

农作物与其剩余物制备纳米纤维素研究进展*

宋孝周¹ 吴清林² 傅峰³ 郭康权¹

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100;

2. 路易斯安那州立大学可再生自然资源学院, 美国巴吞鲁日 70803; 3. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

【摘要】 简要介绍了农业纤维主要组成成分,从原料种类、制备方法、纳米纤维素的性质及应用4个方面综述了利用农作物及其剩余物制备纳米纤维素的国内外研究进展。深入分析了利用农作物及其剩余物制备纳米纤维素在尺寸表征、表面改性、制备工艺及应用方面存在的主要问题及解决思路,为农作物及其剩余物的高值化应用提供参考。

关键词: 农作物 农业剩余物 纳米纤维素 综述

中图分类号: F323.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)11-0106-07

Research Progress of Nanocrystalline Cellulose Prepared from Crops and Agricultural Residues

Song Xiaozhou¹ Wu Qinglin² Fu Feng³ Guo Kangquan¹

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. School of Renewable Natural Resources, Louisiana State University, Baton Rouge 70803, U. S. A

3. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract

The preparation of nanocrystalline cellulose using crops and agricultural residues has attracted wide attention recently. The primary composition of agricultural fibers was introduced. Research progress of nanocrystalline cellulose prepared from crops and agricultural residues was reviewed in terms of raw material kinds, preparation method, properties and application of nanocrystalline cellulose. The main problems in terms of dimensional measurement, surface modification, preparation technology and application were analyzed. The corresponding solution ways were put forward. The preparation of nanocrystalline cellulose is a high value-added application for crops and agricultural residues.

Key words Crops, Agricultural residues, Nanocrystalline cellulose, Review

引言

纳米纤维素是指有一维空间尺寸为纳米级别(1~100 nm)的微晶纤维素,它有多种不同的描述,如:纳米微晶纤维素、纤维素纳米晶体、纤维素晶须、纤维素纳米纤丝等。纳米纤维素具有纤维素的基本结构与性能,还具有纳米颗粒的特性,如巨大的比表面积、良好的机械性能、超强的吸附能力和较高的反

应活性,应用非常广泛。植物纤维、被囊动物及部分细菌均可用于加工纳米纤维素,农作物及其剩余物中蕴藏着丰富的天然植物纤维,利用其制备纳米纤维素已成为众多研究者竞相开展的研究课题。

我国是一个农业大国,农作物种类多、产量大,农业剩余物资源也十分丰富,仅秸秆一项年产就达7亿t以上。但是,农业剩余物除了部分用作燃料、饲料、人造板产业及秸秆还田外,绝大部分未得到有

收稿日期:2010-11-16 修回日期:2011-01-13

* 西北农林科技大学人才专项资金资助项目(Z111020906)和西北农林科技大学基本科研业务费专项资金资助项目(QN2009044)

作者简介:宋孝周,副教授,主要从事生物质复合材料研究,E-mail: xzhsong@163.com

通讯作者:郭康权,教授,博士生导师,主要从事农业生物环境与能源研究,E-mail: jdgkq@nwsuaf.edu.cn

效利用, 秸秆经过技术处理后利用的仅占约 2.6%^[1], 高附加值的加工利用技术鲜有报道。本文综合评述利用农作物及其剩余物制备纳米纤维素的研究和应用进展, 分析存在的主要问题并提出解决思路, 为农作物及其剩余物的高值化应用提供参考。

1 农作物及其剩余物种类和制备纳米纤维素方法

1.1 制备纳米纤维素的农作物及其剩余物种类

农业纤维来源广泛、可再生, 其细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 表 1 列举了部分农业纤维的主要化学成分^[2-8], 可以看出农作物及其剩余物中富含纤维素, 是制备纳米纤维素的重要来源。目前, 已有报道制备出纳米纤维素的农作物及其剩余物有: 棉花、甘蔗渣、剑麻、马铃薯渣、洋麻、苧麻、木薯渣、大麻、椰壳、甜菜渣、棉秆、麦秸、稻秸、豆荚、豆秆、菠萝叶、丝瓜、香蕉秆、芜菁甘蓝以及亚麻等^[3-18]。

表 1 农业纤维的主要化学成分

Tab. 1 Main chemical components of agricultural fibers

纤维来源	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
麦秸	33~38	26~32	17~19	6~8
稻秸	28~36	23~28	12~14	14~20
棉秆	43.18	19.01	21.05	3.09
蔗渣	32~48	19~24	23~32	1.5~5.0
香蕉	60~65	6~8	5~10	4.7
椰壳	36~43	0.15~0.25	41~45	2.7~10.2
菠萝叶	81.27	12.31	3.46	0.7~0.9
丝瓜	60~63	19.4~22	10.6~11.2	0.7
洋麻	63.5	17.6	12.7	2.2
剑麻	60~75.2	10.0~16.5	7.6~12.0	
苧麻	68.6~85.0	3.0~13.1	0.5~0.6	
豆荚	56.4	12.5	18.0	
棉花	97.7	0.5	0.4	
大麻	75.56	10.66	6.61	

1.2 制备方法

在制备纳米纤维素之前, 农业纤维需要除去半纤维素、木质素及少量其他成分, 如糖、果胶、蜡质及色素等。制备方法主要有物理机械法、化学处理法和蒸汽爆破法, 通常是将上述几种方法结合起来制备纳米纤维素。

1.2.1 物理机械法

物理机械法包括精磨、冷冻碾磨、高压均质等机

械纤维化处理过程。精磨过程被广泛应用在造纸工业, 纤维浆液多次通过带有沟槽的磨盘间隙, 使初生壁和次生壁的 S1 层被剥落, S2 层暴露, 细胞壁松动; 高压均质利用高压阀将试样从小室通过一窄缝挤出, 试样受到剪切和冲击力, 同时伴随压力突然降低, 使得纳米纤维素分散更加均匀; 冷冻碾磨利用液氮将纤维冷冻, 在强烈的剪切作用下使细胞壁断裂解纤。Jonoobi 等将洋麻韧皮纤维在 15% 的氢氧化钠和 0.1% 的蒽醌混合溶液中高温蒸煮, 再进行漂白处理, 然后通过精磨、冷冻碾磨及高压均质使洋麻纤维达到纳米级^[5]; Hassan 等将漂白过的稻秸浆液精磨 30 次, 磨盘间隙 9 μm, 再高压均质 10 次, 分离出稻秸纳米纤维素^[10]; Wang 等利用冷冻碾磨结合高压震颤制备出豆秆纳米纤维素^[19]。

1.2.2 化学处理法

化学处理方法主要是酸水解, 硫酸和盐酸被广泛应用在纳米纤维素的制备中, 利用氢溴酸和磷酸也有报道。酸起到催化剂的作用, 氢离子首先进入纤维素无定形区破坏氢键, 使无定形区先水解破裂生成葡萄糖等水溶性物质, 结晶区中一些晶形不完美的部分也会发生水解, 另外, 连接糖环的 β-1, 4-糖苷键在合适的氢离子浓度下发生一定程度的裂解, 使得纤维素聚合度下降。

目前, 酸水解辅助机械处理是农作物及其剩余物制备纳米纤维素的主要方法, 利用此方法已制备出纳米纤维素的农作物及其剩余物有: 丝瓜^[3]、豆荚^[4, 20]、棉花^[7]、大麻^[8]、椰壳^[11]、苧麻^[12]、木薯^[13]、香蕉秆^[14]、亚麻^[15]、麦秆^[21]、甘蔗渣^[22]以及剑麻^[23]等, 但不同研究者所采用的工艺不完全相同, 基本工艺流程如图 1 所示, 图 2 是利用硫酸水解结合高压均质得到棉花纳米纤维素的透射电镜照片。

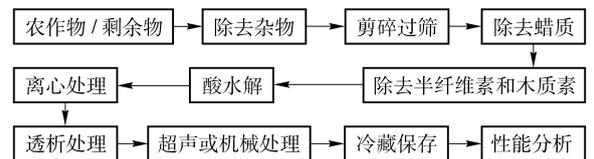


图 1 酸水解辅助机械处理制备纳米纤维素的基本工艺流程

Fig. 1 Basic technical process of the preparation of nanocrystalline cellulose through acid hydrolysis combining mechanical treatment

除了酸水解外, 利用酶水解制备纳米纤维素也有报道。Satyamurthy 等^[24]、蒋玲玲等^[25]利用木霉菌水解棉花微晶纤维素和天然棉纤维制备纤维素纳米晶体, Siqueira 等^[26]利用两种商业纤维素酶水解剑麻纤维并结合机械处理制备出剑麻纳米纤维素。

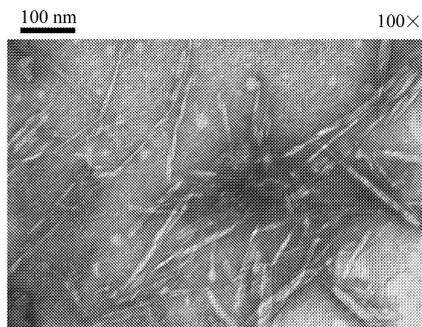


图2 棉花纳米纤维素的透射电镜照片
Fig.2 Transmission electron micrograph of nanocrystalline cellulose obtained from cotton

1.2.3 蒸汽爆破法

蒸汽爆破也是一种分离纳米纤维素的方法。原料在较高的压力和温度下被蒸汽浸润,突然降压产生的热机械力使纤维结构分解。在碱性环境下进行蒸汽爆破,导致半纤维素和木质素之间的链接断裂,半纤维素和木质素分解生成糖和酚类化合物。Cheriana 等将菠萝叶在质量分数 2% NaOH 溶液中进行蒸汽爆破,经清洗、反复漂白后又在质量分数为 11% 草酸溶液中高压处理 15 min 再进行蒸汽爆破,水洗至中性,经机械搅拌得到纳米悬浮液^[17]; Kaushik 等通过碱性蒸汽爆破、质量分数 8% H₂O₂ 的漂白处理、质量分数 10% HCl 的酸处理、机械剪切分散处理从麦秆中分离出纳米纤维素^[27]; Deepa 等通过蒸汽爆破结合化学、机械处理制备出香蕉纳米纤维素^[28]。

2 农作物及其剩余物纳米纤维素性质

农业纳米纤维素具有纳米颗粒的特性,其性质与原农业纤维有较大的区别,原料种类不同以及制备工艺的差异对纳米纤维素的性质有着显著的影响。

2.1 纳米纤维素的几何特性

纳米纤维素几何特性研究主要借助于穿透式电子显微镜、原子力显微镜以及光散射技术。纤维预处理方式、酸的浓度、酸的种类、酸与纤维比例、酸水解的时间、温度、气爆参数、机械处理方式及次数等因素都会影响到纳米纤维素的几何特性。表 2 列出了部分农作物及其剩余物纳米纤维素的尺寸,由于原料、制备方法及工艺参数不同,纤维素的纳米尺度也有一定的差异。

对纳米纤维素的形态研究,Revol 揭示了海藻纳米纤维素晶体在横切面上几乎是正方形,被囊动物纳米纤维素晶体横切面形状是矩形;纳米纤维素的轴向特征也因来源不同而表现出不同的特点,细菌和被囊动物纳米纤维素呈现出扭曲的、半螺旋的缎

带状^[12]。但是,对于从农作物及剩余物中提取纳米纤维素的形态研究还未见相关报道。

2.2 纳米纤维素的结晶度

农业纳米纤维素在制备过程中,除去了半纤维素和木质素,纤维素无定形区和一些结晶不完全的微晶区被水解,葡萄糖分子链重新排列,晶区的微晶结构变化较小,规整的晶区结构得到保护,使得纳米纤维素的结晶度比原纤维高。Teixeira 等通过 X 射线衍射测得白色棉花纤维的结晶度指数是 77%,其纳米纤维素是 91%^[7], Jonoobi 测得洋麻韧皮纤维及其纳米纤维素的结晶度指数分别是 48.2% 和 81.4%^[5]。对丝瓜^[3]、大麻^[8]、稻秸^[29]、马铃薯^[29]以及木薯^[30]纳米纤维素结晶度指数进行测量,结果都比原纤维的高。

Rosa 等用质量分数为 64% 的硫酸在 45℃ 条件下水解椰壳纤维 120 min,得到的椰壳纳米纤维素结晶度指数较高为 65.9%,延长水解时间,结晶度指数有所下降,原因在于水解时间延长,不但纤维素无定型区水解,部分结晶区也会遭到破坏^[11]。Chen 等^[20]和 Teixeira 等^[22]分别研究硫酸水解得到豆荚和蔗渣纳米纤维素的结晶度指数,也得到类似的结论。

表 2 农作物及其剩余物纳米纤维素的尺寸

Tab.2 Sizes of nanocrystalline cellulose prepared from crops and agricultural residues

纳米纤维素来源	直径/nm	长度/nm
棉花 ^[7]	6~18	85~225
椰壳 ^[11]	6	80~500
甘蔗渣 ^[22]	4~11	255±55
豆荚 ^[20]	7~12	240~400
麦秸 ^[21]	10~80	>1 000
亚麻 ^[15]	10~30	100~500
丝瓜 ^[3]	5.2±1.3	242±86
洋麻 ^[5]	10~90	>1 000
木薯渣 ^[13]	2~11	360~1 700
大麻 ^[8]	30~100	>1 000
香蕉秆 ^[14]	5	500~1 000
剑麻 ^[12]	3~5	100~500
苧麻 ^[12]	6~8	150~250
菠萝叶 ^[17]	5~60	200~300
马铃薯渣 ^[18]	5	

2.3 纳米纤维素的热稳定性

农作物及其剩余物纳米纤维素在制备过程中大量纤维素链段被破坏和断裂,形成许多缺陷点,这些

低分子链段和缺陷点吸热后会在较低的温度下逐步分解。与此同时,农业纤维被加工成纳米纤维素后,粒径变小,聚合度降低,比表面积增加,表面上的末端碳和外露的反应活性基团增加,这些因素导致其热稳定性降低。

Teixeira 等研究表明棉花纳米纤维素的开始降解温度低于棉纤维,酸水解降低了纤维素晶体的热稳定性,降解反应首先发生在包含硫酸基的纤维素链单元,硫酸基促进了脱水反应,促进了纤维素的降解反应,硫酸基取代羟基降低了纤维素链单元降解的活化能^[7]。Rosa 等研究显示在其他条件相同的情况下,酸水解时间越长,椰壳纳米纤维素的热稳定性相对越差,少量残余的木质素有助于椰壳纳米纤维素热稳定性的提高^[11]。Teixeira 等测得木薯及其纳米纤维素的开始热降解温度分别是 280℃ 和 220℃^[13]。Chen 等研究表明硫酸对豆荚纤维水解时间越长,其纳米纤维素的热稳定性越差^[20]。

3 农作物及其剩余物纳米纤维素的表面改性

为了改善纳米纤维素的分散性、稳定性以及与其他高聚物的相容性,需对其实施表面化学改性或加入表面活性剂。Jonoobi 等用丙酮和甲醇的混合液抽提洋麻韧皮纤维 6h,利用吡啶作为催化剂加入足量的乙酸酐进行乙酰化处理,除去未反应的乙酸酐和乙酸副产品,用机械分离方法制备出乙酰化洋麻纳米纤维素具有疏水性的特点,在丙酮和甲醇中能形成稳定的悬浮液,分散性较好,没有乙酰化的纳米纤维素则有部分沉淀^[31]。Menezes 等利用不同链长的有机酰氯通过酯化反应对苧麻纳米纤维素进行化学改性,增加了枝接纳米粒子的非极性,改善了苧麻纳米纤维素在疏水性聚合物中的分散性,而其结晶度没有发生改变^[32]。Siqueira 等研究表明剑麻纳米纤维素表面经十八烷基异氰酸酯改性处理可改善其与聚己内酯的相容性,而且改善了纳米复合材料的热机械性能^[33]。

孙林用硅烷偶联剂对棉花纳米纤维素表面进行改性,使其表面的羟基被硅烷化,改性后的棉花纳米纤维素表面极性键降低,粒子之间的作用力大大减弱,在弱极性的溶剂中有良好的分散性,增加了其作为增强相在高聚物中的相容性和分散性。改性后的棉花纳米纤维素热稳定性得到明显改善,吸水率明显下降,改性前后棉花纳米纤维素的晶型没有发生变化,结晶度有所降低^[34]。Lin 等研究表明乙酰化处理后的棉花纳米纤维素极性降低,在不同有机溶剂中展现出良好的分散性^[35]。

4 农作物及其剩余物纳米纤维素在复合材料中的应用

自从 Favier 等^[36]首次宣布利用纳米纤维素作为复合材料增强相以来,将纳米纤维素分散到聚合物基体中得到了越来越多的新型纳米复合材料。图 3 是利用植物纳米纤维素与有机玻璃复合制备纳米纤维素晶体,晶体膜的透明性良好。



图 3 纳米纤维素晶体复合膜

Fig. 3 Composite film of nanocrystalline cellulose

Dalmas 等从甜菜浆中分离出纳米纤维素,以苯丙胶乳为基体通过蒸发铸造和冷冻干燥后热压两种方法分别制备纳米复合材料,甜菜纳米纤维素能有效增强复合材料的力学和热稳定性能。但是,通过冷冻干燥后热压成型的方法其增强效果比蒸发铸造的方法差^[37]。

Bras 等通过蒸发铸造制备甘蔗渣/天然橡胶纳米复合膜,蔗渣纳米纤维素明显改善复合材料的杨氏模量和抗拉强度,纳米复合材料的玻璃化转变温度没有发生变化,但其抗蒸汽渗透性降低^[38]。Siqueira 等利用机械、酶和酸水解制备剑麻纳米纤维素,通过蒸发铸造制备出 0.5 ~ 1 mm 厚的剑麻/天然橡胶纳米复合膜,硫酸水解得到的剑麻纳米纤维素明显增加了复合膜的断裂延伸率,酶水解在机械处理之前或之后制备的纳米纤维素,对复合膜的增强效果有所不同,酶水解在机械处理之前的纳米纤维素更能增加复合膜的硬度^[39]。

Chen 等将豆荚纳米纤维素与豌豆淀粉混合制备纳米复合膜,豆荚纳米纤维素增强了复合膜的抗拉强度、断裂伸长率、耐水性和透明性,在其他条件相同的情况下,酸水解纤维时间越长,制备的复合膜吸收紫外光的能力明显增强,但热稳定性降低^[20]。Cao 等通过蒸发铸造制备亚麻/豌豆淀粉纳米复合膜,当亚麻纳米纤维素加入量在 0 ~ 30% 范围内,能明显改善复合材料的力学性能和抗水性能^[15]。Kaushik 等研究表明麦秸纳米纤维素和玉米淀粉表面功能基团的界面粘合,使得麦秆纳米纤维素能有效改善麦秸/玉米淀粉纳米复合材料的力学、抗水和阻挡性能,但是,当纳米纤维素的加入量超过 10%,阻挡性能反而会降低^[27]。

Cao 等研究了亚麻纳米纤维素增强水性聚氨酯纳米复合材料,当亚麻纳米纤维素加入量从零增加到 30%,纳米复合材料的杨氏模量和抗拉强度明显

增加,复合材料的玻璃化转变温度降低^[40]。Rodriguez 等研究了剑麻/聚乙酸乙烯酯纳米复合材料的吸水性和热稳定性能,结果表明即使在高湿度条件下,添加一定量的剑麻纳米纤维素也能改善极性高聚物的稳定性,当添加量超过渗透阈值后,纳米复合材料的吸水性和玻璃化转变温度几乎不发生变化^[41]。

此外,Teixeira 等^[13]和 Dufresne 等^[18]以甘油为增塑剂,分别将木薯和马铃薯纳米纤维素与其自身淀粉混合制备纳米复合材料,Wang 等^[42]将豆荚纳米纤维素分别和聚乙烯醇、聚丙烯、聚乙烯混合制膜,Alemdar 等^[21]、Pasquinia 等^[30]及 Orts 等^[43]分别制备出了麦秆/马铃薯淀粉、木薯/天然橡胶及棉花/马铃薯淀粉纳米复合材料。

5 农作物及其剩余物制备纳米纤维素研究存在的问题

5.1 尺寸表征

准确测量纳米纤维素的尺寸分布对于确定纳米悬浮液的密度、分析悬浮液的相分离以及手性向列液晶的形成非常关键。目前,纳米纤维素的长度和直径测量主要通过透射电子显微镜(TEM)拍摄照片,然后利用图形分析软件进行测量和统计,但是利用 TEM 分析时由于样品在负染色后需要干燥,纳米纤维素的 TEM 图像表现出粒子的团聚现象,纳米纤维素互相纠缠很难判断出单个纳米纤维素的末端,导致过高估计纳米纤维素的尺寸;此外,纳米悬浮液是非均质的,有单个纤维素晶须存在,也有几个单晶组成的粒子存在,这也容易造成尺寸表征差异较大。冷冻透射电镜是在低温下检测冷冻含水样品的实验手段,采用冷冻模式可以阻碍纳米纤维素的聚接,获得更高分辨率的纳米纤维素形态照片,有利于准确测量纳米纤维素的尺寸。

5.2 表面改性

农业纳米纤维素的表面含有丰富羟基,具有亲水性的特点,更易和水溶性的聚合物基体复合制备纳米材料,而与有机溶剂的相容性不好。此外,纳米纤维素极易团聚,团聚后很难用物理方法使其再分散,影响其应用范围。改性的目的是在纳米纤维素表面引入稳定基团以得到更好的分散效果,调整纳米纤维素的表面能可以改变相容性,特别是改善与非极性或疏水性聚合物基体的相容性。添加表面活性剂是一种简单的、非共价键结合的表面改性方法,但却不能持久;化学改性方法有酯化、醚化、氧化、甲基硅烷化以及聚合物接枝等。磺化、羧化及接枝反应可以在纳米纤维素表面生成离子基团,乙酰化处

理可以使纳米纤维素生成疏水性表面,硅烷化处理可在纳米纤维素表面引入功能基团。最好的改性方法是只改变纳米纤维素的表面,不损伤纳米纤维素本身的结构,保持其原有形态及晶型的完整性,避免任何形态的转化,同时引入新的功能基团赋予纳米纤维素新的功能和特性。

5.3 制备工艺

5.3.1 制备方法

尽管采用物理机械、化学水解以及蒸汽爆破等方法均可制得至少有一维尺寸为 1~100 nm 的纳米纤维素,但不同方法均有局限性。强酸水解对设备要求高,反应体系有大量的酸和杂质,回收和处理反应后的残留物困难;酶水解过程缓慢,对酶要求高,水解过程需要不断补充酶;物理机械和蒸汽爆破法制备需要采用特殊的设备和使用高压,能量消耗比较大,制备的纳米纤维素粒径分布较宽。现有文献报道中多是将上述几种方法互相结合来制备纳米纤维素,最大限度发挥不同方法的优势^[44-45],但是研发绿色、高效制备和分离纳米纤维素的方法刻不容缓。

5.3.2 非纤维素成分的影响

在制备农业纳米纤维素时,农业纤维中的半纤维素、木质素以及果胶等非纤维素成分可通过碱处理、过氧化物处理以及有机溶剂处理被除掉。但是,也有研究表明残余的非纤维素成分还有有利的一面,非纤维素多糖如半纤维素、果胶的存在可以限制纳米纤维素之间的结合,有利于减少纳米纤维素之间的聚接;少量残余的木质素有助于提高纳米纤维素热稳定性,这方面的机理还需要进行深入研究。此外,还应加大分解产物的应用研究。

5.3.3 纳米尺度的可控性

纳米纤维素的几何尺寸是影响纳米复合材料增强效果的重要因素,纳米尺寸受原料来源、制备方法以及工艺参数的影响较大,现有方法制备的纳米悬浮液中包含有多种尺寸,实现纳米尺寸的可控性是目前工艺研究的重点内容之一。离心是通过旋转运动产生的离心力实现固-液或液-液分离的,因此,在相同的时间内,如果采用不同的转速就会产生不同的离心力,不同的离心力会使与之相应体积或长度的纳米纤维素分离出来,从而在制备过程中实现纳米尺度的可控性。

5.4 应用问题

目前,利用农业纳米纤维素与橡胶、淀粉、塑料等基体复合制备纳米增强复合膜的报道较多,其中利用蒸发铸造技术制备复合膜已获满意的结果,在缓慢蒸发过程中,纳米纤维素有充足的时间相互连

接形成网状,这种连接能力与纳米纤维素的布朗运动和重新排列有关。相反,在热压和挤出工艺中,聚合物基体粘度的任意变化被严重限制,相应阻碍了纳米纤维素之间的相互连接,挤出产生的剪切应力也影响到网状结构的形成。在复合材料性能研究方面,纳米纤维素对材料力学、光学、阻隔及热学性能的增强效果研究较多,但是纳米复合膜本身的密度、孔隙率等参数对自身性能的影响也很大,这方面的研究还未见报道。

除了纳米增强复合材料外,农业纳米纤维素还可应用在食品、造纸、包装及医药行业,在光学材料、

智能材料以及传感器领域也有潜在的应用前景,这些还需要进行广泛而深入地研究。

6 结束语

利用农作物及其剩余物制备纳米纤维素有着巨大的应用潜力和广阔的发展前景,但国内相关的报道甚少,这方面的研究尚处于起步阶段,相信随着越来越多研究者的加入,农作物及其剩余物制备纳米纤维素的研究将会有长足的发展,有望在国内发展成为一个新产业,推动我国农业的进步和发展。

参 考 文 献

- 李兴平. 浅析农作物秸秆的综合利用[J]. 洛阳理工学院学报:自然科学版,2010,20(3):8~11.
Li Xingping. Brief analysis of the comprehensive utilization of crop straw [J]. Journal of Luoyang Institute of Science and Technology: Natural Science Edition, 2010, 20(3): 8~11. (in Chinese)
- Reddy N, Yang Y Q. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications [J]. Trends in Biotechnology, 2005, 23(1): 22~27.
- Siqueira G, Bras J, Dufresne A. *Luffa cylindrica* as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals [J]. BioResources, 2010, 5(2): 727~740.
- Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1664~1671.
- Jonoobi M, Harun J, Shakeri A, et al. Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers [J]. BioResources, 2009, 4(2): 626~639.
- 宋孝周,郭康权,冯德君,等. 农作物秸秆特性及其重组材性能[J]. 农业工程学报,2009,25(7):180~184.
Song Xiaozhou, Guo Kangquan, Feng Dejun, et al. Characteristics of crop stalks and performance of their scrimber [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(7): 180~184. (in Chinese)
- Teixeira E D M, Correa A C, Manzoli A, et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers [J]. Cellulose, 2010, 17(3): 595~606.
- Wang B, Sain M, Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale [J]. Appl. Compos. Mater., 2007, 14(2): 89~103.
- El-Sakhawy M, Hassan M L. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(1): 1~10.
- Hassan M L, Mathew A P, Hassan E A, et al. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties [J]. Wood Science and Technology, Published Online: 17 September 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-010-0373-z>.
- 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.
- Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3479~3500.
- Teixeira E D M, Pasquini D, Curvelo A A, et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(3): 422~431.
- Zuluaga R, Putaux J, Restrepo A, et al. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization [J]. Cellulose, 2007, 14(6): 585~592.
- Cao X, Chen Y, Chang P R, et al. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals [J]. Express Polymer Letters, 2008, 2(7): 502~510.
- Dinand E, Chanzy H, Vign M R. Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp [J]. Food Hydrocolloids, 1999, 13: 275~283.
- Cheriana B M, Leao 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.
- Dufresne A, Dupeyre D, Vignon M R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 2080~2092.

- 19 Siro I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials' review [J]. *Cellulose*, 2010, 17(3):459 ~ 494.
- 20 Chen Y, Liu C H, Chang P R, et al. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(4): 607 ~ 615.
- 21 Alemdar A, Sain M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(2): 557 ~ 565.
- 22 Teixeira E D M, Bondancia T J, Teodoro K B R, et al. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations [J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 33(1): 63 ~ 66.
- 23 Moran J I, Alvarez V A, Cyras V P, et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers [J]. *Cellulose*, 2008, 15(1): 149 ~ 159.
- 24 Satyamurthy P, Jain P, Balasubramanya R H. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibers by controlled microbial hydrolysis [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(1): 122 ~ 129.
- 25 蒋玲玲, 陈小泉. 纤维素酶解天然棉纤维制备纳米纤维素晶体及其表征 [J]. *化学工程与装备*, 2008(10): 1 ~ 4.
Jiang Lingling, Chen Xiaoquan. Preparation and characterization of nano-crystalline cellulose from enzymolysis of cotton pulp [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2008(10): 1 ~ 4. (in Chinese)
- 26 Siqueira G, Lingua S T, Bras J, et al. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers [J]. *Cellulose*, 2010, 17(6): 1 147 ~ 1 158.
- 27 Kaushik A, Singh M, Verma G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 337 ~ 345.
- 28 Deepa B, Abraham E, Cherian B M, et al. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nanofibers obtained by steam explosion [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2): 1 988 ~ 1 997.
- 29 Abe K, Yano H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber [J]. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1 017 ~ 1 023.
- 30 Pasquinia D, Teixeira E M, Curvelo A A S, et al. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber [J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32(3): 486 ~ 490.
- 31 Jonoobi M, Harun J, Mathew A P, et al. Preparation of cellulose nanofibers with hydrophobic surface characteristics [J]. *Cellulose*, 2010, 17(2): 299 ~ 307.
- 32 Dufresne A, Belgacem M N. Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale [J]. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2010, 20(1): 1 ~ 10.
- 33 Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites [J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(2): 425 ~ 432.
- 34 孙林. 纳米微晶纤维素的制备、改性及其在聚合物中的应用研究 [D]. 广州: 华南师范大学, 2008.
- 35 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): 1 834 ~ 1 842.
- 36 Azizi Samir, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 612 ~ 626.
- 37 Dalmas F, Cavaille J Y, Gauthier C, et al. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites: influence of processing conditions [J]. *Composites Science Technology*, 2007, 67(5): 829 ~ 839.
- 38 Bras J, Hassan M L, Bruzesse C, et al. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites [J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32(3): 627 ~ 633.
- 39 Siqueira G, Tapin-Lingua S, Bras J, et al. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers [J]. *Cellulose*, 2011, 18(1): 57 ~ 65.
- 40 Cao X D, Dong H, Li C M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(3): 899 ~ 904.
- 41 Rodriguez N L G, Thielemans W, Dufresne A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites [J]. *Cellulose*, 2006, 13(3): 261 ~ 270.
- 42 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): 2 521 ~ 2 527.
- 43 Orts W J, Shey J, Imam S H, et al. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, 13(4): 301 ~ 306.
- 44 Zhou C J, Wu Q L, Yue Y Y, et al. Application of rod-shaped cellulose nanocrystals in polyacrylamide hydrogels [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353(1): 116 ~ 123.
- 45 Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review [J]. *BioResources*, 2008, 3(4): 1 403 ~ 1 418.