

美国《化学文摘》(CA) 收录期刊
“中国期刊全文数据库” 收录期刊
“中文科技期刊数据库” 收录期刊
《中国农业核心期刊 2010》收录期刊

RCCSE中国核心学术期刊
“万方数据——数字化期刊群” 收录期刊
“中国学术期刊综合评价数据库” 统计刊源期刊
“CEPS中文电子期刊服务” 收录期刊

ISSN 1673-5854
CN32-1768/S
CODEN SHGHCU

Biomass Chemical Engineering

生物质化学工程

2014

5

第48卷 Vol.48

SHENGWUZH I HUAXUE GONGCHENG

生物质化学利用国家工程实验室
国家林产化学工程技术研究中心
国家林业局生物质能源研究所
国家林业局林产化学工程重点开放性实验室
江苏省生物质能源与材料重点实验室



中国林业科学研究院林产化学工业研究所 主办

目次

研究报告

- 过硫酸钠热激活法深度氧化竹材制浆废水生化出水的研究 李四辉,施英乔,丁来保,等(1)
- 应用里氏木霉发酵制备纤维素酶固体曲的研究 张宁,蒋剑春,杨静,等(7)
- 毛细管柱气相色谱内标法测定岩桂叶精油中黄樟油素含量 尹礼国,徐洲,张超,等(11)
- 橡胶林下栽培和露地栽培广藿香精油成分的对比研究 庞玉新,张影波,吴敏(15)
- 响应面法优化超声波辅助提取豹皮樟多酚工艺 张宇思,王成章,舒阿庆,等(19)

综述评论

- 介孔碳材料改性研究进展及在生物油加氢反应中的应用综述 徐莹,李雁斌,张丽敏,等(24)
- 生物质燃烧过程中颗粒物的形成机理及排放特性综述 陈振辉,杨海平,杨伟,等(33)
- 固态发酵生产蛋白饲料的研究进展 谢普军,黄立新,张彩虹,等(39)
- 纳米微晶纤维素热稳定性的研究进展 王钱钱,朱倩倩,孙建中,等(47)
- 用活性炭回收挥发性有机溶剂的研究进展 杨华,刘石彩(52)

博士毕业论文介绍 植物油基环氧热固单体的合成、固化与性能(59) 酶解木质素接枝共聚物的制备、结构与性能研究(60) 化学机械组合预处理提高桉木酶解效率及其机理的研究(61) 生物基多支化聚合物制备与表征(62)

期刊信息 科技期刊征订启事(14,23,46,58)

简讯 生物质化学利用国家工程实验室等(封面) 中国林科院林产化学工业研究所(封二) 中国林科院林化所南京科技开发总公司(封三) 福建省芝星炭业股份有限公司(内彩1) 福建青松股份有限公司(内彩2,内彩3) 广西梧州日成林产化工股份有限公司(内彩4) 广东富侍德化工有限公司(内彩5) 江苏强林生物能源材料有限公司(内彩6) 生物质能利用技术及设备(内彩7) 福建元力活性炭股份有限公司(内彩8) 中国林业科学研究院制浆造纸研究开发中心(内广1) 林化所仪器分析中心(内广2) 植物资源化学加工研究室(内广3) 《生物质化学工程》理事会名单(内广4)

Contents

Research Report

- Advanced Oxidation of the Biochemical Effluent of Bamboo Pulping Wastewater Based on Sodium Persulfate Activated by Heat
..... LI Si-hui, SHI Ying-qiao, DING Lai-bao, et al (1)
- Study on the Fermentation of Cellulase Solid Koji by Using *Trichoderma reesei*
..... ZHANG Ning, JIANG Jian-chun, YANG Jing, et al (7)
- Determination of Safrole Content in the Essential Oil of *Cinnamomum petrophilum* N. Chao Leaves
by Capillary Column Gas Chromatography with Internal Standard Method
..... YIN Li-guo, XU Zhou, ZHANG Chao, et al (11)
- Comparative Analysis of Patchouli Essential Oils with Singlecropping and Intercropping with Rubber Tree
..... PANG Yu-xin, ZHANG Ying-bo, WU Min (15)
- Optimization of Ultrasonic-assisted Extraction of Polyphenol from *Litsea Coreana* using Response Surface Methodology
..... ZHANG Yu-si, WANG Cheng-zhang, SHU A-qing, et al (19)

Review Comment

- Overview of the Modification of Mesoporous Carbon Materials and the Application in the Hydrogenation of Bio-oil
..... XU Ying, LI Yan-bin, ZHANG Li-min, et al (24)
- A Review of the Formation Mechanism and Emission Characteristics of Particles in the Biomass Combustion Process
..... CHEN Zhen-hui, YANG Hai-ping, YANG Wei, et al (33)
- Research Progress of Livestock Protein Feedstuff Preparation by Solid State Fermentation
..... XIE Pu-jun, HUANG Li-xin, ZHANG Cai-hong (39)
- Research Progress on Thermal Stability of Nanocrystalline Cellulose
..... WANG Qian-qian, ZHU Qian-qian, SUN Jian-zhong, et al (47)
- Research Progress on Volatile Organic Solvent Recovery by Carbon YANG hua, LIU Shi-Cai (52)
-

《生物质化学工程》简介

《生物质化学工程》是由国家林业局主管、中国林科院林产化学工业研究所主办的,面向国内外公开发行的全国生物质化工行业的技术类期刊。办刊宗旨是认真执行国家的有关方针政策,及时反映林产化工和生物质化工科学技术成就,报道重要科学实验和学术研究成果,评述国际国内发展动向,促进学术交流。办刊方针是理论与实践相结合,普及和提高相结合,引导技术潮流,促进行业发展。

报道范围是可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用,包括生物质能源、生物质化学品、生物质新材料、生物质天然活性成分和制浆造纸等。主要报道内容为松脂化学、生物质能源化学、生物质炭材料、生物基功能高分子材料、胶黏剂化学、森林植物资源提取物化学利用、环境保护工程、木材制浆造纸为主的林纸一体化和林产化学工程设备研究设计等方面的最新研究成果。

《生物质化学工程》是美国《化学文摘》(CA)、《乌利希国际期刊指南》收录期刊,是 RCCSE 中国核心期刊(A)、中国农业核心期刊,“中国期刊全文数据库”、“中文科技期刊数据库”、“万方数据——数字化期刊群”、“CEPS 中文电子期刊服务”全文收录期刊,“中国学术期刊综合评价数据库”统计刊源期刊。

doi: 10.3969/j.issn.1673-5854.2014.05.009

· 综述评论——生物质材料 ·

纳米微晶纤维素热稳定性的研究进展

王钱钱^{1,2,3}, 朱倩倩¹, 孙建中¹, 许家兴²

(1. 江苏大学 环境与安全工程学院; 生物质能源研究所, 江苏 镇江 212013;

2. 淮阴师范学院 江苏省生物质能与酶技术重点实验室, 江苏 淮安 223300;

3. 农业部农村可再生能源开发利用重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要: 纳米微晶纤维素来自天然高分子聚合物, 具有成本低、强度高、轻便等特点, 并可循环利用或者生物降解。纳米微晶纤维素研究倍受关注, 但纳米微晶纤维素存在一些实用方面的困难。制备过程复杂、热稳定性差等是限制纳米微晶纤维素大规模商业化应用的主要因素。本文综述了纳米微晶纤维素的热降解机理及其热稳定性影响因素, 探讨了提高其热稳定性的途径。

关键词: 纳米微晶纤维素; 热稳定性; 磺酸基团

中图分类号: TQ35; TS7

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2014)05-0047-05

Research Progress on Thermal Stability of Nanocrystalline Cellulose

WANG Qian-qian^{1,2,3}, ZHU Qian-qian¹, SUN Jian-zhong¹, XU Jia-xing²

(1. School of the Environment, Jiangsu University; Biofuels Institute; Zhenjiang 212013, China; 2. Huaiyin Normal University,

Jiangsu Key Laboratory for Biomass-based Energy and Enzyme Technology, Huai'an 223300, China; 3. Laboratory of

Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China)

Abstract: Nanocrystalline cellulose (NCC) isolated from biomass has attracted great attention as a novel nanostructure material due to its low cost, excellent mechanical properties, biodegradability and renewability. However, there are still many challenges that need to be overcome in the application of nanocrystalline cellulose, including large-scale production of nanocrystalline cellulose and improvement of its thermal stability. This paper reviewed the mechanism of nanocrystalline cellulose thermal degradation and summarized the factors which affected its thermal stability. The progress of the methods in improving thermal stability was discussed.

Key words: nanocrystalline cellulose; thermal stability; sulfate group

纤维素是自然界中最丰富的天然高分子化合物, 纤维素作为材料广泛应用于人们生产、生活的各个方面, 制浆造纸工业是纤维素利用最成熟的领域。常规纤维素材料由于自身结构的缺陷, 不能满足人们对高端材料的需求。纳米微晶纤维素一般利用酸水解法将纤维素中无定型区等缺陷结构去除, 制备成结构没有缺陷或缺陷很少的纳米微晶纤维素。纳米微晶纤维素其理论杨氏模量为 250 GPa^[1], 比拉伸强度为 5 200 kN·m/kg, 为金属钛的 18 倍。纳米微晶纤维素具有特殊的物理和光学性质, 可以用于制备各种高档材料^[2], 具有强度高、耐用、轻便、经济、环保、可再生等特点。由于其独特性能, 纳米微晶纤维素的研究备受关注^[3-4]。

纳米微晶纤维素可以广泛应用于复合材料、造纸、食品、医药等领域, 其中纳米微晶纤维素作为增强填料, 掺杂高分子聚合物制备纳米纤维素复合材料是纳米微晶纤维素最重要的应用领域之一^[5-6]。热塑性纳米纤维素复合材料的制备需要注射成型、双螺杆挤压等熔融加工过程, 其温度往往超过

收稿日期: 2014-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(31300493); 江苏省生物质能与酶技术重点实验室开放基金(JSBEET1305); 农业部农村可再生能源开放利用重点实验室开放基金(2013007); 江苏大学高层次人才启动基金(13JDC018)

作者简介: 王钱钱(1983—), 男, 山东济宁人, 助理研究员, 博士, 研究方向为生物质材料及制浆造纸; E-mail: qianqian_wz@gmail.com。

200 °C^[7],对纳米微晶纤维素的热稳定性提出了较高的要求。与原生纤维素相比,由于分离过程的影响,纳米微晶纤维素的热稳定性较差。作者对纳米微晶纤维素的热降解机理、纳米微晶纤维素热稳定性的影响因素及改善纳米微晶纤维素热稳定性途径等研究进展进行综述。

1 纳米微晶纤维素热降解机理

纳米微晶纤维素的热降解过程受其所处的环境(有氧、无氧)影响,同时与升温速率密切相关。与纤维素热降解类似,纳米微晶纤维素的受热分解过程是也分阶段进行的。与普通纤维素相比,纳米微晶纤维素尺寸小、比表面积大、反应活性强,使其热稳定性较差。同样热降解条件下,纳米微晶纤维素的热降解温度要比原料纤维素的热降解温度提前 10~20 °C。纳米微晶纤维素热降解过程主要分为以下 3 个阶段^[8]: 1) 纳米微晶纤维素热降解的初始阶段(25~220 °C):该阶段主要是纤维素物理吸附水的脱除和纳米微晶纤维素的活化。在此阶段会有一氧化碳、二氧化碳生成,还会形成羰基和羧基等活性基团。总体而言,在此阶段纳米微晶纤维素的质量变化不大; 2) 纳米微晶纤维素快速热降解(220~360 °C):该区域是纳米微晶纤维素热解的主要阶段,纳米微晶纤维素的绝大部分失重都发生在该阶段。纤维素结构中的糖苷键发生断裂或重排,生成各种挥发性化合物和各种高沸点产物。在此阶段纤维素的脱水和解聚反应相互竞争。脱水反应过程主要生成一氧化碳、二氧化碳和水以及固体炭。如果解聚反应占优势,纤维素降解为以左旋葡萄糖为主的可挥发性焦油。左旋葡萄糖是纤维素热降解过程中最重要的中间产物。根据热降解条件的不同,左旋葡萄糖的最高产量约为 50%~60%^[9]。左旋葡萄糖可以进一步转化为糠醛等小分子化合物,在此阶段产生了大量的 C=C, C=O 键。此阶段,纤维素的质量损失最大; 3) 纳米微晶纤维素的高温降解阶段(360~600 °C):生成的左旋葡萄糖进一步裂变为低相对分子质量的气体,包括碳氢化合物、氢气、一氧化碳、二氧化碳以及水等;纳米微晶纤维素结构的残余部分通过交联、缩合等反应进一步生成多环芳香烃等结构。纤维素降解为有机小分子化合物的路径见参考文献[10]。

路径(1)中游离羟基自由基引发纤维素单体脱水、结构重排形成了脱水六碳糖结构,如 2,3-脱水-D-甘露糖,1,6-脱水-呋喃型葡萄糖等;路径(2)是纤维素结构单元中 1,4-糖苷键断裂,分子内重排形成左旋葡萄糖;高温条件下环形半缩醛键非常活跃,C-2 和 C-3 之间的键长大于其它位置,路径(3)和(8)中上述两键断裂形成了羟乙醛结构,同时伴随着四碳结构片段的形成;路径(4)和(6)中四碳结构片段重排、断裂也可生成了羟乙醛结构;路径 8~10 为其它形式的脱水六碳糖单体的开环路径,路径(9)中单体的开环方式与路径(3)、(4)和(8)不同,五碳结构经重排、断裂同样生成了羟乙醛结构。路径(5)和(10)中纤维素结构单体及左旋葡萄糖通过开环重排形成了 5-羟甲基糠醛及糠醛结构。

2 纳米微晶纤维素的热稳定性的影响因素

2.1 纳米微晶纤维素的微观形貌及化学结构

纳米微晶纤维素的热稳定性与其微观形貌及化学结构密切相关。纤维素一旦达到纳米尺度,热裂解过程主要受内在动力速度控制,此时可以忽略纤维素内部传热和传质的影响。纳米微晶纤维素颗粒的大小是影响纤维素热稳定的主要因素。一般而言,纳米微晶纤维素的颗粒越小,平均聚合度就越小,裸露的纤维素末端基就越多,纤维素开始降解的温度越低^[11-12]。纤维素裂解温度与其纤维素分子链间的相互排列情况密切相关。与结晶区相比,纤维素无定型区更容易受热降解,其降解速率要比结晶区纤维素快 4 个数量级^[9]。

纳米微晶纤维素的制备方法及其制备条件是影响纳米微晶纤维素尺寸、大小等形貌及结晶度、聚合度等化学结构的关键因素^[13-14]。不同条件下制备的纳米微晶纤维素长宽比、多分散性差别较大。研究表明延长水解时间,制备的纳米微晶纤维素的平均长度越小,粒度分布越窄,热稳定性越差。

2.2 纳米微晶纤维素中磺酸基团的含量

纳米微晶纤维素中磺酸基团的含量是影响其热稳定性的另一个关键因素^[11,15]。制备纳米微晶纤维素最常用的酸是硫酸,反应条件一般为 63%~65%的硫酸,反应温度为 25~70 °C,反应时间从 30 min

到 10 h 不等^[16-17]。不同制备条件下,纳米微晶纤维素中磺酸基团引入量差别较大。由于磺酸基团产生的静电作用,硫酸法制备的纳米微晶纤维素无论在极性溶剂,还是在非极性溶剂中都能稳定存在,不发生团聚现象。然而,磺酸基团作为一种催化剂,同时作为一种阻燃剂,显著降低了纳米微晶纤维素的热降解活化能,不利于纳米微晶纤维素的热稳定性^[11,15]。和纳米微晶纤维素脱水反应相比,纳米微晶纤维素中的磺酸基团脱除所需的能量更低,更易脱除。由于磺酸基团脱除时的温度较低(380 °C),形成的硫酸分子仍然不能分解或蒸发,吸附于纳米微晶纤维素上与纤维素中的羟基作用或作为催化剂直接促进了纳米微晶纤维素的脱水等热降解过程^[15]。磺酸基团的存在促使纳米微晶纤维素热降解过程中发生大量脱水反应,使纤维素的热降解反应向低温区域转移。

2.3 纳米微晶纤维素干燥过程条件

纳米微晶纤维素是在水性环境下制备的,而塑料复合材料制备过程一般是无水的,在保证纳米微晶纤维素纳米微观形貌的前提下,必须对纳米微晶纤维素进行干燥,以适应纳米微晶纤维素复合材料的制备过程^[18]。纳米微晶纤维素比表面积大,具有超强的吸附性,纳米纤维素悬浊液的离子种类及强度等对干燥制备的纳米微晶纤维素热稳定性有重要影响。酸性条件下,纳米微晶纤维素样品表面会吸附大量的 H⁺,导致样品的热稳定性变差;利用碱液中和后,纳米微晶纤维素固体粉末的热稳定性可显著提高^[19]。另外由于干燥条件的差异,纳米微晶纤维素发生了不同程度的团聚现象,影响纳米微晶纤维的热稳定性等性能,研究发现喷雾干燥制备的纳米微晶纤维素能保持纳米尺寸,容易分散,同时有较好的热稳定性,适合后续纳米微晶纤维素复合材料的制备^[8]。干燥过程中,电磁场、剪切力等的存在会影响纳米微晶纤维素定向排列的有序程度,进而影响制备的纳米微晶纤维素材料的热稳定性等性能^[20-21]。

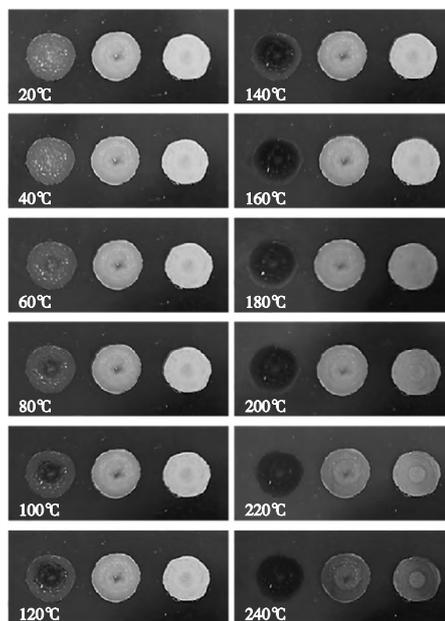
3 改善纳米微晶纤维素热稳定性的研究进展

3.1 改进纳米微晶纤维素的制备方法,减少磺酸基团的引入量

减少磺酸基团的含量可以提高纳米微晶纤维素的热稳定性。一方面可以通过优化硫酸水解条件或采用硫酸盐酸混酸,减小纳米微晶纤维素的磺酸基团的引入量^[22],另一方面通过洗涤、加热、超声波或长期放置等方式将纳米微晶纤维中的磺酸基团脱除^[7]。Wang 等研究发现用碱中和磺酸基团也能显著增加纳米微晶纤维素的热稳定性^[11,19]。和硫酸水解相比,磷酸、氢溴酸、盐酸法制备的纳米微晶纤维素中不会或只会少量引入活性基团,热稳定性得到了较大的提高^[23-24]。图 1 为不同酸水解方法制备的纳米微晶纤维素在加热过程中颜色的变化,直观表现了热稳定性的差异。然而,此类方法制备的纳米微晶纤维素表面电荷较少,容易发生团聚,分散性较差。Mao 等^[25]利用酸性离子液体制备了纳米微晶纤维素,磺酸基团的引入量大幅降低,与传统制备方法相比,纳米微晶纤维素的起始分解温度提高了 25 ~ 60 °C; George 等^[26]采用酶解法制备了纳米微晶纤维素,其热稳定性得到显著提升。

3.2 纳米微晶纤维素的表面改性

将纳米微晶纤维素表面的羟基取代之为乙酰基或其它耐热基团,能有效的提高纳米微晶纤维素的热稳定性。纳米微晶纤维素表面接枝了乙酰基和聚(6-(4'-甲氧基-4-氧基偶氮苯)甲基丙烯酸己酯)(PMMAZO)较大程度的改善了纳米微晶纤维素的热稳定性^[27-29],研究表明热稳定性提高的程度与羟基



硫酸水解 S-NCCs; 磷酸水解 P-NCCs; 盐酸水解 H-NCCs

图 1 不同酸水解方法制备的纳米微晶纤维素的热稳定性差异^[24]

Fig. 1 Pictures of solution-cast NCCs samples after thermal treatment

的取代度密切相关^[30]。纳米微晶纤维素制备过程中保存少量木质素,能提高纳米微晶纤维素的热稳定性^[31]。纳米微晶纤维素材料制备过程中,参杂其他热稳定性高的聚合物、无机纳米颗粒吸附到纳米微晶纤维素表面,借助其屏蔽和阻挡效应,也能有效的增加纳米微晶纤维素材料的热稳定性^[32-34]。

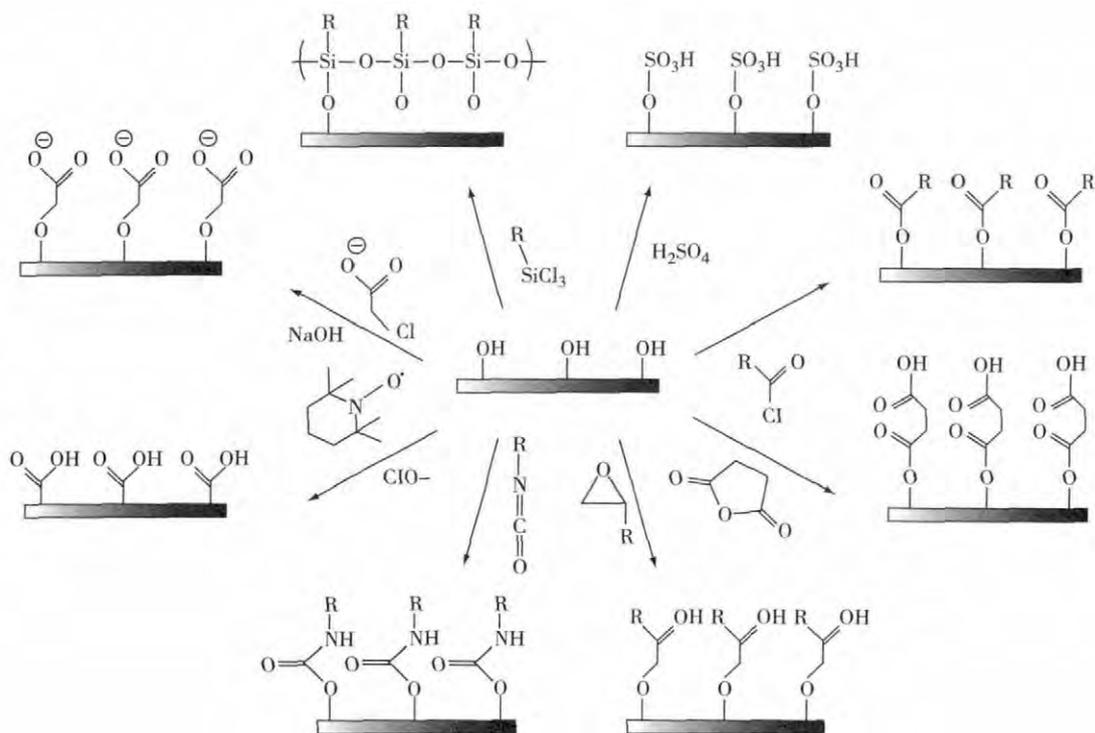


图 2 纳米纤维素的表面改性^[5]

Fig. 2 Modification of nanocellulose surfaces

4 展望

纳米微晶纤维素尺寸小、比表面积大,由于其独特的性能而日益受到人们的青睐。随着对纳米微晶纤维素研究的深入,其应用领域也不断拓宽。从热稳定性的影响因素可知,提高纳米微晶纤维素的耐热性主要有以下几种方法,一是改进纳米微晶纤维素的制备工艺,减少磷酸基团的引入量;采用温和硫酸水解减少纳米微晶纤维素制备过程中磷酸基团的引入量,或通过磷酸、氢溴酸、盐酸法等方法制备不含磷酸基团的纳米微晶纤维素,另外可尝试利用离子液体、纤维素酶等绿色方法大规模制备热稳定纳米微晶纤维素;二是通过纳米微晶纤维素的表面改性,将纳米微晶纤维素中的羟基替换为耐降解的基团,如醋酸基团,也可以将高分子聚合物、无机纳米颗粒引入到纳米微晶纤维素复合材料体系中,例如聚环氧乙烷、碳纳米管、石墨烯等,进而提升纳米微晶纤维素的热稳定性;再者,选取合适的干燥方式,如喷雾干燥,改变纳米微晶纤维素干燥过程的微环境,控制纳米微晶纤维素粉末的微观结构,提升纳米微晶纤维素的热稳定性及在复合材料领域的应用。

参考文献:

- [1] LUCIA L A, ROJAS O J. The nanoscience and technology of renewable biomaterials [M]. Wiley Online Library 2009: 1-41.
- [2] HABIBI Y, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications [J]. Chemical Reviews 2010, 110(6): 3479-3500.
- [3] 唐丽荣, 欧文, 林雯怡, 等. 酸水解制备纳米纤维素工艺条件的响应面优化 [J]. 林产化学与工业 2011, 31(6): 61-65.
- [4] 刘志明, 谢成, 方桂珍, 等. 芦苇浆纳米纤维素的制备工艺条件优化及形貌分析 [J]. 林产化学与工业 2011, 31(6): 87-90.
- [5] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites [J]. Chemical Society Reviews 2011, 40(7): 3941-3994.

- [6] KLEMM D, KRAMER F, MORITZ S, et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50(24): 5438–5466.
- [7] GLASSER W G, TAIB R, JAIN R K, et al. Fiber-reinforced cellulosic thermoplastic composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73(7): 1329–1340.
- [8] PENG Y, GARDNER D J, HAN Y, et al. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose (I): Thermostability and crystallinity [J]. *Cellulose* 2013, 20(5): 2379–2392.
- [9] EMSLEY A M, STEVENS G C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose [J]. *Cellulose*, 1994, 1(1): 26–56.
- [10] SHEN D K, GU S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products [J]. *Bioresour Technol* 2009, 100(24): 6496–6504.
- [11] WANG N, DING E, CHENG R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups [J]. *Polymer* 2007, 48(12): 3486–3493.
- [12] 李金玲, 陈广祥, 叶代勇. 纳米纤维素晶须的制备及应用的研究进展 [J]. *林产化学与工业* 2010, 30(2): 121–125.
- [13] DONG X M, REVOL J, GRAY D G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose [J]. *Cellulose*, 1998, 5(1): 19–32.
- [14] ZHU J, ZHANG X, PAN X. Sustainable production of fuels, chemicals, and fibers from forest biomass [J]. *American Chemical Society* 2011: 301–321.
- [15] ROMAN M, WINTER W T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose [J]. *Biomacromolecules* 2004, 5(5): 1671–1677.
- [16] BECK-CANDANEDO S, ROMAN M, GRAY D G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. [J]. *Biomacromolecules* 2005, 6(2): 1048–1054.
- [17] BONDESON D, MATHEW A, OKSMAN K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis [J]. *Cellulose* 2006, 13(2): 171–180.
- [18] PENG Y, GARDNER D J, HAN Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method [J]. *Cellulose* 2012, 19(1): 91–102.
- [19] 王能, 丁恩勇. 酸碱处理后纳米微晶纤维素的热行为分析 [J]. *高分子学报* 2004, 4(6): 925–928.
- [20] HOEGER I, ROJAS O J, EFIMENKO K, et al. Ultrathin film coatings of aligned cellulose nanocrystals from a convective-shear assembly system and their surface mechanical properties [J]. *Soft Matter* 2011, 7(5): 1957–1967.
- [21] REISING A B, MOON R J, YOUNGBLOOD J P. Effect of particle Alignment on mechanical properties of neat cellulose nanocrystal films [J]. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes* 2012, 2(6): 32–41.
- [22] WANG Q Q, ZHU J Y, REINER R S, et al. Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: Recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC [J]. *Cellulose* 2012, 19(6): 2033–2047.
- [23] YU H, QIN Z, LIANG B, et al. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions [J]. *Journal of Materials Chemistry (A)* 2013, 1: 3938–3944.
- [24] CAMARERO ESPINOSA S, KUHN T, FOSTER E J, et al. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis [J]. *Biomacromolecules* 2013, 14(4): 1223–1230.
- [25] MAO J, OSORIO-MADRAZO A, LABORIE M-P. Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: Reaction efficiency and whiskers attributes [J]. *Cellulose* 2013, 20(4): 1829–1840.
- [26] GEORGE J, RAMANA K V, BAWA A S, et al. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites [J]. *International Journal of Biological Macromolecules* 2011, 48(1): 50–57.
- [27] LIN N, HUANG J, CHANG P R, et al. Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid) [J]. *Carbohydrate Polymers* 2011, 83(4): 1834–1842.
- [28] XU Q, YI J, ZHANG X, et al. A novel amphotropic polymer based on cellulose nanocrystals grafted with azo polymers [J]. *European Polymer Journal* 2008, 44(9): 2830–2837.
- [29] 王能, 丁恩勇, 程镨时. 纳米微晶纤维素表面改性研究 [J]. *高分子学报* 2006, 11(8): 982–987.
- [30] BARUD H S, DE ARAUJO A M, SANTOS D B, et al. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose [J]. *Thermochimica Acta* 2008, 471(1/2): 61–69.
- [31] ROSA M F, MEDEIROS E S, MALMONGE J A, et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior [J]. *Carbohydrate Polymers* 2010, 81(1): 83–92.
- [32] LIN N, DUFRESNE A. Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites [J]. *Macromolecules* 2013, 46(14): 5570–5583.
- [33] BEN AZOUZ K, RAMIRES E C, VAN DEN FONTEYNE W, et al. Simple method for the melt extrusion of a cellulose nanocrystal reinforced hydrophobic polymer [J]. *ACS Macro Letters* 2011, 1(1): 236–240.
- [34] AZIZI S, AHMAD M B, HUSSEIN M Z, et al. Synthesis, antibacterial and thermal studies of cellulose nanocrystal stabilized ZnO-Ag heterostructure nanoparticles [J]. *Molecules* 2013, 18(6): 6269–6280.