

Mg/Al(CO₃)-LDHs/纤维素气凝胶的机械性能研究

骆晓蕾¹,李震¹,张梅飞²,马廷方²,刘琳¹,姚菊明¹

(1. 浙江理工大学纺织与材料学院、丝绸学院,杭州 310018;2. 万事利集团有限公司,杭州 310021)

摘 要:通过双滴定共沉淀法制备 Mg/Al(CO₃)-层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs)无机纳米颗粒,并将其与纤维素复合,制备具有微孔结构的 Mg/Al(CO₃)-LDHs/纤维素复合气凝胶材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、热重分析仪(TG)、傅里叶变换红外光谱仪((FTIR)、动态热机械性能分析(DMA)、压缩测试及旋转流变测试,分析了 Mg/Al(CO₃)-LDHs 无机纳米颗粒添加量对 Mg/Al(CO₃)-LDHs/纤维素复合气凝胶的形貌、热稳定性及机械性能的影响。结果表明:层状双金属氢氧化物纳米颗粒可以在维持气凝胶多孔形貌的同时增强机械性能及热稳定性,复合气凝胶的最大压缩应力随 Mg/Al(CO₃)-LDHs 的增加而变大,当 Mg/Al(CO₃)-LDHs 与纤维素的质量比为 2:5 时,复合纤维素气凝胶的压缩强度是纯纤维素气凝胶的约两倍。

关键词:层状双金属氢氧化物;热稳定性;动态机械性能;纤维素气凝胶

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)07-0403-07

0 引言

气凝胶是由有机或无机分子通过化学或物理交联的形式形成凝胶后,以超临界干燥或冷冻干燥等特殊方法,使凝胶网络中充斥的液态部分最终被气体所替代,从而形成的新型功能材料,亦称干凝胶。气凝胶是目前所知最轻的材料之一,可分为硅系、碳系、金属系及金属氧化物系^[1]。纤维素气凝胶较传统无机气凝胶和石化类气凝胶具有高韧性、可生物降解等优势,且因纤维素来源丰富、可再生,高性能的纤维素气凝胶最有望替代石化类气凝胶及部分无机气凝胶,用于保温、声热阻隔等领域^[2-4]。然而,纯纤维素气凝胶本身的力学强度不高,承重时易塌陷,限制其在建筑、家具等特定领域的应用,因此,进一步提升纤维素气凝胶机械性能极为重要。

传统的增强体与纤维素相容性差,对纤维素气凝胶机械性能的增强作用有限,且这些增强体的存在还会影响材料自身性能,如密度、孔隙率、热稳定性和环保性等^[5-6]。层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs)是新型二维无机纳米材料,由于其具有阴离子可组装性、离子可交换性、结构记忆性的特点^[7],可被用于催化、阻燃、载药、光电

化学、吸附分离等多个领域^[8-12]。在增强材料机械性能方面,可通过结构组成调控改善纳米颗粒与基体间相容性,具有在赋予材料新功能的同时有效增强材料机械性能的双重特点^[13]。

为提高气凝胶的力学性能,同时降低添加剂对纤维素气凝胶材料自身性能的影响,本文以自制 Mg/Al(CO₃)-LDHs 作增强体,以废棉纱线为纤维素原料制备 Mg/Al(CO₃)-LDHs/纤维素气凝胶;采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、X射线衍射(XRD)、压缩测试、动态热机械性能测试(DMA)及旋转粘度表征 LDHs 与气凝胶性能,并研究 Mg/Al(CO₃)-LDHs 添加量对 Mg/Al(CO₃)-LDHs/纤维素气凝胶复合材料的机械强度、热稳定性等性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验主要材料

六水硝酸镁(Mg(NO₃)₂·6H₂O, 98%, 天津科密欧化学试剂有限公司);九水氯化铝(AlCl₃·9H₂O, 97%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司);无水碳酸钠(Na₂CO₃, 分析纯, 天津永大化学试剂有限公司);氢氧化钠(NaOH, 97%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司);

N,N-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司,商品名称MBA);尿素(分析纯,无锡展望化工有限公司);无水乙醇(分析纯,杭州高品化工有限公司);废棉纱线;去离子水(实验室自制)。

1.2 样品制备

将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 2:1 的比例配置成混合金属离子溶液 A 备用;另将 Al^{3+} 和 CO_3^{2-} 按摩尔比 1:1 配一定浓度的 Na_2CO_3 溶液,记为溶液 B。取 200 mL 溶液 A,在剧烈搅拌条件下,逐滴滴加到 200 mL 溶液 B 中,采用 NaOH 溶液调节反应体系 pH 值至 9~10,在 60 °C 条件下反应 18 h,反应结束后用去离子水和无水乙醇反复洗涤至中性,干燥,即得 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 无机纳米颗粒。

取三份 3 g 粉碎的废棉纱线,分别按其质量的 20% 和 40% 称取 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 无机纳米颗粒,各自分散于 97 g 由 7 wt% 的 NaOH 和 12 wt% 的尿素组成的混合溶液中,搅拌均匀后置于 -20 °C 下冷冻 2 h,随后于室温下搅拌溶解,得到含有 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒的纤维素溶液。在几份溶液各添加等量 MBA 作为交联剂,待 MBA 均匀分散纤维素溶液中后倒模并静置 12 h,经冷冻干燥即得 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ /纤维素复合气凝胶。根据 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 无机纳米颗粒添加量不同,所得样品命名为 FL- n ,其中 $n=20,40$ 。另以同样配比制备纯纤维素气凝胶作空白对照。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 纤维素气凝胶密度及孔隙率测定

按体积密度法测定圆柱形气凝胶样品体积密度 ρ_v 。忽略空气密度,按式(1)计算气凝胶孔隙率 P :

$$P/\% = (1 - \rho_v/\rho_s) \times 100 \quad (1)$$

其中: P 为孔隙度,%; ρ_v 为纤维素气凝胶体积密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ρ_s 为纤维素气凝胶骨架密度, g/cm^3 。复合纤维素骨架密度按 LDHs 与纤维素质量比计算,再生纤维素骨架密度按 $1.528 \text{ g}/\text{cm}^3$ 计^[14],LDHs 密度以体积排除法测得为 $1.503 \text{ g}/\text{cm}^3$,复合气凝胶骨架密度按两者权重计。

1.3.2 X 射线衍射(XRD)分析

采用德国布鲁克 AXE 有限公司的 D8 Discover X

射线衍射仪分析所得层状双金属氢氧化物晶体结构,铜靶辐射,扫描范围为 $5^\circ \sim 65^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.3 热重(TG)分析

采用德国耐驰公司的 TG209F1 热重分析仪分析复合纤维素气凝胶的热行为,氮气流速为 $30 \text{ mL}/\text{min}$,温度范围为 $30 \sim 800^\circ\text{C}$,升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测试

采用美国 Thermo Fisher Scientific 的 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.5 流变测试

采用美国 Brookfield 公司的 R/S/CPS 型流变仪,温度恒为 10°C ,剪切速度恒为 $50 \text{ r}/\text{s}$ 。

1.3.6 动态热机械(DMA)分析

采用瑞士 Mettler-Toledo 有限公司的 DMA-1 型动态热机械分析仪研究受热状态下纤维素气凝胶的热机械性能,测试温度范围为 $30 \sim 300^\circ\text{C}$,升温速度为 $3 \text{ K}/\text{min}$ 。

1.3.7 压缩测试

采用万能材料试验机测试复合气凝胶的压缩性能,初始压力为 20 Nt ,压缩速度为 $20 \text{ Nt}/\text{min}$,压缩变量为 80%。

1.3.8 扫描电镜(SEM)分析

采用德国 Carl Zeiss 公司的 Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜对镀金后样品进行形貌分析,加速电压为 3 kV 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ /纤维素复合气凝胶的结构表征

图 1 为 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 与纤维素气凝胶的 SEM 图像。其中,图 1(a)所示为 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 粉末 SEM 图像,由图可知,所得 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 为单纯的片状纳米颗粒。图 1(b)~(c)所示为纯纤维素气凝胶与 FL-40 样品中气凝胶内壁 SEM 图,对比发现,纯纤维素气凝胶表面光洁, $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ /纤维素复合气凝胶内壁粗糙, $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 粉末被包裹于纤维素内壁或堆积于纤维素气凝胶内壁表面,纳米颗粒均匀分布。

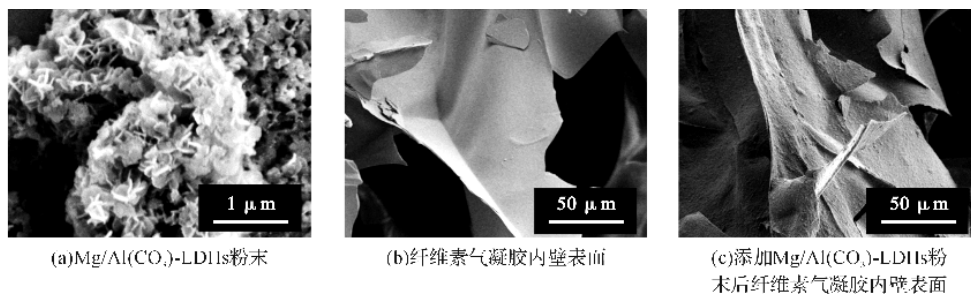


图 1 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 与纤维素气凝胶的 SEM 图像

经测定,纯纤维素气凝胶与复合纤维素气凝胶的密度及孔隙率如表1所示。随着LDHs比例的增加,复合气凝胶密度略有增加,孔隙率变化不显著。因此LDHs的存在对纤维素气凝胶基本结构性能影响较小。

表1 纤维素气凝胶密度及孔隙率表

测试指标	纯纤维素气凝胶	FL-20	FL-40
$\rho_v/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.043 7	0.049 6	0.053 0
$P/\%$	97.09	96.71	96.50

2.2 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ /纤维素复合气凝胶的机械性能分析

图2为不同配比的复合纤维素气凝胶的压缩应力-应变曲线。从压缩应力-应变曲线可见,纯纤维素气凝胶为韧性材料,较软,初受载荷时,压缩应变滞后明显,压缩过程未出现明显屈服,当压缩应变为80%时,最大载荷约为0.759 3 MPa。添加 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒后,材料的压缩强度显著上升,样品FL-20的压缩应变为11.25%时,复合气凝胶出现明显的压缩屈服点,FL-40较FL-20出现屈服时的压缩应变位置提前,FL-40的最大载荷为1.502 9 MPa,是纯纤维素气凝胶的1.98倍,因此随着 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 添加量的梯度增加, $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ /纤维素复合气凝胶转变为强而韧的材料。 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒均匀分散于复合材料中,由于表面吸附水的存在,片状的纳米结构与纤维素间相容性良好,力经纳米颗粒诱导分散并减小,产生切力屈服,从而增强外力承受能力^[15]。曲线中有不同程度的波动是由于气凝胶多孔结构孔径分布不均或纳米颗粒局部不均导致材料内部出现缺陷所致。

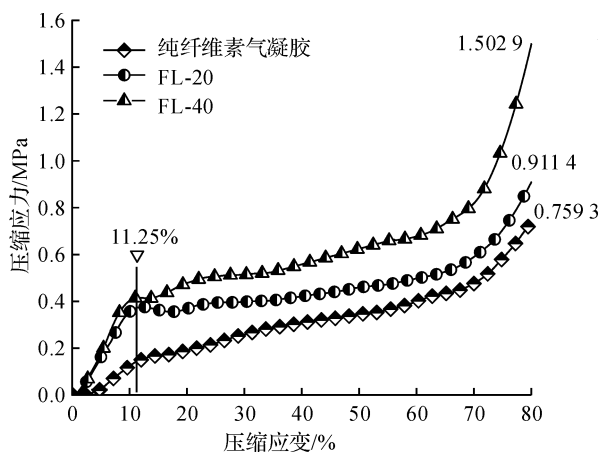
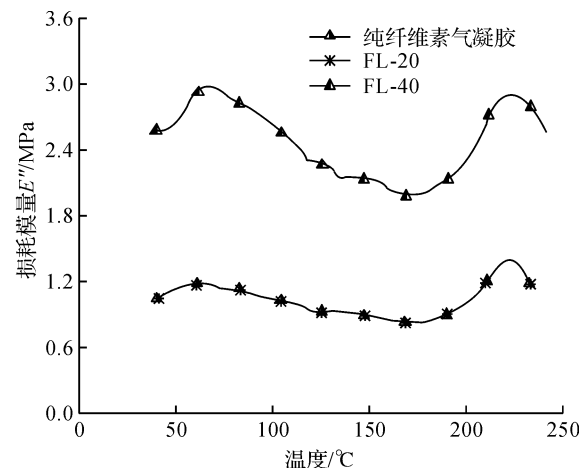


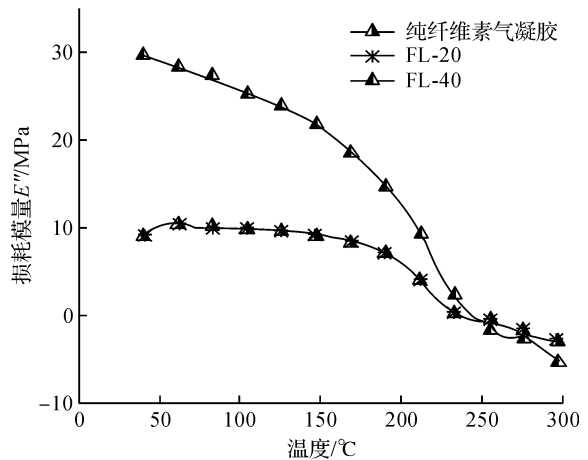
图2 纯纤维素气凝胶及复合纤维素气凝胶压缩应力-应变曲线

图3所示为材料动态热机械分析结果。 E'' 代表损耗模量,是材料在形变过程中能量损失转变为热

的部分, E' 则表示储能模量,由材料的粘弹性引起。由图3可知,纯纤维素气凝胶与FL-20的损耗模量与储能模量曲线基本一致,而FL-40初始损耗模量与储能模量分别为纯纤维素气凝胶的2.52倍和3.31倍,且随温度变化,储能模量下降趋势显著,其原因可能是由于添加 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒后,当外力作用使分子链段开始移动时,链间、纳米颗粒间以及纤维素分子链与 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒间均会产生摩擦,并产生能量损耗转化为热量,纳米颗粒含量越高,损耗模量自然越高^[16]。高的储能模量意味着纳米层状双金属氢氧化物颗粒的引入提高材料的刚性,FL-40的储能模量较FL-20和纯纤维素气凝胶高,因此 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 的存在可以提高材料的弹性储能,而FL-40的储能模量随着温度的上升下降的较快也意味着 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 的存在使得材料随温度上升变软得更快,即力学强度下降得更快,直到和纯纤维素气凝胶一致。



(a)损耗模量 E''



(b)储能模量 E'

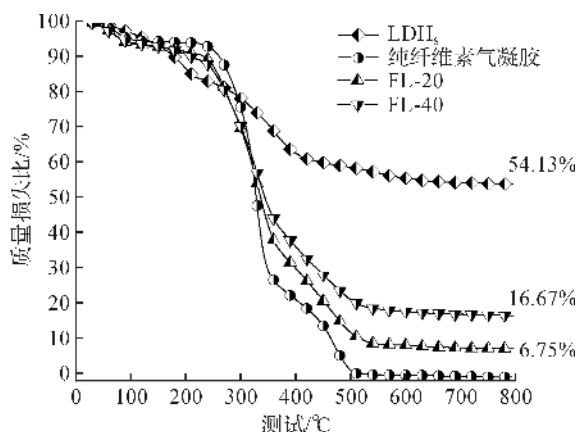
图3 纤维素气凝胶损耗模量 E'' 及储能模量 E' 随温度变化曲线

图4为 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 与纤维素气凝胶的 TG 和 DTG 曲线。由图4(a)可知,复合气凝胶的残余质量随 LDHs 质量的增加上升,且热分解速率随之下降,复合纤维气凝胶热稳定性随 LDHs 增加而提升。图4(b)为 LDHs 热分解过程随温度上升的 DTG 曲线,LDHs 纳米颗粒的在该温度范围内,热分解主要分成三段:在温度低于 100°C 时,吸附在层状双金属氢氧化物颗粒表面的吸附水逐渐气化脱附;随温度继续上升到 230°C 时,金属离子层板间的水分子在热作用下不断脱除;而当温度继续上升至 350°C 时,层板间的碳酸根离子分解,释放出 CO_2 ,直至温度达 600°C 左右,质量基本不再发生变化,而层状双金属氢氧化物由正八面体层板结构逐渐转化为尖晶石结构的层状双金属氧化物^[17],最终残余质量为 54.13% 。其中,质量随温度上升而下降变化较为显著的区间主要为 $100\sim 230^\circ\text{C}$ 和 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 两个区间内。

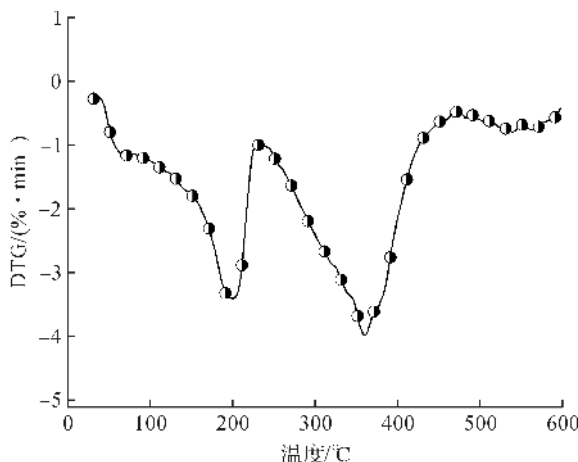
图4(c)为不同组分纤维素气凝胶 DTG 曲线,结合图4(a)知, $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs/纤维素复合气凝胶的热分解速率及残余质量比随 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 纳米颗粒的增加而增加,其中 FL-20 及 FL-40 残余质量较纯纤维素气凝胶分别由 0 上升到 6.75% 和 16.67% ,二者热分解温度较纯纤维素气凝胶分别提升 5.93°C 及 8.19°C ,这意味着,复合材料的热稳定性也随着 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 含量的增加而增加。出现以上现象的原因是,当气凝胶材料受热时, $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 在 200°C 及 360°C 处分别会进行层间水的脱除和 CO_3^{2-} 的分解,该过程需破坏层间水与 CO_3^{2-} 间氢键及 CO_3^{2-} 内的共价键并吸收大量的热,从而在继续升温的过程中,随着 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 添加量的增加,吸收的能量越多,则为纤维素分子炭化提供的热能显著降低,最终表现出材料的热稳定性提升。

2.3 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 增强纤维素复合凝胶机理探讨

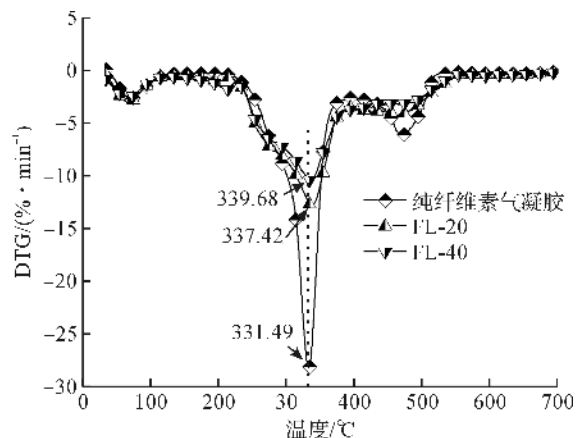
图5所示为 LDHs 及添加 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 前后纤维素气凝胶的红外光谱图。对比图5中各条曲线发现,复合气凝胶中未出现新的峰,再次说明 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 与纤维素之间的复合并非通过化学键结合,而是物理复合。对比各峰频率变化发现,复合气凝胶中 FL-20、FL-40 分别在 3448.19 cm^{-1} 、 3442.92 cm^{-1} 附近处出现的由 O—H 伸缩振动引起的红外吸收峰较纯纤维素气凝胶在 3457.87 cm^{-1} 处出现的峰峰频下降,说明纤维素与 LDHs 复合的



(a) $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 及不同组成纤维素气凝胶 TG 曲线



(b) LDHs 的 DTG 曲线



(c) 不同组成纤维素 DTG 曲线

图4 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)$ -LDHs 纳米颗粒与复合纤维素气凝胶的 TG 及 DTG 曲线

过程中,两种分子之间可能存在着氢键作用^[18]。图谱中 2920.00 cm^{-1} 附近处的吸收峰是由 C—H 的伸缩振动引起的,纯纤维素气凝胶中 1432.82 cm^{-1} 出现的峰是由 $-\text{CH}_2-$ 剪式振动引起的,FL-20、FL-40 分别在 1647.71 cm^{-1} 及 1636.93 cm^{-1} 处出现的峰是由纤维素分子链上 O—H 的弯曲振动引起的,该峰在纯纤维素上表现不明显。纯纤维素气

凝胶中 1432.82 cm^{-1} 出现的峰是由 $-\text{CH}_2-$ 剪式振动引起的,当纤维素与 LDHs 复合后,LDHs 在 1362.74 cm^{-1} 处由 CO_3^{2-} 引起的吸收峰叠加,在 FL-20 及 FL-40 中分别形成 1373.46 cm^{-1} 及 1369.81 cm^{-1} 两叠加峰且峰宽变宽,随 LDHs 添加量的增加,该峰右移。纯纤维素气凝胶及 FL-20、FL-40 分别在 1078.35 、 1066.24 cm^{-1} 及 1062.26 cm^{-1} 附近及主峰两侧一系列凸起代表纤维素最强峰宽波频段,主要由纤维素分子环上的 C—O 振动引起,对比发现,复合气凝胶中该波段向低频处移动,再次说明 LDHs 与纤维素分子链之间存在氢键作用。这些氢键作用的存在同样促使复合纤维素气凝胶热稳定性提升。

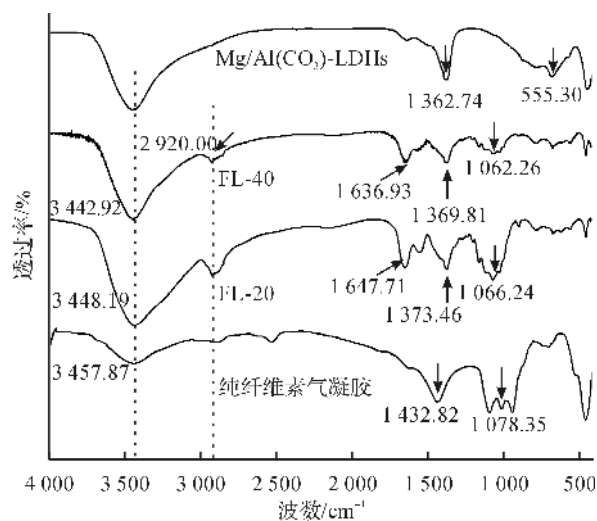


图5 Mg/Al(CO₃)-LDHs 与纤维素气凝胶的红外光谱图

图 6(a) 为实验所得 Mg/Al(CO₃)-LDH 的 XRD 曲线,图中各峰均为层状双金属氢氧化物的特征峰,晶面(003)、(006)、(009)对应的峰体现 LDHs 典型的类水滑石结构,晶相结构良好;(110)和(113)晶面平行,体现层状双金属氢氧化物晶体结构的规整性(JCPDS-14-191);图中未出现杂峰,说明所得 Mg/Al(CO₃)-LDHs 是符合预期的单纯 LDHs 粉末^[19]。图 6(b) 所示为实验所得纯纤维素气凝胶、FL-20、FL-40 与纤维素的 XRD 曲线。通过对比可知,Mg/Al(CO₃)-LDHs/纤维素复合气凝胶中成功复合了 Mg/Al(CO₃)-LDHs,且纤维素由废弃棉纤维转变为纤维素气凝胶的过程中,实现纤维素I向纤维素II的转变,由于纤维素在碱/尿溶液中彻底溶解分散成单个分子,并经 MBA 交联,纤维素的规整度和结晶度均有所下降^[20],故纯纤维素气凝胶强度不高,而添加 LDHs 纳米颗粒后,由于 LDHs 为晶相结构良好的纳米颗粒,材料整体结晶度提升,强度增强。

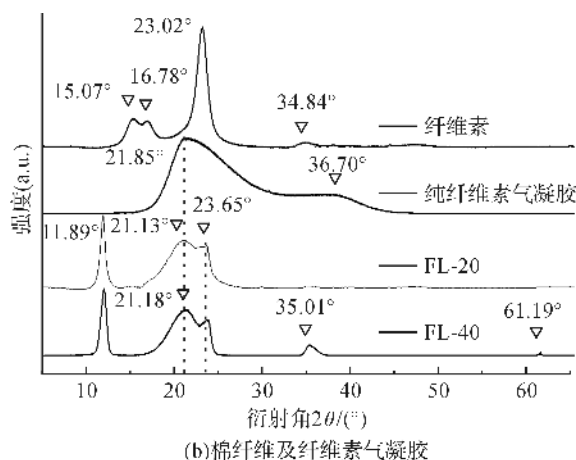
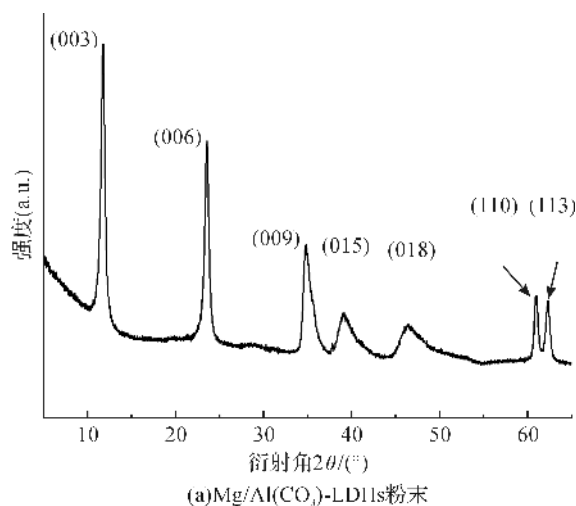


图6 Mg/Al(CO₃)-LDHs 粉末、棉纤维及纤维素气凝胶的 X 射线衍射图

图 7 所示为不同纤维素溶液粘度变化曲线。纯纤维素溶液在恒温 and 恒定剪切速率条件下,由于纤维素分子链较长,分子间的解缠不易,切力受阻,表现出一定的黏稠性;添加交联剂后,随着时间的增加,分子链间开始发生交联反应,分子间的相对滑移减少,切力受阻略有减少,因而粘度有一定程度的下降,而黏稠性本质不变^[21]。而当 Mg/Al(CO₃)-LDHs 添加量为 20% 时,纳米颗粒的存在增加了分子链间的距离,因而纤维素长链分子间的交缠减少,在溶液中主要表现出一定的增塑性。另一方面,Mg/Al(CO₃)-LDHs 进入溶液中形成乳液状,纤维素溶液的极性溶剂与层状双金属氢氧化物表面的吸附水形成薄的界面,界面张力较大,由于纳米颗粒数量较多,纤维素分子链段与纳米颗粒间形成桥联结构,因而连段和颗粒的运动被互相挟制,表现出一定的增稠性,因此当添加量继续增加到 40% 时,溶液整体表现出了明显上升的黏稠性。

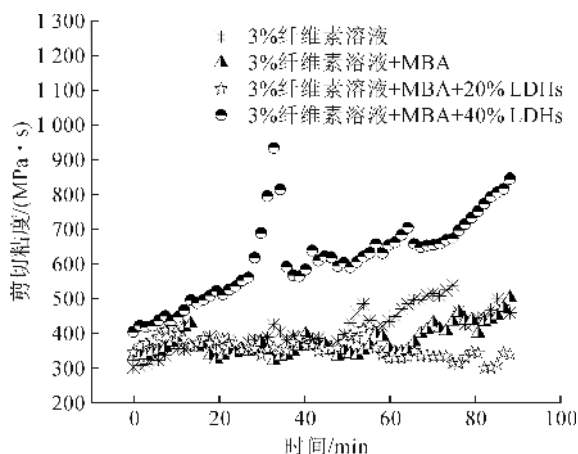


图7 不同纤维素溶液中的剪切粘度随时间变化曲线

3 结论

本文利用自制 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 无机纳米颗粒和废棉纤维制备不同配比的 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ /纤维素复合气凝胶,得到如下主要结论:

a) $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒可以在不影响纤维素气凝胶基本特性的情况下增强材料的机械性能和热稳定性,随着 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 添加量的增加,气凝胶由准韧性转变为韧性增强材料,热稳定性不断提高。

b) 当 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒与纤维素的质量比为 2:5 时,FL-40 最大压缩应力为纯纤维素气凝胶的 1.98 倍,初始损耗模量与储能模量分别为纯纤维素气凝胶的 2.52 倍和 3.31 倍,且随温度变化,储能模量下降趋势显著。

c) 添加 $\text{Mg}/\text{Al}(\text{CO}_3)\text{-LDHs}$ 纳米颗粒后,复合材料随温度上升热分解速率较纯纤维素气凝胶显著变小,FL-20、FL-40 分解后残余质量分别由 0 上升了 6.75% 及 16.67%。

参考文献:

- [1] Nguyen S T, Feng J, Ng S K, et al. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 445(6): 128-134.
- [2] Hou X B, Zhang R B, Fang D N. An ultralight silica-modified $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ aerogel composite with ultra-low thermal conductivity and enhanced mechanical strength [J]. Scripta Materialia, 2018, 143: 113-116.
- [3] Buchtová N, Budtova T. Cellulose aero-, cryo- and xerogels: Towards understanding of morphology control [J]. Cellulose, 2016, 23(4): 2585-2595.
- [4] Guo L M, Chen Z L, Lyu S Y, et al. Highly flexible

cross-linked cellulose nanofibril sponge-like aerogels with improved mechanical property and enhanced flame retardancy[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179: 333-340.

- [5] 邱程广,王玮,陈帅,等. 纤维素/聚氨酯复合气凝胶的制备[J]. 纤维素科学与技术, 2014, 22(2): 40-45.
- [6] 石小靖,张瑞芳,何松,等. 玻璃纤维增韧 SiO_2 气凝胶复合材料的制备及隔热性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 129-135.
- [7] Tan C, Cao X, Wu X, et al. Recent Advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6225-6331.
- [8] Wang J, Jin C, Sun Q, et al. Fabrication of nanocrystalline anatase TiO_2 in a graphene network as a bamboo coating material with enhanced photocatalytic activity and fire resistance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 702: 418-426.
- [9] Qian Y, Zhou S, Chen, X. Flammability and thermal degradation behavior of ethylene-vinyl acetate/layered double hydroxides/zinc borate composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(3): 353-361.
- [10] Bouaziz Z, Djebbi M A, Soussan L, et al. Adsorption of nisin into layered double hydroxide nanohybrids and in-vitro controlled release [J]. Materials Science & Engineering C, 2017, 76: 673-683.
- [11] Zhang L, Chen R, Hui K N, et al. Hierarchical ultrathin NiAl layered double hydroxide nanosheet arrays on carbon nanotube paper as advanced hybrid electrode for high performance hybrid capacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 554-563.
- [12] Shan R R, Yan L G, Yang K, et al. Adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ by Mg-Al-CO_3 and magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg-Al-CO}_3$ -layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 299(9): 42-49.
- [13] Huang G, Chen S, Song P, et al. Combination effects of graphene and layered double hydroxides on intumescent flame-retardant poly(methyl methacrylate) nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2014 (88/89): 78-85.
- [14] 廖骞. 功能性纤维素气凝胶的制备及其在水净化中的应用研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 23-27.
- [15] 谢红跃,王滔,高达,等. 无机材料对沥青-环氧树脂复合材料的性能影响[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(7): 14-23.
- [16] Li C, Wan J, Pan Y T, et al. Sustainable, biobased silicone with layered double hydroxide hybrid and their application in natural-fiber reinforced phenolic composites

- with enhanced performance [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(6), 3113-3121.
- [17] Marton S, Gabor V, Zoltan K, et al. Ultrasonically-enhanced preparation, characterization of CaFe-layered double hydroxides with various interlayer halide, azide and oxo anions (CO₃²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻) [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40: 853-860.
- [18] 付菁菁, 何春霞, 王思群. 浸渍过程对纳米纤维素/二氧化硅复合气凝胶结构与性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2019-2023.
- [19] Nejati K, Keypour H, Nezhad P D, et al. Experimental design for the optimization of the synthesis conditions of Zn-Al-layered double hydroxides nanoparticles based on X-ray diffraction data [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2015, 608(1): 177-189.
- [20] 杨秀琴, 梁亚男, 郑玉成, 等. NMMO 法棉纤维素薄膜的制备及性能分析[J]. 塑料工业, 2016, 44(12): 134-137.
- [21] 陈京环. 基于溶解-再生过程纤维素基材料的构建与研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016: 1-52.

Mechanical analysis of Mg/Al (CO₃)-LDHs/cellulose aerogels

LUO Xiaolei¹, LI Zhen¹, ZHANG Meifei², MA Tingfang², LIU Lin¹, YAO Junming¹

(1. Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Wensli Group Co. Ltd., Hangzhou 310021, China)

Abstract: Mg/Al(CO₃)-layered double hydroxides (Mg/Al(CO₃)-LDHs) were prepared via double titration coprecipitation method and then compounded with cellulose for the porous materials Mg/Al(CO₃)-LDHs/cellulose composite aerogels. The Mg/Al(CO₃)-LDHs/cellulose composite aerogels were tested by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FITR) and dynamic thermomechanical analysis (DMA) to analyze their morphology, thermal stability and mechanical properties by the addition amount of Mg/Al(CO₃)-LDHs nanoparticle. The result showed that LDHs enhanced the mechanical and thermal stability of the material while maintaining the porous morphology of the aerogels. The mechanical and thermal stability were all improved with the increasing Mg/Al(CO₃)-LDHs, when the mass ratio of Mg/Al(CO₃)-LDHs and cellulose is 2 : 5, the maximum compressive stress of composite cellulose aerogels was nearly double the maximum compressive stress of pure cellulose aerogels.

Key words: layered double hydroxides; thermostability; dynamic mechanical property; cellulose aerogels

(责任编辑: 刘国金)