

学校编码: 10384

分类号____密级

学 号: 20720131150080

UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

制备有序纳米纤维素薄膜及其在杂化材料
可控制备中的应用

Assembly of Oriented Cellulose Nanocrystal Thin Films and
Their Applications in Controllable Fabrication of
Composites

杨丹琴

指导教师姓名: 刘向阳 教授

姜 源 副教授

专 业 名 称: 软物质与功能材料

论文提交日期: 2016年 月

论文答辩时间: 2016年 月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2016年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

纤维素纳米晶体 (CNC) 是一种新兴的一维纳米材料, 由于具有密度低、长径比可调、高弹性模量和高强度、生物相容性好以及丰富的组装行为等优点在先进功能材料、光电子器件、医疗设备等重要领域应用前景广阔。其性能与组装行为, 尤其是宏观尺度上的组装结构密切相关。CNC 的单轴取向组装体可实现基于溶液法的功能化薄膜材料的低成本制备。然而, 迄今为止, 很少研究者能够提供可靠的方案获得宏观尺度有序的密堆积 CNC 组装体, 从而限制了 CNC 基的组装体在众多功能材料和器件中的广泛应用。因此, 本文研究首次利用一种简单通用的垂直提拉法用于制备宏观尺度的单轴取向 CNC 薄膜。系统研究了三个参数包括提拉速率、CNC 分散液的浓度以及添加剂, 来优化实验过程获得了单轴取向的 CNC 薄膜。同时研究了蒸发诱导自组装法和旋涂法对 CNC 其它组装行为的影响。采用 POM 和 AFM 来表征组装体从向列相到单轴取向跨尺度的结构转变, 并通过分析 AFM 图中 CNC 粒子数的角度分布来定量计算 CNC 薄膜的向列取向度。成功获得宏观尺度有序的 CNC 单轴取向薄膜之后, 我们继续考虑了其在两个方面的应用: 诱导高分子有序结晶和后续的仿生矿化及与其它一维材料的共组装。一, 利用上述所得的单轴取向 CNC 薄膜作为模板诱导结晶高分子——聚己内酯 (PCL) 外延生长得到高度取向的 PCL/CNC 复合薄膜。有意思的是, 通过控制 CNC 的组装行为可实现对聚合物基质的取向可调。之后, 将这种薄膜作为碳酸钙矿化的聚合物基质, 通过多步矿化过程获得了 3D 取向的片层状方解石晶体, 利用 SEM、POM、XRD 以及 Raman 光谱等手段对碳酸钙的形貌和晶型进行分析。研究发现, 在适当的矿化条件下, 高度取向聚合物基质的设计对于碳酸钙 3D 取向结晶具有重要的模板作用。二, 基于上述成功制备单轴取向 CNC 薄膜的组装方式, 我们将 CNC 与 SWNTs 通过共组装方式, 优化实验参数后得到了密堆积的取向排列最佳的 SWNTs 薄膜样品并采用多种显微技术和偏光拉曼光谱进行定量分析。简而言之, 可控组装的发展对于制备具有不同组装行为的 CNC 薄膜可以协助功能 1D 纳米材料的组装, 为其寻找更多地应用机会。

关键词: 纤维素纳米晶体; 单轴取向; 生物矿化; 单壁碳纳米管

Abstract

Cellulose nanocrystals (CNC) is an emerging 1D nanomaterial for fabrication of cellulose-based advanced materials that may be applied for fabrication of optoelectronic devices, sensors, medical equipment, and other fields due to its low density, variable aspect ratio, high elastic modulus and strength, biocompatibility, and rich assembly behaviors. Alignment of CNCs into a uniaxial array enables the solution-based, low-cost fabrication of functional thin films. To date, a limited number of studies provide reliable approaches to achieving thin films composed of densely-packed CNCs spanning the macroscopic distance, which deteriorates the widespread integration of low dimensional nanomaterial-based functional composites and devices. Here we first demonstrate a simple dip-coating method of assembling CNC into a uniaxial thin film macroscopically. Three parameters including the lifting rate, the concentration of CNC in the dispersion, and the presence of a polymeric additive have been studied systematically to optimize processing parameters to achieve uniaxial CNC thin films. The evaporation induced self-assembly and the spin coating method have also been studied for investigating other CNC assembly behaviors. POM and AFM tools were used to confirm the structural details of the samples on multiple length scales. Particularly, the assembly behaviors were quantitatively confirmed by analyzing the value of the in-plane nematic order parameter (S) with AFM images. In the follows, we find two representative case studies by using the uniaxial CNC thin films, namely design of laterally-oriented polymer thin film for biomimetic mineralization use and coalignment of a tough single-walled carbon nanotubes (SWNTs). First, we use the uniaxial CNC thin film as a template to design a highly-oriented polymeric matrix - PCL. Remarkably, the orientational factor of the polymeric matrix is readily tunable via controlling the assembly behaviors of CNC. Afterwards, the polymer matrix of PCL/CNC hybrid thin film was applied for the mineralization use to achieve a fully-oriented calcitic thin film via a multistage mineralization process. The structural information of the PCL thin film and CaCO_3 crystals were confirmed by POM, SEM, XRD, and Raman

spectroscopy. Our findings demonstrate that the uniaxial CNC thin film can template the deposition of highly oriented polymeric matrices for the oriented mineralization use. In addition, we note that the uniaxial CNC thin film can be used for coassembly of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) – a stiff 1D nanoitems. Optimization of processing parameters can help to achieve the uniaxial densely-packed CNC-SWNT hybrid thin film. The polarized Raman spectroscopy provides a quantitative method to determine the uniaxial alignment of the hybrid thin film. In short, development of the controllable assembly approaches to fabricating CNC thin films with distinct assembly behaviors may expand its applicational opportunities in assembly and crystallization of functional materials.

Keywords: Cellulose nanocrystals, uniaxial alignment, biominalization, single-wall carbon nanotubes

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 胶体系统.....	1
1.1.1 胶体颗粒间的相互作用.....	2
1.2 各向异性胶体颗粒系统	4
1.2.1 各向异性胶体颗粒.....	4
1.2.2 棒状胶体粒子的组装行为.....	5
1.3 纤维素纳米晶体的组装行为研究	5
1.3.1 纤维素纳米晶体的制备.....	5
1.3.2 纤维素纳米晶体的组装行为研究进展.....	8
1.3.3 纤维素纳米晶体薄膜的组装方法.....	11
1.3.4 纤维素纳米晶体作为模板在复合材料中的应用.....	17
1.4 本实验的研究目的、意义及研究内容	21
1.4.1 实验目的及意义.....	21
1.4.2 研究内容.....	22
第二章 实验及表征手段	24
2.1 实验原料及仪器设备	24
2.1.1 实验原料.....	24
2.1.2 实验设备及器材.....	25
2.2 样品制备	25
2.2.1 CNC 分散液的制备.....	25
2.2.2 采用不同组装方法制备 CNC 薄膜.....	26
2.2.3 以 CNC 薄膜为模板诱导 PCL 外延生长	27
2.2.4 以 PCL/CNC 复合薄膜为模板调控碳酸钙 3D 取向结晶	27
2.2.5 以 CNC 为模板制备单轴取向排列的 SWNTs 薄膜	28
2.3 主要的分析测试与表征方法	28

2.3.1 X-射线衍射仪分析	28
2.3.2 偏光显微镜分析.....	28
2.3.3 透射电子显微镜分析.....	29
2.3.4 原子力显微镜分析.....	29
2.3.5 扫描电子显微镜分析.....	29
2.3.6 热重分析.....	29
2.3.7 拉曼及偏光拉曼光谱分析.....	29
2.3.8 CNC 薄膜向列取向度的计算.....	29
第三章 CNC 分散液的制备及其组装行为研究	31
3.1 引言.....	31
3.2 CNC 的结构形貌及性能分析.....	32
3.2.1 CNC 的电位值、微观形貌及粒径分析.....	32
3.2.2 CNC 薄膜的结晶形态分析.....	33
3.2.3 CNC 热稳定性分析.....	33
3.3 蒸发诱导自组装法对 CNC 薄膜组装行为的影响.....	35
3.3.1 CNC 薄膜的液晶性分析.....	35
3.3.2 手性向列相 CNC 薄膜的形貌分析.....	35
3.4 垂直提拉法对 CNC 薄膜组装行为的影响.....	36
3.4.1 CNC 薄膜厚度分析.....	38
3.4.2 提拉速率的影响.....	39
3.4.3 分散液的浓度的影响.....	42
3.4.4 添加剂的影响.....	43
3.4.5 垂直提拉法制备单轴取向的 CNC 薄膜的组装机理探讨.....	44
3.5 旋涂法对 CNC 薄膜组装行为的影响.....	46
3.6 本章小结	47
第四章 以 PCL/CNC 复合薄膜为模板调控碳酸钙 3D 取向生长的结果与讨论.....	49
4.1 引言.....	49

4.2 以 CNC 薄膜为模板诱导 PCL 外延生长研究	50
4.2.1 PCL/CNC 复合薄膜的微观形貌分析	50
4.2.2 PCL/CNC 复合薄膜的结晶形态分析	53
4.3 碳酸钙在双轴取向 PCL/CNC 薄膜表面 3D 取向生长研究	55
4.3.1 碳酸钙在双轴取向 PCL/CNC 薄膜表面的矿化流程	55
4.3.2 碳酸钙的晶型研究.....	55
4.3.3 碳酸钙晶体的形貌和取向分析.....	57
4.3.4 碳酸钙晶体的多步矿化过程.....	58
4.3.5 可溶性添加剂 PAA 对碳酸钙结晶行为的影响	61
4.4 碳酸钙在多晶 PCL/CNC 薄膜表面矿化的结果与讨论	62
4.4.1 碳酸钙的形貌分析.....	62
4.4.2 碳酸钙晶体的晶型分析.....	63
4.5 碳酸钙在球晶 PCL 薄膜表面多步矿化过程	63
4.6 碳酸钙在高度取向的聚合物基质表面 3D 取向生长的机理探讨	65
4.7 本章小结	65
第五章 单轴取向 CNC-SWNTs 复合薄膜的结果与讨论	66
5.1 引言.....	66
5.2 实验对比对 CNC-SWNTs 复合材料取向排列的影响	66
5.3 提拉速率对 CNC-SWNTs 复合材料取向排列的影响	67
5.4 单轴取向排列的 SWNTs 薄膜的微观形貌分析	68
5.5 单轴取向排列的 CNC-SWNTs 复合薄膜的定量取向分析	69
5.6 本章小结	70
第六章 结论与展望	71
参考文献	73
致谢	87
攻读硕士学位期间的科研成果	88

Contents

Abstract in Chineses	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Colloidal system	1
1.1.1 Interaction between colloidal particles	2
1.2 Anisotropic colloidal particles system	4
1.2.1 Anisotropic colloidal particles	4
1.2.2 Assembly behaviors of rod-like colloidal particles.....	5
1.3 Research of assembly behaviors of cellulose nanocrystals	5
1.3.1 Preparation of cellulose nanocrystals.....	5
1.3.2 Research progress of assembly behaviors of nanocellulose	8
1.3.3 Fabrication methods of cellulose nanocrystal thin films	11
1.3.4 Nanocellulose as a template in the application of composites.....	17
1.4 The research purpose, significance and contents	21
1.4.1 The research purpose and significance	21
1.4.2 The research contents.....	22
Chapter 2 Preparation And Characterization Methods	24
2.1 Materials and Equipments	24
2.1.1 Materials	24
2.1.2 Experimental equipments and apparatuses	25
2.2 Preparation	25
2.2.1 Fabrication of CNC dispersion	25
2.2.2 Fabrication of CNC thin films using different assembly methods.....	26
2.2.3 Use CNC as a template for PCL epitaxial growth	27
2.2.4 Use PCL/CNC hybrid thin films as templates to control 3D oriented growth of CaCO ₃	27
2.2.5 Use CNC as a template to fabrication of alignment SWNTs thin film	28

2.3 Characterization methods	28
2.3.1 XRD analysis	28
2.3.2 POM analysis	28
2.3.3 TEM analysis	29
2.3.4 AFM analysis	29
2.3.5 SEM analysis	29
2.3.6 TG analysis	29
2.3.7 Raman and Polarization Raman analysis	29
2.3.8 Calculation of the nematic order parameter	29
Chapter 3 Fabrication of CNC Dispersion and Research of its Assembly Behavior	31
3.1 Introduction	31
3.2 The structure morphology and performance analysis of CNC	32
3.2.1 The zeta potential, microstructure and size of CNC	32
3.2.2 The crystallization of CNC thin film	33
3.2.3 Thermal stability analysis of CNC.....	33
3.3 Effect of evaporation induced self-assembly method on CNC thin film assembly behaviors	35
3.3.1 The structure analysis of CNC thin film	35
3.3.2 Morphology analysis of cholesteric CNC thin film	35
3.4 Effect of dip-coating method on CNC thin film assembly behaviors	36
3.4.1 Analysis of the thickness of CNC thin film	38
3.4.2 Effect of the lifting rate of dispersion	39
3.4.3 Effect of the concentration of dispersion	42
3.4.4 Effect of the polymeric additive.....	43
3.4.5 The assembly mechanism research of uniaxial CNC thin film.....	44
3.5 Effect of spin coating method on CNC thin film assembly behaviors	46
3.6 Conclusion	47
Chapter 4 Results and Discussion of 3D Orientated Growth of	

CaCO₃ using PCL/CNC Hybrid Thin Films as Templates	49
4.1 Introduction	49
4.2 Research the PCL epitaxial growth using CNC as a template.....	50
4.2.1 Microstructure analysis of PCL/CNC hybrid thin films	50
4.2.2 Crystallization analysis of PCL/CNC hybrid thin films	53
4.3 Research of 3D oriented growth of CaCO₃ on biaxially oriented PCL/CNC hybrid thin film	55
4.3.1 The mineralization process of CaCO ₃ thin films on biaxially oriented PCL/CNC hybrid thin film.....	55
4.3.2 Crystallization analysis of CaCO ₃	55
4.3.3 Morphology and orientation of CaCO ₃	57
4.3.4 Multistage mineralization of CaCO ₃ thin films.....	58
4.3.5 Effect of PAA on crystallization behavior of CaCO ₃	61
4.4 Results and discussion of mineralization of CaCO₃ on polycrystalline PCL/CNC hybrid thin film	62
4.4.1 Morphology and orientation analysis of CaCO ₃	62
4.4.2 Crystallization analysis of CaCO ₃	63
4.5 Multistage mineralization of CaCO₃ crystals on spherulite PCL thin film.....	63
4.6 3D oriented CaCO₃ on the surface of highly oriented polymer matrix..	65
4.7 Conclusion	65
Chapter 5 Results and Discussion of alignment of CNC-SWNTs hybird thin film	66
5.1 Introduction.....	66
5.2 Effect on the ratio of CNC and SWNTs	66
5.3 Effect on the lifting rate.....	67
5.4 Morphology analysis of alignment SWNTs thin film.....	68
5.5 Quantitative analysis of CNC-SWNTs hybird thin film.....	69

5.6 Conclusion	70
Chapter 6 Conclusion and Outlook.....	71
Reference.....	73
Acknowledgement	87
Appendix: Paper and Patents Published during Master Study	88

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

纤维素是自然中最丰富的天然高分子材料，它每年的产量超过 $7.5 \times 10^{10} \text{ t}^{[1]}$ 。^{2]}。这种几乎取之不尽用之不竭的可持续聚合物资源同时拥有独特的物理和化学性质使得它不同于其他的材料和产品。近年来石油资源日益枯竭和环境污染日益严重，纤维素这种绿色环保的资源开发以及运用具有十分重要的战略意义。通过强酸解木材、棉花或其他类型的纤维素资源得到的拥有高结晶度的纳米尺度纤维素被称为纤维素纳米晶体（Cellulose nanocrystals, CNC），它是一种刚性的棒状粒子，是一种新兴 1D 纳米材料。CNC 分散液属于胶体系统，是一个多分散体系，在合适的条件下具有动力学稳定性。CNC 可以通过酸解制备，根据纤维素的原料、酸的种类以及水解条件的不同，可以得到不同长径比的 CNC。CNC 拥有许多优良的性能，如亲水性好、透明度高、高结晶度、高杨氏模量和强度、比表面积大等，相比传统的无机纳米颗粒，CNC 同时具有可再生、可生物降解和生物相容等优点，这些优异的性能使得 CNC 成为理想的聚合物增强材料和发展新型功能化纳米材料^[3]。同时 CNC 表面含有丰富的羟基使得它对外界具有良好的响应性，从而使 CNC 胶体颗粒分散液表现出丰富的组装行为，这种组装行为大大丰富和开阔了它在新型复合材料中的应用，如在模板材料、传感器件、催化、光电设备、分离膜、光学过滤器、新型显示器等具有潜在的应用^[4-10]。因此，CNC 组装行为的研究和理解具有很大的意义。

1.1 胶体系统

胶体通常是指一相或多相体系以一定大小分散在另一连续相中形成一个多相体系，它属于软物质系统^[11]。胶体颗粒的尺度比原子大几个数量级，一般在几纳米到微米之间，它具有不同的形状，可以是有球状、星形、片状、棒状或其他形状等^[12]。胶体可以是固、液或气态，除此之外，还包括一些与胶体性质相同的粗分散体系如分散液、乳浊液和泡沫等。胶体系统广泛存在于日常生活和工业生产中，如牛奶、墨水以及涂料等。在材料科学、化学和生物学领域也非常常见，如水泥、金或银溶胶颗粒、 SiO_2 胶粒或聚合物乳胶粒以及生物学领域的蛋白质、病毒或细菌等。图 1-1 给出了部分系统中的胶体颗粒及临界尺寸大小^[13]。同时，胶体与真溶液存在很大的区别：真溶液是热力学稳定的均匀体

系，而胶体是热力学不稳定的多相分散体系^[11]。胶体是软物质研究的重要方向，理解和研究胶体的组装行为及其相互作用对于研究结构组装体高性能材料具有重要意义。

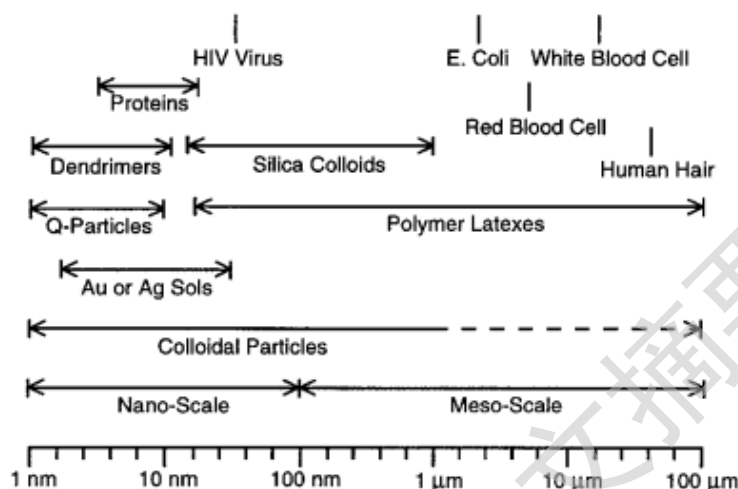


图 1-1. 一些代表性的胶体系统以及它们典型的尺度范围^[13]。

Fig. 1-1 A list of some representative colloidal systems, together with their typical ranges of dimensions^[13].

1.1.1 胶体颗粒间的相互作用

胶体是多分散体系，也是热力学不稳定体系，但胶体会因为受到粒子与粒子之间的相互作用、粒子与溶剂之间的相互作用等因素的影响在介质中能够保持相对稳定一定时间。然而，科学家对胶体粒子之间的相互作用机理深入研究了近两个世纪，这是因为胶体分散行为，尤其是胶体的稳定性、结晶和流动性与它们之间的相互作用有很大的关联性^[14-16]。由于胶体粒子具有大小不一、形状多样且分布各异，是一个极其复杂的系统，若要对粒子间的相互作用及其结构等进行精确的定量分析是非常有挑战性的，通常情况下是以大小相同的球形胶体颗粒作为研究胶体系统稳定性的研究对象，主要是因为它们几何形状简单、易于理论处理。对于电中性的硬胶体微球，颗粒之间的交互作用形成的成对电势能包含两部分：短程的空间排斥作用和长程（距离大于 100 nm）的相互吸引作用，通常也称为范德瓦耳斯吸引力（或 London 色散力或 Hamaker 力）。粒子之间的距离与两个电势能的关系如图 1-2B。对于带电的球形胶体悬浮于含有游离电解质的溶液中，它们之间存在的电势能仍然存在争议，因为实验过程通常

含有很多复杂的效应^[17-22]。但一般情况下，球形带电胶体粒子之间除了范德瓦尔斯相互作用，还有更强的长程库伦静电斥力，也称 Yukawa 电势：

$$U(r) = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon} \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (\text{公式 1-1})$$

其中， r 是两球之间的距离， Z 是单个球表面带电量， a 是球的半径， ε 是指分散介质的介电常数；库伦斥力的大小与游离电解质的浓度有关，因为双电层中抗衡离子的存在会产生屏蔽效应导致库伦斥力迅速下降^[23,24]。两者之间的关系可由 Debye-Hückel 长度表示：

$$\kappa^{-1} = [4\pi(n_s Z + n_i)\lambda_B]^{-1/2} \quad (\text{公式 1-2})$$

其中， n_s ， n_i 分别表示微球与抗衡粒子的浓度， $\lambda_B = e^2 / \varepsilon \kappa_B T$ 。它表示温度为 T 时，单个电荷离子在介电常数为 ε 的流体中的距离（或称 Bjerrum 长度）。该参数与分散液的离子强度的平方根成反比，并且测量的距离超过库伦斥力因抗衡离子的屏蔽效应而忽略了。

这三个电势能的总和即著名的 Derjaguin-Landau-Vervey-Overbeek (DLVO) 电势（如图 1-2C），该电势在胶体理论研究中占有重要的地位，它阐释了粒子之间的距离与电势能之间的关系图；当电解质的浓度很高时，粒子可以有效的屏蔽胶体颗粒间的斥力相互作用（如图 1-2D 所示），因此范德瓦耳力的吸引作用导致粒子团聚。只有电解质浓度非常低的情况下（ $< 10^{-5} \text{ M}$ ），静电斥力的强度才足以保持胶体颗粒在分散介质中的稳定性。球形带电胶体颗粒之间的相互作用除了受分散液中电解质浓度的影响，其它带电粒子或外部带电的表面对其也有重要的影响，因此，带电相似的胶体粒子间同样可以观察到远程相互吸引力，这可能是由于离子的双电层电荷和粒子周围的抗衡离子重新分布造成的^[25]。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.