

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.254

高强高模 PVA/CNF/GO 复合纤维的制备与性能研究

雷玲¹, 宁慧铭¹, 阿拉木斯², 胡宁^{1,2}, 刘特斌³

(1. 重庆大学 航空航天学院, 重庆 400044; 2. 河北工业大学 机械工程学院, 天津 300401; 3. 香港城市大学 建筑学及土木工程学系, 香港 999077)

摘要:采用湿法纺丝和热拉伸工艺制备了高强度高模量的 PVA/CNF/GO 复合纤维, 研究了纳米纤维素(CNF)和氧化石墨烯(GO)对聚乙烯醇(PVA)纤维的增强作用, 探讨了 CNF 含量和热拉伸温度对纤维拉伸性能的影响。当 CNF 的含量为 6%, GO 的含量为 1% 时, 湿法纺制的 PVA/CNF/GO 复合纤维在 160 °C 经过 3 倍的热拉伸处理后具有优异的拉伸性能, 其极限抗拉强度为 (1.09 ± 0.11) GPa, 弹性模量为 (21.87 ± 3.03) GPa, 比纯 PVA 纤维分别提高了 45% 和 63%, 比未热拉伸处理的 PVA/CNF/GO 复合纤维分别提高了 523% 和 271%。同时, 该复合纤维具有良好的生物相容性和潜在的生物应用价值, 可作为手术缝合线, 提供组织再生时所需的适当张力。

关键词: PVA 纤维; 湿法纺丝; 热拉伸; 手术缝合线

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2022)12-125-10

Research on preparation and properties of high strength and high modulus PVA/CNF/GO composite fiber

LEI Ling¹, NING Huiming¹, Alamusi², HU Ning^{1,2}, LAU Denvid³

(1. College of Aerospace Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;

2. School of Mechanical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, P. R. China;

3. Department of Architecture and Civil Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, P. R. China)

Abstract: A high-strength and high-modulus PVA/CNF/GO composite fiber was prepared by wet spinning and hot drawing process. The reinforcement effect of cellulose nanofibrils (CNF) and graphene oxide (GO) on polyvinyl alcohol (PVA) fiber was studied, and the effects of CNF content and hot drawing temperature on the tensile properties of fibers were discussed. When the content of CNF is 6% and the content of GO is 1%, the PVA/CNF/GO composite fiber prepared by wet spinning has excellent tensile properties after three times of hot stretching treatment at 160 °C. Its ultimate tensile strength and elastic modulus are (1.09 ± 0.11) GPa and (21.87 ± 3.03) GPa, respectively, which are 45% and 63% higher than those of pure PVA fiber, and 523% and 271% higher than those of PVA/CNF/GO composite fiber without hot stretching treatment. Meanwhile, the prepared composite fiber shows good biocompatibility. It can be used

收稿日期: 2021-11-24 网络出版日期: 2022-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1864208)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (U1864208).

作者简介: 雷玲(1996—), 女, 重庆大学硕士研究生, 主要从事 PVA 及其复合材料的力学性能研究。

通信作者: 宁慧铭, 男, 重庆大学副教授, 博士生导师, 主要从事复合材料力学研究, (E-mail)ninghuiming@cqu.edu.cn。

as surgical sutures to provide appropriate tension for tissue regeneration, demonstrating potential biological application value.

Keywords: PVA fiber; wet spinning; hot stretch; surgical suture

聚合物纤维具有独特的结构和功能,被研究者们不断发掘,扩展其应用范围^[1-2]。其中,聚乙烯醇(PVA)纤维具有良好的力学性能、生物相容性和生物可降解性,使其成为研究的重点对象,在工程材料^[3-4]、光学成像^[5]、电子器件^[6-7]和生物医学^[8-9]等领域得到了广泛的应用。Yuan 等^[10]通过加捻 PVA-GO 纤维创造了一种旋转微型发动机,其能储存机械能,并随热而旋转。Zhou 等^[11]制备的 SWCNT/PVA 纤维,可作为一种用于检测血液泄漏、出汗和内衣湿润情况的可穿戴纺织品湿度传感器。

然而,经过湿法纺丝、熔融纺丝或静电纺丝制备的纯 PVA 纤维,往往机械性能较差,限制了其实际使用。因此,研究者们多以 PVA 为基体,加入各种纳米增强填料,并通过机械拉伸的方式提高纤维内部结构取向,进而提高 PVA 纤维的机械性能^[12-20]。在众多的纳米增强填料中,纤维素纳米纤维(CNF)和氧化石墨烯(GO)分别作为一维和二维的各向异性填料,具有高比强度、高比模量、低比重、小尺寸效应和界面效应,能够有效提高 PVA 纤维的机械性能。其中,CNF 作为一维纳米材料,质量轻,强度高,结晶度高,具有生物相容性和生物可降解性,同时,其大比表面积和高长径比使其在与一些聚合物材料复合时,可以形成高度缠绕的纳米纤维网络结构^[21-22]。GO 作为二维纳米材料,是石墨烯的一种衍生物,在碳原子层状骨架的表面含有大量的含氧基团,使得溶剂能更好进入片层内部,改善了氧化石墨烯的分散性和反应活性,以及其与聚合物的相容性^[23-25]。

利用二维纳米片与一维纳米线形成协同作用是提高材料机械性能的一个重要手段^[26-28]。目前,分别以纤维素纳米纤维和氧化石墨烯作为纳米填料制备的 PVA/CNF 复合纤维和 PVA/GO 复合纤维的研究已有报道^[17-20],但是未见 PVA/CNF/GO 复合纤维的相关研究。因此本研究利用二维氧化石墨烯和一维纤维素纳米纤维的协同增强作用,通过湿法纺丝和热拉伸处理来制备高强高模 PVA/CNF/GO 复合纤维,研究 CNF 含量和热拉伸参数对 PVA 纤维拉伸性能的影响,同时通过打结拉伸测试和体外细胞培养实验探究该复合纤维作为手术缝合线的潜在应用。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

聚乙烯醇(PVA):上海麦克林生化科技有限公司制,型号 1799,醇解度:98%~99%(mol/mol);纤维素纳米纤维(CNF):桂林奇宏科技有限公司生产,型号 CNF-C/P2.5,1%的水分散液;氧化石墨烯(GO):经典 Hummer's 法制备,4 mg/mL 水分散液;甲醇:重庆川东化工有限公司制,AR 分析纯;氯化钙(CaCl_2):上海阿拉丁生化科技股份有限公司制,纯度 96%。

1.2 仪器与设备

行星搅拌仪:日本 THINKY 公司生产,型号 AR-100;集热式恒温加热磁力搅拌器:上海予申仪器有限公司生产,型号 DF-101S;真空干燥箱:上海一恒科学仪器有限公司生产,型号 DZF-6050;JRX 程序控制加热箱:北京中科法威普科技有限公司生产,型号 JRX-20E;扫描电子显微镜(SEM):日本 HITACHI 公司生产,型号 TM4000Plus II;光学显微镜:宁波舜宇仪器有限公司生产,型号 SOPTOP MX4R;傅立叶变换红外光谱仪:赛默飞世尔科技有限公司生产,型号 Nicolet iS50;电子万能试验机:岛津公司生产,型号 EZ-L;酶标仪:Multiskan FC;倒置荧光显微镜:IX71。

1.3 PVA 及 PVA 基复合纤维的制备

1.3.1 纺丝液的制备

PVA/CNF 纺丝液的制备:参照表 1 的配比,将 CNF 水分散液与水混合,行星搅拌仪搅拌 10 min 后加入 PVA,用恒温加热磁力搅拌器 90 °C 搅拌 3 h,使 PVA 完全溶解,最后静置消泡,待用。

PVA/CNF/GO 纺丝液的制备:在 CNF 水分散液与水混合时加入 GO,剩余过程与 PVA/CNF 纺丝液

的制备一致。其中,质量比 PVA:GO=100:1。

表 1 PVA/CNF 纺丝液的不同配比
Table 1 Compositions of PVA/CNF spinning solutions

纺丝液	含量/g			质量分数/% (CNF/PVA)/%		
	PVA	CNF (1%)	水	PVA	CNF	
PVA	2	0	18	10	0.0	0
PVA/CNF 2%	2	4	14	10	0.2	2
PVA/CNF 4%	2	8	10	10	0.4	4
PVA/CNF 6%	2	12	6	10	0.6	6
PVA/CNF 8%	2	16	2	10	0.8	8

1.3.2 湿法纺丝

如图 1 所示,搭建了具有旋转凝固浴的湿法纺丝系统,由红外干燥灯(a)、可调速连续收卷设备(b)、可调速圆盘凝固槽(c)和可调速纺丝注射器(d)构成。将纺丝液以 0.01 mL/min 的速度通过针头(34 G)注入到旋转的凝固浴中,凝固浴为含有质量分数 5% 的 CaCl_2 冷却甲醇。设置旋转凝固浴的转速为 0.26 rad/s,出丝连续均匀的同时,使纤维在圆盘转动造成的流体作用下有部分拉伸。成型的纤维通过卷轴收集,红外灯进行干燥,避免粘连。凝固浴中的 CaCl_2 在纤维干燥过程中会析出,附着在纤维表面,影响纤维表面形貌及其性能。因此,为了除掉纤维中残余的盐(CaCl_2),并让纤维完全凝固成型,将收集的纤维再次浸泡在甲醇中,放进冰箱冷藏。使用前将纤维取出,放置通风橱 24 h,然后在 105 °C 烘箱中干燥至少 30 min,消除纤维中水的影响。

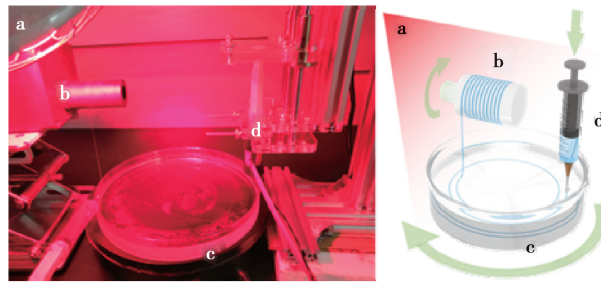


图 1 湿法纺丝系统

Fig. 1 The system of wet spinning

1.3.3 热拉伸处理

热拉伸处理的样品参照测试纤维力学性能样品制备(见 2.2 节),将坐标纸替换为铝箔,纤维的两端通过耐高温的环氧 AB 胶粘接在铝箔上,一次可粘接 10 根。如图 2 所示,使用 UTM5504 电子万能试验机(a),将样品通过耐高温夹具(b)夹持,程序控制加热箱(c)加热保温到一定温度后进行 3 倍的拉伸,设定原始标距为 40 mm,拉伸速率为 40 mm/min,升温速率为 3 °C/min。

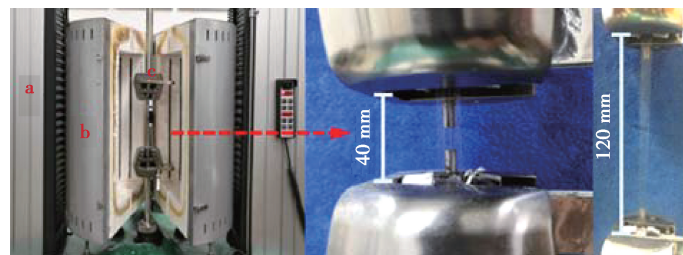


图 2 热拉伸设备

Fig. 2 The equipment of hot drawing

2 实验测试及结果分析

2.1 形貌与结构

图 3 为 PVA 纤维、PVA/CNF 和 PVA/CNF/GO 复合纤维热拉伸前后的表面和断面 SEM 图。3 种纤维的直径均匀一致,没有明显的缺陷。由纯 PVA 制备的纤维表面光滑,内部致密,加入 CNF 和 GO 后,纤维的表面变得粗糙,内部也变得疏松多孔。经过热拉伸处理后纤维的直径明显变小,且表面出现沿纤维方向的纹路,表现出其结构的各向异性。同时,纤维内部的孔洞变小,显得更加致密。

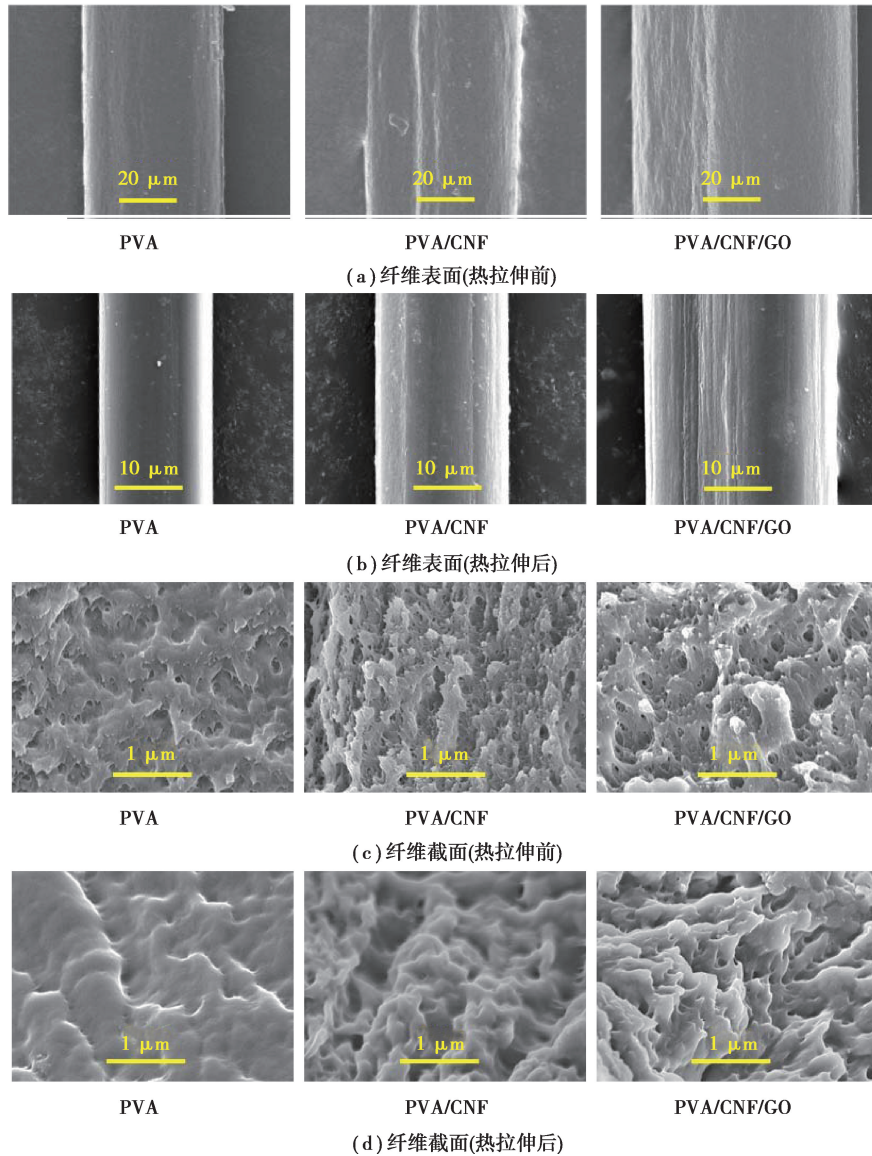


图 3 PVA 及 PVA 基复合纤维的表面和截面 SEM 图

Fig. 3 SEM images of surface and cross section of PVA and PVA-based composite fibers

图 4 为 PVA 纤维、PVA/CNF 和 PVA/CNF/GO 复合纤维的红外光谱图。可以看出,PVA 在 3442 cm^{-1} 处是—OH 的伸缩振动峰; $2919, 2850\text{ cm}^{-1}$ 分别是—CH₂ 的不对称和对称伸缩振动峰; 1636 cm^{-1} 是 C—C 骨架的伸缩振动峰; $1490, 1458\text{ cm}^{-1}$ 分别是—CH₂ 的不对称和对称弯曲振动峰; 1102 cm^{-1} 是 C—O 伸缩振动吸收峰^[19-20]。CNF 和 GO 的加入并没有与 PVA 发生化学反应,但它们之间会产生强烈的氢键作用。PVA 的—OH 伸缩振动峰的位置由 3442 cm^{-1} 分别红移至 $3439, 3424\text{ cm}^{-1}$,说明 CNF 和 GO 的加入后,体系中的氢键在增强。PVA 与 CNF、GO 之间氢键的形成是开发高强度高模量 PVA 纤维的有利条件。

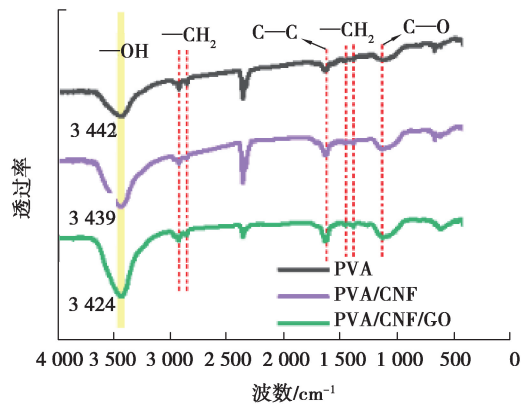


图 4 PVA 及 PVA 基复合纤维的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PVA and PVA-based composite fibers

2.2 拉伸性能

纤维的截面近似圆形,通过光学显微镜测得纤维的直径,可计算得到纤维的截面积。然后用图 5 的方式制备纤维的力学性能测试样品,用胶水将单根纤维的两端粘接在纸上,再将其固定在拉伸机上进行测试,设定原始标距为 5 mm,拉伸速率为 1 mm/min。根据测试结果绘制纤维的应力应变曲线,由曲线可知纤维的极限抗拉强度和断裂延伸率。纤维的杨氏模量为应力应变曲线的线性区域的斜率,韧性可由应力应变曲线下的面积来计算。

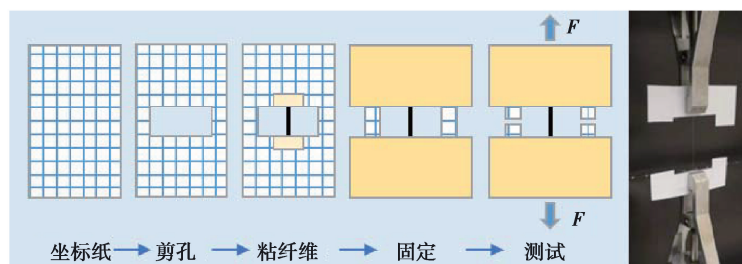


图 5 纤维力学性能测试样品制备过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of sample preparation for fiber mechanical properties test

为探讨 CNF 对 PVA 纤维力学性能的增强效果,我们制备了不同 CNF 含量的 PVA/CNF 复合纤维并测试了其力学性能。如图 6(a)所示,当 CNF 含量为 6% 时,对 PVA 纤维的增强效果最明显,其极限抗拉强度可达到 160 MPa,断裂延伸率为 15.2%,杨氏模量和韧性分别为 6.36 GPa 和 21.44 MJ/m³。与纯 PVA 纤维相比,添加 6% 的 CNF 可提高 129% 的强度和 196% 的模量。但当 CNF 含量大于 6% 时,随着 CNF 团聚的增加以及 PVA 分子取向的降低,拉伸强度有所降低。在此基础上,加入 1% 的 GO,能进一步改善复合纤维的力学性能。如图 6(b)所示,PVA/CNF/GO 复合纤维的极限抗拉强度为 207 MPa,断裂延伸率为 35.5%,杨氏模量和韧性分别为 6.71 GPa 和 65.56 MJ/m³。与纯 PVA 纤维相比,其强度和模量分别提升了 196% 和 212%。

目前已经制备出力学性能明显优于纯 PVA 纤维的 PVA/CNF 和 PVA/CNF/GO 复合纤维,但在复合纤维内部,PVA 分子链的取向较低,CNF 和 GO 的排列分布杂乱无章,从而限制了复合纤维的力学性能。机械热拉伸是一个简单有效的提高 PVA 纤维取向度的方法,如图 6(c)所示,将 PVA/CNF/GO 复合纤维分别在 120、160、210 °C 温度下进行 3 倍的机械热拉伸处理后,其延伸率降低,但强度均得到不同程度的提高。在 160 °C 进行 3 倍拉伸后,PVA/CNF/GO 复合纤维的极限抗拉强度可达到 1.29 GPa,延伸率为 23.9%,杨氏模量和韧性分别为 24.86 GPa 和 214.69 MJ/m³。与未处理的复合纤维相比,其强度和模量分别提升了 523% 和 271%。但当处理温度提高到 210 °C 或降低到 120 °C 时,纤维的力学性能变差。因为过高的温度会导致 CNF 分解,在纤维内部或表面形成孔洞,降低其增强的效果。而温度过低,PVA 分子链的流动性变差,进行

拉伸处理会导致纤维内部或表面出现裂纹,影响其性能。因此 160 ℃ 是 PVA/CNF/GO 复合纤维进行机械拉伸处理的适宜温度。

如图 6(d)和表 2 所示,将 PVA 纤维、PVA/CNF 和 PVA/CNF/GO 复合纤维在 160 ℃ 进行 3 倍的热拉伸处理后,测试对比了其力学性能。每种纤维测 10 次,取平均值。PVA/CNF/GO 复合纤维极限抗拉强度为 (1.09 ± 0.11) GPa,断裂延伸率为 $22.77\% \pm 3.47\%$,弹性模量和韧性分别为 (21.87 ± 3.03) GPa 和 (170.81 ± 37.53) MJ/m³。其强度和模量比 PVA/CNF 纤维分别提高了 19% 和 17%,比 PVA 纤维分别提高了 45% 和 63%。热拉伸处理前后,CNF 和 GO 对 PVA 纤维的力学性能均有明显的改善效果。CNF 和 GO 是 2 种具有优异力学强度的纳米材料,分子结构上具有较多的含氧官能团,能在纤维中均匀分散,与 PVA 基体产生较强的相互作用。CNF 大的长径比和 GO 大的比表面积也使其具有较好的界面相容性,有利于应力传递,从而有效提高 PVA 纤维的强度和模量。如图 7 所示,经过热拉伸处理后,PVA 分子链排列规整度增加,定向分布的 CNF 和 GO 与 PVA 基体的界面更加均匀地分布于整个复合材料中,能够最大程度地通过界面进行应力传递。同时,热拉伸会增加 PVA 纤维及其复合纤维的结晶度,减小无序区所占比例,从而有利于强度和模量的提高。

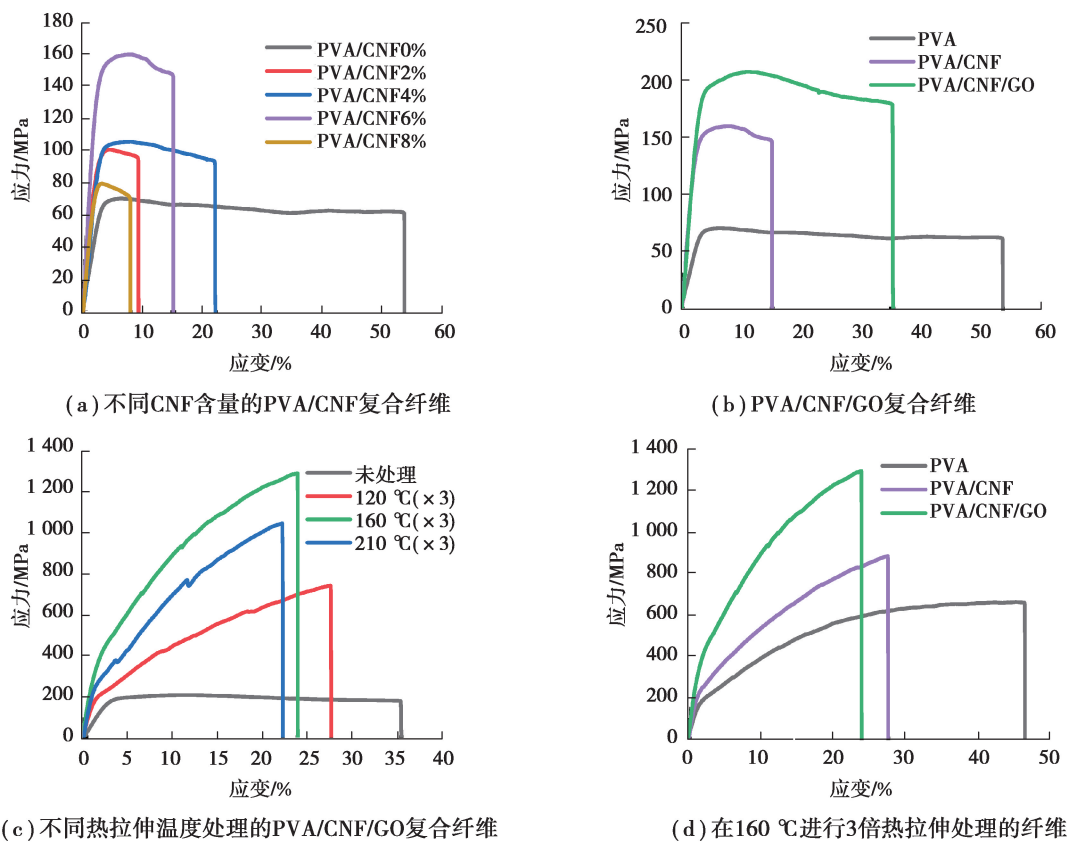


图 6 PVA 及 PVA 基复合纤维的应力应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of PVA and PVA-based composite fibers

表 2 PVA 及 PVA 基复合纤维的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of PVA and PVA-based composite fibers

纤维	强度/GPa	延伸率/%	模量/GPa	韧性/(MJ·m ⁻³)
PVA	0.75 ± 0.06	36.01 ± 6.52	13.42 ± 2.44	204.18 ± 40.99
PVA/CNF	0.92 ± 0.04	23.52 ± 3.35	18.76 ± 3.45	149.77 ± 25.35
PVA/CNF/GO	1.09 ± 0.11	22.77 ± 3.47	21.87 ± 3.03	170.81 ± 37.53

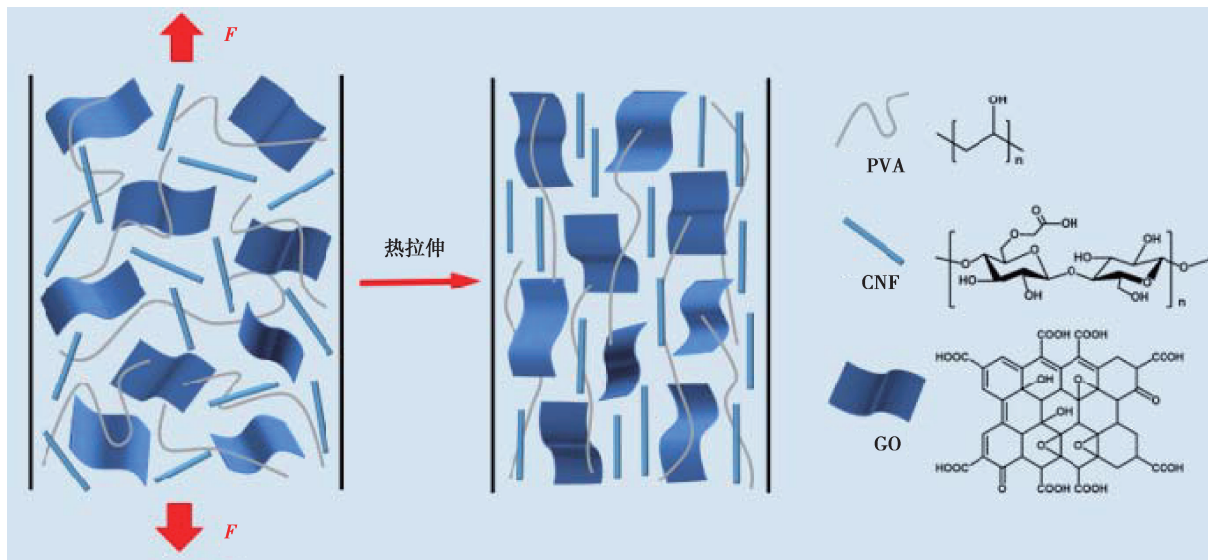


图 7 热拉伸纤维内部结构取向示意图

Fig. 7 Schematic diagram of orientation of internal structure of hot-drawing fiber

2.3 断裂强力

作为手术缝合线,需提供组织再生时所需的适当张力。该性质通过缝线绕圈或打结后的断裂强力来表征,它是手术缝合线机械性质的重要指标之一。手术缝合线的打结方式有单结,方结,三叠结,外科结等,其中,单结是外科结头的基本方式,仅绕 1 圈,操作简单,因此选用单结的打结方式进行测试。取长约 200 mm 的样品,用一定力量在细铁丝上打结,尽量保持使用力气一致和均匀,打好结,抽掉细铁丝。如图 8 所示,通过光学显微镜测得纤维的直径,每个样品测 3 次,取平均值。根据中华人民共和国医药行业标准 YY0167—2020 进行拉伸试验,设置测试标距为 125 mm,拉伸速度为 300 mm/min,结点在上下夹头的中间,并使夹具间的缝线绷紧,取纤维从中间断裂而非夹头处断裂的数据为有效值。结果如表 3 所示,PVA 及 PVA 基复合纤维为合成纤维,无涂层,属于 A 类缝线。根据线径划分 PVA、PVA/CNF、PVA/CNF/GO 纤维的规格分别为 11-0、11-0 和 10-0,其断裂强力标准分别为不小于 0.06,0.06,0.19 N。测试结果表明:3 种纤维的断裂强力均满足标准要求,是符合中华人民共和国医药行业标准的。

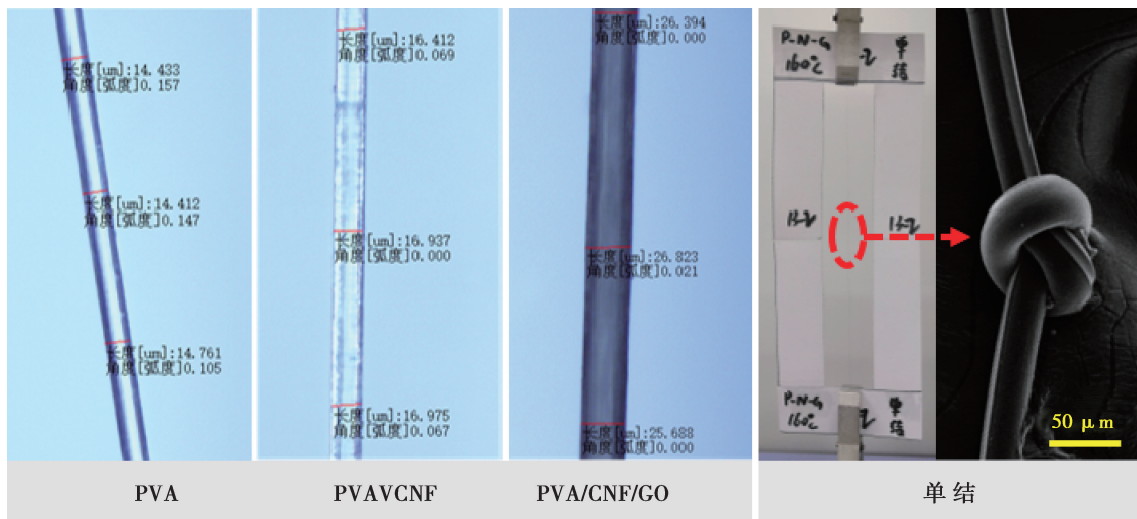


图 8 纤维直径的光镜表征及断裂强力测试时的打结状态

Fig. 8 Optical characterization of fiber diameter and knotting state during breaking strength test

表 3 PVA 及 PVA 基复合纤维的断裂强力

Table 3 Breaking strength of PVA and PVA-based composite fibers

纤维名称	类别	直径/mm	规格	断裂强力标准/N (\geq)	断裂强力/N
PVA	A 类	0.014 1	11-0	0.06	0.11
		0.014 6			0.15
		0.015 7			0.15
PVA/CNF	A 类	0.017 0	11-0	0.06	0.09
		0.016 1			0.11
		0.016 9			0.13
PVA/CNF/GO	A 类	0.026 3	11-0	0.19	0.25
		0.027 4			0.28
		0.026 1			0.32

2.4 生物相容性

通过 MTS 法检测 L929 细胞与纤维共培养的活力来评估纤维的细胞毒性和相容性,探讨其作为医用缝合线的潜在应用价值。纤维与细胞共培养前,需要先将纤维进行紫外灭菌处理。然后再将细胞接种到纤维上,细胞数约为 4×10^5 个,用完全培养基(DMEM)进行培养,且每组纤维设置 3 个生物学重复。在培养第 1、2、3 天后,将完全培养基吸弃,并用 PBS 缓冲液清洗,加入 MTS:DMEM=1:5 的混合液,在恒温培养箱继续培养 1 h。采用酶标仪检测 490 nm 波长下的吸光度(OD 值),评估细胞活力。结果如图 9 所示,共培养的 3 d 时间里,PVA、PVA/CNF 和 PVA/CNF/GO 纤维对 L929 细胞的产生和增殖无不良影响,细胞相对增值率均大于 85%。其中,PVA/CNF 纤维对细胞增殖有明显的促进作用。进一步采用 Calcein-AM/EthD-I 双染色法验证 MTS 法的可靠性。L929 细胞与纤维共培养 3 d 后,用活/死细胞染色试剂盒进行染色,荧光显微镜进行观察。其中,死细胞会被激发红色荧光,活细胞会被激发绿色荧光。如图 10 所示,可以观察到细胞与纤维的共存状态,且存在大量绿色荧光的活细胞和少量红色荧光的死细胞。结果表明:制备的 PVA 及 PVA 基复合纤维具有良好的生物相容性和潜在的生物应用价值。

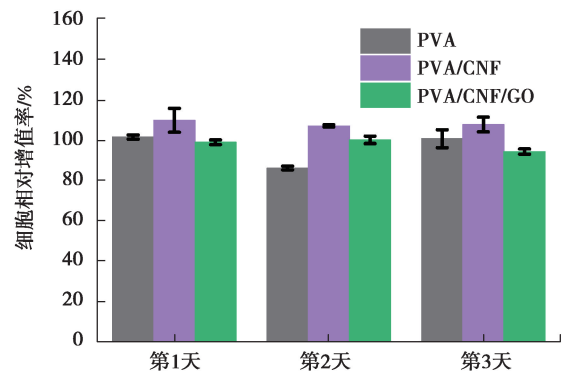
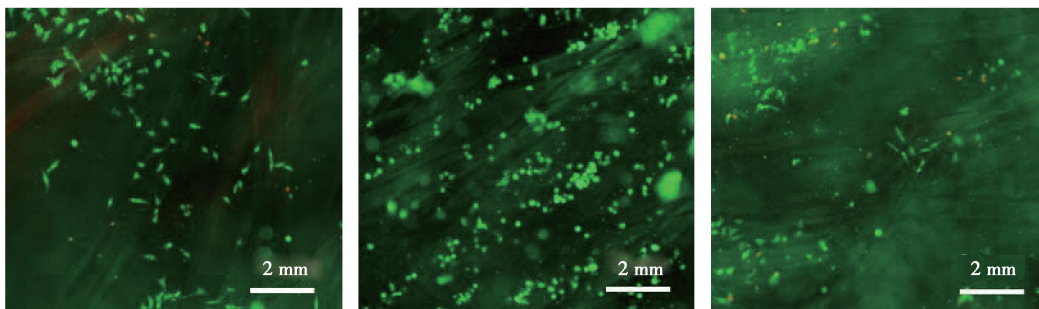


图 9 L929 细胞与纤维共培养 3 d 内的细胞相对增值率

Fig. 9 The relative proliferation rate of L929 cells cocultured with fibers for 3 days



(a) PVA 纤维

(b) PVA/CNF 纤维

(c) PVA/CNF/GO 纤维

图 10 L929 细胞与纤维共培养 3 d 后的荧光照片

Fig. 10 Fluorescence images of L929 cells cocultured with fibers after 3 days

3 结 论

通过本研究,搭建了具有旋转凝固浴的湿法纺丝系统。在湿拉伸和热拉伸的共同作用下,制备了具有取向的高强高模 PVA/CNF/GO 复合纤维。随着 CNF 含量的增加,湿法纺制的初生纤维的强度先提升后下降,在含量 6% 时最佳,达到 160 MPa。加入 GO 后,复合纤维的力学性能进一步提升,其强度和模量为 207 MPa 和 6.71 GPa,与纯 PVA 纤维相比,其强度和模量分别提升了 196% 和 212%。热拉伸处理能增加 PVA 纤维的结晶度,提高其内部结构取向,进而提高其强度和模量。最终制备的 PVA/CNF/GO 复合纤维的强度和模量达到 1.29 GPa 和 24.86 GPa,相对未处理的纤维分别提升了 523.2% 和 270.5%。通过打结拉伸测试和体外细胞培养实验探究了纤维作为手术缝合线的潜在应用,结果表明其断裂强度符合标准要求,且具有良好的生物相容性。

参考文献:

- [1] 李文兵,魏婉婷,李金嵘,等.形状记忆聚合物纤维及增强复合材料的研究进展[J].复合材料学报,2022,39(1):77-96.
Li W B, Wei W T, Li J R, et al. Research progress of shape memory polymer fibers and reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(1): 77-96.(in Chinese)
- [2] 马亮,时学娟,张笑笑,等.可控核/壳结构聚合物电纺纤维的制备与应用[J].化学进展,2019,31(9):1213-1220.
Ma L, Shi X J, Zhang X X, et al. Preparation of the controllable core-shell structured electrospun polymer fibers and their application[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(9): 1213-1220.(in Chinese)
- [3] Hong X Q, Zou L M, Zhao J X, et al. Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 439: 042011.
- [4] 阚黎黎,章志,张利,等.低成本 PVA 纤维对超高韧性水泥基复合材料力学性能的影响[J].工程力学,2019,36(11):121-129,182.
Kan L L, Zhang Z, Zhang L, et al. Effect of low-cost PVA fibers on the mechanical properties of engineered cementitious composites[J]. Engineering Mechanics, 2019, 36(11): 121-129, 182.(in Chinese)
- [5] Lu H W, Zou L M, Xu Y J, et al. Preparation and study of poly vinyl alcohol/hyperbranched polylysine fluorescence fibers via wet spinning[J]. Materials Research Express, 2018, 5(2): 025102.
- [6] Gao Q, Wang M X, Kang X Y, et al. Continuous wet-spinning of flexible and water-stable conductive PEDOT: PSS/PVA composite fibers for wearable sensors[J]. Composites Communications, 2020, 17: 134-140.
- [7] Kang D, Shin Y E, Jo H J, et al. Mechanical properties of poly(dopamine)-coated graphene oxide and poly(vinyl alcohol) composite fibers coated with reduced graphene oxide and their use for piezoresistive sensing[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2017, 34(9): 1600382.
- [8] Biranje S, Madiwale P, Adivarekar R V. Porous electrospun casein/PVA nanofibrous mat for its potential application as wound dressing material[J]. Journal of Porous Materials, 2019, 26(1): 29-40.
- [9] Wang S Y, Yan F, Ren P, et al. Incorporation of metal-organic frameworks into electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibrous membrane with enhanced antibacterial activity for wound dressing application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158: 9-17.
- [10] Yuan J K, Neri W, Zakri C, et al. Shape memory nanocomposite fibers for untethered high-energy microengines[J]. Science, 2019, 365(6449): 155-158.
- [11] Zhou G H, Byun J H, Oh Y, et al. Highly sensitive wearable textile-based humidity sensor made of high-strength, single-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) filaments[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(5): 4788-4797.
- [12] Kim T, Han G, Jung Y. Facile fabrication of polyvinyl alcohol/edge-selectively oxidized graphene composite fibers[J]. Materials (Basel), 2019, 12(21): 3525-3532.
- [13] Wei Y Z, Lai D P, Zou L M, et al. Facile fabrication of PVA composite fibers with high fraction of multiwalled carbon nanotubes by gel spinning[J]. Polymer Engineering & Science, 2018, 58(1): 37-45.
- [14] Hu D, Xiao C, Wang X, et al. Poly(vinyl alcohol) fibers with excellent mechanical properties produced by reinforcement

- of single-walled graphene oxide nanoribbons with complete morphology obtained by freeze-drying[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(12): 2637-2645.
- [15] Liu J L, Gong W B, Yao Y G, et al. Strengthening carbon nanotube fibers with semi-crystallized polyvinyl alcohol and hot-stretching[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 164: 290-295.
- [16] Xu W H, Jambhulkar S, Verma R, et al. In situ alignment of graphene nanoplatelets in poly(vinyl alcohol) nanocomposite fibers with controlled stepwise interfacial exfoliation[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(7): 2510-2517.
- [17] 张云鑫, 魏春艳. 聚乙烯醇/羧基化氧化石墨烯复合纤维的制备及性能[J]. *上海纺织科技*, 2021, 49(6): 24-27.
Zhang Y X, Wei C Y. Preparation and performance of GO/PVA composite fiber[J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2021, 49(6): 24-27. (in Chinese)
- [18] Peng J, Ellingham T, Sabo R, et al. Short cellulose nanofibrils as reinforcement in polyvinyl alcohol fiber[J]. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4287-4298.
- [19] 王雪新, 胡祖明, 于俊荣, 等. 氧化石墨烯改性聚乙烯醇纤维的制备及性能研究[J]. *合成纤维*, 2016, 45(6): 9-16.
Wang X X, Hu Z M, Yu J R, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol fiber modified with graphene oxide[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2016, 45(6): 9-16. (in Chinese)
- [20] Zhang S, Liu P, Zhao X, et al. Enhanced tensile strength and initial modulus of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite fibers via blending poly(vinyl alcohol) with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide [J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(3): 65-78.
- [21] Rol F, Belgacem M N, Gandini A, et al. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 88: 241-264.
- [22] 董峰. 纳米纤维素增强天然高分子材料的研究进展[J]. *现代化工*, 2021(9): 52-56.
Dong F. Research progress on nanocellulose reinforced natural polymer materials [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021(9): 52-56. (in Chinese)
- [23] 张倩, 唐利斌, 李汝劼, 等. 氧化石墨烯的制备还原及应用进展[J]. *红外与毫米波学报*, 2019, 38(1): 79-90.
Zhang Q, Tang L B, Li R J, et al. Graphene oxide: progress in preparation, reduction and application[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2019, 38(1): 79-90. (in Chinese)
- [24] 张伟丽, 程珍琪, 张玉红, 等. 氧化石墨烯复合材料的种类及性能研究进展[J]. *胶体与聚合物*, 2016, 34(1): 29-31.
Zhang W L, Cheng Z Q, Zhang Y H, et al. Review research on the study of the classification and properties of graphene oxide composites[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2016, 34(1): 29-31. (in Chinese)
- [25] 朱宏文, 段正康, 张蕾, 等. 氧化石墨烯的制备及结构研究进展[J]. *材料科学与工艺*, 2017, 25(6): 82-88.
Zhu H W, Duan Z K, Zhang L, et al. Review on preparation and structure of graphene oxide[J]. *Materials Science and Technology*, 2017, 25(6): 82-88. (in Chinese)
- [26] Liu X, Song R, Zhang W, et al. Development of eco-friendly soy protein isolate films with high mechanical properties through HNTs, PVA, and PTGE synergism effect [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44289.
- [27] Yu W G, Gao X F, Wang Y Z, et al. Fabrication of high performance PET/TLCP fibers through the synergistic interfacial enhancement and compatibilization of functional 1D and 2D carbon nanomaterials [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(3): 2000661.
- [28] 从怀萍, 李森, 秦海利. 一种基于一维二维纳米材料协同增强的高韧性, 耐撕裂三元水凝胶的制备方法: CN107082834B[P]. 2019-08-02.
Cong H P, Li S, Qin H L. Preparation method of high-tenacity and tear-resistant ternary hydrogel based on synergetic enhancement of one-dimensional and two-dimensional nano-materials: CN107082834B[P]. 2019-08-02. (in Chinese)