



植物纳米纤维素材料制备的研究进展

周柯鑫^{1,2†}, 张晨曦^{1,2†}, 吴柔芬^{1,2†}, 王文俊^{1,2}, 杨轩^{1,2*}

1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 生物质化工教育部重点实验室, 杭州 310058

2. 浙江大学衢州研究院, 衢州 324000

†共同贡献

*通讯作者, E-mail: xuan.yang@zju.edu.cn

收稿日期: 2024-09-15; 接受日期: 2024-12-09; 网络版发表日期: 2024-12-24

国家自然科学基金(22278359)和浙江省“尖兵”研发攻关计划项目(2022C01234)资助

摘要 生物质材料在材料科学和可持续发展中具有重要意义, 其中直径介于几到几十纳米, 长度高至数微米的纳米纤维素是最具潜力的生物质新材料之一。纳米纤维素不仅保留了植物纤维本身的可持续特性, 还具有高长径比、高机械强度、良好的胶体颗粒稳定性、丰富的组装结构方式等独特性能, 可被应用在复合材料、光学器件、生物医药、特殊涂料等高值化应用领域。但目前纳米纤维素的制备存在着质量可控性差、生产工艺非环保、生产成本高等问题, 限制了其工业化应用的进程。本论文从工艺流程和产品性能方面对不同的纳米纤维素制备方案进行讨论和分析, 为其后续产业化提供理论基础和工艺参考, 并启发生物质新材料开发的新思路。

关键词 生物质, 纤维素材料, 纳米纤维素, 纤维素纳米晶, 纤维素纳米纤维

1 引言

新材料是产业升级和新兴产业发展的基石, 作为关键资源投入, 它的发展一次次推动着技术革命的进步。随着全球范围内对环境问题的持续关注, 生物质材料——这一人类历史上最早被开发利用的材料之一, 再度被推至新材料研发领域的最前沿位置。我国国务院颁布的《科技支撑碳达峰碳中和的实施方案》中, 明确地指出了生物质材料开发的重要性。

作为地球上产量最大、可再生的生物质资源, 纤维素材料的开发至关重要。纤维素是植物细胞壁中的最主要组分之一, 与半纤维素和木质素有机结合组装成多级结构, 这三类高分子也被称为三素或三大素。

以木材(针叶木)为例, 纤维素质量占比最高(40%~60%), 是赋予机械强度的最重要单元材料(图1)^[1]。采用自下而上的分析方法, 纤维大分子链通过特定的氢键和范德华力有规则地排列聚集成纤维素纳米纤丝(cellulose nanofibril), 其提供了优异的机械强度(结晶区的模量约140 GPa, 强度2~3 GPa)^[2]。这些纳米纤丝进一步组装成原细纤维(elementary fibril)、再到微纤维束(microfiber), 并与半纤维素和木质素形成复合网络结构。为同步实现强度、韧性和功能性, 纤维素扮演“纳米钢筋”的角色, 以不同的取向和排列方式构建细胞壁的多层结构: 胞间层、初生壁和次生壁三层。这些特殊设计的细胞壁组成植物纤维细胞的外壳, 其中具有细长纺锤体外形的管胞是针叶材的最主要纤维

引用格式: Zhou K, Zhang C, Wu R, Wang WJ, Yang X. Research progress on the preparation of plant-based nanocellulose. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 242–257, doi: 10.1360/SSC-2024-0212

细胞,在木材中发挥支撑和输导作用.这些植物纤维进一步通过有序的排列和组装,最终形成了木材的宏观枝干等结构^[3].

植物纤维素的应用开发中,通常需要将这种多尺度结构分解至特定的结构单元,随后再进行重新组装,以获得结构和性质均可控的材料.例如,从最初的木材切割与重组,发展到能够解离至单根植物纤维,并进一步重新构建成具有网络结构的纸材料.但是植物纤维固有的长度和直径限制(如木材纤维的长度在数毫米范围内,直径处于数十微米量级)、内部的中空结构(见图1b),以及天然的个体差异性,导致所制备的纸材料表面粗糙、孔隙率高(见图1c),造成纸张厚度增加以及机械性能欠佳等问题,因此在很多应用场景下成纸无法替代塑料膜产品.同时,由于其表面化学基团单一(羟基为主),不易满足高端功能化应用需求.

随着纳米科技的发展,植物纤维细胞壁中的“纳米钢筋”可以被分离提取,终端产品被命名为纳米纤维素,即一种直径小于100 nm,具有高长径比的纤维素纳米材料^[1,6].它不仅保留原天然植物纤维的生物相容性、可降解能力,同时具有较高的比表面积、优异的机械性能、可调节的表面性质、低热膨胀系数(0.1 ppm/K)和高热稳定性(257~333℃)^[4,5],在复合材料、光学器件、生物医药、特殊涂料等领域有极高的应用潜力^[7,8].

按照制备方法与最终形貌,植物来源的纳米纤维素可以被分为两类^[9](图2):

(1) 纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, CNC),也被称为纳米晶体纤维素(nanocrystalline cellulose)、纤维素纳米晶须(cellulose nanowhiskers)或结晶纳米纤维素(crystalline nanocellulose).通常呈棒状,长度在50~500 nm之间,直径在2~20 nm之间^[10].

(2) 纤维素纳米纤维(cellulose nanofibril, CNF),也被称为纳米纤维化纤维素(nanofibrillated cellulose, NFC)或纳米纤维纤维素(nanofiber cellulose).与相对较短的CNC相比,CNF长度长至微米级别,直径小于100 nm,具有高长径比.其中直径相对较大(几十至几百纳米)的CNF被称为微纤化纤维素(microfibrillated cellulose, MFC),在本文中,MFC被视为一种尺寸更大、微观形貌更粗糙的CNF产品^[11].

近二十年来,纳米纤维素的应用研究经历了爆发式增长,其应用潜力的主要决定因素是不同的制备工

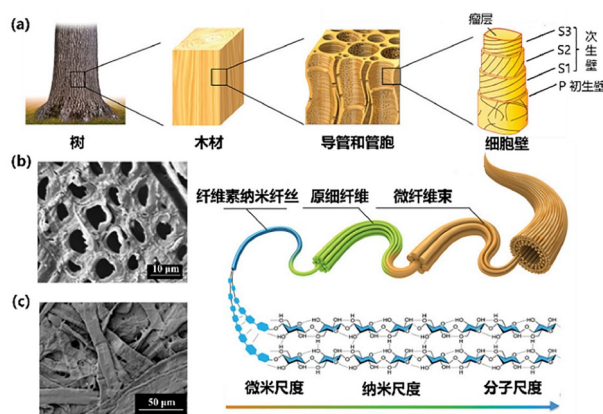


图1 (网络版彩图) 木材纤维的多层次结构示意图(a); 纤维中空结构(b)和纸张表面形貌(c)的扫描电镜图像^[4-6]

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the hierarchical structure of wood fibers (a); scanning electron microscopy (SEM) images of fibers' hollow structure (b) and the surface morphology of paper materials (c) [4-6].

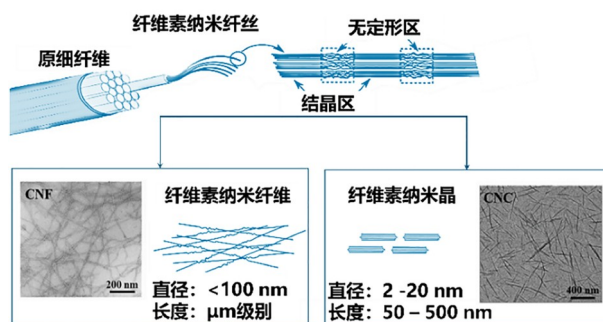


图2 (网络版彩图) 纤维素纳米纤维和纤维素纳米晶的微观结构及其形貌示意图^[2,12]

Figure 2 (Color online) Microstructure and morphology of cellulose nanofibrils and cellulose nanocrystals [2,12].

艺带来的不同基本性质,包括尺寸、形貌、结晶度、表面带电量等.为了将纳米纤维素从植物纤维细胞壁中分离出来,通常涉及三个主要步骤^[13,14]: (1) 对原料进行处理,部分或完全去除非纤维素物质,如蜡、灰分、木质素、果胶和半纤维素,产生纯化的纤维素原料; (2) 对纯化后的纤维素原料进行针对性的改性,通过在细胞壁内的纤维素纳米纤维上引入选定的表面基团,进一步解离细胞壁结构; (3) 使用机械手段对纤维进行丝化处理,分离纳米纤维素.从植物细胞壁解构的角度来看,CNC的制备旨在选择性地去除无定形区^[15],而CNF的制备旨在尽可能地保持纤维素纳米纤维的结晶结构和聚合度(理想情况是实现单根纤维的

剥离并保留较高的长度)。

近年来全球纳米纤维素市场规模不断扩大, 具有高产能的企业主要集中在发达国家, 包括加拿大的CelluForce (>1000 吨/年)、挪威的Borregaard (>1000 吨/年, MFC规格)、日本的Nippon Papers (>100 吨/年)等。在我国参与纳米纤维素研发、生产单位也已经有10家以上, 其中达到中试以上生产规模的有杭州市化工研究院、济南圣泉集团股份有限公司、北方世纪(江苏)纤维素有限公司等, 但是产品质量还存在一定差距, 也缺少个性化定制方案。因此本文将总结分析当前纳米纤维素制备的研究进展, 为后续其工业化提供理论基础和工艺参考, 并启发生物质新材料开发的新思路。

2 纤维素纳米晶

纤维素纳米晶的制备一般采用酸水解、氧化、溶剂处理、生物酶解等方法去除原材料中的杂质组分以及纤维素的非结晶区, 将植物纤维细胞壁内的纤维纤维剥离成短棒状或者针状的晶体材料CNC^[16,17]。为了有效避免木质素等其他杂质对产品的影响, 制备CNC的原材料主要采用纤维素纯度高的纸浆纤维、棉花以及微晶纤维素(MCC)^[18,19] (图3)。

2.1 酸水解

酸水解是制备CNC最常用的传统方法, 通常采用无机酸、有机酸以及混合酸体系对纤维素分子进行水解, 以去除纤维素结构中的非结晶区并尽可能完整保留其结晶区, 从而获得高结晶度的CNC^[26]。

常用于酸水解的无机酸有硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、盐酸(HCl)等^[27], 其中硫酸是最广泛使用的。早在1947年, Nickerson和Habrle^[28]就通过硫酸水解成功制备了CNC。硫酸水解不仅可以降解纤维素的非结晶区, 还在CNC表面引入了带电的硫酸盐半酯基团^[29]。研究表明, 酸水解过程中酸的浓度、反应时间会对CNC性能产生影响。Bondeson等人^[30]优化了硫酸水解MCC制备CNC的工艺, 在硫酸浓度为63.5 wt%, 反应时间2 h的条件下, 可获得长度在200~400 nm且直径小于10 nm的CNC。除此之外, 硫酸水解与机械处理相结合可以实现CNC的高效制备。例如, Pandi等人^[31]使用超声辅助酸水解从漂白棉花中提取CNC, 该方法制备

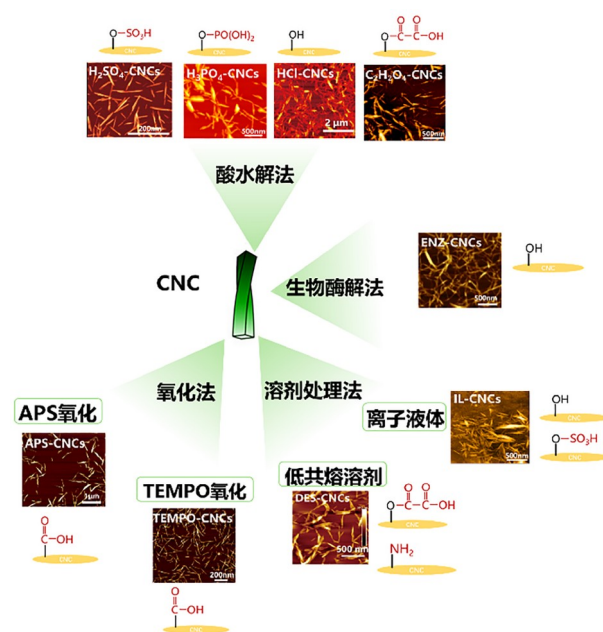


图3 (网络版彩图)不同制备方法得到的纤维素纳米晶的形貌与表面基团^[17,19-25]

Figure 3 (Color online) The morphology and surface group of CNC prepared by different methods^[17,19-25].

的CNC平均长度约为221 nm。

然而硫酸水解法制备得到的CNC产品具有一个重要缺陷, 其表面产生的磺酸根会降低CNC的热稳定性, 产品的热分解温度(T_{max})约为250℃^[23,26]。为了解决这一问题, 研究人员转向使用磷酸、盐酸等更温和的无机酸^[32], 制备出表面带弱酸根或者不含酸根的CNC。例如, Camarero Espinosa等人^[21]使用10.7 mol/g磷酸制备了平均直径为31 nm、长度为316 nm的微磷酸化CNC (P-CNC)。P-CNC的一个显著优势是优异的热稳定性, 这是因为磷酸基团可以促进焦化物的形成并用作阻燃剂。Yu等人^[23]在110℃的条件下, 使用6 mol/g HCl水溶液对MCC反应处理3 h提取得了具有较高热稳定的CNC ($T_{max}=363.9^{\circ}C$), 产率高达93.7%; 而通过HCl处理获得的CNC未酯化, 缺乏静电排斥导致其胶体稳定性较差, 限制了后续的应用。

除上述无机酸之外, 酸性较弱的有机酸如草酸等也被应用于CNC的酸水解制备过程中。不仅制备过程具有绿色、环保、温和、酸可结晶循环使用等优势, 而且制备得到的CNC热稳定性较好。其中, 生物质来源的草酸是一种价格低廉、易结晶回收的常见有机酸。例如Chen等人^[29]使用草酸处理漂白桉树硫酸盐浆制

备得到了长度为275~380 nm的CNC, 且热稳定性良好($T_{\max}=322^{\circ}\text{C}$). 由于有机酸制备的CNC酯化程度较低, 其水分散稳定性低于硫酸水解制备的CNC, 同时有机酸酸水解能力较差, 所以需要较长的反应时间或其他手段来提高反应效率^[33].

为了进一步提高酸水解的效率, 无机酸和有机酸的混合体系被开发来制备CNC. 例如Xie等人^[34]通过构建硫酸、草酸和水混合酸体系(质量比为1:5:4), 对纸浆处理2~5 h来生产CNC, 产率大于70%, 得到的CNC直径为5~20 nm、长度为150~400 nm, 具有良好的热稳定性, 并在水中表现出优异的分散稳定性.

2.2 氧化法

氧化法常用于制备高带电量的CNC. 由于纤维素表面的羟基具有高反应活性, 容易被特定的活性氧化剂氧化为醛基、酮基或羧基, 进一步在纤维素表面引入带电基团, 利用电荷相互排斥, 打破纤维间的氢键网络, 促进后续的分离. 常见的氧化体系有2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)媒介氧化法^[35]、高碘酸盐氧化法^[36]、过硫酸铵(APS)氧化法^[20].

TEMPO媒介氧化法是最常用的氧化方法, 可以有效将纤维素C6位置的羟基氧化为羧基^[35]. 但是, 该反应对纤维素的水解严重, 需要对反应温度及时间进行严格调控. Zhou等人^[19]利用该体系进行氧化制备CNC, 发现当NaClO的用量为10 mmol/g时, CNC具有最高的产率及最大表面羧基含量, 同时直径较小(3.5~3.6 nm). 除此之外, Peyre等人^[37]采取了无溴化物TEMPO氧化体系在碱性条件下(pH=8)对MCC进行化学处理, 制备了宽度为5~9 nm, 长度大约为100 nm的CNC, 并获得较好的水体系分散稳定性.

高碘酸盐作为特异性氧化剂, 在酸性条件下能够将纤维素葡萄糖苷单元中C2和C3处的羟基氧化为醛基, 同时破坏C—C键^[38]. 但是单独使用高碘酸盐不能满足氧化反应的性能需求, Sirvio等人^[39]使用金属氯化物LiCl作为高碘酸盐的氧化辅助物制备了醛基含量较高的CNC. 高碘酸处理体系还可以通过调控酸碱度来提高氧化效率, 例如Liu等人^[40]在碱性条件下通过高碘酸盐氧化MCC制备了具有较好胶体分散稳定性、尺寸较为均匀的CNC晶体(直径为4.9~8.1 nm, 长度为116.8~139.7 nm). 与酸性环境中的传统高碘酸盐氧化相比, 碱性高碘酸盐氧化表现出不同的反应过程. 在

碱性条件(pH=10)下, 有序区域中的二羟基与高碘离子之间的环化受到严重阻碍, 而无序区域内的C3位置的羟基很容易进行环化. 因此, 高碘酸盐能够优先氧化纤维素的非结晶区, 最终保留纤维素的结晶区, 获取高结晶度的CNC.

过硫酸铵(APS)在酸性条件下会热裂解产生自由基和过氧化氢(H_2O_2). 这些活性化学物质可以渗透和分解纤维素的无定形区域从而实现CNC的制备. 和前面介绍的TEMPO和高碘酸氧化法相比, 其自由基的氧化性可以实现木质素、半纤维素等杂质的去除, 因此其可以直接使用木材、秸秆等生物质作为原材料. 但是, 一般APS氧化反应的温度较高, 而CNC本身容易降解, 因此需要开发配套的催化体系来缩短反应时间. 例如Liu等人^[20]提出了一种通过NaOH活化APS快速氧化制备CNC的绿色高效制备方案, 将反应时间从6 h缩短为14 min以内, 产率约为53.04%, 获得的棒状CNC直径为5~12 nm, 平均长度为356 nm.

2.3 溶剂处理法

以离子液体(ionic liquid, IL)和低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)为代表的溶剂法也常用于制备CNC. 其主要原理是通过破坏纤维素间氢键网络, 促进纤维素在体系中的溶解过程, 并且在机械处理的辅助下制备CNC.

IL是一类完全由阴阳离子组成的盐类物质, 在室温或近室温下呈液体状态^[41,42], 具有较高的热稳定性、低蒸气压、可调的溶解性、分子可设计以及可回收性等优点. IL中的阴离子是很好的氢键受体(hydrogen bonding acceptor, HBA), 可以与纤维素间形成氢键从而破坏纤维素纤维之间的氢键网络以帮助其更好实现溶解^[43,44]. 例如, 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢(bmimHSO₄)离子液体^[45]已被用于处理MCC, 制备得到长度约为50~300 nm, 直径在14~22 nm的CNC. 除此之外, 多种离子液体的混合体系也被用于CNC制备, 例如, Jevgenij Lazko等人^[42]采用1-丁基-3-甲基咪唑氯化物[BMIM]Cl组成和1-(4-磺基丁基)-3-甲基咪唑硫酸氢[SBMIM]HSO₄两种离子液体作为反应介质, 通过两步溶胀/水解途径从棉纤维中提取得到了直径为20 nm、长度为300 nm的CNC, 并实现了IL的回收和再利用. 通常离子液体制备CNC采用MCC、棉花作为原料, 得到的CNC结晶度较低, 表面不带电荷易团聚^[46]. 同时离

子液体本身存在可降解性差, 合成成本较高等问题, 限制了其广泛应用。

DES不仅具有传统离子液体的优点, 还兼具了更低的熔化温度、低毒或无毒、成本较低等优势, 是一种新型绿色溶剂。它是由氢键受体和氢键供体(hydrogen bond donor, HBD)组成的混合物, 常见的HBA主要有季铵盐、季磷盐等有机盐, HBD主要为酰胺、羧酸、多元醇类物质。DES的一个显著特点是其熔点低于每一个原料组分的熔点, 其作为溶剂, 可以为木质纤维素类生物质材料提供一个温和的酸碱催化体系, 通过断裂木质素苯环上的碳碳键、醚键实现木质素和半纤维素的溶解, 从而有效地脱除木质素和半纤维素^[47,48]。由于DES只破坏木质素、半纤维素的结构, 可以在不损伤纤维素结晶区的情况下实现CNC的温和提取。DES也经常在机械辅助作用下实现CNC的高效制备, 比如, Liu等人^[49]构建了氯化胆碱/草酸二水合物的DES预处理体系, 结合高强度超声处理实现了以棉花为原料的具有高结晶度(82%)和高热稳定性的CNC的制备, 该CNC的直径为3~25 nm, 长度为100~350 nm。除了引入机械处理, 还可以使用催化剂, 如FeCl₃来加快反应速率^[50]。

2.4 生物酶解法

生物酶解法是利用纤维素酶等特异性酶选择性地水解纤维素的非结晶区和其他杂质成分, 从而实现高结晶度CNC的制备。但是, 单一的酶解法反应效率较低, 很多研究人员加入了一定的机械处理手段辅助生物酶解的快速进行。例如, Cui等人^[51]使用超声处理辅助MCC的酶解制备了长度为50~80 nm的CNC, 其结晶度(87.46%)相比于MCC有所提高。但是, 生物酶解法普遍存在反应时间较长、反应效率较低、酶活性要求较高、酶体系较为复杂等一系列难题, 需要不断对酶进行设计, Borja Alonso-Lerma等人^[17]通过酶工程获得了内切葡聚糖酶, 并证明该酶可以单独生产得到500 nm以下尺寸的CNC, 且具有良好的热稳定性和高结晶度。

2.5 CNC制备方案总结讨论

由于硫酸水解法是应用范围最广且已经商业化的CNC制备工艺, 本章节将以硫酸水解法作为参考, 从工艺路线、绿色化学、成本及反应效率三个方面对上述

CNC制备工艺进行对比评估。

(1) 工艺路线: 硫酸水解法的反应温度较低(低至45℃), 反应时间较短(低至25 min), 工艺调控简单, 且产率较高; 有机酸水解的反应时间较长、效率较低、需要催化剂辅助; 氧化法的反应体系也较为复杂, 工艺调控难, 一般需要其他化学试剂的辅助; 以IL和DES为代表的溶剂法处理法的反应时间长达24 h, 且工艺一般涉及反复离心和洗涤; 生物酶解法反应较为温和, 但是由于常见的酶活性较差, 反应时间长, 产率较低, 后续的纯化CNC步骤也较为复杂。

(2) 绿色化学: 硫酸水解法耗水量大, 产酸废水环境危害性较高, 设备腐蚀风险大等, 不符合绿色环保工艺开发的趋势, 盐酸以及磷酸水解工艺也面临上述问题; 草酸等有机酸法酸性较低, 且可以通过重结晶循环使用, 较为绿色环保; 氧化法工艺使用的TEMPO、APS等氧化剂对环境有害, 且有较大毒性, 可引起严重的皮肤、眼睛损伤; IL和DES被称为绿色溶剂体系, 可循环利用; 生物酶解法是一种绿色环保的工艺, 且催化酶可重复利用。

(3) 成本及反应效率: 本文中讨论CNC制备工艺的主要以棉花、MCC、纸浆作为原料, 来源广泛、价格低廉。硫酸水解法主要使用了硫酸作为反应试剂, 成本低、易获得, 但由于其对设备的腐蚀性较强, 设备维护成本较高; 磷酸、盐酸等其他无机酸的价格高于硫酸, 生产成本有所提高; 草酸等有机酸由于水解活性较差需要强烈的机械作用辅助或延长反应时间, 能源、成本消耗变大; 而氧化法使用的氧化剂、催化剂等化学试剂的价格更为昂贵, 且机械作用能耗较大, 生产成本相对较高; 溶剂处理法因需要较长的处理时间和较高的处理温度, 导致能耗增加, 但IL和DES可以通过分离、重复使用来降低生产成本; 生物酶解法使用的酶可以重复使用, 一定程度上降低了生产成本, 但相较于常见无机酸等化学试剂而言酶的价格较高、且维持酶的最佳反应活性条件耗能较大、分离纯化过程进一步提高了生产成本。

2.6 CNC产品性能分析

CNC的应用开发取决于CNC产品性能的不同, 一般评估CNC的产品性能可以从尺寸(长度和直径)、结晶度、表面带电量、热稳定性几个方面来进行评估。

(1) 尺寸: 硫酸水解法制备得到的CNC (S-CNC)长

度在200~400 nm, 直径小于10 nm; 磷酸、草酸水解法制备得到的CNC长度约为300 nm, 直径为15~45 nm, 尺寸均大于S-CNC; TEMPO和APS氧化法制备得到的CNC长度在100~400 nm, 直径较小(<12 nm); 离子液体以及低共熔溶剂处理制备得到的CNC长度分布较宽(50~350 nm), 直径为3~30 nm; 生物酶解法制备得到的CNC的长度较长(250~900 nm), 直径约为40 nm.

(2) 结晶度: 不同化学处理手段得到的CNC结晶度差距不大, 均大于80%. 其中TEMPO-CNC的结晶度较高, 约为88%, 而离子液体处理得到的CNC结晶度约为81%.

(3) 表面带电量: 硫酸水解法制备得到的CNC比磷酸水解法(0.01 mmol/g)得到的CNC具有更高的带电量, 可以达到0.35 mmol/g; 而氧化法制备得到的CNC则具有更高的带电量, TEMPO-CNC可以达到0.5 mmol/g, APS-CNC可以达到0.45 mmol/g; 除此之外, IL处理和DES处理得到的CNC的带电量均可以达到0.2 mmol/g.

(4) 热稳定性: 硫酸水解法对于纤维素的结构破坏较为强烈, 其热分解温度约250℃, 而其他酸水解法、氧化法(TEMPO和APS)、溶剂处理法、生物酶解法制备得到CNC热稳定性良好, 热分解温度均高于300℃.

2.7 CNC应用展望

CNC凭借其独特的棒状形貌、高结晶度、可调的表面带电量、较高的热稳定性, 可以被应用在增强填料、食品增稠剂、特殊光学材料等领域^[52,53].

CNC作为复合材料的增强填料是最常见的应用. 其颗粒越小、表面带电量越大、热分解温度越高, 作为热性能良好的复合材料增强填料的潜力越大. 但是大多数方法制备的CNC表面具有高亲水性, 与疏水的聚合物基底的相容性差, 导致分散性差、复合材料缺陷多等问题. 因此, 大多数复合材料加工所用的CNC还需要进行额外的表面化学改性.

CNC也可以用作具有剪切变稀效应的增稠剂. 其增稠效果与本身的带电量和长径比成正相关, 因为前者会影响水合程度, 后者决定了形成充分网络搭接结构的最低浓度^[54]. 根据DLVO理论, CNC本身作为胶体颗粒, 其稳定和组装行为会受到浓度、尺寸、表面带电量 and 溶剂粒子强度等多个因素影响. 同时, 它本身的热稳定性, 特别是表面官能团的转化和降解也将影

响它的使用范围.

CNC另一个重要的应用是利用其自组装形成的手性液晶相结构, 制备具有结构色的光学材料^[55]. 该特殊结构的搭建高度依赖CNC本身的性质, 特别是尺寸和表面性质. CNC表面带有的大量负电荷有利于其在水中实现高分散性和胶体稳定性. CNC的水悬浮液可以组装成左旋手性向列液晶相. 当溶剂蒸发时, 这种结构可以捕获为彩虹色的CNC薄膜, 其结构颜色取决于手性向列螺旋螺距的长度^[56,57]. 这种结构颜色具有易于调整的特性, 并且相较于传统发色基团, 颜色稳定性更高, 不易褪色. 但是由于CNC本身的刚性和棒状形貌, 搭接终端材料较脆, 不能很好地应用于柔性材料的开发.

总而言之, CNC作为一种植物来源的绿色生物基纳米材料在高值化功能材料开发中有很好的潜能, 而制备方法对CNC的基础性能的调控及应用至关重要.

3 纤维素纳米纤维

相比于CNC, CNF的制备过程中在保留结晶区的同时, 也保留了部分的无定形区, 具有更高的长径比, 因此CNF材料兼具柔性和强度, 常应用于水凝胶材料、聚合物增强材料和特种纸膜等领域. 但是由于天然植物纤维素与半纤维素和木质素构成复杂稳定的结构, 阻碍了纤维素的剥离, 所以制备CNF的关键在于脱离杂质组分和破坏纤维素之间的范德华力以及氢键. 如图4所示, CNF的制备经历了两次技术更新.

(1) 直接机械处理法: 早期CNF的制备通常是直接

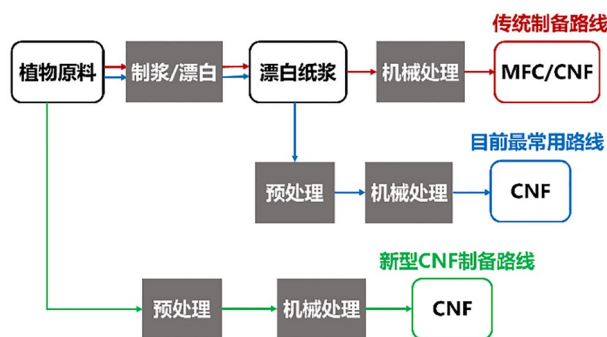


图4 (网络版彩图) CNF的不同制备路线: 直接机械处理法、预处理+机械处理法、保留天然组分法

Figure 4 (Color online) Different preparation methods for CNF: direct mechanical treatment, pretreatment+mechanical treatment, and preservation of natural components.

通过机械处理对纸浆纤维进行剥离和剪切, 由此获得的纤维素通常尺寸较大, 多数为MFC, 仅有部分为纳米尺寸的纤维素。相较于MFC, CNF具有更大的比表面积和长径比, 赋予其更优异的机械性能和更丰富的化学反应位点, 因此随着制备技术的发展, 对更小尺寸的CNF的制备研究成为主流趋势;

(2) 预处理+机械处理法: 随着对细胞壁内CNF认知的提高, 为进一步高效地剥离单根的CNF, 在机械剥离之前引入了预处理工艺, 其可以通过破坏CNF之间的黏合组分或者引入可以互相排除的带电基团, 以促进后续的微纤化过程, 大大降低机械处理的能耗;

(3) 保留天然组分法: 前期造纸工业直接衍生出来的CNF制备方法一般采用漂白后纸浆纤维作为原料, 其细胞壁内CNF表面包裹的半纤维素和木质素已经被去除, 因此CNF的制备不仅产率低且损失了活性组分。针对此, 对未经精细化处理的生物质原料开发特殊的预处理工艺, 保留部分半纤维素、木质素组分, 可以制备出更加多样的CNF产品。因此, CNF的制备路线常分为以下三种(如图4)。这些不同的制备路线会赋予终端CNF产品不同的尺寸和表面基团(如图5)。

3.1 直接机械处理法

机械法是制备CNF最早被开发也是最直接的方法。早在1983年, Herrick等人^[68]就证明了纤维素可以通过简单的机械处理将纤维素悬浮液转化为纳米纤维素水凝胶。该方法的核心是通过足够强的机械力(包括剪切、研磨等)将植物细胞壁破碎, 拆解无定形区, 将CNF剥离出来。但是终端CNF产品性能单一, 尺寸较大, 多数为微米级别, 一般被定义成MFC。后续其他的机械微纤化工艺和设备也被应用在CNF的制备上, 包括高压均质、微射流、球磨、超声粉碎、蒸汽爆炸以及冷冻破碎等方法^[69]。如图6所示, 前三种机械处理手段更为常用。直接机械法制备的CNF尺寸较大的一个重要原因是采用漂白纸浆作为原料, 其内部纤维素纳米纤维在制浆和漂白过程中容易发生剧烈的角质化现象, 使其在后续的机械剥离过程中很难以单根的形式被分离出来, 这也造成制备纳米纤维素的过程需要巨大的能耗。

3.1.1 高压均质法

高压均质法是制备CNF最常见的机械手段, 其主

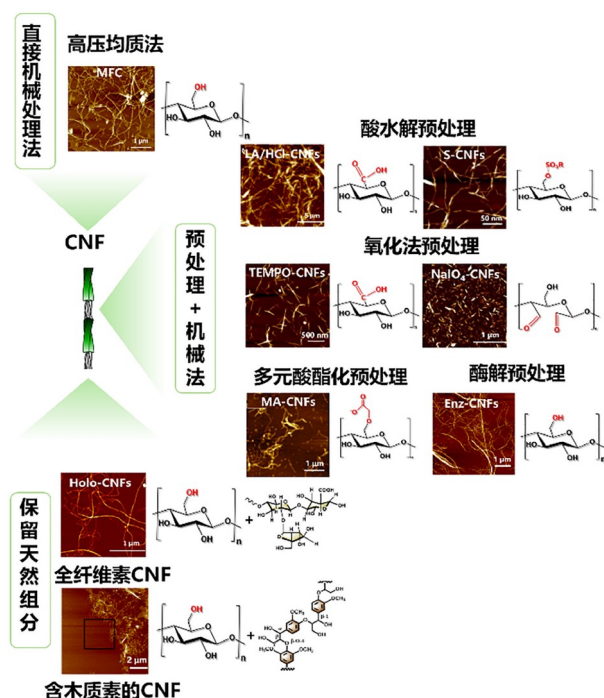


图5 (网络版彩图)不同制备方法得到的纤维素纳米纤维的形貌与表面基团^[58-67]

Figure 5 (Color online) The morphology and surface group of CNF prepared by different methods ^[58-67].

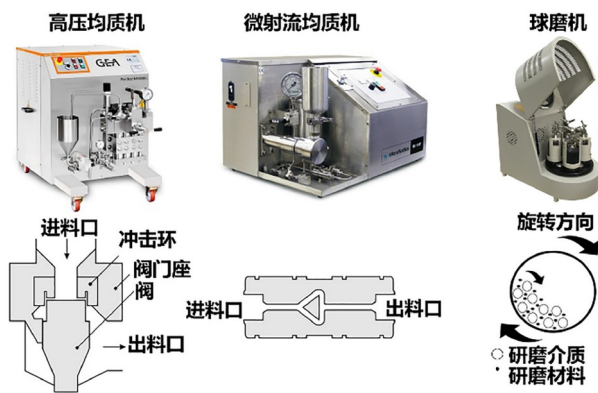


图6 (网络版彩图)高压均质法、微射流法、球磨法的设备及工作原理示意图^[70,71]

Figure 6 (Color online) Equipment and working principal diagram of high-pressure homogenization, microjet and ball milling ^[70,71].

要是通过将适当浓度的纤维素悬浮液注入均质阀的工作区间, 利用巨大的压力(69~209 MPa)产生的剪切力使原纤维断裂分散, 从而获得微纳米尺寸的CNF^[72,73]。Davoudpour等人^[74]采用0.1 wt%的漂白黑麻纤维素溶液在均质压力为56 MPa条件下, 进行44次均质, 获得

直径为8 nm、结晶度为56.5%的CNF, 产率为89.9%。由于高压均质机喷嘴非常狭小, 浓度过高的纤维素悬浮液会堵塞喷嘴, 因此在操作过程中需要选择合适的悬浮液浓度, 同时在高压均质的过程中原料浓度、压降和处理时间等都直接影响产品的尺寸大小, 所以针对不同的纤维素原料需要不断优化高压均质的操作条件。高压均质法可以在不引入其他溶剂的情况下获得较为均匀的CNF, 但是对机器要求较高, 存在易堵塞、能耗大等问题, 仅通过该方法获得的CNF尺寸通常较大, 多为微米级别。

3.1.2 微射流法

微射流法是制备CNF的传统机械方法之一, 通常用于经过预处理的纤维素悬浮液或纸浆。其主要原理为通过采用高压将溶液输送至固定几何结构的微管通道中, 通道壁、碰撞流、高频振动、湍流、压降和空化场产生巨大的剪切力、冲击力, 纤维素分子间氢键以及范德华力得到破坏, 从而达到减小纤维素尺寸的目的^[75]。Luo等人^[76]采用1.4 wt%浓度的酸水解竹纤维悬浮液, 经过高压微射流, 循环处理11次后, 得到直径在20~100 nm的CNF。微射流内部极易发生堵塞, 因此对于处理原料及其浓度都有一定的要求。通过微射流法获得CNF具有结晶度较高、粒径较小和尺寸均匀的特点, 但是微射流法难以直接处理原纤维悬浮液以及高浓度的纤维素溶液。

3.1.3 球磨法

球磨法是通过球磨球与纤维素磨料以及内壁之间的相互撞击与摩擦产生的剪切力、摩擦力、冲击力, 来破坏纤维素分子间的内聚力, 并降低纤维素的聚合度^[77]。Zhang等人^[78]采用软木漂白木浆作为原料探究了球磨处理过程中球直径对纳米纤维素形貌的影响, 使用直径为0.4~0.6 mm的铈掺杂氧化锆球, 经过1.5 h的球磨, 制备得到平均直径为100 nm的CNF。铈掺杂氧化锆球直径较大时, 得到的纤维素尺寸较大; 直径较小时, 纤维素结构遭到破坏, 会显著影响材料的聚合度。球磨法在常温常压下进行, 操作简单, 设备成本较低, 几乎适用于所有纤维素原料的处理, 易制备出较小尺寸的CNF, 但同时也存在可能损伤纳米纤维素的纤维结构以及降低其聚合度等问题。

3.2 预处理+机械处理法

在机械法的基础上, 为了解决其能耗高和终端产品尺寸偏大的问题, 会提前对纤维原料进行预处理, 通过降解细胞壁中的黏连组分(无定形的半纤维素和纤维素)以及在纤维素纳米纤维表面引入带电基团来增强电荷排斥力, 从而来促进纤维素纳米纤维的解离。预处理可有效降低至高98%的能耗^[72], 并且纤维素表面大量的羟基可以被有效改性成为其他官能团, 来满足后续应用的不同需求。根据最终CNF产品表面性质的不同, 我们将其预处理方法分为五类: (1) 保留原纤维表面性质的生物酶解法和酸水解法; (2) 制备带电CNF的多元酸酯化预处理法; (3) 制备表面带电CNF的氧化预处理法; (4) 制备带正电的环氧开环法; (5) 制备表面富含半纤维素或木质素的保留天然组分法。

3.2.1 生物酶解和酸水解

和之前生物酶解法制备CNC类似, 该方法是采用具有特定选择性的酶消除植物纤维中的木质素、半纤维素以及纤维素的无定形区域, 同时在纤维素链表面形成部分断裂, 以减小纤维素的尺寸。通过生物酶解法可以制备高结晶度、高纯度的CNF, 但是该方法由于酶剂成本较高, 对反应温度要求较严格、反应时间较长且需要大量的水参与, 大规模应用仍存在较大困难。2007年, Henriksson等人^[79]采用内切葡聚糖酶对高纤维素含量的木浆进行酶解, 获得了微米尺寸的纤维素(MFC), 其更好地保留了纤维素的结晶度和结构, 得到的纤维素为微米级别。同时, 结合机械处理, 可以进一步获得纤维素纳米纤维。Pääkkö等人^[80]采用单组分内切葡聚糖酶对软木木浆进行温和的酶解, 在高压均质的辅助下, 制备了纳米尺寸的纤维素, 其通过可控的微纤化以获得长径比较大且高度纠缠的纤维素水凝胶网络, 具有较高的强度和弹性模量。随着研究的深入, 混合酶体系被证明能够有效促进酶解过程, 缩短酶解时间的同时提高酶解CNF的热稳定性。Rossi等人^[81]设计了结合三种重组酶: 内切葡聚糖酶、木聚糖酶和裂解多糖单加氧酶对经过亚氯酸钠(NaClO_2)和氢氧化钾(KOH)预处理的甘蔗渣纤维素进行酶解, 后采用超声处理。通过该方法获得的CNF与TEMPO媒介氧化制备的CNF相比, 长度更长, 热稳定更强。由于酶解法制备CNF十分依赖于酶体系的组成, 因此研究不同

酶剂对于纤维素制备的影响以及它们之间的协同作用十分关键^[82]。

类似于之前酸水解法制备CNC, CNF的酸水解预处理也是旨在降解纤维细胞壁中的无定形区, 但是避免完全切断单根纤维素纳米纤维^[83]。甲酸是最简单的有机酸, 酸性远小于无机酸, 沸点较低(100.8℃), 易于回收, 可以在有效脱除木质素的同时高效地保留纤维素的结构, 常用作制备CNF。Du等人^[84]通过甲酸对木浆进行水解, 在95℃温度下, 水解6 h, 并结合高压均质的方法, 制备得到结晶度为52.9%, 直径5~20 nm, 长度300~1200 nm的CNF。由于CNF的表面引入了酯基, 使其拥有一定的疏水性, 可以很好地分散于有机溶剂中。混合酸则可以促进有机酸水解效率并进一步获得尺寸更小的CNF, 如甲酸/H₂SO₄、甲酸/HCl、乳酸/HCl等混合酸体系。Uşurelu等人^[66]采用乳酸(LA)和HCl联合使用, 以促进纤维素的水解, 制备得到直径为62 nm的CNF, 由于表面引入了LA基团, 该CNF可以作为稳定剂很好地与Pickering乳液相容。

3.2.2 多元酸酯化预处理

在酸水解法的基础上, 使用多元酸或者酸酐, 如马来酸及其酸酐^[85]、琥珀酸酐^[86,87]、邻苯二甲酸酐^[88], 可以在纤维素表面引入带负电的羧基, 提高电荷排斥力, 促进后续CNF的制备。早期的研究为了促进酯化反应的发生, 反应体系一般采用有机溶剂, 如二甲基亚砷^[89]、二甲基甲酰胺^[88,90]、丙酮^[91]、四丁基乙酸铵/二甲基亚砷^[90], 及催化剂如吡啶^[88]、二甲氨基吡啶^[89]、咪唑^[89], 对环境有较大的影响。武汉大学常春雨教授^[92]提出了一种采用以碱/极性有机溶剂体系LiOH/二甲基亚砷(DMSO)为纤维素的准溶剂, 环酸酐为酯化试剂, 获得了具有超高长径比(约为1400)和可逆表面的酯化纳米纤维素纤维, 其中可逆表面通过皂化反应恢复部分羟基, 从而恢复纤维素内部的部分氢键网络。由于对纤维素的酯化改性通常在有机溶剂中进行, 因此开发一种更加绿色清洁的酯化反应体系很有意义。为了更好地响应绿色化学的需求, 本课题组开发了一种不使用有机溶剂和催化剂的绿色预处理工艺^[64], 马来酸酐(MA)充当反应试剂和溶剂两种角色, 反应温度低于100℃, 制备了具有高带电量(1.6 mmol/g)和长径比(约为390)的MA-CNF, 对应的CNF薄膜具有优越的力学性能和高透光性。同时多元酸酯化预处理

制备得到的CNF表面带有的基团具有可逆性, 可以通过调节体系的pH, 可控的调节CNF的表面带电量, 这也是其他CNF制备方法所不能实现的。

3.2.3 氧化法预处理

氧化法是通过了对纤维素表面进行氧化, 从而引入负电荷来协助纤维素的微纤化过程。其中最具代表性的三种氧化方法为TEMPO媒介氧化法、APS氧化法和高碘酸盐氧化法, 以上三种方法的原理在CNC的制备章节已经详细介绍。这里对TEMPO媒介氧化法再着重讨论, 这也是目前科研机构最广泛采用的“黄金”方法。得益于TEMPO媒介氧化法高效的氧化效果, 可以充分将C6位置的-OH氧化成-COOH, 制备出超高表面羧基含量的CNF, 因此TEMPO-CNF具有极细的直径(<4 nm), 被普遍认为是单根的CNF。这样细直径、高长径比和高表面带电量赋予TEMPO-CNF极高的胶体颗粒稳定性、极低的凝胶浓度临界点和极高的亲水性, 在水凝胶、吸附材料等应用中具有很大优势。

3.2.4 环氧开环法

除了引入负电基团, 阳离子化改性也是制备CNF的一种有效手段。环氧开环引入季铵基团是制备阳离子改性的CNF的常见手段。在碱性条件下, 将卤代胺基团引入纤维素表面, 打破纤维素间的氢键网络, 同时正电荷之间的相互排斥使纤维素得到更充分的解聚, 有助于纳米尺寸纤维素的获得。Anita Etale等人^[93]报道了一种采用3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC)和甘油基三甲基氯化铵(GTMAC)对漂白大麻纤维进行季铵化改性的方法。由于该反应对水敏感, 因此采用四氢呋喃(THF)作为溶剂, 使用氢氧化钠作为催化剂, 成功获得了季铵化纳米纤维素纤维(CH-cellulose)。相比于未改性的CNF, CH-cellulose具有更小的直径(3.08 nm), 这是由于在反应过程中碱性条件对于无定形区的破坏, 从而降低了纤维尺寸。季铵化纳米纤维素纤维具有良好的抗菌性能以及疏水性, 可应用于抗菌剂和疏水材料领域, 但是由于反应过程中需要大量有机试剂, 需要进一步优化工艺条件。

3.2.5 保留天然组分法

常见的CNF制备方法通常是围绕漂白纸浆展开, 从而避免有效的反应试剂在制备过程中被反应活性更

高的半纤维素或者木质素消耗. 从植物在构建和组装细胞壁的生物设计角度来看, 半纤维素和木质素是纤维素纳米纤维之间的天然间隔物, 它们的作用之一是防止纤维素纳米纤维聚集, 这也是预处理步骤希望达到的目标之一. 从生物质利用的概念来看, 在最终产品中保留此类天然成分也是值得的. 因此, 开发优异的可以用于未经处理的生物质原料的预处理方法, 激活并强化半纤维素和木质素作为阻隔分散剂的功能是目前最热的研究方向之一, 也是目前最新一代的 CNF 制备方案中的代表.

富含半纤维素的纤维素纳米纤维(Holo-CNF), 又称综纤维素纳米纤维, 是通过使用温和的木质素脱除工艺, 保留大部分半纤维素的 CNF 产品. Lars Berglund 等^[94-96]开发了一种采用过氧乙酸温和脱除木质素并保留大部分半纤维素的方法, 制备得到直径在 3~5 nm 的 Holo-CNF. 研究表明, 由于半纤维素的存在, 原纤维的结构保存完好、纤维素间的缠结较少, 促进了纤维素微纤化的进程, 因此获得的 Holo-CNF 具有超长的长度(5 μm). 而半纤维在纤维素表面的均匀分布也有助于纤维间的结合、应力传递, 在 50% 相对湿度下, Holo-CNF 纳米纸杨氏模量为 21 GPa, 极限强度为 320 MPa, 力学性能优越.

富含木质素的纤维素纳米纤维(L-CNF)是一种兼具木质素和纤维素性能的 CNF 产品, 其木质素含量大于 5%, 且制备纤维素薄膜具有疏水性、深色紫外屏蔽能力和抗氧化性. 迄今为止, 已经开发了各种方法来制备 L-CNF, 包括机械处理、化学预处理、碱处理及其组合. 制备 L-CNF 最简单的方法是机械处理, 然而该方法只有一小部分纤维被微纤化到纳米尺度, 大多数纤维被转化为亚微米或微米大小的原纤维. Yousefi^[97]报道了一种采用研磨法对原始木材微粒未漂白的云杉进行处理, 得到的 L-CNF 木质素含量分别为 30% 和 27.4%. 为了进一步促进纤维素的微纤化, 常采用酸水解、TEMPO 媒介氧化、碱处理等化学预处理^[98]. 例如, Wang 等人^[99]使用 25% 稀释的硫酸在 85°C 下水解硫酸盐浆 4 h, 在高压均质的辅助下制备了长度几微米, 直径为 100~200 nm 的 L-CNF, 其木质素含量高达 10%. Herrera 等人^[62]提出了一种结合 4-乙酰氨基-TEMPO 氧化和微射流的方法, 制备得到具有高达 23% 的木质素含量的 L-CNF. 多伦多大学的 Yan 课题组^[100]报道了一系列基于温和碱处理的方法, 获得了直径 <15 nm, 木

质素含量高达 23% 的 L-CNF. 相应的 CNF 膜具有优异的热稳定性和气体阻隔性能, 这与木质素中大量的芳香族基团、醚键和碳碳键有关. 本课题组^[101]开发了一种直接采用 MA 处理竹粉获得 L-CNF 的方法, 该工艺下的 L-CNF 具有高木质素含量(24%), 高表面电荷(2.25 mmol/g)和高长径比(>400), 相应的纳米纤维素薄膜具有高透光率(600 nm 处 85%)、紫外屏蔽(200~350 nm 处 <10%)、疏水性(水接触角 75°)、热稳定性($T_{\text{max}}=338^\circ\text{C}$). 木质素作为天然黏合剂填充 CNF 网络中的间隙, 有效改善纤维间黏附, 也赋予其薄膜超高的抗拉强度(290 MPa).

3.4 CNF 制备方案总结讨论

由于 TEMPO 媒介氧化法制备的 CNF 基本是单根纤维且具有高胶体稳定性, 是目前广泛被借鉴的标准方法, 因此本文以 TEMPO 媒介氧化法为参考, 从工艺路线、绿色化学和成本及反应效率三个指标对上述不同制备工艺进行对比评估.

(1) 工艺路线: TEMPO 氧化法可以更高效地制备 CNF, 反应时间较短, 且更容易发生微纤化过程. 生物酶解法的优点在于制备条件较为温和, 操作更为安全, 对于设备的要求较低, 但是后续的机械处理需要更大的功率和时间; 酸水解法操作难度较低, 但是反应需要耐腐蚀较强的容器, 同时要产物进行精细的清洗; 多元酸酯化法一般要根据反应物的本身的熔点、沸点和稳定性优化反应工艺, 同时如何在反应过程中脱水来促进反应进行是需要解决的问题; 环氧开环法反应体系更复杂, 且对反应体系中各组分比例和反应条件要求较为严格, 因此操作难度大; 保留天然组分的 Holo-CNF 和 L-CNF 省略了制浆漂白步骤, 和其他方法比制备过程更简单清洁, 但是为了促进反应物对细胞壁的润胀, 一般需要对原料进行粉碎和更长时间的浸泡.

(2) 绿色化学: 采用各种化学预处理方法, 如 TEMPO 媒介氧化法、酸水解法、多元酸酯化法、环氧开环法等, 往往需要各种化学试剂的参与, 并且会产生有毒废水, 对于环境具有较大的威胁. 相比之下, 生物酶解法是最环保、友好的方法, 其避免了危险化学品的使用和减少了废水的产生, 符合绿色化学的要义.

(3) 成本及反应效率: TEMPO 媒介氧化法具有较高的反应效率, 可以在温和的反应条件下, 实现高效的

氧化过程,也是目前最常用的氧化方法,但是由于氧化体系成本较高,仍然是限制其工业化应用的一大阻碍;生物酶解法反应体系温和,但是反应效率较低,且酶解体系的设计极大地影响反应效果,目前生物酶解法制备CNF的成本仍然较高;酸水解法是高效制备CNF产品的一种方法,其反应成本较低,也是目前工业化应用较多的一种制备方法。由于多元酸酯化法是将酯基接枝在纤维素的表面,且反应可逆,因此反应效率不高,为了提高其反应效率和反应效果,常需要过量多元酸/酸酐参与反应,从而提高了反应成本;环氧开环法,由于反应体系由多种有机试剂组成,反应成本较高,且反应体系复杂,反应效率不高;保留天然组分法将制浆和预处理两步化学处理合并成了一步,理论来说具有更强的经济性,但是目前还没有真正进行工业化生产,其反应釜的设计、物料循环等方面都需要更多的实践来证明。

3.5 CNF产品性能分析

CNF的应用开发取决于CNF产品性能的不同,一般评估CNC的产品性能可以从尺寸(长度和直径)、结晶度、带电量三个方面来进行评估。

(1) 尺寸: TEMPO氧化法得到的CNF直径和长度都更小,长径比适中;生物酶解法很好地保留了纤维素表面的性质,制备得到的CNF直径在5~6 nm,但是由于表面不带电荷,CNF常发生缠结而表现出更大的直径;酸水解法可以得到直径在几纳米的CNF,但是由于对纤维素链结构的破坏,其长径比往往并不高;多元酸酯化法由于不破坏纤维素的结构,可以获得较高长径比的CNF(390);环氧开环法制备得到的CNF由于表面带有的电荷可以促进其微纤化过程,因此具有较小的直径(3 nm)。保留天然组分法制备的Holo-CNF由于半纤维素的存在促进了纤维素的微纤化过程,因此其直径较小(3~5 nm),同时很好地保留了纤维素链的结构,具有较高的长径比,通过酯化法制备的L-CNF具有较高的长径比(>400)。

目前制备细直径和高长径比的CNF是制备方案的首要目标,其关键在于温和地除去其他杂质组分的同时,保留纤维素的长链不被破坏。Zhang等人^[102]采取羧甲基化结合温和的机械处理制备了长径比可达1100的CNF,其制备的薄膜具有 229.9 ± 9.9 MPa的拉伸强度和 22.2 ± 1.4 MJ/m³的韧性。东北林业大学于海鹏老师

课题组采取由氯化胆碱、柠檬酸和水组成的水合多羧酸低共熔溶剂制备了长径比为2500,直径为3.4 nm,羧基含量为1.5 mmol/g的羧化纳米纤维素(C-CNF),同时提高了其可回收性和大规模生产的可行性^[103]。广西大学的王双飞院士团队提出调节离子液体/水助溶剂强化半纤维对微纤化的促进效果,制备获得了超长径比(2213),超细(4.7 nm)的CNF^[104]。超高长径比给CNF带来了更加优异的机械性能和分散稳定性,可应用于制备水凝胶材料以及高强高韧的特种纸膜等领域,具有更大的应用潜力^[105]。

(2) 结晶度: TEMPO媒介氧化法由于可以部分去除纤维素的无定形区,因此可用于获得结晶度大于80%的CNF;生物酶解法很好地保留了纤维素表面的性质,获得的CNF结晶度在70%左右;酸水解法可以有效去除纤维素的无定形区,但是也在一定程度上可能破坏纤维素的结构,因此其结晶度依赖于酸体系的选择,范围在50%~80%;多元酸酯化法只在纤维素表面接枝酯基,不影响其结构的完整,可以获得结晶度约为70%的CNF产品;环氧开环法可以在一定程度上提高CNF的结晶度,这可能是因为表面带有的大量电荷可以增加纤维素的结晶面;保留天然组分法获得的Holo-CNF和L-CNF由于其中存在半纤维素和木质素等其他组分,因此表现出的聚合度要低于实际的聚合度。

(3) 表面带电量: TEMPO媒介氧化法制备的CNF往往有较高的带电量,表面电荷可达1.7 mmol/g;酶解法制备得到的CNF不带电荷;酸水解法制备的CNF表面带有少量电荷(0.48 mmol/g);多元酸酯化法可以制备得到表面可逆且高带电量(1.6 mmol/g)的CNF;环氧开环法可以制备带正电的CNF,带电量约为0.4 mmol/g;保留天然组分法制备得到的Holo-CNF不带电,而酯化法得到的L-CNF的表面电荷高达2.25 mmol/g。

3.6 CNF应用展望

CNF区别于CNC的最大特点就是更细的直径和更高的长径比,因此多数应用是发挥其可以组成更多缠结点网络结构的特性,如自支撑纸膜材料、水凝胶、轻质高强复合材料。

CNF经过抽滤和热压制备的纸膜材料,一般也被称为纳米纸(nanopapers),其具有远超普通纸张的机械性能(杨氏模量>10 GPa,拉伸强度>150 MPa),以及媲美塑料产品的透明度(>85%),是纸代塑领域最具潜力

的新材料之一^[106]。其力学和光学性能与CNF的基本性能直接相关。例如, 更高长径比的CNF可以形成更多缠结点, 其对应的纳米纸具有更高的拉伸强度; 表面基团具有更高黏性基团(如半纤维素)的CNF可以形成更强的纤维间作用力, 其对应的纳米纸具有更高的杨氏模量; 具有更细直径的CNF组成的网络结构具有更低的孔隙率, 对应的纳米纸具有更高的强度和模量。

CNF水凝胶由于其优异的力学性能和可设计性, 在吸附、医疗、能源领域有着广泛的应用前景。得益于高密的缠结网络, CNF水凝胶可以在反复压缩数万次的情况下, 仍可以恢复形状且无明显结构损伤^[107,108]。而CNF本身表面丰富可调的化学基团, 可以提供物理或化学吸附位点, 在重金属、有机小分子污水处理领域有良好的表现^[109]。区别于普通高分子水凝胶, CNF水凝胶另一个优势是当引入功能纳米颗粒的时候, 不会进行全表面包埋, 可以让功能纳米颗粒和外界溶剂充分接触, 发挥应用的功能性^[110]。CNF水凝胶一系列优势都离不开CNF的高长径比以及表面的化学基团, 因此制备过程至关重要。

和CNC^[111]相比具有更高长径比的CNF可作为高性能的填料来增强聚合物, 但其也更容易发生缠结和聚集。针对此, 原位解离法通过在挤出过程中让改性的纤维发生纳米纤维化, 实现高性能复合材料的加工。该方法最早是由京都大学Yano课题组^[111]提出采用MFC增强聚丙烯(PP)。目前该技术成功制备了轻质高强的汽车内饰板材, 其概念车NCV也已经发布, 在多处车体和零件组件尽可能地采用了CNF, 与同款车型相比, 重量减少了约16%。受此启发, 本课题组^[112]对全纤维素纤维进行硅烷偶联化改性以增加其疏水性, 再与聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)进行熔融共混, 获得的薄膜材料在不牺牲其强度的同时, 实现了模量的翻倍。

4 总结与展望

植物来源的纳米纤维素是生物基新材料的前沿材料之一。除了本身纤维素材料的环保属性, 它具有高分子和胶体纳米颗粒两大类材料的属性和优点, 包括纳米尺寸、高长径比、高机械强度、独特的分散性和稳定性等, 是推动造纸和纺织产业进行产品迭代的突破口。除了拓展高值化应用, 纳米纤维素的低成本

高效生产是研究的重点。因此, 本文总结了当前植物纳米纤维素, 特别是纤维素纳米晶和纤维素纳米纤维的制备方法进展, 从产品性质、生产工艺与环保属性对不同的方法进行了分析和对比总结, 为后续工业化生产和应用提供理论基础和工艺参考。在此基础上, 我们也希望“抛砖引玉”来讨论以下几个实现微纳米纤维素产业化制备的挑战。

(1) 高固含量的实现。为了实现纳米纤维素从植物纤维中的解离, 甚至达到单根的级别, 其机械分离步骤后的产物固含量一般低于10%, 大大增加了后续的储存和运输成本。对于其他纳米材料, 气流干燥等方法常用于解决该问题, 但是由于多数纳米纤维素表面还是以羟基、羧基等亲水基团为主, 在干燥过程中易发生角质化, 造成不可逆的团聚以及性能损伤, 且之后很难被再分散。因此如何实现纳米纤维素的高浓制备、提浓、以及后续的干燥是本领域未来研究的重点之一。

(2) 性能评价体系的建立。目前, 对于CNC产品性能评价已经建立了“纳米技术 纤维素纳米晶的表征方法(GB/T 43263-2023)”的国家标准, 为CNC商品化产品的生产提供了保障。然而, CNF作为一种新型的高长径比微纳米尺度材料, 尚没有统一或者权威的标准来表征其基本性质。对于这类纳米材料的尺寸、化学组分、表面带电量等表征, 需要扫描/透射显微镜、凝胶色谱、导电率仪等高端仪器和复杂的样品准备操作步骤, 很难在高校和企业进行统一的普及。因此, 开发简单高效的检测手段, 建立标准化的检验程序和评估标准, 可以保证纳米纤维素在不同制备工艺条件和储存环境下的性能稳定性, 避免产品差异化对市场造成的不良影响, 进一步为产品的合规性和质量认证提供了依据, 有利于开拓纳米纤维素的市场。

(3) 表面化学改性的研发。目前多数纳米纤维素的表面由羟基或者分子链结构相对较短的带电基团主导, 亲水性极高, 限制了后续的功能化应用, 特别是很难解决聚合物加工时的相容性问题和户外环境应用时的吸湿性问题等。目前疏水性改性一般是在CNF的产品基础上进行额外的工序, 且一般需要在有机溶剂环境下进行反应, 工业化难度大。因此开发绿色高效的改性方法是突破纳米纤维素高值化应用的重要攻关点。

(4) 专用设备的研发。当前大部分化学步骤的设备是在制浆设备上改造的, 并不是针对纳米纤维素

的生产工艺而专门设计, 纳米纤丝化设备的高压均质设备原本主要用于食品粉碎加工, 设计的初衷并不是保留纤维细胞壁内高长径比的微纳米纤丝; 同时, 目前纤丝化的设备只能处理低浓度的原料, 生产效率低, 最终导致产品成本高。因此需要通过机械、化工等多学科交叉, 设计能提供足够压力、温度和传质传热条件的专用反应设备。

(5) 终端应用市场的开发。尽管纳米纤维素有广泛

的应用前景, 且已有上市产品, 但是基本都是充当功能助剂, 整体使用量有限。这一现状限制了上游纳米纤维素制备企业的产能扩张动力, 进而阻碍了大规模生产所带来的成本降低效应。这个矛盾在很多新型材料的工业化进程中都存在, 需要研究者挖掘纳米纤维素在特定应用产品中的独特性, 而不是简单作为环保材料对传统材料的替代, 从而驱动纳米纤维素产业链的全面发展。

参考文献

- Dufresne A. *Chem Africa*, 2023, 6: 2219–2236
- Chen Z, Hu Y, Shi G, Zhuo H, Ali MA, Jamróz E, Zhang H, Zhong L, Peng X. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2214245
- Cosgrove DJ. *Plant Physiol*, 2018, 176: 16–27
- Chen C, Hu L. *Adv Mater*, 2021, 33: 2002890
- Michelin M, Gomes DG, Romani A, Polizeli MLTM, Teixeira JA. *Molecules*, 2020, 25: 3411
- de Abreu Neto R, Lima JT, Takarada LM, Trugilho PF. *Wood Sci Technol*, 2021, 55: 95–108
- Ling S, Kaplan DL, Buehler MJ. *Nat Rev Mater*, 2018, 3: 18016
- Heise K, Kontturi E, Allahverdiyeva Y, Tammelin T, Linder MB, Nonappa MB, Ikkala O. *Adv Mater*, 2021, 33: 2004349
- Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindström T, Ankerfors M, Gray D, Dorris A. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5438–5466
- Janeni J, Adasooriya NM. *Biopolymer-Based Nano Films*. Holland: Elsevier, 2021. 43–62
- Ganapathy V, Muthukumaran G, Sudhagar PE, Rashedi A, Norraahim MNF, Ilyas RA, Goh KL, Jawaaid M, Naveen J. *Polym Compos*, 2023, 44: 734–756
- Vicente AT, Araújo A, Gaspar D, Santos L, Marques AC, Mendes MJ, Pereira L, Fortunato E, Martins R. *Nanostructured Solar Cells*. Rijeka: IntechOpen, 2017
- Trache D, Tarchoun AF, Derradji M, Hamidon TS, Masruchin N, Brosse N, Hussin MH. *Front Chem*, 2020, 8: 392
- Mondal S. *Carbohydrate Polym*, 2017, 163: 301–316
- Klemm D, Cranston ED, Fischer D, Gama M, Kedzior SA, Kralisch D, Kramer F, Kondo T, Lindström T, Nietzsche S, Petzold-Welcke K, Rauchfuß F. *Mater Today*, 2018, 21: 720–748
- Thomas B, Raj MC, B AK, H RM, Joy J, Moores A, Drisko GL, Sanchez C. *Chem Rev*, 2018, 118: 11575–11625
- Alonso-Lerma B, Barandiaran L, Ugarte L, Larrazza I, Reif A, Olmos-Juste R, Barruetabeña N, Amenabar I, Hillenbrand R, Eceiza A, Perez-Jimenez R. *Commun Mater*, 2020, 1: 57
- Elazzouzi-Hafraoui S, Nishiyama Y, Putaux JL, Heux L, Dubreuil F, Rochas C. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 57–65
- Zhou Y, Saito T, Bergström L, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2018, 19: 633–639
- Liu Y, Wei H, Liu Z, Liu X, Fang Y, Jiang M, Li M, Zhou L, Zhang J. *Green Chem*, 2022, 24: 6823–6829
- Camarero Espinosa S, Kuhn T, Foster EJ, Weder C. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 1223–1230
- Goh KY, Ching YC, Chuah CH, Abdullah LC, Liou NS. *Cellulose*, 2016, 23: 379–390
- Yu H, Qin Z, Liang B, Liu N, Zhou Z, Chen L. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3938–3944
- Douard L, Bras J, Encinas T, Belgacem MN. *Carbohydrate Polym*, 2021, 252: 117136
- Fu X, Ji H, Wang B, Zhu W, Pang Z, Dong C. *Cellulose*, 2020, 27: 1289–1299
- Mariano M, El Kissi N, Dufresne A. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2014, 52: 791–806
- Marchessault RH, Morehead FF, Walter NM. *Nature*, 1959, 184: 632–633
- Nickerson RF, Habrle JA. *Ind Eng Chem*, 1947, 39: 1507–1512
- Chen L, Zhu JY, Baez C, Kitin P, Elder T. *Green Chem*, 2016, 18: 3835–3843

- 30 Bondeson D, Mathew A, Oksman K. *Cellulose*, 2006, 13: 171–180
- 31 Pandi N, Sonawane SH, Anand Kishore K. *Ultrasons SonoChem*, 2021, 70: 105353
- 32 Parker RM, Guidetti G, Williams CA, Zhao T, Narkevicius A, Vignolini S, Frka-Petesic B. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704477
- 33 Wang H, Xie H, Du H, Wang X, Liu W, Duan Y, Zhang X, Sun L, Zhang X, Si C. *Carbohydrate Polym*, 2020, 239: 116233
- 34 Xie H, Zou Z, Du H, Zhang X, Wang X, Yang X, Wang H, Li G, Li L, Si C. *Carbohydrate Polym*, 2019, 223: 115116
- 35 Saito T, Shibata I, Isogai A, Suguri N, Sumikawa N. *Carbohydrate Polym*, 2005, 61: 414–419
- 36 Hao X, Lv Z, Wang H, Rao J, Liu Q, Lü B, Peng F. *Biomacromolecules*, 2022, 23: 4607–4616
- 37 Peyre J, Pääkkönen T, Reza M, Kontturi E. *Green Chem*, 2015, 17: 808–811
- 38 Coseri S, Biliuta G, Simionescu BC, Stana-Kleinschek K, Ribitsch V, Harabagiu V. *Carbohydrate Polym*, 2013, 93: 207–215
- 39 Sirvio J, Hyvakkio U, Liimatainen H, Niinimäki J, Hormi O. *Carbohydrate Polym*, 2011, 83: 1293–1297
- 40 Liu P, Pang B, Dechert S, Zhang XC, Andreas LB, Fischer S, Meyer F, Zhang K. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3218–3225
- 41 Bai C, Wang T, Hu X, Lu S, Ma T, Song Y. *Sci Tech Food Ind*, 2023, 44: 465–473 (in Chinese) [白辰雨, 王天卉, 卢昕娜, 卢舒瑜, 马涛, 宋弋. 食品工业科技, 2023, 44: 465–473]
- 42 Lazko J, Sénéchal T, Bouchut A, Paint Y, Dangreau L, Fradet A, Tessier M, Raquez JM, Dubois P. *Nanocomposites*, 2016, 2: 65–75
- 43 Chen QH, Zhu ML, Wu ZJ, Chen YH. *China Pulp Paper*, 2023, 42: 104–113 (in Chinese) [陈庆辉, 朱梦琳, 吴朝军, 陈业红. 中国造纸, 2023, 42: 104–113]
- 44 Swatoski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975
- 45 Man Z, Muhammad N, Sarwono A, Bustam MA, Vignesh Kumar M, Rafiq S. *J Polym Environ*, 2011, 19: 726–731
- 46 Wang J, Liu X, Jin T, He H, Liu L. *J BioMater Sci Polym Ed*, 2019, 30: 919–946
- 47 Wu XY, Yuan Y, Lian HL. *Acta Mater Compos Sin*, 2023, 40: 5567 (in Chinese) [吴新宇, 袁杨, 连海兰. 复合材料学报, 2023, 40: 5567]
- 48 Zdanowicz M, Wilpiszewska K, Spychaj T. *Carbohydrate Polym*, 2018, 200: 361–380
- 49 Liu Y, Guo B, Xia Q, Meng J, Chen W, Liu S, Wang Q, Liu Y, Li J, Yu H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 7623–7631
- 50 Yang X, Xie H, Du H, Zhang X, Zou Z, Zou Y, Liu W, Lan H, Zhang X, Si C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 7200–7208
- 51 Cui S, Zhang S, Ge S, Xiong L, Sun Q. *Industrial Crops Products*, 2016, 83: 346–352
- 52 Huang S, Liu X, Chang C, Wang Y. *Cellulose*, 2020, 27: 2991–3011
- 53 Zou X, Xue R, An Z, Li H, Zhang J, Jiang Y, Huang L, Wu W, Wang S, Hu G-, Li RKY, Zhao H. *Small*, 2024, 20: 2303778
- 54 Solhi L, Guccini V, Heise K, Solala I, Niinivaara E, Xu W, Mihhels K, Kröger M, Meng Z, Wohler J, Tao H, Cranston ED, Kontturi E. *Chem Rev*, 2023, 123: 1925–2015
- 55 Ousaka N, MacLachlan MJ, Akine S. *Nat Commun*, 2023, 14: 6834
- 56 Xu M, Xu Z, Soto MA, Xu YT, Hamad WY, MacLachlan MJ. *Adv Mater*, 2023, 35: 2301060
- 57 Andrew LJ, Walters CM, Hamad WY, MacLachlan MJ. *Biomacromolecules*, 2023, 24: 896–908
- 58 Liu X, Sun H, Mu T, Fauconnier ML, Li M. *Food Chem*, 2023, 413: 135675
- 59 Du P, Ding Q, Zhao C, Jiang Y, Han W, Li X. *Cellulose*, 2021, 28: 6133–6146
- 60 Yang H, Chen D, van de Ven TGM. *Cellulose*, 2015, 22: 1743–1752
- 61 Ono Y, Takeuchi M, Zhou Y, Isogai A. *Cellulose*, 2021, 28: 6035–6049
- 62 Herrera M, Thitiwutthisakul K, Yang X, Rujitanaroj P, Rojas R, Berglund L. *Cellulose*, 2018, 25: 3121–3133
- 63 Yang X, Berglund LA. *Adv Mater*, 2021, 33: 2001118
- 64 Sacui IA, Nieuwendaal RC, Burnett DJ, Stranick SJ, Jorfi M, Weder C, Foster EJ, Olsson RT, Gilman JW. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 6127–6138
- 65 Zhang D, Jin K, Lim KH, Jie S, Wang WJ, Yang X. *Green Chem*, 2023, 25: 4696–4704
- 66 Uşurelu CD, Frone AN, Oprică GM, Raduly MF, Ghiurea M, Neblea EI, Nicolae CA, Filip X, Teodorescu M, Panaitescu DM. *Int J Biol Macromol*, 2024, 262: 129884
- 67 Pritchard CQ, Funk G, Owens J, Stutz S, Gooneie A, Sapkota J, Foster EJ, Bortner MJ. *Carbohydrate Polym*, 2022, 286: 119283
- 68 Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, Sandberg KR. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. In: *9. cellulose conference*. Syracuse, 1983. 37
- 69 Noremlyia MB, Hassan MZ, Ismail Z. *Int J Biol Macromol*, 2022, 206: 954–976

- 70 Piras CC, Fernández-Prieto S, De Borggraeve WM. *Nanoscale Adv*, 2019, 1: 937–947
- 71 Nechyporchuk O, Belgacem MN, Bras J. *Industrial Crops Products*, 2016, 93: 2–25
- 72 Nagarajan KJ, Ramanujam NR, Sanjay MR, Siengchin S, Surya Rajan B, Sathick Basha K, Madhu P, Raghav GR. *Polym Compos*, 2021, 42: 1588–1630
- 73 Yao C, Li F, Chen T, Tang Y. *Industrial Crops Products*, 2023, 206: 117575
- 74 Davoudpour Y, Hossain S, Khalil HPSA, Haafiz MKM, Ishak ZAM, Hassan A, Sarker ZI. *Industrial Crops Products*, 2015, 74: 381–387
- 75 Yang C, Zhu Y, Tian Z, Zhang C, Han X, Jiang S, Liu K, Duan G. *Int J Biol Macromol*, 2024, 254: 127997
- 76 Luo X, Wang Q, Liu W, Wu Y, Yang J, Chen P, Zhuang W, Zheng Y. *Carbohydrate Polym*, 2024, 335: 122082
- 77 Nagarajan KJ, Balaji AN, Ramanujam NR. *Carbohydrate Polym*, 2019, 212: 312–322
- 78 Zhang L, Tsuzuki T, Wang X. *Cellulose*, 2015, 22: 1729–1741
- 79 Henriksson M, Henriksson G, Berglund LA, Lindström T. *Eur Polym J*, 2007, 43: 3434–3441
- 80 Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, Ruokolainen J, Laine J, Larsson PT, Ikkala O, Lindström T. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1934–1941
- 81 Rossi BR, Pellegrini VOA, Cortez AA, Chiromito EMS, Carvalho AJF, Pinto LO, Rezende CA, Mastelaro VR, Polikarpov I. *Carbohydrate Polym*, 2021, 256: 117510
- 82 Ramírez Brenes RG, Chaves LD, Bojorge N, Pereira N. *Molecules*, 2023, 28: 948
- 83 Du H, Liu C, Zhang Y, Yu G, Si C, Li B. *Industrial Crops Products*, 2016, 94: 736–745
- 84 Du SH, Li B. China Pulp Paper. 2021, 40: 68–78 (in Chinese) [杜海顺, 李滨. 中国造纸, 2021, 40: 68–78]
- 85 Iwamoto S, Saito Y, Yagishita T, Kumagai A, Endo T. *Cellulose*, 2019, 26: 4721–4729
- 86 Huang P, Wu M, Kuga S, Wang D, Wu D, Huang Y. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2319–2322
- 87 Sirviö JA, Isokoski E, Kantola AM, Komulainen S, Ämmälä A. *Cellulose*, 2021, 28: 6881–6898
- 88 Sehaqui H, Kulasinski K, Pfenninger N, Zimmermann T, Tingaut P. *Biomacromolecules*, 2017, 18: 242–248
- 89 Beaumont M, Jusner P, Gierlinger N, King AWT, Potthast A, Rojas OJ, Rosenau T. *Nat Commun*, 2021, 12: 2513
- 90 Song J, Chen C, Zhu S, Zhu M, Dai J, Ray U, Li Y, Kuang Y, Li Y, Quispe N, Yao Y, Gong A, Leiste UH, Bruck HA, Zhu JY, Vellore A, Li H, Minus ML, Jia Z, Martini A, Li T, Hu L. *Nature*, 2018, 554: 224–228
- 91 Beaumont M, Tardy BL, Reyes G, Koso TV, Schaubmayr E, Jusner P, King AWT, Dagastine RR, Potthast A, Rojas OJ, Rosenau T. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 17040–17046
- 92 Zhou M, Chen D, Chen Q, Chen P, Song G, Chang C. *Adv Mater*, 2024, 36: 2312220
- 93 Etale A, Nhlane DS, Mosai AK, Mhlongo J, Khan A, Rumbold K, Nuapia YB. *AAS Open Res*, 2021, 4: 4
- 94 Yang X, Berthold F, Berglund LA. *Biomacromolecules*, 2018, 19: 3020–3029
- 95 Galland S, Berthold F, Prakobna K, Berglund LA. *Biomacromolecules*, 2015, 16: 2427–2435
- 96 Yang X, Reid MS, Olsén P, Berglund LA. *ACS Nano*, 2020, 14: 724–735
- 97 Yousefi H, Azari V, Khazaeian A. *Industrial Crops Products*, 2018, 115: 26–31
- 98 Brännvall E, Aulin C. *Cellulose*, 2022, 29: 4961–4976
- 99 Wang X, Cui X, Zhang L. *Procedia Environ Sci*, 2012, 16: 125–130
- 100 Huang Y, Nair SS, Chen H, Fei B, Yan N, Feng Q. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 15607–15616
- 101 Jin K, Zhang D, Pan B, Lim KH, Abitbol T, Wang WJ, Yang X. *Chem Eng J*, 2023, 473: 145189
- 102 Zhang D, Fang Z, Hu S, Qiu X. *Carbohydrate Polym*, 2024, 346: 122630
- 103 Shi X, Wang Z, Liu S, Xia Q, Liu Y, Chen W, Yu H, Zhang K. *Nat Sustain*, 2024, 7: 315–325
- 104 Jiang Y, Wang X, Meng Z, Zhang M, Wang S, Liu X. *Green Chem*, 2024, 26: 879–894
- 105 Zhang K, Li J, He L, Zhou H, Guan Q, Chen K, Shan S, Hu T. *Cellulose*, 2023, 30: 5607–5622
- 106 Trinh BM, Chang BP, Mekonnen TH. *Prog Mater Sci*, 2023, 133: 101071
- 107 Guan QF, Yang HB, Han ZM, Ling ZC, Yin CH, Yang KP, Zhao YX, Yu SH. *ACS Nano*, 2021, 15: 7889–7898
- 108 Zong S, Wen H, Lv H, Li T, Tang R, Liu L, Jiang J, Wang S, Duan J. *Carbohydrate Polym*, 2022, 278: 118943
- 109 Gui J, Chen Y, Wang W, Yu D. *J Mater Sci*, 2024, 59: 5359–5370
- 110 Zhu H, Yang X, Cranston ED, Zhu S. *Adv Mater*, 2016, 28: 7652–7657

- 111 Suzuki K, Homma Y, Igarashi Y, Okumura H, Yano H. *Cellulose*, 2017, 24: 3789–3801
- 112 Wang Z, Jin K, Lim KH, Liu P, Lu D, Yang X, Wang W. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 9947–9955

Research progress on the preparation of plant-based nanocellulose

Kexin Zhou^{1,2†}, Chenxi Zhang^{1,2†}, Roufen Wu^{1,2†}, Wen-Jun Wang^{1,2}, Xuan Yang^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

² Institute of Zhejiang University-Quzhou, Quzhou 324000, China

†Equally contributed to this work.

*Corresponding author (email: xuan.yang@zju.edu.cn)

Abstract: Biomass-based materials are of great significance in materials science and sustainable development, among which nanocellulose with a diameter of a few to tens of nanometers and a length of several microns is a class of emerging biomass-based nanomaterial. Nanocellulose not only retains the sustainable characteristics of plant fibers, but also has unique properties such as high aspect ratio, superior mechanical strength, good colloidal stability, and the ability to be assembled into complex structures, which can be used in high-value applications such as composite materials, optical devices, biomedicine, and special coatings. However, at present, there are some challenges regarding the nanocellulose preparation, such as limited product category, poor quality control, environmental issues, and high production cost. In this paper, different nanocellulose preparation methods are reviewed from the aspects of processing routes and product performance, so as to provide a more comprehensive understanding for their subsequent industrialization, and to inspire new ideas for the development of new biomass-based materials.

Keywords: biomass, cellulose materials, nanocellulose, cellulose nanocrystal, cellulose nanofibril

doi: [10.1360/SSC-2024-0212](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0212)