

橡胶木纤维素纳米纤丝的制备

郑丁源, 李梦扬, 张显权, 岳金权

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 以橡胶木为原料制备纤维素纳米纤丝。**方法** 通过化学预处理结合高强度超声处理的方法制备纤维素纳米纤丝; 使用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、热重分析仪 (TG)、紫外分光光度计 (UV) 和万能材料试验机等设备对其结构和性能进行研究。**结果** 橡胶木纤维素纳米纤丝的直径为 3~10 nm, 保留了天然纤维素 I 型结构, 具有较好的热稳定性, 并且制备的薄膜具有较好的力学性能和透明度。**结论** 以橡胶木为原料, 通过常规的化学预处理结合高强度超声处理的方法, 可以制备出与杨木纤维素纳米纤丝的基础特性相似的纤维素纳米纤丝, 并且具有较高的产率。

关键词: 橡胶木; 纤维素纳米纤丝; 高强度超声处理

中图分类号: O636.1⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)03-0100-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.03.014

Preparation of Cellulose Nanofibrils from Rubber Wood

ZHENG Ding-yuan, LI Meng-yang, ZHANG Xian-quan, YUE Jin-quan

(Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology, Ministry of Education,
Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare cellulose nanofibrils with rubber wood as raw material. The cellulose nanofibrils were prepared via chemical pretreatment combined with high intensity ultrasonication. The structure and properties of cellulose nanofibrils were studied with the help of SEM, TEM, XRD, FTIR, TG, UV and universal material testing machine. The diameter of cellulose nanofibrils prepared from rubber wood was within the range of 3~10 nm, with natural cellulose I structure retained and better thermal stability. Moreover, the prepared film had better mechanical properties and transmittance. With rubber wood as raw material, cellulose nanofibrils with similar basic characteristics to poplar cellulose nanofibrils can be prepared by conventional chemical pretreatment combined with high intensity ultrasonication, and have higher yield.

KEY WORDS: rubber wood; cellulose nanofibrils; high intensity ultrasonication

纳米纤维素是纤维素纳米纤丝 (CNF) 和纤维素纳米晶体 (CNC) 的统称, CNF 具有比表面积大、弹性模量高及长径比高等特点^[1-2]。纳米纤维素可持续性、生物相容性、生物降解性以及化学修饰和组装能力较好^[3-4]。现阶段国内外研究者主要以木材、

棉花、竹子和农作物秸秆等作为原料制备纳米纤维素^[5-11]。橡胶木在我国南方地区被大量引种栽培^[12], 与其他生物质原料相比, 橡胶木具有相对较高的纤维素含量^[13], 因此, 以橡胶木为原料制备 CNF 具有一定的优势。

收稿日期: 2018-10-08

作者简介: 郑丁源 (1994—), 男, 东北林业大学硕士生, 主攻生物质纤维素基功能材料的制备。

通信作者: 岳金权 (1963—), 男, 东北林业大学副教授, 主要研究方向为清洁制浆及高产率浆基础理论和生产技术。

目前, CNF 的制备方法主要有研磨法、高压均质法、高强度超声法和酶解法等^[4,14-15]。高强度超声处理可有效分离纤维素材料中的 CNF, 且操作方便, 不会对材料性能造成显著影响。在超声波处理过程中, 空化产生的机械振荡力会破坏微纤维之间的相互作用力, 最终将纤维分解成纳米纤维^[16]。到目前为止, 已经有一些学者通过高强度超声处理从各种生物质原料中分离出了 CNF^[17-18]。由于纤维素和半纤维素之间存在范德华力、半纤维素和木质素之间存在化学力, 因此在 CNF 的制备过程中首先需要对原料进行化学处理, 以去除木材细胞壁中的木质素及半纤维素, 削弱植物细胞壁中纤维素纤丝的解聚屏障, 从而为后续的超声波处理提供方便^[19]。

文中拟以失去采胶能力的橡胶木为原材料, 通过化学处理结合高强度超声处理的方法来制备 CNF。再以杨木为原料, 采用相同的方法制备 CNF。对 2 种 CNF 及其中间产物的基础特性进行表征和比较。以期对纤维素纳米纤丝的制备提供一种新的原料, 并为橡胶木的高附加值利用提供一条新的思路。

1 实验

1.1 材料和设备

主要材料有橡胶木, 海南省儋州市; 杨木, 黑龙江省哈尔滨市; 苯、乙醇(体积分数为 95%)、无水乙醇、冰乙酸、亚氯酸钠、氢氧化钾、盐酸等, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

主要仪器有植物粉碎机(JFSD-100), 上海嘉定粮油仪器有限公司; 标准检验筛(60~80目), 上虞市华丰五金仪器有限公司; 恒温水浴锅(DK-98-II A)天津市泰斯特仪器有限公司; 破壁料理机(KS-1060), 祈和电器有限公司; 超声波细胞粉碎机(SCIENTZ-1200E), 宁波新芝生物科技股份有限公司; 冷冻干燥机(SCIENTZ-12N), 宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.2 纤维素纳米纤丝的制备

1.2.1 化学预处理

化学预处理的过程参考已有的研究来进行^[20-21]。首先, 通过植物粉碎机将橡胶木粉碎, 得到 60~80 目的橡胶木粉, 取 5 g 橡胶木粉置于索氏抽提器中, 用 150 mL 苯醇溶液($V_{\text{苯}}:V_{\text{乙醇}}=2:1$)在 100 °C 条件下抽提 6 h 以脱去蜡质等; 然后将 2 g 抽提的木粉在 75 °C 酸性亚氯酸钠溶液(将 0.6 g 亚氯酸钠溶解于 65 g 蒸馏水中, 并加入 0.5 mL 冰乙酸, 调节 pH 值在 4~5)中处理 1 h 以脱除其中的木质素, 重复 4 次直至样品变白; 最后将 2 g 样品置于 100 mL 质量分数为 5% 的氢氧化钾溶液中静置 12 h, 随后转移至 90 °C 的水浴

锅中处理 2 h 以脱除样品中残余的半纤维素、淀粉及胶汁等。处理后的样品用蒸馏水洗至中性。样品始终保持水润胀的状态, 以防止纤维之间团聚, 为超声处理提供方便^[17]。按照同样的方法对杨木粉进行处理, 将得到的纯化纤维素分别命名为 PCF-1(橡胶木纯化纤维素)和 PCF-2(杨木纯化纤维素)。

1.2.2 高强度超声处理

将纯化纤维素加水稀释至质量分数为 3%, 置于破壁料理机中, 在转速 20000 r/min 下剪切处理 15 min, 以得到纯化纤维素悬浮液。将纯化纤维素悬浮液加水稀释至质量分数为 0.8%, 置于超声波细胞粉碎机中, 在功率 800 W 下高强度超声处理 30 min, 得到纤维素纳米纤丝悬浮液。

将得到的纤维素纳米纤丝悬浮液分别命名为 CNF-1(橡胶木纤维素纳米纤丝)和 CNF-2(杨木纤维素纳米纤丝)。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 原料的化学组分分析及纤维素纳米纤丝产率的计算

橡胶木和杨木原料的 α -纤维素含量的测定方法如下所述。配制一定量体积分数为 20% 硝酸和体积分数为 80% 乙醇混合溶液待用, 取 2 g 的木粉试样放入 250 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 的硝酸乙醇混合溶液, 回流反应 1 h 并过滤, 滤渣回收至锥形瓶中; 再用 25 mL 的硝酸乙醇混合溶液回流反应 1 h, 反复处理直至试样变白; 最后用煮沸的蒸馏水反复洗涤滤渣至中性, 并用乙醇洗涤 2 次, 残渣在 104 °C 下烘干至恒质量。 α -纤维素含量按式(1)计算。

$$X = \frac{m}{m_1(1-W)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X 为 α -纤维素的质量分数(%); m 为残渣质量(g); m_1 为木粉试样质量(g); W 为木粉的水分质量分数(%)。

原料的其他化学组分依据中国轻工业标准汇编(造纸卷)进行测试, 测试方法如下所述。

1) 参照 GB/T 2677.6—1994《造纸原料有机溶剂抽出物含量的测定》对原料的苯醇抽出物含量进行测定。

2) 参照 GB/T 2677.8—1994《造纸原料酸不溶木质素含量的测定》, 对原料酸不溶木质素含量进行测定。

3) 参照 GB/T 2677.9—1994《造纸原料多戊糖含量的测定》, 对原料的多戊糖含量进行测定。

4) 参照 GB/T 2677.10—1995《造纸原料综纤维素含量的测定》, 对原料的综纤维素含量进行测定。

5) 参照 GB/T 742—2008《造纸原料、纸浆、纸和纸板灰分的测定》, 对原料的灰分含量进行测定。

纤维素纳米纤丝的产率按照下述方法测定。使用移液管取 20 mL 纳米纤维素悬浮液于已称量过的扁形瓶中, 在 105 ℃ 的烘箱中烘干至恒质量, 随后放入干燥器内冷却 30 min, 最后使用分析天平称其质量。按照式 (2) 计算纤维素纳米纤丝的产率。

$$W = \frac{(m_2 - m_3)V_1}{m_4V_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_2 为烘干后样品与称量瓶的质量 (g); m_3 为称量瓶的质量 (g); m_4 为原料的质量 (g); v_1 为纳米纤维素悬浮液的总体积 (mL); v_2 为移取纳米纤维素悬浮液的体积 (mL)。

1.3.2 微观结构观察

分别取 5 mL 的纯化纤维素悬浮液和纤维素纳米纤丝悬浮液进行冷冻干燥 (冷阱温度为 -80 ℃, 真空度为 1 Pa), 将冷冻干燥得到的气凝胶置于电镜样品台上进行喷金处理, 之后通过 FEI 公司的 QUANTA200 型扫描电子显微镜 (SEM) 在 15 kV 电压下观察样品的微观形貌。

取 1 滴质量分数为 0.01% 的纤维素纳米纤丝悬浮液滴于 230 目的铜网碳支持膜上, 并用质量分数为 0.1% 的磷钨酸进行染色处理, 置于通风橱中风干。随后通过 FEI 公司的 TECNAI-F20 型透射电子显微镜 (TEM) 观察 CNF 的微观形貌, 工作电压为 187 kV。最后通过 Nano Measurer 1.2 分别对 CNF-1 和 CNF-2 的 TEM 图像进行处理, 以测量统计 CNF-1 和 CNF-2 的直径范围。

1.3.3 结晶结构分析

分别取木粉及 1.3.2 节中的纯化纤维素气凝胶和纤维素纳米纤丝气凝胶, 通过 D/max2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对其进行测试分析。测试采用铜靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 射线的波长 (λ) 为 0.15406 nm, 扫描角度范围为 5°~40°, 扫描速度为 5 (°)/min。相对结晶度按照式 (3) 进行计算。

$$C = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: I_{002} 为峰值为 002 处的高度, $2\theta=22.6^\circ$; I_{am} 为 110 峰和 002 峰之间的最低峰值, $2\theta=18^\circ$ 。

1.3.4 化学官能团分析

采用 Magna-IR 560 E.S.P 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对样品进行测试分析, 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 40, 采用 ATR 法进行测试。

1.3.5 热性能分析

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris6 型热重分析仪 (TG, 氮气气氛) 对样品的热稳定性进行测试, 温度范围 30~600 ℃, 升温速率为 10 ℃/min。

1.3.6 纳米纤维素薄膜的透光性能分析

取 2 mL 质量分数为 0.8% 的纤维素纳米纤丝置于砂芯漏斗中, 然后补加 100 mL 蒸馏水稀释并搅拌均匀, 通过真空抽滤得到纳米纤维素湿膜, 最后将纳米纤维素湿膜置于真空干燥箱中, 在 60 ℃ 下保温 24 h 即可得到纳米纤维素薄膜。采用 TU-1900 型紫外可见分光光度计对纳米纤维素薄膜进行全波长扫描, 得到薄膜的透明度。

1.3.7 纳米纤维素薄膜的力学性能分析

参考 GB/T 13022—1991《塑料 薄膜拉伸性能试验方法》, 采用美国 Instron5569 型万能力学试验机对 1.3.6 节中得到的纳米纤维素薄膜力学性能进行测试, 拉伸速率为 1 mm/min, 力学传感器拉力范围为 0~50 N, 测试试样尺寸为长 10 mm、宽 5 mm, 测量 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 原料的主要化学组分及 CNF 的产率

原料的化学组分见表 1。与杨木相比, 橡胶木具有更高的纤维素含量。经过式 (2) 计算可知, CNF-1 和 CNF-2 的产率分别为 41.63% 和 30.82%。以橡胶木为原料制备 CNF 在产率方面具有一定的优势。

表 1 2 种纤维素原料的主要化学组分质量分数
Tab.1 Mass fraction of main chemical compositions of rubber wood and poplar wood %

原料	苯醇 抽出物	α -纤维素	酸不溶 木质素	多戊糖	综纤 维素	灰分
橡胶木	1.90	51.19	16.38	22.79	76.79	1.49
杨木	3.48	45.49	11.68	21.01	84.99	3.62

2.2 CNF 结构形态及直径分布

2 种原料与 PCF 的 SEM 图见图 1。由图 1a—b 可知, 2 种原料的表面均较为粗糙, 含有大量蜡质。此外, 2 种原料的纤维细胞紧密而有规则地排列并组合在一起, 且纤维刚挺、纤维间无明显界限, 同时经半纤维素和木质素的连接形成稳固的木质部整体。由图 1c—d 可知, 2 种 PCF 的纤维细胞已完全分离, 呈柔软且扁平带状, 表明化学预处理已经溶出了纤维细胞间层的木质素, 且细胞壁木质素与半纤维素等对纤维刚性起主导作用的组分也已溶出; PCF-1 和 PCF-2 均为微米级的纤维, 直径在 10~20 μm 之间。由于纤维细胞壁是由微纤丝缠绕交织而成, 而微纤丝又是由纳米微纤丝通过氢键结合形成的, 因此可以通过高强度的超声方法处理 PCF, 从而分离出单根的 CNF。

2 种 CNF 的 TEM 图和 SEM 图见图 2。由图 2a—b 可知, 制备出的 CNF-1 和 CNF-2 直径为纳米级, 长度为

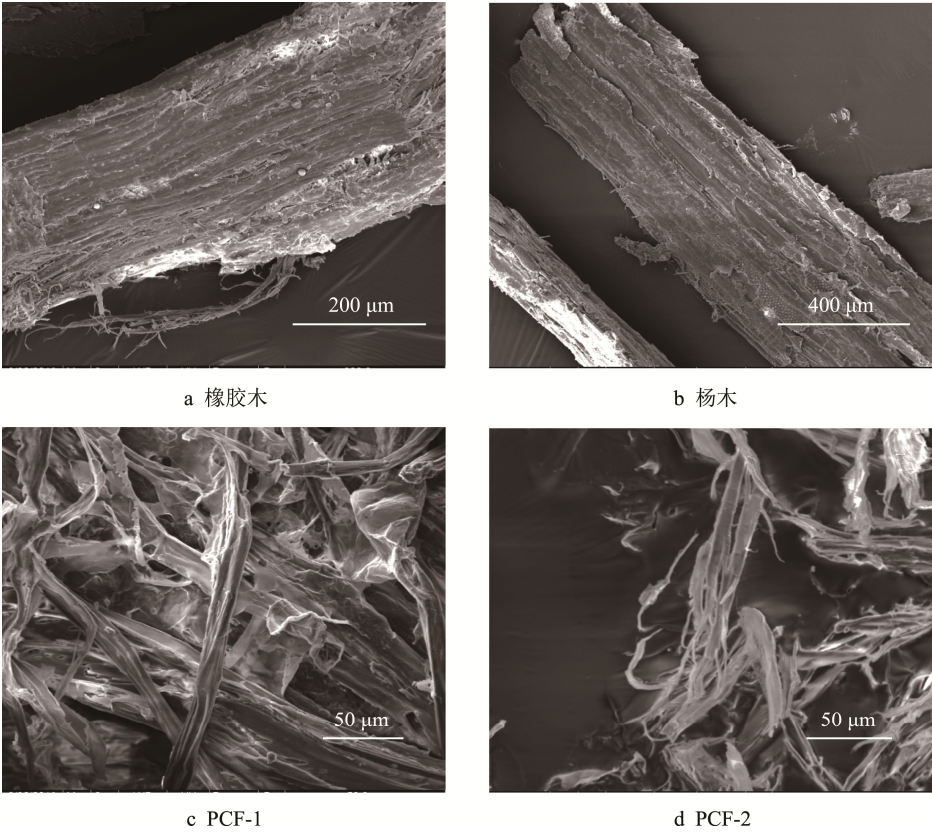


图 1 SEM 图
Fig.1 SEM images

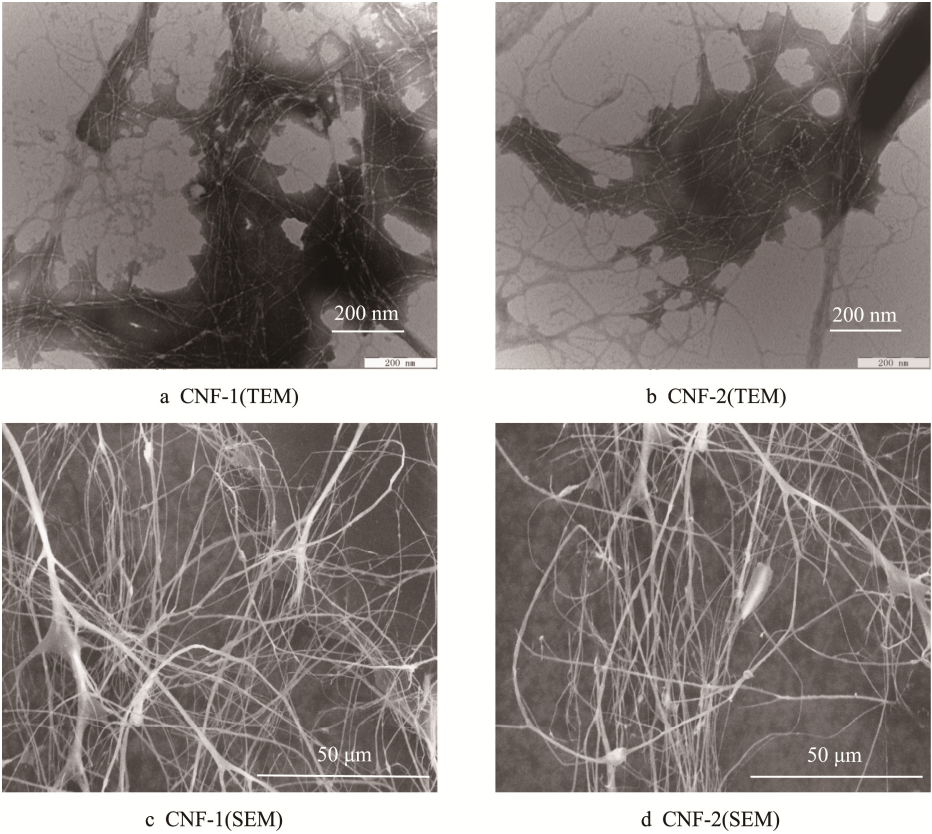


图 2 CNF 的 TEM 及 SEM 图
Fig.2 TEM and SEM images of CNF

微米级,具有很高的长径比。通过观测图 2c—d 发现,将 CNF-1 和 CNF-2 冷冻干燥得到的气凝胶均呈网络结构,同时网络结构中存在单根的纳米微纤丝和少量片层状结构。单根的纳米微纤丝均匀分布,基本没有出现纤丝聚集体。这表明在高强度超声作用下,微纤丝基本被分离,达到了 CNF 的制备需求。

CNF-1 和 CNF-2 悬浮液的数码照片见图 3a。由图 3a 可知,2 种纤维素纳米纤丝悬浮液为胶体状。CNF-1 和 CNF-2 的直径统计分布见图 3b。由 3b 图可知,CNF-1 和 CNF-2 的直径均主要集中 3~5 nm 附近(分别占到各自总数的 40.83%和 44.17%)。这说明通过结合化学预处理和高强度超声处理,以橡胶木为原料可以制备出同杨木原料相近的 CNF。

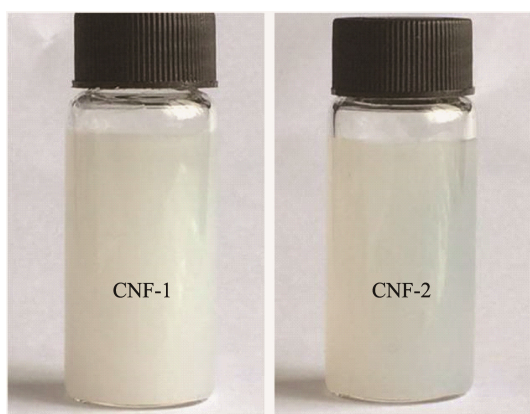
2.3 相对结晶度及结晶结构

从原料到纤维素纳米纤丝的 XRD 图谱见图 4。由图 4 可知,所有的样品在 $2\theta=16.5^\circ$, $2\theta=22.6^\circ$ 处分别有一个低衍射峰和一个较陡的窄峰,呈现为典型的纤维素 I 型结构^[22],这表明化学预处理和超声处理没有破坏纤维素的晶型结构。通过计算可知,橡胶木原

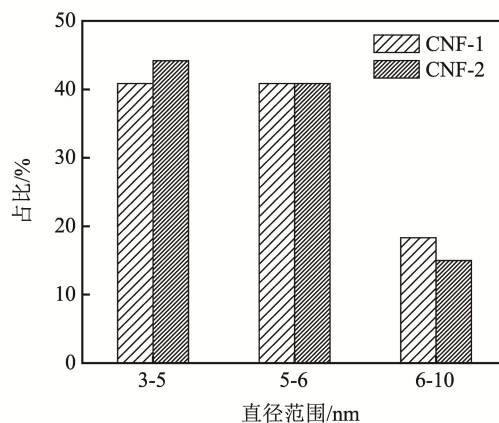
料的相对结晶度约为 41.21%,PCF-1 的相对结晶度约为 69.53%,这是由于橡胶木原料中的大部分木质素、半纤维素和抽出物被脱除所导致。经过超声处理后,CNF-1 的相对结晶度(约为 62.01%)相对于 PCF-1 稍有降低,这是因为高强度超声处理对纤维素的结晶区造成了略微的破坏。就杨木而言,原料的相对结晶度约为 39.72%,PCF-2 的相对结晶度约为 77.71%,CNF-2 的相对结晶度约为 59.63%。经过超声处理的 CNF-2 相对结晶度降低相对较大,这说明 CNF-2 的结晶区遭到了较大破坏。与杨木相比,橡胶木通过高强度超声处理的方法制备纤维素纳米纤丝对纤维素结晶区的破坏程度较低。

2.4 化学官能团

从原料到 CNF 的红外光谱见图 5。在原料的谱图中可以看到,在 1510 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于苯环骨架结构的伸缩振动, 1736 cm^{-1} 处的吸收峰主要对应于半纤维素聚木糖发色基团的伸缩振动。在 PCF 的红外光谱图中,以上 2 个特征吸收峰基本消失,表明基本脱除了原料中的木质素和半纤维素。在 2



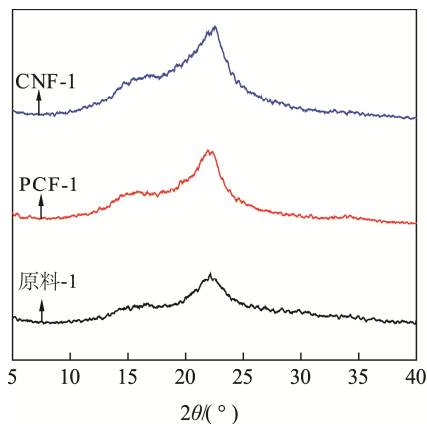
a CNF 悬浮液的数码照片



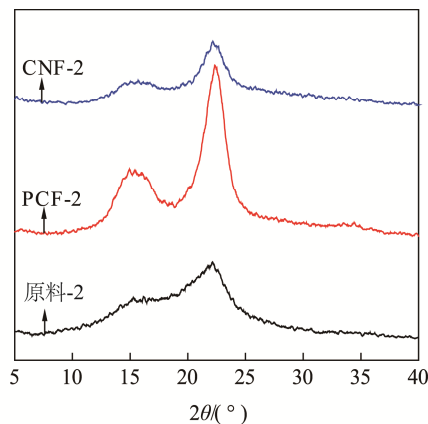
b CNF 的直径分布范围统计

图 3 CNF 悬浮液的数码照片及 CNF 的直径分布范围统计

Fig.3 Digital images of CNF suspension liquid and diameter distribution range statistics of CNF



a 橡胶木



b 杨木

图 4 原料、PCF 和 CNF 的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of raw material, PCF and CNF

种 PCF 的谱图中, 3410 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动, 2900 cm^{-1} 处—CH 的伸缩振动、 1430 cm^{-1} 处—CH₂ 与—OCH 的面内弯曲振动和 897 cm^{-1} 处的异头碳 (C₁) 振动等特征吸收峰均呈现出纤维素的谱图特征。对 PCF 进行高强度超声处理后, 2 种 CNF 的谱图特征与所对应的 PCF 的谱图特征基本相同, 各主要特征吸收峰的位置均未发生改变, 表明超声处理只是将 CNF 从 PCF 中分离出来, 并未对其化学组分产生影响。

2.5 热稳定性

从原料到 CNF 的热重曲线见图 6。通过热重曲线 (TG) 可以看出, 橡胶木原料、杨木原料、PCF-1、PCF-2、CNF-1 和 CNF-2 的热降解过程主要发生在 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。通过微商热重曲线 (DTG) 可以看出从原料到 PCF 再到 CNF, 初始降解温度均向低温方向偏移, 纤维素尺寸的降低及其表面羟基含量的增加导

致热降解温度有所降低。

2.6 纳米纤维素薄膜的透明度和力学性能

以橡胶木和杨木为原料制备得到的 CNF 薄膜的数码照片分别见图 7a—b, 可以清楚地看到 CNF 薄膜背景上面的文字和图案, 其中 CNF-1 薄膜具有更好的透明度。这是由于组成 CNF 薄膜的单根纤维素纳米纤丝的直径低于 10 nm , 并相互交织成缠结致密的网状结构, 使得 CNF 薄膜内部没有较大尺寸的孔隙, 因此 CNF 薄膜对光不会产生较强的散射作用, 具有高的透明度。图 7c 为不同 CNF 薄膜的透光率 (T), 与 CNF-2 相比, CNF-1 薄膜具有更高的透光率, 进一步说明 CNF-1 具有较好的透明度。CNF 薄膜的应力-应变曲线见图 7d。CNF-1 的最大应力为 28.14 MPa , 而 CNF-2 的最大应力为 34.45 MPa 。相比于 CNF-1 薄膜, CNF-2 薄膜具有更好的力学性能。

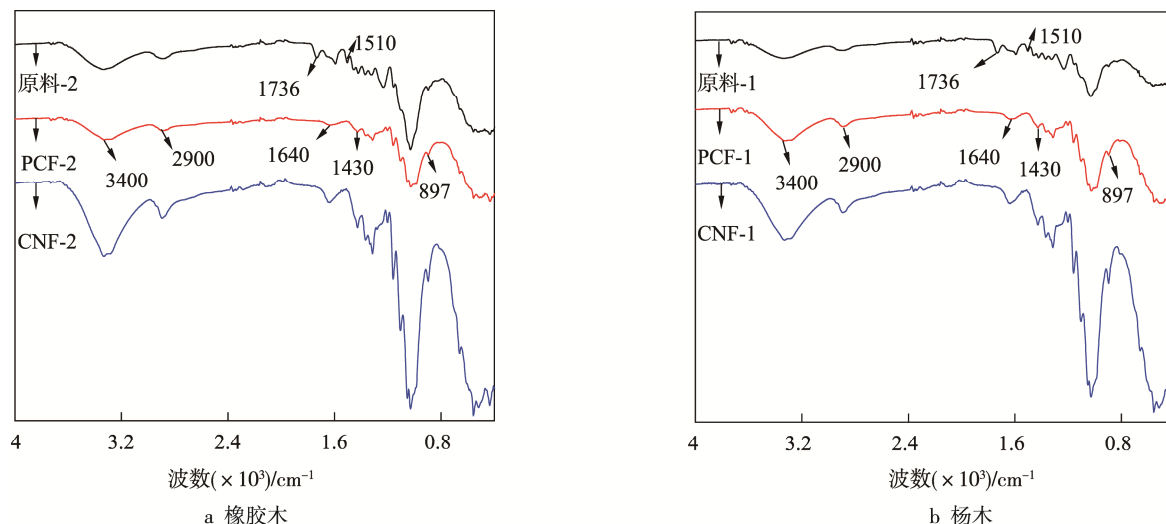


图5 原料、PCF 和 CNF 的红外光谱
Fig.5 FTIR patterns of raw material, PCF and CNF

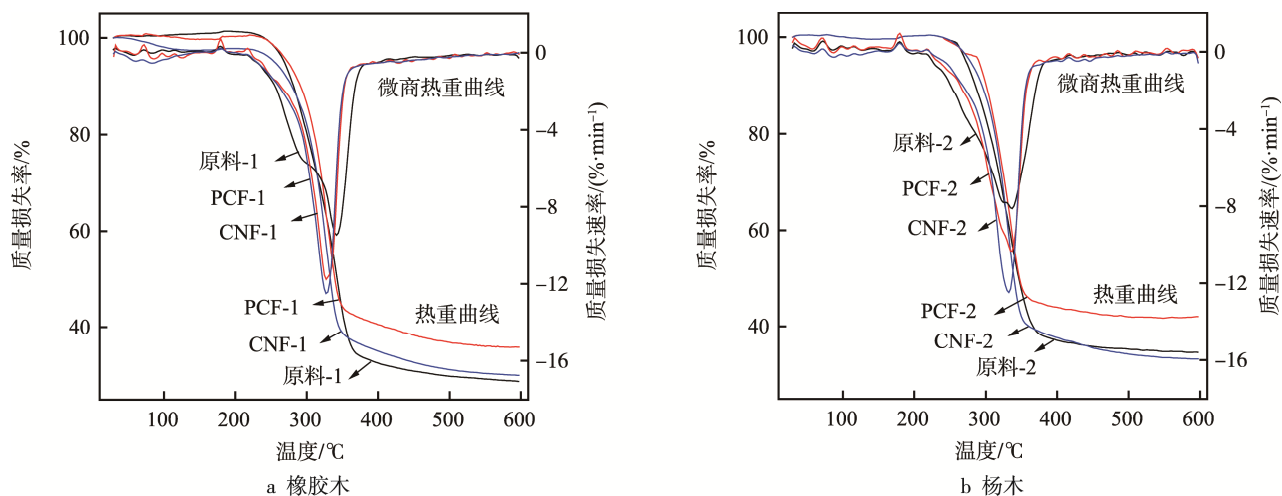


图6 原料、PCF 和 CNF 的 TG 与 DTG 曲线
Fig.6 TG and DTG curves of raw material, PCF and CNF

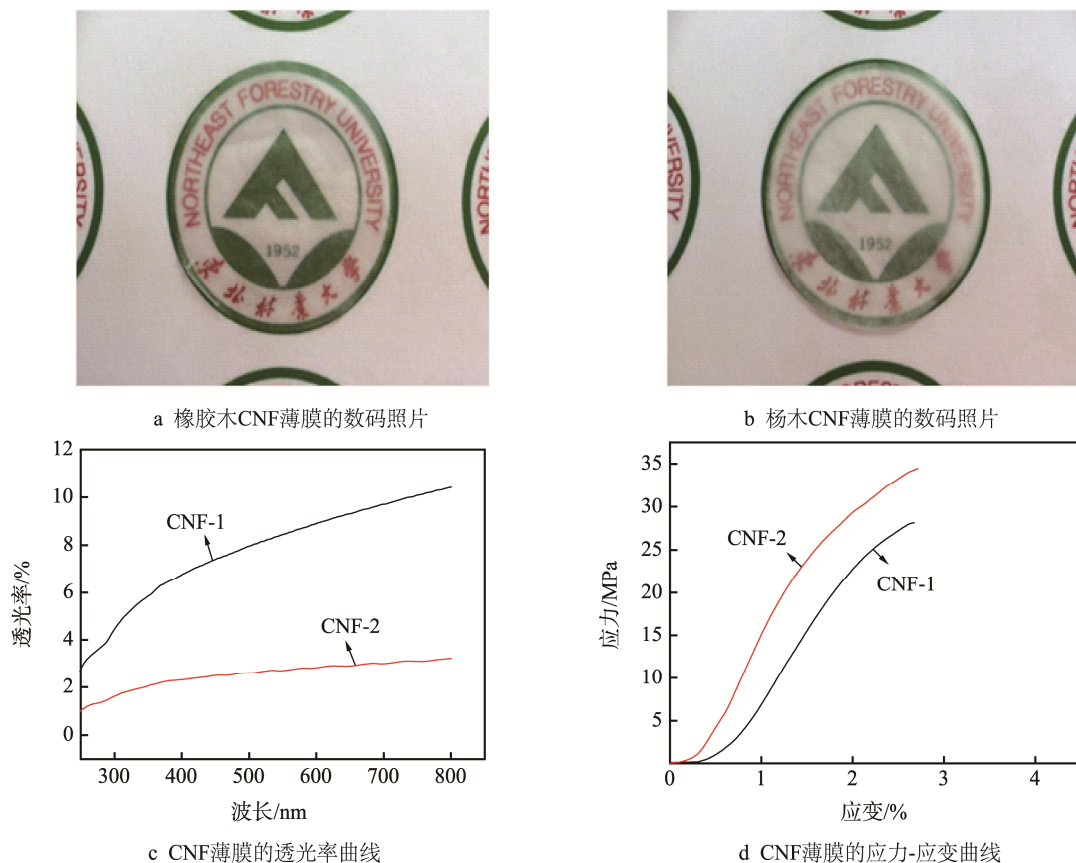


图7 橡胶木及杨木 CNF 薄膜的数码照片、透过率曲线及应力-应变曲线

Fig.7 Digital images, transmittance curves and stress-strain curves of rubber wood and poplar CNF film

3 结语

采用化学处理结合高强度超声处理有效地去除了橡胶木中的木质素和半纤维素,并完整地提取了橡胶木 CNF,且尺寸达到了纳米级别(3~10 nm)。此外,提取的 CNF 为典型的 I 型结构,并且相对结晶度达到 62.01%。通过与杨木 CNF 的对比分析可知,以橡胶木为原料制备 CNF 在产率和相对结晶度保持角度方面具有一定的优势,为纳米纤维素的制备提供了一种新的原料,同时也为橡胶木的高附加值利用提供了一条新的思路。

参考文献:

- [1] Pääkkönen M, ANKERFORS M, KOSONEN H, et al. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(6): 1934—1941.
- [2] 郭婷, 刘雄. 纳米纤维素的改性及其在复合材料中的应用进展[J]. 食品科学, 2014, 35(3): 285—289.
GUO Ting, LIU Xiong. Surface Modification of Cellulose Nanocrystals and Its Reinforcing Function in Composite Materials[J]. Food Science, 2014, 35(3): 285—289.
- [3] 李伟, 王锐, 刘守新. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2010, 22(10): 2060—2070.
LI Wei, WANG Rui, LIU Shou-xin. Preparation of Nanocrystalline Cellulose[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(10): 2060—2070.
- [4] 陈文帅, 于海鹏, 刘一星, 等. 木质纤维素纳米纤丝制备及形态特征分析[J]. 高分子学报, 2010, 1(11): 1320—1326.
CHEN Wen-shuai, YU Hai-peng, LIU Yi-xing, et al. A Method for Isolating Cellulose Nanofibrils from Wood and Their Morphological Characteristics[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 1(11): 1320—1326.
- [5] 朱赛玲, 李木子, 熊雪平, 等. 椰叶纳米纤维素及高强度透明膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2014, 35(19): 42—45.
ZHU Sai-ling, LI Mu-zi, XIONG Xue-ping, et al. Preparation and Characterization of Nanocellulose from Coconut Litter and Its High-strength Transparent Film[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(19): 42—45.
- [6] 魏洁, 母军, 杨明生, 等. 基于废弃包装纸的纳米纤维素制备及其对淀粉胶黏剂性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(1): 111—114.
WEI Jie, MU Jun, YANG Ming-sheng, et al. Preparation of Nano-cellulose from Waste Packaging Paper and Its Impact on Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(1): 111—114.

- [7] MORÁN J I, ALVAREZ V A, CYRAS V P, et al. Extraction of Cellulose and Preparation of Nano-cellulose from Sisal Fibers[J]. *Cellulose*, 2008, 15(1): 149—159.
- [8] MANDAL A, CHAKRABARTY D. Isolation of Nano-cellulose from Waste Sugarcane Bagasse (SCB) and Its Characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3): 1291—1299.
- [9] CHERIAN B M, LEÃO A L, SOUZA S F D, et al. Isolation of Nanocellulose from Pineapple Leaf Fibres by Steam Explosion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(3): 720—725.
- [10] MORAIS J P, ROSA M F, DE S F M S, et al. Extraction and Characterization of Nanocellulose Structures from Raw Cotton Linter[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(1): 229—235.
- [11] GUSTAV N, ALBERT M, AAMIR R, et al. A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(12): 4178—4182.
- [12] 聂涛, 余珂. 论橡木、橡胶木的分类与鉴别方法[J]. *江西建材*, 2000(4): 22—24.
NIE Tao, YU Ke. Classification and Identification of Oak and Rubber Wood[J]. *Jiangxi Building Materials*, 2000(4): 22—24.
- [13] 周玉申, 罗发民. 橡胶木的特性与应用[J]. *广东林勘设计*, 2002(4): 13—18.
ZHOU Yu-shen, LUO Fa-min. Characteristics and Application of Rubber Wood[J]. *Guangdong Forestry Surveying & Designing*, 2002(4): 13—18.
- [14] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. *化学进展*, 2007, 19(10): 1568—1575.
YE Dai-yong. Preparation of Nanocellulose[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(10): 1568—1575.
- [15] 董凤霞, 刘文, 刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用[J]. *中国造纸*, 2012, 31(6): 68—73.
DONG Feng-xia, LIU Wen, LIU Hong-feng. Preparation and Application of Nanocellulose[J]. *China Pulp and Paper*, 2012, 31(6): 68—73.
- [16] 李伟, 刘守新, 李坚. 纳米纤维素的制备与功能化应用基础[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
LI Wei, LIU Shou-xin, LI Jian. Preparation and Functional Application of Nanocellulose[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [17] CHEN W, YU H, LIU Y, et al. Individualization of Cellulose Nanofibers from Wood Using High-intensity Ultrasonication Combined with Chemical Pretreatments[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4): 1804—1811.
- [18] CHENG Q, WANG S, HAN Q. Novel Process for Isolating Fibrils from Cellulose Fibers by High-intensity Ultrasonication. II. Fibril Characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(5): 2756—2762.
- [19] LI Q, CHEN W, LIU Y, et al. Comparative Study of the Structure, Mechanical and Thermomechanical Properties of Cellulose Nanopapers with Different Thickness[J]. *Cellulose*, 2016, 23(2): 1375—1382.
- [20] ABE K, YANO H. Comparison of the Characteristics of Cellulose Microfibril Aggregates of Wood, Rice Straw and Potato Tuber[J]. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1017—1023.
- [21] ABE K, YANO H. Comparison of the Characteristics of Cellulose Microfibril Aggregates Isolated from Fiber and Parenchyma Cells of Moso Bamboo (*Phyllostachys Pubescens*)[J]. *Cellulose*, 2010, 17(2): 271—277.
- [22] NISHIYAMA Y, SUGIYAMA J, CHANZY H, et al. Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I (Alpha) from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(47): 9074—9082.