

# 高频超声法纳米纤丝化纤维素的制备与表征

卢芸<sup>1</sup>, 孙庆丰<sup>1</sup>, 李坚<sup>1,2</sup>

1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040
2. 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** 为制备均一直径和高长径比的纳米纤丝化 $\alpha$ -纤维素(NFC),采用化学预处理和高频超声相结合的方法对落叶松木材进行脱除半纤维素、木质素以及纤丝化处理。采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)和X射线衍射仪(XRD)对制备的NFC的形态特征、化学结构、晶型结构及结晶度进行表征。结果表明,制备的NFC具有均一直径(约35nm)和高长径比(>280);NFC的晶型结构为纤维素I型,结晶度为62.8%,比原料提高了14.2%;并利用NFC水分散液经冷冻干燥制备成了超透明的NFC薄膜和柔性的超轻泡沫材料。文中提供了一种新的制备纳米纤化天然生物质纤维素的有效方法,且具有高结晶度、高长径比和纳米尺寸的NFC是一种具有较大应用潜力的新型纳米材料。

**关键词** 纳米纤丝化纤维素;高频超声;纳米材料;落叶松

中图分类号 TQ050.4+25

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.15.001

## Preparation and Characterization of Nanofiber Films and Foams Based on Ultrasonic Nanofibrillated Cellulose from Wood

LU Yun<sup>1</sup>, SUN Qingfeng<sup>1</sup>, LI Jian<sup>1,2</sup>

1. Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China
2. Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

**Abstract** To obtain the nanofibrillated cellulose(NFC) with uniform diameter and high aspect ratio, a chemical pretreatment is employed to remove the hemicellulose and the lignin of *Larix gmelini* with a subsequent ultrasonic treatment. The chemical characteristics, the crystalline type, the crystallinity and the morphological features of the as-prepared NFC are analyzed by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), the X-Ray Diffraction (XRD) and the Scanning Electron Microscopy (SEM). It is shown that the obtained NFC has a uniform diameter of about 35nm and a high aspect ratio (>280). The crystalline type of the NFC is the cellulose I type, and the crystallinity reaches 62.8%, increased by 14.2% as compared with the raw material wood. Simultaneously, the high transparent NFC film and the ultralight flexible NFC foam are also fabricated by using the freeze drying technique.

**Keywords** nanofibrillated cellulose; high frequency ultrasonication; nanomaterials; *Larix gmelini*

### 0 引言

纳米纤丝化 $\alpha$ -纤维素(nanofibrillated cellulose,NFC)具有卓越的光学性能、机械性能和结构性能,可在组织工程、纳米复合材料、纳米器件中有非常广泛的用途<sup>[1]</sup>。事实上,木材

细胞壁中的纤维素微纤丝(植物学术语)就是一种自然界中取之不尽的高性能纳米纤维化纤维素。木材中的NFC,不但具有很高的长径比,还具有木材天然的可再生性、可循环性和可生物降解性,可使NFC在药物释放、化妆品、食品添加

收稿日期:2012-12-21;修回日期:2013-03-19

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31270590)

作者简介:卢芸,博士研究生,研究方向为木材功能性改良及生物质基复合材料,电子信箱:luyun@nefu.edu.cn;李坚(通信作者),中国工程院院士,国际木材科学院院士,研究方向为木材功能性改良及生物质基复合材料,电子信箱:nefulijian@163.com

剂、肥料、组织工程和可生物降解的包装材料等领域具有较大的应用前景。但是,NFC在植物细胞壁中被半纤维素和木质素紧密包埋<sup>[2]</sup>,这就使得人们开始寻找各种手段分离和制备NFC。

20世纪70年代末,美国Sandberg等<sup>[3,4]</sup>使用高压匀质机从木材纸浆中分离出一种高长径比的纳米纤维素,其直径约为20nm,这是NFC第一次正式露面。最初研究者将NFC称为微纤化纤维素(microfibrillated cellulose,MFC),直到现在许多学术文献和商业宣传仍在使用这种命名。但这会让一些读者感到困惑,因为这些纤维的直径并不是微米级的。受此影响,许多文献中也此类材料称为纤维素微纤丝(cellulose microfibrils),但这个名词还是一个植物学术语,在植物学中有特定的含义,有时同时出现在文章中会引起读者的混淆。根据人们对纳米材料的定义(某一维度的尺寸小于100nm,即为纳米材料),这种直径2~100nm、长度达数微米的纤维素材料更宜命名为纳米纤丝化纤维素。

自此以后,人们又发现了多种机械装置可从植物细胞壁中“自上而下”地分离出NFC。这些方法包括高压乳化法<sup>[5-7]</sup>、精磨/胶磨法<sup>[8-11]</sup>、打浆、研磨、匀质结合法<sup>[12]</sup>、高速剪切法、冷冻压碎法<sup>[13-16]</sup>和球磨法等。研究者们还开发出多种预处理方法,降低直接机械处理的能耗,主要包括:酶预处理法<sup>[17]</sup>、羧甲基化法<sup>[18]</sup>和2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(TEMPO)氧化伯羟基法<sup>[19]</sup>。但是这些方法中的大多数都需要专门的昂贵设备、复杂的过程或特殊的化学药品。因此,找到一种不会改变天然高分子化学结构,又方便可行的NFC制备方法是非常必要的。

多年来,超声已经成为一种材料合成的常用手段,目前更是一种纳米材料合成的有力工具<sup>[20-22]</sup>。通过声致空化现象,超声可形成局部热点,热点处具有超高温(>5000K)、超高压(>20MPa)和超快的升温/冷却速率(>1010K/s)<sup>[23]</sup>。这样的极端条件或许能形成一个操作平台,将线性高分子的链间氢键破坏,逐步将生物质纤维分解成纳米纤丝化纤维<sup>[24,25]</sup>。

为从木材细胞壁中分离制备均一直径和高长径比的NFC,本研究先采用化学方法预处理落叶松木材以脱除木材细胞壁内的半纤维素和木质素,再利用高频脉冲超声法的空化作用将木材纤维素分离解纤为NFC,并对制备的NFC的形态特征、化学结构、晶型结构和结晶度进行分析表征。同时通过冷冻干燥技术制备了高透明NFC薄膜和柔性NFC泡沫材料。研究得到的NFC可为柔性屏幕、太阳能电池、导电纸及柔性电路提供一种新型的纳米材料基体<sup>[26-28]</sup>,同时NFC在组织工程、控释系统、化妆品、农业、水净化、色谱分析、生物医药、高效可充电电池、超级电容器、催化剂及载体、气体过滤材料等领域中具有较大的应用潜力<sup>[29-31]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

落叶松(*Larix gmelini*)取自哈尔滨帽儿山林场,在室温下干燥后粉碎,过60目筛,作为纤维素纳米纤丝的原料。试验

中所用乙醇、苯、亚氯酸钠、醋酸、氢氧化钾、盐酸、叔丁醇均为分析纯,购自天津科密欧化学试剂开发中心。

### 1.2 木质纤维素的化学纯化

木粉中 $\alpha$ -纤维素的纯化过程如图1所示。精确称取2g落叶松木粉,置于索氏提取器中,利用体积比为2:1的苯/乙醇溶液在90℃下抽提6h,脱除抽提物。然后利用亚氯酸钠在酸性条件下(pH值4~5,冰醋酸调节)脱除木质素,制得综纤维素。最后利用氢氧化钾处理综纤维素脱除其中的大部分半纤维素,制得纯化纤维素。因为纤维素纤维在干燥过程中会在纤维间产生很强的氢键并发生聚集,所以在纳米纤化之前,都要使纤维素保持水润胀状态<sup>[32,33]</sup>。

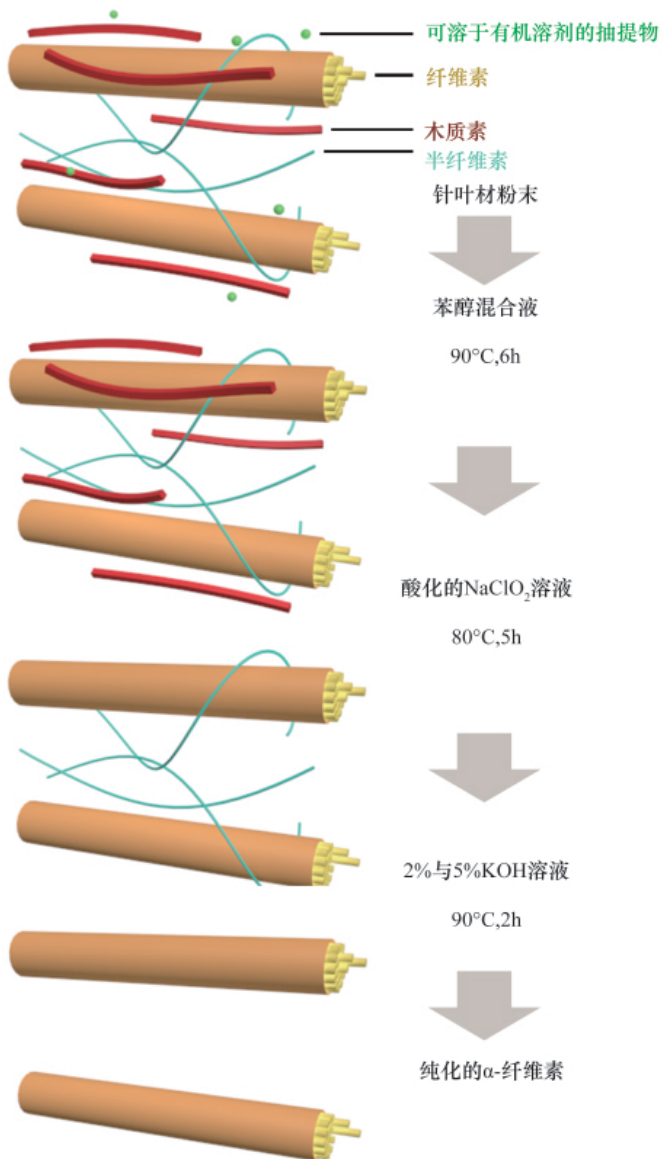


图1 落叶松木粉化学纯化过程示意

Fig. 1 Experimental procedure for the chemical purification of  $\alpha$ -cellulose from *Larix gmelini*

### 1.3 高频超声法制备 NFC

先将纯化后的湿态纤维素分散在水中,400mL的水中分散了约0.5%(质量分数)的纤维素。然后放入60kHz的Soni-fiers<sup>®</sup>超声细胞破碎机(S450D,必能信超声(上海)有限公司)中,超声细胞破碎机有一个钛合金的圆柱状探头,横截面积为1cm<sup>2</sup>。设置超声工作时间0.1s,暂停时间0.4s,总时间30min,输出功率300W。整个过程在冰水浴中进行。得到的NFC水分散液经离心(5000r/min,5min)后收集上清液。

### 1.4 纯 NFC 薄膜、泡沫材料的制备

得到的 NFC 分散液装入透析袋(直径76mm,美国Sigma-Aldrich公司)中,垂直挂在干净通风处。随着水分子不断地减少,分散液的体积在48h内会少于原体积的1/3。此时,可从透析袋底部收集这些浓缩后的凝胶状分散液。此分散液具有很高的黏度,NFC的含量约为1.5%(质量分数)。将水凝胶在-55℃下冷冻后于25μPa下冷冻干燥。干燥后得到NFC泡沫材料。上述透析袋小心地浸泡在水中,可从透析膜内部立即分离出一层纯NFC纤维素湿膜,在空气中干燥后得到NFC透明薄膜。

### 1.5 表征

利用美国FEI公司的Quanta200型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌结构,高真空模式,工作电压12.5kV,束斑5.0。利用Nano Measurer粒径分布统计软件计算直径。

原材料和制备出的NFC的晶型结构和结晶度采用日本理学的D/MAX 220型X射线衍射仪(XRD)进行表征,测试采用铜靶,射线波长为0.154nm,扫描角度范围2θ为5°~40°,扫

描速度为4°/min,步距0.02°,管电压为40kV,管电流为30mA。使用PeakFit<sup>®</sup>(加拿大Sea-Solve软件公司,Richmond)对衍射峰进行精确分析,并计算结晶度<sup>[34]</sup>。通过结晶峰的峰面积与总面积的比值得到结晶指数(CrI)<sup>[35]</sup>。

利用美国Nicolet Magna 560(Nicolet,Thermo Electron Corp)型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测试样品的化学组分,所有的表征样品都研磨成粉,溴化钾压片。波长范围为400~4000cm<sup>-1</sup>,分辨率为4cm<sup>-1</sup>。

NFC的分散液用石英比色皿承装后,去离子水作为参比样品,在300~800nm波长下使用UV-1800紫外—可见分光光度计测试透光率(日本Shinadzu公司)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NFC的形貌与超声纳米纤化机理

NFC最主要的特征是其尺寸和分布。事实上,NFC的尺寸分布就是直径分布,因为NFC的长径比太大,很难得到准确的长度分布值。如图2(a)所示,纯化纤维素经高频超声处理30min后,得到均一的光滑纤丝材料,长度大于10μm。放大倍数较高的图2(b)中可以观察到制备出的NFC表面光滑,其直径分布在60nm以内,图2(b)中的内插图为NFC的透射电镜图(TEM),从图可以看出,NFC直径分布十分均匀,纤丝间并未出现因羟基含量较高而使得大量纤丝发生聚集的现象,而是相互交织成网状结构。对NFC的直径进行测量并绘制其直径分布图,由图2(c)可知,NFC直径多分布集中在28~40nm之间,平均直径为34.8nm。

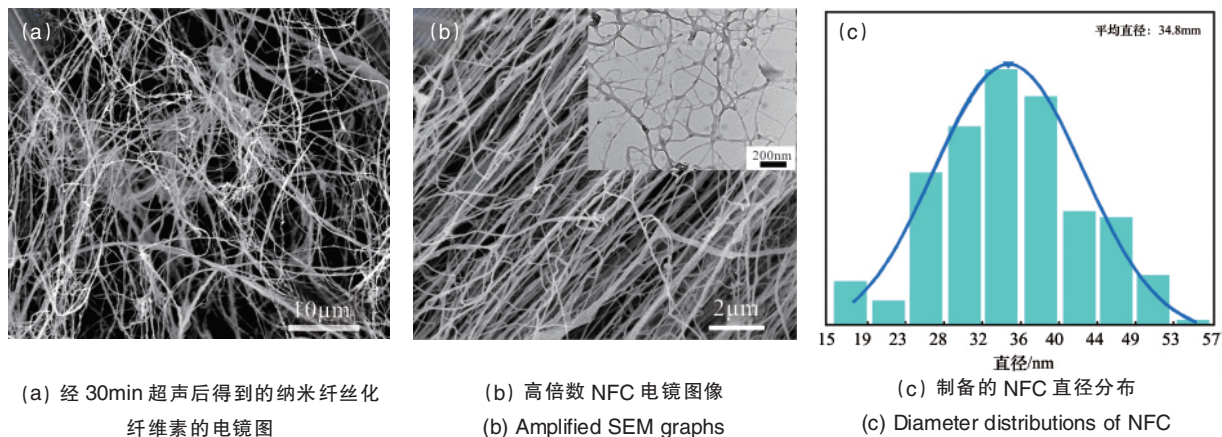


图2 NFC的形态特征

Fig. 2 Morphological features of NFC

落叶松经化学纯化后(包括脱抽提物、脱木质素、脱半纤维素)成为较纯的 $\alpha$ -纤维素。将其分散在纯水中,形成0.5%(质量分数)的分散液,通过超声细胞破碎机进行纳米纤化。超声破碎机(10~500W/cm<sup>2</sup>)是实验室中常见的便捷有效的实

验装备,在常温常压下便可控制使用。如图3所示,超声作用可在水中将天然纤维逐步拆解,最终形成纳米纤维。超声的声波不是直接作用于纤维素分子,因为超声的波长(10~10<sup>-3</sup>cm)远大于分子尺径。实际上,液体中的主要物理现象是空化作用。空

化指的是液体中气泡的形成、生长和内爆现象。空穴的形成是个有核的过程,发生在液体中存在的弱点处,比如悬浮微粒充有气体的裂缝处或上一个空穴作用形成的瞬时微泡处。纯化纤维素水分散液中分散着大量颗粒,适宜形成空穴。在超声作用下,小气泡(空穴)立刻形成,吸收高强度超声声波能量的同时快速生长,当气泡长得过大时发生内爆,四周的液体涌入气泡内。空穴的内爆在短时间内形成了高压和冲击波。剧烈的冲击使得纤维素纤维表面被破坏,并沿着纤维轴向撕开。由此,超声将纤维间相对较弱的氢键和范德华力破坏,将微米级的纤维素纤维逐步分解成纳米纤维。

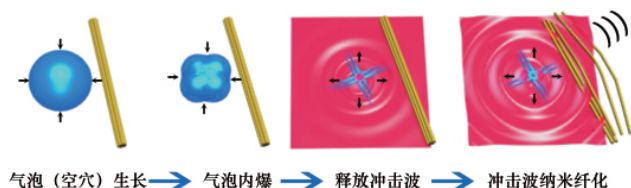


图 3 高频超声将纤维素纤维纳米纤化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the sonofibrillation process

注: 高频超声在水中生成气泡(空穴)并使其不断生长; 气泡大于临界尺寸后发生内爆并释放出冲击波; 剧烈的冲击波将水中的束状纤维沿轴向分离成较细的纤维; 此过程随着超声处理不断重复进行, 最终制备出直径在 50nm 以下的纳米纤丝化纤维素。

Notes: Small gas bubbles (cavities) irradiated with ultrasound will absorb energy from the sound waves and grow rapidly with the high ultrasound intensities. The cavity implodes when the cavity has overgrown, and the implosion of the cavity creates shockwaves in a short period of time. This violent collapse causes direct fiber/shockwave interactions, and splits cellulose fibers into thinner fibrils along the axial direction. Thus, with the further sonification, the fibers gradually disintegrate into nanofibers with a width under 50nm.

超声纤化处理制备的 NFC 平均直径为 34.8nm。木材细胞壁中的基元纤(微纤丝)直径大约为 3nm, 它们被半纤维素包围环绕后, 相互平行排列成一束纤维素聚集体, 其直径约为 30nm<sup>[36]</sup>。这与图 2(c)中的平均直径吻合。也就是说, 得到的 NFC 是生物合成过程中微纤丝的聚集体。

超声纤化前后的纤维素水分散液和 NFC 水分散液的照片如图 4 中的插图所示。化学纯化后的纤维素为白色, 与水有明显界限并聚集在底部。随着超声的进行, 纤维素开始在水中分散, 并且由浑浊变得清澈, 证明纯化的植物纤维被逐渐纤化成 NFC。当超声进行到 30min 时, 得到的分散液变得非常清澈, 同时黏度也升高。所得到的 NFC 均一水分散液在 300~800nm 可见光下的透光率均高于 73%, 在 600nm 处高达 81%(图 4)。此时制备出的 NFC 如图 2 所示, 直径均一。

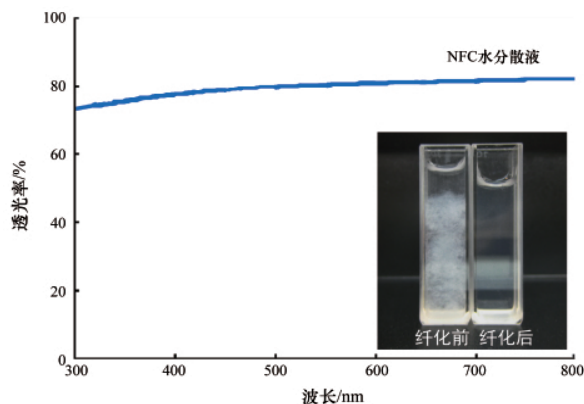


图 4 30min 超声纳米纤化后 NFC 分散液的可见光透光度

Fig. 4 Transmittance of NFC dispersion after 30min ultrasonic nanofibrillation

## 2.2 NFC 的表征结果

图 5 (a) 显示了落叶松木粉和脱除基体组份后制备的 NFC 的 FTIR 光谱。由图 5(a)可以看出, 原料木粉和 NFC 的红外谱图均在 3300~3450cm<sup>-1</sup> 和 2915cm<sup>-1</sup> 出现强烈的吸收峰, 这两个峰表示了聚合物上 O—H 和 C—H 伸缩振动。除了在 1430、1031cm<sup>-1</sup> 的峰是纤维素的谱图特征外<sup>[37,38]</sup>, 原料木粉谱图的指纹区出现了表征木质素的侧链羰基 C=O (1636cm<sup>-1</sup>) 和表征苯环骨架结构伸缩振动的吸收峰(1605、1515cm<sup>-1</sup>)。这些峰在 NFC 样品中统统消失, 说明 NFC 中不含木质素分子。另外值得注意的是, 木材样品中出现的木聚糖中 C=O 伸缩

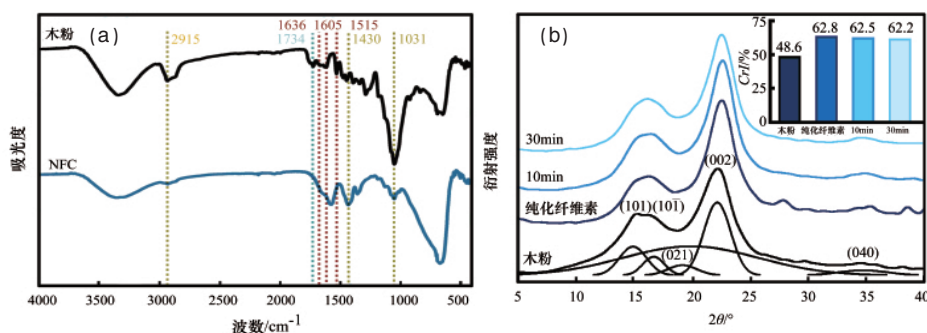


图 5 木粉与 NFC 的 FTIR 谱图(a)和 X 射线衍射谱图(b)

Fig. 5 FTIR spectra (a) and XRD patterns of wood powder and NFC (b)

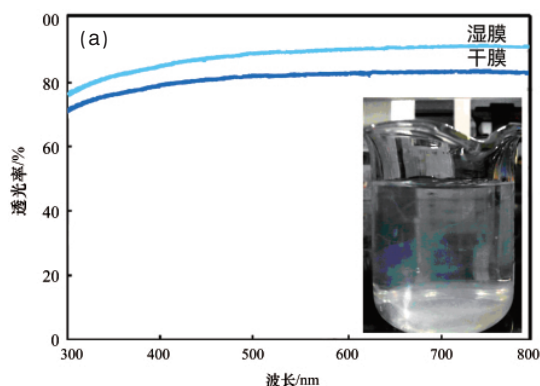
振动特征峰( $1734\text{cm}^{-1}$ 处),在 NFC 中消失,也说明化学纯化过程脱除了半纤维素分子。证明制备出的 NFC 是纯度很高的纤维素,且超声处理并未对纤维素的化学基团产生影响,NFC 保留了纤维素自身的化学组分及官能团活性。

原料木粉、化学纯化  $\alpha$ -纤维素、高频超声 10min 和 30min 后样品的 XRD 衍射图如图 5(b)所示。其中木粉呈现了典型的天然纤维素 I 结构,此结构是由纤维素分子链平行堆砌形成的,其典型晶面(101)、(10 $\bar{1}$ )和(002)的峰位在  $14.8^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 和  $22.5^\circ$ 附近出现。根据 X 射线衍射的解卷积结果,原料木粉的结晶指数为 48.6%。而纯化纤维素、经 10min 超声处理样品、NFC 的衍射峰位置与木粉的保持一致,都属于纤维素 I 型,说明在整个处理过程中,木质纤维素晶体自身的晶型结构并没有改变,NFC 仍然保留了天然纤维素的单斜晶结构。图 5(b)中的插图显示,经化学纯化后样品的结晶指数升高到 62.8%,这是因为无定形的木质素、半纤维素的脱除,引起样品结晶度的相对升高。在高频超声处理过程中和处理后的结果显示,超声处理几乎对样品的结晶度没有影响,基本上与

超声处理前的样品结晶度相同,只是微降至 62.2%。说明制备的 NFC 具有较高的结晶度。

### 2.3 NFC 高透明薄膜和柔性泡沫的表征

制备出的 NFC 分散液已经具有了一定黏度,将其装入直径较大的透析袋中,垂直挂于通风处,水分子可以透过透析袋,而 NFC 则会被截留在透析袋内壁上。悬挂 48h 后,透析袋中液体体积仅为原来的 1/3,得到一种透明凝胶状物质。将这种凝胶状物质从底部倒出后,把透析袋浸泡在水中,可以立即观察到有一层光学透明的薄膜与透析袋内壁分离。图 6(a)插图中显示的是这层纯 NFC 薄膜取出后干燥前浸泡在烧杯里的形态。图 6(b)显示了将湿膜经烘干和冲压剪裁后得到的高透明度薄膜,此薄膜在可见光 300~800nm 范围内具有高透光率,也说明薄膜内的每根纤维素纳米纤维直径远小于可见光的波长。虽然干膜的透光率较湿膜有少许降低,但是在 600nm(可见光中值)波长处的透光率仍高达 88.2%。这种制备薄膜的方法中没有浸注其他高分子,也没有后续抛光处理,说明 NFC 可以用于制备高质量的透明纯纤维素薄膜。



(a) NFC 的透射谱图

(a) Transmittance spectra of wet and dry neat NFC films



(b) 高透明 NFC 薄膜

(b) Camera image of the high transparent NFC film

图 6 NFC 薄膜的光学特征

Fig. 6 Optic characteristics of NFC film

经透析浓缩 NFC 水分散液后,得到透明的高浓度 NFC 水凝胶,对其冷冻后进行 24h 冷冻干燥,得到柔性的 NFC 泡沫材料。图 7 为这种白色泡沫的图片,其密度高达  $2 \times 10^{-2}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,

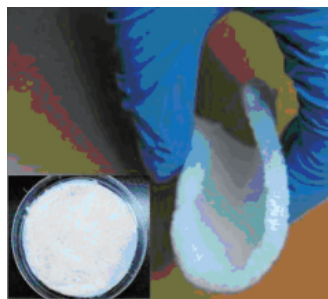


图 7 将 NFC 冷冻干燥后得到的圆形柔性泡沫材料

Fig. 7 Soft foam made of the NFC after freeze-drying from NFC hydrogel

可以反复弯折而不会破坏结构的完整性。这样可以使制备出的纳米纤维便于储存和运输。这种柔性 NFC 泡沫材料具有广泛的应用空间,比如中空无机纳米管的模板、组织工程支架、过滤材料、污水净化材料和包装材料等领域。

### 3 结论

通过与化学处理结合,用常见的高频超声法从落叶松中制备出高质量 NFC。文中制备出的 NFC 具有均一的直径分布(平均直径为  $34.8\text{nm}$ ),且仍保持了纤维素 I 型结构,结晶指数高达 62%。文中对 NFC 的命名加以规范化定义,并阐述了高频超声在纤维化过程中的作用机理。证明了高频超声是一种高效纳米纤维化生物质纤维材料的便捷途径。得到的直径均一、高长径比的 NFC( $>500$ )可以作为绿色功能材料,直接用于制备高透明的纤维素薄膜和富含 NFC 的柔性泡沫材料。除

了这些材料本身具有的功能特性,这些材料有望成为先进材料功能化的新平台。

### 参考文献 (References)

- [1] O'Brien J P, Fahnestock S R, Termonia Y, et al. Nylons from nature: Synthetic analogs to spider silk [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(15): 1185-1195.
- [2] Lu Y, Sun Q, Yang D, et al. Fabrication of mesoporous lignocellulose aerogels from wood via cyclic liquid nitrogen freezing-thawing in ionic liquid solution[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(27): 13548-13557.
- [3] Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility [J]. *Journal of Applied Polymer Science: Polymer Symposium*, 1983, 37: 815-827.
- [4] 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.
- [5] Henriksson M, Henriksson G, Berglund L A, et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3434-3441.
- [6] Zimmermann T, Pöhler E, Geiger T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(9): 754-761.
- [7] Zimmermann T, Pöhler E, Schwaller P. Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7(12): 1156-1160.
- [8] Taniguchi T. A microfibrillated method of natural fibers [J]. *Sen'i Gakkaishi*, 1996, 52(3): 119-123.
- [9] Taniguchi T. Microfibrillation of natural fibrous materials [J]. *Journal of the Society of Materials Science (Japan)*, 1996, 45: 472-473.
- [10] Taniguchi T, Okamura K. New films produced from microfibrillated natural fibres[J]. *Polymer International*, 1998, 47(3): 291-294.
- [11] Iwamoto S, Nakagaito A N, Yano H, et al. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers [J]. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2005, 81(6): 1109-1112.
- [12] Matsuda Y. Properties and use of microfibrillated cellulose as paper-making addition[J]. *Sen'i Gakkaishi*, 2000, 56(7): 192-196.
- [13] Janardhan S, Sain M. Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach[J]. *Bioresources*, 2006, 1(2): 176-188.
- [14] Wang B, Sain M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11-12): 2521-2527.
- [15] Wang B, Sain M, Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale [J]. *Applied Composite Materials*, 2007, 14(2): 89-103.
- [16] Wang B, Sain M. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix[J]. *Polymer International*, 2007, 56(4): 538-546.
- [17] Pääkkö 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.
- [18] Lindström T, Carlsson G. The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the homification of cellulose fibers [J]. *Svensk Papperstidn*, 1982, 85: R146-R151.
- [19] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71-85.
- [20] Zeiger B W, Suslick K S. Sonofragmentation of molecular crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (37): 14530-14533.
- [21] Bang J H, Suslick K S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22 (10): 1039-1059.
- [22] Suslick K S. Sonochemistry[J]. *Science*, 1990, 247(4949): 1439-1445.
- [23] Zhao H, Feng X, Gao H. Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 73112-73113.
- [24] 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.
- [25] Tischer P, Sierakowski M R, Westfahl H Jr, et al. Nanostructural reorganization of bacterial cellulose by ultrasonic treatment [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(5): 1217-1224.
- [26] Nogi M, Yano H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(10): 1849-1852.
- [27] Olsson R T, Azizi Samir M A S, Salazar-Alvarez G, et al. Making Flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 584-588.
- [28] Nyström G, Razaq A, Strömme M, et al. Ultrafast all-polymer paper-based batteries[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(10): 3635-3639.
- [29] Sabrine A, Iskander B, Manuel V, et al. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 41: 250-259.
- [30] Brinchia L, Cotana F, Fortunatib E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 154-169.
- [31] Hu L, Liu N, Eskilsson M, et al. Silicon-conductive nanopaper for Li-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(1): 138-145.
- [32] Ifuku S, Nogi M, Abe K, et al. Preparation of chitin nanofibers with a uniform width as  $\alpha$ -chitin from crab shells[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(6): 1584-1588.
- [33] Abe K, Iwamoto S, Yano H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(10): 3276-3278.
- [34] Cárdenas G, Cabrera G, Taboada E, et al. Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and  $^{13}\text{C}$  cross polarization/mass angle spinning NMR [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4): 1876-1885.
- [35] Park S, Baker J O, Himmel M E, et al. Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, 3: 1-10.
- [36] Fengel D. Ideas on the ultrastructural organization of the cell wall components[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1971, 36(1): 383-392.
- [37] Kumar S, Gupta R, Lee Y Y, et al. Cellulose pretreatment in subcritical water: Effect of temperature on molecular structure and enzymatic reactivity[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4): 1337-1347.
- [38] Hori R, Wada M. The thermal expansion of cellulose II and III<sub>T</sub> crystals [J]. *Cellulose*, 2006, 13(3): 281-290.

(责任编辑 吴晓丽)