http://pmse.scu.edu.cn

精氨酸调控纳米纤维素氢键网络重构

娄 硕[1], 黄 勇[1], 吴 敏[1], 康 鹏[2]
(1. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190; 2. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100190)

摘要:纤维素是地球上最丰富的生物质资源之一,其衍生物纳米纤维素在环保材料领域具有广阔的应用前景。然而,纳米纤维素表面富含羟基,其本身强大的、无序的纤维间氢键网络导致宏观组装过程中易团聚、分散性差、形貌难以精确控制,严重制约了三维块体材料的大规模制备。文中利用分子辅助自组装策略,创新性地提出通过小分子化合物精氨酸,利用含氮基团与羟基之间的强氢键作用,在纤维素解纤与纳米纤维组装过程中重构纳米纤维之间的氢键网络,调控氢键强度。基于此,成功制备了形貌规整、内部均匀且性能稳定可调的纳米纤维素三维块体材料。该方法不仅为大规模制备提供了新思路,更拓展了纤维素在生物医药、新型建筑材料及电子器件等高端领域的应用空间,挖掘了纤维素的潜在价值。

关键词:纳米纤维素;氢键网络重构;精氨酸;氢键作用;三维块体材料
中图分类号:TQ352.79 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)12-0050-13

近年来,纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibers, CNFs)作为纳米纤维素形式之一,在运动设备、医疗设备、食品添加剂、水处理吸附剂、药物传送和 3D 打印等领域展现出广阔的应用前景[1~5]。然而,目前 CNFs 主要作为绿色纳米填料或功能性材料少量添加于复合材料中以改善聚合物性能,其作为基体材料的应用多局限于薄膜、气凝胶和水凝胶,鲜少用于成型的三维块体材料,尚未实现大规模应用。纤维素作为一种储量丰富、天然可降解的环保资源,深入探索其在环保材料领域的高效应用,对于发挥其潜在价值具有重要意义[6]。

不同干燥方式和条件会导致纳米纤维素材料的聚集态和形貌差异。在 CNFs 水分散体系中直接蒸发溶剂,是大规模制备纳米纤维素三维块体材料最简单的方法之一,该过程无需化学试剂,符合“双碳”政策要求,且所制备材料适用于环保材料领域。然而,随着蒸发过程中水分的散失,CNFs 羟基间氢键相互作用减弱,纤维间因氢键聚集、团聚,导致材料在干燥成型过程中显著收缩、塌陷和变形,难以形成规整均匀的三维块体材料。

基于前期研究,笔者发现,在纤维素纳米化过程中添加其他物质,利用其与 CNFs 羟基间的相互作用,可调控纤维间氢键。氮和氧的电负性不同,形成的氢键强度也不同。Freedman 等[7]发现羟基和氮之间形成的氢键比羟基之间的氢键更强。Murakami 等[8]认为,羟基可以形成的最强氢键之一就是与氨基之间形成的氢键。Yui 等[9]在几丁质链之间观察到了非常强的分子间羟基-氮氢键,认为链与链之间稳定堆叠与此密切相关。Wada 等[10]通过 X 射线衍射发现,在纤维素 I 转化为纤维素 IIII 的过程中,液氨分子与纤维素晶体间的氢键相互作用,导致了纤维素链内和链间氢键模式的变化。Liao 等[11]利用多氨基的壳聚糖与纤维素复合,发现在纤维素-壳聚糖气凝胶的成型过程中,少量壳聚糖可以防止纤维素在干燥过程中收缩。以上皆表明,氮与羟基间可形成强氢键,且强度高于羟基间氢键。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0136
收稿日期: 2025-03-07
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52373110)
通讯联系人: 黄勇, 主要从事天然高分子液晶结构、纤维素材料改性、木质纤维素结构构筑研究, E-mail: yhuang@mail.ipc.ac

精氨酸(Arginine,Arg)是一种天然、环保、可食用、可再生、可降解的氨基酸,含氨基、羧基和胍基3种官能团,已有研究将其用于新型环保功能材料的改性,如阻燃聚丙烯腈织物[12]、新型氧化石墨烯生物催化剂[13]、新型二氧化硅吸附剂[14]。理论上,精氨酸氨基与胍基上的氮原子可与纤维素羟基形成强氢键,从而削弱纤维素羟基间原有的氢键。

综上所述,目前 CNFs 用于成型三维块体材料尚未实现大规模突破,主要瓶颈在于 CNFs 本身强大的、无序的纤维间氢键网络导致其在宏观组装过程中易团聚、分散性差、形貌难以精确控制。针对这一关键问题,本文创新性地提出了利用小分子化合物精氨酸调控 CNFs 氢键网络重构的策略,利用其含氮基团与羟基间的强氢键作用,在纤维素解纤和纳米纤维组装过程中,调控纳米纤维间氢键网络重构和氢键强度,从而有效弱化纤维间的过度吸引,提高分散性。基于此,成功制备了形貌规整、内部均匀、性能稳定且可调控的纳米纤维素三维块体材料。本工作不仅为解决 CNFs 大规模制备三维块体材料的“加工与形貌控制”难题提供了创新的“分子辅助自组装”解决方案[15,16],更为 CNFs 应用于生物医药(如组织工程支架、药物控释)[17,18]、新型建筑材料(如高强度轻质墙体与保温材料)[19,20]、汽车轻量化零部件(用作高性能复合材料基体)[21]以及电子器件封装材料与柔性电路板基材[22]等高端领域提供了新的思路和技术基础,挖掘了纤维素作为可再生资源的巨大价值。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

玉米芯纤维素:按照国标 GB5888—86 测得 DP=1118,济南圣泉集团股份有限公司;L-精氨酸:纯度大于 99.0%,Aladdin 试剂公司;整个过程使用的水均为去离子水。

扫描电子显微镜(SEM):日本电子 JEOL JSM-4800,日本;原子力显微镜(AFM):Bruker Multimode 8,德国;傅里叶变换红外光谱(FT-IR):Varian Excalibur 3100,美国;X 射线光电子能谱(XPS):Thermo ESCALAB 250Xi,美国;万能力学测试机:Instron 5966,美国;热重分析仪(TGA):日立 TGA Q50,日本。

1.2　实验过程

1.2.1　含精氨酸的 CNFs 制备:本文采用了 2 种方法制备含有精氨酸(Arg)的 CNFs,分别是在纤维素纳米化前加入 Arg 和在纤维素纳米化后加入 Arg,得到 2 组平行的 CNFs 分散液。

纤维素均采用球磨的方式实现纳米化,制备过程如下。

(1)在纤维素纳米化前加入 Arg:将 12 g 玉米芯纤维素分散于 150 mL 去离子水中,加入不同体积、质量分数为 8% 的 Arg 水溶液,用去离子水定容至 300 mL,充分混合搅拌均匀后,加入球磨罐中,500 r/min 球磨 1 h,得到质量分数为 4% 的 CNFs 分散液。Arg 的添加量设置为纤维素干质量的 0%,0.1%,0.25%,0.5% 和 0.75%。所得样品如 Tab.1 所示。

Tab. 1　Designation, CNFs solid content and Arg content of CNFs dispersion obtained by ball milling (adding Arg before nanofibrillation)

Sample code	m(Arg):m(CNFs)	w(CNFs)/%	w(Arg)/%
CNFs-0 Arg	0.00	4	0.0
CNFs-0.1 Arg	0.10		0.4
CNFs-0.25 Arg	0.25		1.0
CNFs-0.5 Arg	0.50		2.0
CNFs-0.75 Arg	0.75		3.0

(2)在纤维素纳米化之后加入 Arg:将 12 g 玉米芯纤维素分散于 300 mL 去离子水中,加入球磨罐,球磨纳米化,得到质量分数为 4% 的 CNFs 分散液。再加入不同体积分数为 8% 的 Arg 水溶液,用去离子

水定容至 600 mL,充分混合搅拌均匀后,得到质量分数为 2% 的 CNFs 分散液。Arg 的添加量设置为纤维素干重的 0/0.25/0.5/0.75/1.0。所得样品如 Tab.2 所示。

Tab. 2 Designation, CNFs solid content and Arg content of CNFs dispersion obtained by ball milling (adding Arg after nanofibrillation)

Sample code	m(Arg):m(CNFs)	w(CNFs)/%	w(Arg)/%
CNFs+0 Arg	0.00	2	0.0
CNFs+0.25 Arg	0.25		0.5
CNFs+0.5 Arg	0.50		1.0
CNFs+0.75 Arg	0.75		1.5
CNFs+1.0 Arg	1.00		2.0

1.2.2 含精氨酸的纳米纤维素块体材料的制备:将纳米纤维素分散液置于 100 mm 的玻璃培养皿中,在恒温 60 ℃的烘箱中干燥,使溶剂自然蒸发,直至材料质量不再变化,即完全干燥。

1.3 测试与表征

1.3.1 微观形貌表征:扫描电子显微镜测试在 10 kV 的加速电压下进行,测试前对样品进行喷金。

采用原子力显微镜 Scan Asyst 模式进行,样品悬滴在新鲜撕开的云母上,自然干燥。

1.3.2 纳米纤维素结构表征:傅里叶变换红外光谱测试扫描范围为 400~4000 cm^{-1},样品用 KBr 研磨(质量比 1∶100)。

X 射线光电子能谱测试在 15 kV 加速电压下进行,用单色 Al Kα 作为 X 射线源。纤维素样品彻底干燥后,直接粘贴在导电碳带上,并在 10 MPa 压力下按压 10 s。测试条件为 CuKα 射线(λ = 0.154),扫描速度设置为 0.05 s/step,每步为 0.02°,测试范围为 2θ = 5°~60°。结晶指数(CI)由式(1)计算[23],

$$CI = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \quad (1)$$

式中:I_{200}——纤维素结晶区 200 晶面的衍射峰强度(2θ = 22.5°);I_{am}——非晶区的衍射峰强度(2θ = 18.8°)。

1.3.3 块体材料性能表征

(1)体积测量:块体材料初始体积即为所用玻璃培养皿的容积。因所得块体材料形状不规则,故使用“排水法”测量块体材料的终体积。在量杯里倒入适量水,记下此时的体积 V_1,再将块体材料用细线浸没在水中,快速记录下此时的体积 V_2,块体材料的终体积即为($V_2 - V_1$)。

(2)拉伸性能测试:使用万能力学测试机进行。室温条件下,测量长度设置为 10 mm,拉伸速度设置为 2 mm/min。块体材料用激光切割成长 25 mm、宽 5 mm 的样条,每个组分至少平行测试 5 个样条,取平均值。

(3)热稳定性分析:采用热重分析仪进行。将待测试样品先置于 60 ℃烘箱中放置 12 h,然后置于热重分析仪的坩埚中,升温速度为 10 ℃/min,温度区间为室温~600 ℃,测试过程中使用氮气作为保护气体。

2 结果与讨论

2.1 含有精氨酸的 CNFs 及块体材料的制备原理

Fig.1 展示了通过机械球磨法,在不同时间点加入 Arg 制备含有 Arg 的纳米纤维素及块体材料的 2 种方法。

以纤维素为原料制备纳米纤维素块体材料,分为纤维素纳米化和纳米纤维素干燥成块体材料 2 个过程,在纳米化过程中,纤维素中的氢键网络结构会在纳米化过程中被破坏,而在干燥过程中,氢键网络又会因纳米纤维相互接近而重构。理论上 Arg 的含氮基团能与纤维素的羟基产生强氢键相互作用,并且这种相互作用强于纤维素与水分子之间的相互作用,也强于纤维素与纤维素之间的相互作用[7,8],从而 Arg 既可能在纤维素纳米化过程中影响纳米纤维之间的氢键相互作用,又可能参与干燥过程中氢键网

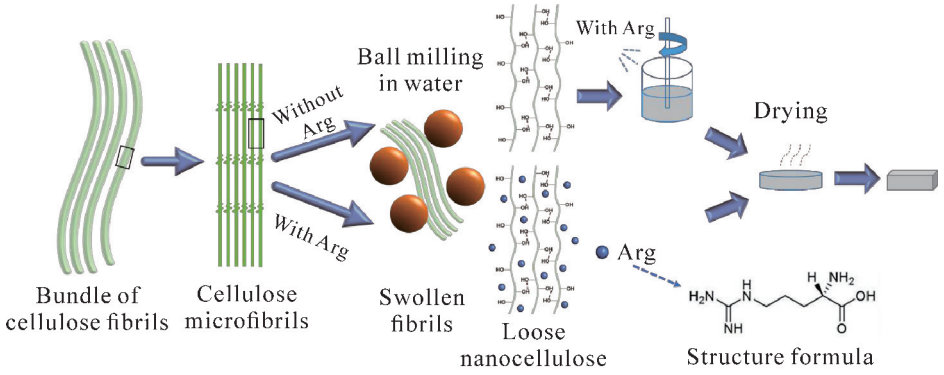


Fig. 1　Schematic of the preparation of CNFs and bulk materials containing Arg by ball milling

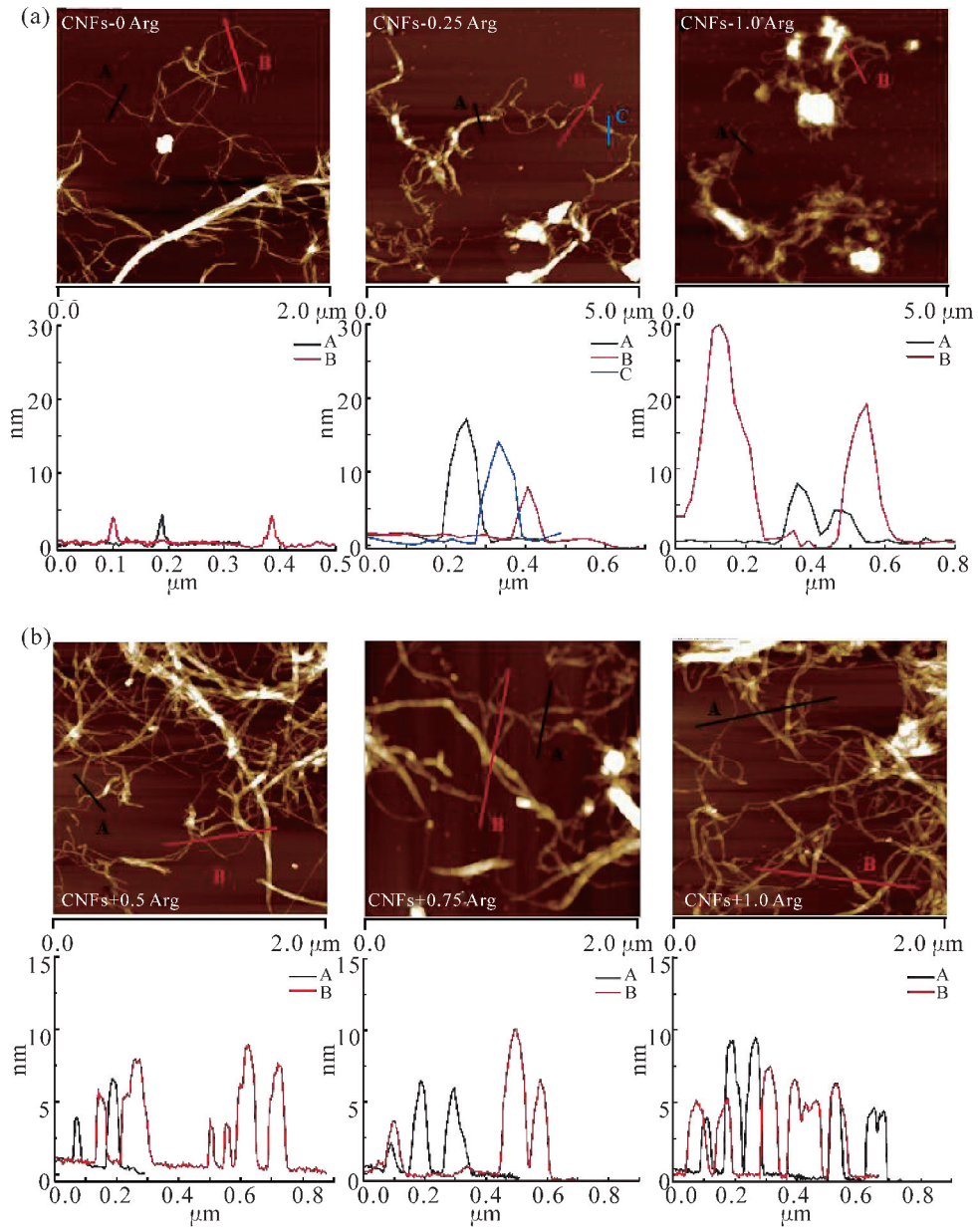


Fig. 2　AFM images of CNFs with different content of Arg: (a) CNFs-Arg; (b) CNFs+Arg

络的重构。因此,为研究 Arg 在纤维素纳米化和块体材料干燥成型这 2 个过程中对纳米纤维素氢键网络结构的影响,在制备含 Arg 的纳米纤维素及块体材料时,采用了 2 种不同的方法,分别是在纤维素纳米化之前加入 Arg 和在纳米化之后加入 Arg,得到 2 组纳米纤维素分散液,分别记为 CNFs-Arg 系列和 CNFs+Arg 系列。

2.2 精氨酸调控纳米纤维素的形貌

如 Fig.2(a)所示,对于 CNFs-Arg 系列,即纤维素纳米化前加入 Arg,随着 Arg 添加量增加,纤维直径明显增大:CNFs-0 Arg 中纳米纤维素直径约为 3~10 nm,CNFs-0.25 Arg 中纤维直径增大到 5~15 nm,CNFs-1.0 Arg 中进一步增大到 15~25 nm。这说明,添加 Arg 会影响纳米化后所得纳米纤维素的直径,即可通过调控 Arg 的添加量,得到具有不同直径范围的纳米纤维素。

然而,究竟是在纳米化后 Arg 的多氮结构起到了“桥接作用”,Arg 与多条 CNFs 间形成氢键,连接 CNFs 形成更大的结构,使纳米纤维素直径增大;还是在纤维素纳米化之后,因其能简单聚集在纳米纤维素表面,使其直径增大,这仍需进一步验证。通过对 CNFs+Arg 系列形貌进行表征,可以验证这一问题。如 Fig.2(b)所示,在纤维素纳米化后加入 Arg,随着 Arg 添加量增加,纤维直径几乎不变(均约为 3 ~10 nm),这与在纤维素纳米化之前加入 Arg 明显不同。

纤维素的纳米化过程影响了 Arg 与纤维间的相互作用。以水为分散介质,通过机械球磨法对纤维素进行纳米化时,水分子能渗入到纤维素微纤之间,与微纤表面的羟基形成一定的氢键作用,从而削弱纤维素晶区中原有的氢键,对纤维素有很好的润胀作用,使纤维素结构单元的活动性增强。从而在机械剪切力的作用下,纤维素基元原纤之间容易滑移,剥离解纤后形成纳米纤维素,表面暴露出大量的—OH。在纳米化之前加入 Arg,在机械力的帮助下,Arg 分子容易进入纤维与纤维之间,与所得 CNFs 的羟基在空间上相互接近并发生作用,同时 Arg 的多氮结构又能起到“桥接作用”,即通过与多条 CNFs 间形成氢键,连接 CNFs 形成更大的结构,从而使得最终得到的纳米纤维素直径增大。而在纳米化完成后,因为失去了机械力这一驱动力,Arg 难以进入到纤维与纤维之间并与 CNFs 形成氢键,而仅是分散在体系中或附着在 CNFs 表面,由于其分子较小,不会对纳米纤维素的直径产生明显影响。

综上所述,在纳米化前加入 Arg,Arg 能参与纤维素纳米化过程,通过与多条 CNFs 形成氢键,连接 CNFs 形成更大的结构,从而调控解纤过程中纳米纤维素氢键网络发生重构[24-26]。通过调控 Arg 的添加量,能够调控所得纳米纤维素的直径。纳米纤维素直径的改变,必然会对后续块体材料的性能产生影响。

2.3 精氨酸调控纳米纤维素块体材料的形貌

随着干燥过程中水分蒸发,块体材料体积收缩减小,对应不同的 Arg 添加量,块体材料的形貌与终体积存在明显差异。如 Fig.3(a)所示,未加入 Arg 时,块体材料在干燥过程中收缩、变形严重;材料终体积较初始体积大幅减小,难以大规模制备;所得材料形状不规则、不平整,切割、使用困难。而如 Fig.3(b, c)所示,不论是在纳米化前还是纳米化后加入 Arg,随着 Arg 添加量增加,所得块体材料形貌愈加规整、平滑,材料终体积大幅度增大(Tab.3),有利于后续使用,也有利于实现大规模制备。同时,通过 Fig.3(b, c)对比发现,在相同 Arg 用量下(0.25/0.5),在纳米化前加入 Arg 比在纳米化后加入 Arg,对块体材料的形貌影响更大,改善材料变形、收缩的效果更好,所得材料更平整、终体积更大。在纳米化前加入 Arg,添加量仅为 0.25/0.5 时已经有较好的效果;而在纳米化后加入 Arg,添加量需要达到 0.75/1.0 才能有较好的效果。

在纳米化前和纳米化后添加等比例 Arg,所得纳米纤维素块体材料的形貌变化不同,说明 Arg 能参与纤维素解纤成纳米纤维和纳米纤维素干燥成块体材料 2 个过程,并且在 2 个过程中均能对块体材料的形貌产生影响。

若不加入 Arg,在块体材料干燥成型的过程中,随着水分子散失,CNFs 纤维之间相互靠近,纤维间的氢键相互作用增强,纤维团聚造成材料收缩塌陷,纤维分布不均造成材料变形。纳米化前加入 Arg,Arg 同时参与纤维素解纤和材料干燥成型 2 个过程。

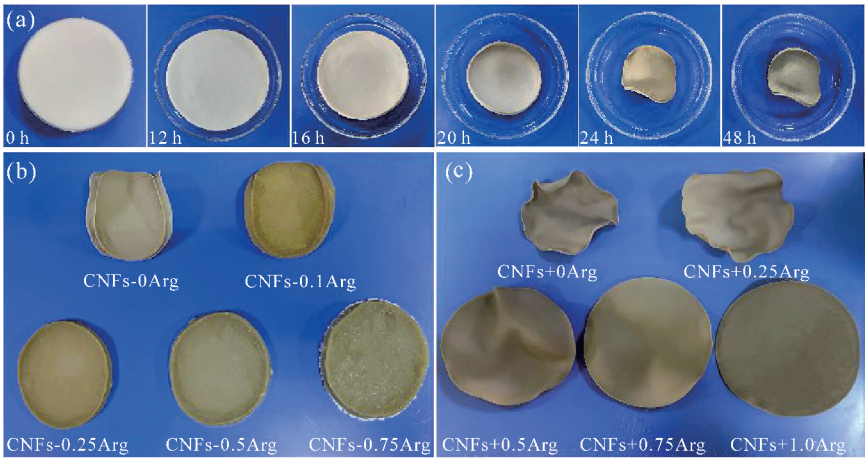


Fig. 3　(a) Changes of morphology of CNFs dispersion with time during drying; effect of Arg addition on the morphology of nanocellulose bulk materials: (b) CNFs-Arg; (c) CNFs+Arg

Tab. 3　Final volume of bulk materials after thorough drying

Sample code	V_{final}/cm^3	(V_{final}:$V_{initial}$)/%	Sample code	V_{final}/cm^3	(V_{final}:$V_{initial}$)/%
CNFs-0 Arg	2.6	1.66	CNFs+0 Arg	2.6	1.66
CNFs-0.1 Arg	3.5	2.23	CNFs+0.25 Arg	3.6	2.29
CNFs-0.25 Arg	6.2	3.95	CNFs+0.5 Arg	5.2	3.31
CNFs-0.5 Arg	9.1	5.80	CNFs+0.75 Arg	7.1	4.52
CNFs-0.75 Arg	9.4	5.99	CNFs+1.0 Arg	7.6	4.84

在纤维素的解纤过程中,Arg 连接 CNFs 形成更大的结构,使 CNFs 暴露的羟基减少,分散液中水与 CNFs 间的氢键相互作用也相应减弱,从而在材料干燥成型的过程中,水分子散失对 CNFs 的影响减弱。同时在块体材料干燥成型的过程中,纤维与纤维间的氢键相互作用大大减弱,一方面是因为纤维直径增大,表面暴露的羟基减少;另一方面是因为 Arg 附着在 CNFs 表面,占据了其表面羟基。纤维间的氢键相互作用减弱,使得纤维不易团聚、塌陷,材料变得规整、体积增大。而在纳米化之后加入 Arg,Arg 只参与块体材料干燥成型,只能通过占据 CNFs 表面羟基这一种途径减弱纤维之间的氢键相互作用,因此,起到的作用比纳米化前加入 Arg 要弱。

对 Arg 含量不同的纳米纤维素块体材料的表面形貌进行表征发现,随着 Arg 添加量变化,块体材料中 CNFs 团聚情况发生变化。如 Fig.4 所示,未加入 Arg 时,纳米纤维间相互堆叠,形成明显的团聚,CNFs 分布明显不均,使块体材料表面起伏较大,不同位置厚度存在明显差异。随着 Arg 添加量增加,纳米纤维间堆叠逐渐减少,团聚减少,在 CNFs-0.5 Arg,CNFs-0.75 Arg,CNFs+0.75 Arg 和 CNFs+1.0 Arg 的样品中均未观察到大范围的团聚,CNFs 分布趋于均匀,使块体材料表面愈加规整、平滑。通过 Fig.4(a,b)对比发现,相同的 Arg 用量下(0.5/0.75),纳米化前加入 Arg 比在纳米化后加入 Arg,所得块体材料表面 CNFs 分布更加均匀平整,这也说明在纳米化前加入 Arg 能够更有效得调控纳米纤维的氢键网络,减少纤维团聚。

纳米纤维微观形貌的变化与块体材料宏观形貌的变化保持一致,块体材料宏观形貌的改变是由微观尺度下 CNFs 分布情况的改变造成的。通过调控 Arg 的添加量,能够调控 CNFs 在块体材料中的分布,从而调控所得块体材料的形貌。

2.4　精氨酸调控纳米纤维素块体材料的性能

拉伸性能测试发现,对应不同的 Arg 添加量,块体材料的拉伸强度和断裂伸长率存在明显差异。如

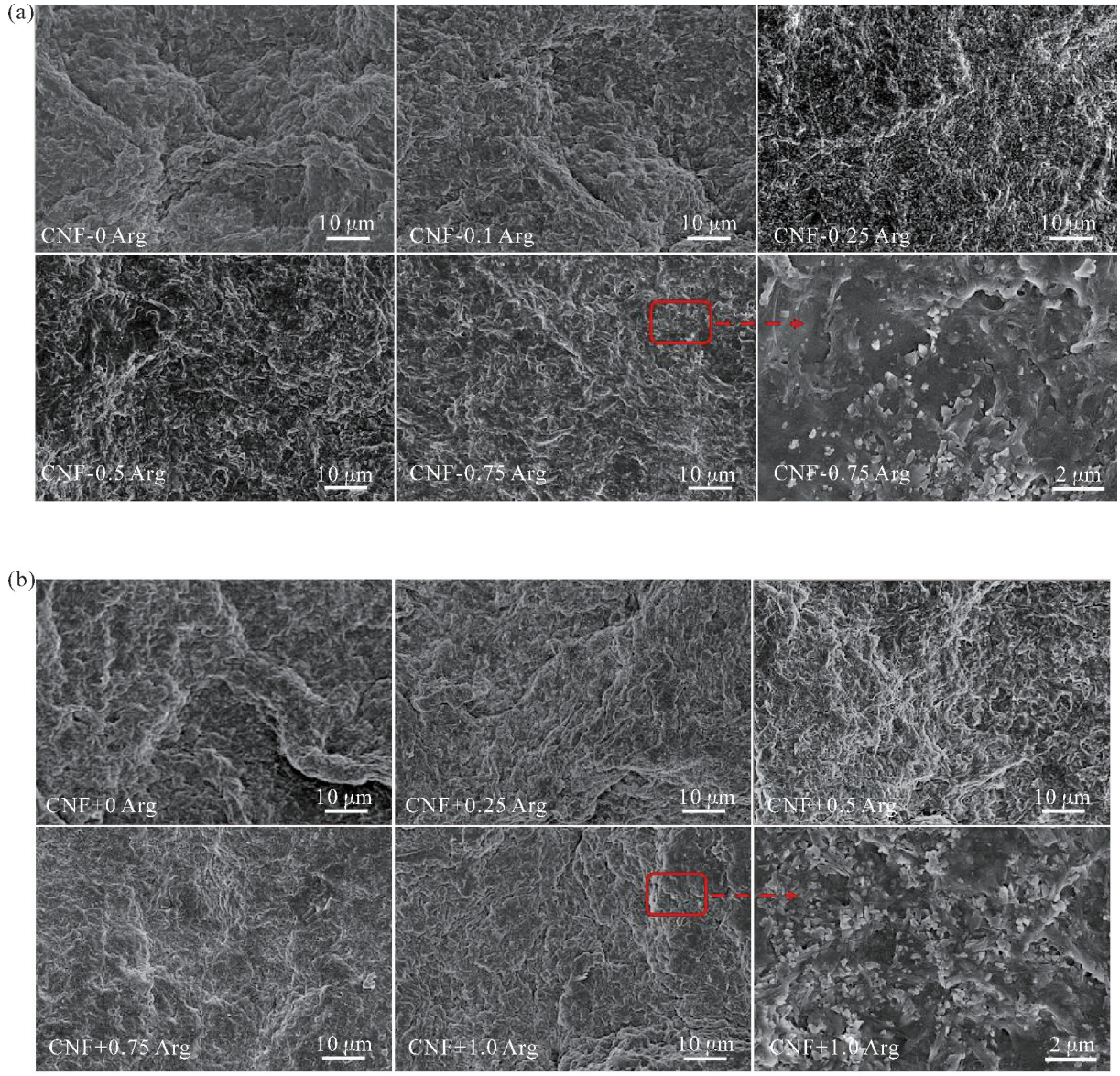


Fig. 4 SEM morphologies of nanocellulose bulk materials with different content of Arg: (a) CNFs-Arg; (b) CNFs+Arg

Fig.5(b, d)所示,随着 Arg 添加量增加,块体材料拉伸强度降低,断裂伸长率提高,说明材料强度降低、可塑性提高。相同的 Arg 添加量下,纳米化前加入 Arg 比纳米化后加入 Arg,对块体材料的力学性能影响更大,强度降低更多,同时增塑效果更好。对比发现,相同的 Arg 用量下(0.5/0.75),纳米化前加入 Arg 比纳米化后加入 Arg,所得块体材料的强度和断裂伸长率变化更大。

材料拉伸强度和断裂伸长率的变化反映了其中 CNFs 氢键网络结构的变化。块体材料的高强度与干燥过程中 CNFs 纤维之间形成强大的氢键网络密切相关,CNFs 间的氢键强度越大,纤维排列、堆叠越致密,对应材料的拉伸强度越高,材料脆性强,断裂伸长率较低。而加入 Arg 后,CNFs 纤维与纤维间的氢键相互作用减弱,纤维之间的排列和堆叠变得松散,纤维间更容易相对滑移,使宏观材料的拉伸强度降低,材料脆性减弱,断裂伸长率提高。同时,在纳米化前加入 Arg 比纳米化后加入,对 CNFs 的氢键网络结构影响更大,对材料的力学性能影响也更大[27-30]。

以上结果证明,通过调控 Arg 的添加量,可以调控块体材料中 CNFs 纤维间氢键网络重构的完善程度,进而调控所得材料的力学性能,以满足不同的应用需求。

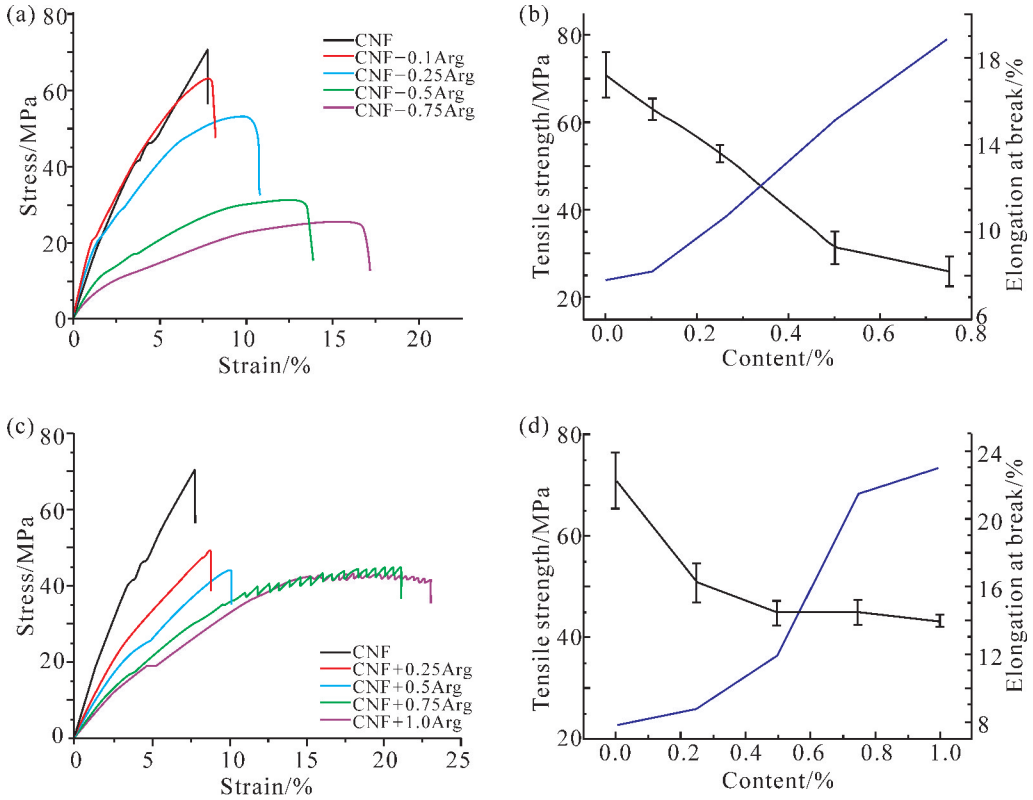


Fig. 5　(a, c) Stress-strain curves of block materials; (b, d) changes of tensile strength and elongation at break of nanocellulose bulk materials with different content of Arg: (a, b) CNFs-Arg; (c, d)CNFs+Arg

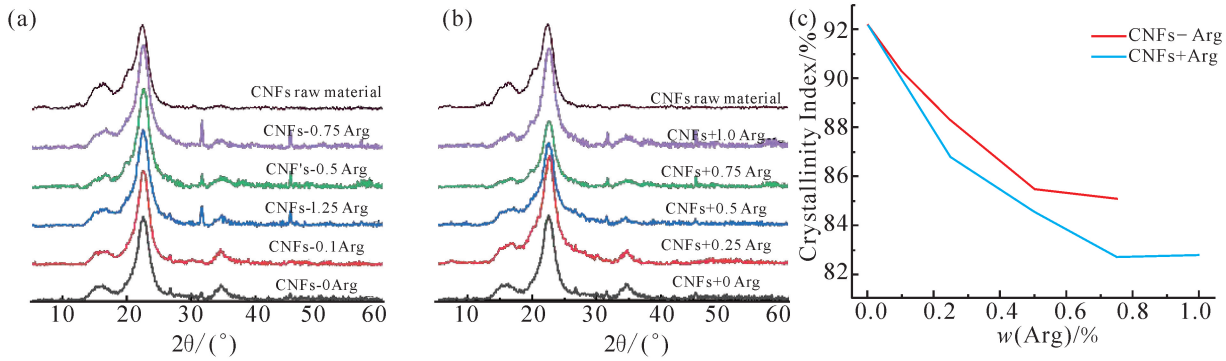


Fig. 6　XRD patterns of bulk materials with different content of Arg: (a) CNFs-Arg; (b) CNFs+Arg; (c) crystallinity index of bulk materials with different content of Arg

此外,添加 Arg 可以调控材料的结晶结构。如 Fig.6 所示,相同的 Arg 添加量下,纳米化前加入 Arg (Fig.6(a))比纳米化后加入(Fig.6(b)),块体材料的结晶指数更高(Fig.6(c)),谱图中 Arg 的结晶峰更明显。在纤维素纳米化过程中,随着纤维素原纤逐步解纤,纤维无序程度增加,结晶指数降低。这也说明在纳米化前加入 Arg,Arg 能连接 CNFs 形成更大的结构,使纤维有序程度增加,因此结晶指数更高。谱图中 Arg 的结晶峰更明显,说明在纳米化前加入 Arg,Arg 与 CNFs 结合得更好,可能是由于纳米化过程中球磨机械力的助力。

添加 Arg 也能调控块体材料的热稳定性。如 Fig.7 所示,随着 Arg 添加量增加,块体材料的热分解温度逐渐降低。且在未添加 Arg 时,曲线仅有 1 个

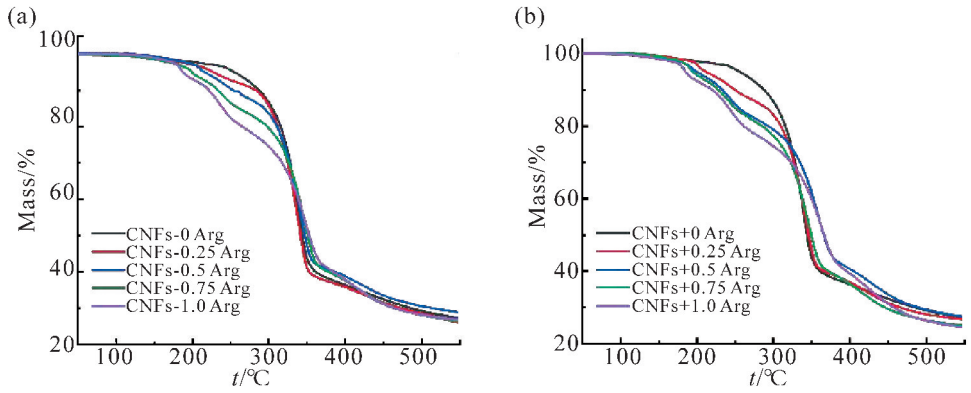


Fig. 7 TG curves of bulk materials with different content of Arg: (a) CNFs-Arg; (b) CNFs+Arg

热失重点和失重平台;而在添加 Arg 后,曲线在 180~350 ℃出现多个失重速率较缓的平台,这归因于 Arg 的热分解。因 Arg 的热稳定性弱于 CNFs,在添加 Arg 后,块体材料整体的热稳定性下降;同时因 Arg 与羟基间的强氢键作用减弱了纳米纤维之间的氢键强度,纤维排列更松散,其热分解温度也随之降低。

同时,相同的 Arg 添加量下,纳米化前加入 Arg (Fig.7(a)) 比纳米化后加入 (Fig.7(b)),材料中 CNFs 的热分解温度更高,材料热稳定性更高。这是因为,在纳米化前加入 Arg,Arg 能在纤维素纳米化过程中连接 CNFs 形成更大的结构,使纤维有序程度增加,所得 CNFs 结晶度更高,热稳定性也随之提高。材料热稳定性的差异进一步说明 Arg 在纤维素纳米化过程中能连接 CNFs 形成更大的结构,也说明 CNFs 纤维间氢键强度减弱会降低块体材料的热稳定性。

2.5 精氨酸调控纳米纤维素的氢键网络重构

以上结果均证明,Arg 能在纤维素纳米化解纤过程中和块体材料干燥成型中调控 CNFs 氢键网络重构,并在纳米纤维组装过程中调节纳米纤维间氢键重构的完善程度。通过 FT-IR 对各样品的氢键结构进行了表征。如 Fig.8 所示,随着 Arg 添加量变化,样品的特征峰发生了明显变化。通过与纯 Arg 谱图的特征峰进行比对,发现新增的特征峰均归属于 Arg。随着 Arg 添加量增加,谱图中 Arg 的特征峰强度明显增大。根据之前的研究结果可知,氢键结构会在干燥过程中随纤维素固含量的变化而变化,块体材料在彻底干燥后,排除了水分子的影响,纤维与纤维之间的氢键相互作用达到最强。为了更清晰地表明氢键结构的变化,用 Gaussian 函数对 3000~3700 cm^{-1} 处的 O—H 和 N—H 伸缩振动峰进行分峰拟合与积分计算[31]。纤维素羟基在氢键缔合后,O—H 伸缩振动峰在 3400 cm^{-1} 附近,而 N—H 的伸缩振动峰分别在 3360 cm^{-1} 和 3200 cm^{-1} 附近。基于此,对 Fig.8 中分峰拟合后的峰型进行分析,如 Fig.8(c)所示,紫色曲线对应纤维素羟基之间形成的氢键,记为 O—H…O;蓝色曲线对应 Arg 氮原子与纤维素羟基之间形成的氢键,记为 O—H…N;绿色曲线对应 Arg 的 N—H 伸缩振动峰,记为 N—H。通过积分计算得到了不同样品中三者的相对比例,列于 Tab.4 中。

结合 Fig.8 和 Tab.4 可知,随着 Arg 添加量增加,O—H…O 占比逐渐降低,O—H…N 占比逐渐提高,说明 CNFs 纤维与纤维之间的氢键相互作用减弱,纳米纤维—OH 与 Arg 氮之间的氢键相互作用增强,而 N—H 占比提高则对应了样品中 Arg 含量的增加。值得注意的是,在 Arg 添加量较高时(样品 CNFs-0.5 Arg,CNFs-0.75 Arg,CNFs+0.75 Arg,CNFs+1.0 Arg),能明确得分出 3 个特征峰,而 Arg 添加量较低时,O—H …N 峰难以明确分出。这可能是因为 O—H…N 处于 3 个相互接近的峰中间,又与 O—H…O 峰相靠近,当 O—H…O 峰强过高而 O—H…N 峰强较弱时,O—H…N 峰容易被两侧的峰包埋,从而归入两峰之中,难以展现在谱图中。

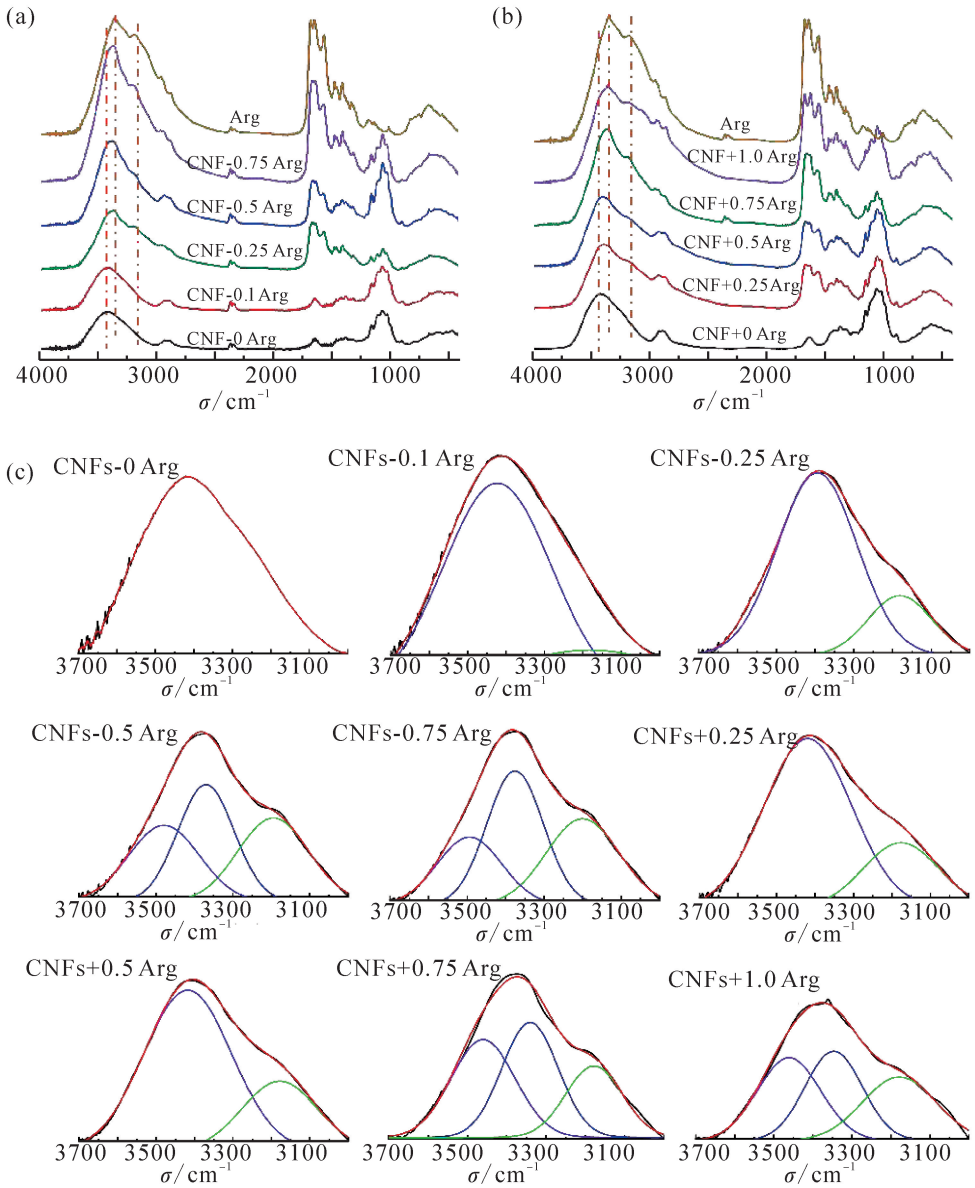


Fig. 8　FT-IR spectra of bulk materials with different content of Arg: (a) CNFs Arg; (b) CNFs+Arg; (c) fitting results at 3000~3700 cm^{-1} peak of each sample. The black curve is the original data, the red curve is the fitting curve of the original data, the purple curve corresponds to O—H···O , the blue curve corresponds to O—H···N , and the green curve corresponds to N—H

以上结果表明,Arg 可以控调块体材料中 CNFs 纤维间氢键网络的重构。随着 Arg 添加量增加,块体材料中 CNFs 纤维与纤维之间的氢键强度减弱,纳米纤维素 —OH 与 Arg 之间的氢键强度增强。但因现有的分析测试仪器精度不够,表征测试条件受限,氢键结构难以进一步明确,这也是目前氢键研究分析中所面临的普遍困难[32]。在后续的研究工作中,笔者将围绕本研究体系,建立完整的理论模型,通过模拟和计算,进一步深入研究氢键结构的调控机制。

3　结论

通过调控 Arg 在纤维素球磨纳米化前或球磨纳米化后的添加量,可以有效引导纳米纤维之间氢键网络重构,调控纳米纤维之间氢键强度,进而调控所得纳米纤维素及其块体材料的结构和性能。从而制备出力学性能、结晶性能和热稳定性能各异的块体材

Tab. 4 Proportion distribution of each peak after peak fitting

Sample code	Proportion/%		
	O—H···O	O—H···N	N—H
CNFs-0 Arg	100.0	0.0	0.0
CNFs-0.1 Arg	90.9	0.0	9.1
CNFs-0.25 Arg	77.9	0.0	22.1
CNFs-0.5 Arg	30.1	37.2	32.7
CNFs-0.75 Arg	24.1	41.8	34.1
CNFs+0.25 Arg	80.4	0	19.6
CNFs+0.5 Arg	72.0	1.8	26.2
CNFs+0.75 Arg	37.4	38.6	24.0
CNFs+1.0 Arg	35.1	34.3	30.6

note:"proportion" was directly calculated through integration after peak-fitting the stretching vibration peaks at 3000~3700 cm^{-1} based on the Gaussian function

料,为纤维素在高端领域基体材料中的应用提供技术基础。该方法简单高效且绿色环保,有助于提高大规模制备纳米纤维素块体材料的效率,挖掘纤维素作为可再生资源的价值。

参考文献:

[1] Li Y, Guo J, Li M, *et al.* Recent application of cellulose gel in flexible sensing——a review[J]. ES Food & Agroforestry, 2021, 4: 9-27.

[2] Lu Q, Yu X, Yagoub A E A, *et al.* Application and challenge of nanocellulose in the food industry[J]. Food Bioscience, 2021, 43: 101285.

[3] Reshmy R, Thomas D, Philip E, *et al.* Potential of nanocellulose for wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2021, 281: 130738.

[4] Salimi S, Sotudeh G R, Zarghami R, *et al.* Production of nanocellulose and its applications in drug delivery: a critical review[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 15800-15827.

[5] Badhe R, Godse A, Ahinkar A. Biomaterials in 3D printing: a special emphasis on nanocellulose[J]. Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research, 2020, 54: 526-540.

[6] Xie H, Du H, Yang X, *et al.* Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials[J]. International Journal of Polymer Science, 2018, 2018: 7923068.

[7] Freedman H H. Intramolecular H-bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen[J]. Journal of the American Chemical Society, 1961, 83: 2900-2905.

[8] Murakami S, Fujishiro R. The heats of mixing for binary mixtures. III. the intermolecular energy of hydrogen bonding between alcohol and several other polar molecules[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1966, 39: 720-725.

[9] Yui T, Taki N, Sugiyama J, *et al.* Exhaustive crystal structure search and crystal modeling of β-chitin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 40: 336-344.

[10] Wada M, Nishiyama Y, Langan P. X-ray structure of ammonia-cellulose I: new insights into the conversion of cellulose I to cellulose III_I[J]. Macromolecules, 2008, 39: 2947-2952.

[11] Liao Y, Pan X. Self-indicating and high-capacity mesoporous aerogel-based biosorbent fabricated from cellulose and chitosan via co-dissolution and regeneration for removing formaldehyde from indoor air[J]. Environmental Science: Nano, 2021, 8: 1283-1295.

[12] Liu Y, Zhang J, Ren Y, *et al.* Biomaterial arginine encountering with UV grafting technology to prepare flame retardant coating for polyacrylonitrile fabric[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 163: 106599.

[13] Khabnadideh S, Mirzaei E, Amiri Z L. L-arginine modified graphene oxide: a novel heterogeneous catalyst for synthesis of benzo[b] pyrans and pyrano[3, 2-c] chromenes[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1261: 132934.

[14] Anushree S, Hemen D, Bablu P, *et al.* Adsorptive behavior of L-Arginine-silica micro-particles against arsenic and fluoride in aqueous solution[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2022, 17: 100636.

[15] Guo J, Wu Y. The construction and application of unnatural biomacromolecular metamaterials[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36: 1515-1537.

[16] 李淑芳, 石珍旭, 甘霖, 等. 纤维素纳米晶材料构建策略的进展[J]. 功能高分子学报, 2022, 35(3): 221-235.
Li S F, Shi Z X, Gan L, *et al.* Progress and prospects on construction strategies of cellulose nanocrystals-based materials[J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(3): 221-235.

[17] Mridula S, Raji V, Elena L, *et al.* Nanocellulose-based hybrid scaffolds for skin and bone tissue engineering: a 10-year overview[J]. Biomacromolecules, 2024, 25: 2136-2155.

[18] Varghese R T, Cherian R M, Chirayil C J, *et al.* Nanocellulose as an avenue for drug delivery applications: a mini-review[J]. Journal of Composites Science, 2023, 7: 210.

[19] Tuan A N, Tan B N, Doan Q, *et al.* Bio-functional nanocellulose/lignocellulose-based polyurethane nanocomposite foams with enhanced flame retardancy, thermal conductivity, and thermal stability[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 305: 141133.

[20] Mohsin R, Ayda F, Basim A. Lignocellulose-based insulation materials: a review of sustainable and biodegradable solutions for energy efficiency[J]. International Journal of Thermofluids, 2024, 24: 100844.

[21] Nurazzi N M, Jenol M A, Kamarudin S H, *et al.* 19-Nanocellulose composites in the automotive industry[M] // Sapuan S M, Norrrahim M N F, Ilyas R A, *et al.* Industrial applications of nanocellulose and its nanocomposites. Woodhead Publishing, 2022: 439-467.

[22] Yusuf J, Sapuan S M, Mubashshir A A, *et al.* Exploring nanocellulose frontiers: a comprehensive review of its extraction, properties, and pioneering applications in the automotive and biomedical industries[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 255: 128121.

[23] Nishiyama Y, Sugiyama J, Chanzy H, *et al.* Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Iα from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 14300-14306.

[24] Li S, He J, Han S, *et al.* Hydrogen bond-driven rigid filling strategy: regulation of epoxy resin network structure and properties by anchored groups[J]. Polymer, 2025, 329: 128511.

[25] Liu Y, Peng L, Lin J L, *et al.* Nucleation retardation of polyamide 6, 6 by tuning hydrogen bonding reorganization via nigrosine for high-speed injection molding applications[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 4127-4135

[26] Bai Z C, Li X D, Wu T H, *et al.* A facile and on-demand optimizing strategy for polyurethane elastomers via programmable hydrogen bonding[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 492: 152110.

[27] Keplinger T, Wittel F K, Rueggeberg M, *et al.* Wood derived cellulose scaffolds-processing and mechanics[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2001375.

[28] Li K, Wang S, Chen H, *et al.* Self-densification of highly mesoporous wood structure into a strong and transparent film[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 2003653.

[29] Shu L, Zhang X F, Wang Z, *et al.* Structure reorganization of cellulose hydrogel by green solvent exchange for potential plastic replacement[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 275: 118695.

[30] Han X, Ye Y, Lam F, *et al.* Hydrogen-bonding-induced assembly of aligned cellulose nanofibers into ultrastrong and tough bulk materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 27023-31.

[31] Schwanninger M, Rodrigues J, Pereira H, *et al.* Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose[J]. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36: 23-40.

[32] Zeng X L, Liang T, Cheng X X, *et al.* Design of soft/hard interface with high adhesion energy and low interfacial thermal resistance via regulation of interfacial hydrogen bonding interaction[J]. Nano Letters, 2024, 24: 6386-6394.

Arginine-Regulated Reconstruction of Hydrogen Bond Network in Nanocellulose

Shuo Luo[1], Yong Huang[1], Min Wu[1], Peng Kang[2]

(*1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100190, China; 2. Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100190, China*)

ABSTRACT: Cellulose, one of the most abundant biomass resources on Earth, offers sustainable material potential through cellulose nanofibers (CNFs). However, dense hydroxyl groups and disordered inter-fiber hydrogen-bond networks of CNFs cause aggregation and poor morphological control during assembly, limiting the scalable production of 3D bulk materials. Here, a molecular-assisted self-assembly strategy was proposed using arginine to regulate hydrogen-bond networks. Its nitrogenous groups form targeted H-bonds with hydroxyls during defibrillation and assembly, weakening fiber over-attraction while maintaining structural integrity. This enables the fabrication of 3D CNF bulk materials with uniform morphology and tunable stability. The method resolves processing bottlenecks for scalable manufacturing and extends applications of CNFs to biomedical scaffolds, lightweight construction composites, and flexible electronics, demonstrating strategic value of cellulose as a renewable resource.

Keywords: cellulose nanofibers; hydrogen bonding network reconstruction; arginine; hydrogen-bond interaction; three-dimensional bulk materials