

新型木质纤维素气凝胶的制备、表征及疏水吸油性能

万才超¹, 卢芸¹, 孙庆丰¹, 李坚^{1,2}

1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040

2. 东北林业大学生物材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040

摘要 为制备一种新型的木质纤维素气凝胶, 采用化学预处理、溶解再生与冷冻干燥相结合的方法, 对废弃的麦秸秆进行提纯、溶解、置换和干燥, 并采用绿色、无毒、低廉的氢氧化钠/聚乙二醇溶液作为纤维素溶剂。采用扫描电镜(SEM)、BET比表面积分析、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和热重分析仪(TGA), 对制备的新型木质纤维素气凝胶的微观形貌、比表面积与孔径分布、晶型结构、化学结构及热稳定性进行表征。结果表明, 制备的新型木质纤维素气凝胶具有连续、层叠的三维网状结构, 比表面积为 $99.17 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容为 $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$; 纤维素气凝胶的晶型由纤维素I型转变为纤维素II型, 结晶度为72.3%, 相对于原料提高了23.4%, 热稳定性也略微升高; 并利用三甲基氯硅烷(TMCS)进行疏水改性, 制备出了具有疏水性能的纤维素气凝胶。提供了一种新的制备木质纤维素气凝胶的有效溶剂, 且具有高吸附性能、高承重能力、高结晶度的纤维素气凝胶是一种具有较大应用潜力的新型功能材料。

关键词 木质纤维素气凝胶; 疏水; 吸油; 纤维素溶剂; 溶解再生

中图分类号 TB324

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.013

Preparation and Characterization of Novel Lignocellulose Aerogel with Hydrophobicity and Oil Absorption Properties

WAN Caichao¹, LU Yun¹, SUN Qingfeng¹, LI Jian^{1,2}

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 novel lignocellulose aerogels, the raw material, namely waste wheat straw, was purified, dissolved, replaced and dried in sequence via corresponding chemical pretreatment, dissolution and regeneration as well as freeze drying. Furthermore, a green, non-toxic and inexpensive NaOH/PEG aqueous solution was chosen to dissolve cellulose. The morphological feature, pore size distribution, crystal form, chemical construction and thermostability of the novel lignocellulose aerogel were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), BET measurement, X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that the obtained novel lignocellulose aerogel has a continuous and tiered three-dimensional network structure. Moreover, its specific surface area reaches $99.17 \text{ m}^2/\text{g}$, and total pore volume reaches $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$. The crystal form of the novel lignocellulose aerogel is transformed from the cellulose I crystalline structure to cellulose II crystalline structure, and the crystallinity reaches 72.3%, increasing by 23.4% as compared with that of the raw material straw. Meanwhile, the thermostability is slightly improved. Moreover, trimethylchlorosilane (TMCS) was used to hydrophobically modify the lignocellulose aerogel. In this article, a new and effective solvent for preparing lignocellulose aerogels is offered, and the novel lignocellulose aerogel

收稿日期: 2013-12-16; 修回日期: 2014-01-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31270590); 中国博士后科学基金(2013M540263); 《科技导报》“博士生创新研究资助计划”项目(kjdb2012006)

作者简介: 万才超, 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: wancaichaojy@163.com; 李坚(通信作者), 中国工程院院士, 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

引用格式: 万才超, 卢芸, 孙庆丰, 等. 新型木质纤维素气凝胶的制备、表征及疏水吸油性能[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 79-85.

having superior adsorptive properties, excellent weight capacity and high crystallinity has great application potentials as a new-style functional material.

Keywords lignocellulose aerogel; hydrophobicity; oil absorption property; cellulose solvent; dissolution and regeneration

中国是世界农业大国,农作物秸秆的年产量高达8亿t以上,居世界各国秸秆总产量之首,但利用率极低。据统计,2008年,国内秸秆可收集利用总量中,直接燃用量21000万t,占32.26%;饲料用量17660万t,占27.13%;废弃和焚烧量10922万t,占16.78%;直接还田量9200万t,占14.13%;工业生产利用量4300万t,占6.61%;食用菌培养利用量1300万t,占2.00%;新能源开发利用量720万t,占1.11%。数据表明,直接燃用、废弃和焚烧量近50%,而新能源开发利用量仅占1.11%。因此,利用农作物秸秆开发新能源、新材料,实现秸秆的高值化利用,仍存在很大的发展空间^[1]。

纤维素是自然界中最常见的有机聚合物,可利用的纤维素资源大约有1900亿t^[2]。纤维素是构成植物细胞壁的主要成分之一,因此,广泛存在于各种天然植物中。农作物秸秆

中,纤维素质量分数约为40%;木材中,纤维素的含量约为45%;此外,棉花中纤维素的质量分数高达98%。因此,在石油资源逐渐枯竭、环境污染愈来愈严重的当下,大力发展绿色环保、性能优良天然纤维素材料,提高纤维素资源的综合利用,被认为是有效的解决途径之一。纤维素气凝胶作为新生的第3代气凝胶,兼具了硅气凝胶^[3]和聚合物基气凝胶^[4,5]的高孔隙率、高比表面积、低声速、低光折射率、低介电常数和低热传导系数等优良性质^[6-9],同时融入了自身的优异性能,如良好的生物相容性、可降解性和亲水性^[10,11],在制药、处理原油泄漏、制备绿色的隔音材料等领域^[12,13]具有很大的应用前景(图1)。但是,在纤维素气凝胶的制备过程中,由于纤维素结晶区的存在,使得纤维素很难溶于一般的简单溶剂,这一点也严重地限制了纤维素的推广与应用^[14]。

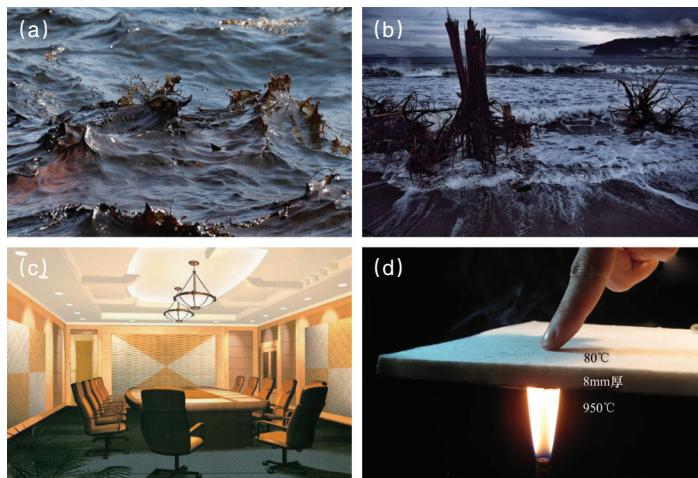


图1 纤维素气凝胶在原油泄漏(a)、核废水(b)、隔音材料(c)、隔热保温材料(d)上的潜在应用

Fig. 1 Potential applications of cellulose aerogels in oil leakage (a), nuclear waste water (b), acoustic insulating material (c) and heat insulation material (d)

20世纪,虽然很多的新溶剂体系被发现,如:液氨/硫氰酸铵($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$)^[15],金属硫氰酸盐($\text{Ca}(\text{SCN})_2$, NaSCN , KSCN , LiSCN)^[16,17],氯化锂/ N,N -二甲基乙酰胺(LiCl/DMAC)^[18]和二甲基亚砜(DMSO)^[19]等,但是由于挥发性、毒性和高成本等原因,大部分的溶剂体系仍局限于实验室范围内应用。2008年,Yan等^[20]报道了一个新型、绿色和低成本的纤维素溶解体系,即氢氧化钠/聚乙二醇(NaOH/PEG)体系,氢氧化钠与聚乙二醇以质量比9:1混合,通过搅拌、冻融等方式可以获得均一的纤维素水溶液,其纤维素的最高溶解度可达13%。2010年,Zhang等^[21]通过氢氧化钠/聚乙二醇(NaOH/PEG)体系处理棉绒,制备了一种新型的纤维素纤维,证明了氢氧化钠/聚乙二醇水溶液具有优异纤维素溶解性能。

本研究以废弃的麦秸秆为原料,制备纤维素气凝胶,并探索其疏水吸油性能,旨在实现农、林作物废弃物的高值化利用。本研究先采用化学方法预处理麦秸秆以脱除秸秆细

胞壁内的半纤维素、木质素及少量的抽提物,再利用氢氧化钠/聚乙二醇(NaOH/PEG)体系在室温下溶解纤维素,并通过搅拌、冻融等方式获得溶解度为2%的均一的纤维素溶液。同时,通过溶解再生法和冷冻干燥法,制备出超轻的麦秸秆纤维素气凝胶。并使用扫描电镜(SEM)、 BET 比表面积分析仪、 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和热重分析仪(TGA)这些常规的检测方法,对制备的麦秸秆纤维素气凝胶的微观形貌、比表面积与孔径分布、晶型结构、化学结构和热稳定性进行分析表征。

1 材料与方法

1.1 原料

麦秸秆(Wheat straw)购自江苏连云港美味农家绿色农产品店,在室温下干燥并粉碎,过60目筛,作为纤维素气凝胶的原料。试验中所用氢氧化钠、聚乙二醇(聚合度为4000)、盐

酸、叔丁醇、乙醇、苯、亚氯酸钠、醋酸和氢氧化钾均为分析纯,购自天津科密欧化学试剂开发中心。

1.2 纤维素的化学提纯

麦秸秆粉末中纤维素的提纯过程如图2所示。准确称取

2 g麦秸秆粉末,置于索氏抽提器中,利用体积比为2:1的苯/乙醇溶液在90°C下抽提6 h,脱除抽提物。然后,利用NaClO₂在酸性条件下(pH值4~5,冰醋酸调节)脱除木质素,得到棕纤维素。最后,利用KOH处理棕纤维素,脱除半纤维素制成纯化纤维素^[22]。

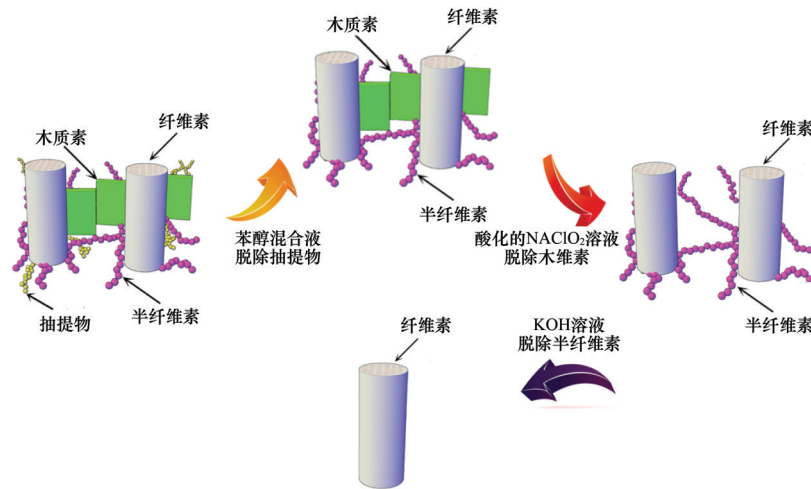


图2 麦秸秆纤维素化学提纯过程示意

Fig. 2 Schematic diagram for the chemical purification of wheat straw cellulose

1.3 纤维素气凝胶的制备

纤维素气凝胶的制备过程如图3所示。先将经过干燥处理的纤维素分散在质量比为9:1的氢氧化钠/聚乙二醇溶液中,室温下自由搅拌5 h,溶解度为2%。然后,将得到的混合溶液冷却至-10°C,并在该温度下冰冻12 h,得到冰冻的固

体。冰冻完成后取出,在室温下解冻并剧烈搅拌30 min,得到均一的纤维素水溶液。将纤维素水溶液在-10°C下再次冰冻12 h后,依次使用1%的盐酸、蒸馏水和叔丁醇进行置换,得到圆柱状的水凝胶。最后,将水凝胶在-55°C下冷冻后于25 Pa下冷冻干燥。干燥后得到多孔性的纤维素气凝胶。

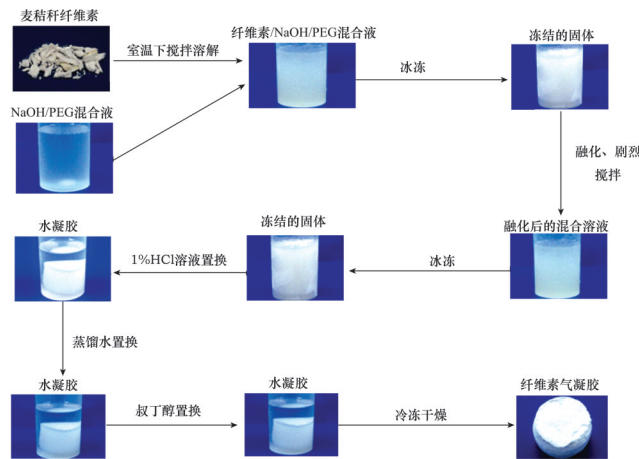


图3 纤维素气凝胶制备过程示意

Fig. 3 Schematic diagram for the preparation of cellulose aerogel

1.4 纤维素气凝胶的吸油性能测试与疏水改性

将纤维素气凝胶切成规格为直径30 mm×厚度10 mm的块状圆柱体,称重后置入废弃的机油中浸泡48 h。浸泡完全后,将固体取出,用滤纸轻轻刮掉表面上残留的机油,称重。取另一块纤维素气凝胶,在干燥器内利用三甲基硅烷(TMCS)处理24 h,制备出具有疏水性能的纤维素气凝胶^[23,24]。

1.5 表征

制备出的纤维素气凝胶的微观形貌结构采用扫描电镜(Quanta 200型,FEI公司,美国)观察,高真空模式,工作电压

12.5 kV,束斑5.0。

原材料和纤维素气凝胶的晶型结构和结晶度采用日本理学的D/MAX220型X射线衍射仪(D/MAX220型,理学公司,日本)进行表征,测试采用铜靶,射线波长为0.154 nm,扫描角度(2θ)范围为5°~40°,扫描速度为4(°)/min,步距0.02°,管电压为40 kV,管电流为30 mA。结晶度采用Segal法经验公式^[25]计算。

原材料和纤维素气凝胶的化学组分采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet Magna 560型, Thermo Electron公司, 美国)进行表征,所有的表征样品都研磨成粉,溴化钾压片。

波长范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

原材料和纤维素气凝胶的热稳定性采用热重分析仪 (SDT Q600型,TA公司,美国)进行表征。温度为 $22\sim 700^\circ\text{C}$,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$;载气为高纯氮气,气体流量为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。

原材料和纤维素气凝胶的 N_2 吸、脱附测量采用全自动比表面和孔隙分析仪 (Tristar II3020型, Micromeritics Instrument公司,美国)进行,测试前,样品在真空条件下 100°C 预先脱气 6 h 。BET比表面积通过 the Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算得知。孔容 (V)和孔径 (D)由等温线吸附分支采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算所得,其中孔体积用相对压力 $p/p_0=0.99$ 处的吸附量计算得到,其中 p 为气体的真实压力, p_0 为气体在测量温度下的饱和蒸汽压。

2 结果与分析

如图4所示,以废弃的麦秸秆为原材料,通过抽提—溶解

—冰冻—解冻—冰冻—置换—冷冻干燥的过程,制备出新型的木质纤维素气凝胶,其密度为 $0.057\text{ g}/\text{cm}^3$ 。同时,这种以氢氧化钠/聚乙二醇体系为溶剂制备的纤维素气凝胶,具有良好的承重能力且不易破碎, 1.22 g 该样品可以承受 25 N 上的压力。

为了考查纤维素气凝胶的吸油性能,本研究采用一个简易的吸油试验(图5)。试验结果表明,吸油后样品的质量达到了吸油前的 14.21 倍,这一数值与市售的吸附剂相近。同时,吸油前后,样品的尺寸变化不大,且无明显的破损、塌陷现象。此外,通过三甲基氯硅烷处理获得的具有疏水性能的纤维素气凝胶对水、罗丹明B、甲基橙、咖啡、牛奶等物质均具有较明显的疏水作用(图6)。因此,这种基于氢氧化钠/聚乙二醇体系制备的纤维素气凝胶,由于自身良好的疏水吸油性能、尺寸稳定性、抗压且不易破坏,使其在处理原油泄漏、实现油水分离领域具有较好的应用前景。



(a) 化学提纯的麦秸秆纤维素 (b) 纤维素气凝胶 (c) 受压状态下的纤维素气凝胶

图4 麦秸秆纤维素及纤维素气凝胶

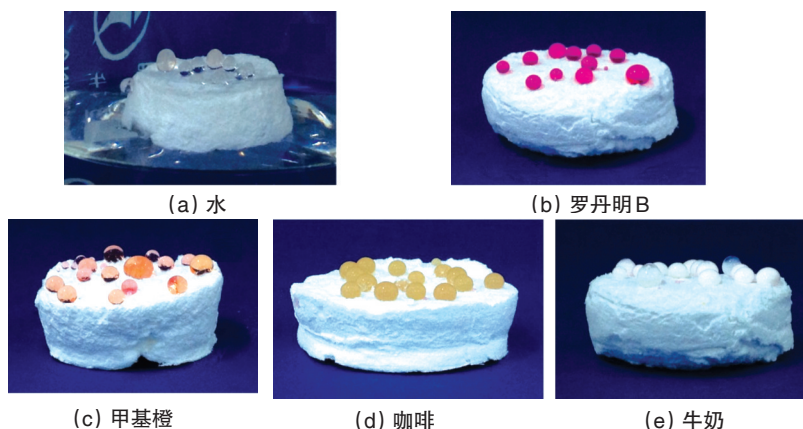
Fig. 4 Camera images of wheat straw cellulose and cellulose aerogel



(a) 吸油状态 (b) 吸油前尺寸测量 (c) 吸油后尺寸测量

图5 纤维素气凝胶的吸油性能

Fig. 5 Oil absorption property test of cellulose aerogel



(a) 水 (b) 罗丹明B (c) 甲基橙 (d) 咖啡 (e) 牛奶

图6 三甲基氯硅烷改性的纤维素气凝胶的疏水性能

Fig. 6 Hydrophobic performance test of cellulose aerogel modified by trimethylchlorosilane

2.1 纤维素气凝胶的微观形貌结构

图7为采用冷冻干燥所得到的纤维素气凝胶样品的SEM照片。如图7(a)所示,可以观察到连续的、致密的、多孔性的三维网状结构。在冷冻干燥过程中,样品的微观结构在原始位置上冰冻,而孔隙结构中的叔丁醇逐渐升华,最终被空气替代^[26]。整个过程处于真空、低温(25 Pa, -55°C)状态,叔丁醇升华时产生的表面张力极小,有效地保留了纤维素气凝胶

的三维网状结构,同时也减缓了样品的皱缩^[27]。

此外,网络中孔的大小分布略显不均,这可能是由于依次采用多种溶剂置换时产生的表面张力不均,导致有些网络结构的坍塌,造成孔洞的大小不一。放大倍数较高的图7(b)中可以观察到相互层叠、交织的三维网状结构,表明可能存在较高的比表面积和发达的孔隙结构,有利于获得优良的吸油性能。

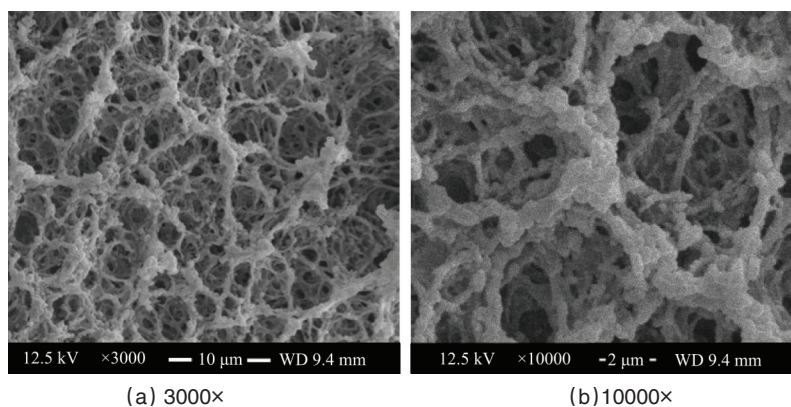


图7 纤维素气凝胶的SEM图

Fig. 7 SEM image of cellulose aerogel

2.2 纤维素气凝胶和原料的孔径分布

液氮温度下的 N_2 吸附分析为多孔材料的微观结构的探究提供了许多有价值的信息。经冷冻干燥得到的纤维素气凝胶的比表面积为 $99.17 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。木质纤维素气凝胶的 N_2 吸附—脱附等温线如图8所示。根据IUPAC气体吸附等温线的分类标准^[28],图8的吸附等温线符合II型吸附曲线,表明孔的直径大于10 nm。使用BJH方法确定材料的孔径分布,分析结果表明,材料的平均孔隙直径为16.47 nm,属于介孔材料。

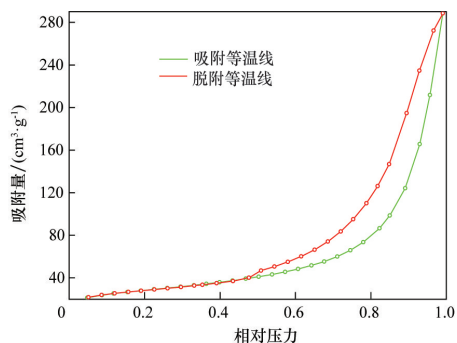


图8 纤维素气凝胶的 N_2 吸附—脱附等温线

Fig. 8 N_2 adsorption-desorption isotherms of cellulose aerogel

2.3 纤维素气凝胶和原料的晶型与化学组成

图9(a)显示了麦秸秆、化学提纯的麦秸秆纤维素与纤维素气凝胶的XRD谱图。其中,麦秸秆和化学提纯的纤维素呈现典型的天然纤维素I型结构,在 22.18° 附近出现的峰对应此

结构的典型晶面(002);此外,在 15.74° 附近出现的峰是此结构的典型晶面(101)和 $(10\bar{1})$ 的复合。而经过溶解再生法得到的纤维素气凝胶的晶型结构明显发生改变,由纤维素I型结构转变为纤维素II型结构;纤维素II型结构的典型晶面(101)、 $(10\bar{1})$ 和(002)的峰位在 12.34° 、 20.22° 和 21.96° 附近出现^[29]。根据Segal法经验公式,麦秸秆的结晶度为48.9%,而提纯的纤维素的结晶度升高至67.1%,这是因为无定形的半纤维素、木质素和少量抽提物的脱除,引起样品结晶度的相对升高。此外,纤维素气凝胶的结晶度为72.3%,表明氢氧化钠/聚乙二醇体系的溶解处理及随后的置换处理并没有降低样品的结晶度反而使样品的结晶度略微升高。

麦秸秆、化学提纯的麦秸秆纤维素与纤维素气凝胶的FTIR光谱如图9(b)所示。由图9(b)可以看出,麦秸秆、提纯的纤维素与纤维素气凝胶的红外谱图在 3313 cm^{-1} 附近均出现强烈的吸收峰,代表聚合物上O—H伸缩振动。此外,相对于麦秸秆和纤维素气凝胶,提纯的纤维素的红外谱图在 3313 cm^{-1} 附近的吸收峰的强度明显较高,这是因为前期的氢氧化钾脱半纤维素处理破坏了大量的分子内氢键所引起的;同时,纤维素气凝胶的红外谱图在此处的吸收峰的强度较低,这可能是由于纤维素上的部分羟基与聚乙二醇上的羟基之间形成了分子间氢键。此外,在 2883 、 1430 、 1353 和 893 cm^{-1} 附近的吸收峰,分别代表C—H伸缩振动、 CH_2 剪式振动、C—H弯曲振动和 β -D葡萄糖苷键,均为纤维素的特征吸收峰^[29]。其中,麦秸秆的红外谱图在 2883 cm^{-1} 附近分成两个强度稍低的吸收峰,这是因为木质素的存在所引起的。同时,麦秸秆的红外谱图在 1727 和 1636 cm^{-1} 附近具有明显的吸收

峰,分别代表木质素侧链羰基的吸收谱带和半纤维素的C=O伸缩振动;而提纯的纤维素与纤维素气凝胶的红外谱图在这两个峰位处的吸收峰的强度明显减弱,甚至消失,表明亚氯酸钠和氢氧化钾处理有效地脱除了原组分中木质素和半纤维

素^[30]。此外,麦秸秆和提纯的纤维素在 1430 cm^{-1} 处均具有较明显的吸收峰,代表纤维素I型结构;而纤维素气凝胶的红外谱图在此处的吸收峰减弱并向低波数方向移动,预示纤维素II型结构的形成^[21]。

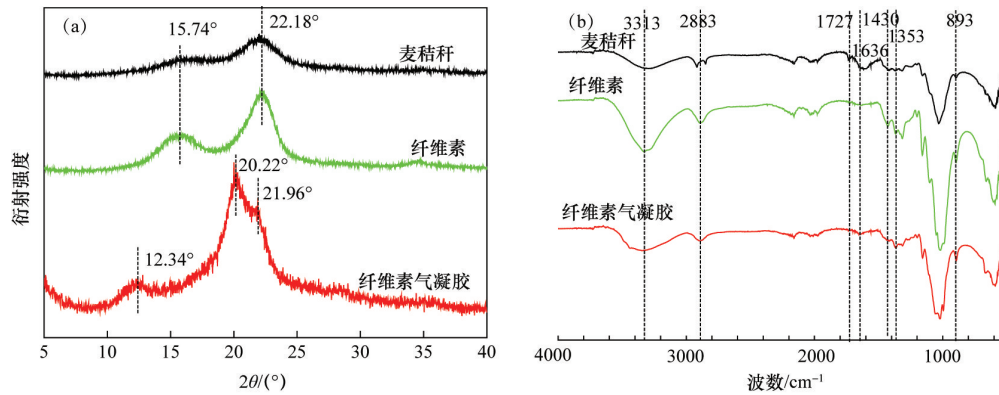


图9 麦秸秆、纤维素与纤维素气凝胶的X射线衍射谱图(a)和FTIR谱图(b)

Fig. 9 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of wheat straw, cellulose and cellulose aerogel

2.4 纤维素气凝胶和原料的热稳定性

麦秸秆、化学提纯的纤维素与纤维素气凝胶的热重(TG)与微商热重(DTG)曲线如图10所示。在所有的TG曲线中,150℃之前的微小失重均是由于样品内部水分的蒸发造成的。由麦秸秆的TG和DTG曲线可以得出,麦秸秆的第一阶段和第二阶段降解分别发生在266℃和325℃附近,降解率分别为13%和33%。对于提纯的纤维素和纤维素气凝胶,均只存在一步降解;从图10(b)可以得出,两者的最大峰值位置在350℃附近。由于半纤维素的降解主要发生在200~300℃之间,且半纤维素的降解速率比纤维素的降解速率慢^[31],因此麦秸秆在热解过程中形成了两个降解阶段^[32]。此外,提纯的纤维素和纤维素气凝胶的DTG曲线在350℃附近形成的最大峰

值与纤维素的降解有关。如图10所示,麦秸秆的降解速率比提纯的纤维素和纤维素气凝胶明显慢,且麦秸秆的剧烈降解阶段的起始温度也相对较低,表明前期的亚氯酸钠和氢氧化钾处理一定程度上提高了提纯的纤维素和纤维素气凝胶的热稳定性。同时,提纯的纤维素和纤维素气凝胶的TG和DTG曲线相似,说明氢氧化钠/聚乙二醇体系的溶解处理及随后的置换处理并没有降低样品的热稳定性。此外,由图10(a)可以看出,麦秸秆在700℃处的残渣含量最高,约为15%,这是因为麦秸秆中木质素的降解发生在整个过程中,在700℃时木质素仍有残渣剩余^[33]。而纤维素气凝胶在此温度下的残渣含量比纤维素的残渣含量高,这可能是由于在氢氧化钠/聚乙二醇溶液处理过程中引入了聚乙二醇分子。

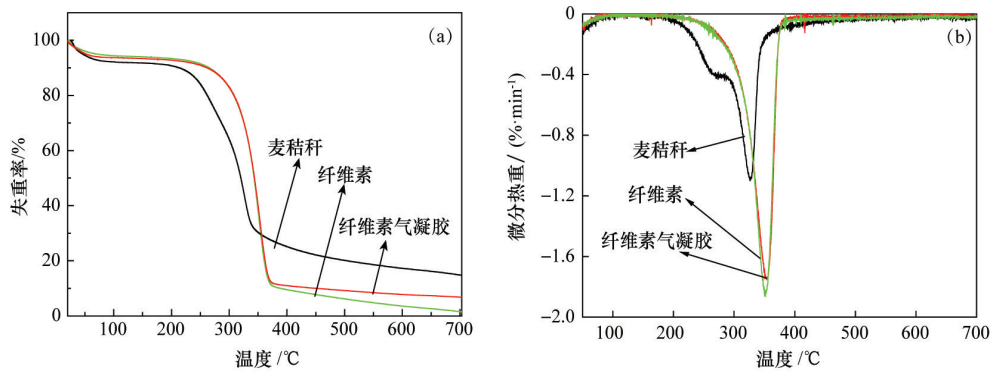


图10 麦秸秆、纤维素与纤维素气凝胶的TG(a)和DTG(b)曲线

Fig. 10 TG curves (a) and DTG curves (b) of wheat straw, cellulose and cellulose aerogel

3 结论

以化学处理提纯的麦秸秆纤维素为原料,通过溶解再生法制备出多孔性的纤维素气凝胶。本文中制备出的纤维素气凝胶具有优良的成型、承重和吸附能力,在扫描电镜下可

以观察到连续、层叠的三维网状结构,比表面积为 $99.17\text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.45\text{ cm}^3/\text{g}$;且经过三甲基氯硅烷改性后,具有良好的疏水性能。纤维素气凝胶的晶型从天然的纤维素I型结构转变为纤维素II型结构,结晶度为72.3%,相对于原料提高了

23.4%;同时,纤维素气凝胶的热稳定性也略微升高。证明了绿色、无毒、低廉的氢氧化钠/聚乙二醇溶液不仅可以作为良好的纤维素溶剂,且在处理过程中并未降低样品的结晶度和热稳定性。因此,试验制备的新型纤维素气凝胶可以作为绿色功能材料,在处理核废水、原油泄漏等领域具有良好的应用前景。除了材料本身具有的功能特性,该材料有望成为先进材料功能化的新平台。

参考文献(References)

- [1] 毕于运. 秸秆资源评价与利用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
Bi Yuyun. Study on straw resources evaluation and utilization in China [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2010.
- [2] Browne R, Saxena I. Cellulose: Molecular and structural biology: Selected articles on the synthesis, structure and applications of cellulose[M]. Dordrecht: Springer, 2007.
- [3] Schaefer D W, Keefer K D. Structure of random porous materials: Silica aerogel[J]. Physical Review Letters, 1986, 56: 2199-2202.
- [4] Lee J K, Gould G L. Polydicyclopentadiene based aerogel: A new insulation material[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 44(1): 29-40.
- [5] Biesmans G, Randall D, Francais E, et al. Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 225: 36-40.
- [6] Tamon H, Ishizaka H, Mikami M, et al. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. Carbon, 1997, 35(6): 791-796.
- [7] Gronauer M, Fricke J. Acoustic properties of microporous SiO₂-aerogel[J]. Acta Acustica United with Acustica, 1986, 59(3): 177-181.
- [8] Hrubesh L W, Pekala R W. Thermal properties of organic and inorganic aerogels[J]. Journal of Materials Research, 1994, 9(3): 731-738.
- [9] Fischer F, Rigacci A, Pirard R, et al. Cellulose-based aerogels[J]. Polymer, 2006, 47(22): 7636-7645.
- [10] Ding B, Cai J, Huang J, et al. Facile preparation of robust and biocompatible chitin aerogels[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(12): 5801-5809.
- [11] Pinkert A, Marsh K N, Pang S, et al. Ionic liquids and their interaction with cellulose[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6712-6728.
- [12] Schwertfeger F, Zimmermann A, Krempel H. Use of inorganic aerogels in pharmacy: USA, 6280744B1[P]. 2001-08-28.
- [13] Korhonen J T, Kettunen M, Ras R H, et al. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(6): 1813-1816.
- [14] Lindman B, Karlström G, Stigsson L. On the mechanism of dissolution of cellulose[J]. Journal of Molecular Liquids, 2010, 156(1): 76-81.
- [15] Cuculo J, Smith C, Sangwatanaroj U, et al. A study on the mechanism of dissolution of the cellulose/NH₃/NH₄SCN system. II[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32(2): 229-239.
- [16] Hattori M, Koga T, Shimaya Y, et al. Aqueous calcium thiocyanate solution as a cellulose solvent. Structure and interactions with cellulose [J]. Polymer Journal, 1998, 30(1): 43-48.
- [17] Frey M W, Li L, Xiao M, et al. Dissolution of cellulose in ethylene diamine/salt solvent systems[J]. Cellulose, 2006, 13(2): 147-155.
- [18] Matsumoto T, Tatsumi D, Tamai N, et al. Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl·DMAc[J]. Cellulose, 2001, 8(4): 275-282.
- [19] Johnson D C, Nicholson M D, Haigh F C. Dimethyl sulfoxide/paraformaldehyde: A nondegrading solvent for cellulose[J]. 1975.
- [20] Yan L, Gao Z. Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution[J]. Cellulose, 2008, 15(6): 789-796.
- [21] Zhang S, Li F X, Yu J Y. Structure and properties of novel cellulose fibres produced from NaOH/PEG-treated cotton linters[J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19(12): 949-957.
- [22] 卢芸, 孙庆丰, 李坚. 高频超声法纳米纤维化纤维素的制备与表征[J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.
Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of nanofiber films and foams based on ultrasonic nanofibrillated cellulose from wood[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(15): 17-22.
- [23] Schwertfeger F, Frank D, Schmidt M. Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 225: 24-29.
- [24] Shi F, Wang L, Liu J. Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process[J]. Materials Letters, 2006, 60(29/30): 3718-3722.
- [25] Weimer P, Hackney J, French A. Effects of chemical treatments and heating on the crystallinity of celluloses and their implications for evaluating the effect of crystallinity on cellulose biodegradation[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 48(2): 169-178.
- [26] Mellor J D. Fundamentals of freeze-drying[M]. London: Academic Press Inc., 1978.
- [27] Inoue T, Osatake H. A new drying method of biological specimens for scanning electron microscopy: The t-butyl alcohol freeze-drying method [J]. Archives of Histology and Cytology, 1988, 51(1): 53-59.
- [28] Hu X, Hu K, Zeng L, et al. Hydrogels prepared from pineapple peel cellulose using ionic liquid and their characterization and primary sodium salicylate release study[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(1): 62-68.
- [29] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12): 1781-1788.
- [30] Li J, Lu Y, Yang D, et al. Lignocellulose aerogel from wood-ionic liquid solution (1-allyl-3-methylimidazolium chloride) under freezing and thawing conditions[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(5): 1860-1867.
- [31] Ren J, Sun R, Liu C, et al. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(4): 406-414.
- [32] Rodrigues Filho G, Monteiro DS, Meireles CdS, et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(1): 74-82.
- [33] Tejado A, Pena C, Labidi J, et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8): 1655-1663.

(责任编辑 刘志远)