

油茶果壳中纳米纤维素的分离与成膜性能

姚 进^{1,2}, 李知函^{2,3}, 史军华^{1,2}, 曾广胜², 朱和平^{1*}

(1. 湖南工业大学 包装设计艺术学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 3. 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 以茶籽油生产过程中的废弃物——油茶果壳为研究对象, 首先采用亚硫酸盐预蒸煮实现纤维素、半纤维素和木素、茶皂素等组分的分离, 然后经硫酸热水解得到油茶果壳纳米纤维素(CNC), 最后压滤制得高强度透明薄膜。利用 SEM、TEM、XRD、TG、UV-vis、电子万能试验机对纳米纤维素及其薄膜进行了结构表征与热学性能、光学性能、力学性能测试。结果表明, 从油茶果壳中提取分离得到的纳米纤维素呈棒状, 直径为 6~10 nm, 长度为 300~500 nm, 属于纤维素 I 型, 结晶度为 68%, 热分解温度为 230 °C; 压滤制备得到的纳米纤维素薄膜厚度为 0.03 mm 时, 在 600~800 nm 波段处透光率为 76%~81%, 拉伸强度为 75.6 MPa, 可用于制备高强度的透明食品薄膜包装材料。

关键词: 油茶果壳; 纳米纤维素; 透明薄膜; 生态包装材料; 功能材料

中图分类号: TS71+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)11-1853-06

Seperation of Cellulose Nanocrystals Isolated from Fruit Shell of *Camellia Oleifera Abel* and Their Film-forming Property

YAO Jin^{1,2}, LI Zhi-han^{2,3}, SHI Jun-hua^{1,2}, ZENG Guang-sheng², ZHU He-ping^{1*}

(1. School of Packing Design and Art, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, Hunan, China; 2. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, Hunan, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Cellulose, hemicellulose and lignin, tea saponin and other components were first separated from the waste in the production process of tea seed oil-shell of *Camellia oleifera Abel* (SCOA) by using sulfite predigesting. Then, the obtained cellulose was thermally hydrolyzed by sulfuric acid to produce cellulose nanocrystals (CNC). Finally, transparent films with high tensile strength were obtained by filter pressing. SEM, TEM, XRD, TG, UV-vis and universal strength testing machine were used to characterize the internal structure and thermal properties of CNC, the optical properties and mechanical properties of the films. The results showed that the derived CNC possessed a rod-like structure with a diameter in the range from 6 to 10 nm and a length from 300 to 500 nm. In addition, the CNC belonged to I type cellulose, its crystallinity and decomposition temperature were about 68% and 230°C, respectively. The CNC film with 0.03 mm thickness exhibited transmittance between 76% and 81% at 600~800 nm wave-band with a tensile strength of 75.6 MPa. So, the CNC has a great potential for practical application in the field of food packaging.

Key words: shell of *Camellia oleifera Abel*; nanocellulose; transparent film; ecological packaging material; functional materials

Foundation items: Key Research and Development Project of Hunan Provincial Science and Technology

收稿日期: 2017-11-04; 定用日期: 2018-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170902

基金项目: 湖南省科技厅重点研发计划项目(2017WK2042); 湖南省自然科学基金项目(2017JJ4006); 湖南省研究生创新基金项目(CX2016B633); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放项目(KF201712); 湖南工业大学“绿色包装与安全”重点项目(2016ZBLZ02)与“绿色包装与安全”博士生专项项目(2016ZBLB02)

作者简介: 姚 进(1987—), 女, 博士生, E-mail: yaojindyx@163.com。联系人: 朱和平(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 电话: 0731-28182031, E-mail: hepingzhu2017@sina.com。

Department (2017WK2042); Natural Science Foundation of Hunan Province (2017JJ4006); Hunan Provincial Innovation Project Foundation for Postgraduate (CX2016B633); Opening Project of Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control and Development Project (KF201712); "Green packaging and safety" Key Project of Hunan University of Technology (2016ZBLZ02) and "Green packaging and safety" Special Project of Hunan University of Technology for Doctoral Students (2016ZBLB02)

随着地球人口高速增长,全球性的生态破坏、环境污染和资源短缺等问题日益凸显,如何对自然资源进行充分利用是当前人类面临的重要课题^[1]。木质纤维素是纤维素、半纤维素和木素的总称,是地球上最丰富、最廉价的可再生生物质资源,可作为生产清洁能源和精细化工品的基本原料,广泛存在于木材资源和非木材资源中^[2]。中国是一个木材资源相对贫乏,而非木材资源如竹子、芦苇、蔗渣等却十分丰富的国家。其中,油茶(*Camellia oleifera* Abel)为山茶科山茶属植物,主要分布在长江流域以南。据统计,中国现有油茶种植面积约 6000 万亩,年产茶籽 200 万吨左右^[3]。目前,油茶的主产物茶油和茶皂素已经广泛应用于食品、医药、日化等领域^[4],但油茶果壳作为油茶加工过程中最大的副产物,每年的油茶果壳产量为 400 万吨,其中大部分被丢弃或仅作为干柴进行燃烧,是对自然资源的极大浪费^[5]。

目前,有关油茶果壳利用的报道大多是以油茶果壳为原料,通过化学预处理后制备成多孔活性炭材料用来吸附染料和重金属离子,或通过热裂解制备生物油^[6]。Sun 对油茶果壳的主要化学成分进行分析后发现,其主要组分从高到低依次为:木素、半纤维素、纤维素、茶皂素和单宁酸。其中,纤维素质量分数约占 20%^[7]。纳米纤维素是一种拥有纳米尺度的天然材料,广泛存在于木质纤维素中,其直径一般在 100 nm 以下,长度从 100 nm 到几微米不等,具有优异的刚性强度和杨氏模量。另外,纳米纤维素还具有较高的比表面积,作为纳米复合材料增强相,具有十分广阔的应用前景^[8],但目前鲜见利用油茶果壳中的纤维素制备纳米纤维素的相关报道。

本文以油茶果壳为原料,采用亚硫酸盐蒸煮法和过氧化氢漂白脱除油茶果壳中非纤维组分,得到油茶果壳纤维素,再经过硫酸热水解制得油茶果壳纳米纤维素,并制备成纳米纤维素透明薄膜,并与常见的可降解高分子薄膜〔聚乳酸(PLA)、聚乙烯醇(PVA)〕进行了对比。旨在为制备高附加值的可再生纳米新材料和油茶果壳的高值化利用提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

油茶果壳,购于湖南大三湘油茶股份有限公司;

本实验所使用的硫酸、亚硫酸钠、过氧化氢、蒽醌、氢氧化钠等试剂均为 AR,购于国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇(型号 1799,醇解度 99%)和聚乳酸(PLA, $M_w=1 \times 10^5$)购于深圳市易生新材料有限公司。

Biosafe1200-98 超声波细胞破碎仪(中国赛飞公司);D8 ADVANCE X 射线多晶衍射仪(德国 Bruker 公司);SDT Q600 热重分析仪(美国 TA 公司);JSM-6510 扫描电子显微镜、JEM-2100 透射电子显微镜(日本 JOEL 公司);AG-IC50kN 电子万能试验机(日本 Shimadzu 公司);SPECORD 210 PLUS 紫外-可见分光光度计(德国 Analytik Jena AG 公司)。

1.2 纳米纤维素及其薄膜的制备

纤维素的分离与纯化:首先采用亚硫酸盐蒸煮法^[9]对油茶果壳中的综纤维素进行分离。称取 1 kg 绝干的油茶果壳、80 g 亚硫酸钠、15 g 氢氧化钠和 5 g 蒽醌,加入到电热旋转蒸煮锅中,加入 6 L 蒸馏水,密封后于室温下旋转浸渍 30 min。设定蒸煮锅的最高加热温度为 160 °C,升温时间为 60 min,保温时间为 45 min。蒸煮完成后,用自来水洗涤至中性,得到油茶果壳综纤维素,得率为 30%。准确移取 10 g 油茶果壳综纤维素至圆底烧瓶中,加入 0.2 g 氢氧化钠、2 mL 质量分数为 30%的过氧化氢溶液和 100 mL 去离子水,80 °C 油浴磁力搅拌下反应 90 min 后,离心洗涤至中性,即得到油茶果壳纤维素,得率为 54%。

纳米纤维素的制备:采用经典的硫酸热水解法制备纳米纤维素^[10]。精确称取 5 g 绝干油茶果壳纤维素至圆底烧瓶中,加入 30 mL 质量分数为 64%的浓硫酸水溶液,升温至 50 °C 反应 45 min,加入 300 mL 去离子水中止反应,高速离心洗涤至 pH 为中性,冷冻干燥即可得到油茶果壳纳米纤维素 CNC,得率为 51%。

纳米纤维素薄膜的制备:配制质量浓度 10~30 g/L 的油茶果壳纳米纤维素悬浮液,在超声波细胞粉碎仪中处理 10 min 后转移至滤膜系统中,采用真空抽滤法^[11]制备纳米纤维素膜,真空干燥后转移至恒温恒湿室中,以备后续表征。同时将 PVA 和 PLA 分别溶于去离子水和氯仿中,在聚四氟乙烯模具中浇铸成膜。

1.3 油茶果壳化学组分的测定

油茶果壳中的纤维素和半纤维素含量的测定参

见美国纸浆与造纸工业技术协会行业标准 TAPPIT257 om-09; 木素含量的测定参见 TAPPIT222 om-11; 灰分含量的测定参见 TAPPIT211 om-12; 抽提物含量的测定参见 TAPPIT207 cm-08^[12]。

1.4 纳米纤维素及其薄膜的表征

1.4.1 SEM 表征

纯化后的油茶果壳纤维素及油茶果壳纳米纤维素薄膜断裂面的形貌通过扫描电镜进行分析。采用离子溅射镀膜机对样品喷金处理后, 在加速电压 5 kV 下对样品进行观察。

1.4.2 TEM 表征

配制质量分数为 0.01% 的油茶果壳纳米纤维素悬浮液, 超声分散 30 min, 用移液枪取 20 μ L 滴到碳膜铜网上, 利用磷酸双氧铀染色剂在铜网上负染 2 min, 风干过夜。在 120 kV 加速电压下对油茶果壳纳米纤维素的形貌进行观察。

1.4.3 XRD 表征

取冷冻干燥后的油茶果壳纳米纤维素, 磨粉, 取样进行测试。样品的 X 射线衍射分析实验条件: 以 Cu K_{α} ($\lambda=0.154$ nm) 为靶材, 扫描衍射角(2θ)范围为 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$, 扫描步长 0.04° , 扫描速度 $0.02 (^{\circ})/s$ 。结晶度 (CrI) 的计算依据 Segal 经验公式^[13]:

$$\text{CrI} / \% = ((I_c - I_a) / I_c) \times 100$$

式中: I_c —纤维素 (002) 晶面的衍射强度; I_a —纤维素无定形区的衍射强度。

1.4.4 热学性能测试

称取 5~10 mg 冷冻干燥后的油茶果壳纳米纤维素, 在 SDT Q600 型热重分析仪上分析样品的热稳定性能。测试条件: 氮气保护, N_2 流量为 25 mL/min, 从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4.5 力学性能测定

采用电子万能试验机测定油茶果壳纳米纤维素薄膜的力学性能^[14]。测试条件: 恒温恒湿 (25 $^{\circ}\text{C}$ 、60% 湿度) 环境中, 首先测量薄膜的厚度, 然后将膜裁成 40 mm $\times$ 5 mm 长的矩形条, 使用 100 N 的传感器, 调整钳间距为 20 mm, 拉伸速率为 1 mm/min, 进行力学性能测定。每个样品做至少 3 个平行样, 取其算数平均值。

1.4.6 光学性能测试

采用紫外分光光度计对油茶果壳纳米纤维素薄膜进行扫描, 波长设置为 200~1000 nm, 扫描速率为 500 nm/min。

2 结果与讨论

2.1 原料的成分分析

对油茶果壳在纯化过程中的化学组分变化进行了分析, 结果如表 1 所示。

表 1 油茶果壳在纯化阶段的化学组分质量分数

Table 1 Chemical composition of SCOA at each stage of treatment

	w (油茶果壳) /%	w (油茶果壳综纤维素) /%	w (油茶果壳纤维素) /%
纤维素	17.8	65.6	84.0
半纤维素	19.5	11.6	—
木素	22.6	14.0	—
茶多酚	15.8	—	—
单宁酸	8.5	—	—
灰分	1.5	1.2	1.0

注: —表示未检测出。

未经处理的油茶果壳原料中含有质量分数为 22.6% 的木素、19.5% 的半纤维素和 17.8% 的纤维素, 表明油茶果壳可作为制备纳米纤维素的原材料。油茶果壳经亚硫酸盐法预蒸煮和过氧化氢漂白处理后, 非纤维组分, 如茶多酚、单宁酸、木素和半纤维素被大量去除, 油茶果壳综纤维素和油茶果壳纤维素中纤维素质量分数分别提高至 65.6% 和 84.0%, 表明本实验所采用的预处理方法适用于油茶果壳中纤维素的纯化与后续纳米纤维素的快速制备。

2.2 油茶果壳纤维素及纳米纤维素形态特征分析

油茶果壳纤维素与油茶果壳纳米纤维素的宏观形貌和微观结构如图 1 所示。

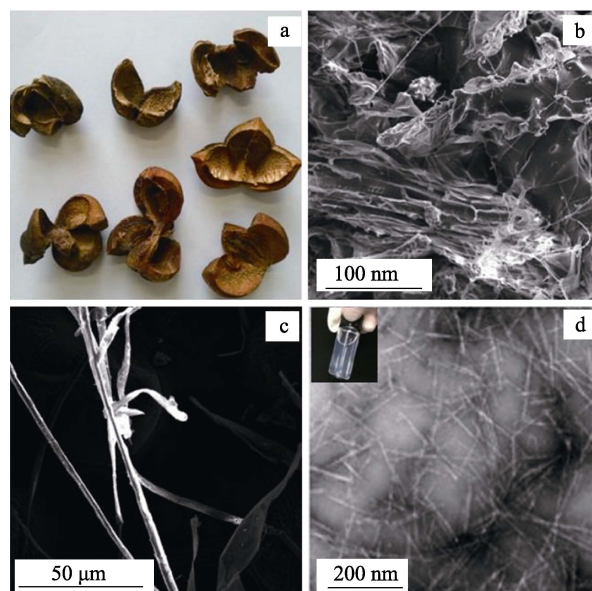


图 1 油茶果壳实物图 (a); 油茶果壳综纤维素 (b)、油茶果壳纤维素 (c) 的 SEM 图和油茶果壳纳米纤维素的 TEM 图 (d)

Fig. 1 Photo of raw SCOA (a), SEM images of purified holocellulose (b), cellulose (c) from SCOA, and TEM image of CNC (d)

天然油茶果壳原料的形貌如图 1a 所示, 经过亚硫酸盐蒸煮法脱除了茶多酚、单宁酸和部分木素的油茶果壳综纤维素中 (图 1b), 已经可以看到少量

的单根纤维和纤维束结构。而进一步采用过氧化氢漂白脱除残余木素和半纤维素后的油茶果壳纤维素中(图 1c),纤维束已经完全分散成单根纤维,适用于纳米纤维素的快速制备。将本实验制得的油茶果壳纳米纤维素分散于去离子水中,静置一周后仍然呈现良好分散状态,无明显絮聚现象(如图 1d)。对 100 个分散良好的油茶果壳纳米纤维素样品进行统计后发现,油茶果壳纳米纤维素长度(L)在 300~500 nm,直径(D)为 6~10 nm,具有较高的长径比($L/D>50$)。由于纳米纤维素晶体为天然高分子材料,不仅具有纳米材料的高比表面积,还具有极高的杨氏模量(150 GPa)和张力(10 GPa)^[15],可作为增强相应用于聚乳酸和聚羟基脂肪酸酯等可降解生物塑料中,起到增强增韧的作用。因此,本实验制得油茶果壳纳米纤维素具有广泛的应用前景。

2.3 XRD 分析

油茶果壳、油茶果壳纤维素和油茶果壳纳米纤维素的 X 射线衍射谱图见图 2。

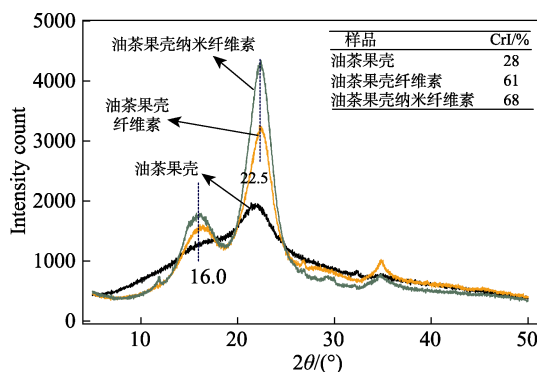


图 2 油茶果壳原料、油茶果壳纤维素和油茶果壳纳米纤维素的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of raw SCOA, purified cellulose and CNC

由图 2 可知,未经处理的油茶果壳原料中包含纤维素、半纤维素、木素、单宁酸和茶皂素这几种主要成分,纤维素含量不高,因此油茶果壳的结晶度较低(28%)。在纯化后的油茶果壳纤维素的衍射峰中, $2\theta=16.0^\circ$ 的衍射峰对应着纤维素 I 型的(101)晶面, $2\theta=22.5^\circ$ 左右的衍射峰对应着典型纤维素 I 型的(002)晶面,其结晶度提高至 61%。这是由于亚硫酸盐蒸煮预处理导致单宁酸、茶皂素和破坏了木素的非结晶区域,从而提高了油茶果壳纤维素的结晶度。而经硫酸热水解后制得的纳米纤维素的衍射峰强度更大,结晶度进一步提高至 68%,表明纤维素的无定形区被破坏,油茶果壳纳米纤维素的结晶度得到有效提高。结晶度的提高有助于增强纳米纤维素的强度,从而进一步提高其在可降解复合材料中的机械性能^[15-16]。

2.4 热重分析

油茶果壳、油茶果壳纤维素和油茶果壳纳米纤维素的 TG 曲线见图 3。

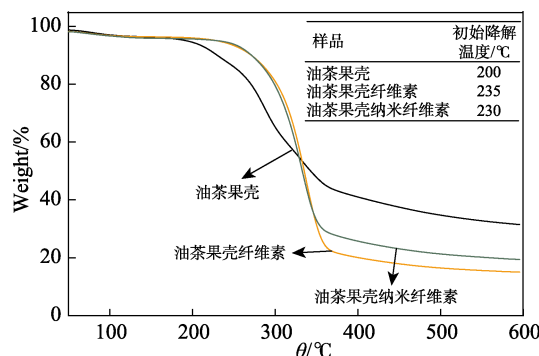


图 3 油茶果壳原料、油茶果壳纤维素和油茶果壳纳米纤维素的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of raw SCOA, purified cellulose and CNC

由图 3 可知,所有样品在 50~160 °C 均出现了轻微的质量损失(0.46%~0.86%),与样品中吸附的水蒸发有关。油茶果壳在 200 °C 左右开始出现明显的质量下降,其降解温度主要集中于 200~360 °C,这是由于原料中的单宁酸、茶皂素、半纤维素和木素发生脱水和热分解引起^[17]。相比较于油茶果壳原料,油茶果壳纤维素和纳米纤维素样品的热解温度分别上升至 235 和 230 °C。这表明脱除了单宁酸、茶皂素、半纤维素和木素后,样品的热稳定性得到显著提升。与油茶果壳纤维素相比,经硫酸热水解制得的纳米纤维素因为表面存在硫酸盐基团,从而略微降低了热稳定性。热重分析结果表明,通过亚硫酸盐预蒸煮、过氧化氢漂白和酸处理去除油茶果壳中的非纤维素杂质,可以提高油茶果壳纤维素纳米晶体的热稳定性。因此,本实验制得的油茶果壳纳米纤维素可应用于需要良好热稳定性的复合材料中。

2.5 纳米纤维素膜的力学性能分析

分别配制质量浓度为 10、20 和 30 g/L 的油茶果壳纳米纤维素悬浮液,减压抽滤后真空干燥成膜。表 2 是不同厚度的油茶果壳纳米纤维素膜与 PLA、PVA 薄膜的拉伸强度、拉伸应变和杨氏模量,图 4 为不同厚度的油茶果壳纳米纤维素薄膜的断裂面 SEM 图。

表 2 油茶果壳纳米纤维素膜及 PLA、PVA 薄膜的力学性能参数

	拉伸应变 /(mm/mm)	拉伸强度 /MPa	杨氏模量 /MPa
0.02 mm 纳米纤维素	0.03	70.1	5050
0.03 mm 纳米纤维素	0.04	75.6	5200
0.04 mm 纳米纤维素	0.02	66.6	4400
0.03 mm PLA 薄膜	0.04	36.0	4600
0.03 mm PVA 薄膜	0.03	47.2	5100

由表 2 可知, 纳米纤维素膜的力学性能随着膜厚度的增加先增强后降低。当膜厚度为 0.03 mm 时, 其拉伸强度和杨氏模量都达到最大值, 与同等厚度的 PLA 和 PVA 薄膜相比, 纳米纤维素薄膜具有更好的拉伸强度。结合图 4 中油茶果壳纳米纤维素薄膜的断裂面形貌进行观察, 发现纳米纤维素在薄膜中呈现有序层状排列, 内部结构紧密, 且随着

薄膜厚度增加, 层状致密程度也逐步提升。由于本文制备的油茶果壳纳米纤维素平均直径较小, 相比较于 0.02 和 0.04 mm 的纤维素膜中存在较多的微小孔洞, 0.03 mm 的纤维素膜在具有更加立体、密集的网状结构的同时, 还具有良好的膜表面平整性和均一性, 因而在力学性能测试中表现出更好的物理性能。

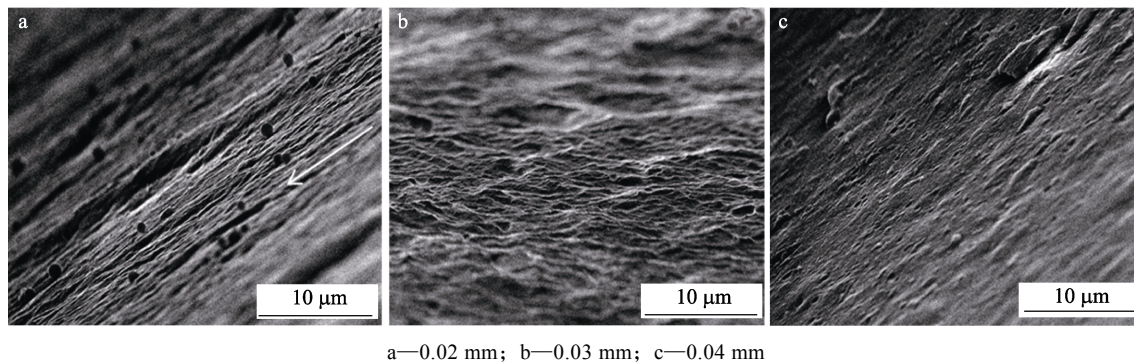


图 4 不同厚度的油茶果壳纳米纤维素薄膜的断裂面微观形态

Fig. 4 SEM micrographs of fractures surface of CNC films with different thickness

2.6 纳米纤维素膜的光学性能分析

0.03 mm 厚度的油茶果壳纳米纤维素膜、PLA 和 PVA 薄膜的紫外-可见光透过率曲线及纳米纤维素膜的实物照片见图 5。

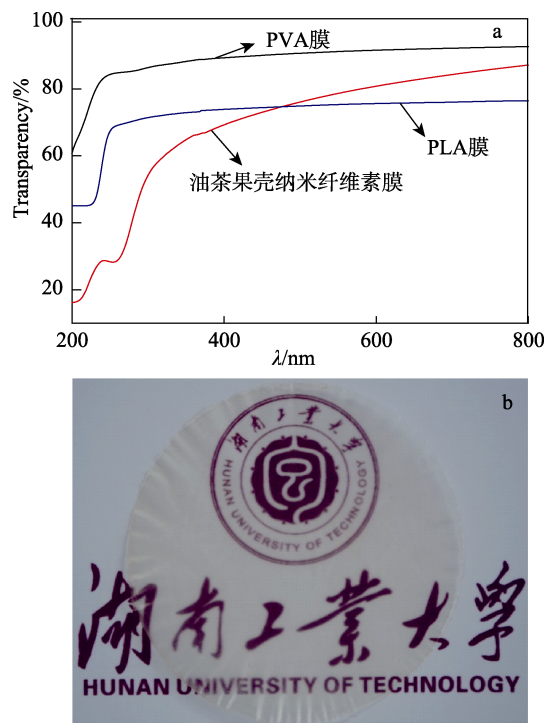


图 5 油茶果壳纳米纤维素膜、PLA 膜和 PVA 膜的紫外-可见光透过率 (a) 及油茶果壳纳米纤维素膜的数码图片 (b)

Fig. 5 Demonstration of the derived nanocellulose as a building block for the transparent nanopaper, (a) transmittance curves of the nanopaper, PLA and PVA film, (b) digital photo of the transparent nanopaper

如图 5a 所示, 在 400~800 nm 波段处, 纳米纤维素薄膜表现出较高的透光性, 透光率超过 60%, 尤其在 600~800 nm 波段处, 透光率为 76%~81%, 已超过目前商品塑料包装薄膜中的纯 PLA 薄膜 (73%), 但低于 PVA 薄膜 (91%)。结合图 5b 可以直观看出, 纳米纤维素膜的透明度较高, 可以清楚的看到背景图案和文字。这与膜的透明度与进入膜内部的光线发生的光吸收、光反射和光折射有关^[18]。本实验制得的油茶果壳纳米纤维素直径分布为 6~10 nm, 而可见光的波长范围为 380~780 nm。当纳米纤维素的直径远小于可见光波长时, 可见光通过纳米纤维素薄膜必然会引起光的散射和折射减少, 光透射更多, 从而具有良好的透明度^[19-20]。

3 结论

采用亚硫酸盐蒸煮预处理和硫酸热水解相结合的方式从油茶果壳中提取出长径比大于 50 的纳米纤维素, 再通过压滤的方式制得纳米纤维素透明薄膜, 并比较了同等厚度下的纳米纤维素膜、PVA 和 PLA 膜的光学性能和力学性能。实验结果表明, 油茶果壳纳米纤维素的结晶度和热分解温度分别为 68% 和 230 °C; 厚度为 0.03 mm 油茶果壳纳米纤维素膜的拉伸强度和杨氏模量分别为 75.6 和 5200 MPa, 在 600~800 nm 波段处, 透光率为 76%~81%, 具有良好的力学性能和光学性能, 可应用于食品薄膜包装材料, 从而为中国发展绿色、循环、低碳新型材料提供指导与参考。

参考文献:

- [1] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2011, 15(3): 1513-1524.
- [2] Jørgensen H, Kristensen J B, Felby C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities[J]. *Biofuel Bioprod Bio*, 2007, 1(2): 119-134.
- [3] Wang Linlin (王琳琳), Long Liujin (龙柳锦), Chen Xiaopeng (陈小鹏), *et al.* Characterization of mesoporous activated carbon from camellia oleifera shell and study on its porous structure [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2013, 64(2): 297-303.
- [4] Song Yaru (宋亚蕊), Liu Juan (刘娟), Peng Shaofeng (彭邵峰), *et al.* Main nutritional components in selenium-riched oil-tea camellia seeds and antioxidant activity of selenium-riched oil-tea camellia seed oil[J]. *Chin Oils Fat (中国油脂)*, 2014, 39(10): 39-44.
- [5] Chen Yaqi (陈亚琪), Kang Haiquan (康海权), Chen Qiuping (陈秋平), *et al.* Antioxidant of extracts from the fruit shell of camellia oleifera[J]. *Scientia Silvae Sinicae (林业科学)*, 2011, 47(3): 20-24.
- [6] Zhou Qin (周琴), Qiu Huihua (邱会华), Shen Jian (沈健), *et al.* Preparation of activated carbons from oiltea shell promoted by zinc chloride in vacuum[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(5): 500-504.
- [7] Sun F F, Tang S, Liu R, *et al.* Biorefining fractionation of the Camellia oleifera Abel hull into diverse bioproducts with a two-stage organosolv extraction[J]. *Ind Crop Prod*, 2016, 94: 790-799.
- [8] Trache D, Hussin M H, Haafiz M K M, *et al.* Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(5): 1763-1786.
- [9] Gümüşkaya E, Usta M. Dependence of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time[J]. *Carbohydr Polym*, 2006, 65(4): 461-468.
- [10] Li Z, Zhang M, Cheng D, *et al.* Preparation of silver nano-particles immobilized onto chitin nano-crystals and their application to cellulose paper for imparting antimicrobial activity[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 151: 834-840.
- [11] Hua K, Carlsson D O, Ålander E, *et al.* Translational study between structure and biological response of nanocellulose from wood and green algae[J]. *Rsc Adv*, 2013, 4(6): 2892-2903.
- [12] Lou Jiangtao (娄江涛). Study on the plant fiber materials chemical compositions quantitative analysis[D]. Qingdao: Qingdao University (青岛大学), 2010.
- [13] An X, Wen Y, Cheng D, *et al.* Preparation of cellulose nano-crystals through a sequential process of cellulase pretreatment and acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2016, 23(4): 2409-2420.
- [14] Zhou Aijing (周爱静), Fu Shiyu (付时雨), Meng Qijun (蒙启骏). Preparation of nanocelluloses from three non-wood fiber resources and the properties of their membranes[J]. *Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报)*, 2016, 31(4): 18-24.
- [15] Xu X, Liu F, Jiang L, *et al.* Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2013, 5(8): 2999-3009.
- [16] French A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs[J]. *Cellulose*, 2014, 21(2): 885-896.
- [17] Qian W, Li X Z, Wu Z P, *et al.* Formulation of intumescent flame retardant coatings containing natural-based tea saponin[J]. *J Agr Food Chem*, 2015, 63(10): 2782-2788.
- [18] Wang Q, Zhu J Y, Considine J M. Strong and optically transparent films prepared using cellulosic solid residue recovered from cellulose nanocrystals production waste stream[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2013, 5(7): 2527-2534.
- [19] Huang J, Zhu H, Chen Y, *et al.* Highly transparent and flexible nanopaper transistors[J]. *Acs Nano*, 2013, 7(3): 2106-2113.
- [20] Zhu H, Fang Z, Preston C, *et al.* Transparent paper: fabrications, properties and device applications[J]. *Energ Environ Sci*, 2014, 7(1): 269-287.
- [6] Cao X, Yin Z, Zhang H. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(6): 1850-1865.
- [7] Z Yan, W Yao, L Hu, *et al.* Progress in the preparation and application of three-dimensional graphene-based porous nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(13): 5563-5577.
- [8] Wang M, Duan X, Xu Y, *et al.* Functional three-dimensional graphene/polymer composites[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(8): 7231-7247.
- [9] Vickery J L, Patil A J, Mann S. Fabrication of graphene-polymer nanocomposites with higher-order three-dimensional architectures[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(21): 2180-2184.
- [10] Xu Y, Sheng K, Li C, *et al.* Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *Acs Nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [11] Chen Z, Ren W, Gao L, *et al.* Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424-428.
- [12] Shi J L, Wang H F, Zhu X, *et al.* The nanostructure preservation of 3D porous graphene: New insights into the graphitization and surface chemistry of non-stacked double-layer template graphene after high-temperature treatment[J]. *Carbon*, 2016, 103: 36-44.
- [13] Kuang Da (匡达), Hu Wenbin (胡文斌). Research progress of graphene composites[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2013, 28(3): 235-246.
- [14] Zhao Qiang (赵强), Lv Mangeng (吕满庚). Synthesis of three-dimensional ordered polyaniline/graphene nanocomposite for supercapacitor electrode[J]. *Fine Chemicals (精细化工)* 2016, 33(6): 635-642.
- [15] Jia J, Sun X, Lin X, *et al.* Exceptional electrical conductivity and fracture resistance of 3D interconnected graphene foam/epoxy composites[J]. *Acs Nano*, 2014, 8(6): 5774-5783.
- [16] Wang Z, Shen X, Akbari G M, *et al.* Graphene aerogel/epoxy composites with exceptional anisotropic structure and properties[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(9): 5538-5549.
- [17] Zhang Q, Xu X, Li H, *et al.* Mechanically robust honeycomb graphene aerogel multifunctional polymer composites[J]. *Carbon*, 2015, 93: 659-670.
- [18] Wang Kaili (王开丽), Dong Keqi (董珂琪), Wang Haibo (王海波), *et al.* Preparation and application of 3D graphene-based composites: A review[J]. *Material Review (材料导报)*, 2017, 31(17): 41-52.
- [19] National Plastics Standardization Technical Committee (全国塑料标准化技术委员会). Plastics—Aromatic isocyanates for use in the production of polyurethane—Part 4: Determination of isocyanate content: GB/T 12009.4—2016[S]. Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 2016.
- [20] Wen J, Luo D, Cheng L, *et al.* Electronic structure properties of two-dimensional π -conjugated polymers[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(4): 1305-1312.
- [21] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, *et al.* Raman spectroscopy in graphene[J]. *Physics Reports*, 2009, 473(5): 51-87.
- [22] Nguyen-huy C, Kim N, Nguyen-phan T D, *et al.* Adsorptive interaction of bisphenol A with mesoporous titanasilicate/reduced graphene oxide nanocomposite materials: FTIR and Raman analyses[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 462.
- [23] Shahil K M F, Balandin A A. Graphene-based thermal interface materials[J]. *Nanotechnology*, 2011, 11: 1193-1196.
- [24] Cai W, Feng X, Hu W, *et al.* Functionalized graphene from electrochemical exfoliation for thermoplastic polyurethane: Thermal stability, mechanical properties, and flame retardancy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(40): 10681-10689.
- [25] Strankowski M, Korzeniewski P, Strankowska J, *et al.* Morphology, mechanical and thermal properties of thermoplastic polyurethane containing reduced graphene oxide and graphene nanoplatelets[J]. *Materials*, 2018, 11(1). DOI: 10.3390/ma11010082.
- [26] Stauffer D, Aharony A. Percolation theory: An introduction[J]. *Physics Today*, 1994, 40(10): 122-123.
- [27] LI Zhihua (李芝华), Sun Jian (孙健). The effect of curing process on the volume resistivity of electrically conductive adhesive[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2010, 26(8): 80-82.
- [28] Wang L, Xu C, Li Y. Piezoresistive response to changes in contributive tunneling film network of carbon nanotube/silicone rubber composite under multi-load/unload[J]. *Sensors & Actuators A Physical*, 2013, 189(2): 45-54.
- [29] ASTM International Standard test method for compressive properties of rigid plastics: ASTM D695-10[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2010.

(上接第 1852 页)