高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

教育与教学 / Education DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26280

纳米纤维素的制备及其高强度透明薄膜性能调控

李崚湾* 张 博 刘芷苡 龚嘉瑜 王亚琴 曹鹏飞*

(北京化工大学材料科学与工程学院 有机无机复合材料全国重点实验室 北京 100029)

摘 要 为响应国家鼓励发展绿色可持续高分子材料，加强高分子创新人才培养的号召，将纳米纤维素基透明高强度材料前沿研究引入本科教学，设计了包含纳米纤维素的化学合成、薄膜加工和表征测试等领域交叉的综合性实验。通过预氧化实验制备纤维素纳米纤维(CNFs)分散液，进而通过溶液浇筑及热加工制备CNFs薄膜，研究NaClO添加量和添加速率对CNFs薄膜光学与力学性能的影响规律。通过红外光谱、电导滴定对CNFs进行定性和定量分析；通过原子力显微镜、万能试验机和紫外–可见光分光光度计对样品进行结构表征和性能测试。该实验涵盖CNFs化学合成、光学薄膜加工成型、纳米纤维结构表征及性能测试，兼具科研性和实践价值，运用到本科高年级开设的“前沿高分子课程”，有助于激发学生科研兴趣、培养学术思维和创新能力。

关键词 本科实验；绿色高分子材料；纳米纤维素；透光率；力学性能

Preparation and Investigation of High-strength and Transparent Nanocellulose Films

Leng-wan Li*, Bo Zhang, Zhi-yi Liu, Jia-yu Gong, Ya-qin Wang, Peng-Fei Cao*

(*State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract In the present study, we incorporated nanocellulose-based transparent high-strength materials into undergraduate education by designing comprehensive experiments, including the synthesis of nanocellulose, fabrication of films, and characterization testing, providing students with practical experience in green and sustainable polymeric materials, strengthening their understanding of innovative material design and development, and also matching the national development policy. Cellulose nanofibers (CNFs) dispersions were prepared through pre-oxidation experiments, followed by the fabrication of CNF films *via* solution casting and hot press processing. The present study investigated the effects of NaClO content and its drop rate on the optical and mechanical properties of CNF films. Qualitative and quantitative analyses of CNFs were performed using infrared spectroscopy and conductometric titration, respectively. Structure characterization and properties testing experiments were conducted using atomic force microscopes, universal testing machines, and UV-Vis spectrophotometers. The integrated experiments including CNFs synthesis, film processing and fabrication, characterization of nanofiber structures and investigation of the properties. The present study combines both scientific research and practical value, which is incorporated into the “Frontiers in Polymer Science” course offered to senior undergraduate students, helping to stimulate students' interest in scientific research and cultivate their academic thinking and innovative abilities.

Keywords Experiments of undergraduate students; Green polymeric materials; Nanocellulose; Transmittance; Mechanical properties

2026-06-03 收稿, 2026-07-04 录用

基金项目: 新材料重大专项项目资助(项目号 2025ZD0618702); 中央高校基本科研业务费专项(项目号 buctrc202501)

* 通信联系人: 李崚湾, E-mail: lengwan.li@buct.edu.cn; 曹鹏飞, E-mail: caopf@buct.edu.cn

引用: 李崚湾, 张博, 刘芷苡, 龚嘉瑜, 王亚琴, 曹鹏飞. 纳米纤维素的制备及其高强度透明薄膜性能调控. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26280

Citation: Li, L. W.; Zhang, B.; Liu, Z. Y.; Gong, J. Y.; Wang, Y. Q.; Cao, P. F. Preparation and investigation of high-strength and transparent nanocellulose films. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26280

在新时代教育强国与创新人才培养背景下，伴随高等教育改革策略的实施，将理论学习与实践教学相结合已经成为培养大学生科技创新能力的重要途径[1,2]。中共中央、国务院印发的《教育强国建设规划纲要(2024－2035年)》，明确提出要“强化实践育人，完善科教融汇、产教融合协同育人机制”，并将“提高学生创新能力和实践本领”作为教育强国建设的重点任务之一[3]。高校作为人才培养、科技创新的前沿阵地，应推动科研资源和教学资源的相互转化。因此，将前沿研究融入实验教学体系，设计针对新材料、新技术的综合性实验，有助于培养学生的系统思维、创新意识，提升学生实践能力，进而服务于国家拔尖创新人才培养模式的构建。

在国家“双碳”战略与绿色高分子材料产业发展的双重需求下[4,5]，本校材料学科最新开设“前沿高分子创新课程——生物基高分子”课程。该课程围绕生物基高分子材料基础知识、实验室制备及功能化应用等方面展开，弥补了现有高分子课程在生物基材料教学及研究方面的不足。采用“天然高分子—结构设计—功能化应用”递进式教学内容体系，培养学生对生物基高分子材料的基础知识理解及创新研究能力。基于上述课程教学内容安排，同时开设了“纳米纤维素的制备及其高强度透明薄膜性能调控综合实验”作为并修综合实验，以科教融合为导向，涵盖高分子化学、高分子加工、光谱分析和性能、表征测试等培养内容，涉及理论背景研究、实验方案设计、基本实验操作等各项实践。立足新兴材料前沿学术研究，鼓励学生调研文献、自主设计实验方案，培养学生创新能力；使学生亲身参与综合性实验过程，培养学生实践动手能力；利用多元化表征测试手段，激发学生科研兴趣；总结归纳实验现象、分析实验结果，培养学生严谨认真的科研态度。具体实验教学模块、教学内容、培养目标及评价依据如表1所示。

纤维素作为地球上储量最丰富的生物基天然高分子材料，在日常生活及工业生产等领域展现出良好的应用前景。其分子链由*D*-吡喃葡萄糖单元通过*β*-1,4糖苷键连接而成[6]。如图1所示，葡萄糖环上丰富的羟基缔合形成大量分子内和分子间氢键，庞大的氢键网络在赋予其化学稳定性的同时，也使其呈现出高度结晶的聚集态结构，纤维素晶体结构单元具有极高的理论杨氏模量(191~200 GPa)[7,8]。通过自上而下的纳米化设计，可将微米级纤维剥离制备成纳米纤维素，所得材料具有高力学性能、高比表面积、良好的生物相容性和生物降解性等特点，在食品包装、柔性电子、生物医药及日用化妆等领域展现出巨大的应用潜力[9,10]。

通过TEMPO的催化氧化可在不影响纤维素结晶度和晶体尺寸的同时，将C6位置羟基选择性的高效转化为羧酸盐基团[11,12]，机理如图2所示，其中NaClO作为氧化剂在反应进程中消耗，而TEMPO和

表 1 实验教学安排、目标及评价标准

Table 1 Experimental schedule, objectives and evaluation criteria

教学模块	教学内容	学时	培养目标	教学途径	评价依据
课前预习	课前了解实验基本原理，调研文献，设计基本实验方案，提出疑惑	课前	培养学生自主学习、深入思考及创新能力	线上网络教学平台	预习报告
实验讲解	课堂学习过程师生商讨实验方案；教师介绍实验安排，实验注意事项，仪器使用方法，并签署安全承诺书	1	培养学生实验安全意识、方案自主设计能力	课程讲授、案例分解	课堂表现
样品制备	依据方案开展实验，制备不同比例CNFs样品及薄膜；教师巡查实验过程并进行评价、解答疑惑、确保安全	4	培养学生实验规范、团队协作意识及基本实验技能	实验操作、过程指导	课堂表现
性能测试	学生测定样品羧基含量、表征纤维形貌；对薄膜样品进行力学、光学性能和抗黄变等测试	4	掌握仪器使用原理、数据处理方法、培养科研能力	仪器培训、过程指导	课堂表现
实验报告	整理实验数据、汇报实验结论、撰写实验报告	3	培养学生表达及写作能力，养成良好的学术习惯	总结汇报、教师反馈	实验报告

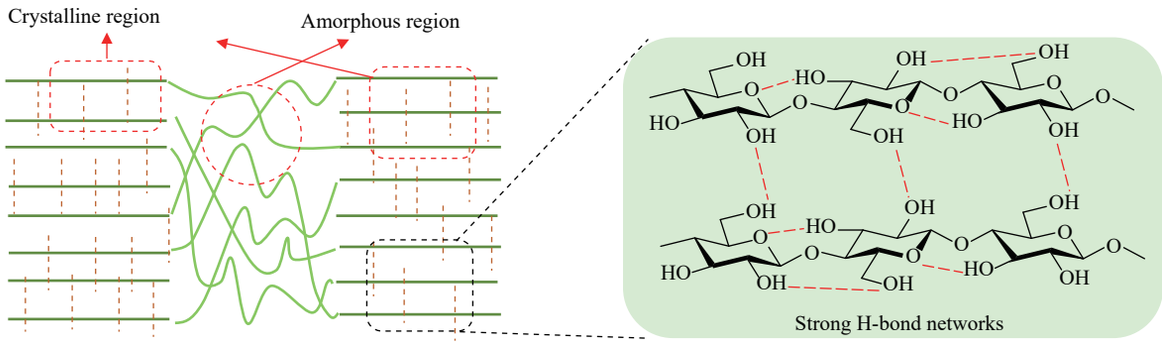


图 1 纤维素材料晶区与非晶区结构及氢键网络示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the crystalline and amorphous regions of cellulose materials and the strong hydrogen-bond network

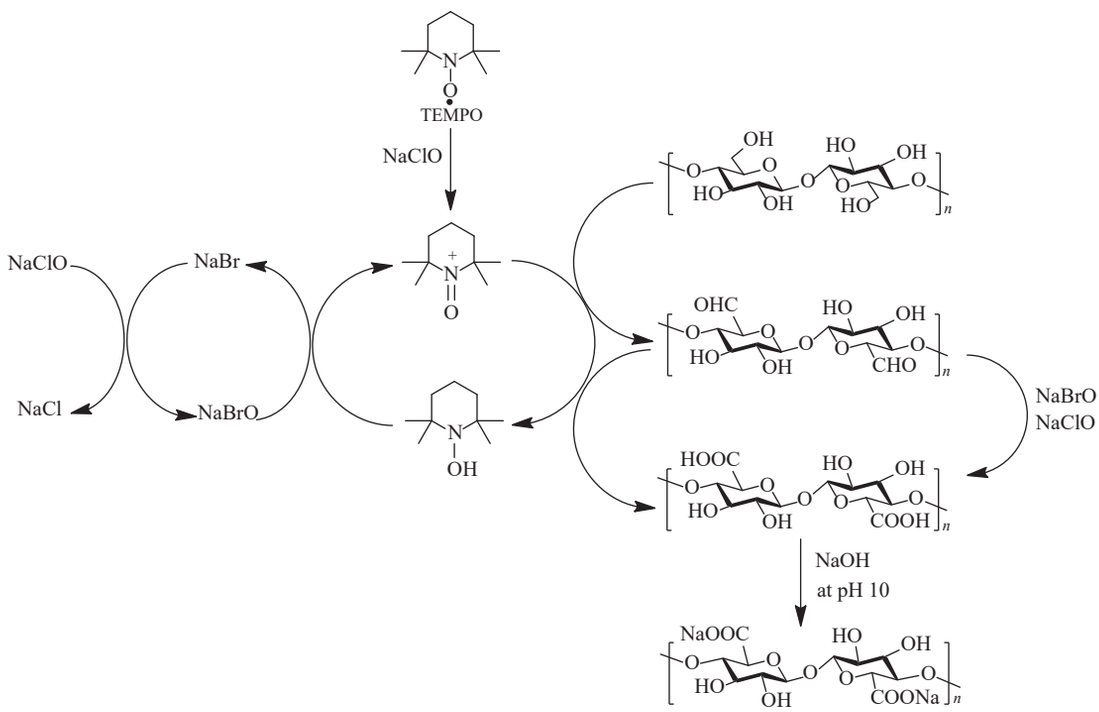


图 2 TEMPO催化的纤维素氧化机理

Fig. 2 Mechanism of TEMPO-mediated selective oxidation of cellulose

NaBr作为催化剂在体系中循环。纤维素微纤之间存在静电相互作用，使氧化后的浆料(TOC)能够在机械处理下转变为均匀分散的纤维素纳米纤维(CNFs)分散液。在传统的TEMPO氧化体系中，通过调节NaClO的投入量可以控制反应程度，但也会显著降低纤维素的聚合度[11,13,14]，并在后续热加工过程中造成黄变，进而降低CNFs薄膜的力学性能以及光学透过率[15]。为探究TEMPO氧化过程对纤维微观形貌及薄膜宏观性能的影响，设计了本实验，研究主氧化剂的添加量和添加速率对氧化程度、羧基含量以及纤维尺寸形貌的影响，并通过构筑CNFs薄膜进行力学、光学性能测试，实现闭环反馈，指导实验设计。

1 实验部分

1.1 实验原料

漂白硫酸盐针叶木纸浆(纤维素86 wt%、半纤维素13.2 wt%)，购于济南科斯特实验设备有限公司；2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)、溴化钠(NaBr)、冰乙酸、五水硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3·5H_2O$)、硼氢化钠($NaBH_4$)，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；次氯酸钠水溶液(NaClO 10 wt%)、亚氯酸钠($NaClO_2$)、氢氧化钠(NaOH)，购于上海麦克林生化科技股份有限公司；盐酸购于北京化工厂有限责任公司。

1.2 实验设备

真空平板干燥器(型号FFiber V-Dry 300，广东弗艾博纤维技术研究有限公司)、高压均质机(型号FFiberAPV 2000，斯必克流体技术波兰公司)、恒温

恒湿箱(型号FFiberHWS-80B，成都明途科技有限公司)、pH计(型号FFiberPHS-3C，上海仪电科学仪器股份有限公司)、电导率测试仪(型号FFiberLH-N300，浙江陆恒环境科技有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(型号FFiberSummit Pro，赛默飞世尔科技有限公司)、等离子体处理(型号FFiberSC-UV-I，北京赛德凯电子有限公司)、原子力显微镜(型号FFiberAFM-DMFASTSCAN2-SYS，德国布鲁克)、紫外−可见分光光度计(型号FFiberUV-3600，日本高新技术集团)、万能材料试验机(型号FFiber34SC-1，英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司(Instron))、热压机、电子天平、家用厨房搅拌机等。

1.3 TEMPO氧化及纳米纤维素的制备

本实验通过在碱性条件下TEMPO/NaClO/NaBr体系进行氧化、$NaClO_2$体系再次氧化、$NaBH_4$体系还原等多步化学处理并结合高压均质处理制备TEMPO氧化的纳米纤维素(TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils, CNFs)。将充分疏解的漂白硫酸盐针叶木纸浆(干重：15 g)在pH为2.5的稀盐酸溶液中搅拌2 h，随后用去离子水洗涤至中性。将浆料配制成1 wt%的分散液，加入1.5 mmol TEMPO和15 mmol NaBr，通过搅拌在室温下使浆料和试剂充分混合。采用一次添加和受控添加(以1 mL/min的滴加速率)2种方法，向混合浆料中添加相对于纤维素干重浓度分别为5、10 mmol/g的NaClO水溶液引发氧化反应，并利用pH计检测反应环境，通过0.5 mol/L NaOH维持pH在9.8~10.2之间，NaClO添加完后在室温(25 °C)下反应1 h，去离子水洗涤至pH为中性，得到TEMPO氧化浆料(TEMPO-Oxidized Cellulose，TOC)，通过电导滴定法测定羧酸盐含量。进一步将TOC用1 wt% $NaClO_2$在pH为4.8的醋酸盐缓冲液中处理24 h，去离子水洗涤至中性，得到再氧化浆料(TEMPO-oxidized cellulose re-oxidized by sodium chlorite，TOC-R)。将浆液重新分散在1.5 L水中，加入3.78 mmol $Na_2S_2O_3·5H_2O$搅拌5 min，随后加入24.78 mmol $NaBH_4$并在室温下反应3 h。经去离子水多次洗涤至pH中性、电导率数值恒定后，将浆料分散液配制成质量分数约1.00%的水溶液，于高压微射流均质机中在10^5 kPa下均质10次，即可获得透明的CNFs胶体分散液，制备流程如图3所示。

1.4 CNFs薄膜的制备

CNFs薄膜的制备工艺如图4所示，具体内容如下：首先将1.00 wt%的CNFs分散液用去离子水稀释为浓度0.35 wt%的分散液，倒入直径120 mm的聚苯乙烯培养皿中；然后在40 °C温度和80%相对湿度(RH)的恒温恒湿环境下干燥1周；随后当CNFs在培养皿中呈现湿凝胶状态时，调节温度至25 °C并静置3天，防止开裂和变形；最后将CNFs薄膜取出用平板干燥器于80 °C下干燥1 h，去除残余水分的同时使CNFs纳米纤维结构更为规整，得到最终的CNFs薄膜。除此之外，本实验所有相关简称与对应关系已在表2中列出。

1.5 测试与表征

1.5.1 傅里叶变换红外光谱测试

将未氧化的纸浆以及酸化前后不同NaClO添加量所制备CNF-R薄膜分别置于傅里叶变换红外光谱仪中，采用ATR模式检测氧化前后官能团的变化，检测参数如下：平均扫描次数为32次，分辨率为4 cm^{-1}，扫描范围为4000~400 cm^{-1}。

1.5.2 原子力显微镜(AFM)

通过原子力显微镜观测纳米纤维素形貌，在测试前，使用无水乙醇洗涤硅片，并采用等离子体处理

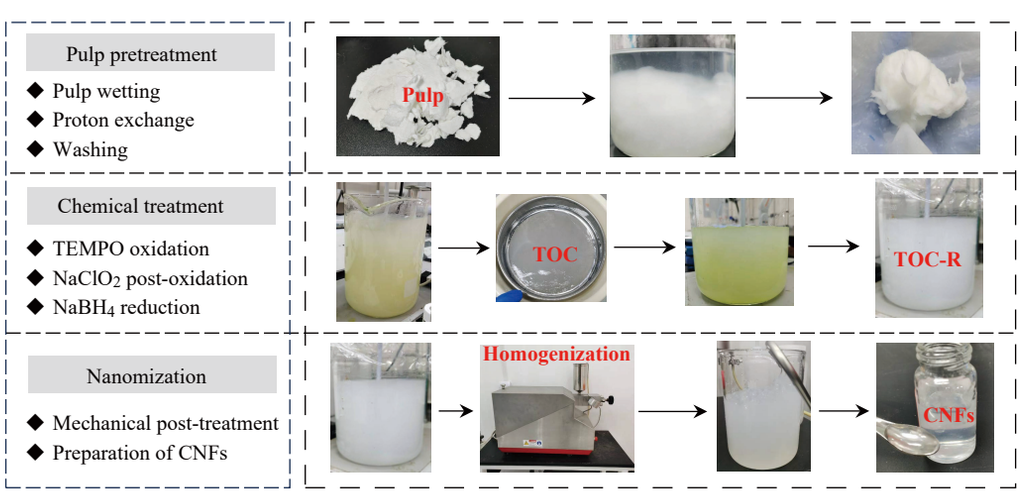


图 3 CNFs分散液制备的流程图

Fig. 3 Preparation procedure of CNFs dispersion

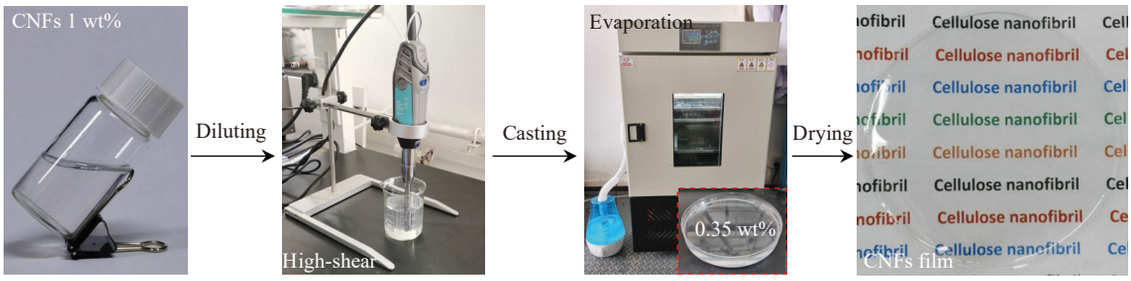


图 4 溶液浇筑法制备CNFs薄膜

Fig. 4 Preparation of CNFs films by solution casting method

表 2 本实验中简称及对应关系

Table 2 Abbreviations and their correspondences in this experiment

简称	样品全称
TOC	TEMPO氧化纤维素浆料
TOC-R5/10	5/10 mmol/g NaClO添加量下经$NaClO_2$体系再氧化制备的纤维素浆料
RA/CA TOC-R5/10 [a]	以RA或CA方式制备的TOC-R5/10
CNFs	纤维素纳米纤维
CNF-5/10	5/10 mmol/g NaClO添加量下仅通过TEMPO氧化制备的纤维素纳米纤维
Protonated CNF-5/10	经质子化处理后的CNF-5/10
CNF-R5/10	5/10 mmol/g NaClO添加量下经$NaClO_2$体系再氧化制备的纤维素纳米纤维
RA/CA CNF-R5/10	以RA或CA方式添加NaClO制备的CNF-R5/10样品
Heat-treated RA CNF-R10	热处理后的RA CNF-R10样品
Heat-treated CA CNF-R10	热处理后的CA CNF-R10样品

[a] RA (rapid addition)：将NaClO直接投入反应的快速添加方式；CA (controlled addition)：将NaClO以1 mL/min的滴加速率投入反应的受控添加方式

2 min，随后立即将其在0.05 wt%的聚乙烯亚胺(PEI)溶液中浸渍5 min。去离子水清洗后，用氮气将表面吹扫干净，再用0.0005 wt%的CNFs分散液浸渍10 min，随后用去离子水冲洗并再次使用氮气吹干。利用NanoScope Analysis软件对AFM图像处理可得到纳米纤维素的截面尺寸数据、3D图像等。

1.5.3 羧基含量的测定

采用电导率滴定法对TOC和TOC-R进行羧基含量测定[16]，并以此表示对应浆料制备的CNFs所含羧基含量。具体操作如下：称取干重为0.4 g的氧化纤维素于烧杯中，加入去离子水将其配制成0.5 wt%的纤维悬浮液。向悬浮液中加入5 mL 0.01 mol/L的NaCl溶液，并用0.1 mol/L的稀盐酸调节pH值为2.5~3.0，浸泡1 h以确保羧酸盐基团被完全质子化。随后用0.1 mol/L的NaOH溶液以0.5 mL/min速率滴定，利用电导率测定仪监测滴定过程中混合液的电导率，滴定至溶液的pH值为11左右时，停止滴定，滴定过程中记录NaOH溶液消耗体积、体系电导率、体系pH值。绘制NaOH消耗量–电导率的曲线图，根据滴定曲线趋势绘制3条切线，切线的交点即化学计量点，按式(1)计算羧基含量。

$$n_{COOH} = c \times (V_2 - V_1)/m \quad (1)$$

式中，n_{COOH}为羧基含量，mmol/g；c为标准NaOH溶液的浓度，mol/L；m为测试样品的固含量，g；V_1为滴定过量HCl所消耗的NaOH标准溶液体积，mL；V_2为滴定过量HCl和羧酸所消耗的NaOH标准溶液总体积，mL。

1.5.4 力学性能

将厚度为30 μm的CNFs薄膜裁切成长×宽为70 mm × 5 mm的矩形，并在25 °C、50 % RH的条件下保持24 h以上。薄膜通过配备1 kN加载单元的万能试验机进行测试，标距长度设置15 mm，拉伸速率为1 mm/min。所有样品均进行5次以上的测试，并通过初始弹性区域拟合线性曲线计算杨氏模量。

1.5.5 光学性能

为评价材料的光学性能，采用含有积分球的紫外/可见分光光度计(UV-3600)对10 mmol/g NaClO不

同添加速率制备的CNFs薄膜以及热处理后的样品在可见光范围内进行透光率检测。在透过模式下以硫酸钡为标准参比材料，检测波长设定在300~800 nm范围内。

2 结果与讨论

2.1 CNFs的红外光谱分析

为了证明TEMPO氧化能够将纤维素上C6的羟基有选择性的氧化为羧基，本实验首先使用透过模式下傅里叶红外光谱对纸浆原料以及不同NaClO添加量(5.00、10.00 mmol/g)下制备的CNFs进行了表征分析，如图5(a)所示。氧化前后纤维素在3300 cm^{-1}处均出现了吸收峰，为纤维素分子－OH所形成氢键的伸缩振动峰；2900 cm^{-1}处对应烷烃C－H骨架的伸缩振动；1060 cm^{-1}处出现的吸收峰归因于纤维素C－O－C主链的伸缩振动；此外，CNFs (CNF-5, CNF-10)中在1600 cm^{-1}处出现了一个新的吸收峰，这归因于TEMPO氧化产生的羧酸酯基团(－COONa)，这也表明TEMPO氧化成功将C6羟基转化为羧基；与此同时，通过稀盐酸溶液中的酸化处理得到可以实现－COONa到－COOH的转化(Protonated CNF-5、Protonated CNF-10)，谱图表现为1720 cm^{-1}处出现了－COOH的羰基振动峰，而1600 cm^{-1}峰基本消失。为了更加直观地观察羧基官能团的变化，本研究进一步将傅里叶变换红外光谱(FTIR)谱图转换为吸光度模式进行分析，如图5(b)所示。与透过模式相比，吸光度模式能够增强特征吸收峰的可辨识性，使1600 cm^{-1}处$-COO^-$的不对称伸缩振动以及1720 cm^{-1}处－COOH羰基伸缩振动峰更加清晰。吸光度谱图与透过模式得到的结果完全一致，即TEMPO氧化后成功引入了羧酸盐基团，而酸化处理后－COONa可以进一步转化为－COOH。而－COONa基团在高温下易引发纤维素分子断链，致使聚合度下降，相较之下－COOH具有更好的热稳定性，但其在水中分散性差，易导致后续薄膜透明度降低，因此，拟选用具备－COONa基团的CNFs用于后续实验。

2.2 羧基含量测定

在TEMPO氧化体系中，主氧化剂NaClO的添加量是影响反应速率和产物羧基含量的关键因素，而纤维素改性后羧基含量可以通过电导滴定曲线计算，如图6所示。当快速添加5.00和10.00 mmol/g NaClO时，TOC-5与TOC-10的羧基含量分别为0.87和0.97 mmol/g，由此可见，当NaClO添加量增大时更多的C6羟基被氧化成为羧基。采用$NaClO_2$的醋酸缓

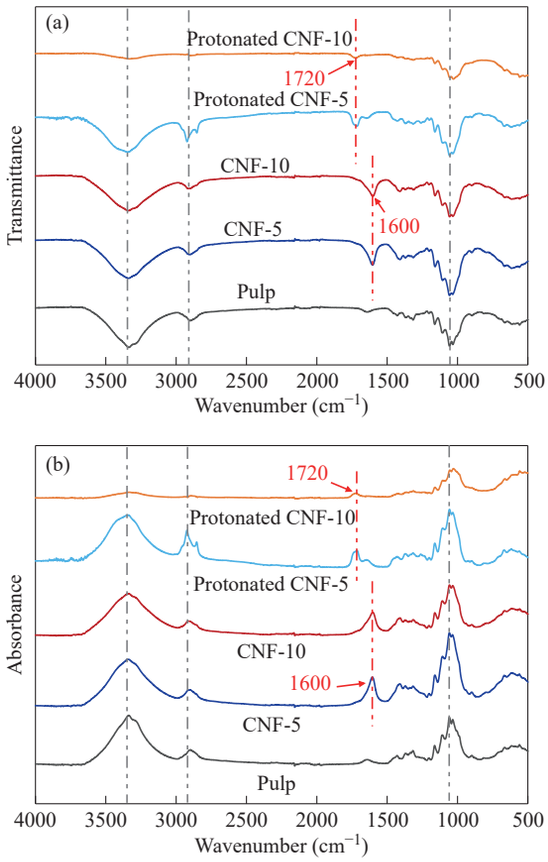


图 5 不同氧化程度CNFs及其质子化产物(a)透过及(b)吸收模式下的FTIR光谱分析

Fig. 5 FTIR spectra of CNFs with different oxidation degrees and their protonated products in (a) transmittance and (b) absorbance modes.

冲液体系分别对TOC-5和TOC-10再次进行氧化，得到TOC-R5与TOC-R10，羧基含量分别为1.08 和1.38 mmol/g。TOC-R样品相比于TOC样品，其羧基含量有明显增幅，文献研究表明[17,18]，氧化后处理制备的CNFs具有更高的聚合度和产量，并且表现出更高的亮度稳定性。因此在本实验中，TOC-R羧基含量提升的可能性机理为TEMPO氧化过程中，NaClO添加速率过快导致副反应增加，其中部分醛基中间体未实现向羧基的完全转化，而经过1 wt%的$NaClO_2$缓冲溶液后处理使得中间体进一步氧化成为羧基，故而增加了整体TOC-R的羧基含量。

基于此，为进一步对比快速添加方式(rapid addition, RA TOC-R)和以1 mL/min速率受控添加方式(controlled addition, CA TOC-R)，引入了NaClO氧化剂的2组实验，探究不同滴定速率对羧基含量的影响。如图6(c)所示，CA TOC-R5和CA TOC-R10的羧基含量分别达到了1.15 mmol/g和1.44 mmol/g，相比于RA TOC-R5 (1.08 mmol/g)与RA TOC-R10

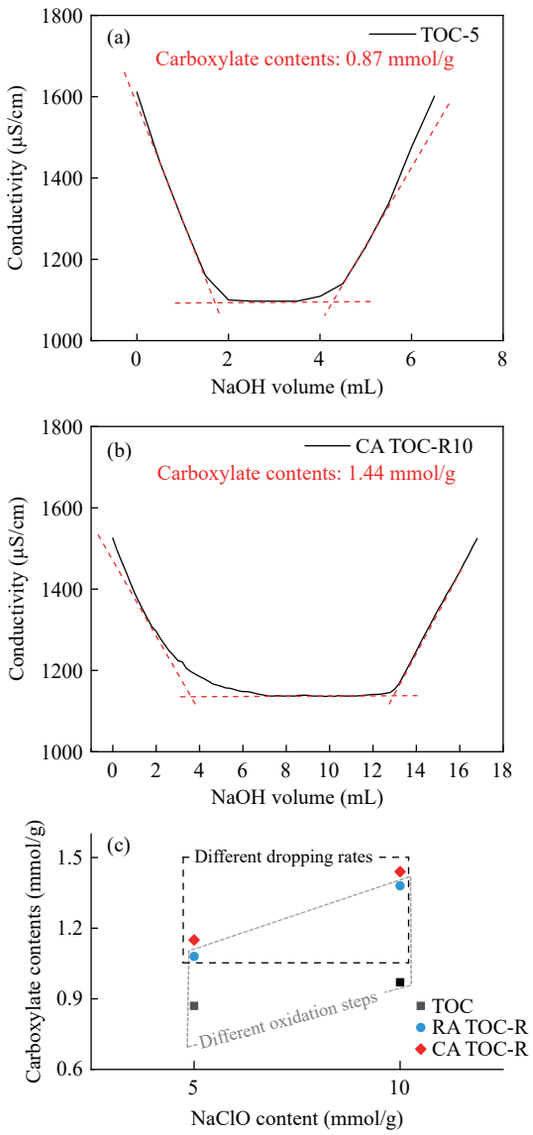


图 6 不同条件下TOC电导滴定羧基含量: (a) TOC-5滴定曲线; (b) CA TOC-R10滴定曲线; (c)羧基含量汇总

Fig. 6 Conductometric titration of carboxyl content in TOC under different conditions: (a) Titration curve of TOC-5; (b) Titration curve of CA TOC-R10; (c) Comparison of the carboxylate content of different samples

(1.38 mmol/g)实现了提升，说明控制滴定速率能有效抑制副反应发生从而实现NaClO的高效转化，提升羧基含量。除此之外，上述结果中5 mmol/g NaClO添加量下测定羧基含量时的波动相较10 mmol/g的更小，可能由以下因素导致：(1)氧化反应上限限制了羧基含量的提升是主要因素[11,19]; (2)相同条件下较少添加量的NaClO在一次投料时反应更加充分，而随着NaClO添加量的增多，其在氧化体系中的含量超出短时间反应所需最大值，从而引发副反应，这也是一次投料时会产生更多中间体的原因。为此，利用受控添加NaClO的办法结合$NaClO_2$再次氧化体系，可以控制反应速率并实现中间体向羧基的完全转化，从而达到与文献报道的极限值1.5 mmol/g相接近的羧基含量[11,13,19]。

2.3 CNFs的分散性以及形貌

与TOC-R相比，CNF-R分散液具有透明度高、均匀、澄清的特点，如图7(a)和7(b)所示。TEMPO氧化在纤维素分子链引入羧酸根离子，使纤维素本身之间密集的氢键作用被削弱，随后的高压均质机械处理将微米级纤维充分剥离形成纳米纤维(CNF-R)。CNF-R中的羧酸根离子可使单根纳米纤维之间产生静电排斥作用，在水中稳定分散。相同固含量下(0.1 wt%)，10 mmol/g NaClO添加量制备的分散液(CNF-R10)相比于5 mmol/g NaClO添加量制备的分散液(CNF-R5)具有更低的黏度，Albornoz-Palma等[20]将这种现象解释为纤维的尺寸变小导致单位质量所占据的有效体积也随之变小，从而降低了分散体的黏度，这进一步验证了随着NaClO添加量增加，纤维的氧化程度变得更高。CNF-R5和CNF-R10的AFM图像分别如图7(c)和7(d)所示，从图中可以观察到不同NaClO添加量得到的CNF-R均呈现出高长径比的纤丝状，CNF-R5纤丝的长度范围在500~1200 nm之间，而CNF-R10纤丝的长度介于340~800 nm之间，进一步证明了NaClO添加量增加致使氧化所得羧基含量上升的同时，也会导致纤维素间氢键解离程度加剧，在机械剥离作用下形成更加细短的纳米纤维。

从上述现象可以得出结论，化学氧化结合机械纳米化处理的方式可以充分发挥纤维素本征特性，引入静电相互作用从而削弱氢键网络强相互作用，为纤维素纳米纤维的制备提供可能。NaClO添加量会影响纤维素氢键的解离程度，进而影响后机械处理时纤维的纳米化程度。在适当范围内提升NaClO的添加量可以增加纤维素的羧基含量，过量添加则可能使纤维素分子链聚合度下降。

2.4 CNFs-R薄膜的力学行为研究

上述研究提到，NaClO的添加过程中会生成相当一部分不稳定的中间体并引发纤维素主链断裂导致性能下降，为进一步探究CNF在不同降解程度下性能的差异，制备了厚度为30 μm的干膜，并测试了其应力–应变行为，随机选取了3组数据。如图8所示，与一次性快速投料制备的薄膜(RA CNF-R)相比，受控添加的薄膜(CA CNF-R)展现出更加优异的力学性能，这与电导率滴定测量羧基含量所得的规律一致，说明了快速滴加条件下生成的不稳定醛基中间

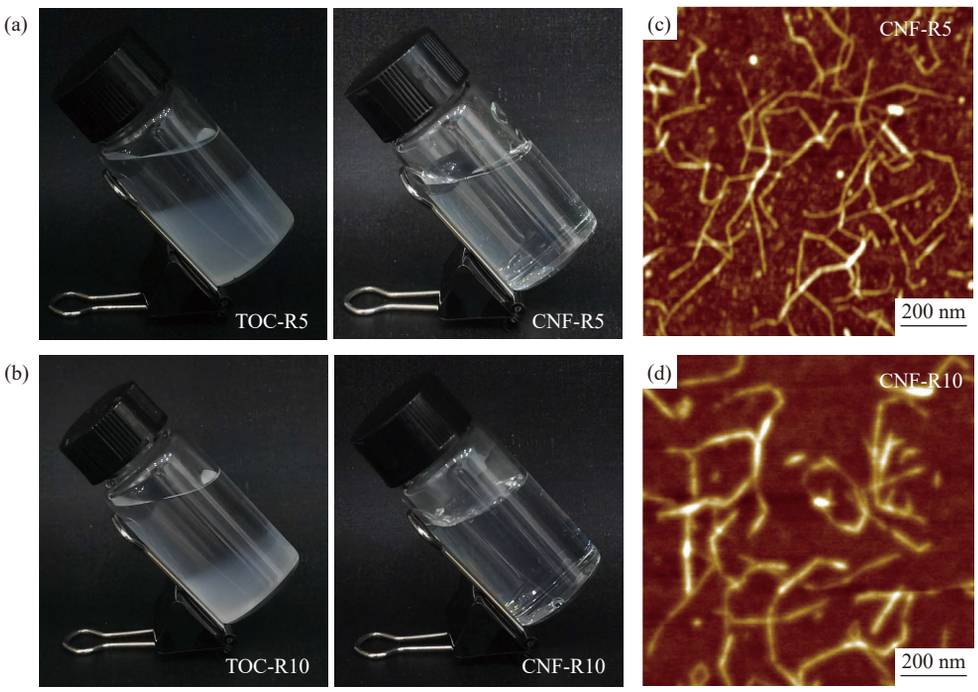


图 7 TOC和CNFs形貌: (a) TOC-R5和CNF-R5照片; (b) TOC-R10和CNF-R10照片; (c) CNF-R5与(d) CNF-R10的AFM图像;

Fig. 7 Morphologies of TOC and CNFs: (a) Photographs of TOC-R5 and CNF-R5; (b) Photographs of TOC-R10 and CNF-R10; AFM images of (c) CNF-R5 and (d) CNF-R10

体可能引发纤维素主链断链，致使力学性能下降。加入5、10 mmol/g NaClO时，受控添加制备的CA CNF-R5与CA CNF-R10薄膜的应力分别为214 MPa和297 MPa，为一次性快速投料制备RA CNF-R5及RA CNF-R10薄膜的1.46和1.32倍。此外，CA CNF-R薄膜的杨氏模量普遍高于RA CNF-R薄膜(表3)。综上所述，受控添加的制备策略能够使CA CNF-R宏观薄膜具有更高的拉伸强度和杨氏模量，机制在于：通过控制氧化剂滴定速率与氧化反应速率相匹配，避免过度氧化生成的中间体在碱性条件下引发纤维素主链结构的β消除[21~23]，在维持较高水平聚合度的同时增强自支撑CNF薄膜的力学性能。因此，在受控条件下添加10 mmol/g NaClO制备的CA CNF-R具有更高的羧基含量和力学强度，虽然本实验未进一步探究受控添加条件下更高NaClO添加量对CNFs力学性能的影响规律，但Isogai等[11,16,19]的诸多研究表明，TEMPO碱性氧化体系中超过10 mmol/g NaClO添加量对羧基含量的提升效果并不显著，并且易导致力学性能下降，上述研究证明，该规律同样适用于受控滴加条件下CNFs的制备。

2.5 CNFs-R薄膜的光学性能研究

对比10 mmol/g NaClO不同滴加速率下制备的CNFs-R薄膜在可见光400~800 nm波段的光学透过性，如图9(a)和9(b)，可以发现快速滴加和受控滴加制备的自支撑薄膜透过率均高于85%。为进一步探究CNFs-R的抗黄变性能，将上述自支撑薄膜于热压机中0.5 MPa 100 °C热压1 h，结果如图9(c)和9(d)所示，RA CNF-R10薄膜显著变黄且透过率下降，可能是由于快速添加NaClO时生成的醛酮中间体过多，$NaClO_2$体系的再氧化也难以实现其完全向羧基转化，而此类中间体在受热条件下会变黄。值得注意的是，CA CNF-R10薄膜经过热处理后虽然透明度高于RA CNF-R10薄膜，但是有黄变现象，这可能是由于碱性条件下TEMPO氧化所制备的CNFs将C6位置羟基最终转变为－COONa，其在高温下容易热解、脱羧，进攻纤维素糖苷键，致使氧化纤维素热稳定性下降[13,14,24]。而富含－COOH基团的CNFs具有更加稳定的氢键网络和更好的热力学稳定性，如前文3.1所述，通过质子交换的方式可以制备具有－COOH官能团的CNFs，可提升氧化纤维素用于热加工领域的适用性。

3 教学实验特色

本实验立足于生物基材料前沿学术领域并将其融入教学实践，作为综合性实验要求学生具备“文献调研—方案设计—实验操作—结果分析”的综合能力。其中，TEMPO氧化结合高压均质处理制备CNFs的策略与传统高分子聚合物制备具有明显差异，彰显了新型生物基高分子材料制备的独特之处，让学生们亲身实践在激发学生科研兴趣的同时更能引导

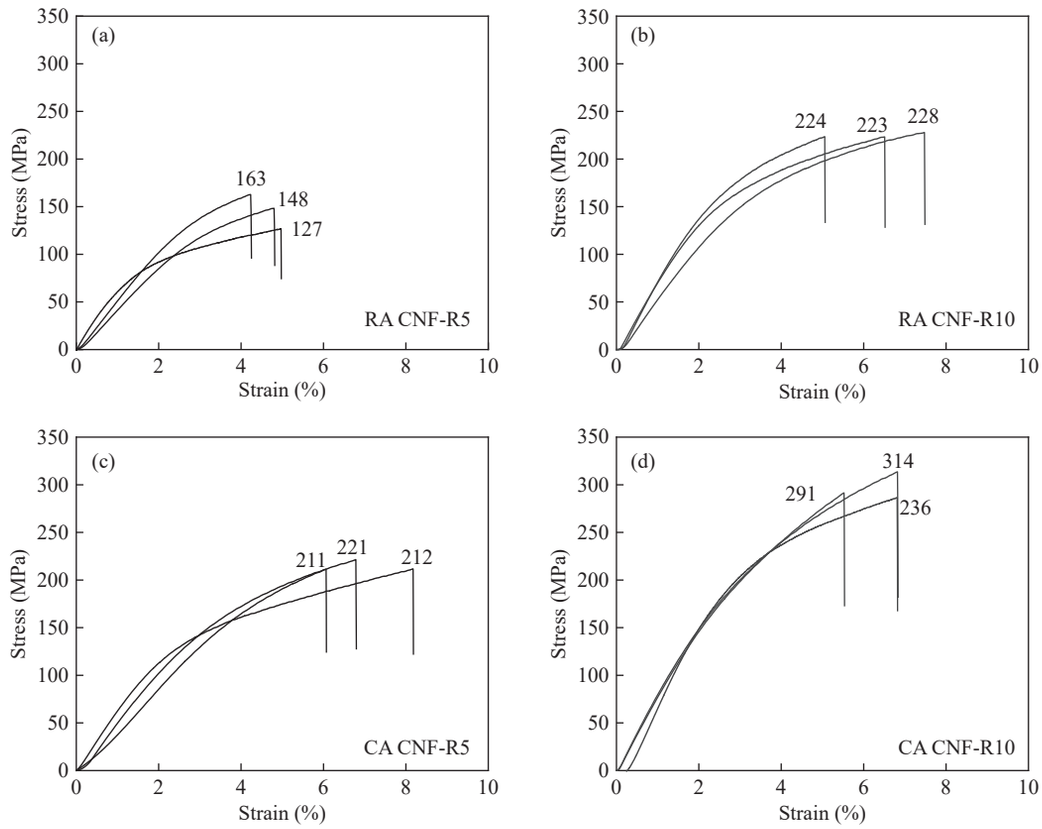


图 8 不同添加速率制备CNF-R薄膜的拉伸应力−应变曲线: (a)快速滴加制备的RA CNF-R5; (b)受控滴加制备的CA CNF-R5; (c)快速滴加制备的RA CNF-R10; (d)受控滴加制备的CA CNF-R10

Fig. 8 Tensile stress-strain curves of CNF-R films prepared at different NaClO drop rates: (a) RA CNF-R5; (b) CA CNF-R5; (c) RA CNF-R10; (d) CA CNF-R10

表 3 CNFs-R薄膜的各项力学性能参数

Table 3 Mechanical property parameters of CNFs-R films

Sample	Ultimate strength (MPa)	Modulus (GPa)	Strain at failure (%)
RA CNF-R5	145.9 ± 18.1	5.5 ± 0.8	4.7 ± 0.4
RA CNF-R10	224.8 ± 2.7	7.5 ± 1.0	6.3 ± 1.2
CA CNF-R5	214.7 ± 5.8	5.8 ± 0.8	7.0 ± 1.1
CA CNF-R10	297.1 ± 14.5	8.7 ± 0.7	6.4 ± 0.8

其发挥主观能动性，探究化学反应过程原理，并掌握观察实验现象的本领；通过学生自主制备CNFs薄膜并操作万能试验机、分光光度计等专业测试设备，培养学生科研能力，同时通过数据处理与讨论促进学生深入思考实验现象、总结实验规律并进一步查阅文献优化实验方案，实现学生由实验的参与者到提出者的跨越。

本实验课程采用多维度评价体系，包括前期调研、实验方案设计、实验过程、思考总结和团队协作等方面。其中，前期调研评价占总成绩的15%，要求学生查阅文献，撰写实验预习报告说明实验安全注意事项并提出预习疑问；实验过程评价占总成绩的50%，其中包括实验方案设计(10%)、实验操作(10%)、实验记录(10%)和实验报告(20%)，培养学生思考问题、数据分析和学术写作能力；思考总结评价占总成绩的15%，主要依据课后思考题、预习部分疑问的解答和改进措施提出作为评分标准；除此之外，本实验不仅局限于培养学生科研素养和学术能力，还注重学生团队意识和协作能力的养成，该部分评价占总成绩的20%，包括实验小组成员互评(10%)和教师评价(10%)。

实验教学采用线上线下相结合的办法，前期通过在线教学平台提供实验讲义、相关文献、实验室安全操作注意事项视频等资源，并鼓励学生在此基础上自行查阅相关内容，丰富实验过程。教学过程中，教师引导学生快速聚焦核心问题，开展深入学术研

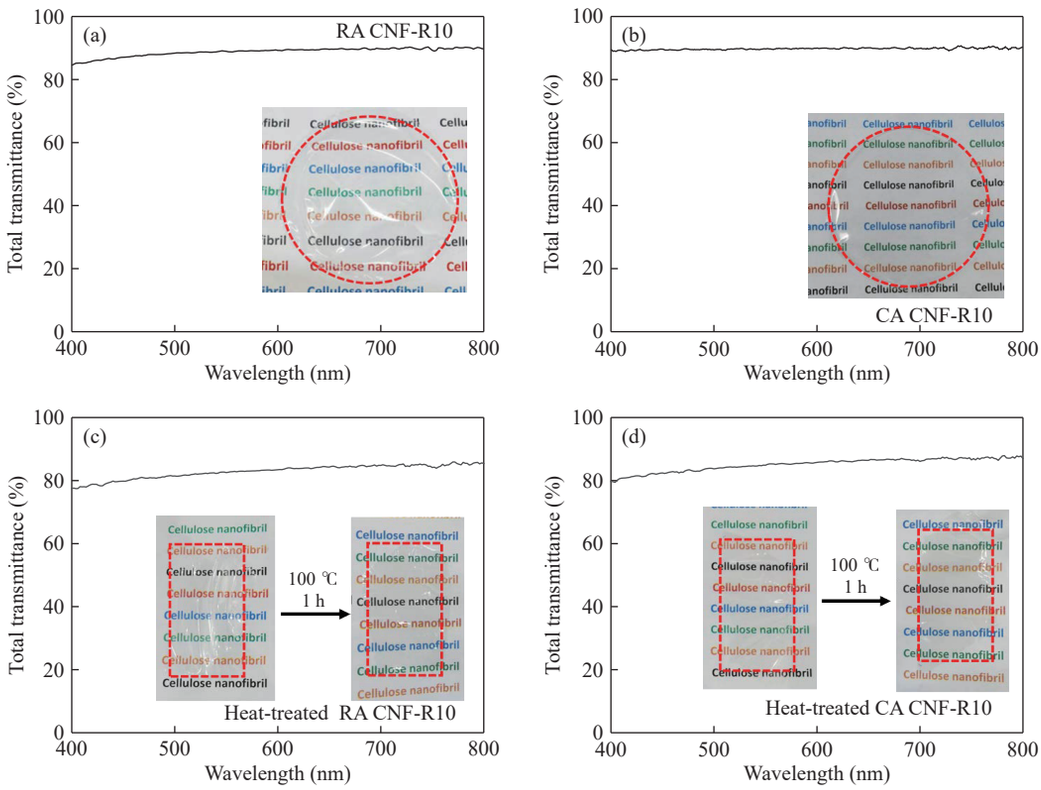


图 9 不同添加速率CNF-R10薄膜的透光率(400~800 nm区间)与抗黄变行为研究: (a) RA CNF-R10和(b) CA CNF-R10的透光率曲线; (c) RA CNF-R10和(d) CA CNF-R10热处理后透光率曲线

Fig. 9 Visible transmittance and anti-yellowing behavior of CNF-R10 films prepared at different addition rates: Optical transmittance curves of (a) RA CNF-R10 and (b) CA CNF-R10; Optical transmittance curves of (c) RA CNF-R10 and (d) CA CNF-R10 after heat treatment

究，并与各个实验小组保持沟通，了解并回答学生实验过程中产生的疑问并提供安全防护保障。在实验开展过程中，通过多方位的交流讨论不仅培养学生辩证思维、独立思考的能力，也帮助教师改善教学过程中的不足，提升教学水平，实现教学相长的良性提升。

4 结语

制备出不同条件的纤维素纳米纤维(CNFs)，并探究NaClO添加量以及添加速率对化学反应过程以及自支撑薄膜材料的作用机制，内容涉及实验方案设计、表征及测试分析和结果与讨论。实验表明受控恒定速率滴加NaClO的制备策略可以减少反应过程中副反应生成，获得高力学、光学性能的CNFs薄膜。本实验课程循序渐进引导学生主动思考，培养创新能力和学术思维，将“化学机理—实验现象—性能表征”相串联，逻辑递进、领域交叉。课程内容生动有趣、丰富多样，符合国家新时代教育强国背景下“教育科技人才一体化发展”的需求。

参 考 文 献

1 宫贵贞, 陆洋. 科教融合视域下高分子材料专业综合实验教学探索与实践. 高分子通报, **2021**(2), 91−96.

2 高文花, 李兵云, 岳凤霞, 武书彬, 项舟洋. 新质生产力背景下科教融合型深度课堂学习教学改革与探索: 以《植物纤维化学》课程为例. 中国造纸, **2025**, 44(9), 171−177.

3 李志民. 深化教育综合改革,激发教育发展活力: 贯彻落实《教育强国建设规划纲要(2024—2035年)》. 中国教育信息化, **2026**, 32(1), 3−12.

4 闫瑞强, 王庆丰, 黄国波, 金燕仙, 何志才, 王凯. 产教融合背景下高分子材料与工程专业本科生实践环节的教学改革. 高分子通报, **2022**(4), 98−102.

5 Wang, Y. Z. Pathways toward the sustainable development of polymeric materials. *Engineering*, **2026**, 58, 6−10.

6 Rol, F.; Belgacem, M. N.; Gandini, A.; Bras, J. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Prog. Polym. Sci.*,

2019, 88, 241−264.

7 Song, G. J.; Lancelon-Pin, C.; Chen, P.; Yu, J.; Zhang, J.; Su, L.; Wada, M.; Kimura, T.; Nishiyama, Y. Time-dependent elastic tensor of cellulose nanocrystal probed by hydrostatic pressure and uniaxial stretching. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12(15), 3779−3785.

8 Dri, F. L.; Hector, L. G.; Moon, R. J.; Zavattieri, P. D. Anisotropy of the elastic properties of crystalline cellulose Iβ from first principles density functional theory with van der Waals interactions. *Cellulose*, **2013**, 20(6), 2703−2718.

9 Saito, T.; Kuramae, R.; Wohlert, J.; Berglund, L. A.; Isogai, A. An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: the strength of single cellulose nanofibrils revealed *via* sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules*, **2013**, 14(1), 248−253.

10 An, L.; Perkins, P.; Yi, R. L.; Ren, T. Development of polylactic acid based antimicrobial food packaging films with *N*-halamine modified microcrystalline cellulose. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 242, 124685.

11 Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. Tempo-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, **2011**, 3(1), 71−85.

12 Saito, T.; Okita, Y.; Nge, T. T.; Sugiyama, J.; Isogai, A. Tempo-mediated oxidation of native cellulose: microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydr. Polym.*, **2006**, 65(4), 435−440.

13 Tang, C.; Chen, H.; Shi, Z. C.; Liu, X. R.; Liu, L.; Yu, J.; Fan, Y. M. Optimizing addition of NaClO in tempo-mediated oxidation of cellulose for less nanofiber degradation. *Cellulose*, **2024**, 31(18), 10785−10800.

14 Lichtenstein, K.; Lavoine, N. Toward a deeper understanding of the thermal degradation mechanism of nanocellulose. *Polym. Degrad. Stab.*, **2017**, 146, 53−60.

15 Niskanen, I.; Zhang, K. T.; Karzarjeddi, M.; Liimatainen, H.; Shibata, S.; Hagen, N.; Heikkilä, R.; Yoda, H.; Otani, Y. Optical properties of cellulose nanofibre films at high temperatures. *J. Polym. Res.*, **2022**, 29(5), 187.

16 Saito, T.; Isogai, A. Tempo-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, **2004**, 5(5), 1983−1989.

17 Mishra, S. P.; Manent, A. S.; Chabot, B.; Daneault, C. The use of sodium chlorite in post-oxidation of tempo-oxidized pulp: Effect on pulp characteristics and nanocellulose yield. *J. Wood Chem. Technol.*, **2012**, 32(2), 137−148.

18 Calderón-Vergara, L. A.; Ovalle-Serrano, S. A.; Blanco-Tirado, C.; Combariza, M. Y. Influence of post-oxidation reactions on the physicochemical properties of tempo-oxidized cellulose nanofibers before and after amidation. *Cellulose*, **2020**, 27(3), 1273−1288.

19 Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose nanofibers prepared by tempo-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, **2007**, 8(8), 2485−2491.

20 Albornoz-Palma, G.; Ching, D.; Andrade, A.; Henríquez-Gallegos, S.; Teixeira Mendonça, R.; Pereira, M. Relationships between size distribution, morphological characteristics, and viscosity of cellulose nanofibril dispersions. *Polymers*, **2022**, 14(18), 3843.

21 Lindberg, B.; Lönngren, J.; Thompson, J. L. Degradation of polysaccharides containing uronic acid residues. *Carbohydr. Res.*, **1973**, 28(2), 351−357.

22 Shinoda, R.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A. Relationship between length and degree of polymerization of tempo-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*, **2012**, 13(3), 842−849.

23 Kiss, J. A mild a, e-β-elimination reaction of some d-glucopyranosiduronate 4-sulfonates. *Carbohydr. Res.*, **1969**, 10(2), 328−330.

24 Ahn, K.; Zaccaron, S.; Zwirchmayr, N. S.; Hettegger, H.; Hofinger, A.; Bacher, M.; Henniges, U.; Hosoya, T.; Potthast, A.; Rosenau, T. Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit. *Cellulose*, **2019**, 26(1), 429−444.