

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2019.02.008

研究报告——生物质材料

纤维素纳米晶体制备工艺优化的研究

段敏, 林涛*, 殷学风, 李静

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院; 轻化工程国家级实验教学示范中心; 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以微晶纤维素(MCC)为原料经硫酸水解制备纤维素纳米晶体(CNC)。采用单因素法结合正交试验系统地研究了硫酸质量分数、反应温度和反应时间对纤维素纳米晶体得率以及平均粒径的影响,并通过扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X射线衍射仪(XRD)、纳米激光粒度仪对CNC的性能进行了表征,揭示了酸水解制备CNC的机理。结果表明:CNC制备的最佳工艺参数为硫酸质量分数64%、反应温度45℃、反应时间90min,在此条件下CNC的得率为24.6%,粒径为204.8nm。CNC水悬浮液呈一种稳定的淡蓝色胶体状态,其微观形貌比较规整,呈短棒状,直径约10~20nm,长度在150~300nm之间;XRD结果显示CNC的晶型为纤维素I型,结晶度为80.2%。

关键词:纤维素纳米晶体;酸水解;得率;粒径

中图分类号:TQ353

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2019)02-0047-07

引文格式:段敏,林涛,殷学风,等.纤维素纳米晶体制备工艺优化的研究[J].生物质化学工程,2019,53(2):47-53.

Optimization of Preparation Process of Cellulose Nanocrystals

DUAN Min, LIN Tao, YIN Xuefeng, LI Jing

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering; National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education; Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Cellulose nanocrystals (CNC) were prepared from microcrystalline cellulose (MCC) by sulfuric acid hydrolysis. The effects of sulfuric acid mass fraction, reaction temperature and reaction time on the yield and average particle size of cellulose nanocrystals were studied by single factor method combined with orthogonal test. The performance of CNC was characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffractometer (XRD) and nano-laser particle size analyzer, and the mechanism of acid hydrolysis to prepare CNC was revealed. The results showed that the optimum process parameters of CNC preparation were sulfuric mass fraction 64%, reaction temperature 45 °C and reaction time 90 min. Under these conditions, the yield of CNC was 24.6% and the particle size was 204.8 nm. The CNC aqueous suspension was a kind of stable light blue colloidal state, and its microscopic morphology was relatively regular, which was short rod-shaped, with diameter of about 10 – 20 nm and length between 150 – 300 nm; XRD results showed that the crystal form of CNC was cellulose type I, and the crystallinity was 80.2%.

Key word: cellulose nanocrystals; acid hydrolysis; yield; particle size

纤维素是地球上现存的天然高分子资源中最丰富、最廉价的生物质资源,它具有许多高分子聚合物无法比拟的优势,例如生物可降解性和可再生性等。开发以纤维素为原料的新型精细化学品替代不可再生资源,是21世纪可持续发展化学工程研究领域的重要课题之一^[1-2]。纤维素里分布着纳米级的晶体和无定型的纤维素,这些晶体和无定型的纤维素依靠其分子内和分子间氢键以及弱的范德华力维持着自组装大分子结构和原纤形态^[3-4]。利用特殊工艺去掉无定型的纤维素就可以得到纳米级的纤维素

收稿日期:2018-07-18

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划(2018JM2034);咸阳市科技计划项目(2017K02-20);国家自然科学基金资助项目(20876092)

作者简介:段敏(1993—),男,陕西宝鸡人,硕士生,主要从事纳米纤维素材料的开发应用

*通讯作者:林涛,男,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维基功能材料及高值化利用;E-mail:lintao@sust.edu.cn。

晶体,通常称之为纤维素纳米晶体(CNC)。由纤维素制备得到的CNC具有高纯度、高结晶度和高杨氏模量等特性,此外纳米尺度效应还使其具有优越的力学性能以及超分子效应,同时结合其可降解和生物相容性好的特点使其在制备高性能复合材料、组织工程、生物分子传感器、生物学矿化模板等领域引起了广泛的关注^[5]。硫酸水解法是一种发现较早且研究较为成熟的纤维素纳米晶体制备方法。该方法一般使用浓硫酸溶液在较高温度下对纤维原料进行较长时间的处理,然后经过离心、透析等步骤,最后得到稳定的纤维素纳米晶体悬浮液。唐丽荣等^[6]研究了超声波辅助浓硫酸水解微晶纤维素制备纤维素纳米晶体的工艺条件及其性能表征,研究结果表明酸水解后得到的纤维素纳米晶体呈短棒状,直径约2~24 nm,长度在50~450 nm之间,并且纤维素纳米晶体保持了微晶纤维素原有的纤维素I型结构。王海英等^[7]研究了硫酸水解桉木浆制备纤维素纳米晶体的工艺条件,并用透射电镜表征了桉木浆纤维素纳米晶体的表面形貌,结果表明纤维素纳米晶体呈棒状,其长度小于1 000 nm。黎国康等^[8]用硫酸水解棉短绒得到了纤维素纳米晶体I(CNC-I),经过FT-IR和GPC等表征发现,CNC-I具有低的分子量、窄的分子量分布及比较高的化学活性。以上研究都采用的是常规酸水解方法,但是在实际操作中,常规的酸水解方法存在反应物水解不完全、水解进行程度不高以及后处理困难的问题,这大大限制了纤维素纳米晶体大规模生产和应用。本研究将硫酸水解微晶纤维素制备纤维素纳米晶体的过程进行了优化。在水解前将原料在酸液中室温预浸渍一段时间,可以有效地将原料润胀,这将有利于打开药液通道,使得反应进行程度更高,可以观察到水解后悬浮液下层未水解完全的沉淀物很少。另外,由于酸解后体系酸性很强,体系表现的比较黏稠,如果不进行“除酸”处理直接去离心,那么离心两次就会因为纤维素纳米晶体无限溶胀而无法离心出来。因此在本研究中,在离心前先对水解液进行“除酸”处理(将水解后的悬浮液静置、沉淀、倒去上层酸液并反复用置换液洗涤,置换体系中的酸液,使体系pH值升高),以期离心操作可以顺利、高效进行,达到减少离心次数、节约能耗的目的。基于这样的制备过程优化,采用单因素试验和正交试验对影响纤维素纳米晶体得率和粒径大小的3个主要因素(硫酸质量分数、水解温度和水解时间)进行工艺条件优化,并揭示了硫酸水解制备纤维素纳米晶体的机理,以期可以快速、高效地制备得到纤维素纳米晶体,为今后纤维素纳米晶体的开发应用及深入研究提供参考。

1 实验

1.1 原料、试剂与仪器

微晶纤维素(MCC),购于上海昌为医药辅料技术有限公司;98%浓硫酸、无水乙醇,均为分析纯。

Zeta-sizer NANO-ZS90 马尔文纳米激光粒度分析仪,英国 Malvern 公司;S4800 扫描电子显微镜(SEM),日本理学公司;AFM 5100 原子力显微镜(AFM),美国 Agilent 公司;D8 Advance X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克公司。

1.2 纤维素纳米晶体(CNC)的制备

取蒸馏水将98%的浓硫酸稀释到一定质量分数,将稀释后的87.5 mL硫酸小心加入到锥形瓶中,称取5 g MCC白色粉末缓慢加入至锥形瓶中搅拌均匀,使MCC在浓硫酸中室温润胀30 min。然后,将混合液置于一定温度的恒温水浴锅中搅拌反应,反应结束加入大量蒸馏水稀释,终止反应。将混合液静置过夜,倒去上层酸液,然后用无水乙醇作为置换液,反复洗涤置换体系中的酸液,使体系酸度降低,最终pH值大于3。用离心机将此悬浮液高速离心,直至悬浮液上层呈浑浊的水溶胶状态,收集该胶体溶液装入透析袋内,以去离子水为透析液,透析至CNC胶体水溶液pH值接近中性,然后用超声波清洗器在200 W的功率下超声分散10 min,就可以得到稳定的CNC胶体水溶液。再经真空冷冻干燥可以得到粉末状CNC。

1.3 分析与表征

1.3.1 纤维素纳米晶体(CNC)得率的测定 量取20 mL CNC胶体水溶液装入已称量过的称量瓶中,在105 °C烘箱中烘干至恒定质量,取出称量瓶放在干燥器中冷却30 min,然后在分析天平上称质量。得率计算如式(1)所示^[9]:

$$y = \frac{(m_1 - m_2)V_1}{m_3V_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: y —纤维素纳米晶体得率,%; m_1 —烘干后称量瓶和样品的总质量,g; m_2 —称量瓶的质量,g; m_3 —原料的质量,g; V_1 —纤维素纳米晶体的总体积,mL; V_2 —用于测定得率所取的纤维素纳米晶体悬浮液的体积,mL。

1.3.2 粒径和 Zeta 电位值的测定 马尔文纳米激光粒度仪可以用来测定不同形状纳米粒子的粒径及溶液的 Zeta 电位值,它是一种表征纳米粒子粒径大小及悬浮液稳定性的重要手段。其工作原理是溶液中不同尺寸、不同形状的粒子其布朗运动速度不一样,运动速度的差异会导致其对入射光的强度产生不同程度干扰,从而可以通过检测散射光强度的变化,使用已经建立的理论拟合实验数据得到粒子的等效粒径^[10]。需要指出的是,马尔文纳米激光粒度仪的测量模型最适合球形纳米粒子。对于 CNC 这种非球形纳米粒子,软件会将其模拟成球形,给出等效粒径。因此,对于同一种样品,由马尔文纳米激光粒度仪给出的粒径结果之间可以横向比较,但是纳米粒子的真实尺寸、形状还需要配合其他检测方法进行测定。将分散良好的 0.1% 的 CNC 胶体水溶液装入样品池中,用马尔文纳米激光粒度仪测定其粒径大小(以马尔文纳米激光粒度仪给出的等效粒径代表样品粒径)和 Zeta 电位值。每个样品测试 3 次,取算术平均值。

1.3.3 结晶度测定 将 CNC 胶体水溶液冷冻干燥成粉末并安装在样品架上,用 X 射线衍射仪在衍射角 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内,以 $6^\circ/\text{min}$ 的扫描速度进行测定,并采用 Segal 法^[11],如公式(2)计算其结晶度:

$$I_{\text{Cr}} = \left(\frac{I_c - I_a}{I_c} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: I_{Cr} —结晶度,%; I_c —结晶区最大衍射强度; I_a —衍射角 $2\theta = 18^\circ$ 时的无定型区衍射强度。

1.3.4 形貌表征 采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对 CNC 的表面形貌特征进行分析表征。

1.3.5 正交试验设计 在单因素试验的基础上,选取硫酸质量分数、反应温度和反应时间为考察因素,以 CNC 的得率为指标,进行 $L_9(3^4)$ 正交试验,确定酸水解制备 CNC 的最佳条件。

2 结果与讨论

2.1 酸水解机理分析

天然植物纤维素中存在着结晶区和无定型区(如图 1 所示)。

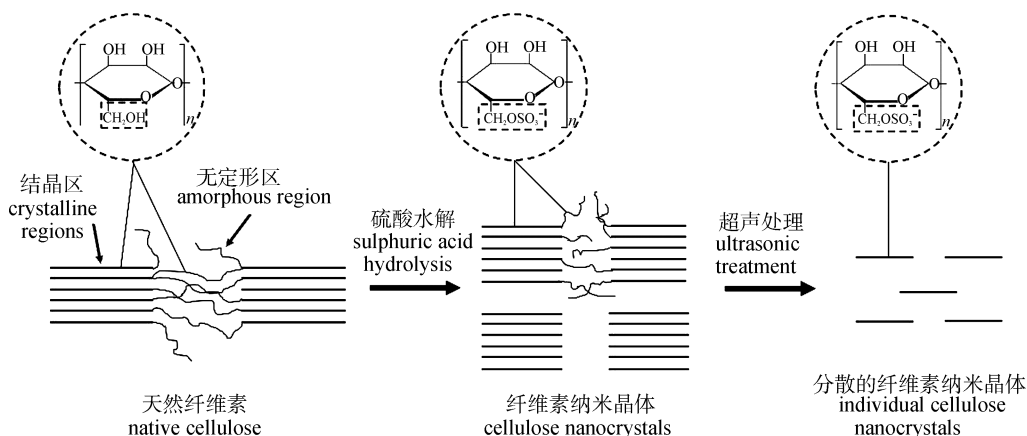


图1 硫酸水解制备 CNC 机理图

Fig. 1 Mechanism diagram of preparation of CNC by sulfuric acid hydrolysis

在无定型区内纤维素排列较为松散,进行水解反应时酸液较容易侵入;但是结晶区的纤维素排列紧

密且规整,酸液很难进入纤维内部起作用,所以水解反应大多发生在无定形区和结晶区表面。当水解反应进行时,酸液首先作用于无定型区削弱纤维素之间的氢键连接,然后进一步破坏、打断无定型区纤维素之间的连接,致使纤维素分子间氢键大为减弱的同时增强了纤维素表面的可及度,所以在酸解时硫酸可以快速渗透到结晶区表面进行均相水解打断原纤维长链,形成纤维素纳米晶体^[12]。同时,由于是使用硫酸水解纤维素制备 CNC,硫酸的磺基基团与纤维素链上的部分羟基发生酯化反应,生成硫酸酯,在降低了纤维素之间氢键强度的同时也让 CNC 表面带上了负电荷,使得 CNC 的水分散体稳定性增强。最后经过超声分散,可以得到稳定存在的 CNC 胶体水溶液。

2.2 单因素试验

2.2.1 硫酸质量分数 在反应温度 45 °C,反应时间 90 min 的条件下,考察硫酸质量分数对纤维素纳米晶体(CNC)得率及粒径大小的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着硫酸质量分数的提高,CNC 的得率先增加后下降,硫酸质量分数为 64% 时 CNC 的得率最高,为 24.6%;CNC 的平均粒径随着硫酸质量分数的提高逐渐减小。这是因为在硫酸质量分数较低时,体系中的氢离子浓度较小,水解程度较低,很难将纤维细化到纳米级别。但随着硫酸质量分数增加,水解反应进行程度不断增大,更多的纤维素分子之间糖苷键发生断裂,产生纳米级的纤维素,所以 CNC 的得率逐渐增大,粒径逐渐减小。但是,硫酸质量分数过高的话,纤维素会发生进一步水解,纤维素主要降解为葡萄糖,同时生成更小粒径的纤维素纳米晶体,CNC 得率降低,水解液颜色加深^[13]。较小粒径的 CNC 由于巨大的表面能很容易絮聚形成大颗粒,因此在反应较为激烈时,CNC 的粒径反而会略微增大。在 64% 的硫酸质量分数下进行水解反应,CNC 得率最高且粒径最小(204.8 nm),综合考虑粒径和得率,硫酸质量分数 64% 为最佳。

2.2.2 反应温度 在硫酸质量分数 64%,反应时间 90 min 的条件下,考察反应温度对纤维素纳米晶体(CNC)得率及粒径大小的影响,结果如图 3 所示。

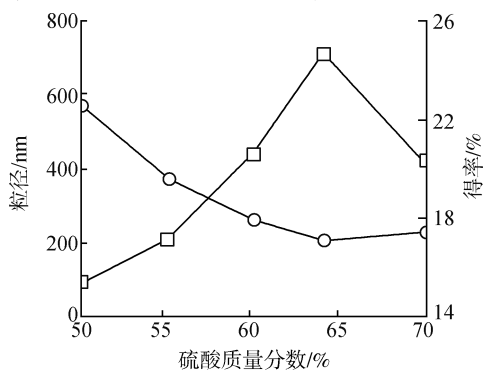


图 2 硫酸质量分数对 CNC 得率和粒径的影响

Fig. 2 Effect of sulfuric acid mass fraction on CNC yield and particle size

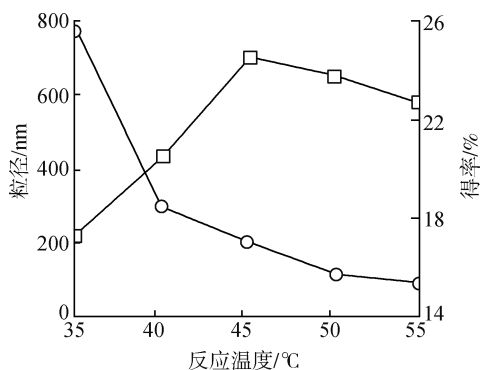


图 3 反应温度对 CNC 得率和粒径的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on CNC yield and particle size

由图 3 可知,随着反应温度增加,CNC 得率先增加后减小,反应温度 45 °C 时 CNC 的得率最高,为 24.6%;随着反应温度的提高,CNC 的平均粒径逐渐减小。这是因为高的反应温度可以促进纤维素分子链上糖苷键的断裂,纤维素聚合度下降,纤维素被细化到纳米级别。然而,过高的反应温度会促使纤维素进一步水解甚至炭化,产生更多的水溶性物质,如葡萄糖等^[3],所以 CNC 的得率先增加后降低,而粒径逐渐减小。在 45 °C 的反应温度下,CNC 得率最高且粒径较小(204.8 nm),综合考虑粒径和得率,反应温度 45 °C 为最佳。

2.2.3 反应时间 在硫酸质量分数 64%,反应温度 45 °C 的条件下,考察反应时间对纤维素纳米晶体(CNC)得率及粒径大小的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着反应时间的增加,CNC 的得率先增大后减小,反应 90 min 时 CNC 的得率最高,为

24.6% ;CNC 的平均粒径随着反应时间的增加呈先减小后略微增大的趋势。这是因为纤维素在水解时,随着反应时间的延长,水解反应进行程度不断增大,越来越多的纤维素被水解到纳米级,因此在一定反应时间内 CNC 得率逐渐增大而粒径逐渐减小。但是,当反应超过 90 min 后,纤维素在硫酸溶液中会发生均相水解反应,纤维素进一步降解为葡萄糖,同时产生更小尺寸的 CNC,因此 CNC 的得率有所降低。这些小尺寸的 CNC 很容易絮聚形成大的团聚体,因此如果继续反应,CNC 的粒径会略微变大。在 90 min 的反应时间下,CNC 得率最高且粒径较小(204.8 nm),综合考虑粒径和得率,反应时间 90 min 为最佳。

2.3 正交试验结果与分析

为了优化试验参数,根据单因素试验的结果,以 CNC 的得率为考核指标,采用正交试验来研究硫酸质量分数、反应温度和反应时间对纤维素纳米晶体(CNC)制备的影响,以确定最佳的制备工艺条件。正交试验结果及直观分析见表 1。

表 1 正交试验结果及直观分析

Table 1 Orthogonal test results and visual analysis

试验号 test number	A 反应温度/℃ reaction temperature	B 反应时间/min reaction time	C 硫酸质量分数/% sulphuric acid mass fraction	空白列 blank	得率/% yield
1	40	60	60	1	18.4
2	40	90	64	2	20.5
3	40	120	70	3	16.2
4	45	90	70	1	20.3
5	45	120	60	2	20.6
6	45	60	64	3	21.3
7	50	120	64	1	20.3
8	50	60	70	2	17.6
9	50	90	60	3	20.7
k_1	18.4	19.1	19.9	19.7	
k_2	20.7	20.5	20.7	19.6	
k_3	19.5	19.0	18.1	19.4	
R	2.3	1.5	2.6	0.3	

由极差分析结果可以看出,3 个因素影响得率的主次关系是 C > A > B,即硫酸质量分数 > 反应温度 > 反应时间,最佳条件组合为 A₂B₂C₂,即反应温度为 45 ℃、反应时间为 90 min、硫酸质量分数为 64%。为了进一步检验 3 个指标的显著性程度,因此对试验结果进行方差分析,分析结果见表 2。

表 2 方差分析表

Table 2 Variance analysis table

因素 factor	偏差平方和 sum of squares of deviations	自由度 freedom	F 值 F value	显著性 ¹⁾ saliency
空白列 blank	0.109	2	1.000	
A	8.402	2	77.083	*
B	4.116	2	37.761	*
C	11.236	2	103.083	*
误差 error	0.110	2		

1) * 代表差异性显著 * represents significant difference

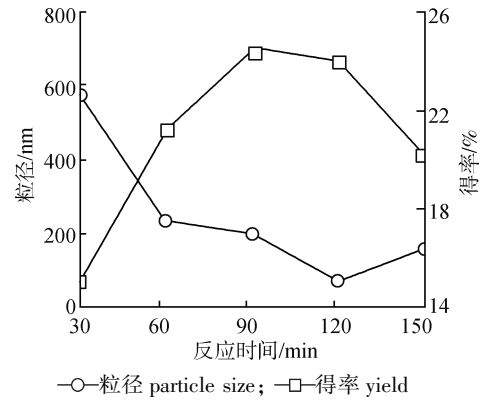


图 4 反应时间对 CNC 得率和粒径的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on CNC yield and particle size

查临界值 $F_{0.05}(2,2) = 19.0$, 所以对于给定显著水平 $\alpha = 0.05$, 因素 A、B、C 对实验结果都有显著的影响。由于试验指标是纤维素纳米晶体的得率, 是望大指标, 所以在不考虑交互作用的情况下, 优方案应取各因素最大 k 值所对应的水平, 为 $A_2B_2C_2$, 即反应温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 90 min 、硫酸质量分数 64% , 与直观分析结果一致。在上述工艺条件下进行验证实验, 得到 CNC 的得率为 24.6% 。

2.4 CNC 形貌观察

图 5 是在最佳制备工艺条件(硫酸质量分数 64% 、反应温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 90 min)下所得 CNC 胶体水溶液的照片和 SEM 图。从图 5(a)中可以看到, CNC 的水悬浮液呈一种稳定的淡蓝色胶体状态, 并且有非常明显的“丁达尔通路”, 说明其中 CNC 粒子已达到纳米级别。当悬浮液 Zeta 电位值的绝对值大于 30 mV 时, 就可以说明此悬浮液很稳定^[14]。经测定 CNC 胶体水溶液的 Zeta 电位值为 -39.8 mV , 并且在室温下放置 60 天也观察不到明显的絮聚体, 说明 CNC 胶体水溶液的稳定性和很好。从图 5(b)中可以清晰地看到, CNC 呈十分规整的短棒状, 直径约 $10\sim 20\text{ nm}$, 长度在 $150\sim 300\text{ nm}$ 之间, 尺寸均匀性较好。在 SEM 图中可以观察到, CNC 纳米棒紧密的缠结在一起, 形成了类似“膜”一样的结构。这是因为用于 SEM 观察的 CNC 是经过冷冻干燥的, 而 CNC 水悬浮液经过冷冻干燥后得到的是类似于蒲公英的絮状纤维, 虽然冷冻干燥可以避免 CNC 在溶剂挥发中的热聚集, 但是还是会产生不可逆转的物理缠结现象。图 6 是纤维素纳米晶体的原子力显微镜图。从图中可以观察到 CNC 纳米棒之间有粘连和堆叠的现象, 这是纳米粒子特有的团聚现象, 主要是因为 CNC 粒径很小, 比表面积很大, 使得 CNC 纳米棒之间受到的范德华力更为明显, 另外 CNC 表面裸露的羟基也容易形成氢键, 这都是导致发生团聚的原因^[15]。

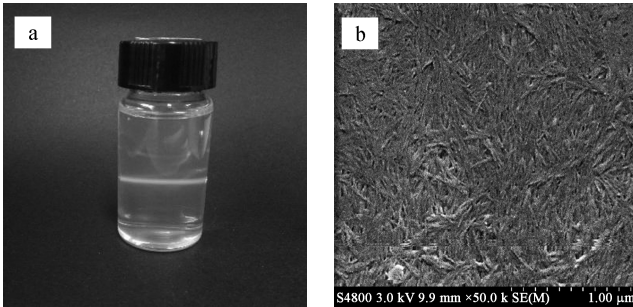


图 5 纤维素纳米晶体 (a) 实物图和 (b) 扫描电子显微镜图

Fig. 5 Photograph (a) and SEM image (b) of CNC

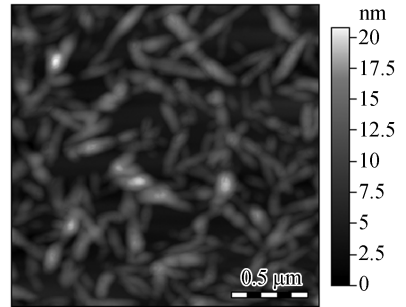


图 6 纤维素纳米晶体的原子力显微镜图

Fig. 6 AFM image of cellulose nanocrystals

对比图 5(b)和图 6 中 CNC 纳米棒的直径可以发现, 用 AFM 观察到的样品直径比 SEM 成像尺寸大, 这主要是因为 AFM 探针对样品表面的影响, 在 AFM 制样中使用的是质地较硬的云母片或者硅片, 而纤维素质地柔软, 在探针敲击的过程中样品会因为轻微挤压呈现出展宽伪影, 导致观察到的 CNC 尺寸略大。

2.5 CNC 的晶型结构和结晶度

图 7 为原料 MCC 和 CNC 的 XRD 谱图, 由图可以观察到 MCC 和 CNC 的衍射峰位置基本一致, 都在 $2\theta = 14.5、16.2、22.4、34.2^\circ$ 处出现了较强的衍射峰, 分别对应的是 (101) 、 $(10\bar{1})$ 、 (002) 和 (040) 晶面, 说明酸水解前后纤维素的晶型结构不会发生改变, 都是天然纤维素 I 型^[16]。经计算与原料 MCC 相比, 酸水解后 CNC 的结晶度有所增大, 由之前的 72.7% 增大到了 80.2% , 这说明在酸水解过程中, 纤维素中有缺陷的无定形区在 H^+ 的进攻下受到较大程度的破坏, 而结晶区比较稳定, 被酸液破坏的部分比较少, 因此其所占比例不断升高, 结晶度增大。

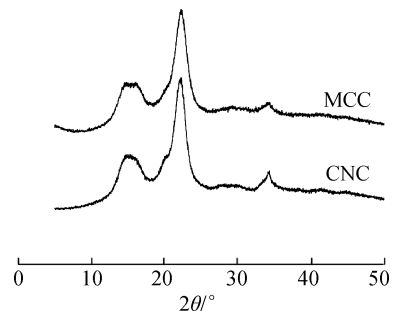


图 7 MCC 和 CNC 的 X 射线衍射图谱

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of MCC and CNC

3 结论

3.1 以微晶纤维素(MCC)为原料,采用浓硫酸催化水解制备纤维素纳米晶体(CNC),通过单因素试验和正交试验分析,表明影响CNC制备的3个主要因素硫酸质量分数、反应温度和反应时间都对CNC得率有显著性影响,影响重要程度为硫酸质量分数>反应温度>反应时间。最佳的制备工艺条件为硫酸质量分数64%、反应温度45℃、反应时间90min,在此工艺条件下制备的CNC得率为24.6%,粒径为204.8nm。

3.2 纤维素纳米晶体水悬浮液呈现出一种稳定的淡蓝色胶体状态,其Zeta电位值为-39.8mV,说明CNC胶体水溶液稳定性很好。由SEM和AFM图可以看到,硫酸水解制备的CNC呈短棒状,直径约10~20nm,长度在150~300nm之间。另外发现,干燥后的CNC纳米棒之间出现严重的粘连和堆叠现象,这是纳米粒子特有的团聚现象。

3.3 通过XRD结果分析可见,水解前后纤维素的晶型结构并没有发生改变,都是天然纤维素I型,并且CNC的结晶度由原料的72.7%增大到了80.2%。

参考文献:

- [1] 吴开丽,徐清华,谭丽萍. 纳米纤维素晶体的制备方法及其在制浆造纸中的应用前景[J]. 造纸科学与技术,2010,29(1):55-60.
- [2] 高蓓蓓. 纳米纤维素的概述[J]. 价值工程,2011(34):272-273.
- [3] DE SOUZA LIMA M M, BORSAIL R. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications[J]. Macromolecular Rapid Communications,2010,25(7):771-787.
- [4] AZIZI SAMIR M A, ALLOIN F, DUFRESNE A, et al. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite filed[J]. Biomacromolecules,2005,6(2):612-626.
- [5] 胡云,刘金刚. 纳米纤维素的制备及研究项目[J]. 中华纸业,2013,34(6):33-36.
- [6] 唐丽荣,黄彪,李玉华,等. 纳米纤维素超微结构的表征与分析[J]. 生物质化学工程,2010,44(2):1-4.
- [7] 王海英,刘志明,毕晓欣,等. 桉木浆纳米纤维素制备优化条件初探[J]. 江苏农业科学,2012,40(7):242-245.
- [8] 黎国康,丁恩勇,李小芳,等. 纳米晶体纤维素II的制备与表征研究[J]. 纤维素科学与技术,2002(2):12-19.
- [9] 陆红佳,文红丽,刘雄. 超声波辅助酸法制备纳米薯渣纤维素的工艺研究[J]. 中国粮油学报,2012,27(4):96-100.
- [10] 南福春. 纤维素纳米晶基彩色膜的增韧改性研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2017.
- [11] SRGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal,1959,29(10):786-794.
- [12] 吴鹏,刘志明,赵煦,等. 芦苇浆纳米纤维素的制备及其尺寸均一性制备方法初探[J]. 生物质化学工程,2012,46(5):12-16.
- [13] 唐丽荣,黄彪,戴达松,等. 纳米纤维素制备优化及其形貌表征[J]. 福建林学院学报,2010,30(1):88-91.
- [14] KARGARZADEH H, AHMAD I, ABDULLAH I, et al. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers[J]. Cellulose,2012,19(3):855-866.
- [15] LIU H Y, LIU D G, YAO F, et al. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites[J]. Bioresource Technology,2010,101(14):5685-5692.
- [16] ZHANG J G, ELDERB T J, PU Y Q, et al. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers,2007,69(3):607-611.