

# 碳量子点改性纤维素复合薄膜的制备及其性能研究

李纪磊, 马晓军

(天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:**纤维素膜具有绿色环保、自然环境下可生物降解的特点,但纯纤维素膜抗氧化性能差,力学性能不佳,限制了其实际应用。本研究通过添加甘油和碳量子点(CQDs)对纤维素薄膜进行改性,制备了CQDs改性纤维素复合薄膜,并对其性能进行了研究。结果表明:在添加CQDs后,复合薄膜的紧密程度、透明度和韧性均得到改善,且展现出优异的荧光性能。随着CQDs添加量的增加,材料的热稳定性和亲水性能逐渐增强。当添加5%的CQDs时,复合薄膜的力学性能最佳,其拉伸强度达5.8 MPa,断裂伸长率达到81%,相较于纯纤维素薄膜分别提高了82%和115%。同时,CQDs改性纤维素复合薄膜展现出优异的抗氧化能力,对DPPH自由基的清除率最高可达97.2%,在抗氧化生物质材料领域有良好的应用前景。

**关键词:**纤维素膜;碳量子点;抗氧化性能;甘油

随着全球经济快速发展和居民生活水平的显著提升,传统石油基聚合物包装材料的消耗量急剧增加,导致白色污染、土壤退化等环境问题日益严峻,对生态系统和人类健康构成潜在威胁。在此背景下,契合绿色可持续发展理念的生物基材料逐渐成为材料科学领域的研究焦点<sup>[1]</sup>。

棉纤维作为自然界广泛存在的生物质资源,其纤维素含量高达98%,具备良好的可再生性和生物相容性。然而,当前大量废弃棉纤维多采用焚烧、填埋<sup>[2]</sup>等粗放式处理方式。焚烧过程中会释放一氧化碳、二氧化氮等有害气体,加剧大气污染;填埋处理则会占用大量土地资源,且棉纤维降解缓慢,易造成土壤结构破坏,进而引发一系列环境问题和资源浪费<sup>[3]</sup>。近年来,通过化学改性、物理处理等技术手段,将棉纤维加工制备成生物质纤维素薄膜的研究取得了显著进展。经处理的生物质纤维素薄膜不仅展现出优异的透光性、耐油性、阻氧性和耐高温性能,还具备良好的可降解性,不会对环境造成

二次污染。这一技术创新不仅实现了棉纤维废弃物的高值化利用,有效缓解了资源压力,更为推动生物质材料<sup>[4]</sup>的发展提供了新方向。

尽管生物质纤维素薄膜具备以上诸多优点,但它仍然具有抗氧化性能差、脆性大等缺点,极大地限制了其实际应用,需要通过材料改性与复合技术实现性能优化。碳量子点(CQDs)作为新型碳材料,其来源广泛,例如可利用废弃水果皮<sup>[5]</sup>、玉米秸秆<sup>[6]</sup>等农业废弃物。其中,废弃芒果皮绿色环保、资源丰富,利用其制备CQDs的过程相对简单,同时具有良好的光致发光性、生物相容性和低生物毒性等优异性能,是理想的碳源材料。值得关注的是,纤维素表面有众多羟基,易于改性,且其本身为绿色环保、可降解的基体材料,因此成为制备生物质基CQDs的理想前驱体。将CQDs加入纤维素薄膜中,可通过物理或化学作用与纤维素分子形成协同效应,为改善纤维素薄膜的抗氧化能力和力学性能提供了新的技术路径,有望突破其应用瓶颈。

**基金项目:**天津市自然科学基金重点项目(23JCZDJC00620);海南省自然科学基金项目(324MS086)

**作者简介:**李纪磊(2002—),硕士研究生;通信作者:马晓军,教授, mxj75@tust.edu.cn。

YANG等<sup>[7]</sup>以稻草为生物质原料,通过硫辛酸和乙二胺的协同掺杂,制备氮、硫共掺杂的稻草基CQDs,并将其掺入羟丙基纤维素(HPC)中,制得纳米复合材料。所制备的纳米复合膜展现出优异的液晶性能、拉伸强度和热稳定性。WU等<sup>[8]</sup>报道了一种将氨基改性的CQDs与TEMPO氧化改性的羧基化纳米纤维素以共价键连接的方法,成功制备出荧光纳米气凝胶,测得CQDs的最大接枝含量达到113 mg/g,荧光量子产率达到26.2%。JIN等<sup>[9]</sup>利用带负电的CQDs和改性后带正电荷的纤维素,通过静电吸引作用,制备得到了具有高效发光和优异成型能力的固体荧光复合材料。SU等<sup>[10]</sup>将锌掺杂葡萄柚皮衍生的CQDs掺入纤维素纳米纤维(CNF)基质中,开发了一种用于延长猪肉末保质期的多功能活性复合膜,该膜具有很强的抗氧化活性,DPPH自由基清除率达77.4%,可以显著减少猪肉末的脂质氧化。RIAHI等<sup>[11]</sup>使用水热法合成了具有多功能特性的壳聚糖基CQDs,通过添加CQDs制备基于羧甲基纤维素(CMC)的功能性薄膜,该功能性薄膜表现出优异的抗氧化活性,用薄膜溶液包覆的柠檬果实在储存21 d后仍具有极佳的外观。这些研究表明,研制负载CQDs的生物质基复合材料已成为生物质材料领域的重要研究方向。但CQDs的制备仍多依赖直接燃烧法,不满足可持续发展需求。

本文以棉纤维为原料,芒果皮为碳源,采用一步水热法制备CQDs,并经甘油水溶液浸泡制备了CQDs改性纤维素复合薄膜(CQDs-modified cellulose composite films, CQDs-CCFs),并对其性能进行研究,探讨了其在抗氧化生物质材料方面的应用潜力。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

棉纤维,大连扬润贸易有限公司;废弃芒果皮,加工厂回收。

尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ )、氢氧化钠、甘油,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;95%乙醇,分析纯,沧州兴隆化工试剂厂。

### 1.2 仪器与设备

Lab-1A-50E型真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;高温高压反应釜(100 mL),西安常仪仪器有限公司;FEI\_Apreo型扫描电子显微镜、Nicolet iS5型傅里叶红外光谱仪,美国Thermo Fisher

公司;LD23型电子万能材料试验机,力试上海科学仪器有限公司;TGA-Q50型热重分析仪,美国TA公司;VCA optima型动态接触角测试仪,美国AST公司;UV-2700型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 芒果皮CQDs的制备

将新鲜芒果皮用去离子水清洗3次以去除表面杂质,置于60℃烘箱中干燥至质量恒定后,采用实验室研磨机以300 r/min的转速研磨10 min,过30目标准筛,得到芒果皮粉末。称取3.0 g粉末,按固液比1:20(g/mL)与60 mL去离子水混合,在功率400 W、频率40 kHz条件下超声振荡30 min,制得淡黄色均匀悬浮液。将悬浮液转移至100 mL聚四氟乙烯内胆的高压反应釜中,密封后置于烘箱内,以5℃/min的升温速率加热至220℃,恒温保持12 h,自然冷却至室温后,获得水热碳化碳量子点混合溶液。采用真空抽滤装置,通过0.22 μm孔径的聚丙烯(PP)滤膜除去混合溶液中的不溶性杂质,获得深棕色滤液。将滤液转移至50 mL玻璃烧杯中,密封后置于冰箱中,在-20℃下冷冻6 h。取出后,用保鲜膜覆盖烧杯口,以橡皮筋固定边缘,并用无菌针头在保鲜膜表面均匀扎出直径约1 mm的小孔(孔间距2 cm)。随后,将烧杯放入冷冻干燥机,在-60℃、20 Pa条件下冻干72 h,最终制得黄色粉末状的芒果皮CQDs。

### 1.3.2 纯纤维素薄膜和改性纤维素薄膜的制备

按照 $m(\text{氢氧化钠}):m(\text{尿素}):m(\text{去离子水})=7:12:81$ 的比例制备400 g混合溶液,密封后在-20℃的冰箱中预冷冻30 min,备用。称量14.4 g绝干棉纤维,溶解于预冻好的混合溶液中,搅拌均匀,密封后再次置于-20℃环境下冷冻4 h。将冷冻样品取出后,于室温(25℃±2℃)环境下静置约10 min,待其完全解冻后形成具有良好流动性的棉纤维素浆体。使用高速搅拌器以3000 r/min的转速对浆体进行分散处理20 min,然后用离心机离心去泡(转速2000 r/min下搅拌5 min)。称取6~8 g去泡处理后的液体,在玻璃板上借助玻璃棒进行初步流延铺展,随后将玻璃板静置20 min,使其自然流平。按 $m(\text{乙醇}):m(\text{去离子水})=6:4$ 配置凝固液,在玻璃板上滴加足量凝固液,浸泡流平后的薄膜1 h,用去离子水冲洗成型薄膜,之后在-20℃下冷冻12 h。最后,将玻璃板在-60℃、20 Pa条件下冻干12 h,得到纯纤维素薄膜(pure cellulose films, PCFs)。

在纤维素薄膜成型后,若先分别以质量分数为10%、20%、30%的甘油水溶液浸泡8 h,之后再以相同的条件进行冷冻与冻干,则可得到改性纤维素薄膜(modified cellulose films, MCFs)。将3种质量分数甘油水溶液浸泡得到的MCFs样品分别标记为MC/Gly-10、MC/Gly-20和MC/Gly-30。经过测试筛选,以质量分数为10%的甘油水溶液浸泡得到的MCFs力学性能最佳。因此,在1.3.3节CQDs-CCFs的制备中也采用此改性条件。

### 1.3.3 CQDs-CCFs的制备

CQDs-CCFs的制备方法同1.3.2节MCFs的制备方法,区别仅在于:在解冻棉纤维素浆体后需加入一定量的CQDs。将CQDs与纤维素的质量比为3%、5%、10%、20%时所制得的复合薄膜样品分别标记为MCC/CQDs-3、MCC/CQDs-5、MCC/CQDs-10、MCC/CQDs-20。

### 1.4 样品表征

采用扫描电子显微镜对PCFs和CQDs-CCFs的形貌进行观察。

采用傅里叶红外光谱仪对芒果皮CQDs和CQDs-CCFs的结构进行表征。

采用电子万能材料试验机对PCFs、MCFs和CQDs-CCFs的力学性能进行测试。

采用热重分析仪对PCFs、MC/Gly-10和MCC/CQDs-20的热稳定性进行测试。

使用动态接触角测试仪对PCFs、MC/Gly-10和CQDs-CCFs的水接触角进行测试。

用紫外-可见分光光度计对PCFs和CQDs-CCFs的紫外线透过率进行测试。

### 1.5 抗氧化性能测试

膜的抗氧化性用DPPH自由基清除率来表征:准确称取0.5 g剪碎的CQDs-CCFs,置于10 mL去离子水中,在25 °C恒温振荡摇床上以150 r/min振荡4 h,随后于4 °C下以2000 r/min离心处理5 min。取2 mL上清液,加入2 mL 0.1 mmol/L的DPPH甲醇溶液,于25 °C避光反应30 min,以甲醇为空白对照,在517 nm波长下测定混合液的吸光度。DPPH自由基清除率的计算公式如(1)所示。

$$R_{\text{DPPH}}(\%) = \frac{A_T - A_s}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_T$ 为在517 nm处DPPH甲醇溶液的吸光度; $A_s$ 为在517 nm处CQDs-CCFs滤液和DPPH甲醇混

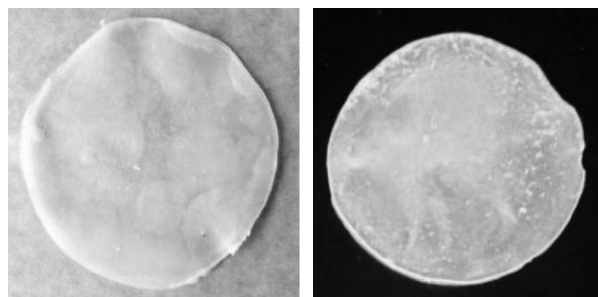
合液的吸光度; $A_0$ 为在517 nm处DPPH水溶液的吸光度。

## 2 结果与分析

### 2.1 形貌分析

PCFs和CQDs-CCFs的形貌见图1。其中,PCFs在太阳光下呈现白色(图1(a));在365 nm紫外光照射下表面呈现淡蓝色,且表面无荧光痕迹(图1(b)),这种淡蓝色主要是由于紫外光的本身照射所产生的颜色。PCFs的断面较杂乱,凹凸不平,有大量褶皱,同时内部结构疏松且存在大量孔洞,其断面无形变<sup>[12]</sup>,但韧性较差,体现为脆性断裂(图1(e))。

当添加CQDs改性后,MCC/CQDs-10在太阳光下呈现淡黄色(图1(c)),这主要是由于芒果皮CQDs的加入所致;其在365 nm紫外光照射下表面呈现淡绿色,表面荧光痕迹明显,这主要是由于纤维素的三维网络结构可以将CQDs均匀包裹并分散,避免了CQDs团聚,同时致密的纤维素膜也隔绝了氧气、水分等干扰因素,从而减少环境对于CQDs表面发光基团的破坏,使得表面的荧光效果更加明显(图1(d))。MCC/CQDs-5断面的粗糙颗粒明显减少,平整度显著增加,且其内部孔洞明显减少,结构更加紧密;断面有受力拉伸时产生的丝带状物(图1(f)),说明薄膜的韧性提高<sup>[13]</sup>,后文的拉伸强度与断裂伸长率测试也印证了其力学性能的提升。MCC/CQDs-10的断面平整度进一步提高(图1(g)),可见加入适量的CQDs,可以充当“填料”嵌入到纤维素分子间的微观缺陷中,填补空隙并抚平凸起,使得断面的平整度进一步提高。MCC/CQDs-20的断面平整度较MCC/CQDs-10略有下降(图1(h)),这是由于CQDs添加过多,导致其在薄膜内部分散不均匀,形成局部高浓度区<sup>[14]</sup>,反而使薄膜断面出现凹凸点,力学性能变差。



(a)日光照射PCFs

(b)紫外光照射PCFs

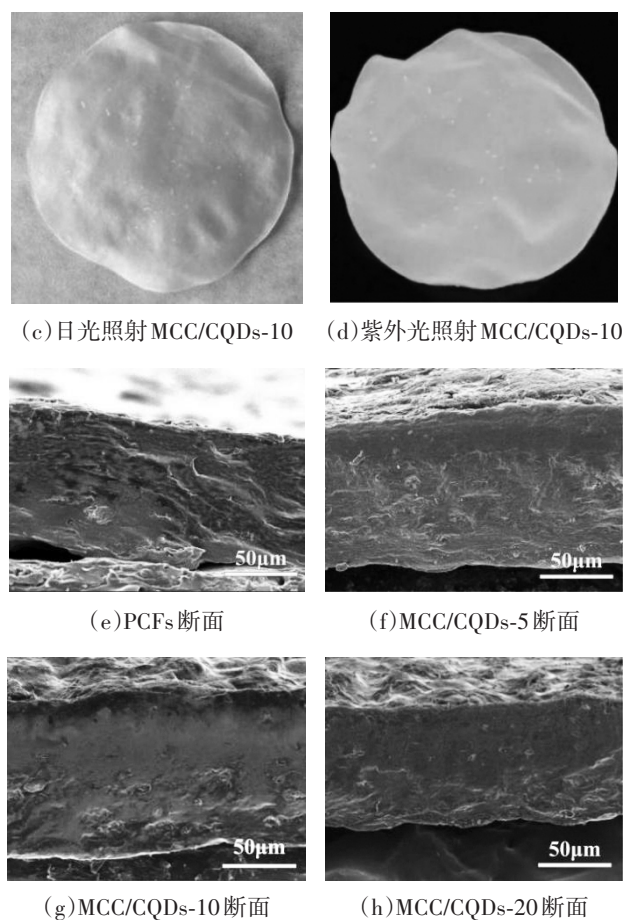


图1 PCFs和CQDs-CCFs的形貌

## 2.2 FTIR分析

芒果皮CQDs和CQDs-CCFs的FTIR谱图见图2。从图2中可以看出:随着CQDs添加量的增加,在 $3380\text{ cm}^{-1}$ 处的C—H键吸收峰强度显著增大,是由于附着在纤维表面的CQDs数量增加,导致材料表面C—H键数量增多,吸收峰强度增大;可见CQDs已成功负载到纤维素薄膜表面,说明二者有良好的相容性。在 $1540\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰归因于C=O键的伸缩振动<sup>[15]</sup>,表明纤维素表面存在大量羰基含氧官能团,羰基的存在使纤维素薄膜能够更容易被功能性纳米粒子CQDs修饰。而在 $1170$ 、 $1090\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别对应于C—N键及C—OH键的伸缩振动<sup>[16-18]</sup>。结果表明,制备的芒果皮CQDs成功地接枝到了纤维素薄膜的表面。

## 2.3 热重分析

PCFs、MC/Gly-10和MCC/CQDs-20的热重分析曲线见图3。从图3中可以看出:对于PCFs和MC/Gly-10,物质中的结合水在 $40\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段被去除,

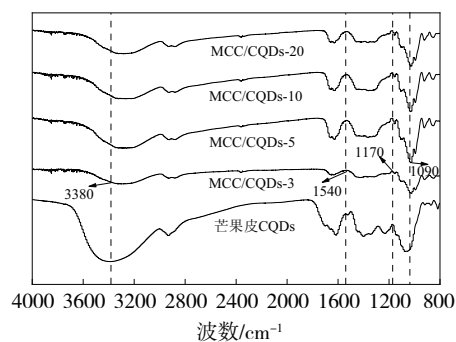


图2 芒果皮CQDs及CQDs-CCFs的FTIR谱图

失重率约为5%,对应于纤维之中氢键被破坏导致水分的挥发<sup>[19]</sup>;  $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为主要失重阶段,对应于纤维素的热分解阶段。在 $40\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,MCC/CQDs-20的质量损失了8%左右,其中在 $175\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的失重约为6%。 $300\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为MCC/CQDs-20的主要失重阶段,但热分解速度较快。MCC/CQDs-20的热分解温度相比PCFs和MC/Gly-10明显提高,这主要是由于CQDs的加入使得纤维素的热稳定性提升。3种薄膜在 $360\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段的失重率均大概为5%,主要是纤维的脱水和碳化过程<sup>[20]</sup>。可见,在添加CQDs后,MCC/CQDs-20在热分解阶段的分解速度明显提升,最终剩余物质量分数为22%左右,与PCFs和MC/Gly-10相比失重减少5%。MCC/CQDs-20表现出较高的残碳率,表明负载CQDs对纤维素薄膜的热稳定性具有显著的改善效果。

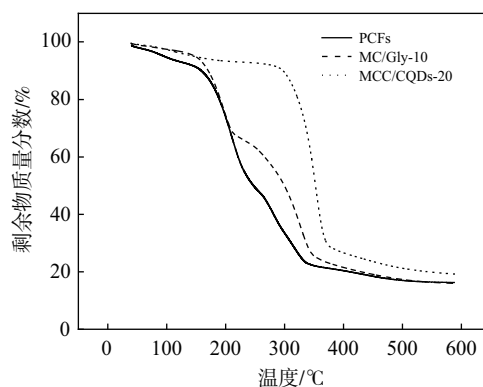


图3 PCFs、MC/Gly-10和MCC/CQDs-20的热重分析曲线

## 2.4 水接触角

PCFs、MC/Gly-10和CQDs-CCFs的水接触角见图4。由于表面存在大量羟基,PCFs的水接触角为 $40.5^{\circ}$ (图4(a))。MC/Gly-10的水接触角相比PCFs略有下降,为 $38.7^{\circ}$ (图4(b)),这是由于甘油(丙三

醇)分子尺寸较小,可以很好地渗透进入纤维素分子链之间,在甘油分子的渗透作用下,纤维素分子链之间的间隙得到扩张<sup>[21]</sup>,水分子更容易渗透进入,从而使得薄膜具有更强的亲水性。CQDs-CCFs的水接触角随着CQDs含量的增加而逐渐减小,由MCC/CQDs-3的 $37.3^\circ$ ,减小至MCC/CQDs-20的 $27.1^\circ$ ,这是由于CQDs是一种超细纳米颗粒,表面存在大量羧基,可以与水分子相互作用形成氢键,从而使纤维素薄膜的水接触角下降,亲水性能提高。

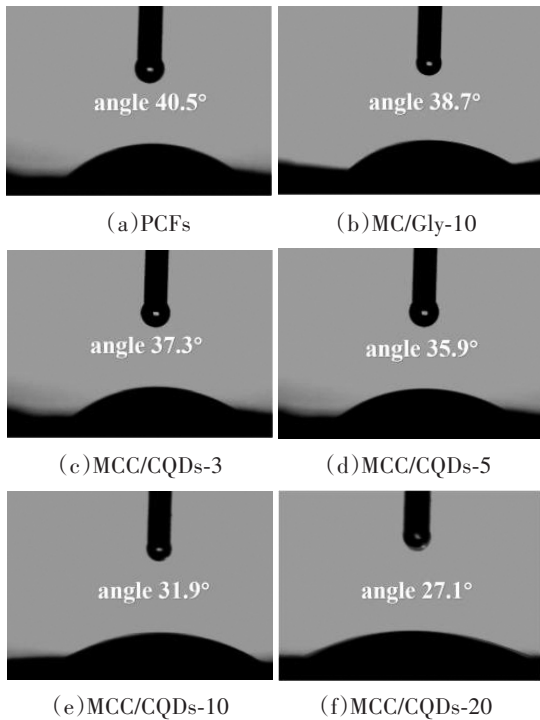


图4 PCFs、MC/Gly-10和CQDs-CCFs的水接触角

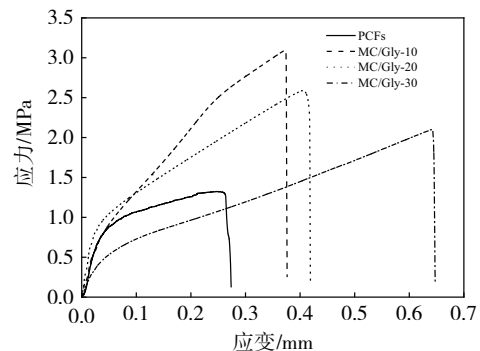
## 2.5 力学性能

不同甘油用量下MCFs的力学性能见图5。由图5(a)可知:PCFs的力学性能较差,几乎无屈服阶段,弹性阶段后直接断裂,这是因为在干燥过程中,纤维素分子链间通过氢键和范德华力紧密聚集,形成的氢键数目多,分子间作用力强,导致纤维大分子链段内旋所需能量增加,宏观表现为膜发脆发硬<sup>[22]</sup>,展现出较差的力学性能。采用甘油改性后,甘油起到“润滑作用”,让分子链在应力下能持续滑动、重排,使得曲线出现明显的屈服平台,且塑性变形阶段大幅延长,最终断裂时的应变值显著增大,实现了“应力缓慢上升、应变大幅增加”的理想韧性曲线形态。

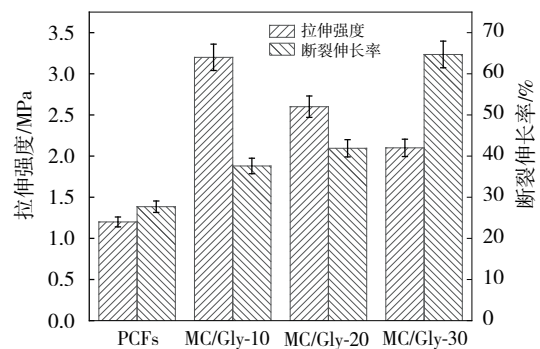
由图5(b)可知:MCFs的拉伸强度随甘油水溶

液质量分数的增加呈现先上升后下降的趋势,其中MC/Gly-10的拉伸强度达到3.2 MPa,相比PCFs提高了167%。一方面是因为甘油改性可以起到增塑的效果;同时,PCFs存在较多孔隙与结构缺陷,适量添加甘油可填充这些空隙,减少应力集中点,使膜的致密性增加,从而在一定程度上抵消氢键减弱带来的强度损失,拉伸强度得到提高。另一方面,随着甘油质量分数增加,过量的甘油分子分布在MCFs中,导致膜干燥不充分,降低了MCFs的拉伸强度。改性后MCFs的断裂伸长率随着甘油质量分数的增加而上升,MC/Gly-30达到最大值64.7%,相比改前提高了133%,这是因为大量甘油可以很好地湿润纤维素分子,充当“润滑剂”的作用,从而降低分子链之间的滑动阻力。分子链可以更顺畅地相互滑动、重新排列,实现更大幅度的伸长,最终表现为断裂伸长率显著提升<sup>[23]</sup>。

综合考虑,为保证纤维素膜具备较好的拉伸强度和韧性,在MCFs和CQDs-CCFs制备中均选用质量分数为10%的甘油水溶液。



(a) 应力-应变曲线



(b) 拉伸强度及断裂伸长率

图5 不同甘油用量下MCFs的力学性能

不同CQDs添加量下CQDs-CCFs的力学性能见图6。由图6可知:CQDs-CCFs的拉伸强度随着

CQDs添加量的增加呈先上升后下降的趋势,其中MCC/CQDs-5的拉伸强度最高,为5.8 MPa,相比PCFs提高了82%。CQDs-CCFs的断裂伸长率同样呈先上升后下降的趋势,其中MCC/CQDs-5的断裂伸长率达到最大值81%,相比PCFs提高了115%。可见,添加CQDs可以有效改善纤维素膜的断裂伸长率;但过多的CQDs会在薄膜中发生团聚,这些颗粒在拉伸过程中成为薄弱点,当受到外力拉伸时,薄膜在这些薄弱点发生断裂。综上,MCC/CQDs-5的拉伸强度与断裂伸长率均为最高,表现出最佳的力学性能。

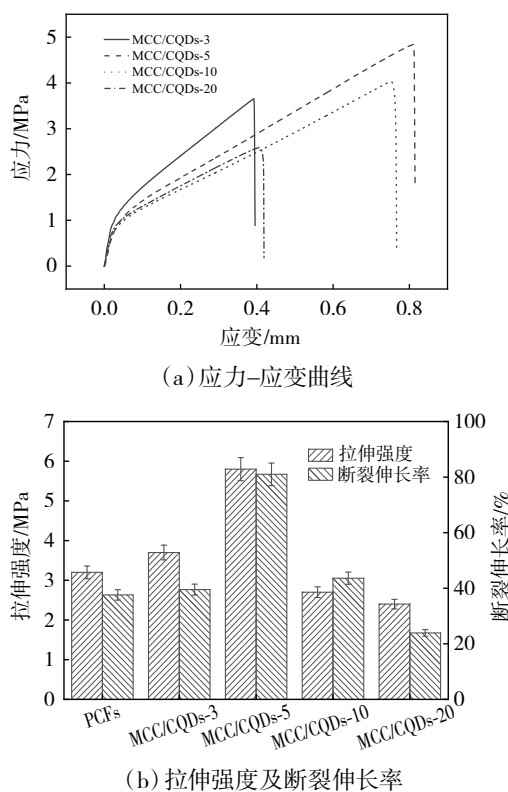


图6 不同CQDs添加量下CQDs-CCFs的力学性能

## 2.6 抗紫外与抗氧化性能

PCFs和CQDs-CCF的抗紫外性能见图7。由图7可知:PCFs对紫外线的透过率很高,在300 nm处的透过率达到73%。添加CQDs后,MCC/CQDs-3在300 nm处的透过率仅为10%,对紫外线的屏蔽能力增强;但MCC/CQDs-5在300 nm处的透过率可以达到40%,这可能是由于CQDs在膜中分散不均匀,导致部分区域的CQDs发生团聚,使得比表面积减小,与紫外线的作用面积减小,从而紫外屏蔽能力减弱。在可见光波长范围内的600 nm波长处,MCC/

CQDs-3的透过率与PCFs几乎相同,为75.3%,说明此时加入的少量CQDs对可见光的吸收和散射不足,未引起纤维素膜透光度的明显变化<sup>[24]</sup>。随着CQDs添加量的进一步增加,CQDs-CCFs的可见光透过率逐渐降低,这主要是由于纤维素在氢氧化钠/尿素/水体系溶液中溶解时,尿素分子很容易在膜的表面沉聚结块,形成不透光的白色斑点<sup>[25]</sup>;同时,大量CQDs在纤维素膜中会占据较多的空间,形成复杂的网络结构,阻碍光线的传播。从图7中也可以看出,MCC/CQDs-5相较于MCC/CQDs-10的可见光透过率降低,这是由于利用芒果皮制备的CQDs是黄色、不透明的粉末状物质,加入后在膜中的分散不均匀,发生团聚,从而降低膜的透光度<sup>[11]</sup>。

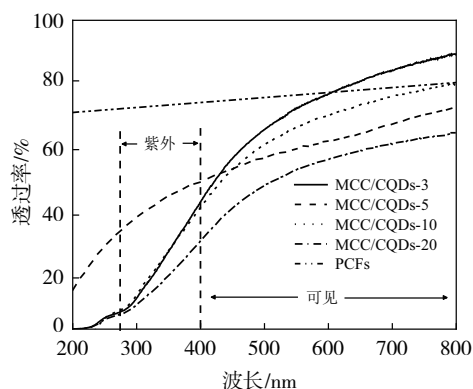


图7 PCFs和CQDs-CCFs的紫外-可见光透射曲线

PCFs、MC/Gly-10和CQDs-CCFs的抗氧化性能见图8。由图8可知:PCFs的DPPH自由基清除率仅为3.5%,抗氧化活性极差;MC/Gly-10的DPPH自由基清除率为12.4%,相较于PCFs的抗氧化活性有所提升,这说明添加甘油对抗氧化活性的提升起到了积极作用。当加入CQDs后,纤维素薄膜的DPPH自由基清除率得到大幅提高,均达到90%以上,这是由于CQDs与纤维素的羟基作为电子供体并与自由基相互作用,且相互作用随着CQDs添加量的增加而上升。其中,MCC/CQDs-20的DPPH自由基清除率可达97.2%,比PCFs提高了27倍,这是由于CQDs具有具有自由基清除能力的表面官能团羟基或电子供体<sup>[25]</sup>。相比于以异抗坏血酸钠为碳源,纤维素纳米纤维共混制备的CQDs/CNF复合薄膜的自由基清除率为69.3%<sup>[26]</sup>,本文实验结果更优异。因此,MCC/CQDs复合薄膜具备优异的抗氧化能力,有望在生物质抗氧化材料领域进行应用。

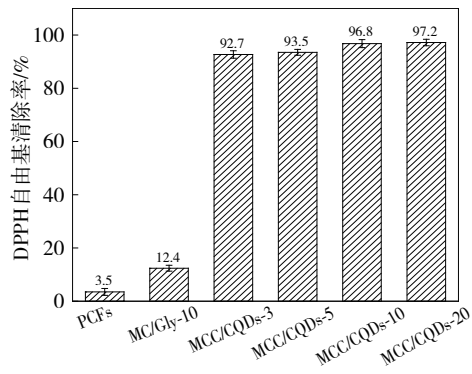


图8 PCFs、MC/Gly-10和CQDs-CCFs的抗氧化性能

### 3 结论

本文以棉纤维为原料,添加CQDs进行改性,并采用质量分数为10%的甘油水溶液浸泡,制备得到CQDs改性纤维素复合薄膜。该复合薄膜表现出绿色荧光态,纤维的紧密程度、韧性均得到提升;复合薄膜表现出较高残碳率,添加CQDs使得其热稳定性显著改善;复合薄膜的水接触角随CQDs添加量的增加而逐渐减小,亲水性逐渐增强。在CQDs添加量为5%时,复合薄膜的拉伸强度达5.8 MPa,断裂伸长率达81%,展现出良好力学性能;同时,随着CQDs添加量增加,其抗氧化性能逐渐上升,对DPPH自由基的清除率可达97.2%,表明了其在抗氧化生物材料领域的应用潜力。

#### 参考文献:

[1] NAMDARI P, NEGAHDARI B, EATEMADI A. Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: an updated review[J]. *Biomedicine & pharmacotherapy*, 2017, 87: 209-222.

[2] 郜娟, 史晟, 龚艳勃, 等. 废旧涤棉类织物再利用技术的发展[J]. *纺织导报*, 2016(4): 45-46, 48.

[3] 徐玉洁, 梁旭茹, 黄文艺, 等. 植物纤维素基阻隔性改性材料在食品包装上的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2024(5): 1-13.

[4] VARGHESE S A, PULIKKALPARAMBIL H, RANGAPPA S M, et al. Novel biodegradable polymer films based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and *Ceiba pentandra* natural fibers for packaging applications[J]. *Food packaging and shelf life*, 2020, 25: 100538.

[5] LU W B, QIN X Y, LIU S, et al. Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury(II)

ions[J]. *Analytical chemistry*, 2012, 84: 5351-5357.

- [6] JING S S, ZHAO Y S, SUN R C, et al. Facile and high-yield synthesis of carbon quantum dots from biomass-derived carbons at mild condition[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2019, 7(8): 7833-7843.
- [7] YANG X D, LOTFY V F, BASTA A H, et al. Carbon quantum dots derived from rice straw doped with N and S and its nanocomposites with hydroxypropyl cellulose nanocomposite[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2024, 278: 134925.
- [8] WU B, ZHU G, DUFRESNE A, et al. Fluorescent aerogels based on chemical crosslinking between nanocellulose and carbon dots for optical sensor[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(17): 16048-16058.
- [9] JIN K, ZHANG J, TIAN W, et al. Facile access to solid-state carbon dots with high luminescence efficiency and excellent formability via cellulose derivative coatings[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2020, 8(15): 5937-5945.
- [10] SU J H, SEONG Y H, GYE H S, et al. Cellulose nanofiber-based multifunctional composite films integrated with zinc doped-grapefruit peel-based carbon quantum dots[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2024, 267(1): 131397.
- [11] RIAHI Z, RHIM J W, BAGHERI R, et al. Carboxymethyl cellulose-based functional film integrated with chitosan-based carbon quantum dots for active food packaging applications[J]. *Progress in organic coatings*, 2022, 166: 106794.
- [12] KARAKI N, ALJAWISH A, MUNIGLIA L, et al. Physico-chemical characterization of pectin grafted with exogenous phenols[J]. *Food hydrocolloids*, 2016, 60: 486-493.
- [13] QIU Z, NIU W D, WANG S, et al. Multifunctional composite film based on biodegradable grape skin and polyvinyl alcohol[J]. *Cellulose*, 2021, 28(10): 6467-6479.
- [14] TANWAR R, GUPTA V, KUMAR P, et al. Development and characterization of PVA-starch incorporated with coconut shell extract and sepiolite clay as an antioxidant film for active food packaging applications[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2021, 185: 451-461.
- [15] GUO X J, XUE C H, SATHASIVAM S, et al. Fabrication of robust superhydrophobic surfaces via aerosol-assisted CVD and thermo-triggered healing of superhydrophobicity by recovery of roughness structures[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2019, 7(29): 17604-17612.
- [16] 唐亚丽, 蒋宝强, 卢立新, 等. 废弃棉织物高阻氧性再生

- 纤维素膜的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2022, 43(23): 18–24.
- [17] REN H T, YUAN Y, LABIDI A, et al. Green process of biomass waste derived fluorescent carbon quantum dots for biological imaging in vitro and in vivo[J]. Chinese chemical letters, 2023, 34(6): 107998.
- [18] 陈玉芬. 植物纤维发泡缓冲材料的制备及其性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [19] QU L F, CHEN G Y, DONG S, et al. Improved mechanical and antimicrobial properties of zein/chitosan films by adding highly dispersed nano-TiO<sub>2</sub>[J]. Industrial crops and products, 2019, 130: 450–458.
- [20] YAHAYA W A W, AZMAN N A M, KRISHNNAN P M. Thermo-mechanical and antioxidant properties of eugenol-loaded carrageenan-cellulose nanofiber films for sustainable packaging applications[J]. Journal of applied polymer science, 2024, 141(7): 54943.
- [21] 蒋宝强. 玉米秸秆纤维素基包装薄膜的制备与应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2024.
- [22] CHILLO S, FLORES S, MASTROMATTEO M, et al. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties[J]. Journal of food engineering, 2008, 88(2): 159–168.
- [23] SARASWATSK, MUSTAFAMA, GHADIRG K, et al. Carbon quantum dots: a comprehensive review of green synthesis, characterization and investigation their applications in bioimaging[J]. Inorganic chemistry communications, 2024, 162: 112279.
- [24] NAYAK T, SIMON N, YADAV A K, et al. A novel green synthesized carbon dots for the detection of organophosphate pesticides in fruits and vegetables[J]. Advanced science and technology, 2022, 117: 35–41.
- [25] WANG L, BI Y D, HOU J, et al. Facile, green and clean onestep synthesis of carbon dots from wool: application as a sensor for glyphosate detection based on the inner filter effect[J]. Talanta, 2016, 160: 268–275.
- [26] 陈浩, 刘浩. 碳点/纤维素纳米纤维复合薄膜的制备及性能研究[J]. 中国造纸, 2023, 42(3): 69–77.

## Study on the Preparation and Properties of Carbon Quantum Dots Modified Cellulose Composite Films

LI Jilei, MA Xiaojun

(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Cellulose films are characterized by being green, environmentally friendly, and naturally biodegradable. However, pure cellulose films suffer from poor mechanical properties and low transparency, which limit their practical applications. In this study, cellulose films were modified with glycerol and carbon quantum dots (CQDs) to fabricate CQDs-modified cellulose composite films, whose properties were further investigated. The results show that after the addition of CQDs, the modified cellulose films exhibit improved compactness, transparency, and toughness, along with excellent fluorescence properties. With the increase in the amount of CQDs added, the thermal stability and hydrophilic properties of the material gradually increased. When 5% CQDs were added, the mechanical properties of the modified cellulose composite films were optimal, with a tensile strength of 5.8 MPa and an elongation at break of 81%, which were 82% and 115% higher than those of pure cellulose films, respectively. Meanwhile, the CQDs-modified cellulose composite films exhibited excellent antioxidant capabilities, the highest scavenging rate of DPPH radical can reach 97.2%, showing good application prospects in the field of biomass materials.

**Key words:** cellulose films; carbon quantum dots(CQDs); antioxidant properties; glycerol