复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第5期 10月 2014年
Vol. 31 No. 5 October 2014

文章编号：1000-3851(2014)05-1160-07

甲壳素纳米纤维/蒙脱土复合材料的制备与性能

邓巧云，李大纲*，王 茹，杨静云
（南京林业大学 材料科学与工程学院，南京 210037）

摘 要： 采用超声混溶-真空抽滤法制备了甲壳素纳米纤维(CNF)/蒙脱土(MMT)插层复合材料，通过FE-SEM和FTIR对复合材料的结构进行表征，并研究了MMT含量对复合材料力学性能、吸水性能、热膨胀系数(CTE)和热稳定性的影响。结果表明：当MMT含量较少时，CNF与MMT的复合状态较好，CNF较均匀分散在片状MMT的片层间，形成了CNF/MMT插层复合材料；随着MMT含量的增加，复合材料的力学性能和吸水率降低；CNF的增多会抑制MMT的热膨胀，使复合材料的CTE降低；添加MMT可以减少材料的失重率，提高起始降解温度，有利于改善CNF/MMT复合材料的热稳定性。

关键词： 甲壳素；纳米纤维；蒙脱土；复合材料；热膨胀系数
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and properties of chitin nanofibers/montmorillonite composites

DENG Qiaoyun, LI Dagang*, WANG Ru, YANG Jingyun
(College of Materials Science & Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The chitin nanofibers(CNF)/montmorillonite(MMT) intercalated composites were prepared by using the method of ultrasonic miscibility - vacuum filtration. The structure of CNF/MMT was characterized by FE-SEM and FTIR, and the effects of MMT content on the mechanical properties, water absorption performance, coefficient of thermal expansion(CTE) and thermal stability of the composites were investigated. The results show that, when the content of MMT is low, the bonding state of CNF and MMT is relatively good, CNF are more evenly dispersed in lamellar MMT interlayer, which forms CNF/MMT composites. The mechanical properties and water absorption of the composites decrease with the increasing of MMT content. CTE of the composites reduces with the the increasing of CNF because CNF could suppress the thermal expansion of MMT. The thermal stability of CNF/MMT composites can be effectively improved through adding MMT since it can reduce the mass loss rate of composites and improve the initial degradation temperature.

Keywords: chitin; nanofibers; montmorillonite; composites; coefficient of thermal expansion

由于纳米尺度效应，纳米相复合材料的性能优于相同组分的常规复合材料，这为设计和制备高性能多功能新材料提供了新的机遇[1-2]。目前，越来越多的研究者致力于从绿色的生物质资源中制备纳米材料[3-6]。甲壳素是自然界中广泛存在的生物质聚合物之一，多存在于虾蟹壳中，含量高达60%～80%，甲壳素具有无毒、生物可降解和生物相容性高等特性，越来越多的研究者开始对甲壳素进行研究并生产高附加值的产品[7-9]。制备甲壳素纳米纤维(CNF)的方法有很多，如机械分离、2，2，6，6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化结合机械分离和静电纺丝法等。Ifuku和Saimoto[10]从蟹壳和虾壳的外骨骼中去除蛋白质和矿物质后，在酸性条件下，通过简单机械处理得到的纳米纤维具有优

收稿日期： 2013-08-26；**录用日期：** 2013-10-11；**网络出版时间：** 2013-11-29 10:52
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131129.1052.013.html
基金项目： 国家自然科学基金(31170514，31370557)；高等学校博士学科点专项科研基金(20113204110011)；江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)；江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXZZ11_0525)；南京林业大学优秀博士学位论文创新基金(2011YB014)
通讯作者： 李大纲，教授，博士生导师，研究方向为新型生物质复合材料。 E-mail：njfuldg@163.com

引用格式：邓巧云，李大纲，王 茹，等. 甲壳素纳米纤维/蒙脱土复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2014，31(5)：1160-1166.
Deng Qiaoyun, Li Dagang, Wang Ru, et al. Preparation and properties of chitin nanofibers/montmorillonite composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1160-1166.

良的网状结构，宽度约为 10～20 nm，且长径比很高。Fan 等[11-12]在特定的条件下，通过向反应体系中添加 TEMPO，经超声辅助处理后成功得到了悬浮的甲壳素纳米纤丝。魏静等[13]采用乳化分散的方式，将甲壳素纳米晶须胶体均匀地乳化分散在聚合物有机溶剂中，并通过静电纺丝制备了甲壳素纳米晶须增强聚乳酸(PLA)复合纤维膜，复合纳米纤维平均直径在 0.5～1.0 μm 之间。

蒙脱土(MMT)是一种新兴的非金属纳米增强材料，因其具有良好的分散性、膨胀性及吸水性，一般作为纳米聚合物高分子材料的添加剂[14-15]，以提高材料的抗冲击、抗疲劳和尺寸稳定性等。纳米 MMT/聚合物复合材料具有优良的耐热、力学及高阻隔性能[16-17]。王丽等[18]采用溶液插层复合法制备了木质纤维素/MMT 纳米复合材料，其热稳定性较木质素有了较大提高。Shaya 等[19]在离子液体(BMIMCl)中通过溶液流延法成功制备了再生纤维素/纳米 MMT 复合薄膜，复合膜的热稳定性、气体阻隔性和阻水性都得到了提高。Ana 等[20]采用烘焙方法制备了由木薯粉纤维和甘蔗纤维与 Na－MMT 复合的可生物降解的发泡托盘，并对其性能进行了研究。CNF 具有优良的力学性能和低热膨胀系数(CTE)等特点，得到了广泛的研究和应用。将 CNF 与 MMT 复合，有可能使 CNF 均匀分布在 MMT 中，形成插层或剥离的结构，改变 CNF 的某些性能。

本文在中性条件下，采用超声混溶-真空抽滤法制备了 CNF/MMT 插层复合材料，对其形态与结构进行表征，并研究了 MMT 含量对复合材料力学性能、吸水性能及热性能的影响规律。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

采用的原材料为：甲壳素粉末，浙江金壳生物化学有限公司；Na-蒙脱土(简称 MMT)，浙江丰虹黏土有限公司；乙醇、盐酸、氢氧化钠，均为分析纯，南京化学试剂有限公司；去离子水，采用高纯水机(型号 EPED－S1－D，南京易普易达科技发展有限公司)自制。

1.2 试样制备

甲壳素的化学预处理：按照常规方法对甲壳素粉末纯化去除杂质[21-22]，用 5wt%的盐酸常温处理 24 h 以去除钙质，并用去离子水过滤、反复冲洗至滤液达中性；将其在 4wt%的 NaOH 溶液中常温浸泡 24 h 以去除残留的蛋白质，洗涤至中性；用 50wt%的乙醇溶液常温浸泡 48 h 去色，并用去离子水洗至中性，得到纯甲壳素粉末样品。

CNF 的制备方法为：将制备的纯甲壳素粉末配置成质量分数为 1%的水悬浮液，然后进行研磨处理(石臼研磨机，MKCA6－2，Masuko Corp.，Japan)，磨盘之间的间隙为 0.1～0.5 mm，研磨次数为 5 次，研磨转速为 1 500 r/min。将研磨液配制成 0.3wt%的溶液，放置于冰水浴中，利用超声波细胞粉碎机(XO－1200，南京先欧生物科技有限公司)超声振荡 30 min，超声时间为 1 s，间隙为 2 s，功率为 1.2 kW，得到淡蓝色较透明的 CNF 溶液。

CNF/MMT 复合材料的制备方法为：将 MMT 在 60 ℃的真空干燥箱中干燥 24 h，取 0.8 g 溶于 300 mL 的去离子水中，利用超高速搅拌器(T25，德国 IKA)在常温下搅拌 2 h，转速为 12 000 r/min，使 MMT 的片层结构被打碎。然后将 CNF 配成浓度为 0.025wt%的悬浮液 800 mL，倒入同一烧杯中，混合超声振荡 10 min，使 CNF 与 MMT 能够均匀地分散于去离子水中，此时，MMT 与 CNF 的质量比为 4∶1。将混合溶液倒入布氏漏斗中真空抽滤，得到 CNF/MMT 复合薄膜。采用同样的方法制备其他质量配比的复合膜。制得的样品及其含量配比关系如表 1 所示。

表 1 甲壳素纳米纤维(CNF)/蒙脱土(MMT)复合材料编号及含量配比关系

Table 1 Sample number and mass ratio of chitin nanofibers (CNF)/montmorillonite (MMT) composites

Sample number	Mass ratio of CNF to MMT	Ratio of MMT/%
CNF/MMT 1∶4	1∶4	80.0
CNF/MMT 1∶2	1∶2	66.7
CNF/MMT 2∶1	2∶1	33.3
CNF/MMT 5∶2	5∶2	28.6
CNF/MMT 4∶1	4∶1	20.0
MMT		100.0
CNF		0

1.3 性能测试与表征

采用 SCD005 型喷金仪对样品进行喷金处理，利用场发射扫描电镜(FE－SEM S－4800，Hitachi，日本)观察样品的表面形貌及拉伸断面。用万能力学试验机(CMT4204，深圳新三思材料检测有限公司)测量力学性能，加载速度为 1 mm/min，重

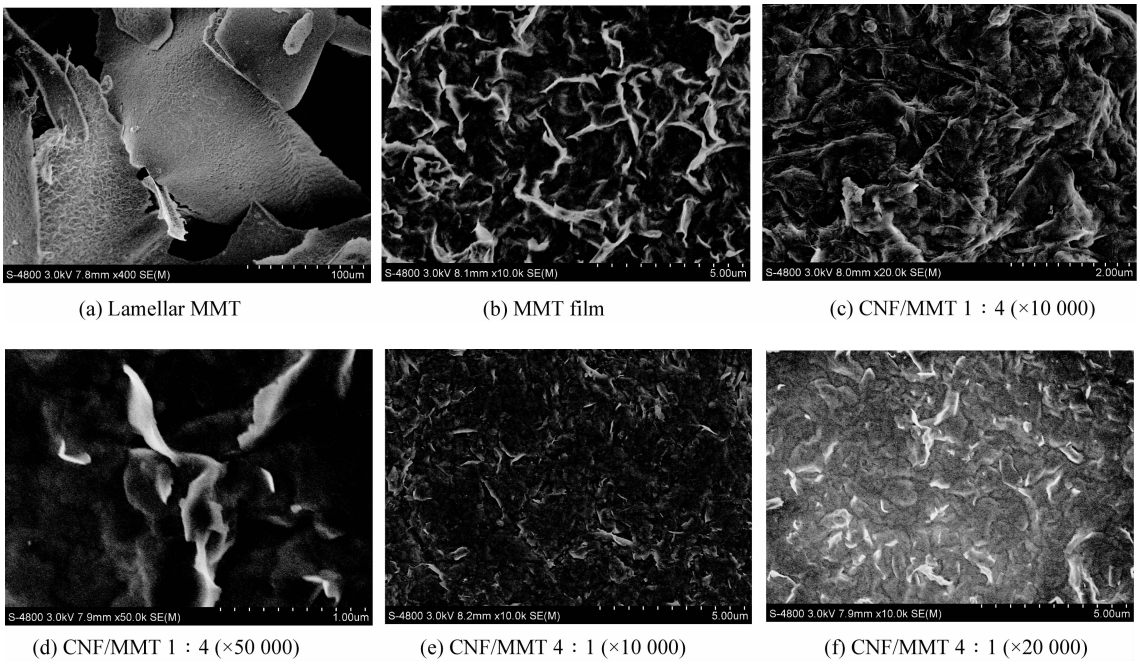
复 5 次测量取其平均值。将薄膜剪成 5.0 cm×5.0 cm的样品，55 ℃下真空干燥 48 h，再于室温(25 ℃)下将试样放入蒸馏水中浸泡 24 h 测量其吸水性。通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR Nicolet iS10，美国)观察样品的化学组分。利用热机械分析仪(TMA 402 F1，NETZSCH，德国)测试样品的线性 CTE。利用热重分析仪(TG 209，NETZSCH，德国)测试样品的质量与温度的变化关系，以研究材料的热稳定性，试验在氮气氛围中用“零位法”进行测量，升温速率为 20 ℃/min。

2　结果与讨论

2.1　MMT 及 CNF/MMT 复合材料的微观结构

图 1 为 MMT 和 CNF/MMF 复合材料的 SEM 照片。由图 1(a)可以看出，MMT 呈不规则片状，颜色为白色带浅灰，端面无卷曲现象，表面结构平坦且规整，片层的长度超过 200 μm，这种特殊的结构使得 MMT 具有许多独特的性质，如：较好的分散性、吸附性、离子交换性、膨胀性和悬浮性等[23]。图 1(b)为 MMT 膜的 SEM 照片，可以看出，MMT 经过机械力的作用，成膜后相互叠合在一起，在碎片的表面，MMT 的端面翘起，用肉眼观察可发现膜的表面附着了一些粉末。将 CNF 与 MMT 按质量比 1∶4 复合后，如图 1(c)和图 1(d)所示，其表面有少量翘起的 MMT，且 MMT 与 CNF 在膜的表面分布不均匀，CNF 较难看清楚。图 1(e)和图 1(f) 为 CNF 和 MMT 按质量比 4∶1 复合后的 CNF/MMT 膜的微观结构。对图 1(e)和图 1(c)进行比较，可以明显看出，由于 CNF 增多、MMT 减少，复合膜的表面变得平滑，仍有部分 MMT 端面微微翘起，但坡度比较平缓。由于 CNF 的增多，使得纤维与 MMT 之间的相容性变好，由图 1(f)可以观察到 CNF 与片状的 MMT 相互穿插缠接在一起，混合得更加均匀。

图 2 为 CNF/MMT 复合材料拉伸断面 SEM 照片。其中，图 2(a)和图 2(b)为 CNF 与 MMT 质量比 4∶1 的复合材料拉伸断面，图 2(c)和图 2(d)为 CNF 与 MMT 质量比 1∶4 的复合材料的拉伸断面。由图 2(a)和图 2(b)可见，CNF 与 MMT 复合后，复合膜显示出 MMT 具有层状结构，且层状结构非常清晰，越靠近膜的表面，MMT 的层状结构越明显，CNF 与 MMT 的界面结合良好，不存在明显的裸露或拔出的 CNF，在插层型复合材料中，层状 MMT 仍保留其层状有序结构(10～20 层)。由图 2(c)和图 2(d)可见，CNF 与 MMT 质量比 1∶4 的复合膜的断面结构不如 CNF 与 MMT 质量比 4∶1 的复合膜致密，在较低倍数下观察，就像块状的泥土，继续放大一定倍数后，才能清晰地显现出 MMT 的层状结构，且层间存在卷曲、不平整，存在大量的较大间隙和孔洞，由于CNF含量

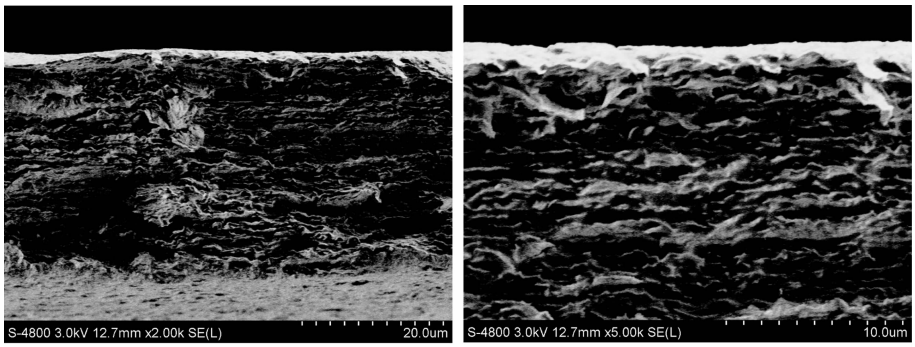


(a) Lamellar MMT　(b) MMT film　(c) CNF/MMT 1∶4 (×10 000)

(d) CNF/MMT 1∶4 (×50 000)　(e) CNF/MMT 4∶1 (×10 000)　(f) CNF/MMT 4∶1 (×20 000)

图 1　MMT 和 CNF/MMT 复合材料的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of MMT and CNF/MMT composites



(a) CNF/MMT 4∶1 (×2 000)　(b) CNF/MMT 4∶1 (×5 000)

(c) CNF/MMT 1∶4 (×500)　(d) CNF/MMT 1∶4 (×10 000)

图 2　CNF/MMT 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of tensile fracture surfaces of CNF/MMT composites

较少，几乎很难找到明显的 CNF。

2.2　CNF/MMT 复合材料的化学结构表征

图 3 为 CNF、MMT 和 CNF/MMT 复合材料的红外谱图。可以看出：在第 1 峰区，3 628 cm^{-1} 处是硅氧四面体(Si－O)和铝氧四面体(Al－O)的弯曲振动，是 MMT 的特征峰；在波数 3 480～2 840 cm^{-1} 范围内，属于甲壳素的特征吸收峰，如：O－H 的伸缩振动(3 446 cm^{-1})、N－H 的伸缩振动 (3 263 cm^{-1})、CH_3 的伸缩振动(2 962 cm^{-1})、CH_2 及 CH_3 不对称伸缩振动(2 925 cm^{-1})等；在第 3 峰区，1 640 cm^{-1} 处为硅氧四面体(Si－O)的伸缩振动峰，除此之外，证明有 α－晶型的双峰 1 650 cm^{-1} 和 1 625 cm^{-1}(即酰胺Ⅰ谱带)与 Si－O 伸缩振动峰在 CNF/MMT 复合材料的谱图上相互叠加形成了一个更大的叠加峰；在指纹区，1 030 cm^{-1} 处为 MMT 片层之间吸附的 Na^+ 的特征吸收峰。不难发现，复合材料又出现了一个较强的峰形(1 065～940 cm^{-1})，Na^+、C－O 伸缩摆动的吸收峰(1 019 cm^{-1})以及 CH_2 长链摇摆的吸收峰(950 cm^{-1})均参与了峰形的叠加，C－O 和 CH_2 这 2 个基团属于 CNF。通过比较发现，MMT O－H 的面外弯曲振动峰(685 cm^{-1})虽然很弱，但在除 CNF 外的 3 条谱线中均能观察到。CNF/MMT 4∶1与 CNF/MMT 1∶4 在 3 480～2 840 cm^{-1} 范围内的特征峰变宽甚至不明显，说明 CNF 插入 MMT 层间后，羟基、乙酰基与 MMT 结构中的层间阳离子具有较强的静电作用，从而可认为 CNF 与 MMT 形成了复合材料。

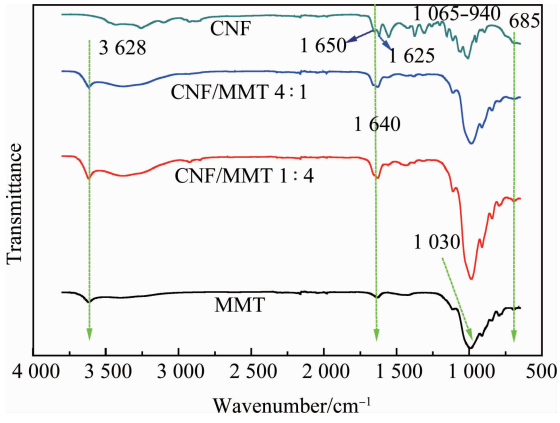


图 3　CNF、MMT 和 CNF/MMT 复合材料的红外谱图

Fig. 3　FTIR spectra of CNF, MMT and CNF/MMT composites

2.3　CNF/MMT 复合材料的力学性能

图 4 为 CNF 和 CNF/MMT 复合材料的应力-应变曲线，表 2 为 CNF 和 CNF/MMT 复合材料的

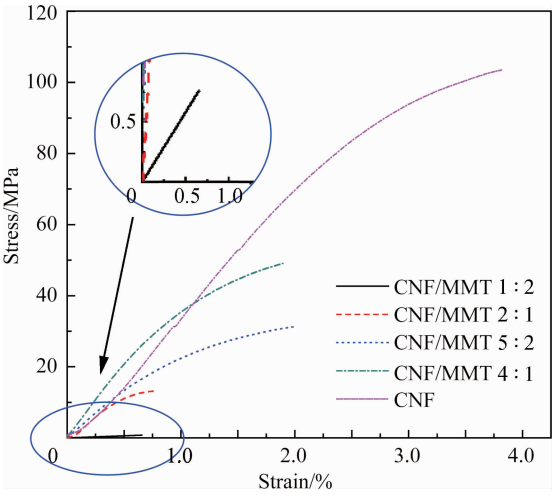


图 4　CNF 和 CNF/MMT 复合材料的应力-应变曲线

Fig. 4　Stress－strain curves of CNF and CNF/MMT composites

力学性能。由图 4 和表 2 可见，在 CNF 中添加 MMT 后，随着 MMT 含量的增大，复合材料的力学性能明显降低。结合图 4 放大图形，可以看出，当 CNF 与 MMT 的质量比为 1∶2 时，复合膜的强度最差，仅为 0.76 MPa。CNF/MMT 2∶1 稍高些，其拉伸强度为 11.87 MPa，弹性模量是 CNF/MMT 1∶2 的 4 倍多。CNF/MMT 4∶1 复合膜中 MMT 的含量为 20%，与同法制备的 CNF 相比，其拉伸强度与弹性模量分别下降了 51.0% 和 22.5%，力学性能大幅下降，表明在 CNF/MMT 复合膜中，承受机械载荷的主要是呈三维网络结构的 CNF，CNF 在复合膜结构中起到了强度支撑作用。MMT 组成的层状结构因层间结合力弱，MMT 增多反而会降低复合材料的力学性能。MMT 含量多时，层间结构松弛，材料表现出塑性的特征；CNF 含量多时，与 MMT 的界面结合良好，且保持了层状的结构、结构致密，其力学性能也较好。

表 2　CNF 和 CNF/MMT 复合材料的力学性能

Table 2　Mechanical properties of CNF and CNF/MMT composites

Mechanical property	CNF/MMT 1∶2	CNF/MMT 2∶1	CNF/MMT 5∶2	CNF/MMT 4∶1	CNF
Tensile strength/MPa	0.76	11.87	32.10	50.60	103.40
Elastic modulus/GPa	0.490	2.201	2.461	3.272	4.008

2.4　CNF/MMT 复合材料的吸水性能

图 5 为 CNF 及 CNF/MMT 复合材料的吸水率曲线(样品厚度均在 120 μm 左右)。可以看出，对于 CNF/MMT 复合材料，随着 MMT 含量的减少，其吸水率越来越大，接近于 CNF，这与整体结构变化有关。CNF/MMT 4∶1、CNF/MMT 2∶1、CNF/MMT 1∶2 及 CNF/MMT 1∶4 复合膜的最终饱和吸水率分别为 51.6%、48.8%、45.5% 和 35.7%。与 CNF 吸水率(52.7%)相比，加入 MMT 后，吸水率会有所降低，且随着 MMT 含量的增大，吸水率下降得越多。

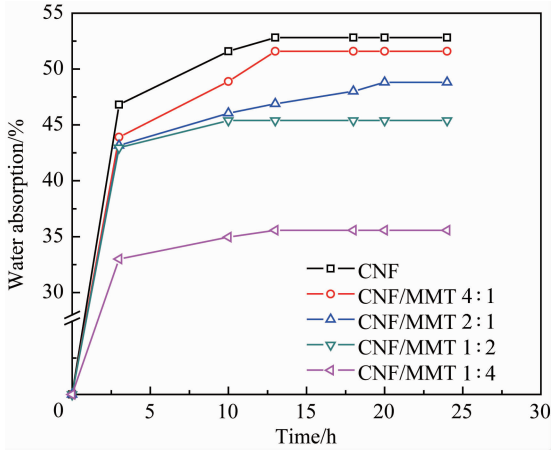


图 5　CNF 及 CNF/MMT 复合材料的吸水率曲线

Fig. 5　Water absorption curves of CNF and CNF/MMT composites

2.5　CTE 分析

图 6 为 CNF 及 CNF/MMT 复合材料的 CTE。可以看出，在 80 ℃以下，CNF 的平均 CTE 明显低于 CNF/MMT 复合材料的，前者的 CTE 值在 1.0×

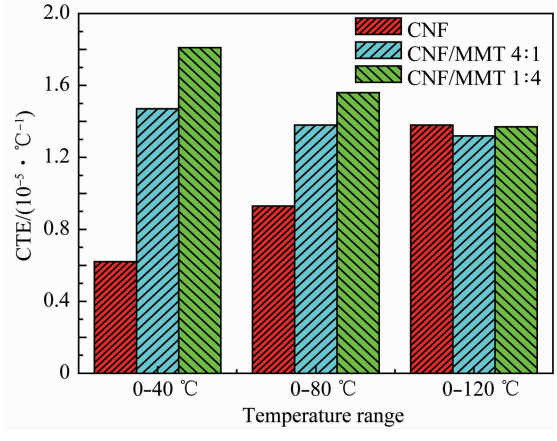


图 6　CNF 及 CNF/MMT 复合材料的热膨胀系数(CTE)

Fig. 6　Coefficient of thermal expansion (CTE) of CNF and CNF/MMT composites

$10^{-5}℃^{-1}$以下，后者均在 $1.0\times10^{-5}℃^{-1}$以上，表明在 80 ℃以下时，MMT 的成分会增加复合材料的热膨胀性。在 0～40 ℃温度范围内，复合材料的 CTE 值是 CNF 的 2～3 倍。在 0～120 ℃温度范围内，CNF 与 CNF/MMT 4∶1、CNF/MMT 1∶4 复合膜的 CTE 值相差不大，均在 $1.3\times10^{-5}℃^{-1}$左右。随着 CNF 含量的增多，CNF 与 MMT 接触的表面积增大，相互作用力也增大，故对 MMT 的牵制力加强，抑制了 MMT 的热膨胀，因此，CNF/MMT 4∶1 的 CTE 小于 CNF/MMT 1∶4 的。

2.6 CNF/MMT 复合材料的热稳定性

图 7 为 CNF 及 CNF/MMT 复合材料的 TG 曲线。可见，CNF/MMT 1∶4、CNF/MMT 1∶2 、CNF/MMT 2∶1 及 CNF 均有 2 个主要失重阶段，且 CNF/MMT 1∶4 在第 2 失重阶段又分为 2 个子失重段。在第 1 阶段(约 40～120 ℃温度范围内)，失重的部分主要由样品表面游离吸附水和片层间物理、化学吸附水的挥发造成。CNF/MMT 1∶2、CNF/MMT 2∶1 的失重率略高于 CNF/MMT 1∶4 和 CNF，所以复合膜中 CNF 与 MMT 的比例越接近，越有利于水的吸附，2 种膜的含水率均约为 5.4%。因 CNF/MMT 1∶4 复合膜表面较多 MMT 片层的阻隔作用，有利于水分子的存储，所以起始失重温度较高。在第 2 阶段(约 250～420 ℃温度范围内)，样品的失重出现较大的差距，复合材料的失重率比 CNF 小很多，且 MMT 的比例越高，失重率越小。其主要原因是构成 MMT 片层的主要成分为无机硅酸盐，其热稳定性相对较高，从而改善了复合材料的热稳定性。一方面，MMT 片层对CNF分子链的活动有明显的限制作用，使其在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度；另一方面，MMT 与 CNF 分子间存在较强的相互作用，并在体系中充当物理交联点，在一定程度上抑制了 CNF 的分解，提高了体系的耐热性；此外，复合材料中表层的 MMT 片层能很好地阻隔在复合膜内部因 CNF 分子链热分解而产生的小分子的迁移，从而延缓 CNF 分子的分解，提高了热稳定性[24]。添加 MMT 有利于改善复合材料的热稳定性，且随着 MMT 含量的增加，复合材料的稳定性越来越好。

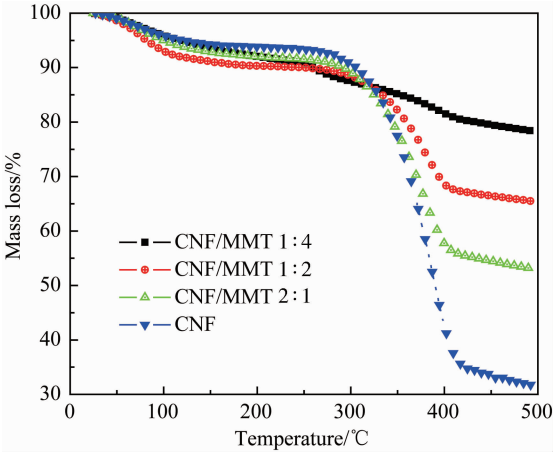


图 7 CNF 及 CNF/MMT 复合材料的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of CNF and CNF/MMT composites

3 结 论

(1)通过超声混溶-真空抽滤法可制备出甲壳素纳米纤维(CNF)/蒙脱土(MMT)插层复合材料，MMT 含量过多会导致成膜性能较差，当 CNF 比例较大时，复合状态较为良好，CNF 穿插分布在片状 MMT 的片层间，相互穿插缠接，混合比较均匀，形成了 CNF/MMT 复合材料。

(2)CNF/MMT 复合材料的力学性能与 MMT 和 CNF 的质量比例有关，MMT 的含量增大，会导致复合材料的力学性能降低，也会降低复合材料的吸水率。MMT 的含量为 20wt%时，与同法制备的纯 CNF 相比，其拉伸强度与弹性模量分别下降了 51.0%和 22.5%，含水率降低 1.4%。

(3)在 0～120 ℃温度范围内，CNF/MMT 复合材料的热膨胀系数(CTE)平均值在 1.0×10^{-5}～$1.4\times10^{-5}℃^{-1}$之间，CNF 含量越多，CTE 值越低；TG 分析表明，添加 MMT 有利于改善复合材料的热稳定性，且随着 MMT 含量的增加，复合材料在 500 ℃以内的稳定性越来越好，复合膜的热失重相比纯 CNF 膜有大幅降低。这种具有低 CTE 和较高热稳定性的复合材料，有望用于对材料耐热要求较高的领域。

参考文献：

[1] Roy R. Ceramics by the solution-sol-gel route [J]. Science, 1987, 238(4834): 1664-1669.

[2] 宋春芳，林薇薇，王 齐，等. 固化剂类型与固化条件对环氧/粘土纳米复合材料插层剥离行为的影响 [J]. 复合材料学报，2003，20(2)：30-34.
Song Chunfang, Lin Weiwei, Wang Qi, et al. Effect of curing agents and curing conditions on intercalation and exfoliation behavior of epoxy/clay nanocomposite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(2): 30-34.

[3] Wang B, Sain M, Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale [J]. Applied Composite Materials, 2007, 14(2): 89-103.

[4] Azizi Samir M A S, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 612-626.

[5] Abe K, Iwamoto S, Yano H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood [J]. Biomacromolecules, 2007, 8(10): 3276-3278.

[6] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - wheat straw and soy hulls [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(6): 1664-1671.

[7] Jayakumar R, Prabaharan M, Nair S, et al. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications [J]. Biotechnology Advance, 2010, 28(1): 42-150.

[8] Wang S, Chang T, Liang T. Conversion and degradation of shellfish wastes by Serratia sp. TKU016 fermentation for the production of enzymes and bioactive materials [J]. Biodegradation, 2010, 21(3): 321-333.

[9] Muzzarelli R A A, Morganti P, Morganti G, et al. Chitin nanofibrils/chitosan glycolate composites as wound medicaments [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(3): 274-284.

[10] Ifuku S, Saimoto H. Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications [J]. Nanoscale, 2012, 4(11): 3308-3318.

[11] Fan Y, Saito T, Isogai A. Preparation of chitin nanofibers from squid pen β-chitin by simple mechanical treatment under acid conditions [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(7): 1919-1923.

[12] Fan Y, Saito T, Isogai A. Chitin nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of α-chitin [J]. Biomacromolecules, 2007, 9(1): 192-198.

[13] 魏　静, 万玉芹, 王鸿博. 甲壳素纳米晶须/聚乳酸复合纤维膜的制备及表征 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(11): 68-70.
Wei Jing, Wan Yuqin, Wang Hongbo. Preparation and characterization of chitin nano-whisker/poly (lactic acid) composite fiber membrane [J]. New Chemical Materials, 2012, 40(11): 68-70.

[14] 刘　玲, 郭海福, 曾幸荣, 等. PVAc-nano-OMMT/PP-EVA复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 64-69.
Liu Ling, Guo Haifu, Zeng Xingrong, et al. Preparation and properties of PVAc-nano-OMMT/PP-EVA composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 64-69.

[15] 刘平生, 李　利, 周宁琳, 等. 蒙脱土/聚丙烯酸高吸水性树脂的合成 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 44-48.
Liu Pingsheng, Li Li, Zhou Ninglin, et al. Synthesis of montmorillonite/poly (acrylic acid) superabsorbent resin [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 44-48.

[16] Messersmith P B, Giannelis E P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(10): 1719-1725.

[17] Michael A, Philipe D. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and use of a new class of material [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 28(1): 10-13.

[18] 王　丽, 庞方亮, 王爱勤. 木质纤维素-蒙脱土纳米复合材料的制备 [J]. 功能高分子学报, 2010, 23(1): 103-108.
Wang Li, Pang Fangliang, Wang Aiqin. Preparation of lignocellulose-montmorillonite nanocomposites [J]. Journal of Functional Polymer, 2010, 23(1): 103-108.

[19] Shaya M, Mat U W, Ismail A F, et al. Preparation of regenerated cellulose/montmorillonite nanocomposite films via ionic liquids [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1251-1257.

[20] Ana E S V, Farayde M F, Luiz H, et al. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1302-1310.

[21] Ifuku S, Nogi M, Abe K, et al. Preparation of chitin nanofibers with a uniform width as a-chitin from crab shells [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(6): 1584-1588.

[22] Shams M, Ifuku S, Nogi M, et al. Fabrication of optically transparent chitin nanocomposites [J]. Applied Physics A, 2011, 102(2): 325-331.

[23] 向　莹, 刘全校, 张　勇, 等. 蒙脱土的改性方法及应用现状 [J]. 北京印刷学院学报, 2007, 15(4): 30-33.
Xiang Ying, Liu Quanxiao, Zhang Yong, et al. Modifying methods of montmorillonites and their applications [J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2007, 15(4): 30-33.

[24] 王　丽, 王爱勤. 壳聚糖/蒙脱土纳米复合材料的制备及对染料的吸附性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 104-107.
Wang Li, Wang Aiqin. Preparation of chitosan/montmorillonite nanocomposites and theirs adsorption properties for congo red dye [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5): 104-107.