

氧化程度及钙离子交联对纳米纤维素薄膜物理性能的影响研究

李泉¹, 方浩航², 黄殿贵¹, 黄晓琳², 秦春阳², 李秀荣^{2*}
(1. 广西壮族自治区分析测试研究中心, 广西南宁 530022;
2. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004)

摘要:采用2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化与超声破碎结合的方法制备了不同氧化程度的纳米纤维素(CNF)薄膜,探究次氯酸钠和TEMPO添加量以及Ca²⁺离子交联对CNF薄膜透光性和力学性能的影响。结果表明,增加次氯酸钠和TEMPO添加量,在一定程度上增加了CNF薄膜的透光率,降低了CNF薄膜的雾度;改变次氯酸钠的添加量对CNF薄膜的拉伸强度和弹性模量均有影响,其拉伸强度从50.2 MPa降低至34.7 MPa,弹性模量从4 123.4 MPa增加至5 063.4 MPa,而其断裂伸长率则从3.0%降低至1.6%;改变TEMPO的添加量使CNF薄膜的弹性模量升高,最高可达5 851 MPa,断裂伸长率则会降低,最低为2.9%;Ca²⁺会增强膜的力学性能,交联后CNF薄膜的拉伸强度最高可达122.37 MPa,弹性模量最高可达6 597.1 MPa。研究结果为制备具有良好的光学与力学性能的薄膜及包装材料等提供了技术支撑。

关键词:纳米纤维素薄膜;TEMPO氧化法;Ca²⁺交联;透光性;力学性能

中图分类号:TQ352.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0133-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.024

Effects of TEMPO oxidation degree and Ca²⁺ cross-linking on physical properties of nano cellulose film

LI Quan¹, FANG Hao-hang², HUANG Dian-gui¹, HUANG Xiao-lin²,
QIN Chun-yang², LI Xiu-rong^{2*}

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Analysis and Testing Research Centre, Nanning 530022, China;

2. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Cellulose nanofiber (CNF) film with different oxidation degrees are prepared via a method combining TEMPO oxidation and ultrasonic crushing, and the influences of sodium hypochlorite dosage, TEMPO dosage and Ca²⁺ cross-linking on the light transmittance and mechanical properties of CNF film are investigated. The results indicate that the larger dosages of sodium hypochlorite and TEMPO increase the light transmittance of CNF solution and CNF film, and reduce the haze of CNF film. The addition amount of sodium hypochlorite has an influence on both the tensile strength and elastic modulus of CNF film, making the tensile strength decrease from 50.2 MPa to 34.7 MPa, the elastic modulus increase from 4 123.4 MPa to 5 063.4 MPa, and the elongation at break decrease from 3.0% to 1.6%. Changing the addition amount of TEMPO increases the elastic modulus of CNF film up to 5,851 MPa, and decreases the elongation at break to 2.9%. Ca²⁺ can enhance the mechanical properties of the film. The tensile strength of CNF film after Ca²⁺ cross-linking is up to 122.37 MPa, and the elastic modulus is up to 6 597.1 MPa. This study can provide theoretical basis for the preparation of diaphragms, filter membranes and food packaging film with better optical and mechanical properties.

Key words: nanocellulose film; TEMPO oxidation; Ca²⁺ cross-linking; transparency; mechanical properties

纳米纤维素是一种纯天然的纤维素纳米材料,具有无毒、易降解、力学性能好、高长径比以及化学性能稳定等优良性质,在包装、造纸、生物医药、废水处理等方面受到广泛关注^[1-2]。纳米纤维素薄膜是一种由纳米纤维素的纤维交织形成的薄膜材料,其厚度一般在25~100 nm,其质量极轻、透光性良好、抗张强度优良,具有绝佳的阻隔性和热稳定性,因此

也被称为纳米纸。因其优异性能,可作为光电器件的衬底材料和器件的光管理,还可用作锂电池隔膜、废水处理滤膜、药物缓释载体以及食品包装等^[3-4]。但是受制备方法与纤维素自身结构的影响,不同条件下制备的纳米纤维素膜的物理性能差异较大,从而限制了纳米纤维素薄膜在更多领域的大范围应用。

收稿日期:2024-12-06;修回日期:2025-07-17

基金项目:广西自然科学基金面上项目(2020GXNSFAA297028)

作者简介:李泉(1982-),男,硕士,助理研究员,研究方向为环境科学与工程,coriah@163.com;李秀荣(1977-),女,博士,讲师,研究方向为木材科学与高分子材料,通讯联系人,150111006@qq.com。

为探究制备过程和交联处理对纳米纤维素薄膜性能的影响,本研究利用 TEMPO/NaBr/NaClO 氧化体系处理纸浆纤维,并结合超声波破碎法制备纳米纤维素。采用真空抽滤-直接干燥法制备纳米纤维素薄膜,通过改变次氯酸钠溶液和 TEMPO 的添加量来控制纳米纤维素的氧化程度,研究其对溶液的透光性以及薄膜的透光性和力学性能的影响,并通过研究 Ca^{2+} 交联对纳米纤维素薄膜的透光性和力学性能的影响,探索纳米纤维素薄膜强化方法。

1 实验

1.1 纳米纤维素的制备

称取 20 g 纸浆纤维,加入 1 L 蒸馏水中搅拌均匀后,倒入三口烧瓶之中,再分别加入 0.4 g TEMPO、2 g NaBr 和 160 g NaClO,将三口烧瓶置入 38℃ 恒温水浴锅,不断搅拌混合溶液,使之充分反应。同时,用 pH 计时刻检测三口烧瓶中混合溶液的 pH,加入少量盐酸,当 pH 约为 6~8 后,用浓度为 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液调整 pH,使 pH 维持在 10 左右。随后每次分别加入 160 g 次氯酸钠和少量盐酸启动反应,待 pH 不再发生明显降低后,将溶液静置 12 h。随后去除静置过后的上清液,将下层溶液以离心(6 000 r/min, 5 min)形式使用去离子水反复清洗,直至 pH=7。对清洗过后呈中性的溶液在 5℃ 下进行高强度超声(1.7 kW)处理,直至悬浮液变成澄清透明、淡蓝色的溶液,即为纳米纤维素溶液。

按照上述实验步骤,分别制备加入次氯酸钠和 TEMPO 比例为 160 g:0.4 g、240 g:0.4 g、320 g:0.4 g、400 g:0.4 g、480 g:0.4 g、320 g:0.3 g、320 g:0.35 g、320 g:0.4 g、320 g:0.45 g、320 g:0.5 g 的纳米纤维素溶液,分别命名为 CNF-S1、CNF-S2、CNF-S3、CNF-S4、CNF-S5、CNF-T1、CNF-T2、CNF-T3、CNF-T4、CNF-T5。根据次氯酸钠加入量适当改变反应时间,每增加 160 g 的次氯酸钠,反应时间延长 3 h,最后分别测量各溶液浓度之后装入瓶中保存。

1.2 CNF 薄膜的制备

本研究设定纳米纤维素薄膜的克重为 70 g/m²,按照纳米纤维素溶液的浓度称取一定量的 CNF 溶液进行真空抽滤(滤膜为孔径 0.22 μm 的有机滤膜),直到溶液形成湿凝胶状且没有水滴下时,将所得产物放入鼓风干燥箱中在 60℃ 下烘干后,使用无水乙醇将所得产物从滤膜上取下,即为所需要的纳米纤维素薄膜,其样品命名方法同其溶液。

1.3 不同氧化程度 CNF 薄膜与 Ca^{2+} 的交联

将上述制备的 10 种薄膜浸入 1 mol/L 的 CaCl_2 溶液中,使薄膜与 Ca^{2+} 交联 70 min,之后直接将所得产物放入鼓风干燥箱中在 60℃ 下烘干后,得到交联后的 CNF 薄膜,分别命名为 S1- Ca^{2+} 、S2- Ca^{2+} 、S3- Ca^{2+} 、S4- Ca^{2+} 、S5- Ca^{2+} 、T1- Ca^{2+} 、T2- Ca^{2+} 、T3- Ca^{2+} 、T4- Ca^{2+} 、T5- Ca^{2+} ,测试并分析制得样品的透光性以及力学性能。

从与相同浓度 Ca^{2+} 交联的 CNF 薄膜中选出性能较为优良的样品,使其分别与浓度为 0.5、0.75、1、1.25、1.5 mol/L 的 CaCl_2 溶液进行交联,时间均为 70 min,最后将薄膜直接放入鼓风干燥箱中在 60℃ 下烘干,即为所需样品,再对所有样品进行透光性及力学性能检测。

1.4 表征测试方法

使用岛津公司生产的 UV-3600Plus 紫外-可见光近红外分光光谱仪对纳米纤维素分散液和纳米纤维素薄膜在 200~800 nm 范围内进行透光度与吸光度测试;使用配备有 100 N 称重传感器的 Instron 通用材料试验机对哑铃状试样进行拉伸试验;分别对试样进行力学拉伸测试并记录试样的应力、应变和杨氏模量,并通过积分计算出薄膜的韧性;用 Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜在 5 kV 工作电压下观察纳米纤维素薄膜的表面及横截面形貌特征;采用美国 FEI 公司生产的型号为 TECNAI G2 F30 的透射电子显微镜在 100 kV 的加速电压下研究纳米纤维素薄膜的形貌特征;使用岛津公司生产的 IRTracer-100 型傅里叶变换红外仪测试仪对纳米纤维素薄膜在 600~4 000 cm⁻¹ 波数范围内记录相应 FT-IR 光谱。

2 结果与分析

2.1 宏观形貌分析

将经由 TEMPO 氧化后的悬浮液进行超声波破碎,超声波产生的作用力使纤维素之间发生剧烈碰撞,从而产生帚丝分裂,并且超声波产生的空化作用会导致液体局部产生高压和剪切力,从而使纤维素的尺寸减小,在水中呈现出良好的分散性。TEMPO 和 NaClO 在制备纳米纤维素的过程中起着催化氧化作用,因此二者的添加量不同,所得 CNF 溶液的宏观特征也存在一定的差异,如图 1 所示。

低浓度的 CNF 溶液抽滤过后,形成了高浓度、结构紧致的 CNF 水凝胶,将其进行直接干燥,在水分蒸发的过程中,纳米纤维素纤维由于毛细管活动

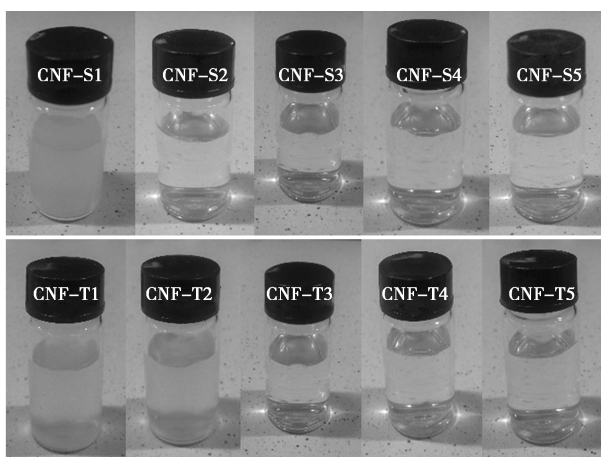


图 1 不同氧化程度的 CNF 溶液外观图

逐渐压缩形成了低孔隙度、高透明性、高度光滑性的 CNF 薄膜。图 2 为不同氧化程度的 CNF 薄膜外观照片。

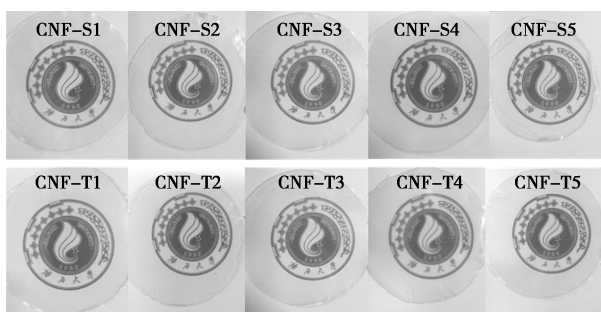
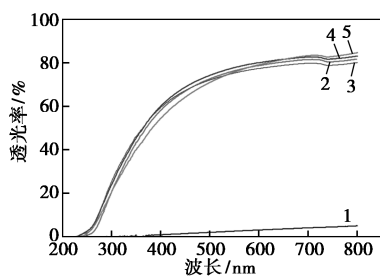


图 2 不同氧化程度的 CNF 薄膜外观图

2.2 光学性能分析

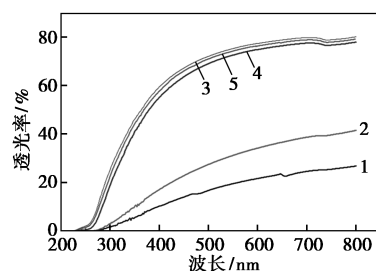
对由不同添加量的次氯酸钠和 TEMPO 处理的 CNF 溶液,使用紫外分光光度计测试其吸光度和透光率。由图 3 可看出,CNF 溶液在紫外光区间内对光的吸收更强,在可见光区间内透光率更高。当次氯酸钠添加量为 240 g、TEMPO 添加量为 0.4 g 时,可获得透光率较高的 CNF 溶液(CNF-S2)。

CNF 薄膜是由纳米纤维素纤维丝无序排列而形成的网状结构材料,因此其内部会存在大量的孔洞,而这些孔洞会影响 CNF 薄膜的相关光学性能。



1—CNF-S1;2—CNF-S2;3—CNF-S3;4—CNF-S4;5—CNF-S5

(a) 吸光度



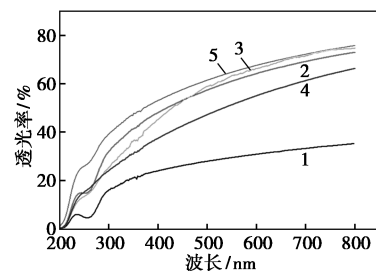
1—CNF-T1;2—CNF-T2;3—CNF-T3;4—CNF-T4;5—CNF-T5

(b) 透光率

图 3 不同 CNF 溶液的透光性

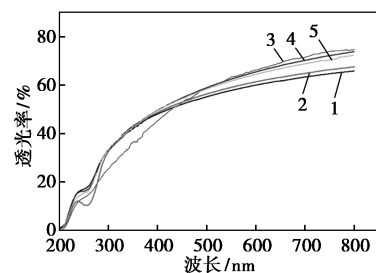
已知纤维素的光折射系数大约为 1.5,空气的光折射系数大约为 1.0,折射系数的不同使得 CNF 薄膜的吸光度和透光率呈现差异^[5]。不同氧化程度的纳米纤维素在直径和长度上也存在差异,氧化程度越低则直径越大,直径较大的纳米纤维素在受到入射光照射时会发生较为强烈的散射,从而降低 CNF 薄膜的透明性,增加其雾度。

由图 3 和图 4 可得出,各种 CNF 薄膜的吸光度与透光率随氧化程度的变化趋势与对应的 CNF 溶液整体上一致。不同氧化程度 CNF 薄膜的透光率都能达到 85%以上,这是因为使用真空抽滤工艺制膜时,由于真空与大气压之间的压强差使得纤维素纤维变得扁平,膜的结构变得非常紧密,密度增加,从而导致 CNF 薄膜的光散射减少,大部分入射光能够透过 CNF 薄膜,因此这些薄膜的透光率都较高且没有很大的差异。除了上述的原因之外,实验过程



1—CNF-T1;2—CNF-T2;3—CNF-T3;4—CNF-T4;5—CNF-T5

(a) 吸光度



1—CNF-T1;2—CNF-T2;3—CNF-T3;4—CNF-T4;5—CNF-T5

(b) 透光率

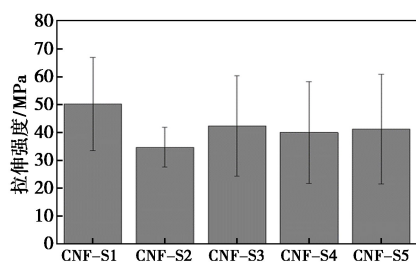
图 4 不同 CNF 薄膜的透光性

中还发现,使用真空抽滤-直接干燥工艺制备纳米纤维素薄膜时,CNF 薄膜不可避免地会粘上一层薄薄的滤膜,这可能会对 CNF 薄膜的透光性产生影响,表现为透光率下降和雾度上升。

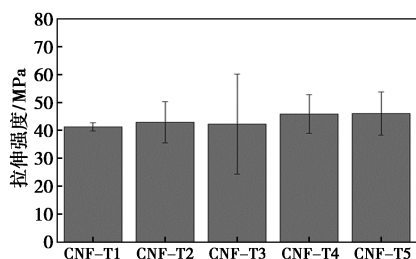
2.3 力学性能分析

力学性能是制约 CNF 薄膜应用的一个非常重要的指标。由于纳米纤维素具有较高的长径比,因此制成的纳米纤维素薄膜呈网状结构且结构紧致,而制膜工艺为真空抽滤-直接干燥,因此膜样品表面极为光滑平整,纤维丝之间的间距较小,这些原因使 CNF 薄膜具有一定的力学强度和弹性模量。同时由于本研究使用的是真空抽滤工艺,真空与大气压之间较大的压强差能够消除 CNF 薄膜内的气泡,使其具有均匀的孔隙度,能够均匀受力,减少因为纤维丝的局部聚集现象而导致的应力集中,避免了通常的 CNF 薄膜力学强度非常低的现象。

如图 5 所示,膜的拉伸强度随次氯酸钠和 TEMPO 添加量的不同而变化。TEMPO 添加量保持不变时,膜的拉伸强度整体上随着次氯酸钠添加量增大而降低,次氯酸钠添加量从 160 g 增加至 240 g 时,拉伸强度下降得最明显,其拉伸强度从 50.2 MPa 降低至 34.7 MPa,降低了 15.5 MPa,而从 320 g 增加至 480 g 时则没有较大的变化,这可能是因为随着次氯酸钠添加量增加,纤维素的聚合度逐渐降低,氢键被破坏,羟基被氧化为羧基,纤维素发生降解,尺寸减小,因而拉伸强度降低。当次氯酸钠定量为 320 g 时,改变 TEMPO 添加量对膜的拉伸强度影响不大。



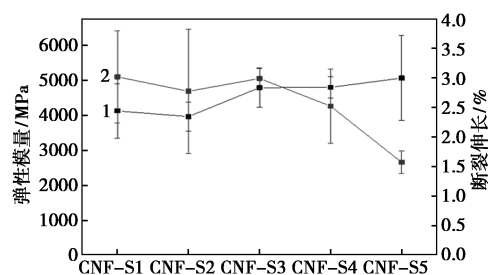
(a) 次氯酸钠添加量变化



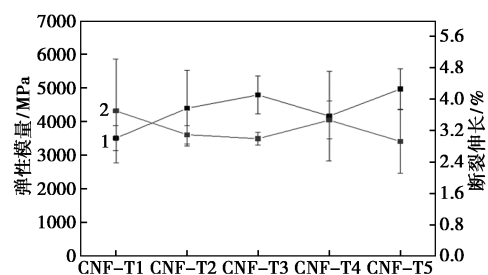
(b) TEMPO 添加量变化

图 5 次氯酸钠与 TEMPO 添加量变化对 CNF 薄膜拉伸强度的影响

由图 6 可知,膜的弹性模量及断裂伸长率受次氯酸钠和 TEMPO 添加量的影响,薄膜的弹性模量随着次氯酸钠和 TEMPO 添加量的增加而上升,而其断裂伸长率则下降。改变次氯酸钠的添加量使 CNF 薄膜弹性模量从 4 123.4 MPa 增加至 5 063.4 MPa,而其断裂伸长率则从 3.0% 降低至 1.6%;改变 TEMPO 的添加量使 CNF 薄膜的弹性模量升高,最高可达 5 851 MPa,断裂伸长率则会降低,最低为 2.9%。因此可概括为具有较高弹性模量的膜,其断裂伸长率较低,即弹性模量与断裂伸长率呈负相关。这主要是因为弹性模量表示 CNF 薄膜抵抗自身发生形变的能力,膜的弹性模量越高,刚性也就越强,韧性也就越小,因此其断裂伸长率也就较低。同时断裂伸长率整体上随着次氯酸钠或 TEMPO 添加量的增加而减小,这可能是因为随着氧化程度的增加,纤维素纤维的长度减少,使得纤维素分子链之间的相互纠缠和滑动程度降低。



(a) 次氯酸钠添加量变化



(b) TEMPO 添加量变化

1—弹性模量;2—断裂伸长率

图 6 次氯酸钠与 TEMPO 添加量变化对 CNF 薄膜弹性模量和断裂伸长率的影响

表 1 为交联后不同氧化程度 CNF 薄膜的 3 个力学性能指标。图 7、图 8 和图 9 分别为交联前后 CNF 薄膜的拉伸强度、弹性模量以及断裂伸长率的对比图。由表 1 中数据可看出,交联后 CNF 薄膜具有较好的拉伸强度、弹性模量以及断裂拉伸率。从图 7、图 8 和图 9 可看出,与未交联 CNF 薄膜相比,使用 1 mol/L 的 CaCl_2 溶液对 CNF 薄膜进行交联后,其拉伸强度、弹性模量以及断裂拉伸率均有不同

表 1 交联后薄膜的力学性能

	拉伸强度/MPa	弹性模量/MPa	断裂拉伸率/%
CNF-S1	92.90	4751.15	3.09
CNF-S2	108.07	5576.70	3.59
CNF-S3	110.72	6114.33	4.26
CNF-S4	106.43	4978.06	3.06
CNF-S5	106.96	5609.48	3.01
CNF-T1	122.37	4926.42	4.31
CNF-T2	104.26	5779.65	3.82
CNF-T3	110.72	6114.33	4.26
CNF-T4	102.17	6136.65	3.00
CNF-T5	98.83	5626.79	3.48

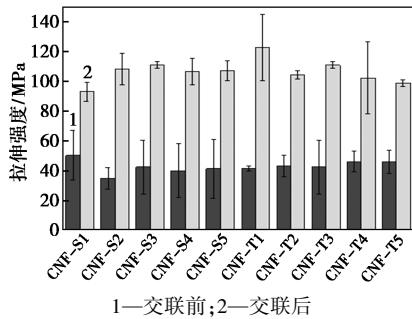


图 7 交联前后 CNF 薄膜拉伸强度对比图

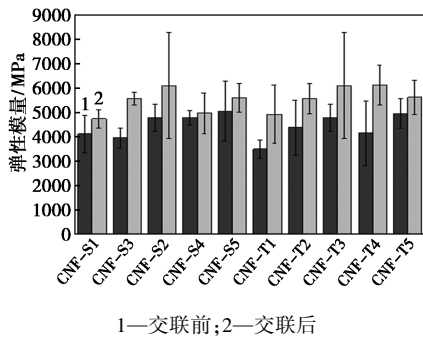


图 8 交联前后 CNF 薄膜弹性模量对比

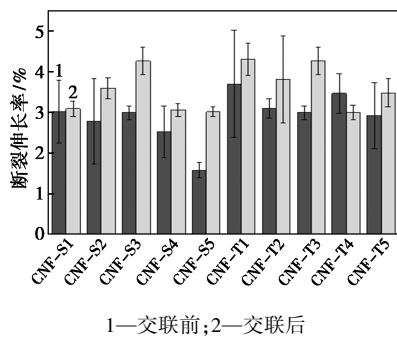


图 9 交联前后 CNF 薄膜断裂伸长率对比

程度的提升,其中拉伸强度的变化最为明显,最高可提高 81 MPa。这可能是由于 CNF 与氯化钙水溶液交联之后,由于 Ca^{2+} 是一个二价离子,每一个 Ca^{2+} 可

以与纳米纤维素长链上的两个羧基相结合,形成更强的离子键和更致密的结构,从而减少纳米纤维素结构中的一些缺陷或者孔洞,使 CNF 薄膜具有更为优良的力学性能。

图 10、图 11 为与不同浓度 CaCl_2 溶液交联后 CNF 薄膜的拉伸强度变化图、弹性模量和断裂伸长率的变化曲线。由图可以看出,当保持次氯酸钠和 TEMPO 添加量以及交联时长不变时,CNF 薄膜的拉伸强度、弹性模量以及断裂伸长率都随着 Ca^{2+} 浓度的升高而逐渐增强,交联后 CNF 薄膜的拉伸强度最高可达 122.37 MPa,弹性模量最高可达 6 597.1 MPa。这主要是因为 Ca^{2+} 浓度增加,参与交联的 Ca^{2+} 数目也就越多,因而能够与更多的羧基相结合,从而达到增强薄膜力学性能的效果;但同时,添加一定量的次氯酸钠和 TEMPO 氧化得到的 CNF 薄膜中含有的羧基数目是有限的,因而随着 Ca^{2+} 浓度的增加,其各项力学性能指标的增加幅度不大。

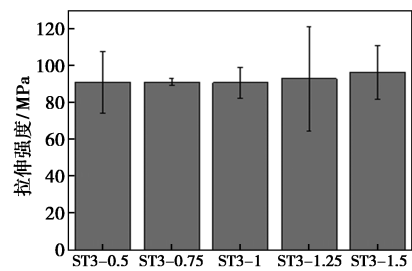


图 10 CNF 薄膜拉伸强度变化图

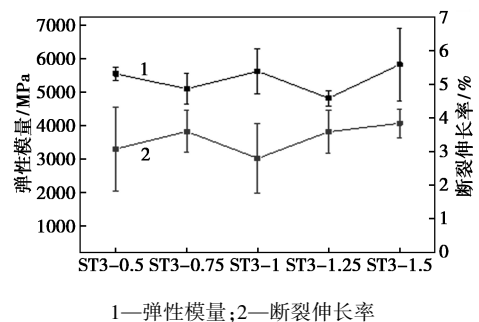


图 11 CNF 薄膜弹性模量及断裂伸长率变化曲线

2.4 微观形貌分析

图 12 为几种薄膜的 SEM 和 TEM 图。由图可见,CNF 薄膜表面呈现出龟裂、块状以及起皮的现象,这是由于纳米纤维素长链中大多数羟基和羧基的暴露,使先吸水再烘干的纳米纤维素之间形成更多的氢键,从而纳米纤维素纤维之间强烈的粘结在一起而造成的^[6-8]。另外,本实验使用 TEMPO 氧化与超声破碎结合的方法制备纳米纤维素,氧化作

用和超强的超声波造成的空化作用会导致纤维素骨架结构的破坏坍塌,这也会使纤维素之间更为紧密。除此之外,使用抽滤制膜时巨大的压强差也会导致薄膜中纳米纤维素更为致密。其次,分别对图 12(a)、(b)、(c)与图 12(d)进行对比,可以发现 CNF-T5 薄膜和 CNF-S5 薄膜表面更为光滑平整,其中的纤维素纳米纤维更为细小,这是由于这两种薄膜氧化程度更高,纤维素纳米纤维的尺寸更小且更为均一。由图 12(e)、(f)可知,纤维素纳米纤维的直径达纳米级别,长度可达几微米,呈细丝状。

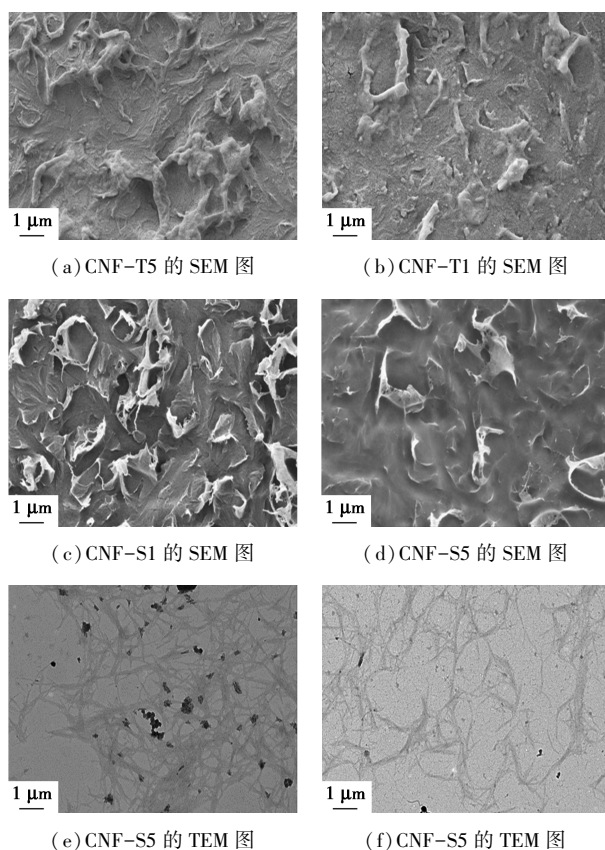
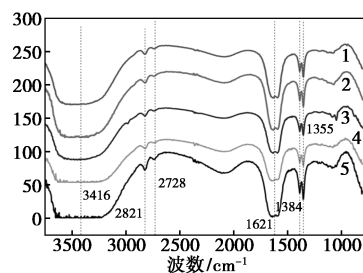


图 12 CNF 薄膜微观形貌图像

2.5 傅里叶变换红外光谱分析

本研究选用 CNF-S1、CNF-S5、CNF-T1、CNF-T5、T5-Ca²⁺ 薄膜样品进行傅里叶红外光谱测试,如图 13 所示。在图谱中,样品在 3 416 cm⁻¹ 处的吸收峰较宽且强,这是由于 O—H 在此处进行伸缩振动^[9];CNF-S5 在此处的吸收峰比 CNF-S1 窄,CNF-T5 的吸收峰也较窄,这是由于随着氧化程度的加强,6 号碳原子(C6)上的羟基转化为羧基的数量也逐渐增多,因此 C6 位上羟基的伸缩振动强度逐渐减弱,这也说明了随着次氯酸钠和 TEMPO 添加量的增加,纤维素之间氢键在逐渐减少。图谱中 2 821 cm⁻¹ 和 2 728 cm⁻¹ 处的吸收峰是烷烃 C—H 的骨架振动

峰^[10-11]。在 1 621 cm⁻¹ 处的吸收峰是由纤维素氧化后出现的 C=O 伸缩振动引起的^[12]。在 1 384 cm⁻¹ 和 1 355 cm⁻¹ 处的吸收峰则可能是 C—H 的对称弯曲振动与反对称弯曲振动造成的^[13-14]。根据图 13 可看出,交联前后 CNF 薄膜的傅里叶红外光谱结构趋势相同,这说明使用 Ca²⁺ 进行交联是一种物理交联,并没有对 CNF 薄膜的化学结构产生影响。



1—T5-Ca²⁺; 2—CNF-T5; 3—CNF-T1; 4—CNF-S5; 5—CNF-S1

图 13 5 种 CNF 薄膜的傅里叶红外光谱

3 结论

本研究采用 TEMPO 氧化-超声波破碎结合的方法制备了纳米纤维素,并改变次氯酸钠与 TEMPO 添加量来控制纳米纤维素的氧化程度。使用真空抽滤-直接干燥工艺制成了结构紧致、表面光滑平整的纳米纤维素薄膜。

(1) 在一定程度增加次氯酸钠以及 TEMPO 的添加量,会使溶液的吸光度降低、透光率升高。当次氯酸钠添加量为 240 g、TEMPO 添加量为 0.4 g 时,可获得透光率较高的 CNF 溶液(CNF-S2)。随着氧化程度的变化,薄膜的透光率及吸光度的趋势整体上与 CNF 溶液保持一致。

(2) CNF 薄膜的拉伸强度随次氯酸钠添加量的增加而降低,但基本不受 TEMPO 添加量变化的影响。薄膜的弹性模量随着次氯酸钠和 TEMPO 添加量的增加而上升,而其断裂伸长率则呈下降趋势,即弹性模量与断裂伸长率呈负相关。

(3) 与氯化钙水溶液交联之后,CNF 薄膜力学性能均有不同程度的提高。Ca²⁺ 交联后 CNF 薄膜的拉伸强度最高可达 122.37 MPa,弹性模量最高可达 6 597.1 MPa;在所有样品中,CNF-T3 薄膜经过 Ca²⁺ 交联后具有较好的力学性能;随着 Ca²⁺ 浓度的升高,CNF 的力学性能会加强。

研究结果可为制备具有更好的光学与力学性能的隔膜、滤膜以及食品包装等提供理论依据与新的思路。

(下转第 150 页)

- nyl disulfide in six organic solvents between (303.15 and 333.15) K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, 58: 660–662.
- [30] Xiao H Z, Wang Q, Wang Z Z. Solubility of *N*-chloro-4-toluenesulfonamide sodium and *N*-chlorobenzenesulfonamide sodium in ethanol, water, 1-propanol, and butan-2-ol [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012, 57: 2718–2722.
- [31] Manzurola E, Apelblat A. Solubilities of L-glutamic acid, 3-nitrobenzoic acid, *p*-toluic acid, calcium-L-lactate, calcium gluconate, magnesium-DL-aspartate, and magnesium-L-lactate in water [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, 34: 1127–1136.
- [32] 毛盾, 唐建华, 刘忠华, 等. 大豆胥元在有机溶剂中溶解度的测定和关联 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2015, 42(5): 47–52.
- [33] 任保增, 李晨, 袁晓亮, 等. 三聚氰胺溶解度的测定与关联 [J]. *化工学报*, 2003, 54(7): 1001–1003.
- [34] Buchowski H, Ksiazczak A, Pietrzyk S. Solvent activity along a saturation line and solubility of hydrogen bonding solids [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1980, 84(9): 975–979.
- [35] Wu Y, Wu Y, Zhang X. The dissolution behavior and apparent thermodynamic analysis of propacetamol hydrochloride in pure and mixed solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 143: 106018.
- [36] Li H, Liu J, Zhu J, *et al.* Correlation and comparison for solubility of pimelic acid in different solvents [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 86(2): 314–316.
- [37] Wang K, Hu Y H, Yang W, *et al.* Measurement and correlation of the solubility of 2,3,4,5-tetrabromothiophene in different solvents [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 55: 50–55.
- [38] Shi Y L, Qian C, Chen X Z. Solubility measurement and correlation of (+)-biotin intermediate lactone in different organic solvents from 287.15 to 323.75 K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2016, 61(4): 1509–1516.
- [39] Prausnita J M, Lichenthaler R N, Azevedo E G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990.
- [40] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1968, 14(1): 135–144. ■

(上接第 138 页)

参考文献

- [1] 邹萍萍. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [2] Belbekhouche S, Bras J, Siqueira G, *et al.* Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 83(4): 1740–1748.
- [3] 周益名. 纳米纤维素复合凝胶的制备和表征及其物化性能增强的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [4] 薛彬. 微纳米纤维素的制备及在纸张涂布中的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] 沈佩瑶. 纳米纤维素及其聚乙烯醇复合材料的制备与性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [6] 周紫燕. 基于多糖及其改性物的复合材料结构和性能的研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [7] Klemm D, Kramer F, Moritz S, *et al.* Nanocelluloses: A new family of nature-based materials [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2011, 50(24): 5438–5466.
- [8] 卢芸, 孔雪琳. 纳米纤维素技术及其在木质材料中的应用 [J]. *中国人造板*, 2017, 24(9): 1–7.
- [9] Dufresne A. Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial [J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 220–227.
- [10] Fukuzumi H, Saito T, Isogai A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(1): 172–177.
- [11] Youssef H. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(5): 1519–1542.
- [12] Zhao J, Zhang W, Zhang X, *et al.* Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(2): 695–702.
- [13] Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K, *et al.* Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility [J]. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp*, 1983(37): 797–813.
- [14] Wågberg L, Decher G, Norgren M, *et al.* The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes [J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 784–795. ■

(上接第 143 页)

- [7] Kalantari N, Bekheet M F, Nezhad P D K, *et al.* Effect of chromium and boron incorporation methods on structural and catalytic properties of hierarchical ZSM-5 in the methanol-to-propylene process [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 111: 168–182.
- [8] Zhu P, Liu C, Yu Y R, *et al.* Low-cost and fluoride-free synthesis of MFI zeolite nanosheets with enhanced stability for benzene alkylation with ethanol [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 65: 458–468.
- [9] Zhu P, Yu Y R, Gao G S, *et al.* Anisotropic ZSM-5 nanorod assemblies: Facile synthesis, epitaxial growth, and strikingly enhanced stability in benzene alkylation [J]. *Inorg Chem Front*, 2024, 11: 2863–2875.
- [10] Yarulina I, Wispelaere K D, Bailleul S, *et al.* Structure-performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process [J]. *Nat Chem*, 2018, 10: 804–812.
- [11] Zhang J X, Zhou A J, Kaivalya G, *et al.* *b*-Axis-oriented ZSM-5 nanosheets for efficient alkylation of benzene with methanol: Synergy of acid sites and diffusion [J]. *ACS Catal*, 2023, 13: 3794–3805.
- [12] Zhou A J, Zhang J X, Yang H, *et al.* Synergetic and efficient alkylation of benzene with ethane over Pt/ZSM-5 nanosheet bifunctional catalysts to ethylbenzene [J]. *Fuel*, 2023, 342: 127764.
- [13] Yuan D L, Sang Y, Xing A H, *et al.* Tuning of magnesium distribution in ZSM-5 via different impregnation methods and its effect on methanol to propene reaction [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 5112–5120.
- [14] 聂常洪. B-Al-ZSM-5 分子筛催化甲醇制丙烯反应性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [15] 王永祥. 硼的引入对 H-ZSM-5 分子筛催化 MTP 反应影响的固体核磁共振研究 [D]. 武汉: 湖北大学, 2023.
- [16] 袁海东. 甲醇制丙烯催化剂改性 B-ZSM-5 的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [17] 陶佳怡, 张健利, 范素兵, 等. 硼改性 HZSM-5 对催化 MTP 反应活性影响 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(9): 1105–1111. ■