

包装技术与工程

氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜的制备及表征

王广静¹, 徐长妍¹, 朱赛玲¹, 徐朝阳¹, 姬安¹, 赵雨晴¹, 熊雪平²

(1. 南京林业大学, 南京 210037; 2. 海南昆仑新材料科技有限公司, 海口 570100)

摘要: **目的** 以纳米纤维素为基材, 氧化石墨烯为增强相, 制备氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜。 **方法** 分别采用酸碱直接处理法和酸碱交替处理法制备纳米纤维素, 采用一步氧化法和循环氧化膨胀法制备氧化石墨烯, 观测其形貌, 得出最佳制备工艺。测试由最优工艺制备的纯纤维素薄膜和复合薄膜的拉伸和润湿性能。 **结果** 酸碱交替处理法制备的纳米纤维素薄膜表面结构清晰, 且纤维直径可达 50 nm, 循环氧化-膨胀法制备的氧化石墨烯片层厚度在纳米级别。当纳米纤维素与氧化石墨烯的质量比为 20:1 时, 氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜的拉伸强度达 149.68 MPa, 与纯纤维素薄膜相比增加了 19.55%, 且复合薄膜的接触角大于纯纤维素薄膜的。 **结论** 证实了氧化石墨烯能够增强纳米纤维素薄膜, 在一定程度上说明氧化石墨烯/纤维素复合薄膜对水分子的阻隔性优于纤维素薄膜。

关键词: 纳米纤维素; 氧化石墨烯; 拉伸性能; 润湿性

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)13-0001-07

Preparation and Characterization of Graphene Oxide/Nano Cellulose Composite Film

WANG Guang-jing¹, XU Chang-yan¹, ZHU Sai-ling¹, XU Zhao-yang¹, JI An¹, ZHAO Yu-qing¹,
XIONG Xue-ping²

(1. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Hainan Kunlun New Material Technology Co., Ltd., Haikou 570100, China)

ABSTRACT: Objective In order to combine the advantages of nano cellulose and graphene, in this paper, we used nanocellulose as matrix, and graphene oxide as reinforcing phase, to fabricate the graphene oxide/nano cellulose composite film. **Methods** The cellulose nanofibrils were prepared by acid and alkali direct treatment method and acid and alkali alternate treatment. The graphene oxide was prepared by one-step oxidation method and oxidation-expansion cycle method. Then its morphology was observed, and the best preparation process was found out. The tensile strength and wetting property of graphene oxide/ nano cellulose composite film were tested, which was prepared by the optimal process. **Results** The results showed that the nano cellulose film prepared by the acid and alkali alternate treatment had clear structure, and the diameter of the fibre was 50 nm. The graphene oxide prepared by the oxidation-expansion cycle method had thickness of nanoscale. When the quality ratio of nanofibre and graphene oxide was 20:1, the tensile strength of the GO/nano cellulose composite film reached 149.68 MPa, which was increased by 19.55% as compared with the pure cellulose film. The contact angle of composite film was greater than that of the pure cellulose film. **Conclusion** It was confirmed that graphene oxide could improve the nano cellulose film to a certain extent, and that the barrier property of the composite film to water was superior to cellulose film.

KEY WORDS: nanofiber; graphene oxide; tensile properties; wettability

收稿日期: 2014-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(31300483); 江苏省自然科学基金(BK20130971); 江苏省优势学科PAPD项目

作者简介: 王广静(1989—), 女, 江苏人, 南京林业大学硕士生, 主攻植物纤维基功能材料的制备。

通讯作者: 徐长妍(1967—), 女, 博士, 南京林业大学副教授, 主要从事包装材料、包装工艺和运输包装的教学与研究工作。

随着煤炭、石油储量的日益下降,以及化工产品给生态环境带来了越来越巨大的压力,纤维素作为天然高分子材料,凭借其无毒、可降解、低密度、高比强度、高比模量的优势^[1]成为了替代石油化工产品的最佳材料。纤维素可以从棉花、秸秆、麻类、木材、香蕉茎纤维等植物、草本以及部分真菌、藻类中提取,目前已经普遍应用于复合材料、建材、纸浆造纸、涂料、医学等领域^[2-5]。

在人类工业发展史中,碳材料一直扮演着重要的角色,其在自然界中分布广泛,有着优越的物理力学性能,在众多新材料中扮演着不可或缺的角色。2004年随着英国曼彻斯特大学科学家发现并成功分离出了能够稳定存在的二维石墨烯晶体^[6],从而证实了二维晶体可以单独存在,并且完善了整个碳纳米材料家族体系(零维富勒烯,一维碳纳米管,二维石墨烯,三维石墨)。由于石墨烯是目前世界上最坚硬的材料,具有极高的导电导热性和优良的透明度,因而其在微电子^[7]、生物传感器^[8]、储能材料^[9-10]和复合材料^[11-12]等领域有着巨大的应用潜力。

我国是世界香蕉盛产国之一,有着丰富的香蕉资源,对其加以开发利用不仅减少丢弃带来的环境污染,而且可带来经济效益。香蕉纤维包括从香蕉树叶中提取的叶纤维和从韧皮部提取的茎纤维,茎纤维素中纤维素的含量高于叶纤维。文中研究香蕉的茎纤维(以下统称香蕉纤维),香蕉纤维质轻,形态结构与麻相似,香蕉纤维中的纤维素含量低于亚麻黄麻,而半纤维素和木质素的含量较高^[13]。将香蕉纤维作为制备纳米纤维的原料,不仅符合国家资源有效利用的大体方针,而且拓宽了纳米纤维素的来源,并会产生巨大的社会效应。石墨烯作为近年来学术界研究的热点,有许多优越的性能,如高强度、高导电性、比表面积大等,将其与纤维素物质复合已经成为近年来研究的热点^[14-17]。文中利用氧化石墨烯与纳米纤维素复合制备高性能复合薄膜,具有高强度、高阻隔性、高热稳定性等优点,制备出的功能性包装材料(如阻隔薄膜、散热性涂层、导电膜)更先进。

1 实验

1.1 材料

实验材料:香蕉茎纤维,由重庆东义夏布有限公司

提供,长为1.5 m,直径为0.098 mm(见图1);石墨粉,由青岛恒利得石墨有限公司提供,粒径小于40 μm ,碳的质量分数为99%;浓硫酸(质量分数为98%),亚氯酸钠,冰醋酸,高锰酸钾,双氧水(30%),均为分析纯。



图1 香蕉纤维

Fig.1 Banana fiber

1.2 试样制备

实验采用香蕉纤维为原料,将其粉碎后分别进行2种化学提纯处理,去除内部半纤维素和木质素。再进行机械处理,对纤维素进行开纤,制备出稳定分散的纳米纤维素悬浮液。将纳米纤维素悬浮液真空抽滤成膜状材料,干燥后即得纳米纤维素薄膜。GO的制备同时采用2种方法(一步氧化法和循环氧化-膨胀法),探究其最佳制备工艺。最后将上述制备的GO悬浮液和纳米纤维素溶液,在超声条件下混溶经真空抽滤后,干燥制得GO/纳米纤维素复合薄膜。

1.2.1 纳米纤维悬浮液的制备

1.2.1.1 化学提纯处理

1) 酸碱直接处理法,此法制备所得纤维简称C1。①用微型植物粉碎机将香蕉纤维粉碎成粉末,用标准筛过筛60目,称取10 g样品。②将样品用滤纸包裹,置于索氏抽提器中,苯醇(体积比为2:1)90 $^{\circ}\text{C}$ 抽提6 h,脱除原料中的脂肪、单宁等抽提物。③将抽提后滤纸包裹的物料打开置于乙醇溶液中,将多余的苯醇借助乙醇的挥发作用一起在60 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中风干。④称取NaOH晶体8 g,质量分数为30%的双氧水3 mL与上述物料一起置于800 mL去离子水中,在温度为90 $^{\circ}\text{C}$ 的水中水浴2.5 h,去除植物原料中含有的水抽出物和初步的脱胶。⑤配制质量分数为2%的NaOH溶液,在90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下处理5 h,以除去所含的半纤维素。⑥精确称取4.5 g亚氯酸钠,量取4 mL

冰乙酸(也可用滴定法,保持pH值为4~5的弱酸环境),与上述纤维置于500 mL蒸馏水中,在温度为75 ℃的水中水浴5 h,其中每隔1 h加1次4.5 g亚氯酸钠和4 mL冰乙酸,用以去除木质素。最后得到白色纤维素滤饼(见图2)。



图2 化学提纯处理后的纤维素

Fig.2 Cellulose after chemical purification treatment

2) 酸碱交替处理法,此法制备所得纤维简称C2。①—④同方法1。⑤配制质量分数为2%的NaOH溶液在90 ℃水浴条件下处理2 h。⑥精确称取4.5 g亚氯酸钠,量取4 mL冰乙酸(也可用滴定法,保持pH值为4~5的弱酸环境),与上述纤维置于500 mL蒸馏水中,在温度为75 ℃的水中水浴3 h,其中每隔1 h加1次4.5 g亚氯酸钠和4 mL冰乙酸。⑦配制质量分数为3%的KOH溶液,在90 ℃水浴条件下处理2 h,进一步除去所含的半纤维素。⑧重复步骤6,处理1 h。⑨重复步骤7和8,各处理2 h。⑩将处理后的白色纤维素置于含有5 mL的冰乙酸、500 mL蒸馏水中,水温为80 ℃,水浴2 h,对纤维素进行开纤。最后得到白色的纤维素滤饼(与图2相同)。

以上每一步骤完成后都需用去离子水将纤维洗至中性。

1.2.1.2 机械开纤处理

将1.2.1.1节中方法1和方法2所得的C1和C2进行以下操作。

1) 将经过化学处理的香蕉纯纤维素配制成质量分数为0.5%的溶液,在转速为1500 r/min条件下研磨30次,磨盘间隙刻度为-8。

2) 稀释研磨后的溶液至质量分数为0.1%的悬浮液,在冰浴下超声处理,处理条件:功率为80 W,时间为40 min,控制温度为23 ℃,静置,将溶液用纱布过滤,去除杂质和沉淀。

3) 将步骤2取得的上层清液再次进行超声处理,功率为80 W,时间为30 min。

4) 最终得到纳米级香蕉纤维悬浮液(见图3)。



图3 纳米纤维素悬浮液

Fig.3 Nano cellulose suspension

1.2.2 纳米纤维素薄膜的制备

取经过1.2.1节中处理所得的纳米纤维素悬浮液,经过真空抽滤装置,抽滤成圆形湿膜,取出湿膜,在膜的上下表面覆盖聚四氟乙烯脱模纸,随后压在2片洁净的玻璃片中间,放入温度为60 ℃的烘箱中干燥24 h。揭开聚四氟乙烯脱模纸,得到纳米纤维素薄膜F1(由C1制得)、F2(由C2制得)。

1.2.3 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯主要参照改进的Hummers^[18]法制备,具体分为一步氧化法和循环氧化-膨胀法。

1) 一步氧化法(此法制备的氧化石墨烯简称GO-1)。①量取100 mL的浓硫酸于800 mL的干燥烧杯中,冰浴条件下依次加入3 g石墨粉,1 g NaNO₃,待反应没有气泡时缓慢加入10 g KMnO₄,并用磁力搅拌器强力搅拌30 min。②去除水浴锅中冰块,将烧杯升温至35 ℃,保持4 h。③缓慢往烧杯中加入800 mL去离子水,进行稀释,搅拌30 min。④向溶液中滴加20 mL的H₂O₂,溶液由深紫绿色逐渐变为亮黄色。⑤静置1夜后,倾泻掉上层酸液。⑥配制质量分数为5%的稀HCl,并将溶液加热到50 ℃,趁热过滤洗涤。⑦用去离子水稀释经HCl洗涤后的浆状GO,采用倾泻法反复去酸,再装入透析袋透析2周,去除溶液内的杂质离子,直至溶液为中性。⑧将上述中性溶液置于冰浴条件下,并进行超声处理功率为80 W,时间为2 h,得到分散均匀的GO-1溶液。

2) 循环氧化-膨胀法制备氧化石墨烯(此法制备的氧化石墨烯简称GO-2)。①在干燥的烧杯中加入

浓硫酸 150 mL, 缓慢加入 3 g 石墨粉、12 mL H_2O_2 , 并用磁力搅拌器强力搅拌。②将温度升至 35 $^{\circ}C$, 保持 1.5 h。③向溶液中缓慢加入 800 mL 去离子水, 搅拌 30 min。④抽滤去除水分, 在温度为 80 $^{\circ}C$ 的环境下干燥 24 h。⑤将上述干燥的粉末置于石英坩埚中, 并放在管式炉内适当位置, 管内保持氩气保护环境, 将管式炉预先升温至 1000 $^{\circ}C$, 推至样品处, 确保样品处于管式炉正中间位置(保证管式炉中间的热电偶传递的是样品温度), 使样品迅速升温并保持在 1000 $^{\circ}C$ 条件下 10 min。⑥循环 1 次上述步骤 1—5。⑦量取浓硫酸 100 mL, 冰浴环境下依次缓慢加入上述膨胀石墨粉, 1 g $NaNO_3$, 12 g $KMnO_4$, 搅拌 30 min。⑧升温至 35 $^{\circ}C$ 保持 4 h, 继续加入 800 mL 去离子水, 然后升温至 60 $^{\circ}C$ 保持 3 h。⑨静置 1 夜后, 倾泻掉上层酸液。⑩制备质量分数为 5% 的稀 HCl, 并将溶液加热到 50 $^{\circ}C$, 趁热过滤洗涤。⑪HCl 洗涤后将浆状的 GO 用去离子水稀释, 用倾泻法反复去酸, 再装入透析袋透析 2 周, 去除溶液内的杂质离子, 直至溶液为中性。⑫将上述中性溶液置于冰浴条件下进行超声处理, 功率为 80 W, 时间为 2 h, 得到分散均匀的 GO 溶液。

1.2.4 氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜的制备

取纳米纤维素悬浮液和氧化石墨烯溶液按一定比例混溶, 进行超声处理, 处理条件: 功率为 80 W, 时间为 20 min。得到的混合液经真空抽滤成膜, 取出抽滤得到的膜状材料, 上下表面用聚四氟乙烯脱模纸覆盖, 置于 2 块洁净的玻璃板中间, 在温度为 60 $^{\circ}C$ 的环境中干燥 24 h。

1.3 性能测试

1.3.1 形貌分析

利用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (HITACHI, 日本) 观察纳米纤维素薄膜表面、氧化石墨烯的微观形貌和结构, 对比得出最佳制备方法。

1.3.2 FTIR 傅里叶红外光谱分析

利用 Thermo SCIENTIFIC 公司的 Nicolet IS10 型傅里叶红外光谱仪, 测试化学处理各个阶段材料内化学组分的变化。此次采用的是“Smart iTR diamond ATR”模式, 测试前对样品进行干燥, 测试的红外波数范围为 650~4000 cm^{-1} , 参数设置: 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描速度为 0.2 cm/s , 背景和样品扫描次数分别为 32 次。将样品放在探测头和载物台上, 保持洁净并压紧后测试。

1.3.3 拉伸性能测试

采用 SANS 型万能力学试验机 (深圳三思纵横科技股份有限公司) 的拉伸夹具测试薄膜的力学性能, 参照 GB/T 13022—1991《塑料—薄膜拉伸性能实验方法》, 测试时薄膜被裁成长约为 35 mm, 宽为 5 mm 的试样, 拉伸速率为 1 mm/min。

1.3.4 润湿性测试

借助接触角测量仪 (JC2000X, 上海中晨数字技术设备有限公司) 检测材料的亲水性, 测试水滴采用去离子水, 观察初始接触角在薄膜上 20 s 内的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 不同制备方法对香蕉纳米纤维素薄膜表面形貌的影响

2 种化学方法制备的纯纳米纤维素薄膜表面的扫描电子显微镜图像见图 4, 可以明显看出 C1 纳米纤维素薄膜的表面有很多胶质物质, 此现象与黄涛的研究结果相一致^[19], 说明仍残余大量的半纤维素和木质素等物质^[20]。C2 纳米纤维素表面清晰, 且呈三维网状结构, 说明酸碱交替处理法能够逐步处理缠绕在一起的半纤维素和木质素, 在碱液作用下, 组成半纤维素的聚糖发生水解, 木质素从纤维素基体中释出^[21]。亚氯酸钠在酸性条件下 (pH 值为 4~5) 多次处理有机溶剂抽提过的试样, 可以将木素氯化氧化, 使之被除去^[22]。同时从图 4b 可以发现, C2 的纳米纤维素直径约为 50 nm, 证明连续的机械处理能够将纤维原料变为纳米级网状结构, 这种均匀的且纤维间通过氢键相互交联的现象为优异的力学拉伸性能奠定了基础^[23]。

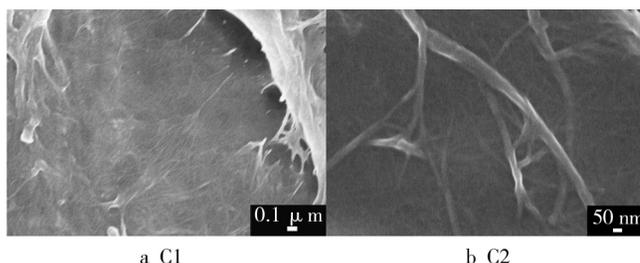


图 4 纳米纤维素薄膜的表面

Fig.4 FE-SEM images of surface of nano cellulose film

2.2 不同制备方法对氧化石墨烯表面微观形貌的影响

在电镜下观察采用一步氧化法制备的 GO-1 和采

用循环氧化-膨胀法制备的GO-2的冷冻干燥样,其微观形貌见图5。在GO-1的电镜图片中可见片层边缘有多层结构,说明一步氧化法对石墨的氧化程度不够,没有很好地加大层间距离,导致在超声条件下难以剥离成片层较薄的氧化石墨烯。同时发现GO-2氧化石墨烯片层薄如纱,表面不平整如波浪般起伏,其原因是含氧官能团的引入破坏了C=C双键,造成GO呈现出褶皱形态^[24],这种静态曲皱形式保证材料产生了高密度的变形,而宏观难以观察到,此结构保证了其具有优良的热力学稳定性^[25]。此进一步说明了GO-2的制备方法能够有效地制备出片层较薄的氧化石墨烯,且制备出的氧化石墨烯面积较大,质量较好。

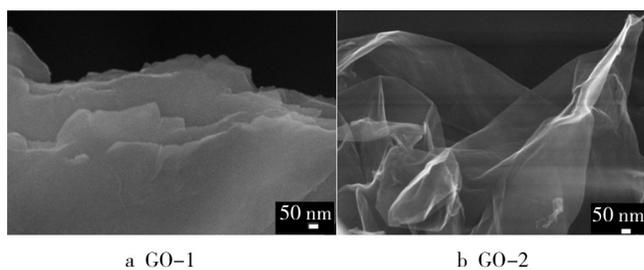


图5 GO-1和GO-2的SEM形貌

Fig.5 FE-SEM images of GO-1 and GO-2

鉴于纤维素薄膜F2与氧化石墨烯GO-2的形态结构较好,文中采用该2种物质进行复合薄膜的制备,并进行力学和润湿性能测试。

2.3 香蕉茎纤维与纳米纤维素薄膜的红外光谱特征

香蕉茎纤维纳米纤维素薄膜见图6,香蕉茎纤维与纳米纤维素薄膜F2的红外光谱见图7。由图7可知,2个图谱的特征峰基本一致。从图7曲线a中可以观察到,3329 cm^{-1} 处代表O—H的伸缩振动峰;2902 cm^{-1} 处为C—H的伸缩振动;1651 cm^{-1} 处可能是羰基酰胺基的代表基团,说明存在蛋白质,表明香蕉纤维内部的蛋白质没有被NaOH完全去除,此现象与文献[26]相同。1430 cm^{-1} 处为纤维素的—CH₂弯曲振动峰,1371 cm^{-1} 处为纤维素C—H的振动峰,1161 cm^{-1} 处为C1—O—C4的伸缩振动峰,1057, 1037 cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动峰。由于C=O基的吸收非常强,C=O基在伸缩振动时偶极矩变化很大,跃迁几率很大,因此一般在红外谱图中有着较强的吸收带。897 cm^{-1} 处为异头碳的C1—H振动吸收峰。图7曲线b中多出一个1736 cm^{-1} 处的峰值,为



图6 香蕉茎纤维纳米纤维薄膜

Fig.6 Banana nanofiber film

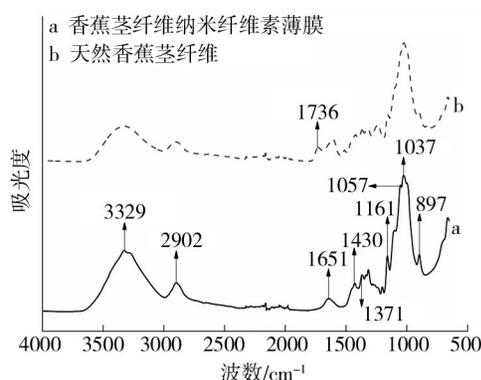


图7 香蕉茎纤维纳米纤维素薄膜和天然香蕉茎纤维的红外光谱图

Fig.7 FT-IR spectra of banana nanofiber film and original banana stem fibers

聚木糖的C=O伸缩振动峰,证明半纤维的存在^[19],同时也说明未处理的原纤维比处理后的纳米纤维含有更多的杂质、聚木糖等非纤维素物质^[27]。

2.4 香蕉茎纳米纤维素薄膜及GO/纳米纤维素复合薄膜的拉伸性能分析

纤维素薄膜和GO/纳米纤维素复合薄膜的力学拉伸性能见图8,可以发现纯纤维素薄膜的拉伸强度为120.42 MPa,加入GO($m_{\text{纤维素}}:m_{\text{GO}}=20:1$)后,复合薄膜的拉伸强度上升为149.68 MPa,与纯纤维素薄膜相比上升了19.55%。说明GO纳米片层已经深入纤维素网状结构中^[28],交织成更加紧密的整体,证实GO能够显著增强薄膜的力学性能。

2.5 纳米纤维素薄膜及氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜的润湿性能分析

纳米纤维素薄膜、氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄

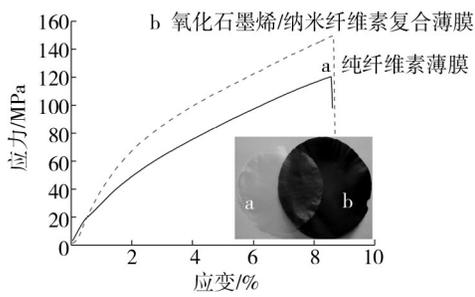


图8 纯纤维素薄膜和氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜的应力-应变曲线

Fig.8 Stress-strain curves of tensile test results on pure cellulose film and GO/cellulose composite film

膜对去离子水的润湿性见图9。纯纳米纤维素薄膜和GO/纤维素复合薄膜的初始接触角在20 s内的角度值见表1。由表1可以明显看出,纯纳米纤维素薄膜的吸水性较强,去离子水在滴入薄膜的20 s内,接触角由 70.5° 迅速变为 62.75° ,下降率为10.99%。氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜($m_{\text{纤维素}}:m_{\text{GO}}=6:1$)的润湿性则低于纯纤维素,其接触角较大,且吸水速率较慢。这是因为纳米纤维素与氧化石墨烯复合后,纤维素和氧化石墨烯间自由的羟基和羧基结合使得表面亲水性基团有所减少,接触角与纯纤维素相比偏大,此现象与文献[29]中规律相似。在一定程度上说明氧化石墨烯/纤维素复合薄膜对水分子的阻隔性优于纤维素薄膜。

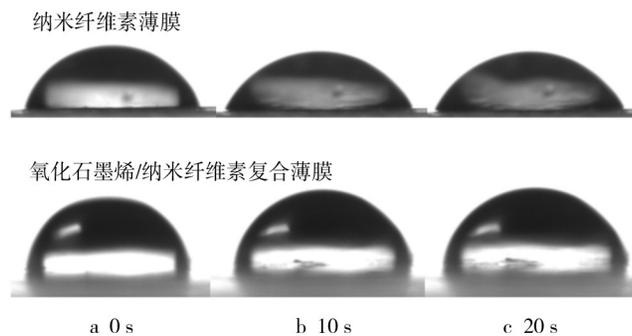


图9 样品的接触角测试过程

Fig.9 The contact angle test process of the sample

3 结语

1) 在试验水平范围内,采用交替酸碱处理法制备的纳米纤维素薄膜表面清晰,且呈三维网状结构,纤

表1 纯纳米纤维素薄膜和GO/纤维素复合薄膜的接触角

Tab.1 The contact angle of nano cellulose film and GO/cellulose composite film

时间/s	接触角/($^\circ$)	
	纳米纤维素薄膜	氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜(质量比为1:6)
0	70.5	89
10	63.75	88.75
20	62.75	88.25

维直径可达50 nm。采用循环氧化-膨胀法制备的氧化石墨烯片层较薄,且存在褶皱现象,效果较好。

2) 利用混溶法制备纳米纤维素/氧化石墨烯复合薄膜简便可行,当纳米纤维素与氧化石墨烯质量比为20:1时,复合材料拉伸强度可达149.68 MPa,比纯纳米纤维素薄膜增长了19.55%,增强效果明显。

3) 薄膜表面的润湿性实验结果表明,氧化石墨烯/纳米纤维素复合薄膜的润湿性低于香蕉茎纳米纤维素薄膜。说明氧化石墨烯的加入能够有效降低纤维素薄膜的吸水性,对水分子起到一定的阻隔效果。

参考文献:

- [1] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(22): 3358—339.
- [2] 袁晔, 范子千, 沈青. 纳米纤维素研究及应用进展 I [J]. 高分子通报, 2010, 2(2): 75—79.
YUAN Ye, FAN Zi-qian, SHEN Qing. Research and Application Progress of Nano Cellulose I [J]. Polymer Bulletin, 2010, 2(2): 75—79.
- [3] NAKAGATIO A N, FUJIMURA A, SAKAI T, et al. Production of Microfibrillated Cellulose (MFC) Reinforced Polylactic Acid (PLA) Nanocomposites from Sheets Obtained by a Papermaking-like Process[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7/8): 1293—1297.
- [4] LAVOINE N, DESLOGES I, DUFRESNE A, et al. Microfibrillated Cellulose—Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review[J]. Carbohydrate Polymers, 2012(90): 735—764.
- [5] CHERIAN B M, ALCIDES L L, SOUZA S F, et al. Cellulose Nano Composites with Nanofibres Isolated from Pineapple Leaf Fibers for Medical Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2011(86): 1790—1798.

- [6] ALLEN M J, TUNG V C, KANER R B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene[J]. *Chem Rev*, 2010, 110: 132—145.
- [7] BAE S, KIM H, LEE Y, et al. Roll-to-roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574—578.
- [8] YAO Chen-ga, BO Feng, XIAO Yang, et al. Electrochemical Biosensing Platform Based on Carboxymethyl Cellulose Functionalized Reduced Graphene Oxide and Hemoglobin Hybrid Nanocomposite Film[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 182: 288—293.
- [9] BROWNSON A C, KAMPOURIS K D, BANKS C E. An Overview of Graphene in Energy Production and Storage Applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 4873—4885.
- [10] SANER B, OKYAY F, Y R M Y. Utilization of Multiple Graphene Layers in Fuel Cells—An Improved Technique for the Exfoliation of Graphene-based Nanosheets from Graphite [J]. *Fuel*, 2010(89): 1903—1910.
- [11] STANKOVICH S, DIKIN D A, GEOFFREY H B, et al. Graphene Based Composite Materials[J]. *Nature*, 2006, 442(20): 282—286.
- [12] FAN Lu-lu, LUO Chuan-nan, SUN Min, et al. Highly Selective Adsorption of Lead Ions by Water-dispersible Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Composites[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 103: 523—529.
- [13] 陈敏. 香蕉纤维与亚麻、苧麻纤维的特征差异[J]. *宁波大学学报*, 2010, 23(3): 109.
CHEN Min. The Different Characteristics of Banana Fiber, Ramie and Flax Fiber[J]. *Journal of Ningbo University*, 2010, 23(3): 109.
- [14] KIM A J, KHAN W, KIM Dong-hun, et al. Graphene Oxide/Cellulose Composite Using NMMO Monohydrate[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2011, 86: 903—909.
- [15] LIM H N, HUANG N M, LOO C H. Facile Preparation of Graphene-based Chitosan Films: Enhanced Thermal, Mechanical and Antibacterial Properties[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2012, 358: 525—530.
- [16] ZHANG Xiao-min, LIU Xiao-qing, ZHENG Wen-ge, et al. Regenerated Cellulose/Graphene Nanocomposite Films Prepared in DMAC/LiCl Solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88: 26—30.
- [17] LUONG N D, PAHIMANOLIS N, HIPPI U, et al. Graphene/Cellulose Nanocomposite Paper with High Electrical and Mechanical Performances[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 13991—13998.
- [18] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339.
- [19] 黄涛. 菠萝叶纤维生化脱胶纤维性质研究[J]. *江苏农业科学*, 2011, 39(4): 329—331.
HUANG Tao. The Property of Biochemical Degummed Pineapple Leaf Fiber[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2011, 39(4): 329—331.
- [20] 杨春燕. 香蕉茎纤维制取工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
YANG Chun-yan. Study on the Manufacturing Processes of Banana Stem Fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2009.
- [21] 许凤, 钟新春, 孙润仓, 等. 秸秆中半纤维素的结构及分离新方法综述[J]. *林产化工与工业*, 2005(10): 179—182.
XU FENG, ZHONG Xin-chun, SUN Run-cang, et al. Chemical Structure and Isolation Methods of Cereal Straw Hemicellulose[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2005(10): 179—182.
- [22] 陈文帅, 于海鹏, 刘一星, 等. 木质纤维素纳米纤丝制备及形态特征分析[J]. *高分子学报*, 2010(11): 1320—1326.
CHEN Wen-shuai, YU hai-peng, LIU Yi-xing, et al. Preparation, Structure and Properties of Bio-based Nanocelluloses[J]. *Northeast Forestry Technology*, 2010(11): 1320—1326.
- [23] TANIGUCHI T, OKAMURA K. New Films Produced from Microfibrillated Natural Fibres[J]. *Polymer International*, 1998, 47(3): 291—294.
- [24] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide[J]. *Nature Chemistry*, 2009, 7(1): 403—408.
- [25] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The Structure of Suspended Graphene Sheets[J]. *Nature*, 2007, 7131(446): 60—63.
- [26] FENG Yi-yu, ZHANG Xue-quan, SHEN Yong-tao, et al. A Mechanically Strong, Flexible and Conductive Film Based on Bacterial Cellulose/Graphene Nanocomposite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87: 644—649.
- [27] 陈红莲. 纳米纤维素/天然橡胶复合材料的性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2012.
CHEN Hong-lian. Research on Properties of Nano-crystalline Cellulose/Natural Rubber Composites[D]. Haikou: Hainan University, 2012.
- [28] HAN Dong-lin, YAN Li-feng, CHEN Wu-feng, et al. Cellulose/Graphite Oxide Composite Films with Improved Mechanical Properties over a Wide Rang of Temperature[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83: 966—972.
- [29] GAO Ke-zheng, SHAO Zi-qiang, WU Xue, et al. Cellulose Nanofibers/Reduced Graphene Oxide Flexible Transparent Conductive Paper[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97: 243—251.