·研究论文·

高强韧细菌纤维素膜及块体材料

赵自强 马琳琳 车国俊 范纪豪 吴 跃 于 猛 孔胜文* 赵创奇*

(中国科学技术大学苏州高等研究院 仿生界面材料科学国家重点实验室 苏州 215123)

摘 要 随着绿色制造与可持续材料技术的快速发展，结构工程与高端装备领域对兼具高力学性能与环境友好的结构材料提出了更高要求. 细菌纤维素(BC)因其高纯度纳米纤维网络结构、可再生及可生物降解性，在高性能材料领域展现出重要应用潜力. 然而，原生BC膜中存在的结构疏松与杂质残留问题，导致其力学性能和尺寸稳定性受限，限制了其在高强度结构材料中的进一步应用. 本工作通过优化碱处理过程，制备了高强韧的细菌纤维素薄膜，拉伸强度达到(645.50±14.70) MPa，断裂韧性达到(40.10±1.90) MJ/m^3. 此外，细菌纤维素薄膜通过层压工艺可以制备成块体材料，所制备的块体材料抗弯强度可达(206.10±5.50) MPa. 这一高效的细菌纤维素制备策略为生产坚固、可生物降解的高性能生物基结构材料提供了新途径.

关键词 细菌纤维素；碱处理；力学性能；块体材料

引用： 赵自强, 马琳琳, 车国俊, 范纪豪, 吴跃, 于猛, 孔胜文, 赵创奇. 高强韧细菌纤维素膜及块体材料. 高分子学报, **2026**, 57(5), 1083−1092.

Citation: Zhao, Z. Q.; Ma, L. L.; Che, G. J.; Fan, J. H.; Wu, Y.; Yu, M.; Kong, S. W.; Zhao, C. Q. High-strength and high-toughness bacterial cellulose membranes and bulk materials. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), **2026**, 57(5), 1083−1092.

随着资源与环境问题日益突出，发展兼具高力学性能与可持续性的生物基材料已成为高分子材料领域的重要研究方向[1,2]. 现有多数高分子结构材料仍以石油基聚合物为主，其在服役后难以降解，长期使用可能带来环境负担，并威胁人体健康[3~5]. 因此，探索来源广泛、结构可调且性能优异的生物基材料，对于推动高性能材料的可持续发展具有重要意义.

细菌纤维素(bacterial cellulose，BC)是一种由醋酸杆菌属微生物在静态或动态培养条件下合成的天然高分子材料，具有高结晶度、高纯度和独特的三维纳米纤维网络结构[6~9]. 与植物纤维素相比，BC不含木质素和半纤维素等杂质，分子结构更加规整，纤维直径可达纳米尺度，并通过氢键相互作用构筑起高度互连的网络结构[10,11]. 这种结构赋予BC良好的力学性能、较高的热稳定性以及良好的生物相容性和可降解特性，使其在生物医学、柔性电子、纺织工程、食品等领域展现出广泛的应用潜力[12~16]. 然而，原生BC膜网状结构中存在菌体杂质较多、纤维束结构松散、孔隙分布不均等问题，导致其力学性能与尺寸稳定性差，限制了其在高强度、生物基结构材料方向的进一步应用[17]. 此外，由于BC宏观成型能力不足，导致其难以直接加工成致密的块体材料，也成为其在工程化场景中应用的主要障碍.

近年来，围绕细菌纤维素的结构调控与性能提升的研究工作已有很多，包括物理压实、化学改性或复合增强等手段改善其力学性能和功能特性. 其中，碱处理因其可调控纤维素晶型结构、去除杂质并改善纤维界面而被广泛使用. 已有研

高分子优秀青年学者专题；2026-01-21收稿，2026-03-24录用，2026-04-16网络出版.

基金项目：国家自然科学基金青年科学基金项目B类(基金号 2252200918).

* 通信联系人，E-mail: kongsw@ustc.edu.cn; zhaochuangqi@ustc.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26015; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7590

究显示，不同浓度的NaOH处理可诱导纤维素I型晶体部分或完全转变为纤维素II型结构，同时引起纤维素链段重新取向、局部脱晶及氢键网络重构[18,19]. 这些结构变化将直接影响纤维之间的相互作用强度、载荷传递效率以及材料的整体力学性能. Chen等[20]报道了不同浓度的NaOH溶胀作用对BC水凝胶结构与力学行为的影响，全面研究了BC在浓碱性溶液处理过程中孔隙度和纤维取向的变化，指出适度碱处理能够促进纤维间结合并改善网络均匀性. George等[21]研究了多种碱溶液对细菌纤维素的处理效果，并评估处理后BC凝胶的抗拉强度、断裂伸长率和氧气阻隔性能. Saharman等[22]报道了一种两步法细菌纤维素纯化工艺，能显著改善BC凝胶的结构、力学、热学性能. 综上，虽然目前对细菌纤维素改性已有研究，但现有研究主要关注碱处理对凝胶态BC膜力学性能的影响，对碱处理条件的系统调控及其对干态BC力学性能的影响缺乏深入研究. 同时，目前尚缺乏利用优化处理的BC膜制备高强韧块体材料的策略，对其由二维薄膜向三维块体拓展的可行性及力学性能缺乏相关研究.

本工作以BC为研究对象，系统考察了碱处理条件对其力学性能的影响，并结合结构表征分析了碱处理对BC膜结构、热稳定性及光学性能的影响. 在此基础上，进一步通过多层叠加与热压成型制备高性能块体材料. 本工作为BC生物基结构材料的可控制备提供了新路径，并为绿色可再生高性能纤维素材料的开发奠定基础.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

细菌纤维素膜采用静置培养法制备，由本实验室自制获得，BC凝胶初始厚度约1.5 mm，含水率为99.0%；氢氧化钠(NaOH，分析纯，≥96%)和聚乙烯醇(PVA，M_w≈1.3×10^5 g/mol，醇解度：约99%)均购自国药集团化学试剂有限公司，所有样品均未经纯化直接使用. 去离子水由实验室纯水机制备，电导率小于1.0 μS·cm^{-1}.

1.2 BC碱处理及块体材料的制备

图1为碱处理的细菌纤维素膜和块体材料的制备示意图. 其中，BC膜的制备过程如下：营养液由水、白砂糖和红茶按质量比为100:10:1混合，煮沸15 min冷却至室温后使用，随后将复合醋酸杆菌群(红茶菌体系)与自配营养液按体积比2:1混合，将混合液搅拌均匀后在实验室大棚中静置培养3天，在液面处形成连续的淡黄色凝胶态BC膜. 所得BC湿膜用大量去离子水反复洗涤以去除培养基残留营养液和杂质，作为原始BC凝胶样品，经自然干燥后得到的原始BC膜厚度约为20 μm.

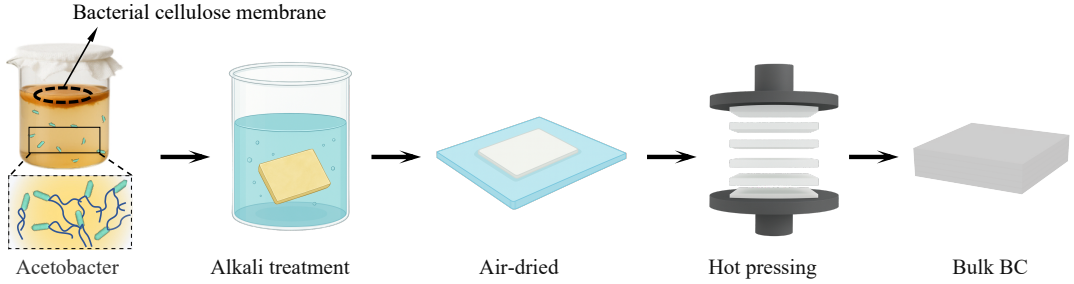


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of alkali-treated bacterial cellulose membranes and bulk materials.

随后，将洗涤后的BC凝胶裁剪成大小约2.0 cm × 2.0 cm尺寸的样品，去除表面残留水分后，浸入过量不同浓度的NaOH溶液中进行碱处理. NaOH浓度设定为0.5 wt%、1.0 wt%、3.0 wt%、5.0 wt%和7.0 wt%；处理温度分别设置为20、40、60、80和100 ℃，处理时间分别设置为1、2、4、8和12 h. 除所研究变量外，其他条件均保持一致. 碱处理结束后，用大量去离子水反复冲洗至洗涤液pH接近中性，随后将经处理后的BC膜置于玻璃板上在室温下自然干燥，得到干态的碱处理后的BC膜样品(命名为Alk-BC)，用于后续结构表征、力学性能测试及块体材料的制备.

块体材料制备过程如下：将干燥的Alk-BC膜切割成2.0 cm × 2.0 cm大小的方形(厚度约10 μm)，然后在其表面涂覆一层PVA溶液(浓度为4.0 wt%). 然后将这些薄膜层叠100~150层形成层压板，随后再将层压板进行热压，首先在50 ℃下预热压2 h，以获得层层相互交联的块状材料. 然后，在

压力为25 MPa，温度为85 ℃的条件下热压4 h得到厚度为0.5~2.5 mm的BC块状材料. 上述温压条件经前期实验优化，PVA仅作为界面黏合剂，最终块体材料中的实际质量分数约为2.7 wt%，能够在温和条件下去除界面水分的同时，赋予PVA链段充分的扩散交联能力并实现物理致密化.

1.3　表征与测试

1.3.1　结构物相表征

采用环境扫描电子显微镜(SEM，Germany，Quattro S)观察碱处理前后BC膜的断面微观形貌，样品在测试前均经过喷金处理，测试电压为10~15 kV；使用全反射傅里叶变换红外分析仪(FTIR，America，Nicoletin10)表征BC碱处理前后表面官能团的变化，扫描范围为500~4000 cm^{-1}，扫描分辨率为4 cm^{-1}；采用X射线衍射仪(XRD，Japan，Rigaku Ultima IV)表征BC碱处理前后晶型变化，电压40 kV，扫描速度5 (°)/min，扫描范围10°~80°，结晶度指数(CrI)采用Segal公式(式(1)[23])计算，

$$\mathrm{CrI}=\frac{I_{200}-I_{\mathrm{am}}}{I_{200}} \tag{1}$$

其中：CrI为结晶度指数，%；I_{am}和I_{002}分别是无定形区背景散射强度和(200)晶面的衍射峰强度，其单位通常采用任意单位(a.u.).

采用热重分析(TGA，NEZSCH，Proteus 80)评估碱处理前后BC膜的热分解行为，测试氛围为氮气，升温速率10 ℃·min^{-1}，测试范围30~900 ℃；采用动态热机械分析仪(DMA，America，Waters DMA850)测试BC膜的动态力学性能；在频率为1.0 Hz、应力振幅为0.1 N、升温速率为3.0 ℃·min^{-1}的条件下观察样品在45~200 ℃区间内损耗模量和损耗因子的变化，采用紫外-可见光-近红外分光光度计(UV-Vis/NIR，Japan，UV-3600i Plus)表征样品的透光度. 采用比表面积及孔径分析仪(BET，Beishide，BSD-0)测试样品的比表面积和孔径大小；对于降解测试，将尺寸为2 cm × 2 cm的Alk-BC膜埋入自然表层土壤中(深度约5~8 cm，室温约25 ℃)，每隔48 h喷洒少量水以维持土壤湿润. 在预定时间点取出样品，用去离子水轻轻冲洗掉表面泥土，于60 ℃烘箱中烘干并称重，计算其质量损失率.

1.3.2　力学性能测试

拉伸性能使用Mark-10公司生产的ESM303小型拉力机测试矩形条状(宽1.0 mm，长10.0 mm)BC薄膜，获得应力-应变曲线，加载速度为0.5 mm·min^{-1}，每个试样的机械性能均基于5~10个试样的平均值，所有样品的厚度均由扫描电镜计算得出. 断裂韧性测量是在ESM303上以0.5 mm·min^{-1}的加载速度对块状试样进行三点弯曲测试. 支撑跨度为1.4 mm，加载方向垂直于BC块体板材表面. 对于单边切口弯曲，使用锋利的金刚石切割器将BC块体切成原始宽度的50%，然后使用不锈钢刀片削尖. 使用公式(2)计算平面应变断裂韧性K_{Ic}[24,25].

$$K_{\mathrm{Ic}}=\frac{P_{\mathrm{Ic}}S}{BW^{\frac{3}{2}}}f\left(\frac{a}{W}\right) \tag{2}$$

其中，K_{Ic}为平面应变断裂韧性，MPa·$m^{1/2}$；P_{Ic}为单边凹槽试验的临界断裂载荷，N；S为支撑跨距，mm；B为试样厚度，mm；W为试样宽度，mm；a为凹槽深度，mm；$f(a/W)$为非尺寸几何系数.

弹塑性断裂韧性K_{Jc}可通过以下公式计算：

$$J=J_{\mathrm{el}}+J_{\mathrm{pl}} \tag{3}$$

$$J_{\mathrm{el}}=\frac{K_{\mathrm{Ic}}^2}{E'} \tag{4}$$

$$J_{\mathrm{pl}}=\frac{2A_{\mathrm{pl}}}{B(W-a)} \tag{5}$$

$$K_{\mathrm{Jc}}=(JE')^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

其中，J为J积分值，kJ·m^{-2}；J_{el}和J_{pl}分别弹性项和塑性项，kJ·m^{-2}；A_{pl}是荷载−位移曲线下的塑性区域面积，N·mm；K_{Jc}为弹塑性断裂韧性，MPa·$m^{1/2}$；E'为等效弹性模量，MPa.

2　结果与讨论

2.1　碱处理条件对BC膜力学性能的影响

图2系统展示了不同NaOH处理条件对BC膜力学性能的影响，包括NaOH浓度、处理温度和处理时间. 不同NaOH浓度对力学行为的影响如图2(a)和2(d)所示. 随着碱处理浓度的提高，BC膜的拉伸强度和断裂韧性均呈现出先增加、随后下降的趋势，表明适度的碱处理有利于力学性能的提升，而高浓度可能对纤维结构产生破坏. 类似地，处理温度(图2(b))和处理时间(图2(c))对BC膜的力学响应同样具有重要影响. 随着温度升高和处理时间延长，材料的承载能力明显增强. 达到临界处理温度和处理时间后， BC膜的性能

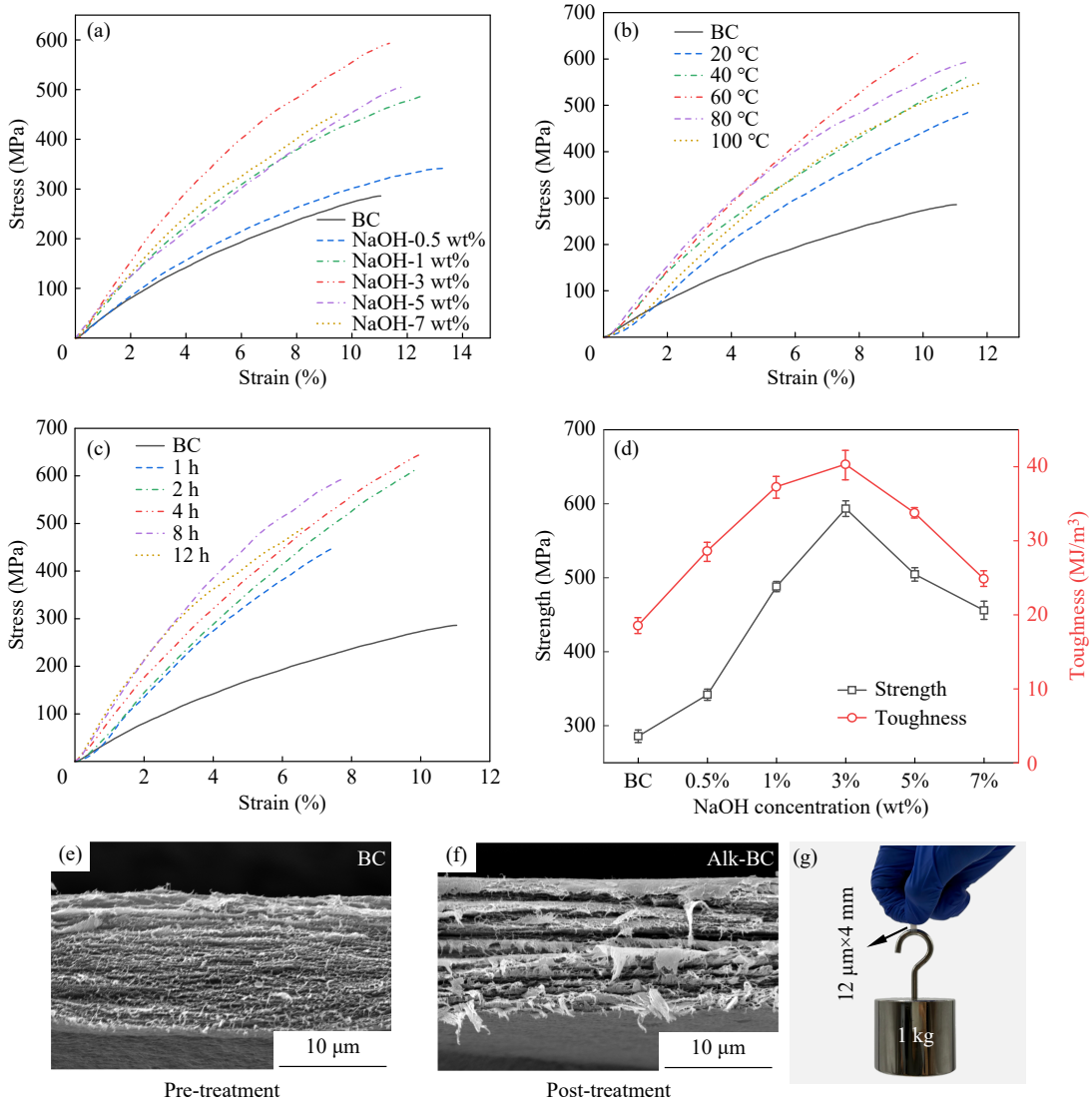


Fig. 2 (a–d) Mechanical performance of BC membranes treated with different NaOH concentration (a, d), temperature (b), and time (c); (e, f) Cross-sectional SEM images of pristine BC (e) and alkali-treated BC (f); (g) Alkali-treated BC membrane with a thickness of 12 μm and a width of 4 mm can bear a tensile load of 1 kg.

提升趋于平缓. 在本工作条件下，当NaOH浓度为3.0 wt%，处理温度为60 ℃，处理时间为4 h时，BC膜最大拉伸强度达到(645.50±14.70) MPa，较未处理BC膜的初始强度(285.90±8.50) MPa提高了约2.3倍，表明碱处理对细菌纤维素膜力学性能的显著增强作用，后续结构表征及性能分析均以该条件下制备的样品为研究对象.

为进一步分析碱处理引起BC膜力学性能变化的原因，对处理前后的BC膜的断面形貌进行了对比分析. 如图2(e)所示，原始的BC膜断面呈现出较为规整的层状结构，断裂界面相对平整，而经碱处理后的BC膜断面中可观察到更加明显的层状界面以及纤维拔出特征(图2(f)). 这种结构变化表明适度的碱处理能够调控BC纳米纤维网络结构，使BC的断裂行为由以纤维直接拉伸断裂为主逐渐转变为层内纤维束的拔出断裂为主的耗能机制，从而显著提升BC膜的整体力学性能. 此外，图2(g)通过直观展示验证了碱处理BC膜较高的力学性能. 厚度约为12 μm、宽度为4 mm的碱处理BC膜能够稳定承受1 kg的拉伸载荷，表明其具有优异的力学性能. 为了进一步突出本工作的优势，将Alk-BC与近年来文献中报道的其他改性细菌纤维素材料进行了系统对比(表1). 结果表明，相较于其他改性策略，本工作优化的碱处理方法在保持工艺简洁性的同时，Alk-BC的拉伸强度和综合力学性能达到同类材料的较高水平.

2.2　碱处理前后 BC 膜物相结构分析

为阐明碱处理增强细菌纤维素膜力学性能的内在机制，对处理前后 BC 膜的化学结构、晶体结构、热稳定性及比表面积和孔隙率进行了系统表征，结果如图 3 所示. 图 3(a)为 BC 与碱处理后 BC 膜的 FTIR 结果，从图中可以看出，两者均表

Table 1　Performance comparison of Alk-BC with other modified bacterial cellulose materials reported.

Material	Treatment method	Tensile strength (MPa)	Toughness (MJ/m^3)	Decomposition temperature (℃)	Ref.
Alk-BC	Alkali treatment	645.50±14.70	40.10±1.90	327	This work
BC	mercerization and bleaching	207.00±13.80	–	359	[22]
Rotational BC	Flow-induced alignment	393.30±30.50	475.20±17.20	300	[26]
CNT-TOBC	TEMPO oxidation and CNTs	174.00	12.01	–	[27]
TOBC-NPHWV	TEMPO oxidation and NPHWV	About 170.00	About 4.50	260	[28]
BC/PEG	Physical Blending	165.00	About 3.70	About 250	[29]

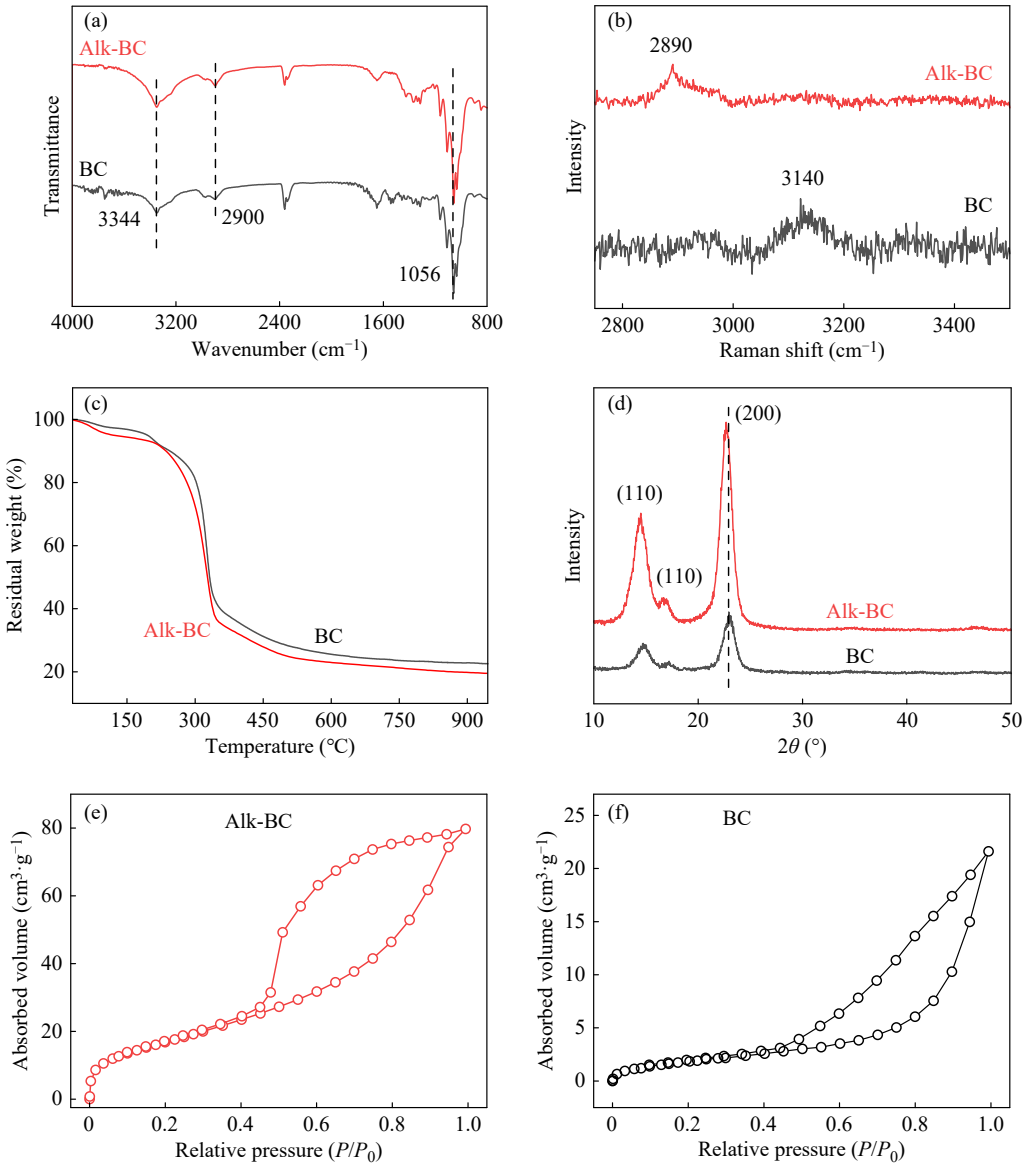


Fig. 3　FTIR spectra (a), Raman spectra (b), TGA curves (c) and XRD patterns (d) of BC and Alk-BC; (e, f) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Alk-BC and BC.

现出纤维素典型的特征吸收峰，包括3344 cm^{-1}附近的—OH伸缩振动峰、2900 cm^{-1}处的C—H伸缩振动峰以及1056 cm^{-1}处的C—O—C振动峰，表明碱处理未改变纤维素的基本化学骨架结构. 然而，与原始BC膜相比，Alk-BC在3344 cm^{-1}处的峰强增加，说明碱处理可能诱导了细菌纤维素分子链间氢键网络的重排. 同时，拉曼光谱进一步验证了碱处理能够显著改变细菌纤维素的氢键网络结构，如图3(b)所示，未经处理的BC在约3140 cm^{-1}处表现出明显的O—H伸缩振动峰，这与纤维素网络存在的大量氢键作用有关. 经过碱处理后，该峰的强度明显降低，表明原始氢键网络被破坏并发生重排，同时，位于2890 cm^{-1}处对应的C—H伸缩振动峰相对增强，说明了碱处理后纤维素链段排列更加规整，分子结构发生一定重构. 这种氢键重构有助于改善纤维间的相互作用方式，为后续结构致密化和力学性能提升奠定基础.

热重分析结果如图3(c)所示，碱处理对BC膜的热分解行为影响较小. 与原始BC相比，Alk-BC的主失重阶段位置基本一致，说明碱处理过程主要影响BC膜物理结构层面的重排，而非化学组成或分子主链的改变. 同时可以观察到Alk-BC在高温区的残留率相较于原始BC膜降低，这是由于碱处理过程去除了原始BC膜培养过程中的细菌残留及杂质(如茶多酚、蛋白质和无机盐等)，使所得样品结构更加纯净，低热稳定性组分显著减少.

为探究碱处理对BC晶体结构的影响，对其进行了XRD表征. 如图3(d)所示，碱处理前后BC膜的特征衍射峰均位于$2\theta\approx14.7°$、16.2°和22.4°，对应于I型细菌纤维素的$(1\bar{1}0)$、(110)和(200)晶面[20]. 不同的是，经碱处理后的Alk-BC的衍射峰强度明显增强，3个主衍射峰更加尖锐，采用Segal法定量计算表明，Alk-BC的结晶度由原始BC的93.5%显著提升至98.0%，说明在碱处理过程中纤维素分子链发生重新排列并伴随晶区结构的重构，从而导致了结晶区有序性的提高. 具体而言，在碱溶液中Na^+和OH^-的渗入改变了原生氢键网络，导致纤维发生溶胀；在随后的脱碱与干燥过程中，部分高度溶胀的分子链由平行的纤维素I型重排为更稳定的反平行II型结构，进而重构出更为致密均匀的三维氢键网络，从而实现了宏观拉伸强度与断裂韧性的同步提升[19,20]. BC膜晶体结构的调整有利于提高纤维内部及纤维间的有效载荷传递能力，从而提升了纤维网络的整体承载性能，并为拉伸过程中纤维间滑移与能量耗散提供了结构基础.

进一步BET测试(图3(e)和3(f))结果显示，碱处理使薄膜的BET比表面积由原始BC的7.48 m^2/g大幅增加至Alk-BC的63.92 m^2/g，同时平均孔径则从17.44 nm显著减小至7.67 nm. 比表面积的增加表明碱处理促使粗大的纤维束发生剥离，暴露出大量的氢键结合位点；而孔径的下降证实了干燥过程中纤维重排导致孔隙收缩. 这种由细小纳米纤维构建的小缺陷、高密度氢键网络，有利于纤维间的应力的传递，从而使BC膜的力学性能大幅度提升.

2.3 碱处理后BC膜的热机械性能与降解行为

为评估Alk-BC的热机械性能及其在高温环境下的稳定性，采用动态力学分析(DMA)对其储能模量和损耗因子进行测试，并与常见热塑性塑料(PE、PP、PC和PVC)进行对比，结果如图4所示. 图4(a)为储能模量随温度变化曲线，可以看出在30~200 ℃范围内，Alk-BC始终保持较高的储能模量，其数值明显高于所对比的多种常见塑料材料，而PE、PP、PC和PVC等材料的储能模量则随温度升高迅速下降，表现出明显的热软化行为. 同时，图4(b)损耗因子($\tan\delta$)曲线进一步反映了材料在升温过程中的能量耗散行为，与常见塑料在玻璃化转变温度附近出现明显$\tan\delta$峰值不同，Alk-BC在整个测试温度区间内的损耗因子始终保持在较低水平，且未观察到明显的松弛峰. 这表明，经碱处理后的Alk-BC膜在较宽温度范围内具有优异的机械性能和刚性保持能力. 图4(d)和4(e)为热板实验，可以直接观察到Alk-BC在200 ℃的高温下仍能保持稳定的形态，而其他常用的塑料(PE、PP、PC和PVC)在高温下均发生明显软化、弯曲甚至熔融变形. 这一结果验证了Alk-BC在高温环境下良好的尺寸稳定性和热耐受能力.

为了评估Alk-BC膜材料的环境降解性，通过记录外观及质量随时间的变化，研究土壤埋藏时间对其降解行为的影响. 结果如图4(c)和4(f)所示，在掩埋的最初3天内，尺寸变化最小，随后降解速率加快，掩埋15天后其质量残余仅剩2.5%，

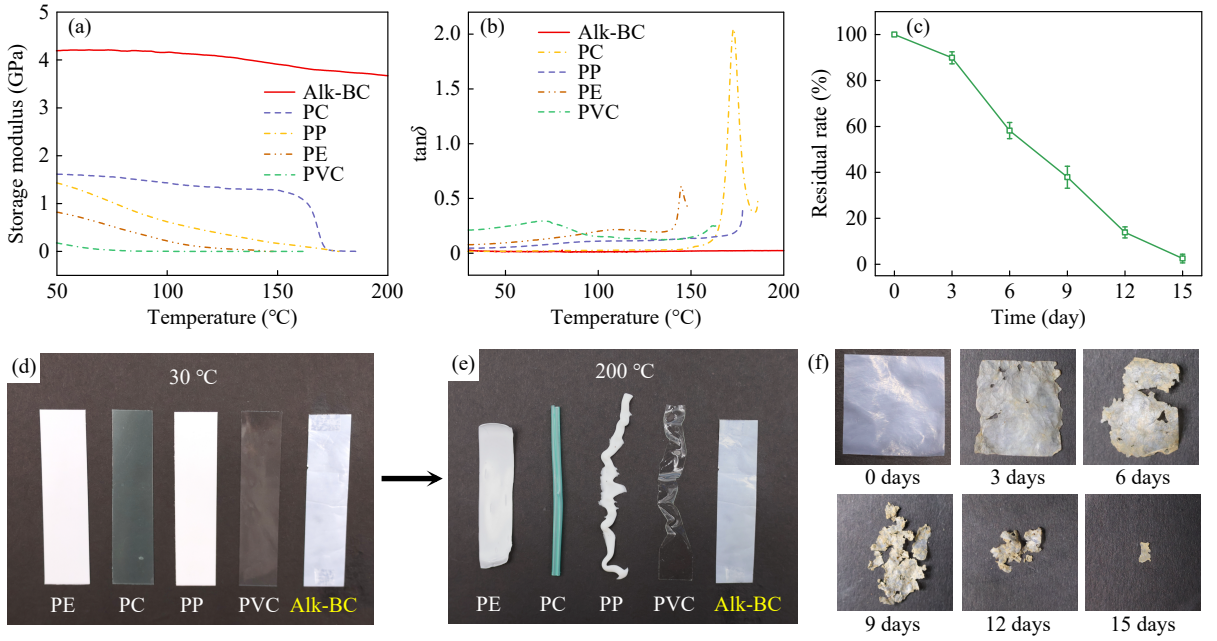


Fig. 4 Excellent thermal and degradation properties of Alk-BC. (a) Comparison of storage modulus of the Alk-BC with widely used petroleum-based plastics; (b) Comparison of loss factors between Alk-BC and common petroleum-based plastics; (c) Residual rate of the Alk-BC buried in natural environment soil for different days; (d, e) Thermal stability experiment: comparison of the Alk-BC with widely used petroleum-based plastics at (d) 30 °C and (e) 200 °C. Compared to 30 °C, petroleum-based plastics have already fully softened at 200 °C, while the Alk-BC still showed no visible change. PE: polyethylene; PC: polycarbonate; PP: polypropylene; PVC: poly(vinyl chloride). (f) Optical photographs of Alk-BC during soil burial biodegradation.

然后在仅 18 天内就完全降解. 这表明经碱处理后的 Alk-BC 膜在显著提升力学性能的同时，仍保持了天然纤维素材料优异的生物可降解特性，这种性能不仅最大限度地减少了环境污染的风险，而且符合可持续材料设计的原则.

2.4　碱处理 BC 膜的透明性及块体材料力学性能

在前述研究中，碱处理显著改善了 BC 膜的力学性能与热稳定性. 为进一步评估碱处理对 BC 膜宏观物理性能的影响，首先对其光学性能进行表征，随后在此基础上探讨由其二维薄膜制备的三维块体材料的力学表现. 图 5(a)显示碱处理前后的 BC 膜在外观上呈现出明显差异，原始 BC 膜表现出明显的黄褐色外观，而 Alk-BC 膜则呈现出更高的透明度，根据光散射理论，这一透明性的提升是由于结构致密化带来的光散射抑制[30]. 叠加吸光杂质的去除，最终赋予了 Alk-BC 更高的光学透明性. 紫外−可见光谱测试结果进一步定量印证了这一趋势(图 5(d))，结果显示，在可见光区，Alk-BC 膜的透过率高于原始 BC，且随波长增加呈现持续上升趋势，显示出更良好的光学透明性.

在实际工程与结构应用中，高性能的块体材料至关重要，但难以直接制造[25]. 基于此，我们通过热压工艺来制备 BC 块体材料，制备过程如图 5(c)所示，所制备的层状纤维素基块体材料尺寸可达厘米级. 为了更好地展示我们所制备的层状块体材料的机械性能，对所制备的块体材料进行三点弯曲力学性能测试. 测试结果如图 5(e)所示，原始 BC 膜所制备的块体材料的弯曲强度为(77.80±2.30) MPa，弯曲模量为(0.20±0.02) GPa，碱处理后 Alk-BC 膜所制备的块体材料弯曲强度为(206.10±5.50) MPa，弯曲模量为(4.00±0.10) GPa，较原始 BC 膜所制备的块体弯曲强度提升超 2.6 倍，弯曲模量提升超 20 倍. 进一步对块体材料的断裂韧性进行计算，结果如图 5(f) 所示，原始 BC 膜所制备的块体材料的 K_{Ic} 为(1.10±0.07) MPa·m$^{1/2}$，K_{Jc} 为(1.30±0.07) MPa·m$^{1/2}$. 碱处理后 Alk-BC 块体的 K_{Ic} 为(1.20±0.10) MPa·m$^{1/2}$，与原始 BC 膜接近，K_{Jc} 为(3.10±0.20) MPa·m$^{1/2}$，是原始 BC 块体材料的 2.4 倍. 为了深入了解断裂机理，我们观察了块体材料在三点弯曲试验(图 5(g))后的横截面,可以观察到块体材料层间并未形成独立的 PVA 隔离层，这表明 PVA 大分子链已渗透进相邻的 Alk-BC 纳米网络中，形成了致密的界面互穿网

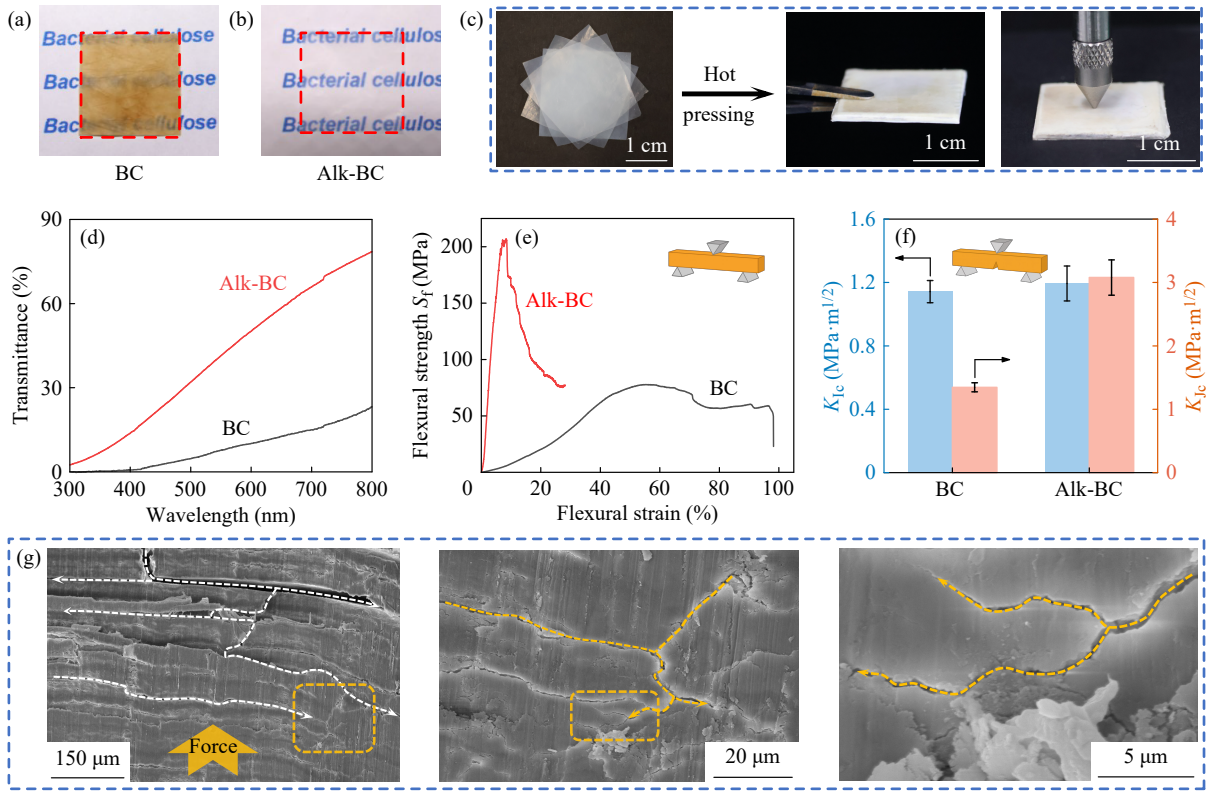


Fig. 5 Optical properties and bulk fabrication of Alk-BC. (a, b) Photographs of pristine BC (a) and Alk-BC (b); (c) Fabrication of Alk-BC bulk materials by hot pressing; (d) The transparency of BC and Alk-BC; (e) Flexural stress-strain curves of BC and Alk-BC; (f) Fracture toughness for crack initiation (K_{Ic}) and stable crack propagation (K_{Jc}) of bulk materials; (g) Toughening mechanisms acting on bulk materials: microcrack bridging at the end of the crack tip and multiple microcracks at the end of the crack path.

络，使得块体材料在界面处主裂纹的扩展变得复杂，并且在裂纹尖端生长了多个微裂纹，显示出更强的裂纹扩展抵抗能力. 由于热压后形成的多层BC纤维网络结构在裂纹扩展过程中能够有效诱导裂纹偏转、纤维桥联及界面摩擦等多重耗能机制，从而导致了更高的能量耗散水平. 总体而言，Alk-BC材料不仅在综合性能上优于传统工程塑料，而且在柔性电子基底与环保包装等领域展现出良好的应用潜力；更重要的是，其基于廉价发酵原料与常规碱处理和热压工艺的制备路线，赋予了该材料显著的成本竞争力与规模化量产的可行性.

3 结论

系统研究了碱处理对细菌纤维素膜力学性能的影响. 结果表明，适度碱处理可去除残留杂质并促进晶区结构重构，显著提升力学性能，最终得到的细菌纤维素膜展现出极高的抗拉强度，拉伸强度可达(645.50±14.70) MPa，断裂韧性达到(40.10±1.90) MJ/m^3. 同时，经热压制备的块体材料在保持轻量化的同时也展现出优异的断裂韧性. 这种高强韧的生物材料可以成为石油基复合材料的替代品，减少能源需求并实现生物质材料的有效利用.

REFERENCES

1 Mohanty, A. K.; Vivekanandhan, S.; Pin, J. M.; Misra, M. Composites from renewable and sustainable resources: challenges and innovations. *Science*, **2018**, 362(6414), 536−542.

2 Guan, Q. F.; Yang, H. B.; Han, Z. M.; Ling, Z. C.; Yu, S. H. An all-natural bioinspired structural material for plastic replacement. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 5401.

3 Rochman, C. M.; Browne, M. A.; Halpern, B. S.; Hentschel, B. T.; Hoh, E.; Karapanagioti, H. K.; Rios-Mendoza, L. M.; Takada, H.; Teh, S.; Thompson, R. C. Classify plastic waste as hazardous. *Nature*, **2013**, 494(7436), 169−171.

4 Pan, D.; Su, F. M.; Liu, C. T.; Guo, Z. H. Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2020**, 3(4), 443−461.

5 Guan, Q. F.; Ling, Z. C.; Han, Z. M.; Yang, H. B.; Yu, S. H. Ultra-strong, ultra-tough, transparent, and sustainable nanocomposite films for plastic substitute. *Matter*, **2020**, 3(4), 1308−1317.

6 陈琳元, 张艺兵, 李杰, 陈静, 黎庆涛. 细菌纤维素功能化改性及其在医学领域的研究进展. 功能材料, **2025**, 2, 2074−2083.

7 Cheng, Z.; Ye, Z.; Natan, A.; Ma, Y.; Li, H. Y.; Chen, Y.; Wan, L. Q.; Aparicio, C.; Zhu, H. L. Bone-inspired mineralization with highly aligned cellulose nanofibers as template. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(45), 42486−42495.

8 Chen, C. T.; Ding, W. X.; Zhang, H.; Zhang, L.; Huang, Y.; Fan, M. M.; Yang, J. Z.; Sun, D. P. Bacterial cellulose-based biomaterials: from fabrication to application. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 278, 118995.

9 谭珏, 郑裕东, 彭江, 吴健, 高爽, 田茹, 陈红谚. 层状纳米纤维素膜/PVA复合水凝胶的制备与力学性能研究. 高分子学报, **2012**, (4), 351−356.

10 Rastogi, A.; Banerjee, R. Statistical optimization of bacterial cellulose production by Leifsonia soli and its physico-chemical characterization. *Process. Biochem.*, **2020**, 91, 297−302.

11 张君妍, 孟思, 陈文萍, 成艳华, 朱美芳. 高力学强度细菌纤维素气凝胶纤维的连续化制备. 高分子学报, **2021**, 52(1), 69−77.

12 Avcioglu, N. H. Bacterial cellulose: recent progress in production and industrial applications. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **2022**, 38(5), 86.

13 Liu, Y. Y.; Liu, H. Y.; Guo, S. S.; Zhao, Y. F.; Qi, J.; Zhang, R.; Ren, J. N.; Cheng, H. Y.; Zong, M. R.; Wu, X. P.; Li, B. A review of carbon nanomaterials/bacterial cellulose composites for nanomedicine applications. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 323, 121445.

14 Xu, Y. L.; Lu, X.; Jin, C. C.; Liu, D. Y.; Tong, Y. J.; Zhang, Y. X.; Liu, X.; Xue, P.; Wei, Q. F.; Lv, P. F. Bacterial cellulose-based functional yarns: from design to applications. *Mater. Horiz.*, **2025**, 12(17), 6622−6649.

15 Cheng, X. X.; Fan, M.; Gao, Y. Y.; Xiong, Z. G.; Li, L. Bacterial cellulose: modification and application in food packaging. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 370, 124450.

16 Zheng, Z. J.; Ye, H.; Guo, Z. P. Bacterial cellulose applications in electrochemical energy storage devices. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(22), 2412908.

17 王耀强, 王涛, 李旖曦, 张虹, 张勇, 李家兵, 韩永和. 细菌纤维素膜纯化条件的优化及性能表征. 福建师范大学学报, **2023**, 1, 38−47.

18 Moharram, M. A.; Mahmoud, O. M. FTIR spectroscopic study of the effect of microwave heating on the transformation of cellulose I into cellulose II during mercerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 107(1), 30−36.

19 Le Moigne, N.; Navard, P. Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water. *Cellulose*, **2010**, 17(1), 31−45.

20 Chen, S. Q.; Meldrum, O. W.; Liao, Q. D.; Li, Z. F.; Cao, X.; Guo, L.; Zhang, S. Y.; Zhu, J.; Li, L. The influence of alkaline treatment on the mechanical and structural properties of bacterial cellulose. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 271, 118431.

21 George, J.; Ramana, K. V.; Sabapathy, S. N.; Bawa, A. S. Physico-mechanical properties of chemically treated bacterial (acetobacter xylinum) cellulose membrane. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **2005**, 21(8), 1323−1327.

22 Gea, S.; Reynolds, C. T.; Roohpour, N.; Wirjosentono, B.; Soykeabkaew, N.; Bilotti, E.; Peijs, T. Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behaviour of bacterial cellulose after a two-step purification process. *Bioresour. Technol.*, **2011**, 102(19), 9105−9110.

23 Suryanto, H.; Kurniawan, F.; Syukri, D.; Binoj, J. S.; Hari, P. D.; Yanuhar, U. Properties of bacterial cellulose acetate nanocomposite with TiO_2 nanoparticle and graphene reinforcement. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 235, 123705.

24 Rasheed, M.; Jawaid, M.; Parveez, B.; Zuriyati, A.; Khan, A. Morphological, chemical and thermal analysis of cellulose nanocrystals extracted from bamboo fibre. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 160, 183−191.

25 Kong, S. W.; Zhao, C. Q.; Sun, Y. Z.; Huang, J.; Zhang, L. H.; Ru, Y. F.; Zhou, H. S.; Zhou, T. X.; Liu, M. J. Large-area, high-strength cellulose nanocomposites enhanced by confined polymer nanocrystallization in Bouligand structures. *Matter*, **2024**, 7(6), 2250−2264.

26 Saadi, M. A. S. R.; Cui, Y. F.; Bhakta, S. P.; Hassan, S.; Harikrishnan, V.; Siqueira, I. R.; Pasquali, M.; Bennett, M.; Ajayan, P. M.; Rahman, M. M. Flow-induced 2D nanomaterials intercalated aligned bacterial cellulose. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 5825.

27 田萃钰, 陆赵情, 宁逗逗, 赵瑞霞, 耿博. 多壁碳纳米管-细菌纤维素复合薄膜的制备及其力学性能. 复合材料学报, **2023**, 2, 1096−1104.

28 Rahmadiawan, D.; Abral, H.; Azka, M. A.; Sapuan, S. M.; Admi, R. I.; Shi, S. C.; Zainul, R.; Azril, Zikri, A.; Mahardika, M. Enhanced properties of TEMPO-oxidized bacterial cellulose films *via* eco-friendly non-pressurized hot water vapor treatment for sustainable and smart food packaging. *RSC Adv.*, **2024**, 14(40), 29624−29635.

29 Sun, Y.; Meng, C. M.; Zheng, Y. D.; Xie, Y. J.; He, W.; Wang, Y. S.; Qiao, K.; Yue, L. N. The effects of two biocompatible plasticizers on the performance of dry bacterial cellulose membrane: a comparative study. *Cellulose*, **2018**, 25(10), 5893−5908.

30 Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. Optically transparent nanofiber paper. *Adv. Mater.*, **2009**, 21(16), 1595−1598.

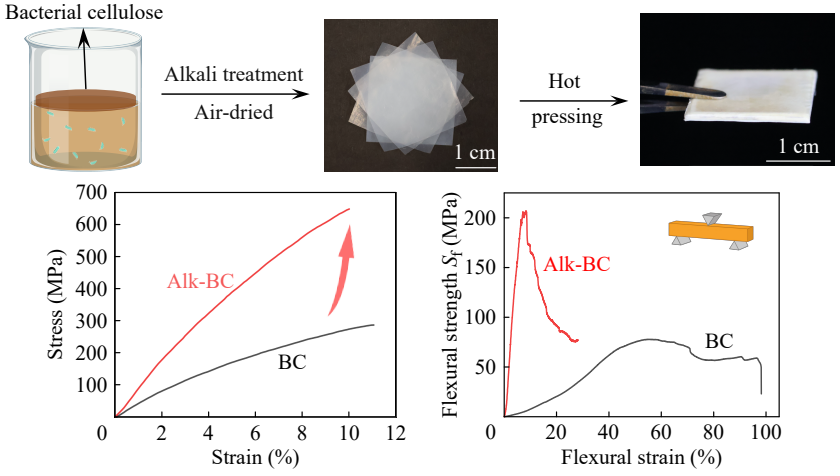
Research Article

High-strength and High-toughness Bacterial Cellulose Membranes and Bulk Materials

Zi-qiang Zhao, Lin-lin Ma, Guo-jun Che, Ji-hao Fan, Yue Wu, Meng Yu, Sheng-wen Kong*, Chuang-qi Zhao*

(*State Key Laboratory of Bioinspired Interfacial Materials Science, Suzhou Institute for Advanced Research, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123*)

Abstract With the rapid development of green manufacturing and sustainable material technologies, the fields of structural engineering and advanced equipment place increasing demands on structural materials that combine high mechanical performance with environmental friendliness. Bacterial cellulose (BC), owing to its high-purity nanofibrous network structure, renewability, and biodegradability, has shown significant potential in high-performance materials. However, the loose network structure and residual impurities present in native BC membranes result in limited mechanical properties and poor dimensional stability, thereby restricting their further application as high-strength structural materials. In this study, high-strength and high-toughness bacterial cellulose membranes were prepared by optimizing the alkaline treatment process. The resulting BC membranes exhibited a tensile strength of (645.50±14.70) MPa and a fracture toughness of (40.10±1.90) MJ·m^{-3}. Furthermore, bulk BC materials were successfully fabricated from the membranes *via* a lamination process, achieving a maximum plane-strain fracture toughness of (1.20±0.10) MPa·m$^{1/2}$. This efficient bacterial cellulose processing strategy provides a new pathway for fabricating robust, biodegradable, and high-performance bio-based structural materials.



Keywords Bacterial cellulose; Alkali treatment; Mechanical properties; Bulk materials

* Corresponding authors: Sheng-wen Kong, E-mail: kongsw@ustc.edu.cn
Chuang-qi Zhao, E-mail: zhaochuangqi@ustc.edu.cn