

纤维素纳米晶材料研究进展

周孟娇¹ 杨思彤² 贾清秀^{1*}

(1.北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029;
2.服装材料研究开发与评价北京市重点实验室,北京 100029)

摘 要 纤维素纳米晶来源广泛,制备方法简单,是环境友好型的生物高分子材料,同时具有高结晶度、高弹性模量和高强度等优异性能,是一种新型的增强材料。综述纤维素纳米晶的性质、制备方法以及在各领域中的应用,并对今后纤维素纳米晶作为增强材料与生物质材料复合,制备安全无污染材料做出了展望。

关键词 纤维素纳米晶,制备方法,应用,复合材料

Research progress on cellulose nanocrystal material

Zhou Mengjiao¹ Yang Sitong² Jia Qingxiu¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029;2.Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment,
Beijing 100029)

Abstract Cellulose nanocrystals have a wide range of sources and are easy to be prepared. They are environment-friendly biomacromolecule materials with excellent properties of high crystallinity,high elasticity modulus and high strength. They are novel reinforcements. The properties of cellulose nanocrystals,their preparation methods and application in various fields were reviewed. The future prospects of cellulose nanocrystal as a composite for reinforcing materials and biomass materials for preparing safe and pollution-free materials were also discussed.

Key words cellulose nanocrystal,preparation method,application,composite material

生物质材料是从可再生的资源中直接提取,经物理、化学和生物学等处理得到的有机高分子材料,其合理开发与利用对于缓解对煤、石油、天然气等化石材料的依赖具有重要作用^[1]。

目前可以直接提取的生物质原料主要有淀粉、纤维素、木质素等,其中纤维素是自然界中含量最丰富的有机高分子材料,每年产量高达 7.5×10^{10} 吨以上^[2],是人类最宝贵的可再生资源。纤维素普遍存在于动植物中,是其重要的组成部分,其中纤维素含量最高的植物是棉花^[3]。目前,研究者们^[4]已经在纤维素的衍生物、接枝共聚改性以及凝胶改性等方面做了大量工作,制备了一系列纤维素基功能材料。通过化学改性减弱了纤维素间的氢键作用,得到功能多样的纤维素材料,拓宽了纤维素的应用范围。此外,也有相关学者^[5]用静电纺丝技术制备纤维素

衍生物纳米纤维,并对其进行水解,制备纤维素纳米纤维。

纤维素纳米晶(CNCs)是从天然纤维素中直接提取,经处理后得到的具有纳米尺寸结构和良好的生物相容性、可再生性以及高结晶度等特性的可再生物质,应用潜力巨大,引起了人们的广泛关注。

目前对 CNCs 的研究主要集中在以其作为增强填料制备功能复合材料方面。本文主要从 CNCs 的结构与性质、制备方法以及应用三方面介绍 CNCs 材料的研究进展。

1 CNCs 的结构及其特性

1.1 CNCs 的结构

CNCs 是从天然纤维素中分离出的纳米尺寸的晶体,宽 10nm 左右,长度可达几百纳米,与天然

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51273005);北京市教委市属高校创新能力提升计划项目(TJSHG201510012014);北京市教委科技发展计划重点项目暨北京自然科学基金资助重点项目(KZ201110012016)

作者简介:周孟娇(1993-),女,硕士研究生,主要从事生物基功能纤维材料的研究。

联系人:贾清秀(1979-),女,教授,主要研究方向为功能材料。

纤维素有着相同的结晶度和相似的棒状形貌^[6],如图1所示。CNCs表面含有大量羟基,粒子之间相互作用形成氢键,易发生团聚现象,但可通过物理改性、化学改性和表面接枝的方法解决这一问题。

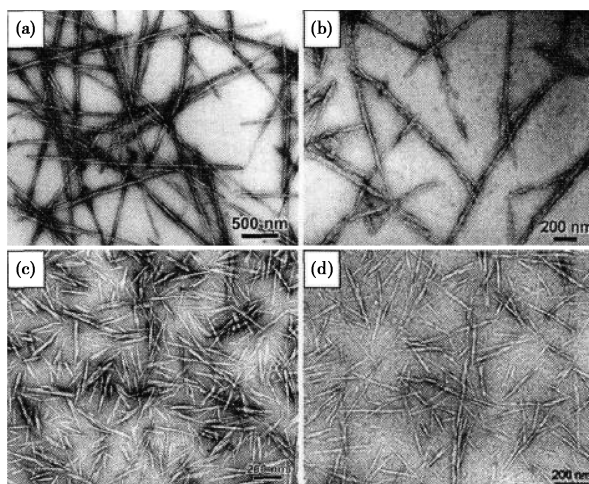


图1 来自于被囊类动物(a)、细菌(b)、麻纤维(c)和剑麻(d)的CNCs透射电镜图

1.2 CNCs 的特性

CNCs具有高强度、高结晶度、高弹性模量、巨大的比表面积、较大的反应活性、较大的可吸附性以及生物降解性^[7-11]等优异性能,可取代玻璃纤维等增强材料,制备环保无污染产品。CNCs的弹性模量约为150GPa,抗张强度约为10000MPa^[5],分别为302不锈钢的0.71倍和7.81倍;是添加了20% SiC的铝的1.24倍和16.83倍;与氧化锆的弹性模量相同,但抗张强度是其38.46倍。相对来说,CNCs是一种性能优良的增强材料^[12-13]。

CNCs具有独特的光学性质-向列型液晶性质。CNCs悬浮液可形成一种能够反射偏振光的膜,随着入射角的变动显现不同的颜色。其特有的光学特性可应用在钞票和护照等防伪纸上,也可用于变色涂料和油墨中^[14]。

CNCs具有独特的生物降解和生物相容的特性。其由天然纤维素制得,产物废弃后可降解,不会造成环境污染。因其良好的生物相容性,还可用于医疗领域,从而进一步拓宽了增强体材料的应用范围。

CNCs是比表面积大、表面能高的纳米级高分子材料。其作为增强体与其他材料混合时,利用纳米尺寸效应的特点,能够与其他聚合物均匀地混合在一起,制备结构均一的共混材料,提高共混材料的性能。

2 CNCs 的制备方法

目前CNCs的制备方法主要是无机酸水解法、纤维素酶水解法和TEMPO/NaClO/NaBr氧化法。在制备过程中,纤维素中的无定形区在酸、酶或氧化剂的作用下分子链呈现无序松散状态,先于结晶区水解成小分子,然后除去,最后得到和原始纤维素纤维形貌相似的高结晶度的CNCs^[15]。

2.1 无机酸水解法

制备CNCs最常用的化学方法是无机酸水解法。无机酸水解纤维素使得纤维素中的无定型区先水解,而纤维素中的晶区结构紧密,对酸有很强的抵御能力^[16-18],基本保持其结构不被酸解;酸解结束后加入去离子水终止反应,进而通过多次离心洗涤制备得到CNCs悬浮液。

制备CNCs常用的无机酸是硫酸,硫酸与纤维素表面羟基发生反应,破坏纤维素之间的氢键作用;同时硫酸根的存在使得CNCs在水中具有良好的分散性,不易发生团聚现象,但也使得CNCs的热稳定性降低。

制备CNCs的无机酸还有盐酸、氢溴酸^[18]、磷酸^[19-21]或者它们的混合酸等。将这几种无机酸混合可以制备得到水解效果好的CNCs,但不易控制混合酸中各酸的比例。无机酸种类的不同对CNCs的稳定性有一定影响,如盐酸制备得到的CNCs稳定性较好,但易发生团聚现象,水合悬浮物倾向于形成絮状物^[22];盐酸和氢溴酸制备得到的CNCs溶液稳定性差而且容易团聚,发生沉降现象。无机酸种类的不同也会影响制得的CNCs材料的形状,如硫酸酸解纤维素制得的CNCs是棒状结构,但是盐酸和硫酸混合酸酸解纤维素制得的CNCs是球形^[23-24]结构,而不是杆状的纳米晶体^[24]。

有些纤维素分子量较大,组分不纯,需要进行预处理才可以得到CNCs。预处理的方法可根据纤维素种类的不同进行选择,可以用二甲基亚砜(DMSO)或者氢氧化钠预浸泡纤维素原料^[2],然后冲洗纤维素洗至中性后再进行酸解反应。聚合度较大的纤维素只有经过预处理才能在短时间内得到CNCs,加入金属离子既可以促进纤维素的水解,也能有效地改善纳米纤维素晶须的形貌^[25]。

2.2 纤维素酶水解法

纤维素酶水解法就是利用生物酶高效专一的特性去除生物中的一些结构。纤维素酶有纤维素内切酶和纤维素外切酶,纤维素外切酶仅适用于纤维素

表面,不会影响纤维素 C—C 键、C—O 键及其分子骨架结构。使用纤维素酶水解法制备 CNCs 的过程如下:首先预处理细菌纤维素或者木质纤维素,然后加入纤维素酶水解制得溶液,溶液经过数次离心冲洗后冷冻干燥,制备出 CNCs 的颗粒。

利用纤维素酶水解法制备的 CNCs 减少了化学药品的使用,同时减轻了环境污染,但酶解过程中为了保持酶的活性,需要更好地控制水解条件。并且该法制备的 CNCs 颗粒大小不一,较大颗粒还需进行多次酶解反应^[26]。纤维素内切酶对纤维素水解生成的纤维二糖是纤维酶水解纤维素的抑制剂,使其不能完全水解纤维素得到 CNCs,因而需要进一步研究如何精确控制纤维素酶水解纤维素的程度。

2.3 TEMPO/NaClO/NaBr 氧化法

TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶)是稳定的亚硝胺自由基,具有捕获自由基、选择性氧化等特性。TEMPO 与 NaClO、NaBr 组成的氧化体系可选择性地氧化纤维素 C₆ 上的羟基,使其氧化成羧基^[27]。TEMPO/NaClO/NaBr 氧化体系可选择性氧化纤维素表面的羟基,且只与多糖上的羟基反应氧化,其他的羟基不会受影响。相对于无机酸水解法,TEMPO/NaClO/NaBr 氧化法制备 CNCs 的得率更高,并且可以通过控制纤维素和 NaClO 的比例从而控制纤维素的氧化程度,但所得的 CNCs 之间容易发生胶黏现象,使其不容易分散开形成薄膜^[28]。

3 CNCs 的应用

3.1 食品应用

肉糜是新开发出来的肉类食品^[29],其品质的好坏与凝胶有关。凝胶可以提高肉糜制品的保水性^[30]。兔肉肉质纤维含量较多,肉糜类产品肉质粗糙,口感不好。CNCs 可以利用其功能特性,在兔肉肉糜类食品中作脂肪代替物,在改变兔肉肉糜粗糙口感的同时,增强肉糜产品的保水性和咀嚼性,使其口感丰富的同时保持肉类本身的高蛋白特性^[31]。金磊等^[32]曾得出相同结论,将 CNCs 添加到凝胶中,使得 CNCs 与蛋白质分子间形成氢键作用,分子之间结构更加紧密,凝胶的弹性减小,硬度和黏结性增强。

3.2 与聚合物复合制备功能材料

CNCs 具有高强度、高模量、纳米尺寸效应的特性,可与聚合物均匀混合,改善聚合物性能。例如,CNCs 作为纳米增强材料已经被证明可以改善淀粉、蚕丝、醋酸丁酯纤维素等天然高分子和聚氯乙

烯、聚乳酸、聚丙烯、环氧树脂、聚苯乙烯等合成聚合物的性能^[33-37]。

3.2.1 CNCs 与橡胶复合

CNCs 表面含有大量羟基,当其作为增强填料与其他聚合物复合时,可形成填料-填料、填料-聚合物间的氢键作用,使得材料的机械性能发生改变。Favier 等^[38]将 CNCs 添加到橡胶基体中,制备的复合材料的力学性能相比之前提高了 2 倍多,复合材料水响应性能也发生了明显变化。

Tian 等^[39]将天然橡胶(NR)和环氧化橡胶(ENR)分别与不同含量的 CNCs 混合,结果发现,复合材料机械性能明显提高,而且在相同含量的 CNCs 条件下,ENR 纳米复合材料的模量增长比 NR 的纳米复合材料更为显著。可能是因为 CNCs/ENR 与 CNCs/NR 纳米复合材料相比,填料与基体之间的相互作用不同,导致水响应性能存在差异。在 CNCs/NR 纳米复合材料中,CNCs 表面羟基通过形成氢键相互作用,进而形成 CNCs-CNCs 填料间的网络。ENR 和 CNCs 复合材料中有 CNCs-CNCs 填料间的氢键结构和 CNCs-聚合物间氢键结构,从而形成具有双重网络结构的复合材料。

CNCs 与橡胶通过乳液共混方法制备的纳米复合膜水响应行为明显,并且复合材料的力学强度也明显提高。因此,可以利用 CNCs 上的羟基与聚丁二烯^[40]、丁苯橡胶(SBR)^[41]、聚己内酯^[42]、聚氨酯橡胶^[43]和聚乙酸乙烯酯^[44-45]通过溶液浇铸、压塑成型、乳液聚合等^[46]方法制备出具有高度可调节的水响应行为的复合材料,以便满足不同应用的需求。

3.2.2 CNCs 与间位芳纶复合

无机酸水解制备的 CNCs 与间位芳纶可通过静电纺丝的方法制备复合膜。余梦娇^[3]研究发现,CNCs 的添加使得混合电纺膜的抗张指数和断裂伸长率都有了明显的提高,可能是 CNCs 与芳纶之间形成氢键作用,并且 CNCs 均匀分散在芳纶溶液中,从而使得混合电纺膜表现出良好的机械性能。并且随着 CNCs 的不断增多,混合电纺膜的机械性能出现下降趋势,可能是由于混合纺丝液粘度较低,纺丝效果不佳,但与纯芳纶膜相比,机械性能还是有明显的提高。

CNCs 作为增强体材料,与芳纶通过静电纺丝技术制备的复合膜性能大大得到了提高,有效地增强间位芳纶的机械性能,满足了国内外对芳纶膜的产量和质量要求,可以更好地应用在航空航天领域,进一步拓宽了 CNCs 增强材料的应用范围。

3.3 在生物医疗领域的应用

CNCs与海藻酸钠共混制备的材料可以用于皮肤组织工程^[47]支架,CNCs的添加使得共混膜的抗拉伸强度和断裂伸长率提高,更好地满足了皮肤组织支架的需求,但过量的CNCs会使共混材料的强度降低。实验表明,CNCs与海藻酸钠制备的皮肤组织工程材料中CNCs的适宜含量为0.75%~1.00%(wt,质量分数)^[48]。

CNCs悬浮液具有多孔的特点,可与多种无机粒子制备复合材料。Drogat等^[49]制备了银粒子与CNCs制备的复合材料,具有良好的抗菌性,可应用于食品包装材料^[50]。

3.4 其他领域的应用

CNCs可以通过自组装行为的方式得到具有胆甾相的固体薄膜^[51];可以通过超声改变CNCs表面电荷密度的方法来调控CNCs薄膜颜色^[52];还可以利用CNCs的特殊光学性质制备传感器的材料,来监测环境中的酸性气体/蒸汽。利用CNCs制备出的彩色薄膜可用作护照、机密文件等的防伪标志。CNCs还可以与聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)等高分子复合,制造出具有较好机械性能与粘弹性能的液晶纤维和纳米复合水凝胶等材料^[53-54]。

4 展望

CNCs是一种生物质纳米材料,具有高强度、高模量的物理机械性能和纳米尺寸效应。可以利用CNCs的功能特性与聚合物共混,对聚合物进行改性,这是以它为增强体用于制备纳米复合材料的基础。生物基可降解材料作为新型能源材料,正逐渐被人们熟知和研究,但其物理机械性能有待加强。可考虑将生物基材料与CNCs混合制备复合材料,在保留生物质材料可降解特性的同时改善其性能,安全节能、绿色无污染,顺应时代潮流,减少了对石化资源的过度依赖,在满足人们需求的同时保护了环境。

参考文献

- [1] 罗伟,杨万泰.可再生资源基生物质材料的研究进展[J].高分子通报,2013(4):36-41.
- [2] 陈琪.纤维素纳米晶基功能复合材料的制备与应用研究[D].山东:青岛科技大学,2015:8-15.
- [3] 余梦娇.纤维素纳米晶/芳纶高强度纤维膜的制备研究[D].广东:华南理工大学,2013:10-55.
- [4] 康宏亮,刘瑞刚,黄勇.纤维素基功能材料的研究进展[J].高分子通报,2016(9):87-98.
- [5] 史杏娟,蔡志江.静电纺丝法制备纤维素纳米纤维的研究进展[J].高分子通报,2013(8):45-50.
- [6] Battista O A, Coppick S, Howsmon JA, et al. Level-off degree of polymerization[J]. Ind Eng Chem, 1956, 48: 333-335.
- [7] Cheng Q, Wang S, Harper D P. Effects of process and source on elastic modulus of single cellulose fibrils evaluated by atomic force microscopy[J]. Applied Science and Manufacturing (Composites Part A), 2009, 40(5): 583-588.
- [8] Paralakar S A, Simonsen J, Lombardi J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1-2): 248-258.
- [9] Jean B, Dubreuil F, Heux L, et al. Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayer probed by neutron reflectivity and AFM[J]. Langmuir, 2008, 24(7): 3452-3458.
- [10] Lee S Y, Chun S J, Kang I A, et al. Preparation of cellulose nanofibrils by high pressure homogenizer and cellulose based composite films[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(1): 50-55.
- [11] George J, Sreekalam S, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(9): 1471-1481.
- [12] Sturcova A, Davis G R, Eichjorn J S. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers[J]. Bi-macromolecules, 2005, 6: 1055-106.
- [13] Hamad Wadood. On the development and application of cellulose nanofibrillar and nanocrystalline materials[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2006, 84: 513-519.
- [14] Nishio Y, Kai T, Kimura N, et al. Controlling the selective light reflection of a cholesteric liquid crystal of (hydroxypropyl) cellulose by electrical stimulation[J]. Macromolecules, 1998, 31(7): 2384-2386.
- [15] Moon R, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 3941-3994.
- [16] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报, 2006, 57(8): 1782-1791.
- [17] 张智峰. 纤维素改性研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1493-1501.
- [18] Araki J, Wada M, Kuga S, et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 142(1): 75-82.
- [19] Kim U J, Kuga S, Wada M, Okano T, Kondo T. Periodate oxidation of crystalline cellulose[J]. Biomacromol, 2000, 1: 488-492.
- [20] Usuda M, Suzuki O, Nakano J, et al. Acid hydrolysis of cellulose in concentrated phosphoric acid: effects of modified groups of cellulose on the rate of hydrolysis[J]. Kogyo Kagaku Zasshi, 1967, 70: 349-352.
- [21] Filpponen I, Kontturi E, Nummlin S, et al. Generic method for modular surface modification of cellulose materials in aqueous medium by sequential "click" reaction and absorption

- [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 736-742.
- [22] Revol J F, Bradford H, Giasson J, et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(3): 170-172.
- [23] Wang N, Ding E, Cheng R. Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals[J]. *Langmuir*, 2008, 24: 5-8.
- [24] Wang N, Ding E, Cheng R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups[J]. *Polymer*, 2007, 48(12): 3486-3493.
- [25] 伯永科, 崔海信, 刘琪, 等. 基于金属盐助催化剂的秸秆纤维素稀酸水解研究[J]. *中国农学通报*, 2008, 9(24): 435-438.
- [26] 吴开丽, 徐清华, 谭丽萍, 等. 纳米纤维素晶体的制备方法及其在制浆造纸中的应用前景[J]. *造纸科学与技术*, 2010, 29(1): 55-59.
- [27] Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. Tempco-oxidized cellulose nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2011, 3: 71-85.
- [28] 杨建校, 章丽萍, 左宋林, 等. TEMPO 氧化法制备氧化纤维素纳米纤维[J]. *东北林业大学学报*, 2011, 39(3): 96-98.
- [29] 秋会, 李苗云, 黄现青, 等. 肉制品的质构特性及其评价[J]. *食品与机械*, 2012, 28(3): 36-39.
- [30] 航萍, 李洪军, 杜杰. 肉品凝胶技术[J]. *肉类研究*, 2008(3): 31-35.
- [31] 郭正旭, 卢晓, 黎邱. 比较纳米晶纤维素和猪肉脂肪对兔肉糜凝胶品质的影响[J]. *食品与机械*, 2012, 28(6): 80-83.
- [32] 金磊, 麻建国. 脂肪含量对肉糜性质影响[J]. *食品与发酵工业*, 2003(3): 28-33.
- [33] Dubief D, Samain E, Dufresne A. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly (β -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 5765-5771.
- [34] Angles M N, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whisker nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 2921-2931.
- [35] Noshiki Y, Nishiyama Y, Wada M, et al. Mechanical properties of silk fibroin-microcrystalline cellulose composite films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86: 3425-3429.
- [36] Ljungberg N, Bonini C, Bortolussi F, et al. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics[J]. *Macromolecules*, 2005, 6: 2732.
- [37] McCullen S D, Stevens D R, Roberts W A, et al. Characterization of electrospun nanocomposite scaffolds and biocompatibility with adiposederived human mesenchymal stem cells[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2007, 2: 253-263.
- [38] Favier V, Canova G R, Cavaille J Y, et al. Nanocomposites materials from latex and cellulose whiskers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1995, 6: 351-355.
- [39] Tian M, Zhen X C, Wang Z F, et al. Bioderived rubber-cellulose nanocrystal composites with tunable water-responsive adaptive mechanical behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 6482.
- [40] Dagnon K L, Shanmuganathan K, Weder C, et al. Water-triggered modulus changes of cellulose nanofiber nanocomposites with hydrophobic polymer matrices [J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 4707-4715.
- [41] Annamalai P K, Dagnon K L, Monemian S, et al. Water-responsive mechanically adaptive nanocomposites based on styrene-butadiene rubber and cellulose nanocrystals-processing matters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 967-976.
- [42] Liu Y, Li Y, Yang G, et al. Multi-stimulus-responsive shape-memory polymer nanocomposite network crosslinked by cellulose nanocrystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 4118-4126.
- [43] Mendez J, Annamalai P K, Eichhorn S J, et al. Bioinspired mechanically adaptive polymer nanocomposites with water-activated shape-memory effect [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 6827-6835.
- [44] Shanmuganathan K, Capadona J R, Rowan S J, et al. Biomimetic mechanically adaptive nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35: 212-222.
- [45] Qi X, Yang G, Jing M, et al. Microfibrillated cellulose-reinforced bio-based poly(propylene carbonate) with dual shape memory and self-healing properties[J]. *Mater Chem A*, 2014, 2: 20393-20401.
- [46] Liu B, Zhang M, Wu G, et al. Synthesis of large-scale, monodisperse latex particles via one-step emulsion polymerization through in situ charge neutralization[J]. *Colloids and Surf A*, 2016, 500: 127-136.
- [47] 周建红, 徐刚. 烧伤创面外用生物敷料的研究现状[J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2007, 11(22): 4405.
- [48] 孙婷婷, 周蓉, 张元明. 海藻酸钠与纳米晶纤维素共混膜制备与性能研究[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2017, 34(1): 65-68.
- [49] Drogat N, Granet R, Sol V, et al. Antimicrobial silver nanoparticles generated on cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(4): 1557-1562.
- [50] 张开涛, 商士斌, 刘鹤, 等. 纤维素纳米晶体制备及其在无机纳米复合材料方面的应用[J]. *化工新材料*, 2015, 43(7): 194-196.
- [51] Nishio Y, Kai T, Kimura N, et al. Controlling the selective light reflection of a cholesteric liquid crystal of (hydroxypropyl) cellulose by electrical stimulation [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(7): 2384-2386.
- [52] Liu D, Wang S, Ma Z, et al. Structure-color mechanism of iridescent cellulose nanocrystal films[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(74): 39322-39331.
- [53] Liu D, Li J, Sun F, et al. Liquid crystal microphase separation of cellulose nanocrystals in wet-spun PVA composite fibers [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 30784-30789.
- [54] Yang J, Han C R, Duan J F, et al. Mechanical and viscoelastic properties of cellulose nanocrystals reinforced poly(ethylene glycol) nanocomposite hydrogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3199-3207.