

纤维素纳米晶体/聚苯乙烯复合薄膜的制备及性能研究



作者简介：徐 宁女士，
在读本科生；研究方向：
纳米纤维素的化学改性。

徐 宁¹ 许超群¹ 卢传巍¹ 胡立红² 贾普友² 俞 娟^{1,*} 储富祥^{1,2}

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京, 210037; 2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏南京, 210042)

摘 要：通过Pickering乳液法一步实现亲水性纤维素纳米晶体(CNC)和疏水性聚苯乙烯(PS)的高效复合, 经溶液浇筑成膜与热压耦合制得力学性能优异的CNC/PS复合薄膜。结果表明, 尽管CNC的添加会降低PS薄膜的透明度, 但当CNC添加量 $\leq 10\%$ 时, CNC/PS复合薄膜仍能保持良好的透明度。当CNC添加量为8%时, CNC/PS复合乳液中的乳滴尺寸和乳滴分布均匀性最佳, 此时CNC/PS复合薄膜的力学性能最佳, 其拉伸强度为33.8 MPa, 远优于纯PS薄膜(18.9 MPa), 韧性和杨氏模量分别为408.1 kJ/m³和1.9 GPa, 是纯PS薄膜的1.8倍和1.5倍。当CNC添加量增至20%时, CNC/PS复合薄膜出现发白现象, 透光率显著下降, 但仍具有与纯PS薄膜相当的力学性能(拉伸强度为20.9 MPa, 杨氏模量为1.6 GPa)。

关键词：纤维素纳米晶体; 聚苯乙烯; Pickering乳液; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2023.05.006

Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystal/Polystyrene Composite Films

XU Ning¹ XU Chaoqun¹ LU Chuanwei¹ HU Lihong² JIA Puyou² YU Juan^{1,*} CHU Fuxiang^{1,2}

(1. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu Province, 210037; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing, Jiangsu Province, 210042)

(*E-mail: yujuannjfu@njfu.edu.cn)

Abstract: The high-efficiency composite of hydrophilic cellulose nanocrystal (CNC) and hydrophobic polystyrene (PS) was realized by Pickering emulsion method in one step, and CNC/PS composite films with excellent mechanical properties were prepared by solution casting into film and hot pressing coupling. The results showed that although the addition of CNC could reduce the transparency of pure PS film, when the amount of CNC was lower than 10%, CNC/PS composite films still maintained transparency. When the amount of CNC was 8%, the droplet size and uniformity of droplet distribution in the CNC/PS composite emulsion were the best. At this time, the mechanical properties of CNC/PS composite film were the best. The tensile strength of CNC/PS composite film was 33.8 MPa, which was much higher than that of pure PS film (18.9 MPa), the toughness and Young's modulus of it were increased to 408.1 kJ/m³ and 1.9 GPa, which were 1.8 times and 1.5 times of that of pure PS film, respectively. When the amount of CNC increased to 20%, the CNC/PS composite film showed whitening and a significant decrease of light transmittance, but still had comparable mechanical properties with the pure PS film (tensile strength of 20.9 MPa, Young's modulus of 1.6 GPa).

Key words: cellulose nanocrystal; polystyrene; Pickering emulsion; composite material; mechanical property

聚苯乙烯(PS)是由苯乙烯单体聚合而成的一种重要的热塑性树脂^[1], 广泛应用于餐饮、汽车、家用电器和工业零件等领域。但由于PS存在脆性较大、耐热性差、抗冲击性能不足等缺点, 其应用范围受到限制^[2-3]。近年来, 利用纳米填料的复合增强作用制备高强度和高韧性的PS基纳米复合材料的研究逐渐受

收稿日期: 2023-03-01 (修改稿)

基金项目: 淮安市自然科学研究计划项目(HAB202165); 国家自然科学基金项目(31901275); 江苏省林业科技创新与推广项目(LYKJ[2021]04); 南京林业大学大学生创新训练计划项目(2022NFUSPITP0063)。

*通信作者: 俞 娟, 副教授, 硕士生导师; 主要从事生物质纳米材料等方面的研究。

到人们的关注^[4-6]。

纳米纤维素是由纤维素经过化学、物理、生物或上述方法结合的手段处理,得到的至少一个维度尺寸小于 100 nm 的纤维聚集体^[7-10]。根据尺寸,可将纳米纤维素分为纤维素纳米纤丝(CNF,长度大于 1 μm ,直径约 5 nm)和纤维素纳米晶体(CNC,长度约 100~200 nm,直径约 5~20 nm)^[11]。CNF 和 CNC 不但具有纳米粒子的一些独特性能,如纳米尺寸效应、高比表面积、手性液晶性、高结晶度、高透明度和高表面活性等;还具有天然纤维素的基本结构和特性,如良好的亲水性、低密度、良好的可生物降解性等^[12-15],使其成为一种极具潜力的绿色生物质基高聚物增强剂^[16-20]。但是由于亲水性纳米纤维素与疏水性 PS 间的相容性较差,传统方法如熔融共混及溶液共混等,难以实现高纳米纤维素添加量下复合材料性能的增强^[21-23],因此寻找一种简单、绿色和高效的共混方法对于实现纳米纤维素增强 PS 基复合材料具有重要意义。

贺莹莹等人^[24]通过 Pickering 乳液法,在油/水界面实现了 CNF 与 PS 的高效共混,基于 CNF 长径比较高、柔韧性较好的特性,CNF 易于在乳液表面形成三维网络结构并利用空间位阻实现 Pickering 乳液的稳定,实现了 CNF/PS 复合薄膜的增强。研究表明,当 CNF 添加量为 48% 时,CNF/PS 复合薄膜的拉伸强度是纯 PS 薄膜的 4.5 倍(最高可达 63 MPa)。与 CNF 不同,CNC 的长径比更小、刚性更强、表面电荷较丰富,因此其通常会吸附在乳液表面,并依靠电荷斥力稳定 Pickering 乳液^[25-27]。因此,本研究首先通过超声法将水相中分散的 CNC 与疏水有机相中溶解的 PS 通过物理共混得到 CNC/PS 复合乳液,随后经过溶液浇筑成膜及热压工艺,制备 CNC/PS 复合薄膜。通过调节 CNC 的添加量,研究其对 CNC/PS 复合薄膜的化学结构、光学性能、热学性能、力学性能的影响规律,以

期制得高性能的 CNC/PS 复合薄膜,从而拓宽 PS 材料的应用领域。

1 实验

1.1 实验试剂及原料

PS,颗粒状,注塑级,购自山东优索化工科技有限公司;CNC,粉末状,长度 50~200 nm、直径 5~20 nm,购自湖州闪思新材料科技有限公司;二氯甲烷(DCM),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;去离子水(电导率为 2~10 $\mu\text{S}/\text{cm}$),实验室自制。

1.2 CNC/PS 复合薄膜的制备

当 CNC 添加量(占 CNC 和 PS 总质量的比例)分别为 0、2%、5%、8%、10%、20% 时,采取相同步骤制备 6 种 CNC/PS 复合薄膜,依次记为纯 PS、2% CNC/PS、5% CNC/PS、8% CNC/PS、10% CNC/PS、20% CNC/PS。

以 8% CNC/PS 的制备步骤为例:取 0.46 g PS 充分溶解于 10 mL 的 DCM,得到均一的 PS/DCM 溶液,然后取 0.04 g CNC 制备质量分数 0.2% 的 CNC 水相分散液,再将二者共混并用超声波破碎仪(Biosafe-er150-96,赛飞有限公司)超声处理(120 W, 5 min),获得稳定的 CNC/PS 复合乳液。随后将 CNC/PS 乳液浇注至聚四氟乙烯板,先干燥(40 $^{\circ}\text{C}$, 3 h)去除 DCM,再干燥(60 $^{\circ}\text{C}$, 12 h)获得 CNC/PS 复合薄膜,最后经平板硫化机(东莞市宝鼎精密仪器有限公司)热压处理(10 MPa, 130 $^{\circ}\text{C}$, 5 min),得到光滑、平整和透明度良好的 CNC/PS 复合薄膜,制备流程如图 1 所示。

1.3 分析与测试

使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 80V, 德国 Bruker 公司)测定 PS、CNC 与 CNC/PS 复合薄膜的衰减全反射红外光谱(ATR)。扫描范围 500~4000 cm^{-1} ,扫描次数 16 次。

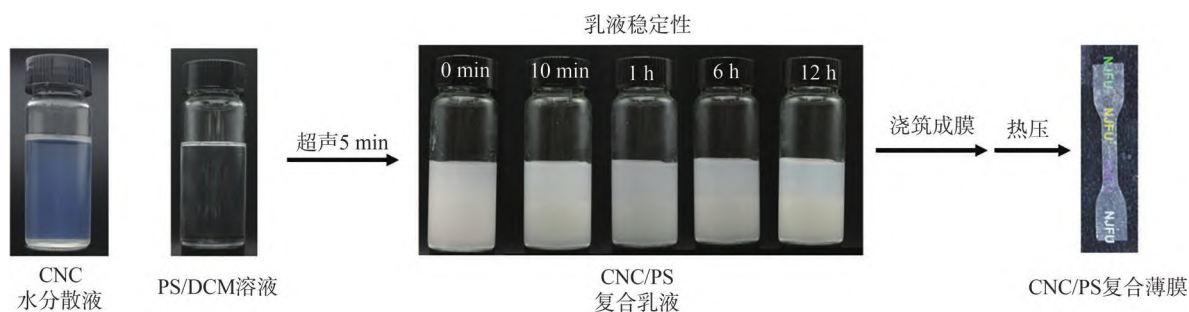


图 1 CNC/PS 复合薄膜的制备流程以及乳液的稳定性

Fig. 1 Schematic preparation process of CNC/PS composite film and the stability of CNC/PS emulsion

使用光学显微镜 (Axiolab 5, 德国 ZEISS 公司) 对 CNC/PS 复合乳液的形貌进行观察。

使用紫外可见近红外分光光度计 (Lambda 950, 美国 PE 公司) 对 CNC/PS 复合薄膜进行透光率测试, 波长为 300~800 nm, 以空气作为参照样。

使用载荷为 500 N 台式电子万能试验机 (AG-X plus, 日本岛津公司) 测试 CNC/PS 复合薄膜的力学性能, 样品尺寸为 3 mm×15 mm, 厚度为 0.01~0.02 mm, 拉伸速率为 2 mm/min。每组样品平行测定 7 次, 取平均值。

使用热重分析仪 (TG, TG 209 F1, 德国 NETZSCH 公司) 对样品进行热稳定性分析。以 10 °C/min 的速率将样品从室温加热到 120 °C, 在该温度下保持 20 min, 然后以 20 °C/min 速率加热到 600 °C。

使用示差扫描量热分析仪 (DSC, DSC 404 F1, 德国 NETZSCH 公司) 进行分析, 氮气环境, α -Al₂O₃ 为参比, 升温速率为 20 °C/min, 测试 CNC/PS 复合薄膜的玻璃化转变温度。

采用扫描电子显微镜 (SEM, Regulus 8100, Hitachi) 对复合薄膜断面和热压前后的表面进行分析。液氮条件下脆断 CNC/PS 复合薄膜, 并对复合薄膜断面处进行喷金处理, 加载电压为 4 kV, 调整 SEM 的倍数观察样品。

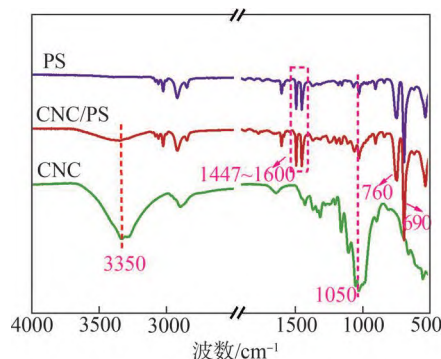
2 结果与讨论

2.1 CNC/PS 复合薄膜的结构分析

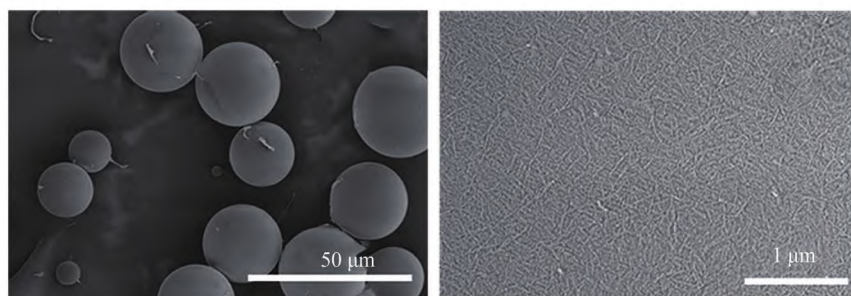
对 PS、CNC 及 CNC/PS 复合薄膜进行红外光谱图分析, 结果如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可知, PS 的芳香环伸缩振动吸收峰出现在 1447~1600 cm⁻¹ 处。而在 690 和 760 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 PS 中芳香基团的弯曲振动峰^[30]。1050 和 3350 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于 CNC 中 C—O—C 和 —OH 的伸缩振动峰^[31]。因此, CNC/PS 复合薄膜兼具 CNC 和 PS 的特征吸收峰, 证明 Pickering 乳液法可成功复合亲水性 CNC 与疏水性 PS 基质。图 2(b) 和图 2(c) 为热压前后 8% CNC/PS 表面的 SEM 图。由图 2(b) 可知, 热压前, 8% CNC/PS 表面存在着 CNC/PS 微球, 其中 CNC 均匀分布在 PS 微球表面, 这表明 Pickering 乳液法能够有效实现亲水性纳米纤维素与疏水性聚合物的复合^[32-33]。从图 2(c) 可以看出, 经热压处理后, CNC/PS 复合薄膜表面的微球消失, 表面变得非常光滑, 并且没有团聚现象^[20]。

2.2 CNC/PS 复合薄膜的透光率

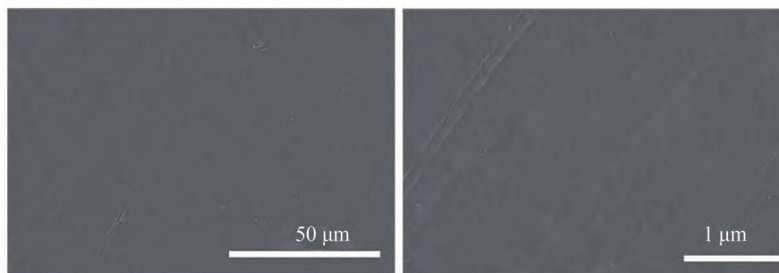
图 3 为 CNC/PS 复合薄膜的光学性能。由图 3(a) 可知, 与纯 PS 薄膜相比, CNC/PS 复合薄膜的透光率均出现下降, 这是因为亲水性 CNC 与疏水性 PS 之间相容性不足。当 CNC 添加量在 5%~10% 时, CNC/PS 复



(a) CNC、PS、8% CNC/PS 的 FT-IR 谱图



(b) 8% CNC/PS 热压前 SEM 图



(c) 8% CNC/PS 热压后 SEM 图

图 2 CNC、PS、CNC/PS 复合薄膜的 FT-IR 谱图和 CNC/PS 复合薄膜热压前后的 SEM 图

Fig. 2 FT-IR spectra of CNC, PS, and CNC/PS composite film, and SEM images of CNC/PS composite film before and after hot-pressing

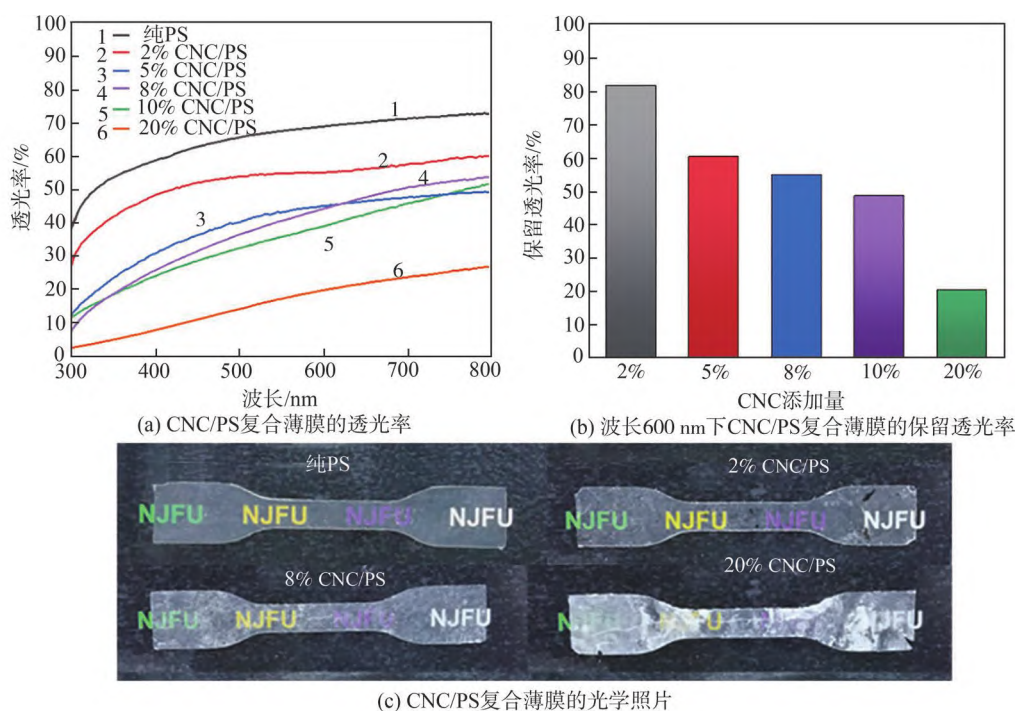


图3 CNC/PS复合薄膜的光学性能

Fig. 3 Optical performance of CNC/PS composite films

合薄膜的透光率相差不大,而随着CNC添加量进一步增至20%,CNC/PS复合薄膜的透光率显著下降。由图3(b)可知,波长600 nm下,2% CNC/PS的保留透光率(相对于纯PS薄膜透光率的比值)为80%,随着CNC添加量的增加,CNC/PS复合薄膜的保留透光率不断下降,但8% CNC/PS仍旧可以清晰看到背景的“NJFU”字母(图3(c))。当CNC添加量进一步升至20%时,能观察到CNC在PS基质中团聚,导致20% CNC/PS出现发白现象,透明性明显下降(图3(c))。

2.3 CNC/PS复合薄膜的力学性能

对CNC/PS复合薄膜的力学性能进行表征,其应力-应变曲线、拉伸强度、韧性和杨氏模量如图4所示。由图4可知,添加CNC有利于纯PS薄膜力学性能的提升,且20% CNC/PS的拉伸强度为 (20.9 ± 2.7) MPa,仍然高于纯PS薄膜的拉伸强度 (18.9 ± 1.9) MPa。这可能是因为Pickering乳液法能促进CNC在PS基质中均匀分散,有利于构建纳米增强网络,有效传递CNC/PS复合薄膜所受应力,从而实现力学性能的增强。由图4(d)可知,CNC/PS复合薄膜的杨氏模量均优于纯PS薄膜 (1.8 ± 0.01) GPa,这是由于CNC的高模量特性,与PS复合后有利于CNC/PS复合薄膜杨氏模量的提升。由图4(b)和图4(c)可知,CNC/PS复合薄膜的拉伸强度、韧性均出现先增加后降低的规律,综合考虑8% CNC/PS

的拉伸强度与杨氏模量最佳,分别为 (33.8 ± 2.6) MPa和1.9 GPa,是纯PS薄膜的1.8与1.5倍。但随着CNC添加量的进一步增加,CNC/PS复合薄膜力学性能呈现下降趋势。这是因为当CNC添加量增加时,CNC在CNC/PS复合薄膜中逐渐团聚,并且由于Pickering乳液法对CNC表面无任何化学改性,因此亲水性CNC与疏水性PS基质间较差的相容性并未消除。当高CNC添加量的CNC/PS复合薄膜受到外力时,因为CNC的聚集效应,其所受的应力集中效应较强,反而降低了拉伸强度及韧性^[28]。

2.4 CNC/PS复合乳液的形貌

为了进一步探究CNC添加量对CNC/PS复合薄膜力学性能的影响机理,采用光学显微镜表征CNC/PS复合乳液形貌,结果如图5所示。由图5可知,本实验添加的CNC均可分散在PS中,并经过超声乳化形成CNC/PS复合乳液。当CNC添加量从2%增至8%时,不仅液滴的尺寸与数量增加,乳液的均一性也明显提升,即当CNC添加量 $\leq 8\%$ 时,能够获得尺寸均一和稳定分散的CNC/PS复合乳液。但随着CNC添加量的进一步增加(CNC添加量为10%和20%),CNC/PS复合乳液的液滴尺寸明显变大,且形貌变得不均一,表明高添加量的CNC会导致CNC/PS复合乳液的稳定性逐渐下降,甚至出现大量紧密堆积的液滴,发

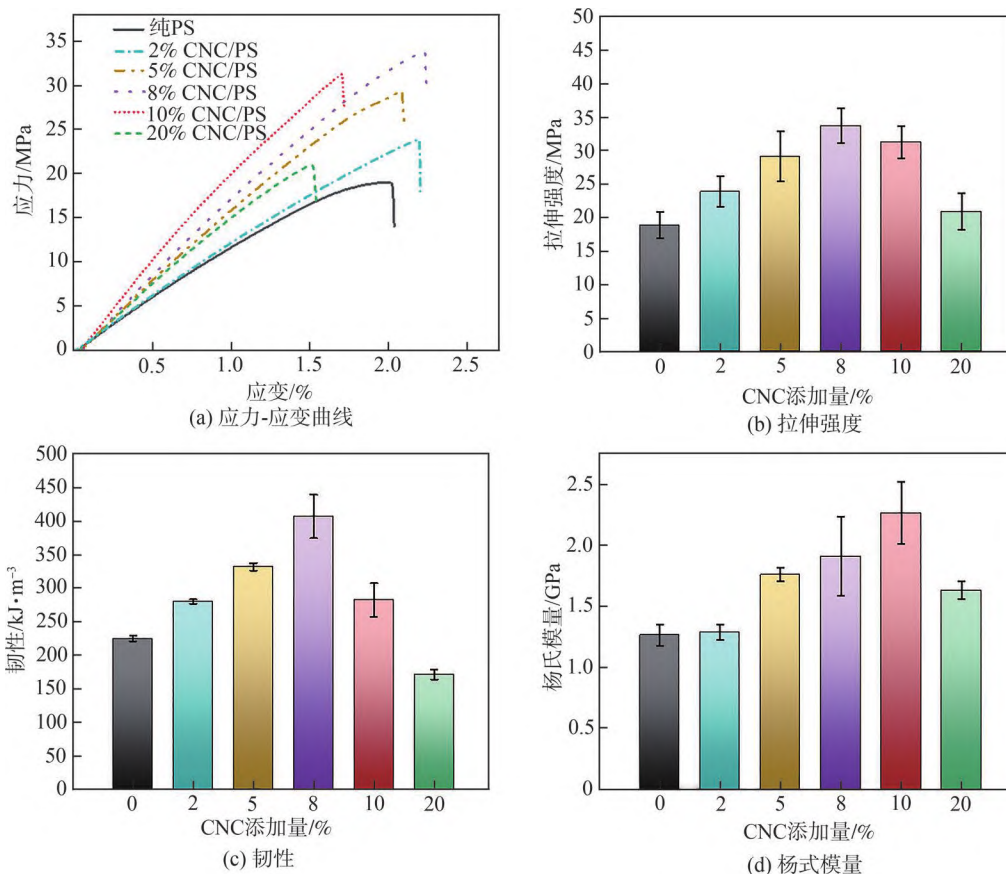


图4 CNC/PS复合薄膜的力学性能

Fig. 4 Tensile properties of CNC/PS composite films

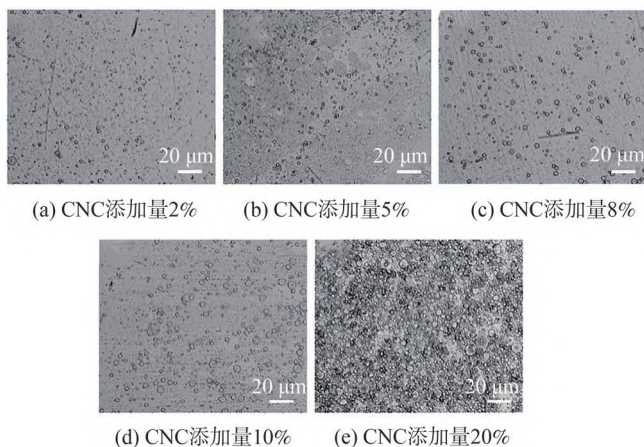


图5 CNC/PS复合乳液的形貌图

Fig. 5 Morphology of CNC/PS emulsion

生CNC团聚现象(图5(e))。综上所述,CNC/PS复合乳液的均一性和CNC的添加量密切相关,当CNC的添加量为8%时,CNC/PS复合乳液具有最佳的乳液稳定性及尺寸均一性。结合2.3分析可知,CNC在CNC/PS复合乳液中的均匀分散,有利于实现CNC/PS复合薄膜力学性能的增强^[23]。

2.5 CNC/PS复合薄膜的断面形貌

图6是CNC/PS复合薄膜断面的SEM图。从图6可以看出,纯PS薄膜的断面平滑,呈现脆性断裂特征,而8% CNC/PS的断面较为褶皱并且凹凸不平,

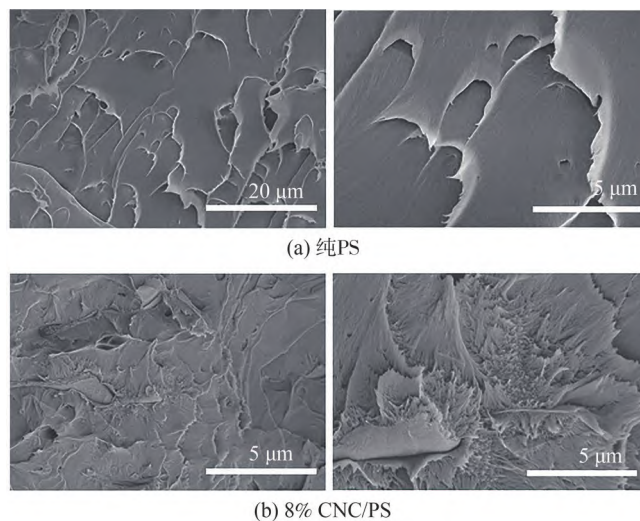


图6 CNC/PS复合薄膜断面的SEM图

Fig. 6 SEM images of the fracture of CNC/PS composite films

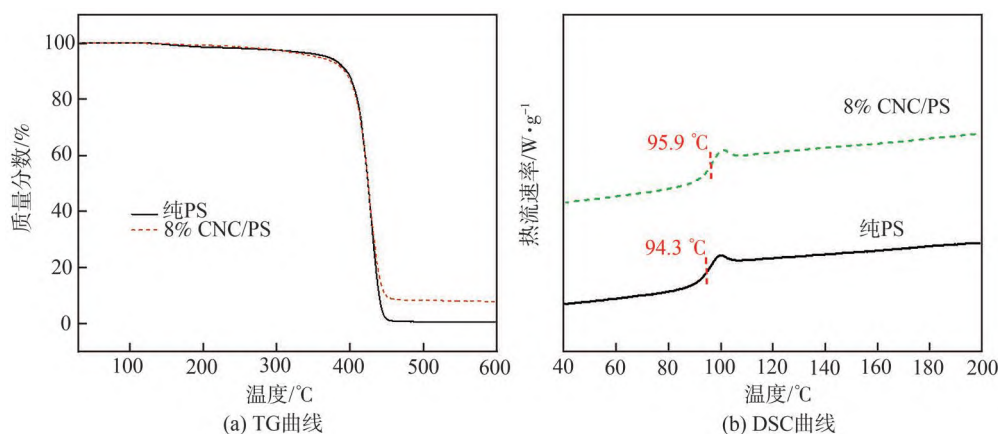


图7 CNC/PS复合薄膜的热稳定性分析

Fig. 7 Thermal stability of CNC/PS composite films

表明 CNC 能够作为增强相传递外界的应力, 阻止 CNC/PS 复合薄膜的断裂^[29]。CNC/PS 复合薄膜断面呈丝状拉出现象, 无明显的大颗粒团聚现象, 表明 CNC 在 PS 中的分散较均匀, 同时 CNC 的添加阻止了 CNC/PS 复合薄膜的脆性断裂趋势, 最终导致其形貌发生了变化^[12]。CNC/PS 复合薄膜断面的 SEM 结果进一步证实了 Pickering 乳液法可以促进亲水性 CNC 在疏水性 PS 中的均匀分散, 进而实现 CNC/PS 复合薄膜力学性能的提升。

2.6 CNC/PS 复合薄膜的热稳定性分析

最大热分解温度 (T_d) 与玻璃化转变温度 (T_g) 是决定聚合物材料应用的重要性能参数。图 7(a) 为纯 PS 薄膜和 8% CNC/PS 的 TG 曲线。从图 7(a) 可以看出, 纯 PS 薄膜和 8% CNC/PS 具有相似的 TG 曲线, T_d 分别为 423.5 和 423.8 °C, 表明 CNC 的添加并未破坏纯 PS 薄膜原有的热稳定性, 但由于 CNC 的高残碳量会导致 CNC/PS 复合薄膜的残碳量明显增加 (从 0.7% 增至 8.6%)。这是由于 CNC/PS 复合薄膜中的 CNC 发生降解生成焦炭, 这些焦炭会抑制聚合物基体降解过程中挥发性物质的逸出, 导致 CNC/PS 复合薄膜的残碳量大幅提升^[34]。图 7(b) 为纯 PS 薄膜和 8% CNC/PS 的 DSC 曲线。从图 7(b) 可知, 纯 PS 薄膜和 8% CNC/PS 的 T_g 分别为 94.3 和 95.9 °C, CNC 的添加并不会显著改变纯 PS 薄膜的热学性能。

3 结 论

本研究通过 Pickering 乳液法一步实现亲水性纤维素纳米晶体 (CNC) 和疏水性聚苯乙烯 (PS) 的高效复合, 结合溶液浇筑成膜与热压工艺制备得到力学性能优异的 CNC/PS 复合薄膜, 对所得不同 CNC 添加

量的复合薄膜进行分析表征。

3.1 亲水性 CNC 与疏水性 PS 的复合虽然会导致 CNC/PS 复合薄膜透光率的下降, 但当 CNC 添加量 $\leq 10\%$ 时, CNC/PS 复合薄膜仍能保持良好的透明度。

3.2 CNC/PS 复合乳液中乳滴尺寸均一性和 CNC 的添加量密切相关, 当 CNC 添加量为 8% 时, CNC/PS 复合乳液中的液滴尺寸和液滴分布均一性最佳, 并且此时 CNC/PS 复合薄膜的力学性能最佳, 拉伸强度为 33.8 MPa, 远优于纯 PS 薄膜 (18.9 MPa), 韧性和杨氏模量分别为 408.1 kJ/m³ 和 1.9 GPa, 是纯 PS 薄膜的 1.8 倍和 1.5 倍。

3.3 当 CNC 添加量增至 20% 时, CNC/PS 复合薄膜中明显出现了 CNC 的团聚现象, 并且透明度也较低。但其仍具有与纯 PS 薄膜相当的力学性能 (拉伸强度为 20.9 MPa, 杨氏模量为 1.6 GPa), 充分表明了 Pickering 乳液法的优越性。

参 考 文 献

- [1] 孔 宇. 聚苯乙烯树脂吸附性能的应用研究进展[J]. 精细化工中间体, 2021, 51(4): 5-10.
KONG Y. Progress on the Adsorption Properties of Polystyrene Resin [J]. Fine Chemical Intermediates, 2021, 51(4): 5-10.
- [2] 刘继纯, 陈 权, 井蒙蒙, 等. 有机蒙脱土/聚苯乙烯复合材料的燃烧性能与阻燃机制[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 50-58.
LIU J C, CHEN Q, JING M M, et al. Fire performance and flame-retardant mechanism of organic montmorillonite/polystyrene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 50-58.
- [3] 周 强, 卞 军, 王 刚, 等. 功能化纳米氧化石墨烯/POE-g-MAH/聚苯乙烯复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(2): 240-248.
ZHOU Q, BIAN J, WANG G, et al. Preparation and property of functionalized nano graphene oxide/POE-g-MAH/polystyrene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2): 240-248.

- [4] SUN X X, HUANG C J, WANG L D, et al. Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites [J]. *Advanced Materials*, DOI: 10.1002/adma.202001105.
- [5] ATEŞ B, KOVTEPE S, ULU A, et al. Chemistry, Structures, and Advanced Applications of Nanocomposites from Biorenewable Resources [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(17): 9304-9362.
- [6] KIM T G, KIM J M, JANG K S, et al. Dispersibility-tailored conductive epoxy nanocomposites with silica nanoparticle-embedded silver nanowires [J]. *Polymer Testing*, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107111.
- [7] ISOGAI A, SAITO T, FUKUZUMI H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 71-85.
- [8] 李伟, 王锐, 刘守新. 纳米纤维素的制备 [J]. *化学进展*, 2010, 22(10): 2060-2070.
LI W, WANG R, LIU S X. Preparation of Nanocellulose [J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(10): 2060-2070.
- [9] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances [J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 93(2): 2-25.
- [10] HOENG F, DENNEULIN A, BRAS J. Use of nanocellulose in printed electronics: A review [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(27): 13131-13154.
- [11] JONOBI M, OLADI R, DAVOUDPOUR Y, et al. Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review [J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 935-969.
- [12] 袁彩霞, 罗卫华, 袁光明, 等. 增容纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2016, 33(12): 2718-2724.
YUAN C X, LUO W H, YUAN G M, et al. Preparation and properties of compatibilized cellulose nanocrystal/poly(lactic acid) composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(12): 2718-2724.
- [13] 周可可, 唐亚丽, 卢立新, 等. 氧化纳米纤维素增强再生纤维素全纤维素复合薄膜的制备及性能 [J]. *复合材料学报*, 2020, 37(7): 1657-1666.
ZHOU K K, TANG Y L, LU L X, et al. Preparation and properties of all-cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(7): 1657-1666.
- [14] 张艳玲, 段超, 董凤霞, 等. 纳米纤维素制备及产业化研究进展 [J]. *中国造纸*, 2021, 40(11): 79-89.
ZHANG Y L, DUAN C, DONG F X, et al. Research Advances in Nanocellulose Preparation and Industrialization [J]. *China Pulp & Paper*, 2021, 40(11): 79-89.
- [15] 田雅慧, 颜明, 习月, 等. 水相体系中纳米纤维素的分散稳定性研究进展 [J]. *中国造纸学报*, 2022, 37(2): 102-108.
TIAN Y H, YAN M, XI Y, et al. Research Progress in Dispersible Stability of Nanocellulose in Aqueous Phase [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2022, 37(2): 102-108.
- [16] 籍常赫, 刘文, 刘群华. 纳米纤维素增强树脂基复合材料的研究进展 [J]. *中国造纸*, 2021, 40(11): 98-106.
JI C H, LIU W, LIU Q H. Research Progress on Nanocellulose Reinforced Resin Matrix Composites [J]. *China Pulp & Paper*, 2021, 40(11): 98-106.
- [17] MA C, MA M G, LI Z W, et al. Nanocellulose Composites—Properties and Applications [J]. *Paper and Biomaterials*, 2018, 3(2): 51-63.
- [18] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H, et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [19] 陈京环, 王堃, 许凤, 等. 新型溶剂法制备再生纤维素纤维研究进展 [J]. *化工学报*, 2014, 65(11): 4213-4221.
CHEN J H, WANG K, XU F, et al. Progress of preparing regenerated cellulose fibers using novel dissolution process [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(11): 4213-4221.
- [20] ROY D, SEMSARILAR M, GUTHRIE J T, et al. Cellulose Modification by Polymer Grafting: A Review [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(7): 2046-2064.
- [21] BALLNER D, HERZELE S, KECKES J, et al. Lignocellulose Nanofiber-reinforced Polystyrene Produced from Composite Microspheres Obtained in Suspension Polymerization Shows Superior Mechanical Performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(21): 13520-13525.
- [22] ANZLOVAR A, ŠVAB I, KRAJNC A, et al. Composites of polystyrene and surface modified cellulose nanocrystals prepared by melt processing [J]. *Cellulose*, 2021, 28(12): 7813-7827.
- [23] FUJISAWA S, TOGAWA E, KURODA K. Facile Route to Transparent, Strong, and Thermally Stable Nanocellulose Polymer Nanocomposites from an Aqueous Pickering Emulsion [J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(1): 266-271.
- [24] 贺莹莹, 刘馨月, 齐晓俊, 等. 基于 Pickering 乳液技术制备高强度和高透明的纤维素纳米纤维/聚苯乙烯复合材料 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(2): 73-79.
HE Y Y, LIU X Y, QI X J, et al. Cellulose Nanofibers Reinforce Polystyrene Composites Based on Pickering Emulsion Technology [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(2): 73-79.
- [25] BERTSCH P, FISCHER P. Adsorption and interfacial structure of nanocelluloses at fluid interfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, DOI: 10.1016/j.cis.2019.102089.
- [26] LI Q, WU Y L, FANG R X, et al. Application of Nanocellulose as Particle Stabilizer in Food Pickering Emulsion: Scope, Merits and Challenges [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 110: 573-583.
- [27] LU Y, LI J, GE L L, et al. Pickering emulsion stabilized with fibrous nanocelluloses: Insight into fiber flexibility-emulsifying capacity relations [J]. *Carbohydrate Polymers*, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117483.
- [28] ZHANG Y C, WU J, WANG B J, et al. Cellulose nanofibril-reinforced biodegradable polymer composites obtained via a Pickering emulsion approach [J]. *Cellulose*, 2017, 24(8): 3313-3322.
- [29] HE Y Y, LIU X Y, QI X J, et al. Robust cellulose nanofibrils reinforced poly(methyl methacrylate)/polystyrene binary blend composites with pebble-shaped structure using Pickering emulsion gel [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(11): 2676-2686.
- [30] ZHANG Z, TAM K C, SEBE G, et al. Convenient characterization of polymers grafted on cellulose nanocrystals via SI-ATRP without chain cleavage [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 603-609.
- [31] ZHANG B, ZHANG Z, KAPAR S, et al. Microencapsulation of Phase Change Materials with Polystyrene/Cellulose Nanocrystal Hybrid Shell via Pickering Emulsion Polymerization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(21): 17756-17767.

(下转 118 页)

- DOI: 10.1016/j.jece.2022.108851.
- [25] 杨靖, 杨熙东, 贾德宝, 等. 甲基化改性 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 材料的制备及其对 RhB 的吸附性能[J]. 西安工程大学学报, 2021, 35(2): 1-8.
- YANG J, YANG X D, JIA D B, et al. Preparation of methylated modified $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ material and its adsorption performance for RhB [J]. Journal of Xi'an Engineering University, 2021, 35(2): 1-8.
- [26] 杨科研, 李征, 任学勇, 等. 木质素/聚苯乙烯基水处理吸附材料制备与表征[J]. 林产工业, 2021, 37(8): 12-15.
- YANG K Y, LI Z, REN X Y, et al. Preparation and Characterization of Lignin/Polystyrene Based Water Treatment Adsorption Materials[J]. China Forest Products Industry, 2021, 37(8): 12-15.
- [27] WANG J, GAO M L, SHEN T, et al. Insights into the efficient adsorption of rhodamine B on tunable organovermiculites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 501-511.
- [28] XU T, AN S H, PENG C J, et al. Construction of Large-pore Crystalline Covalent Organic Framework as High-performance Adsorbent for Rhodamine B Dye Removal [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 8315-8322.
- [29] 生森森, 刘佳祥, 李卓. 金属有机框架材料 UiO-66-(COOH)_2 吸附去除染料废水中的亚甲基蓝和罗丹明 B[J]. 西安交通大学学报, 2020, 54(9): 180-188.
- SHENG S S, LIU J X, LI Z. Adsorption and Removal of Methylene Blue and Rhodamine B from Dye Wastewater by Metal Organic Framework Material UiO-66-(COOH)_2 [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2020, 54(9): 180-188.
- [30] SANJABI A, AZIZIAN S, TORABI M, et al. On the applicability of triazine-based covalent organic polymer as adsorbent for dye removal from aqueous solution [J]. Microporous and Mesoporous Materials, DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.112367.
- [31] XIAO W, GARBA Z N, SUN S C, et al. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye [J]. Journal of Cleaner Production, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.119989.
- [32] HUANG J H, HUANG K L, LIU S Q, et al. Adsorption of RhB and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 330: 55-61.
- [33] 王伟涛, 陈香李, 杨百勤. 固体在液相中吸附热力学参数计算介绍[J]. 大学化学, 2021, 36(2): 233-240.
- WANG W T, CHEN X L, YANG B Q. Introduction to Calculation of Thermodynamic Parameters of Solid Adsorption in Liquid Phase [J]. College Chemistry, 2021, 36(2): 233-240.
- [34] 魏成萍, 赵传山, 李霞, 等. 胺基化纤维素纤维纸的制备及除甲醛性能的研究[J]. 中国造纸, 2023, 42(2): 50-60.
- WEI C P, ZHAO C S, LI X, et al. Study on Preparation and Formaldehyde Removal Performance of Aminated Cellulose Fiber Paper [J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(2): 50-60.
- [35] LI X M, XU J L, LUO X X, et al. Efficient adsorption of dyes from aqueous solution using a novel functionalized magnetic biochar: Synthesis, kinetics, isotherms, adsorption mechanism, and reusability [J]. Bioresource Technology, DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127526.
- [36] JIANG X F, HUANG J H. Adsorption of RhB on two novel polar-modified post-cross-linked resins: Equilibrium and kinetics [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 467: 230-238. [CPP]

(责任编辑:魏琳珊)

(上接 56 页)

- [32] 刘桦, 罗丙红, 陈睿鹏, 等. 纳米纤维素晶须增强增韧聚(L-乳酸)复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1703-1713.
- LIU H, LUO B H, CHEN R P, et al. Preparation and characterization of nano cellulose whiskers reinforced and toughened poly(L-lactic acid) based composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1703-1713.
- [33] LIU X Y, QI X J, GUAN Y P, et al. Transparent and strong polymer nanocomposites generated from Pickering emulsion gels stabilized by cellulose nanofibrils [J]. Carbohydrate Polymers, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115202.
- [34] CHEN Y X, ZHU J Y, YU H Y, et al. Fabricating robust soft-hard network of self-healable polyvinyl alcohol composite films with functionalized cellulose nanocrystal [J]. Composites Science and Technology, DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108165. [CPP]

(责任编辑:魏琳珊)