

# 氯化铁体系绿色高效催化制备纳米纤维素

卢麒麟<sup>1</sup>, 唐丽荣<sup>2</sup>, 游惠娟<sup>1</sup>, 胡阳<sup>1</sup>, 陈燕丹<sup>1</sup>, 陈学榕<sup>1</sup>, 黄彪<sup>1</sup>

1. 福建农林大学材料工程学院, 福州 350002
2. 福建农林大学金山学院, 福州 350002

**摘要** 采用氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )催化水解法制备纳米纤维素(CNC), 考查了反应温度、反应时间、 $\text{FeCl}_3$ 用量、超声时间等因素对CNC得率的影响。结果表明, 反应温度 $110^\circ\text{C}$ , 反应时间60 min,  $\text{FeCl}_3$ 质量分数10%, 超声时间180 min时, CNC得率最高, 达22%。采用傅里叶红外光谱仪(FIR)、透射电镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、Zeta电位测定仪等对CNC的结构、形貌、谱学性质和晶体性能、分散在液相介质中带电颗粒的有效电荷进行了表征, 结果表明, 电镜观察CNC为棒状, 直径20~50 nm, 长200~300 nm; XRD分析表明, CNC属于纤维素I, 结晶度达到76.2%, 较纸浆纤维显著提高; Zeta电位测定结果显示, CNC在水溶液中具有良好的分散稳定性。该催化制备体系具有绿色环保、反应条件温和、容易控制、操作简单等优点, 单根纳米纤维呈棒状, 纤维之间相互交织成网状, 有利于其在复合材料中的应用。

**关键词** 氯化铁; 纳米纤维素; 复合材料

**中图分类号** O636.1

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.008

## Environmentally-friendly and Efficient Preparation of Cellulose Nanocrystals by $\text{FeCl}_3$ -catalyzed Hydrolysis of Cellulose

LU Qilin<sup>1</sup>, TANG Lirong<sup>2</sup>, YOU Huijuan<sup>1</sup>, HU Yang<sup>1</sup>, CHEN Yandan<sup>1</sup>, CHEN Xuerong<sup>1</sup>, HUANG Biao<sup>1</sup>

1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China
2. Jinshan College, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

**Abstract** Cellulose nanocrystals (CNC) were prepared by  $\text{FeCl}_3$ -catalyzed hydrolysis of cellulose. The effects of temperature, reaction time, the content of  $\text{FeCl}_3$  and ultrasonic time on the yield of CNC were analyzed. The results show that at the temperature of  $110^\circ\text{C}$ , with reaction time of 60 min, 10%  $\text{FeCl}_3$ , and ultrasonic time of 180 min, the yield of CNC reached 22%. The structural, morphological, spectroscopic and crystal properties of CNC and the charges of charged particles dispersed in the liquid phase were investigated using fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Zetasizer. The TEM image shows that CNC are rod-like with the diameter of 20–50 nm, the length of 200–300 nm. XRD spectra shows that CNC are cellulose I with crystallinity of 76.2%. Zeta potential text shows that CNC are well dispersed in water. This catalyst system is environmentally friendly, with mild reaction conditions and simple operations. The obtained CNC have a network structure, which benefits their application in composites.

**Keywords**  $\text{FeCl}_3$ ; cellulose nanocrystals; composite

纳米纤维素与天然纤维素及微晶纤维素相比, 具有许多优良性能, 如高结晶度、高强度、高透明性、较大的比表面积<sup>[1,2]</sup>, 这些优异的性能使纳米纤维素在医药、化工、造纸、纺

织及复合材料等领域具有广阔的应用前景。

目前已报道的纳米晶体纤维素的制备方法主要有水解法<sup>[3]</sup>, 离子交换树脂法<sup>[4]</sup>, 生物法<sup>[5]</sup>。采用硫酸等强酸的水解法

收稿日期: 2013-12-16; 修回日期: 2014-01-15

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项(201204801); 国家自然科学基金项目(31170520; 31000276)

作者简介: 卢麒麟, 博士研究生, 研究方向为植物资源化学与新材料, 电子信箱: fjlucilin@hotmail.com; 黄彪(通信作者), 教授, 研究方向为植物资源化学与新材料, 电子信箱: fjhuangbiao@hotmail.com

引用格式: 卢麒麟, 唐丽荣, 游惠娟, 等. 氯化铁体系绿色高效催化制备纳米纤维素[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 56–60.

对纤维素降解程度不易控制,且对设备腐蚀较大,后处理会产生大量酸废液,对环境污染大;生物法虽然环境友好,但工艺复杂,制备周期长;离子交换树脂法成本高。因此开发高效、绿色、低成本的纳米纤维素制备方法是十分必要的。

氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )是一种路易斯(Lewis)酸,作为催化剂广泛应用于酯化、缩合、成醚、氧化等化学反应中,具有催化活性高、不产生污染、可重复使用、价格低廉等优点。 $\text{Fe}^{3+}$ 是外层轨道未被电子完全充满的离子, $\text{FeCl}_3$ 对含氧化合物的催化通常认为是 $\text{Fe}^{3+}$ 的外层空轨道与含氧化合物的某些部位络合形成配位键并降低活化能力,起到催化作用。 $\text{FeCl}_3$ 催化水解反应条件温和、对设备腐蚀小、操作简单、反应周期短、成本低、绿色环保。伯永科等<sup>[6]</sup>研究发现,在秸秆纤维素的酸水解过程中加入氯化铜、氯化亚铁、氯化锌等金属盐均能促使水解效率的提高。黄彪等<sup>[7]</sup>将纤维素加入到氯化钙、氯化锌、硫酸铁等金属盐的高沸点醇溶液中,加热到一定的温度,纤维素的聚合度下降,结晶度提高,获得了直径10~20 nm,长度200 nm左右的微纳米纤维素。金属离子催化剂能够提高纤维素的降解速率,可作为改进纳米纤维素制备方法的一个重要途径。目前对金属离子催化剂种类的选择、用量的大小、及其对纤维素催化作用的机理还有待进一步探索,为从纤维中分离制备结晶度高、粒径小、分散性能好的纳米纤维素,本研究采用 $\text{FeCl}_3$ 体系催化纸浆的水解反应,结合超声波的空化作用制备纳米纤维素(CNC),并对CNC的形貌、结构、谱学性能及分散稳定性进行分析表征。

## 1 实验过程

### 1.1 材料及仪器

纸浆(取自邵武市造纸厂); $\text{FeCl}_3$ 、甘油等化学试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂);JEM-1010透射电镜(TEM, JEOL公司,日本);Nicolet 380傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Electron公司,美国);X'Pert Pro MPD多功能X射线粉末衍射仪(Philips公司,荷兰);SZP-06 Zeta电位测定仪(BTG公司,瑞典);电热恒温油浴锅(DU-20,上海一恒科学仪器有限公司);真空冷冻干燥仪(北京博医康实验仪器厂)。

### 1.2 纳米纤维素的制备

取一定量的 $\text{FeCl}_3$ ,加入到20 g甘油中, $\text{FeCl}_3$ 的质量分数取0~20%(与甘油的质量比),放入电热恒温油浴锅中升温加热,待 $\text{FeCl}_3$ 完全溶解后加入1 g纸浆,恒温反应,温度取90~130 °C,反应时间取30~150 min,分别考查 $\text{FeCl}_3$ 的质量分数、反应温度、反应时间对反应的影响,以确定较佳的反应条件。反应结束,加入大量去离子水,析出纤维素,高速离心(9000 r/min, 10 min)去除甘油、 $\text{FeCl}_3$ 和水的混合液,收集下层样品,进行超声处理(频率40 kHz,功率250 W),超声时间取60~250 min,考查超声时间对纳米纤维素得率的影响。超声反应结束,离心(5000 r/min, 5 min)收集上层乳白色悬浮液,

即为纳米纤维素悬浮液。将此悬浮液放入真空冷冻干燥仪(北京博医康实验仪器厂),-55 °C下冷冻后于25  $\mu\text{Pa}$ 下冷冻干燥。干燥后得到纳米纤维素粉末。

### 1.3 纳米纤维素得率

取20 mL纳米纤维素悬浮液于称量瓶中,冷冻干燥48 h,称重。纳米纤维素得率由式(1)得出。

$$Y = \frac{(m_1 - m_2)v_1}{mv_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $m_1$ 为干燥后样品与称量瓶的总质量,g; $m_2$ 为称量瓶的质量,g; $m$ 为纸浆的质量,g; $v_1$ 为纳米纤维素悬浮液的总体积,mL; $v_2$ 为量取的纳米纤维素体积,mL。

### 1.4 样品性能及表征

采用Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱仪对样品化学基团进行表征,1 mg样品和100 mg KBr混合后压片测试,扫描范围在4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。采用JEM-1010透射电镜对CNC微观形貌进行观察,CNC悬浮液超声分散40 min,磷钨酸染色,滴到涂有碳膜的铜网上观察。采用X'Pert Pro MPD多功能X射线粉末衍射仪对样品的晶体结构进行观察,具体操作条件为:特征射线CuK $\alpha$ ,Ni片滤波,电压80 kV,扫描角度( $2\theta$ )范围为6°~90°,扫描速度为0.1(°)/s,步距0.013°。采用SZP-06型Zeta电位测定仪测量样品的表面电荷。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响CNC得率的因素分析

#### 2.1.1 反应温度对CNC得率的影响

取1 g纸浆,20 g甘油,在 $\text{FeCl}_3$ 质量分数为10%(与甘油的质量比)、反应时间60 min、超声时间180 min条件下,考查反应温度对CNC得率的影响(图1)。由图1可知,90~110 °C,随着反应温度的升高,CNC得率增大,110 °C时,CNC得率达到最大(21.2%);超过110 °C后,随着反应温度的升高,CNC得率呈下降趋势。这是因为在一定的温度范围内,升高温度能够促进纤维素分子内氢键的断裂,导致纤维素聚合度降低,粒径减小,但温度太高会使纤维素发生水解和氧化降解,生成酮、有机酸、CO、 $\text{CH}_4$ 等<sup>[8]</sup>,导致得率下降。

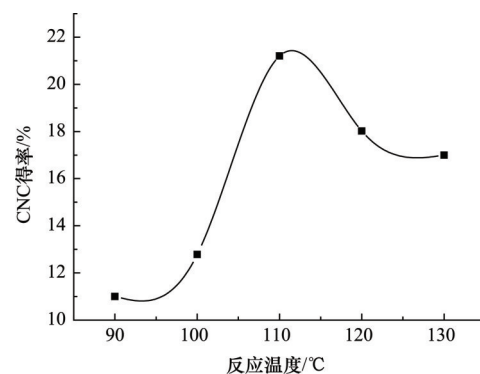


图1 反应温度对CNC得率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on the yield of CNC

### 2.1.2 FeCl<sub>3</sub>用量对CNC得率的影响

取1 g纸浆, 20 g甘油, 在反应温度110℃、反应时间60 min、超声时间180 min的条件下, 考察FeCl<sub>3</sub>用量对CNC得率的影响(图2)。由图2可知, 随着FeCl<sub>3</sub>用量的增加, CNC得率增大, FeCl<sub>3</sub>的质量分数为10%时, CNC得率达到最大(22%), 而后增加FeCl<sub>3</sub>用量, CNC得率呈下降趋势。这是因为纤维素葡萄糖单元上的C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>的羟基氧原子较活泼, 呈极性, 容易吸附Fe<sup>3+</sup>, 由于金属离子的吸附, 使得吡喃环单体上的碳原子及氧原子的电子受到不同程度的影响, 导致键能降低、吡喃环变形, 使得纤维素热稳定性降低, 更易发生水解<sup>[9,10]</sup>。因此增加FeCl<sub>3</sub>用量可使CNC得率增加, 但当FeCl<sub>3</sub>用量过大时, Fe<sup>3+</sup>的外层空轨道与纤维素羟基氧原子形成较牢固和稳定的复合物, 在溶剂作用下形成Lewis酸部位, 产生较多的催化活性中心, 导致水解反应速率太快, 促进了副反应的大量发生<sup>[11,12]</sup>, 致使CNC得率下降。

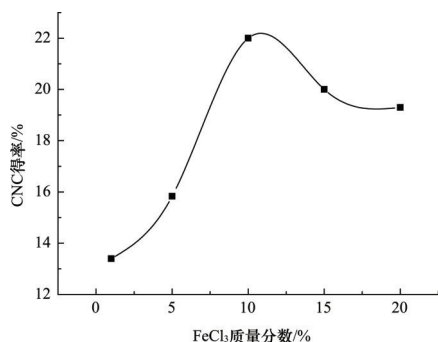


图2 FeCl<sub>3</sub>用量对CNC得率的影响

Fig. 2 Effect of FeCl<sub>3</sub> content on the yield of CNC

### 2.1.3 反应时间对CNC得率的影响

取1 g纸浆, 20 g甘油, 在FeCl<sub>3</sub>质量分数为10%、反应温度110℃、超声时间180 min条件下, 考察反应时间对CNC得率的影响(图3)。由图3可知, 30~60 min, 随着反应时间增加, CNC得率增大, 反应时间为60 min时, 得率达到最大(22%); 超过60 min, 随着反应时间增加, CNC得率呈下降趋势。这是因为随着反应时间的增加, 纤维素在FeCl<sub>3</sub>的催化作用下, 内部的致密结构逐渐变得松散, 糖苷键发生断裂, 聚合度下降, 无定形区受到破坏, 最终形成纤维素纳米晶体<sup>[13]</sup>。反应时间太长, 会使纤维素过度降解, 部分结晶区受到破坏, 导致CNC得率降低。

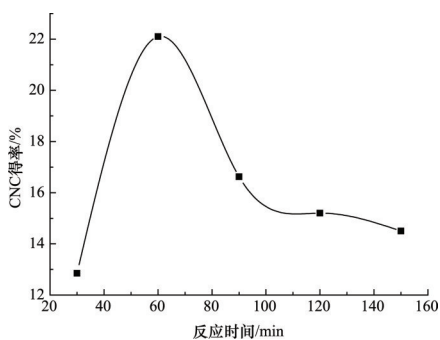


图3 反应时间对CNC得率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the yield of CNC

### 2.1.4 超声时间对CNC得率的影响

取1 g纸浆, 20 g甘油, 在FeCl<sub>3</sub>质量分数为10%、反应温度110℃、反应时间60 min条件下, 考查超声时间对CNC得率的影响(图4)。由图4可知, 60~180 min, 随着超声时间增加, CNC得率增大, 超声时间为180 min时, 得率达到最大(21.9%); 超过180 min, 随着超声时间增加, CNC得率呈下降趋势。这是因为纤维素经FeCl<sub>3</sub>体系处理后聚合度下降, 降解为微纳米纤维素, 同时纤维素分子间的氢键断裂, 此时纤维素的大分子结构变得松散, 容易在外力作用下破碎成纳米纤维素, 只需温和的超声处理就可以实现这一过程。超声过程中, 超声波在液体中产生强烈空化作用, 空化泡破碎产生的局部高压、高温、强烈的冲击波和微射流将纤维素颗粒进一步破碎<sup>[14,15]</sup>, CNC得率增加; 超声时间超过180 min, 随着超声时间增加, 在空化泡崩溃时冲击波的不断冲击作用下, 纤维素的结晶结构受到一定程度的破坏, 因此CNC得率降低。

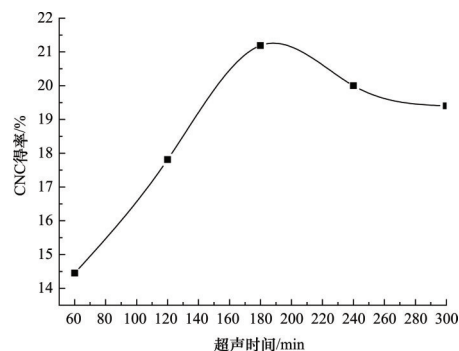


图4 超声时间对CNC得率的影响

Fig. 4 Effect of ultrasonic time on the yield of CNC

## 2.2 纳米纤维素的红外光谱表征

图5为纸浆与CNC的红外光谱图。3380 cm<sup>-1</sup>附近的强吸收峰对应羟基的O—H伸缩振动吸收, 2900 cm<sup>-1</sup>对应—CH<sub>2</sub>的伸缩与反伸缩振动吸收<sup>[16]</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup>附近较强的吸收峰代表C—O单键的伸缩振动, 1640 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰对应C=C双键的伸缩振动吸收, 1380 cm<sup>-1</sup>对应C—H单键的弯曲振动吸收; 885 cm<sup>-1</sup>附近有吸收峰出现, 对应纤维素糖苷键O—H伸缩振动, 是纤维素的特征吸收峰<sup>[17]</sup>。对比纸浆纤维与由其制备的CNC的红外图谱可知, CNC的特征吸收峰并未发生明显改变, 说明制备的CNC化学结构未被破坏、改变, 仍然保持着纤维素的基本化学结构。

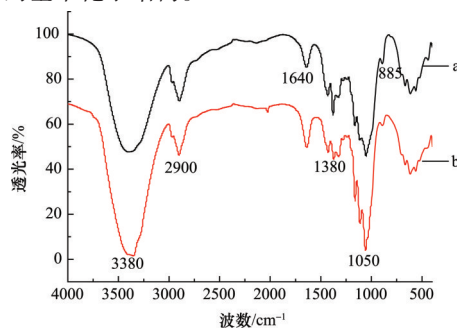


图5 纸浆(a)和CNC(b)的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of pulp (a) and CNC (b)

### 2.3 纳米纤维素的微观形貌

目前国内外研究中制备的纳米纤维素主要有棒状、颗粒状、网络状3种形态,纳米纤维素的微观形貌对其性质及应用具有重要影响。棒状纳米纤维素,纤维细长、长径比较大;颗粒状纳米纤维素,纤维长度较短、长径比较小、比表面积大、化学反应活性高;网络状纳米纤维素,保留了微细纤维的形态而且尺寸达到了纳米尺度、与其他材料的亲和力强<sup>[18]</sup>。透射电镜分辨率达到0.1~0.2 nm,可用于观察物质的超微结构,因此可以采用透射电镜观察纳米纤维素微观形貌。图6为CNC的透射电镜图,可以观察到FeCl<sub>3</sub>催化水解制备的单根纳米纤维呈棒状,直径分布均匀,直径20~50 nm,长度200~300 nm,纳米纤维相互之间并未发生因羟基含量较高而产生团聚的现象,而是相互交织成网状。

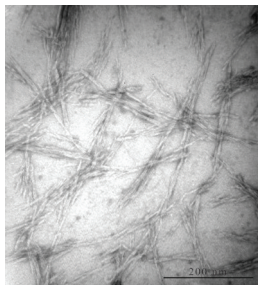


图6 纳米纤维素的TEM图  
Fig. 6 TEM image of CNC

### 2.4 纳米纤维素的晶体结构

采用X射线粉末衍射仪对纳米纤维素的晶体结构进行分析。结晶度的计算采用Segal等<sup>[19]</sup>提出的经验结晶指数( $C_I$ )计算,这是一种通过X射线衍射图谱快速判断结晶度大小的方法。

$$C_I = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $I_{002}$ 为(002)晶面的衍射强度, $I_{am}$ 为无定形区的衍射强度。

图7为纸浆和CNC的XRD谱图。由图7可知,2 $\theta$ 为17°、18°、26°时出现较强的衍射峰,代表典型的纤维素I的特征衍射峰。按照式(1),CNC的结晶度为76.2%,纸

浆的结晶度为65%,FeCl<sub>3</sub>催化水解制备的CNC结晶度较纸浆的显著提高。FeCl<sub>3</sub>催化水解反应过程中,纤维素吡喃环单体上的C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>的羟基氧原子吸附Fe<sup>3+</sup>,产生金属离子效应<sup>[20]</sup>,使得C—C和C—O键角发生改变,键能降低,纤维素结构变得疏松,随后超声波作用产生强烈的空化作用,纤维素分子链间氢键断裂,无定形区被破坏,结晶区保留,形成分子排列规整度增强的晶体,因而结晶度增加。CNC的特征衍射峰位置未发生改变,表明反应过程中CNC的晶体结构未被破坏,受破坏的是无定形区和部分有缺陷的结晶区<sup>[21]</sup>。

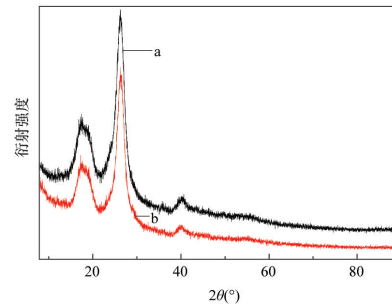


图7 纸浆(a)和CNC(b)的XRD谱图

Fig. 7 XRD patterns of pulp (a) and CNC (b)

### 2.5 纳米纤维素的Zeta电位测定

Zeta电位代表分散在液相介质中带电颗粒的有效电荷,Zeta电位绝对值越大,颗粒间的相互排斥作用越强,分散体系的稳定性越强。纤维素本身含有糖醛酸基、极性羟基等基团,使纤维素纤维在水中表面总是带负电荷。不同反应条件下制备的CNC的Zeta电位值如表1所示。由表1可知,不同制备条件下得到的CNC的Zeta电位值不同,但都较纸浆纤维有所提高,最佳制备条件下获得的CNC的Zeta电位绝对值达到15.6 mV,较纸浆纤维提高较多,表明制备的CNC在水介质中具有良好的分散性。纤维素属于高分子化合物,其性质随颗粒尺寸的减小会发生很大的改变,主要表现在体积效应和表面效应两个方面<sup>[22]</sup>,这两种效应使得CNC的表面官能团密度增大,表面积增加,选择性吸附能力增强,达到吸附平衡的时间缩短,最终导致CNC的稳定性增强。

表1 纳米纤维素悬浮液的Zeta电位

Table 1 Zeta potential values of aqueous suspensions of CNC

样品	Zeta电位/mV
纸浆纤维	-5.4
100℃反应1 h, 10% FeCl <sub>3</sub> , 超声3 h	-8.5
110℃反应1 h, 10% FeCl <sub>3</sub> , 超声3 h	-15.6
120℃反应1 h, 10% FeCl <sub>3</sub> , 超声3 h	-8.3
110℃反应1 h, 5% FeCl <sub>3</sub> , 超声3 h	-7.6
纳米纤维素	
110℃反应1 h, 15% FeCl <sub>3</sub> , 超声3 h	-8.1
110℃反应0.5 h, 10% FeCl <sub>3</sub> , 超声3 h	-8.7
110℃反应1.5 h, 10% FeCl <sub>3</sub> , 超声3 h	-12.6
110℃反应1 h, 10% FeCl <sub>3</sub> , 超声2 h	-10.7
110℃反应1 h, 10% FeCl <sub>3</sub> , 超声4 h	-11.2

### 3 结论

1) 采用  $\text{FeCl}_3$  催化水解制备了性能较好的纳米纤维素, 工艺简单、制备周期短、环境友好。

2) 以  $\text{FeCl}_3$  为催化剂能够催化纤维素水解反应的进行, 促进纤维素分子内氢键的断裂, 提高反应速率。

3) 单根 CNC 呈棒状, 纳米纤维间相互交织成网状结构, 直径 20~50 nm, 长度 200~300 nm, 结晶度达到了 76.2%, 属于纤维素 I。

$\text{FeCl}_3$  是 Lewis 酸, 具有一定的弱氧化性, 可以作为酯化、氧化、缩合等许多有机反应的催化剂, 具有性质稳定、价格便宜、易于回收、可重复使用等特点。 $\text{FeCl}_3$  催化水解法是一种环境友好并具有应用前景的制备纳米纤维素的方法。

#### 参考文献 (References)

- [1] Alemdar A, Sain M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(2): 557-565.
- [2] Samir M A S A, Alloin F, Sanchez J Y, et al. Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(4): 1386-1393.
- [3] Bondeson D, Mathew A, Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2006, 13(2): 171-180.
- [4] 唐丽荣, 黄彪, 戴达松, 等. 阳离子交换树脂催化制备纳米纤维素晶体的谱学性能与流变行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(6): 45-48.
- Tang Lirong, Huang Biao, Dai Dasong, et al. Spectrum and rheological properties of nanocellulose crystal prepared with cation exchange resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(6): 45-48.
- [5] Hayashi N, Kondo T, Ishihara M. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I $\beta$  crystalline domains[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61(2): 191-197.
- [6] 伯永科, 崔海信, 刘淇, 等. 基于金属盐催化剂的秸秆纤维素稀酸水解研究[J]. *中国农学通报*, 2008, 24(9): 435-438.
- Bai Yongke, Cui Haixin, Liu Qi, et al. The research about the corm stover hydrolysis versus the metal salt catalyst with dilute acid[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2008, 24(9): 435-438.
- [7] 黄彪, 欧文, 林雯怡, 等. 一种微纳米纤维素及其制备方法: 中国, 201110246796.5[P]. 2011-08-26.
- Huang Biao, Ou Wen, Lin Wenyi, et al. A kind of micro/nano cellulose and its preparation method: China, 201110246796.5[P]. [2011-08-26].
- [8] 黄金保, 刘朝, 魏顺安. 纤维素单体热解机理的动力学研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(18): 2081-2086.
- Huang Jinbao, Liu Zhao, Wei Shun'an. Thermodynamic studies of pyrolysis mechanism of cellulose monomer[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(18): 2081-2086.
- [9] Lee H S, Volesky B. Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent[J]. *Water Research*, 1997, 31(12): 3082-3088.
- [10] Wornat M J, Nelson P F. Effects of ion-exchanged calcium on brown coal tar composition as determined by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Energy Fuels*, 1992, 6(2): 136-142.
- [11] 刘慧娟. 三氯化铁试剂在炔醇衍生物合成中的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- Liu Huijuan. Application of  $\text{FeCl}_3$  in the synthesis of propargylic derivatives[D]. Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [12] 余景亮. 三氯化铁催化的炔丙基醇和其酯类化合物的亲核取代反应及其在合成呋喃中的应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- Yu Jingliang.  $\text{FeCl}_3$ -catalyzed nucleophilic substitution of propargylic compounds and its application in the synthesis of furans[D]. Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [13] 刘倩, 王树荣, 王凯歌, 等. 纤维素热解过程中活性纤维素的生成和演变机理[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(11): 1957-1963.
- Liu Qian, Wang Shurong, Wang Kaige, et al. Mechanism of formation and consequent evolution of active cellulose during cellulose pyrolysis [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(11): 1957-1963.
- [14] 谢伟, 李瑞. 超声在化工应用中机理的探究[J]. *辽宁化工*, 2010, 39(10): 1044-1046, 1049.
- Xie Wei, Li Rui. Exploration of mechanism of ultrasound used in chemical industry[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2010, 39(10): 1044-1046, 1049.
- [15] 卢芸, 孙庆丰, 李坚. 高频超声法纳米纤丝化纤维素的制备与表征[J]. *科技导报*, 2013, 31(15): 17-22.
- Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of nanofiber films and foams based on ultrasonic nanofibrillated cellulose from wood[J]. *Science & Technology Review*, 2013, 31(15): 17-22.
- [16] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 98-100.
- Li Jian. Wood spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2003: 98-100.
- [17] Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 459-494.
- [18] Rahimi M, Behrooz R. Effect of cellulose characteristic and hydrolyze conditions on morphology and size of nanocrystal cellulose extracted from wheat straw[J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2011, 60(8): 529-541.
- [19] Segal L, Creely J J, Martin A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786-794.
- [20] Pouwels A D, Eijkel G B, Arisz P W, et al. Evidence for oligomers in pyrolysates of microcrystalline cellulose[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1989, 15: 71-84.
- [21] 张力平, 唐焕威, 曲萍, 等. 一维棒状纳米纤维素及光谱性质[J]. *光谱学及光谱分析*, 2011, 31(4): 1097-1100.
- Zhang Liping, Tang Huanwei, Qu Ping, et al. Spectral property of one-dimensional rodlike nano cellulose[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(4): 1097-1100.
- [22] Corre D L, Bras J, Dufresne A. Starch nanoparticles: A review[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(5): 1139-1153.

(责任编辑 王媛媛)