22  $\mu\text{m}$ 的聚碳酸酯过滤膜上进行真空抽滤,抽滤时间为3 h。在25℃下干燥后剥下得到S100膜。S70C30、S50C50、S30C70和C100分别以与S100同体积、同浓度及同样抽滤方式的手段分别制得S70C30、S50C50、S30C70和C100膜,依次命名为MS100、MS70C30、MS50C50、MS30C70和MC100。

### 1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(Ultra 55, Zeiss, 德国)对S70C30、S50C50、S30C70、C100和MS100、MS70C30、MS50C50、MS30C70、MC100的形态、表面形貌及所含元素进行观察分析,用Image J软件对纳米纤维长度进行统计。采用傅里叶红外光谱仪(TENSOR II, Broch, 德国)分析SNF/CNF的官能团化学结构,扫描范围3500~500  $\text{cm}^{-1}$ 。采用二维X射线衍射仪(D8 Discover, 德国)研究SNF/CNF的晶体结构,扫描速率2( $^{\circ}$ )/min,扫描范围为10 $^{\circ}$ ~35 $^{\circ}$ 。采用热重分析仪(TGA/SDTA851, 美国)分析SNF/CNF的热稳定性,测试温度范围30~800℃,升温速率为10℃/min,空气气氛。采用双光束紫外可

见分光光度计(TU-1901, 中国)测量复合膜透光率,扫描范围300~650 nm。采用通用材料试验机(Instron 5943, 美国)测试薄膜的机械拉伸性能。采用接触角测量仪(JGW-360B, 中国)测量纳米纤维膜接触角大小。

### 1.4 纳米纤维膜的湿敏传感测试

将MS100、MS70C30、MS50C50、MS30C70和MC100膜材料裁成矩形(10 mm×20 mm),一端固定,另一端下方设置可灵活开合的湿气释放口,下方为可释放不同湿度的蒸汽发生装置,由此在膜上下方造成不同的湿度差。进而测试膜材料在30%、40%、50%、60%、70%湿度差下的弯曲角度。膜材料曲率K值计算公式如下:

$$K = (\theta \times \pi \div 180) / L \quad (1)$$

其中: $\theta$ 为弯曲角度( $^{\circ}$ ); $L$ 是膜在自然状态下的长度,cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米纤维形貌分析

图1(a<sub>1</sub>)—(a<sub>5</sub>)为通过“一锅法”剥离制得的不同配比SNF/CNF纤维SEM图。从中可以看出,所有SEM图中均出现了纳米纤维,证明了通过DES“一锅法”剥离制备SNF和CNF的可行性。另外,所有纤维的分散液均出现了丁达尔效应,且随初始原料纤维素含量的增加丁达尔现象减弱,由此说明原材料组分会影响纳米纤维的产率。图1(b<sub>1</sub>)—(b<sub>5</sub>)为通过其SEM图像统计得到的混合纳米纤维的平均直径,当原料只有脱胶后的蚕丝纤维时,剥离得到的纯丝素纳米纤维S100样品的平均直径为34.49 nm;当原料中混入纤维素后,制得的样品S70C30、S50C50、S30C70的平均直径分别为31.84、30.48 nm和25.74 nm;当原料只有纤维素时,剥离得到的纯纤维素纳米纤维C100样品的直径为25.33 nm。基于上述结果,可以看出,随原料中纤维素含量增加,制得的混合纳米纤维的直径呈现降低的趋势。类似的,从统计得到的纤维长度图1(c<sub>1</sub>)—(c<sub>5</sub>)也可观察到,S100、S70C30、S50C50、S30C70、C100样品的平均长度为5.73、5.31、5.33、3.46  $\mu\text{m}$ 和3.21  $\mu\text{m}$ ,也呈现出降低的趋势。上述结果表明,随原料中纤维素比例的增加,纳米纤维的剥离制备越发困难。该现象可归因于如下事实,相对于丝素蛋白,纤维素具有更加密砌堆积的氢键网络。此外,可以通过蒸发滤液的方法对DES进行回收,回收率可达90.0%。



## 2.2 纳米纤维结构分析

图 2 为纤维的 FTIR 谱图,谱图中 1640、1527、1239  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于丝素蛋白分子结构中酰胺 I、酰胺 II、和酰胺 III 的 C=O 伸缩振动峰<sup>[16-17]</sup>。谱图中 3340  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰应归属于纤维素分子结构中 O—H 键伸缩振动峰<sup>[18]</sup>。红外谱图结果表明 DES 剥离制备纳米纤维的过程应为物理过程。从 S100、S70C30、S50C50、S30C70 到

C100,随着混合原料中纤维素含量增加,羟基吸收峰逐渐变宽,混合纤维中丝素蛋白 1640、1527  $\text{cm}^{-1}$  和 1239  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰发生轻微红移,该现象应由 CNF 与 SNF 间形成新的氢键所导致<sup>[19]</sup>。另外,谱图中 1425  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰应归属于  $\text{CH}_2\text{—OH}$  的伸缩振动峰,当制备的纳米纤维为混合纤维时,此吸收峰明显减弱,可能是纤维素剥离过程中氢键断裂后与 SNF 形成新的分子内氢键<sup>[20]</sup>。

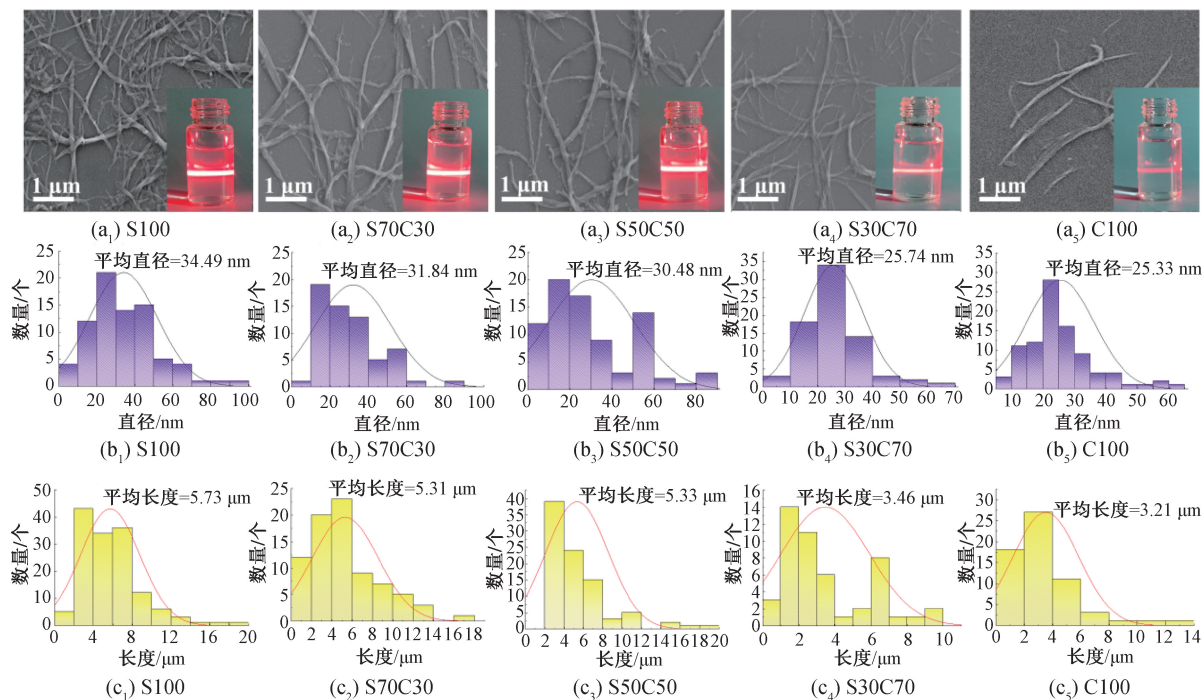


图 1 纳米纤维溶液 SEM 图和丁达尔现象(内插图)以及直径和长度统计图

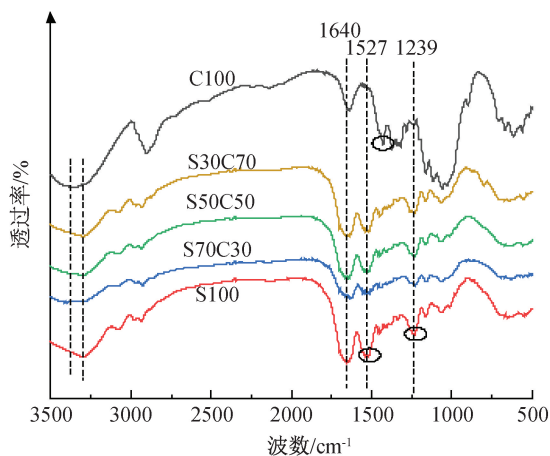


图 2 纳米纤维的 FTIR 谱图

图 3(a)为纳米纤维的 XRD 谱图。根据图 3(b)分峰谱图可知纯 SNF(S100)样品在  $2\theta = 20.7^\circ$  有明显特征衍射峰,  $20.7^\circ$  和  $31.0^\circ$  归属于丝素蛋白 Silk II,  $2\theta = 24.7^\circ$  和  $2\theta = 28.5^\circ$  归属于丝素蛋白 Silk I, 结晶指数为 67.0%。图 3(c)和图 3(d)分别为 S70C30、S50C50 的 XRD 分峰谱图, SNF/CNF 共混

后仍存在丝素蛋白特征峰,特征峰  $2\theta$  值没有明显变化。此外,谱图中  $2\theta = 15.1^\circ$  附近增加了纤维素 I 晶体衍射峰, SNF 和 CNF 的结晶指数分别为 59.0%、54.0%。图 3(e)为 S30C70 的 XRD 分峰谱图,分别在  $2\theta = 15.2^\circ$ 、 $2\theta = 22.0^\circ$ 、 $2\theta = 29.0^\circ$  出现纤维素衍射峰,结晶指数为 57.0%。图 3(f)显示纯 CNF(C100)样品在  $2\theta = 15.6^\circ$  (101) 和  $2\theta = 22.8^\circ$  (002) 处有明显的衍射峰,其应该归属于纤维素 I 晶体衍射峰,结晶指数为 60.0%。从 S100、S70C30、S50C50、S30C70 到 C100,样品中丝素蛋白的特征吸收峰减弱,纤维素特征吸收峰增加,上述特征吸收峰的变化表明制得的纳米纤维组分变化和初始原料组分变化一致。

图 4 为纳米纤维的 TG 和 DTG 曲线。从图 4(a)和(b)中的 TG 和 DTG 曲线可以观察到,所有样品在低于 100  $^\circ\text{C}$  范围内均有失重峰,该现象应由样品中水份的蒸发所导致。除此之外,纯 SNF(S100)在 200  $^\circ\text{C}$  开始有 1 个失重阶段,在 300  $^\circ\text{C}$  左右达到最大分解速率,这一阶段可认为是丝素蛋白分子间



侧链和主链遭到破坏引起的分解失重所导致的<sup>[21]</sup>。当纳米纤维混入 CNF 之后,显示 2 个失重阶段,分别在 300 ℃ 及 350 ℃ 左右;新增的峰是应为 CNF 的热分解造成的,文献报道 CNF 的热分解温度约 357 ℃<sup>[22]</sup>。从 DTG 图中可以观察到,S100、S70C30、

S50C50、S30C70、C100 样品的主失重峰依次 308、309、310、351 ℃ 和 348 ℃。由文献可知<sup>[23]</sup>,氢键有助于提升热稳定性,由 FTIR 结果可知,SNF 与 CNF 之间形成了氢键作用,随纳米纤维中 CNF 含量增加,样品的热稳定性增加。

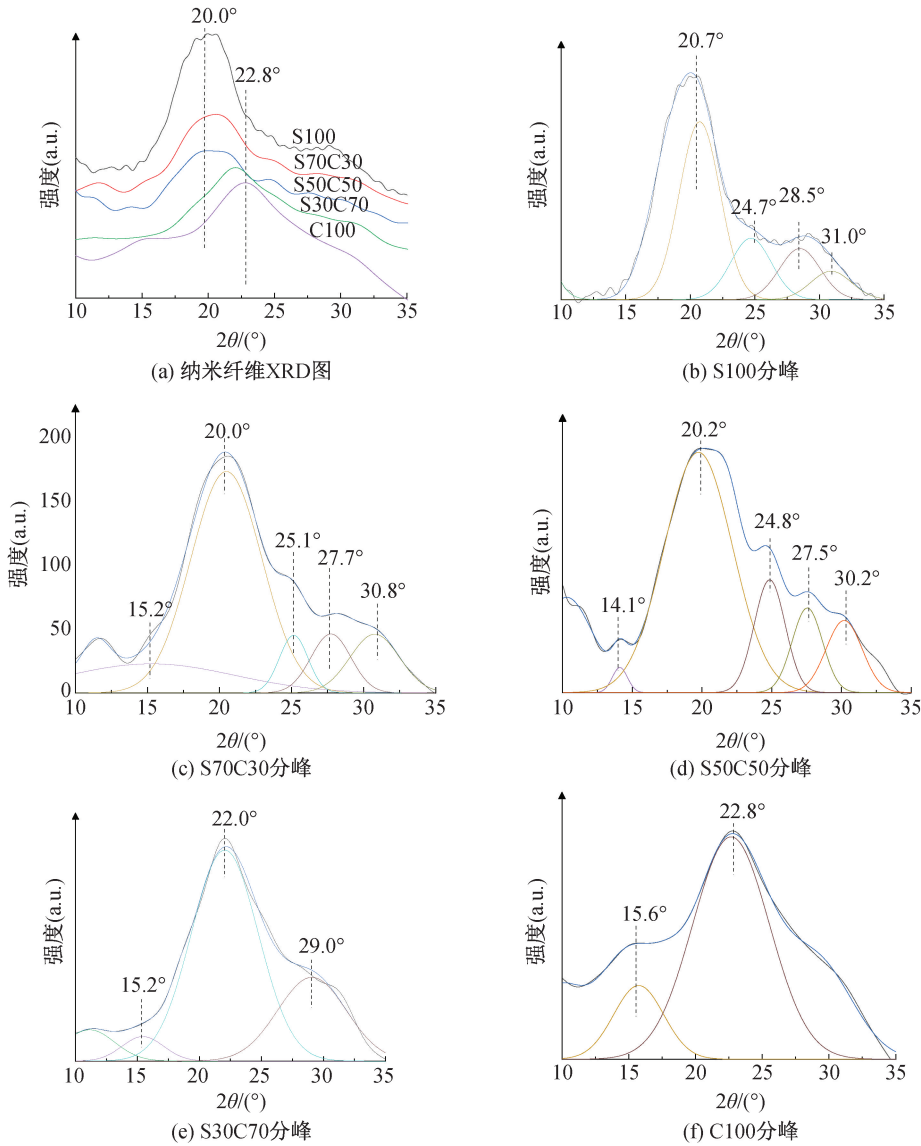


图 3 纳米纤维的 XRD 谱图

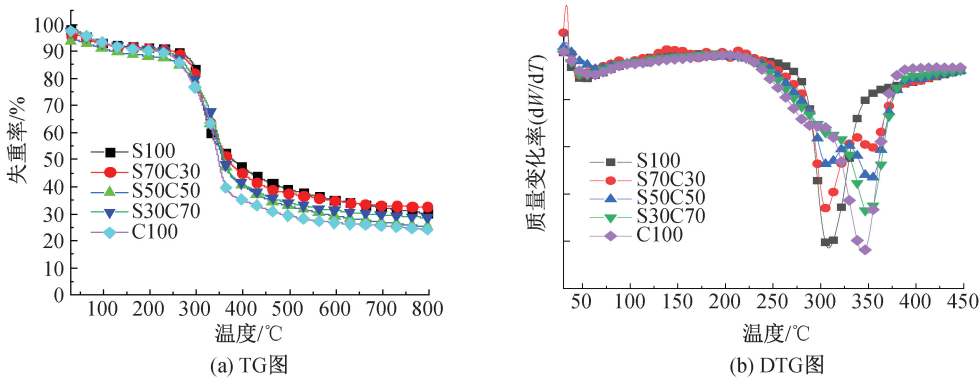


图 4 纳米纤维的 TG 和 DTG 曲线

2.3 纳米纤维膜表面形貌及性能分析

图 5(a<sub>1</sub>)—(a<sub>5</sub>)为抽滤自组装得到的纳米纤维素膜的 SEM 图像。从 SEM 图像中可以观察到,所有纳米纤维膜均表现出交错堆积的网状结构,表面较为平整,并表现出多孔状。纳米纤维膜的 EDS 元素分析结果见图 5(b<sub>1</sub>)—(b<sub>5</sub>)及表 1。如表 1 所示,

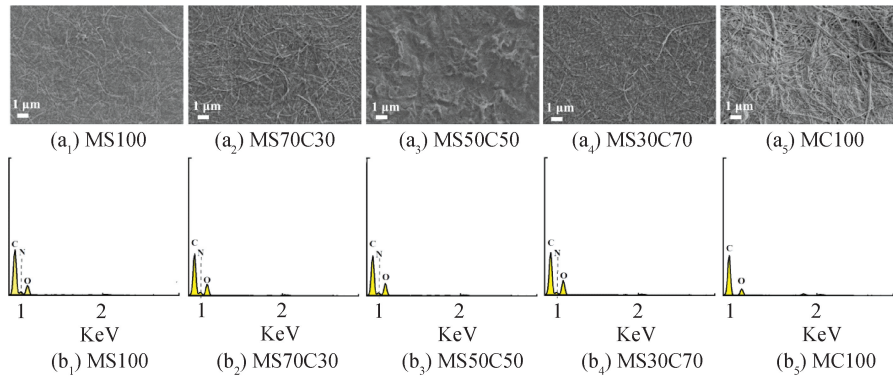


图 5 纳米纤维复合膜表面 SEM 图(a<sub>1</sub>—a<sub>5</sub>)及 EDS 元素分析图(b<sub>1</sub>—b<sub>5</sub>)

表 1 纳米纤维复合膜 EDS 元素含量分析表			
纳米纤维膜	C 元素/ %	N 元素/ %	O 元素/ %
MS100	63.0	14.3	22.7
MS70C30	60.2	14.1	25.7
MS50C50	60.8	11.6	27.6
MS30C70	61.0	9.4	29.6
MC100	79.1	0	20.9

MS100 膜中含有 C、O、N 元素,MC100 膜中含有 C、O 元素。从膜 MS100、MS70C30、MS50C50、MS30C70 到 MC100,样品元素分析氮含量从 14.3%降至 0,由此也说明了纳米纤维膜中 SNF 含量减少,与 XRD 和 TG 测试结果一致。

图 6 为不同纳米纤维膜的水接触角测试图。如图所示,所测得的 MS100、MS70C30、MS50C50、MS30C70 及 MC100 的表面接触角依次为 62.9°、58.8°、53.1°、44.0°和 58.9°。上述结果表明,所有纳米纤维膜表面均为亲水性。该结果主要归因于 SNF 和 CNF 分子中有大量的一OH、—COOH 等亲水基团,且 SEM 显示纳米纤维膜表面较为平整。

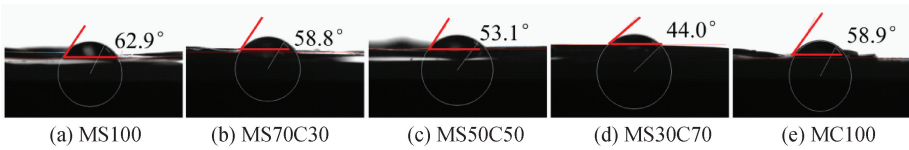


图 6 纳米纤维复合膜的水接触角照片

纳米纤维膜透光性与其组分间堆积方式密不可分。图 7 为纳米纤维膜的透光率测试结果。如图所示,纯的 SNF 膜(MS100)和 CNF 膜(MC100)的透光率较低,在 400~780 nm 范围内,透光率分别为 46.0%和 49.0%。当纳米纤维膜为 SNF 和 CNF 的共混膜时,膜的透光率增加,其中 MS70C30、MS30C70 和 MS50C50 在 400~780 nm 的透光率分别可达到 54.0%、66.0%和 70.0%。复合纤维膜比单纯组分纤维膜透光率高,主要原因应归结为前者纤维堆积后形成的孔径比后者大。

图 8 为纳米纤维复合膜的应力—应变曲线。MS100、MS70C30、MS50C50、MS30C70 及 MC100 的断裂强度依次为 8.3、15.9、34.8、38.2 MPa 和 38.5 MPa。膜断裂伸长率依次为 2.3%、2.5%、2.2%、2.1%和 2.1%。所有纳米纤维膜均展现出良好的力学性能,该现象应与 SNF 和 CNF 之间形

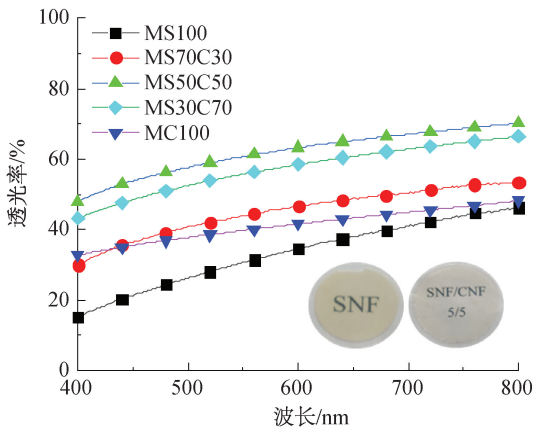


图 7 纳米纤维膜在不同波长下的透光率

成的氢键相互作用有关。另外,从上述结果可以观察到,随纳米纤维复合膜中 CNF 含量增加,纳米复合膜断裂强度呈现显著增加的趋势,该现象应归因于纳米纤维素具有较高的强度。

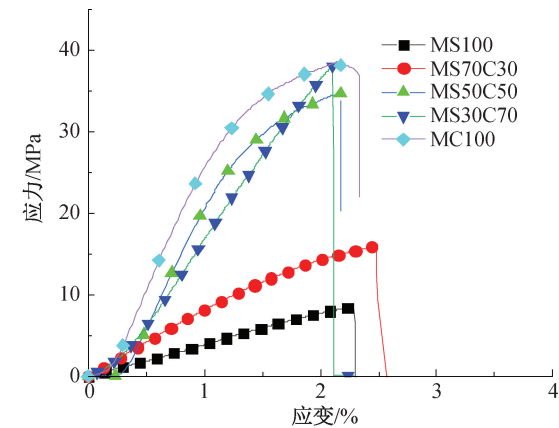


图 8 纳米纤维复合膜的应力—应变曲线

2.4 纳米纤维膜湿敏性能分析及应用研究

丝素蛋白是一种两亲性高分子,其内部具有疏水的 $\beta$ -折叠结晶区域和亲水的无定形嵌段<sup>[24]</sup>,同时

存在各种极性基团,可与水分子形成氢键相互作用<sup>[25]</sup>。图 9(a1)—(d5)为纳米纤维膜的湿敏响应图。测试时,膜一端固定在塑料基底上,另一端平放,膜下方设置有可开合的开口,当开口被打开时,膜上方和膜下方产生湿度差( $\Delta RH$ ),当开口被合上后, $\Delta RH=0$ 。测试将  $\Delta RH=0$  时膜与平面的弯曲角( $\theta$ )定义为  $0^\circ$ 。如图 9 所示,当开口被打开,  $\Delta RH=60\%$  时,纳米纤维膜 MS100、MS70C30、MS50C50 和 MS30C70 均在 1 s 内出现弯曲响应,在 20 s 内  $\theta$  达到最大,其  $\theta$  值依次为  $135.0^\circ$ 、 $126.0^\circ$ 、 $115.0^\circ$  和  $90.0^\circ$ 。但纤维素膜 MC100 不发生弯曲响应,即没有湿敏响应性。当开口被合上后,即  $\Delta RH=0$ , MS100、MS70C30、MS50C50 和 MS30C70 膜均迅速恢复到原始状态。

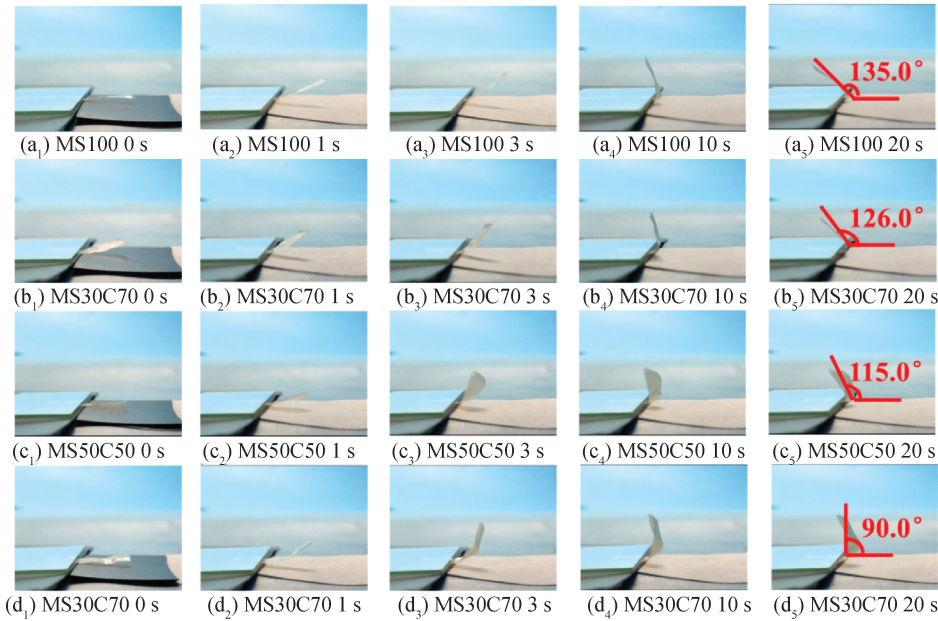


图 9 纳米纤维膜在  $\Delta RH=60\%$  时的湿度响应弯曲照片

计算得到 MS50C50 在  $\Delta RH=60\%$  时的弯曲度达到  $1.05\text{ cm}^{-1}$  左右。进而,本文详细研究  $\Delta RH$  为  $30\%\sim 70\%$  时 MS50C50 的湿度响应行为。如图 10 所示,在前 5 s 内,随  $\Delta RH$  由  $30\%$ 、 $40\%$ 、 $50\%$ 、 $60\%$  变化至  $70\%$ ,MS50C50 纳米纤维膜的  $\theta$  均呈现线性增加的特点,且  $\theta$  变化曲线斜率越大,即对湿度的响应速率越快。5~10 s 时间段,不同湿度下的  $\theta$  曲线变化放缓,10 s 之后, $\Delta RH$  为  $30\%$  和  $40\%$  条件下,MS50C50 纤维膜湿度响应几乎达到平衡, $\theta$  几乎不再变化,但是在  $\Delta RH$  为  $50\%$ 、 $60\%$  和  $70\%$  条件下, $\theta$  仍在缓慢增加。总体来说,当响应时间一样时,随  $\Delta RH$  增加,含有 SNF 的纳米纤维膜  $\theta$  越大。

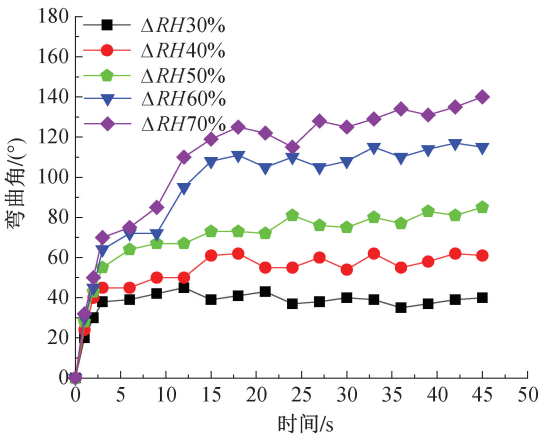


图 10 MS50C50 在  $\Delta RH=30\%\sim 70\%$  条件下的湿度响应弯曲角变化曲线



鉴于纳米纤维膜显著的湿敏响应特点,本文制备了湿气驱动的爬行机器人。如图 11 所示,将 MS50C50 膜裁成 5 mm×20 mm 长方形样品,一侧与 PVC 保鲜膜相粘,简单折叠产生非对称弯曲形状后粘在纸青蛙尾部。试验过程中,在 MS50C50 膜一侧喷洒水蒸气,湿敏产生的内应力会导致膜弯曲;当水蒸气消失,膜形状恢复,进而驱动纸青蛙向前运动。通过控制喷洒水蒸气的位置和纤维膜的弯曲形状,可驱动纸青蛙进行直行和转弯等运动。由于纳米纤维膜快速湿敏响应特点和优异的力学性能,可望在环境响应、人工肌肉、智能机器人等领域应用。

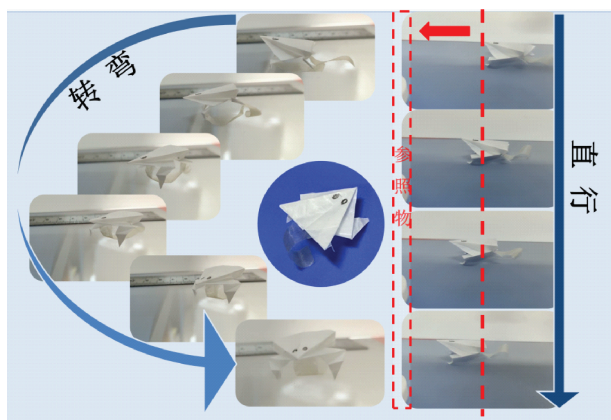


图 11 MS50C50 的湿气驱动行为

### 3 结 论

本文通过 DES“一锅法”的方式同时对脱胶后的蚕丝纤维和纤维素浆粕进行预处理,随后利用超声均质的手段辅助剥离,成功制备得到不同比例的 SNF/CNF 分散液;进一步通过真空抽滤自组装的方法制得纳米纤维复合膜。通过表征分析 SNF/CNF 的结构特征,并且测试纳米纤维复合膜的力学、湿敏响应等性能,所得主要结论如下:

a) SEM 图片显示剥离得到的纯 SNF(S100)和 CNF(C100)纳米纤维平均直径分别为 34.49 nm 和 25.33 nm,平均长度分别为 5.73  $\mu\text{m}$  和 3.21  $\mu\text{m}$ 。随原料中纤维素含量增加,SNF/CNF 混合纳米纤维平均直径和长度均降低。由此证明了 DES“一锅法”制备 SNF/CNF 的可行性。

b) FTIR 和 XRD 结果表明纳米纤维中出现了丝素蛋白和纤维素的特征吸收峰,混合纳米纤维中 SNF 和 CNF 产生了氢键相互作用,剥离过程为物理过程。纳米纤维均具有良好的热稳定性,主失重峰在 308~351  $^{\circ}\text{C}$ ,随 CNF 含量的增加而增加。

c) 通过真空抽滤自组装形成的纳米纤维膜具有

相对平整的表面和多孔结构,并具有良好的亲水性,接触角可达 44.0 $^{\circ}$ ~62.9 $^{\circ}$ 。纳米纤维复合膜具有良好的透光率,可见光范围内透光率最高可达 70.0%。CNF 可显著提高纳米纤维膜的断裂强力,其中 MS50C50 的断裂强力和断裂伸长率分别为 34.8 MPa 和 2.2%。

d) 含有 SNF 的纳米纤维膜具有湿敏响应特点,MS50C50 的弯曲角可达 115.0 $^{\circ}$ 。随膜材料两侧湿度差值的增加,MS50C50 的湿敏响应速率增大,弯曲角增大。利用纳米纤维膜湿敏响应特点,可成功驱动纸青蛙进行直行和转弯等运动。

### 参考文献:

- [1] 明津法,黄晓卫,宁新,等. 丝素蛋白材料制备及应用进展[J]. 丝绸, 2021, 58(2): 20-26.
- [2] 施心雨,李艾元,李诚,等. 丝素蛋白在组织工程修复的研究进展[J]. 现代畜牧兽医, 2022(3): 78-83.
- [3] 明津法,赵层层,黄晓卫,等. 丝素蛋白柔性电子器件材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 380-388.
- [4] 张艳玲,段超,董凤霞,等. 纳米纤维素制备及产业化研究进展[J]. 中国造纸, 2021, 40(11): 79-89.
- [5] 陈瑜,张来新. 蓬勃发展的纳米材料科学[J]. 化学工程师, 2021, 35(12): 61-64.
- [6] 张存芳,陈松,陈维毅. 丝素蛋白纳米纤维材料的制备与表征[J]. 医用生物力学, 2021, 36(S1): 398.
- [7] 张思航,付润芳,董立琴,等. 纳米纤维素的制备及其复合材料的应用研究进展[J]. 中国造纸, 2017, 36(1): 67-74.
- [8] 王鹏,左保齐. 不同盐/甲酸溶解体系下丝素膜的制备及性能表征[J]. 丝绸, 2016, 53(7): 18-22.
- [9] 于成龙,关国平,余劭婷,等. 丝素蛋白分子的构象转变及自组装行为[J]. 生物医学工程学进展, 2017, 38(3): 159-163.
- [10] 唐培朵,戴俊,韦凌志,等. 丝素蛋白纳米纤维静电纺制备的研究[J]. 生物化工, 2018, 4(4): 118-120, 128.
- [11] 李佩燊,雷镐哲,简博星,等. DES/TEMPO 法制备纳米纤维素及其性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2022, 40(1): 25-30, 64.
- [12] 卢芸,孙庆丰,李坚. 高频超声法纳米丝化纤维素的制备与表征[J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.
- [13] 徐开蒙,王智辉,史正军,等. 纤维素/壳聚糖电纺纳米纤维溶剂体系研究进展[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(2): 119-129.
- [14] 刘成,张连红. 低共熔溶剂及其应用的研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(4): 43-47.
- [15] 白芳,华超,李静,等. 低共熔溶剂在萃取/萃取蒸馏分

离中的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(2): 20-24.

[16] Lu Q, Hu X, Wang X Q, et al. Water-insoluble silk films with silk I structure [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(4): 1380-1387.

[17] Hu X, Kaplan D, Cebe P. Determining beta-sheet crystallinity in fibrous proteins by thermal analysis and infrared spectroscopy[J]. Macromolecules, 2006, 39(18): 6161-6170.

[18] 郑丽, 朱平, 张林, 等. 纤维素/丝素蛋白共混膜的制备及性能研究[J]. 印染助剂, 2012, 29(6): 27-29.

[19] Ozhukil Kollath V, Karan K. New molecular scale insights into the  $\alpha$ -transition of Nafion<sup>®</sup> thin films from variable temperature ATR-FTIR spectroscopy [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(37): 26144-26150.

[20] 李娟, 何建新, 余燕平. 纤维素-丝素复合膜的制备与表征[J]. 现代化工, 2011, 31(S1): 181-183.

[21] 于海洋, 王昉, 刘其春, 等. 新型丝素蛋白膜的结构和热分解动力学机理[J]. 物理化学学报, 2017, 33(2): 344-355.

[22] Feng Y F, Li X F, Li M Z, et al. Facile preparation of biocompatible silk fibroin/cellulose nanocomposite films with high mechanical performance [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 6227-6236.

[23] Zhou L, Wang Q, Wen J C, et al. Preparation and characterization of transparent silk fibroin/cellulose blend films[J]. Polymer, 2013, 54(18): 5035-5042.

[24] Taketani I, Nakayama S, Nagare S, et al. The secondary structure control of silk fibroin thin films by post treatment[J]. Applied Surface Science, 2005, 244(1/2/3/4): 623-626.

[25] Luo Y, Pei Y C, Feng X M, et al. Silk fibroin based transparent and wearable humidity sensor for ultra-sensitive respiration monitoring[J]. Materials Letters, 2020, 260: 126945.

(责任编辑:刘国金)