

有机酸催化一锅法制备乙酰化纤维素纳米晶

刘治梅 具本植* 张淑芬

(大连理工大学精细化工国家重点实验室,大连 116012)

摘 要 以对甲苯磺酸为催化剂,滤纸和乙酸为原料,采用一锅法制备了乙酰化纤维素纳米晶(CNC-Ac),并优化了反应条件。结果表明,当对甲苯磺酸和滤纸的质量比为 1:1 时,较佳反应条件为:90%(wt,质量分数)乙酸水溶液和对甲苯磺酸质量比为 10:1,反应温度为 90℃,反应时间为 90min,该条件下得到的 CNC-Ac 的产率为 79%,分子取代度为 0.8。采用 SEM、FT-IR、XRD 等对 CNC-Ac 的结构形态进行了表征。研究了 CNC-Ac 对醋酸纤维素膜的增强性能,结果表明,当 CNC-Ac 的质量分数为 2% 时,得到的醋酸纤维素-CNC-Ac 纳米复合膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为纯醋酸纤维素膜的 6.6 倍和 1.3 倍。

关键词 一锅法,滤纸,乙酰化纤维素纳米晶,有机酸催化,纳米复合膜

One-pot preparation of CNC-Ac by organic acid catalysis

Liu Zhimei Ju Benzhi Zhang Shufen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract The acetylated cellulose nanocrystals (CNC-Ac) were prepared by a one-pot method using p-toluenesulfonic acid as a catalyst, filter paper and acetic acid as raw materials, and the reaction conditions were optimized. The results shown that when the mass ratio of p-toluenesulfonic acid to filter paper was 1:1, the optimum conditions were as follows: the mass ratio of 90wt% acetic acid aqueous solution to p-toluenesulfonic acid was 10:1, and the reaction temperature was 90℃. The reaction time was 90 min. The yield of obtained CNC-Ac was 79%, and the degree of molecular substitution was 0.8. The structure and morphology of CNC-Ac were characterized by SEM, FT-IR and XRD. The enhancement performance of CNC-Ac on cellulose acetate membrane was studied. The results showed that when the mass percentage of CNC-Ac was 2%, the obtained cellulose acetate-CNC-Ac nanocomposite membrane was better than pure cellulose acetate membrane. The tensile strength and the elongation at break were increased by 6.6 times and 1.3 times, respectively.

Key words one-pot method, filter paper, acetylated cellulose nanocrystal, organic acid catalysis, nanocomposite film

纤维素纳米晶(CNC)由于具有良好生物相容性、生物降解性、质轻、无毒、坚硬和可再生等特性^[1-2],将其作为补强剂制备纳米复合材料已成为当今热点研究领域^[3]。但在制备纳米复合材料过程中,CNC 具有强烈的聚集倾向,从而严重降低了其补强性能^[4-5]。解决团聚问题最常用的策略就是通过纤维素表面羟基的酯化^[6]、醚化反应^[7]和接枝共聚反应^[8]等,在表面接枝疏水性基团(包括疏水性小分子基团或疏水性高分子链)^[9]。疏水化的 CNC 可

分散在低极性溶剂中,并与高分子溶液混合或干燥后直接与高分子熔融混合,制备 CNC 纳米复合材料。

目前,制备疏水化 CNC 一般分为两步:第一步,以无机酸如硫酸或盐酸为催化剂,水为分散介质,通过酸降解,将天然纤维素中的非结晶区降解掉,保留致密的结晶区而得到 CNC;第二步,将得到的 CNC 分散在吡啶中,以乙酸酐为疏水化试剂通过费舍尔酯化反应制备乙酰化 CNC(CNC-Ac)^[10]。

基金项目:国家自然科学基金(21376041,21878036)

作者简介:刘治梅(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为有机酸催化纤维素纳米晶的制备。

联系人:具本植(1962-),男,教授,主要研究方向为天然高分子淀粉和纤维素的改性与应用。

第一步用无机酸降解制备 CNC 的主要缺陷在于无机酸难以回收、水用量大、设备腐蚀严重等。按照现有的工艺生产 CNC 需使用大量的无机酸,如每生产 1kg CNC 需要近 9kg 的浓硫酸,属于非环境友好、高成本、难以实现工业化生产的工艺^[11]。近年来发展的用固体有机酸制备 CNC 的方法可以克服使用无机酸带来的一系列问题,其最大的优势就是固体有机酸可回收再利用^[12-13]。第二步费舍尔酯化反应存在的问题为,乙酰化之前必须将作为分散剂的水去除,为此,需使用大量的有机溶剂去除 CNC 悬浮液中的水,或进行冷冻干燥^[14]。这两种去水过程即耗时又耗能,处理成本高。近年来出现的一锅法可有效解决上述问题,主要优势包括成本低、使用低毒性溶剂和反应的高原子经济性。如 Braun 等^[15]用盐酸做催化剂,乙酸做乙酰化试剂,采用一锅法制备出了 CNC-Ac。Yan 等^[16]使用无水多磷酸和磷酸做催化剂,乙酸酐作为乙酰化试剂,制备出 CNC-Ac。但尚未见采用可回收等优势有机酸作为催化剂的一锅法。

为此,本课题组以强酸性有机酸-对甲基苯磺酸为催化剂,乙酸作为分散剂,采用乙酰化试剂一锅法制备 CNC-Ac,以期改善现有方法的不足。此方法过程简单,能耗小,制备的纳米晶产率和取代度较高。与使用无机酸相比,该方法符合绿色化学原则。最重要的是,CNC 的制备和疏水化可以同时进行,既增加了其在极性较低溶剂中的分散性,又消除了多步反应带来的一系列问题。最后,以制得的 CNC-Ac 为补强剂,制备出醋酸纤维素纳米复合材料,大大提高了醋酸纤维素机械性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

大张活性滤纸,杭州富阳特种纸业有限公司;对甲基苯磺酸一水合物(质量分数大于 98.5%,分析纯),阿拉丁试剂有限公司;冰醋酸、*N,N*-二甲基乙酰胺和丙酮,均为分析纯,购自天津市大茂试剂场;邻苯二甲酸二丁酯(分析纯),天津博迪化工有限公司;氢氧化钠(分析纯),天津市天利化学试剂有限公司;浓盐酸(浓度为 12mol/L)和无水乙醇,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;MD1444 透析袋(8000~14000),上海源叶生物科技有限公司。

高级傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,6700 型),美国 ThermoFisher 公司;X 射线多晶衍射分析仪

(XRD,SmartLab 型),日本岛津公司;冷场扫描电镜(SEM,SU8220),日本日立高新技术公司;拉伸测试仪(PT-305 型),东莞市普赛特检测设备有限公司;低温冷冻干燥器(FD-1-80 型),北京博医康实验仪器有限公司;台式高速离心机(TG16-WS 型),Cence 湘仪离心机仪器有限公司;搅拌器(EUROSTAR 20),广州仪科实验室技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CNC-Ac 的制备

将 5g 滤纸,浸泡在由 50g 质量分数为 90%的乙酸和 5g 对甲基苯磺酸组成的混酸中,过夜;将获得的悬浮液以 300r/min 的速率搅拌,并加热到反应温度,在敞口三口瓶中水解 30min,去除水分,然后将其密封继续反应;反应结束后,冰浴冷却搅拌 2h,离心回收混酸;最终得到的固体沉淀用去离子水反复洗涤、透析、旋蒸和冷冻干燥,即得到 CNC-Ac。

1.2.2 醋酸纤维素-CNC-Ac 纳米复合膜的制备

首先称取一定量的醋酸纤维素放入烧杯中,加入质量比为 2:1 的丙酮/*N,N*-二甲基乙酰胺混合溶剂;保持醋酸纤维素的质量分数为 15%,加入相对于醋酸纤维素质量分数为 30%的增塑剂邻苯二甲酸二丁酯,在 40℃下密封磁力搅拌 24h 后,静置消泡;在上述制取的醋酸纤维素溶液中加入一定量的 CNC-Ac,分别制备 CNC-Ac 浓度为 1%、2%、3%和 4%的混合液,在 40℃下密封磁力搅拌 24h 后,静置消泡;消泡完成后,把反应液浇筑到玻璃基板上,在 40℃的加热板上加热蒸发掉溶剂,将薄膜揭下,即得到醋酸纤维素-CNC-Ac 纳米复合膜。

1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 形貌测试

使用 SU8220 冷场扫描电镜进行了形貌测定。具体制样方法为:将制得的 CNC-Ac 分散液配置成质量浓度为 0.01%~0.05%的胶体溶液,将其滴在硅片上,在 60℃下蒸干水分制成样品,然后进行测试。

1.3.2 取代度的测定

采用滴定法对制得的 CNC-Ac 的取代度(DS)进行测试^[17]。具体方法如下:将经过冷冻干燥的 CNC-Ac 样品,在 105℃的烘箱中烘干 2h,然后准确称量 40mg 样品于锥形瓶中,再加入 16mL 75%的乙醇,超声 20min,使样品均匀分散;为使 CNC-Ac 进一步润胀,将其放入 60℃水浴锅里保温 30min;然后准确加入 5mL 0.1mol/L NaOH 溶液,再次超

声 20min; 室温下静置 24h, 过量的 NaOH 以酚酞为指示剂用 0.1mol/L HCl 溶液滴定。采用公式(1)计算 CNC-Ac 的取代度。

$$DS = \frac{162n}{m + n(18.02 - M_w)} \quad (1)$$

其中, $n = V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}}$ 。

式中, DS 表示 CNC-Ac 中乙酰基的取代度; 162 为纤维素无水葡萄糖单元摩尔质量, g/mol; M_w 为一个取代基取代的无水葡萄糖单元摩尔质量的净增值, g/mol; m 为试样的绝干质量, g; n 为试样中所含乙酰基的物质的量, mol; $V_{\text{NaOH}} = 10\text{mL}$; V_{HCl} 为到达滴定终点时消耗 HCl 标准溶液的体积, mL; C_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液的浓度, mol/L; C_{HCl} 为 HCl 标准溶液的浓度, mol/L。

1.3.3 FT-IR 测试

取少量冷冻干燥后的 CNC-Ac 样品, 用溴化钾压片法, 在 $40 \sim 5000\text{cm}^{-1}$ 范围内, 使用 6700 型高级傅里叶变换红外光谱仪对其进行 FT-IR 表征。

1.3.4 分散性测试

将冷冻干燥后的 CNC-Ac 分别分散于水、丙酮和 N,N -二甲基乙酰胺中, 超声分散 3h, 配置成质量分数为 1% 相对稳定的胶体溶液, 静置 24h 观察其分散性。

1.3.5 XRD 测试表征

使用 Smart Lab9 X 射线衍射仪对原料和制得

的 CNC-Ac 进行测试, 测试条件为: 以 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\text{nm}$) 为靶材, 扫描范围 $2\theta = 10 \sim 50^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。应用 Turley 公式[式(2)]计算样品的结晶度^[18]。

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, CrI 表示相对结晶度的百分率, %; I_{002} 为 002 晶格衍射角的极大强度; I_{am} 为 2θ 角近于 18° 时非结晶背景的衍射的散射强度。

1.3.6 醋酸纤维素-CNC-Ac 复合膜机械性能的测试

对制得的醋酸纤维素-CNC-Ac 复合膜进行拉伸性能测试。测试在室温条件下进行, 拉伸速率为 $1\text{mm}/\text{min}$, 测试数据选取 5 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

一锅法制备 CNC-Ac 的反应过程如图 1 所示。对甲苯磺酸解离的氢质子不仅作为纤维素无定形区的降解催化剂, 而且可作为 CNC 中的羟基与乙酸的费舍尔酯化反应的催化剂。这一反应过程的主要影响因素有混酸的浓度、反应时间和反应温度。由文献[15]可知, 乙酸的酸性较弱, 但反应过程中没有水无法使纤维素链断开, 所以固定乙酸的质量分数为 90%, 主要探究反应温度和反应时间的影响。

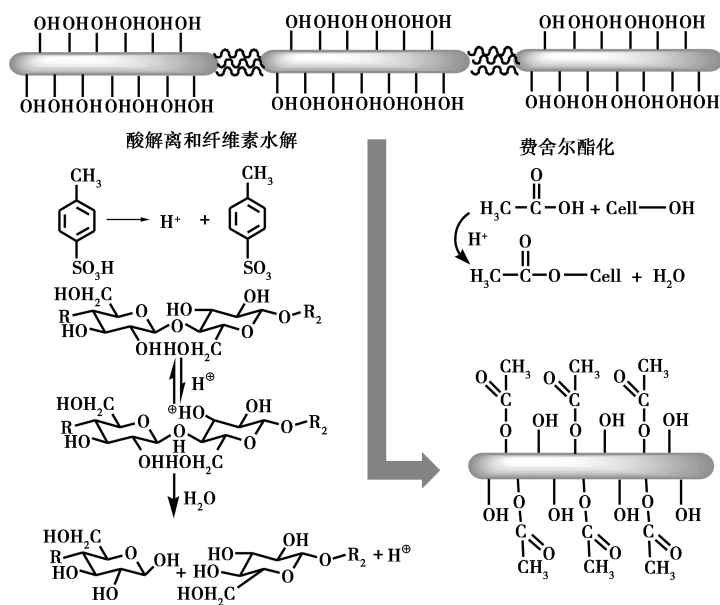


图 1 纤维素降解和酯化反应同时发生的示意图

在反应温度为 80°C , 滤纸与对甲苯磺酸的质量比为 1:1, 90% 乙酸水溶液和对甲苯磺酸质量比为

10:1 的条件下, 研究反应时间对 CNC-Ac 的取代度和产率的影响, 结果如图 2(a) 所示。由图可见, 反

应时间较短时,CNC 的产率和取代度偏低,主要是因为由于反应时间较短,纤维素的非结晶区只有部分降解,得到的 CNC 产率较低;且此时大部分醋酸来不及与 CNC 反应,导致 CNC 的取代度也较低。此后,随着反应时间的延长,取代度和产率都不断增大,当反应时间为 90min 时,产率达到最大值 77.62%,取代度为 0.82;延长反应时间到 120min 时,虽取代度(0.9)有微小增加,但产率(60.11%)明显下降。因此,综合取代度和产率考虑,较佳反应时间为 90min。

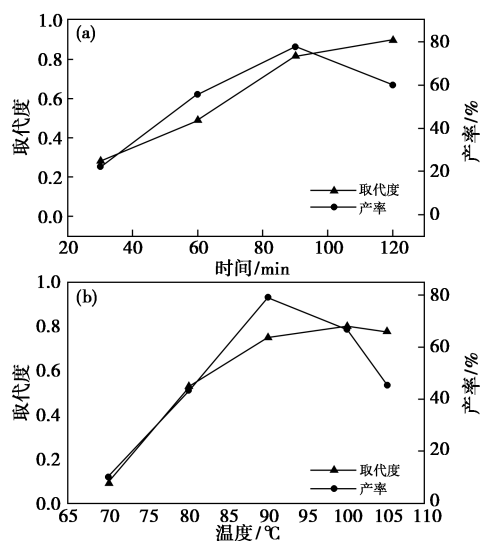


图2 反应时间(a)和反应温度(b)对 CNC-Ac 的取代度和产率的影响

在反应时间为 90min,滤纸与对甲苯磺酸的质量比为 1:1,90%乙酸水溶液和对甲苯磺酸质量比为 10:1 条件下,反应温度对 CNC-Ac 的取代度和反应产率影响如图 2(b)所示。由图可见,反应温度较低时,CNC 的产率和取代度偏低,主要是由于反应温度较低,纤维素的降解速率和 CNC 与醋酸的反应速率都较慢,导致 CNC-Ac 的产率和取代度都偏低。此后,随着反应温度的升高,取代度和产率都不断增大;当反应温度为 90℃时,产率达到最大值为 78.9%,取代度为 0.8;此后继续升高温度到 100℃时,同样出现取代度(0.84)微小增大,产率(66.81%)明显下降的现象,此时 CNC-Ac 应发生了部分碳化。因此,综合取代度和产率考虑,较佳反应温度为 90℃。

综上所述,从制得的 CNC-Ac 的取代度和产率看,在本实验条件范围内,较佳反应条件为:在 90%乙酸水溶液和对甲苯磺酸质量比为 10:1 条件下,反应温度为 90℃,反应时间为 90min,滤纸粉末和对

甲苯磺酸的质量比为 1:1。在此条件下,得到的 CNC-Ac 的取代度为 0.8,产率为 79%。

2.2 CNC-Ac 的 FT-IR 分析

图 3 为滤纸和 CNC-Ac 的 FT-IR 谱图,由图可见,滤纸和 CNC-Ac 的 FT-IR 谱图特征是典型的纤维素谱带。滤纸和 CNC-Ac 在谱图中 3382.27cm^{-1} 及 3343.95cm^{-1} 处是纤维素中羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动吸收峰^[19];在 2900.19cm^{-1} 和 2902.09cm^{-1} 处为纤维素不对称伸缩振动和 $-\text{CH}$ 的伸缩振动引起的吸收峰^[20];在 1056.90cm^{-1} 和 1059.40cm^{-1} 处的吸收峰是纤维素中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吡喃葡萄糖环伸缩振动引起的; 1033cm^{-1} 处是纤维素 $\text{C}-\text{O}$ 振动的特征峰^[21]。另外,在产物 CNC-Ac 的 FT-IR 谱图中, 1734.83cm^{-1} 处的吸收峰是羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰,在 1248cm^{-1} 处的吸收峰是酯基 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰,这些新吸收峰的出现表明乙酸已经被成功接到了 CNC 的表面。

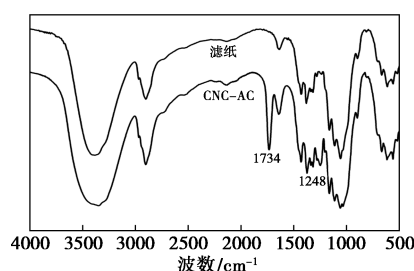


图3 滤纸和 CNC-Ac 的 FT-IR 谱图

2.3 样品的 XRD 分析

天然纤维素(纤维素 I 型)在 4 个晶面有 4 个特征衍射峰,即 2θ 角分别为 14.8° 、 16.3° 、 22.6° 、 34.3° ,对应的 4 个晶面分别为 (101) 、 $(10\bar{1})$ 、 (002) 和 (040) ^[22]。图 4 为样品的 XRD 谱图,由图可见,原料滤纸、CNC 和 CNC-Ac 的 XRD 谱图中都出现了相应的衍射峰,符合纤维素 I 型结构的谱图;且它们的衍射峰基本一致,这表明滤纸纤维素经酸水解后,纤维素晶型不变,仍然保持纤维素 I 型结构。CNC 和 CNC-Ac 的衍射峰相较滤纸的衍射峰变得更加明显、突出,但 CNC-Ac 较 CNC 的衍射峰弱。通过计算,CNC-Ac 的结晶度较滤纸提高了 4% 左右,比 CNC 的结晶度低 2.5% 左右。这主要是因为随着酸解的进行,非结晶区逐渐被降解,结晶区裸露,因此 CNC-Ac 的结晶度逐渐增加;之后,随着乙酰化程度的增大,葡萄糖分子链之间的羟基减少,分子间氢键减少,使得 CNC-Ac 的结晶度略有降低^[23]。

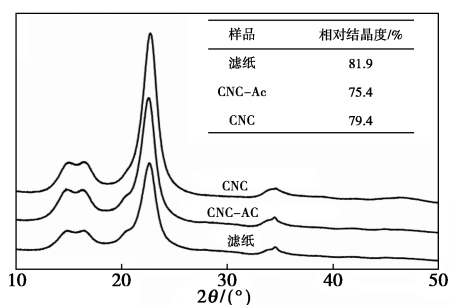


图 4 样品的 XRD 谱图及其相对结晶度(插表)

2.4 CNC-Ac 的形貌研究

CNC-Ac 的 SEM 图见图 5(a), 由图可见, CNC-Ac 呈棒状结构, 平均粒径为 20.67nm, 平均长度为 257.47nm。同时也对得到的 SEM 图进行了粒径[图 5(b)]和长度[图 5(c)]分布测量, 由图可以看出, 制得的 CNC-Ac 长度主要集中在 200~300nm, 宽度主要分布在 15~30nm。

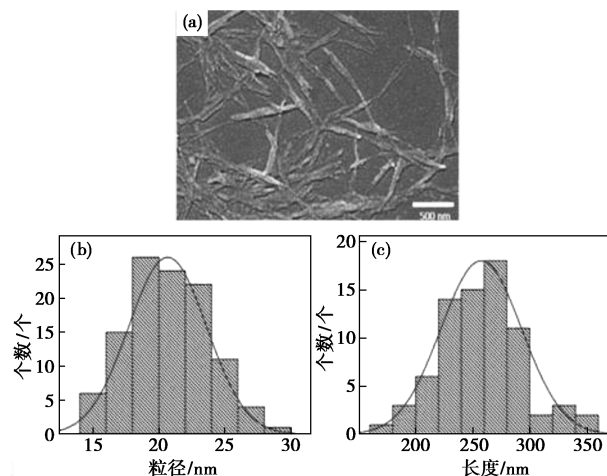
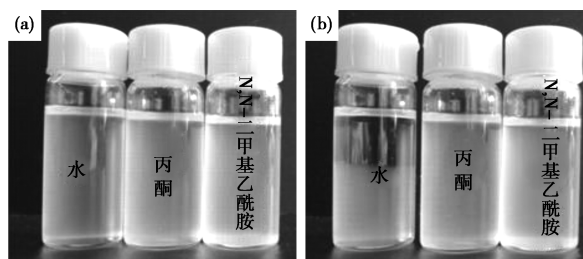


图 5 CNC-Ac 的 SEM 图(a)和粒径(b)、长度(c)分布图

2.5 CNC-Ac 的分散性能研究

CNC-Ac 在有机溶剂中的分散性决定着是否能够充分发挥其补强效果。因此, 考察其在有机溶剂中分散性是非常有必要的, 实验结果如图 6 所示。将冷冻干燥后的 CNC-Ac 分别分散于水、丙酮和 *N,N*-二乙基甲酰胺中超声 3h, 开始时都可以形成稳定的悬浮液[图 6(a)], 但静置 24h 后[图 6(b)], 分散于水中的 CNC-Ac 出现了团聚现象, 而在丙酮和 *N,N*-二乙基甲酰胺中仍可以稳定悬浮。主要原因在于, CNC-Ac 表面的部分羟基被乙酰基取代, 不仅降低了极性, 还阻止了 CNC 表面剩余羟基间的氢键作用。因此, CNC-Ac 可以稳定悬浮分散在极性相对较低的丙酮和 *N,N*-二乙基甲酰胺中。

图 6 CNC-Ac 分别分散于水、丙酮和 *N,N*-二乙基甲酰胺中的照片
[(a)0h; (b)24h]

2.6 醋酸纤维素-CNC-Ac 纳米复合膜的机械性能研究

对醋酸纤维素-CNC-Ac 复合膜进行拉伸性能测试, 测试结果如图 7 所示。从图中可以看出, 加入 CNC-Ac 制得的复合膜明显好于纯醋酸纤维素膜。并且随着 CNC-Ac 含量的增加, 复合膜的机械性能出现了先增加后降低的趋势。这主要是因为随着 CNC-Ac 含量的增加, CNC-Ac 均匀分散于丙酮/*N,N*-二甲基乙酰胺混合溶剂中, 使应力传递更加均匀, 从而明显改善醋酸纤维素的机械性能; 但当 CNC-Ac 含量继续增加时, CNC-Ac 之间会发生轻微团聚, 导致纳米复合膜机械性能的下降。当 CNC-Ac 含量为 2% 时, 其机械性能较好, 其中抗拉强度最大(9.75MPa), 比纯醋酸纤维素膜强度提高 563%; 断裂伸长率为 15.37%, 提高了 27.34%。

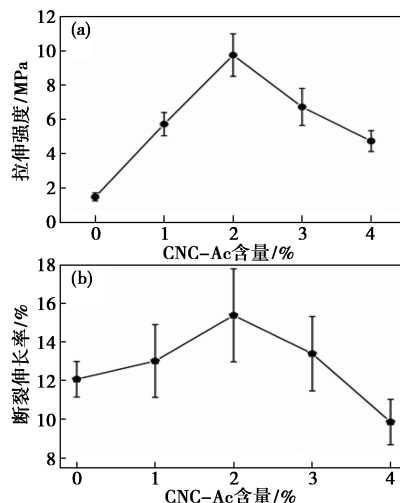


图 7 CNC-Ac 含量对复合膜的抗拉强度(a)和断裂伸长率(b)的影响

3 结论

以价廉、易得的滤纸和乙酸为原料, 采用有机酸催化的方法, 一锅法制备了 CNC-Ac。此法具有过

程简单、耗时短、能耗小的特点。通过条件探究,得到了较高产率和取代度的 CNC-Ac 产品,并且提高了 CNC-Ac 在有机溶剂中的分散性。由 CNC-Ac 和醋酸纤维素制备的纳米复合材料的机械性能有了明显提高。今后,可将 CNC-Ac 进一步应用于改善其他高聚物的机械性能。

参考文献

- [1] Xu X, Wang H, Jiang L, et al. Comparison between cellulose nanocrystal and cellulose nanofibril reinforced poly(ethylene oxide) nanofibers and their novel shish-kebab-like crystalline structures[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(10): 3409-3416.
- [2] Mariano M. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: review of some properties and challenges[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2014, 52(12): 791-806.
- [3] 吴珍珍, 张琳萍, 徐红, 等. 纤维素微纤气凝胶增强聚合物复合材料研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(5): 177-180.
- [4] Ten E, Bahr D F, Li B, et al. Effects of cellulose nanowhiskers on mechanical, dielectric, and rheological properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(7): 2941-2951.
- [5] Gan L, Liao J, Lin N, et al. Focus on gradientwise control of the surface acetylation of cellulose nanocrystals to optimize mechanical reinforcement for hydrophobic polyester-based nanocomposites[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(8): 4725-4736.
- [6] Jansen J C, Cassano R, Trombino S, et al. Polymeric membranes with antioxidant activity based on cellulose esters and poly(vinylidene fluoride)/cellulose ester blends[J]. *Cellulose*, 2011, 18(2): 359-370.
- [7] Yadollahi M, Namazi H, Barkhordari S. Preparation and properties of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide bionanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108(1): 83-90.
- [8] Yan C, Zhang J, Lv Y, et al. Thermoplastic cellulose-graft-poly(L-lactide) copolymers homogeneously synthesized in an ionic liquid with 4-dimethylaminopyridine catalyst[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(8): 2013-2018.
- [9] Boujemaoui A, Mongkhontreerat S, Eva Malmström, et al. Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115(1): 457-464.
- [10] Hu F, Lin N, Chang P R, et al. Reinforcement and nucleation of acetylated cellulose nanocrystals in foamed polyester composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129: 208-215.
- [11] Chen L, Zhu J Y, Baez C, et al. Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids[J]. *RSC Green Chemistry*, 2016, 18(13): 3835-3843.
- [12] Shimizu K I, Satsuma A. ChemInform abstract: toward a rational control of solid acid catalysis for green synthesis and biomass conversion[J]. *Cheminform*, 2011, 4(9): 3140-3153.
- [13] Huang Y B, Yao F. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1095-1111.
- [14] Kabiri R, Namazi H. Nanocrystalline cellulose acetate (NC-CA)/graphene oxide (GO) nanocomposites with enhanced mechanical properties and barrier against water vapor[J]. *Cellulose*, 2014, 21(5): 3527-3539.
- [15] Braun B, Dorgan J R. Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(2): 334-41.
- [16] Yan M, Li S, Zhang M, et al. Characterization of surface acetylated nanocrystalline cellulose by single-step method[J]. *Bioresources*, 2013, 8(4): 6330-6341.
- [17] Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, et al. An efficient method for determination of the degree of substitution of cellulose esters of long chain aliphatic acids[J]. *Cellulose*, 2005, 12(5): 449-458.
- [18] 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.
- [19] Vieira M C, Heinze T, Antonio-Cruz R, et al. Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from Agave lechuguilla, and fourcroydes[J]. *Cellulose*, 2002, 9(2): 203-212.
- [20] Kaushik A, Singh M, Verma G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 337-345.
- [21] 王晓婷, 程隆棣, 刘丽芳. 玉米苞叶及其纤维的基本结构与性能[J]. *纺织学报*, 2016, 07: 7-12.
- [22] Nelson M L, O'Connor R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. part I. spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, 8(3): 1311-1324.
- [23] Xu C, Wu D, Lv Q, et al. Crystallization temperature as the probe to detect polymer-filler compatibility in the poly(ϵ -caprolactone) composites with acetylated cellulose nanocrystal[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(34): 18615-18624.