

网络出版时间:2014-03-26 17:09

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.04.005

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/doi/10.13207/j.cnki.jnwafu.2014.04.005.html

丝瓜络纳米纤维素晶体的制备与表征

吴巧妹,陈思源,陈燕丹

(福建农林大学 材料工程学院,福建 福州 350002)

【摘要】 【目的】以废弃的丝瓜络为原料,利用其优良的生物理化特性制备高附加值的纳米纤维素晶体(NCC),探索丝瓜络资源高值化综合利用的新途径。【方法】用 KOH/NaClO₂ 体系脱除丝瓜络原料中的木质素和半纤维素,制备丝瓜络纯化纤维素,利用纤维形态分析仪分析丝瓜络纯化纤维素的纤维形态,采用超声-硫酸水解法制备高得率的丝瓜络纳米纤维素晶体,并对纳米纤维素晶体的微观形貌、物理和表面化学性质进行了表征。【结果】丝瓜络纯化纤维素的平均直径为 26.4 μm,重均长度平均为 0.893 nm,卷曲度为 6.8%。丝瓜络纳米纤维素晶体直径约 10 nm,长度为 200~400 nm,Zeta 电位为 -15.1 mV,结晶度为 63.3%。【结论】丝瓜络纯化纤维素是一种潜在的优良制浆纤维原料,棒状丝瓜络纳米纤维素晶体可作为绿色的纳米增强相使用,经冷冻干燥处理后形成的纳米纤维素泡沫体表现出了良好的保温性能。

【关键词】 丝瓜络;丝瓜络纤维素;纳米纤维素晶体;纤维形态

【中图分类号】 O636.1⁺1

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2014)04-0229-06

Preparation and characterization of nanocellulose crystals from *Luffa* sponge

WU Qiao-mei, CHEN Si-yuan, CHEN Yan-dan

(College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: 【Objective】 Taking advantage of the inherent excellent biological and physico-chemical characteristics of waste *Luffa* sponge, nanocellulose crystals (NCC) were prepared and characterization to improve the comprehensive utilization of *Luffa* sponge. 【Method】 *Luffa* cellulose fibers were purified and isolated via subsequent treatment using KOH and NaClO₂, followed by a fiber morphology analysis using Morfi Compact equipment. *Luffa* sponge nanocellulose crystals (L-NCC) were prepared using the ultrasound assisted sulfuric acid hydrolysis method. Then, the morphological, physical and surface chemical properties of the prepared nanocellulose crystals were investigated. 【Result】 *Luffa* cellulose fibers with a fiber curl degree of 6.8%, an average width of 26.4 μm and a weight average length of 0.893 nm were purified. The diameter, length, Zeta potential, and crystallinity index of obtained L-NCC were around 10 nm, 200—400 nm, -15.1 mV, and 63.3%, respectively. 【Conclusion】 *Luffa* cellulose fibers were potentially suitable for pulping. Rod-like *Luffa* sponge nanocellulose crystals could be used as desirable green nanometer reinforcement. The *Luffa* sponge nanocellulose foams obtained through freeze-drying of *Luffa* sponge nanocellulose suspensions showed favorable thermal insulation performance.

【收稿日期】 2013-08-06

【基金项目】 国家自然科学基金项目(31000276);福建省高校杰出青年人才基金项目(JA11071);福建省高校新世纪优秀人才基金项目(JA12088);福建农林大学杰出青年基金项目(xjq201208)

【作者简介】 吴巧妹(1987—),女,福建三明人,在读硕士,主要从事植物纳米纤维素复合材料研究。E-mail:308330961@qq.com

【通信作者】 陈燕丹(1977—),女,福建莆田人,副教授,硕士生导师,主要从事生物基材料的制备与功能化设计研究。

E-mail:fjaucyd@163.com

Key words: *Luffa* sponge; *Luffa* cellulose fibers; nanocellulose crystals; fiber morphology

纤维素是世界上最丰富的可生物降解、可再生的天然高分子材料,植物每年通过光合作用能生产出亿万吨的纤维素^[1]。纤维素中有大量羟基存在,可以形成很强的氢键,氢键决定了纤维素的多种特性,在纳米尺度范围内操控纤维素分子自组装和多功能化,可制备出具有优异性能的纳米纤维素复合材料^[2-4]。目前纤维素的提取一般以棉花、木材、亚麻、草类等为原料。除了棉花,其他植物原料的纤维素含量均低于 80%,利用率也不高。

丝瓜络别名丝瓜筋、丝瓜布,国外叫植物海绵,为葫芦科植物丝瓜老熟后去皮和种子的丝瓜果实维管束^[5],具有独特的天然网状多孔结构、亲水亲油的化学结构和优良的韧性^[6],还具有质轻且机械强度高、耐酸碱性能好、吸附性能强等优点^[7-9]。丝瓜在我国江、浙、沪、闽、豫、赣、陕等多个省份广泛种植,是一种物丰价廉的优质生物资源纤维材料。以丝瓜络为原料,所开发的丝瓜络浴擦、搓背带、鞋垫等绿色生活保健用品已获得商业化应用^[10-13]。除此之外,目前我国对丝瓜络的研发主要集中在多糖^[14-15]和苷类的提取^[16]上,尚有数量可观的丝瓜络日用品加工废弃物未能获得有效的综合利用。利用丝瓜络优良的生物理化特性制备高附加值的纳米纤维素晶体及其衍生化产品,具有优良的生态和经济效益。

本研究首次以废弃丝瓜络为原料,采取超声-硫酸水解法制备高得率的丝瓜络纳米纤维素晶体。该方法主要是利用超声空化作用所产生的强冲击力微射流和局部高温,促使硫酸分子更高效地降解纤维素大分子无定形区;同时,考察了丝瓜络纤维素的纤维形态特性,对丝瓜络纳米纤维素晶体的物理、化学性质进行了表征,以期对丝瓜络的高值化综合利用提供新的借鉴与理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

废弃丝瓜络,购于河北安国市御颜坊中药材有限公司;亚氯酸钠,纯度为 80%,购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;乙酸(冰醋酸)、乙醇、甲苯、盐酸、硫酸、氢氧化钾等均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

试验设备主要有微型植物粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司,型号 FZ102)、台式数控超声波器(昆山市超声仪器有限公司,型号 KQ-250DB)、真空

冷冻干燥机(北京博医康实验仪器厂,型号 TD-1B-50)、高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂,型号 GL-20G-II 型)和集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义予华仪器有限责任公司,型号 DF-101S)。

1.2 丝瓜络的预处理

用植物粉碎机先将条状的丝瓜络粉碎并过 380 μm (40 目)筛,得丝瓜络粉末,记为 L。称取 5.0 g 丝瓜络粉末置于索氏提取器中,利用体积比为 2:1 的甲苯/乙醇溶液在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下抽提 6 h,脱除有机物;在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,每隔 1 h 加同量的 7.5 g NaClO_2 和 5 mL 冰醋酸(调 $\text{pH}=4\sim 5$)重复进行 5 次木质素的脱除反应;在 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加质量分数为 2% 的 KOH 处理 2 h,脱除其中的大部分半纤维素;在相同条件下重复上述的木质素脱除操作 1 次,随后用质量分数为 5% 的 KOH 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 2 h,之后用质量分数为 1% 的盐酸在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下再处理 2 h。上述每次处理之后都要进行冷却,用去离子水洗至中性后,再接着下一步操作。最后进行真空冷冻干燥,即得丝瓜络纯化纤维素,记为 L-MCC。

1.3 丝瓜络纳米纤维素晶体的制备

将丝瓜络纯化纤维素与质量分数为 60% 的硫酸溶液以 1:10(g/mL)的比例混合均匀,在 45 $^{\circ}\text{C}$ 下边超声(频率 40 kHz,功率 250 W)边搅拌处理 45 min,得到乳白色悬浮液,然后将此悬浮液以 9 000 r/min 反复进行高速离心、洗涤,直至上层离心液呈浑浊状,收集该半透明悬浮液,得到质量分数约 1% 的丝瓜络纳米纤维素胶体溶液。将其置于透析袋中,以去离子水为透析液,透析数天直至透析液的 pH 值趋于恒定。将透析后的溶液旋转浓缩并超声处理 10 min,制备获得质量分数约 2% 的丝瓜络纳米纤维素胶体溶液,将其置于冰箱中冷藏保存备用。将此丝瓜络纳米纤维素胶体溶液真空冷冻干燥 48 h,可以制得海绵状白色轻质的丝瓜络纳米纤维素固态物,记为 L-NCC。采用上述方法制备的丝瓜络纳米纤维素晶体的得率约为 79%。

1.4 丝瓜络纳米纤维素晶体的测试与表征

丝瓜络原料中水分、苯醇抽提物、木质素、半纤维素和 α -纤维素的质量分数参照文献[17]的方法进行测定;参照国标 GB/T 2677.3 中规定的方法测定丝瓜络原料中的灰分。试验均重复测定 3 次,结果取平均值。

采用珠海华伦造纸科技有限公司的 XWY-VI 造

纸纤维测量仪(含生物显微镜)观察纤维素的纤维形态,用法国 Techpap 公司的 Morfi Compact 纤维形态分析仪对纤维素的分布进行分析,样品的微观形貌观测在 JEM-1010 型透射电子显微镜(TEM)下进行,利用德国 NETZSCH 公司的 HFM4364311Ed 导热系数测定仪测试样品的导热系数,样品的 X 射线衍射分析(XRD)在荷兰飞利浦 X’Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上(Co 靶)进行,采用美国 Thermo electro 公司的 Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品的表面官能团进行分析,样品的 Zeta 电位通过德国 BTG 公司的 SZP06 Zeta 电位测定仪进行分析。采用峰强度法估算样品的结晶度^[18],其计算公式如下:

$$X_c = (I_{002} - I_{Am}) / I_{002} \times 100\%$$

式中: X_c 为样品的结晶度; I_{002} 为[002]晶面峰的强度,即结晶区的衍射强度; I_{Am} 为 $2\theta = 22^\circ$ 时峰的强度,即无定形区的衍射强度。

2 结果与分析

2.1 丝瓜络的化学组分及其纯化纤维素的形态

对丝瓜络中的水分、灰分、苯醇抽提物、木质素、半纤维素和 α -纤维素的测定结果见表 1。

表 1 丝瓜络的化学组成

组分 Composition	质量分数/% Mass fraction
水分 Moisture	2.6
灰分 Ash content	2.1
苯醇抽提物 Benzene extractive content	1.3
木质素 Lignin	9.4
α -纤维素 α -cellulose	61.3
半纤维素 Hemicellulose	23.3

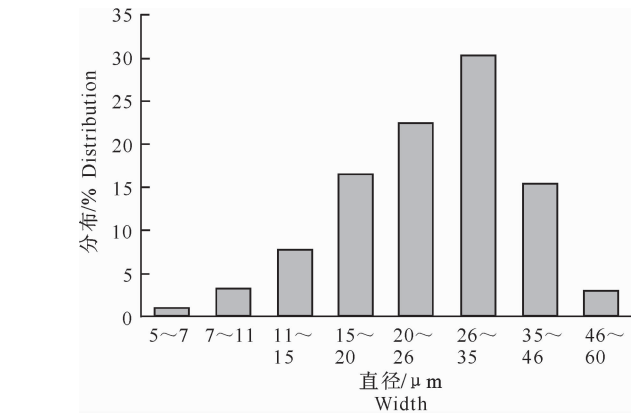


图 2 L-MCC 的直径与重均长度的分布

Fig. 2 Distributions of width and weighted average length of L-MCC

由图 2 可见,L-MCC 的直径主要分布在 11~

由表 1 可见,丝瓜络中 α -纤维素的质量分数为 61.3%(即 613 g/kg),明显高于普通木材中 40%~45%的质量分数,与麻类植物中 α -纤维素的质量分数(60%~75%)相接近^[19]。另外,与秸秆类草本植物相比,丝瓜络所含的灰分质量分数则较低,仅为 2.1%。进一步将丝瓜络纯化纤维素(L-MCC)用硝酸-乙醇体系进行多次处理后,分析测得 L-MCC 中 α -纤维素的质量分数已上升至 87.0%。以超声-硫酸水解法制得的丝瓜络纳米纤维素(L-NCC)为原料,经硝酸-乙醇体系多次处理后测得 L-NCC 中的 α -纤维素质量分数则增至 90.8%,说明酸水解反应可以进一步去除 L-MCC 中的胶质和半纤维素等组分,最终生成 α -纤维素纯度更高的 L-NCC。图 1 是 L-MCC 在生物显微镜下放大 100 倍所观测到的纤维形态。由图 1 可知,L-MCC 纤维细长且相互交织成网状。利用 Morfi Compact 纤维形态分析仪对 L-MCC 纤维的直径和长度分布情况进行分析,结果如图 2 所示。

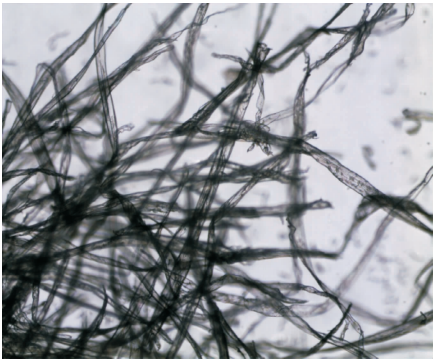
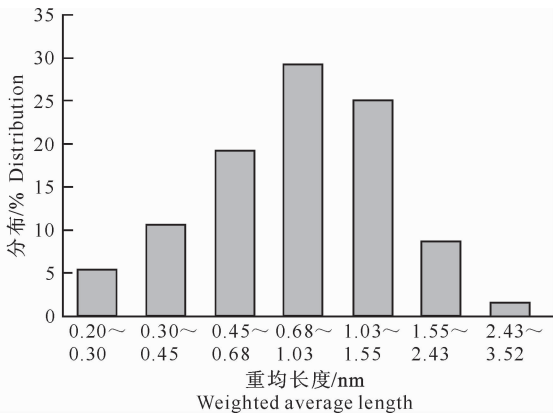


图 1 L-MCC 纤维形态的显微观察(×100)

Fig.1 Fiber morphological microphotograph of L-MCC(×100)



46 μ m,平均直径约为 26.4 μ m;重均长度主要在

0.30~2.43 nm,平均长度为 0.893 nm。另外,统计测得 L-MCC 的平均卷曲度为 6.8%。综上可见,丝瓜络富含 α -纤维素,不仅适用于制备纳米纤维素晶体,而且其纯化纤维素的纤维平均特性与杉木浆^[20]相近,是一种潜在的优良制浆纤维原料。

2.2 丝瓜络纳米纤维素晶体的形貌及其导热特性

图 3 为 L-NCC 晶体形貌的透射电镜(TEM)观察结果。从图 3 可见,L-NCC 的微观形貌呈刚性棒状结构,直径约为 10 nm,长度为 200~400 nm,长径比可达 40 左右。该观测结果表明,超声-硫酸水解法制备的 L-NCC 形貌特征与文献报道的结果^[4]

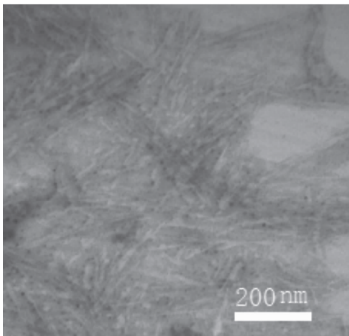


图 3 L-NCC 微观形貌的透射电镜观察
Fig. 3 TEM image of L-NCC

相近,亦可作为优质的绿色纳米增强相使用。进一步将质量分数约为 2% 的丝瓜络纳米纤维素胶体进行真空冷冻干燥,得到海绵状白色轻质的 L-NCC 泡沫体如图 4 所示。将导热系数测定仪的双板温差设置为恒定值(20 ℃),在 11~61 ℃测定 L-NCC 的导热性能,结果如表 2 所示。由表 2 可见,L-NCC 泡沫体的导热系数随测试温度的升高而增大,表明其在低温时具有更优越的保温性能。在测试温度范围内,L-NCC 的导热系数均小于 0.12 W/(m·K),因此可以作为一种绿色可降解的保温材料使用。



图 4 海绵状白色轻质 L-NCC 泡沫体的形态
Fig. 4 Morphology of light white sponge-like L-NCC foam

表 2 L-NCC 的导热性能分析

Table 2 Analysis of the thermal conductivity of L-NCC

测试序号 Test No.	平均温度/℃ Average temperature	样品厚度/cm Sample thick	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) Heat conductivity coefficient	热阻/(m ² ·K·W ⁻¹) Thermal resistance
1	11.8	1.339	0.086	0.156
2	24.0	1.339	0.094	0.143
3	30.1	1.339	0.097	0.138
4	41.6	1.339	0.105	0.127
5	51.1	1.339	0.112	0.119
6	60.7	1.339	0.119	0.112

2.3 丝瓜络纳米纤维素晶体的 XRD 与 FT-IR 分析

图 5 为丝瓜络原料(L)、丝瓜络纯化纤维素(L-MCC)和丝瓜络纳米纤维素晶体(L-NCC)的 XRD 分析结果。从图 5 可以看出,3 个样品的特征衍射峰相似,在 2 θ 为 18.0° 和 26.0° 附近均呈现 I 型纤维素[101]、[10 $\bar{1}$]和[002]晶面的典型衍射峰。相比之下,L 在 2 θ 为 26.0° 时的衍射峰明显弱于 L-MCC 和 L-NCC,表明 L 的结晶度较低。经估算此时 L 的结晶度为 42.5%,L-MCC 和 L-NCC 的结晶度则分别上升至 62.6%和 63.3%。由于利用 KOH 和 Na-ClO₂ 进行预处理可以有效去除 L 非结晶区中的木质素和半纤维素,因此生成的 L-MCC 具有更高的

结晶度。用硫酸水解 L-MCC,可以进一步使纤维素大分子中的无定形区发生降解,最终留下结晶度更高的纳米纤维素晶体。

图 5 显示,L-NCC 的结晶度比 L-MCC 只是略有提升,推测与本研究采用的超声-酸水解法制备 L-NCC 的工艺有关。由于超声空化作用所产生的强冲击力微射流和局部高温,在促使硫酸分子去除纤维素大分子无定形区的同时,会进一步扩散渗透到纤维素的结晶区进行反应,致使纤维素结晶区分子聚集体的规则排列受到一定程度的破坏,因此最终所制备的 L-NCC 的结晶度提升不大。

图 6 为丝瓜络原料(L)、丝瓜络纯化纤维素(L-MCC)和丝瓜络纳米纤维素晶体(L-NCC)的 FT-IR

谱图。L 在 $1\,506$ 和 $1\,459\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归属为木质素分子中的苯环 C=C 双键伸缩振动和 C-H 变形振动; $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 处有一个明显的 C=O 键伸缩振动吸收峰,可能与半纤维素中的木聚糖、糖醛酸酯等组分以及木质素中的羰基和乙酰基官能团有关^[21-22]。与丝瓜络原料 L 相比,由于 L-MCC 和 L-NCC 样品的主要成分均为较高纯度的 α -纤维素,所以二者的 FT-IR 谱图极为相似。相比之下,L-NCC 的一些特征峰略向低波数位移,推测可能与 L-MCC 经过超声-硫酸水解后纤维素分子中氢键的断裂和重构有关^[23]。两者在 $1\,506$ 和 $1\,459\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰不复存在,且 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰亦明

显减弱,表明 L 中的绝大部分木质素和半纤维素已被有效去除。3 个样品在 $3\,389\text{ cm}^{-1}$ 附近出现强而宽的吸收峰源自羟基(-OH)的伸缩振动吸收, $2\,903\text{ cm}^{-1}$ 附近是亚甲基的 C-H 对称伸缩振动吸收峰。在 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ 处则是由于吸附水分子-OH 的弯曲振动吸收所致。位于 $1\,059\text{ cm}^{-1}$ 附近的强吸收可归属为纤维素醇的 C-O 伸缩振动; $1\,112$ 和 $1\,162\text{ cm}^{-1}$ 分别对应于纤维素分子内醚的 C-O 伸缩振动和 C-C 骨架的伸缩振动; 898 cm^{-1} 处为 β -D 葡萄糖基的特征吸收峰。以上分析结果表明,在超声-酸水解条件下,由 L-MCC 制备的 L-NCC 仍然保留了纤维素的原始分子结构。

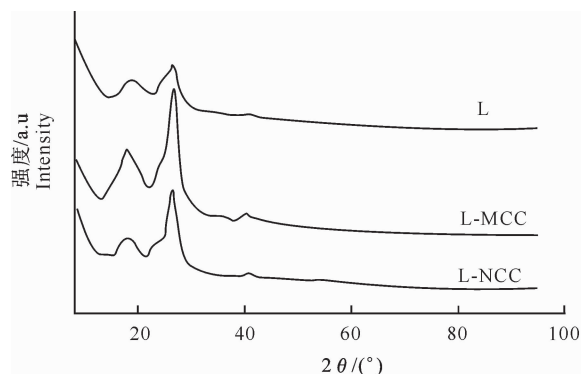


图 5 L、L-MCC 和 L-NCC 的 XRD 分析

Fig. 5 XRD analysis of L, L-MCC and L-NCC

2.4 丝瓜络纳米纤维素胶体溶液的 Zeta 电位分析

Zeta 电位是指剪切面 (Shear Plane) 的电位,是表征胶体分散系稳定性的重要指标。由于分散粒子表面带有电荷而吸引周围的反号离子,这些反号离子在两相界面呈扩散状态分布而形成扩散双电层。粒子分散体系的 Zeta (正或负) 电位越高,则分散体系越稳定。经测定,L-MCC 的 Zeta 电位仅为 -7.1 mV ,不能形成稳定的悬浮液分散体系;L-NCC 的 Zeta 电位则下降至 -15.1 mV ,证实 L-MCC 经 60% (质量分数) 硫酸水解后生成的 L-NCC 表面负电荷密度明显增大,这可能与少量浓硫酸与纤维素上的伯羟基之间发生酯化反应后残留的硫酸根有关。L-NCC 中的 Zeta 负电位显著提升,表明纳米纤维素分子之间的静电斥力增强,更有利于提高纳米纤维素水溶胶的分散稳定性。

3 结 论

本研究对丝瓜络的主要化学组成成分进行了分析,结果显示,丝瓜络含有 61.3% (质量分数) 的 α -纤维素,较普通木材高,与麻类植物相近。以丝瓜络为原料制备的 L-MCC 平均直径为 $26.4\text{ }\mu\text{m}$,重均长

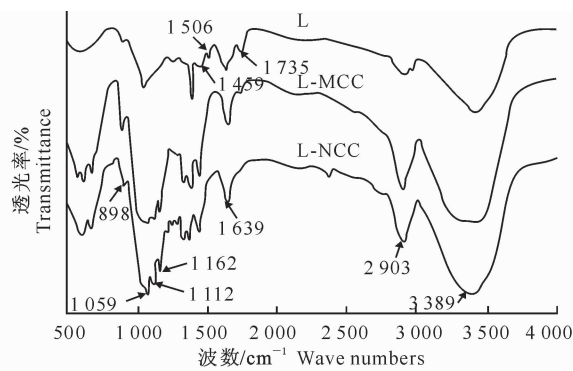


图 6 L、L-MCC 和 L-NCC 的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of L, L-MCC and L-NCC

度平均为 $0.893\text{ }\mu\text{m}$,卷曲度为 6.8%,是一种潜在的优良制浆纤维原料。本研究首次利用超声-硫酸水解法制备了高得率的丝瓜络纳米纤维素晶体 (L-NCC),对其物理、化学性质的进一步分析表明,L-NCC 呈棒状,直径约 10 nm ,长度为 $200\sim 400\text{ nm}$,属于纤维素 I 型,结晶度为 63.3%。丝瓜络纳米纤维素可作为优质的绿色纳米增强相使用。导热系数分析结果显示,经冷冻干燥处理后形成的纳米纤维素泡沫体,表现出良好的保温性能。

【参考文献】

- [1] George J, Sreekala M S, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites [J]. Polym Eng Sci, 2001, 41(9): 1471-1485.
- [2] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [3] Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, et al. Optically transparent nanofiber paper [J]. Adv Mater, 2009, 21(16): 1595-1598.
- [4] 唐丽荣. 纳米纤维素晶体的制备、表征及应用研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2010.
Tang L R. Preparation, characterization and applied research of nanocellulose crystals [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and

Forestry University,2010. (in Chinese)

[5] Tanobe V O A,Sydenstricker T H D,Munaro M,et al. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds(*Luffa cylindrica*) [J]. Polym Test,2005,24(4):474-482.

[6] Akhtar N,Saeed A,Iqbal M.Chlorella sorokiniana immobilized on the biomatrix of vegetable sponge of *Luffa cylindrica*; A new system to remove cadmium from contaminated aqueous medium [J]. Bioresour Technol,2003,88(2):163-165.

[7] Ghali L,Msahli S,Zidi M,et al. Effect of pre-treatment of *Luffa* fibres on the structural properties [J]. Mater Lett,2009,63(1):61-63.

[8] Vignoli J,Celligoi M,Silva R. Development of a statistical model for sorbitol production by free and immobilized zymomonas mobilis in loofa sponge *Luffa cylindrica* [J]. Process Biochem,2006,41(1):240-243.

[9] Vagner R B,Monteiro N,Eder J S. Dynamic mechanical behavior of vinylester matrix composites reinforced by *Luffa cylindrica* modified fibers [J]. J Appl Polym Sci,2012,124(3):1967-1975.

[10] 袁志好,周裔彬,彭爱铭,等. 丝瓜络的双氧水漂白工艺 [J]. 安徽农业科学,1996,24(3):283-284.

Yuan Z H,Zhou Y B,Peng A M,et al. Study on the bleaching process of *Luffa* pith by hydrogen peroxide [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,1996,24(3):283-284. (in Chinese)

[11] 费建定. 丝瓜络搓澡棒:中国,200520142232 [P]. 2007-03-21.

Fei J D. Scrubbing and washing rod made of *Luffa*; China, 200520142232 [P]. 2007-03-21. (in Chinese)

[12] 段逢义. 一种纯天然丝瓜络保健鞋垫的制备方法:中国,200510041751 [P]. 2006-09-13.

Duan F Y. Preparation method of pure natual *Luffa* health-care shoe pad; China,200510041751 [P]. 2006-09-13. (in Chinese)

[13] 吴来喜. 一种杀菌消毒止痒除异味的丝瓜络按摩保健鞋及生产方法:中国,200710169742 [P]. 2008-05-21.

Wu L X. Vegetable sponge massage health shoe for disinfecting and removing peculiar smell as well as producing method there of; China,200710169742 [P]. 2008-05-21. (in Chinese)

[14] 黎 炎,李文嘉,王益奎,等. 丝瓜络多糖提取工艺的研究 [J]. 热带作物学报,2010,31(1):131-135.

Li Y,Li W J,Wang Y K,et al. Optimization of the technology for extraction of polysaccharides from retinerus *Luffa fructus* [J]. Chinese Journal of Tropical Crops,2010,31(1):131-135. (in Chinese)

[15] 于 洁,晁淑军,李 琴,等. 正交试验法优选丝瓜络多糖的提取工艺 [J]. 新乡医学院学报,2009,26(5):459-461.

Yu J,Chao S J,Li Q,et al. Optimization for extraction technology of polysaccharide in retinerus *Luffa fructus* by orthogonal experimental design [J]. Journal of Xinxiang Medical College,2009,26(5):459-461. (in Chinese)

[16] 黎 炎,李文嘉,王益奎,等. 丝瓜络化学成分分析 [J]. 西南农业学报,2011,24(2):529-534.

Li Y,Li W J,Wang Y K,et al. Analysis on chemical constituents of retinerus *Luffa* [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences,2011,24(2):529-534. (in Chinese)

[17] 石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2003:16-40.

Shi S L,He F W. Analysis and detection of pulping and paper-making [M]. Beijing: China Light Industry Press,2003:16-40. (in Chinese)

[18] 詹怀宇. 纤维化学与物理 [M]. 北京:科学出版社,2005.

Zhan H Y. Fiber chemistry and physics [M]. Beijing: Science Press,2005. (in Chinese)

[19] Abdul Khalil H P S,Bhat A H,Ireana Yusra A F. Green composites from sustainable cellulose nanofibils; A review [J]. Carbohydr Polym,2012,87(2):963-979.

[20] 刘 凯,何北海,黎小敏,等. 利用新型纤维形态分析仪分析杉木 CTMP 浆纤维形态 [J]. 中国造纸,2009,28(12):4-17.

Liu K,He B H,Li X M,et al. Morphological analysis of the fibers in CTMP pulp and its white water [J]. China Pulp & Paper,2009,28(12):4-17. (in Chinese)

[21] Kataoka Y,Kondo T. FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation [J]. Macromolecules,1998,31(3):760-764.

[22] Li W,Zhao X,Liu S X. Preparation of entangled nanocellulose fibers from APMP and its magnetic functional property as matrix [J]. Carbohydr Polym,2013,94(1):278-285.

[23] 戴达松. 大麻纳米纤维素的制备、表征及应用研究 [D]. 福州:福建农林大学,2011.

Dai D S. Fabrication,characterization and application of nanocellulose from hemp fibres [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University,2011. (in Chinese)