

# 高取代度芒草醋酸纤维素的制备及其表征

李成国<sup>1</sup>, 吴红丽<sup>1</sup>, 丁佳佳<sup>1</sup>, 刘健<sup>1</sup>, 甘礼惠<sup>1</sup>, 龙敏南<sup>1,2\*</sup>, 谢茹胜<sup>2</sup>

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 福建生物工程职业技术学院, 福建 福州 350002)

**摘要:**以芒草为原料,用NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液体系预处理制备芒草纤维,在冰醋酸环境下,以浓硫酸为催化剂与醋酸酐酯化制备芒草醋酸纤维素。优化了预处理条件:温度、时间、次数和酯化条件:催化剂量、温度、时间、醋酸酐量,最佳条件下制备出的芒草纤维的纤维素、半纤维素和木质素的质量分数分别为75.3%、17.3%、5.1%,制备出芒草醋酸纤维素的取代度 $DS = 2.8$ ,特性黏度 $[\eta] = 1.24$  dL/g,达到美国联邦贸易委员会指南认定的三醋酸纤维素标准。利用扫描电镜(SEM)和热分析(TG、DSC)对制得样品进行表征。结果表明,可以利用NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液体系预处理芒草原料制备芒草纤维,并进一步酯化制备出高取代度的醋酸纤维素。

**关键词:**芒草原料;预处理;醋酸纤维素;取代度

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0091-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.022

## Synthesis and characterization of cellulose acetate with high degree of substitution from miscanthus

LI Cheng-guo<sup>1</sup>, WU Hong-li<sup>1</sup>, DING Jia-jia<sup>1</sup>, LIU Jian<sup>1</sup>, GAN Li-hui<sup>1</sup>,  
LONG Min-nan<sup>1,2\*</sup>, XIE Ru-sheng<sup>2</sup>

(1. College Of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China;

2. Fujian Vocational College of Bioengineering, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** A procedure for synthesizing cellulose acetate with high degree of substitution from miscanthus biomass is developed. The miscanthus fiber is prepared by pretreatment of miscanthus biomass with NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, which is then reacted with acetic anhydride in an acetic acid solvent to synthesize cellulose acetate by using concentrated sulfuric acid as catalyst. The effects of the pretreatment factors (such as pretreatment temperature, time and number of times) and the esterification factors (such as catalyst volume, reaction temperature, reaction time and acetic anhydride volume) are studied. Under the optimal conditions, the contents of cellulose, hemicellulose and lignin for prepared miscanthus fiber are 75.3%, 17.3% and 5.1%, respectively. The degree of substitution (DS) and the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) of the obtained miscanthus cellulose acetate are 2.8 and 1.24 dL/g, respectively. The miscanthus biomass, fiber and cellulose acetate are characterized by SEM, TG and DSC. This study shows that cellulose acetate with high degree of substitution can be prepared from miscanthus biomass pretreated with NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Key words:** miscanthus biomass; pretreatment; cellulose acetate; degree of substitution

由于化石资源的日益短缺,生物质资源逐渐被人们关注。纤维素衍生物由于在原料、性能等方面的优势,具有良好的发展前景<sup>[1]</sup>。醋酸纤维素是衍生纤维素中仅次于粘胶纤维的第2大品种<sup>[2]</sup>,广泛应用于涂料、纺织品、香烟滤嘴和薄膜等<sup>[3]</sup>。目前,商业用于制备醋酸纤维素的原料主要是棉绒和木浆,其纤维素质量分数高于95%<sup>[4]</sup>,但棉绒原料价格相对昂贵,木浆加工成本很高且产生的黑液造成严重污染。因此,利用廉价植物纤维素原料制备醋酸纤维素具有重要经济价值。日本的Saka<sup>[5-7]</sup>和印度的Shashidhara等<sup>[8]</sup>研究了利用低级木浆酯化

制备醋酸纤维素的工艺。芒草(*Miscanthus floridulus*)是一种禾本科植物,再生能力强,生物质产量大,纤维素质量分数高,被视为优良的能源植物<sup>[9]</sup>。笔者以芒草为原料,利用NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液预处理制备较高纯度纤维素,后经酯化反应制备芒草醋酸纤维素,并对样品进行表征。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

芒草原料、氢氧化钠、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%)、醋酸酐、冰醋酸、浓硫酸(98%)、醋酸镁,均为分

收稿日期:2015-08-18

基金项目:国家自然科学基金(21303142, 31170067);福建省中青年教育科研项目(JA14010);厦门市海洋经济发展专项资金项目(14GZP59HJ29);福建省海洋高新技术产业发展专项项目(闽海洋高新[2014]25号);厦门大学校长基金(20720150090)

作者简介:李成国(1992-),男,硕士生,主要从事木质纤维素的改性的研究,1031740364@qq.com;龙敏南(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事生物质转化制生物基燃料与生物基化学品的研究,通讯联系人, longmn@xmu.edu.cn。

析纯。

Waters 高效液相色谱;岛津 UV-1750 紫外-可见分光光计;VELP 纤维素测定仪;Zeiss Sigma SEM;NETZSCH STA 449F5 同步热分析仪。

### 1.2 芒草纤维的制备

在锥形烧瓶中加入 10 g(干重)芒草原料和体积分数为 2% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,用 NaOH 溶液调 pH = 11.5 ~ 11.6,并保持溶液体系固液比为 1:20,在一定温度下保持一段时间,用去离子水洗、抽滤获取固相,上述操作重复 1~3 次。结束后抽滤,干燥,粉碎。具体实验条件如表 1 所示。

表 1 芒草纤维制备实验的条件

	1	2	3	4	5	6	7	8
温度/°C	30	40	50	60	70	80	90	100
时间/h	3	3	3	3	3	3	3	3
次数	1	1	1	1	1	1	1	1
	9	10	11	12	13	14	15	16
温度/°C	70	70	70	70	70	70	70	70
时间/h	1	3	6	12	24	3	3	3
次数	1	1	1	1	1	1	2	3

### 1.3 芒草醋酸纤维素的制备

在烧瓶中加入 2 g(干重)芒草纤维和 20 mL 冰醋酸于 50°C 活化 2 h。加入醋酸酐和浓硫酸后于一定温度下反应一段时间,加入 15 mL 21% 的醋酸镁溶液中和硫酸停止反应。加入去离子水沉淀,洗涤,抽滤,干燥。实验条件如表 2 所示。

表 2 醋酸纤维素制备实验的条件

	催化剂量/ ( $\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	温度/ °C	时间/ min	醋酸酐量/ ( $\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	5	50	60	5
2	10	50	60	5
3	20	50	60	5
4	30	50	60	5
5	40	50	60	5
6	50	50	60	5
7	20	40	60	5
8	20	50	60	5
9	20	60	60	5
10	20	70	60	5
11	20	80	60	5
12	20	90	60	5
13	20	50	15	5

14	20	50	30	5
15	20	50	45	5
16	20	50	60	5
17	20	50	75	5
18	20	50	90	5
19	20	50	60	2
20	20	50	60	3
21	20	50	60	4
22	20	50	60	5
23	20	50	60	6
24	20	50	60	7

### 1.4 组分测定及仪器分析方法

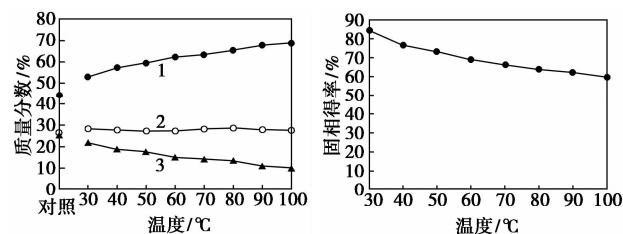
采用 NREL 方法测量样品的组分<sup>[10]</sup>。根据 ASTM Designation D871—96 测量醋酸纤维的取代度和特性黏度。根据 Djuned<sup>[11]</sup>、Cao 等<sup>[12]</sup>的研究方法进行 SEM 分析、热分析(TG、DSC)。

## 2 结果与分析

### 2.1 制备芒草纤维结果分析

#### 2.1.1 温度的影响

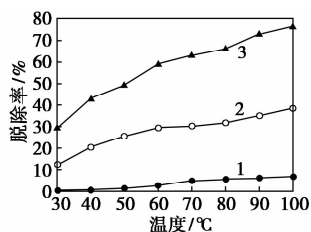
温度对芒草纤维组分质量分数、固相得率和组分脱除率的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,芒草原料的纤维素、半纤维素与木质素质量分数分别



1—纤维素;2—半纤维素;  
3—木质素

(a) 温度对芒草纤维组分质量分数的影响

(b) 温度对固体得率的影响



1—纤维素;2—半纤维素;3—木质素

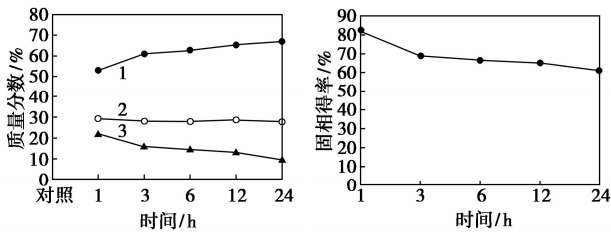
(c) 温度对组分脱除率的影响

图 1 温度对芒草纤维组分质量分数、固相得率和组分脱除率的影响

为44%、26.5%、25.5%。预处理温度升高,纤维素质量分数逐渐升高,木质素质量分数急剧下降,但半纤维素质量分数保持在27%左右。由脱除率可以说明,提高温度导致更多半纤维素溶解,因此固相得率逐渐下降。温度从30℃升高到100℃,木质素和半纤维素脱除率明显提高,但纤维素保留达95%。因为高结晶度纤维素在双氧水氧化环境中具有较高的化学稳定性<sup>[13-14]</sup>。因此,NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液体系预处理芒草原料,可以去除大部分木质素和部分的半纤维素,并保留绝大部分的纤维素,选择70℃为最优温度。

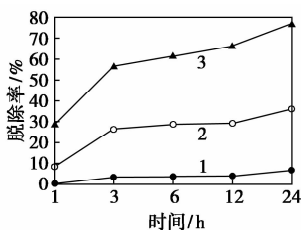
2.1.2 时间的影响

时间对芒草纤维组分质量分数、固相得率和组分脱除率的影响如图2所示。由图2可知,延长预处理时间能提高纤维素质量分数,同时增大木质素和半纤维素脱除率。这与预处理过程中液相的颜色变化相一致,时间越长,液相颜色越深。因为木质素带有发色团,延长导致更多木质素溶解,颜色加深。Gould发现:室温下1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>且pH = 11.5处理小麦秸秆24 h,可以脱除一半的木质素<sup>[15]</sup>;2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>且pH = 11.5室温下处理24 h,可以脱除约80%的木质素和38%的半纤维素。木质素脱除率在1~3 h增速最大,之后平缓增大,表明延长能有效、快速地脱除木质素。考虑到芒草纤维素固相得率、成本和效率,3 h为最优时间。



1—纤维素;2—半纤维素;  
3—木质素

(a) 时间对芒草纤维组分质量分数的影响 (b) 时间对固体得率的影响

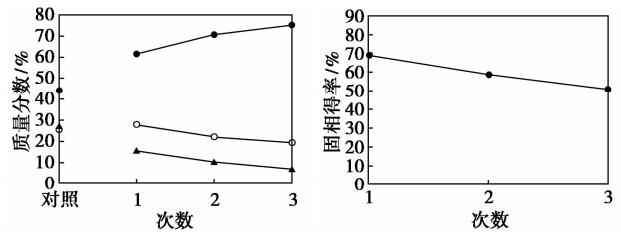


1—纤维素;2—半纤维素;3—木质素  
(c) 时间对组分脱除率的影响

图2 时间对芒草纤维组分质量分数、固相得率和组分脱除率的影响

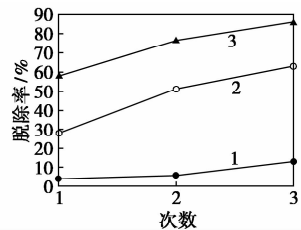
2.1.3 预处理次数的影响

预处理次数对芒草纤维组分质量分数、固相得率和组分脱除率的影响如图3所示。由图3可以看出,增加预处理次数明显提高固相中纤维素质量分数和木质素脱除率。提高温度或延长时间能提高纤维素质量分数和木质素脱除率,但不能明显提高芒草纤维的白度,然而增加预处理次数却显著提高芒草纤维的白度,如图4所示。这是因为:①仅提高温度或延长时间会导致酸溶性木质素重新聚合或吸附到纤维素链上,这部分木质素下次预处理时可以被



1—纤维素;2—半纤维素;  
3—木质素

(a) 次数对芒草纤维组分质量分数的影响 (b) 次数对固体得率的影响



1—纤维素;2—半纤维素;3—木质素  
(c) 次数对组分脱除率的影响

图3 预处理次数对芒草纤维组分含量、固相得率和脱除率的影响



(a) 预处理1次的芒草纤维 (b) 预处理2次的芒草纤维



(c) 预处理3次的芒草纤维

图4 预处理次数对芒草纤维素白度的影响

除去;②经过第1次预处理,芒草结构发生变化,更有利于NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分子靠近,木质素更容易被脱除。预处理3次导致芒草纤维的固相得率降低20%,但考虑到芒草纤维的白度、纤维素损失率和木质素脱除率,选择3次为最佳次数。

## 2.2 制备芒草醋酸纤维结果分析

### 2.2.1 催化剂量的影响

催化剂量对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响如图5所示。由图5可以看出,随着催化剂量从5 μL/g增加到20 μL/g,取代度快速增加,超过20 μL/g后,取代度基本保持不变。这是因为催化剂量超过20 μL/g时,酯化速率达到最大,所以同等时间内芒草醋酸纤维素的取代度保持不变。催化剂量由20 μL/g增加到50 μL/g,醋酸纤维的特性黏度快速减小。这是因为硫酸作为催化剂,浓度较高会导致醋酸纤维素降解,特性黏度减小<sup>[16]</sup>。当催化剂量超过40 μL/g时,降解速率接近最大值,特性黏度降速减缓。催化剂量为15 μL/g时,醋酸纤维素在溶剂中溶解不充分,所以测定的特性黏度较低。综合考虑取代度和特性黏度,最优催化剂量为20 μL/g。

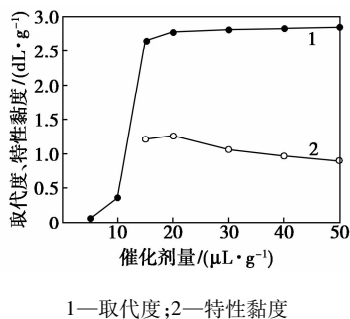


图5 催化剂量对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响

### 2.2.2 温度的影响

温度对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响如图6所示。由图6可知,温度升高,取代度明显增大。因为温度升高,分子碰撞频率增大,反应速率加快,同等时间内纤维素上的羟基被乙酰基取代的数量更多。纤维素的酯化过程是一个由非均相到均相的过程,纤维素随着反应的进行经历逐层反应—溶解—裸露新的纤维表面—继续反应,最后成为单一均相<sup>[16]</sup>。温度升高加剧了纤维素结晶区的破坏,缩短了非均相反应时间,均相反应时间变长,更有利于反应均匀进行,提高取代度。特性黏度随温度先升高,在50℃出现拐点后下降。在50~90℃,特性黏度快速下降,主要是温度升高加快了反应速率的

同时也加快了硫酸对醋酸纤维素的降解速率。在50℃时,醋酸纤维素酯化程度已经很高(DS = 2.80),温度升高到90℃,取代度升高了0.1,但是特性黏度急剧下降。为了保证高取代度和高特性黏度,50℃为最优反应温度。

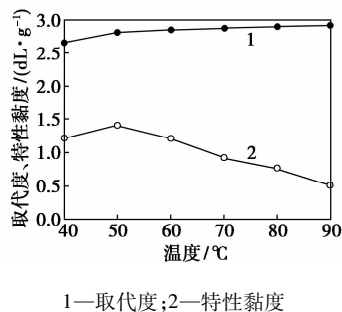


图6 温度对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响

### 2.2.3 时间的影响

时间对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响如图7所示。由图7可以看出,15~30 min取代度快速增加,30~60 min取代度缓慢增加,60~90 min取代度基本保持不变。因为固态纤维素的酯化是非均相过程,在反应一段时间后结晶区被完全破坏,纤维素溶解并发生均相酯化反应,反应速率提高,所以在15~30 min取代度快速增加。在30 min时取代度达2.68,纤维素上的羟基基团大幅减少,导致反应速率下降,酯化反应趋于平缓。特性黏度在30~90 min缓慢增大,这是由于芒草纤维中含有19%的半纤维素,在纤维素发生酯化的过程中半纤维素也会发生酯化反应。据文献报道,半纤维素酯在溶剂中的性能与醋酸纤维素在溶剂中的性能有明显差别,半纤维酯的存在会导致溶液的特性黏度异常增大,也被称之为“伪黏度”<sup>[17-18]</sup>。随着反应时间的增加,半纤维素参与酯化反应的量增加,导致产品中半纤维酯所占比例逐渐增大,所以特性黏度逐渐增大。在60 min时,取代度达2.78,达到美

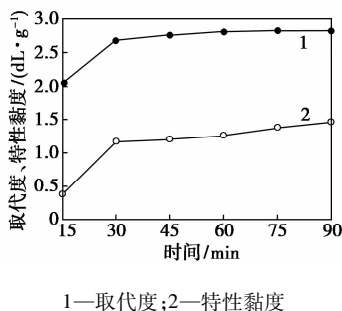


图7 时间对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响

国联邦贸易委员会指南认定的三醋酸纤维素标准<sup>[19]</sup>。为了提高效率,缩短时间,选择60 min为最佳时间。

#### 2.2.4 醋酸酐量的影响

醋酸酐量对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响如图8所示。由图8可知,醋酸酐量增大,取代度逐步增大,当醋酸酐量超过6 mL/g时,取代度基本保持在2.81,达到最大取代度。醋酸酐在反应中既与纤维素发生酯化反应,又会水解除去酯化反应过程中产生的水,抑制醋酸纤维素的水解反应,促进酯化反应的进行。特性黏度也随着醋酸酐量的增加而增大,这是因为增加醋酸酐量,稀释了浓硫酸的浓度,抑制了浓硫酸的降解作用。同时,醋酸酐也能与硫酸结合,生成乙酰硫酸,乙酰硫酸再与纤维素发生酯化反应,醋酸酐与硫酸的结合也会抑制硫酸对纤维素的降解作用<sup>[20]</sup>。当醋酸酐量为6 mL/g时,取代度 $DS = 2.81$ 。为节约醋酸酐,6 mL/g为最佳醋酸酐量。

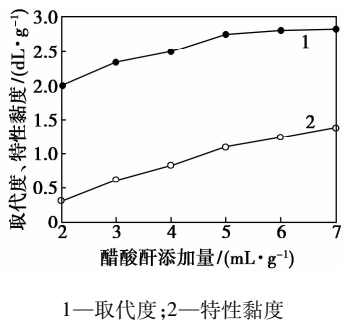


图8 醋酸酐量对芒草醋酸纤维素取代度和特性黏度的影响

### 2.3 样品的表征结果与分析

#### 2.3.1 扫描电镜(SEM)分析

芒草原料、芒草纤维和芒草醋酸纤维扫描电镜分析如图9所示。由图9可以看出:①未经预处理的芒草结构比较致密,表面覆盖着一层较厚的硅质和蜡质,表面有突起,不光滑;②制备的芒草纤维表面无突起,硅质和蜡质已经被基本脱除,由于NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液的作用,木质素和半纤维素被去除,露出纤维素束状结构,结构比较疏松,但仍保持骨架结构<sup>[21]</sup>;③制备的芒草醋酸纤维素,原有的纤维素束状结构被完全破坏,变为颗粒状结构<sup>[22]</sup>。因为纤维素的酯化反应是一个由非均相到均相的过程,反应结束后在水中再生出颗粒状的醋酸纤维素。

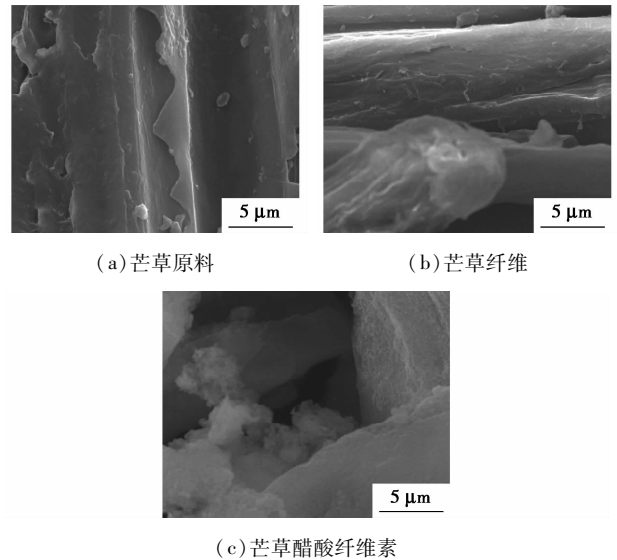


图9 芒草原料、芒草纤维和芒草醋酸纤维素扫描电镜图

#### 2.3.2 TG和DSC分析

芒草原料、芒草纤维和芒草醋酸纤维素的TG曲线和DSC曲线如图10所示。芒草原料的热解残渣量明显多于芒草纤维和芒草醋酸纤维素,因为生物质热裂解残渣的组分以焦炭为主<sup>[23-24]</sup>,而木质素热裂解产生的焦炭量远高于纤维素和半纤维素<sup>[25]</sup>,而芒草纤维及芒草醋酸纤维含有极少量的木质素。芒草醋酸纤维的开始分解温度和终止分解温度高于芒草纤维,因为乙酰基的存在使得纤维素热稳定性更好<sup>[26]</sup>。从图10(b)可以看出,芒草原料在分解过程中没有明显的吸放热峰,芒草纤维在380℃处有吸热峰出现,是其分解峰。芒草醋酸纤维素因为乙酰基的存在具有热塑性,在300℃出现熔融峰,400℃处为分解峰。

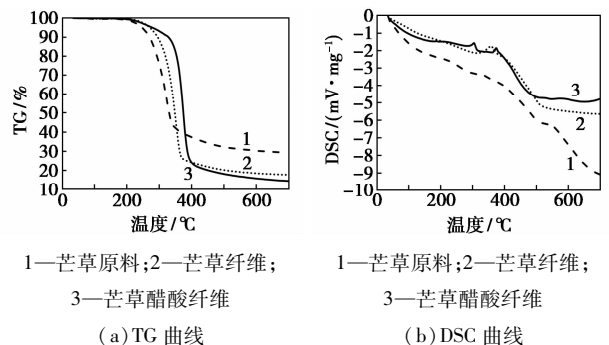


图10 芒草原料、芒草纤维和芒草醋酸纤维素的TG曲线和DSC曲线

### 3 结论

(1) 以NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液体系对芒草原料预

处理制得芒草纤维。该方法操作简单,不会产生大量黑液,对环境友好,并且能够有效脱除木质素。

(2)以芒草纤维组分质量分数、固相得率和组分脱除率为指标优化了预处理温度、时间和次数,芒草纤维的最佳制备条件:温度为70℃,时间为3h,次数为3次,该条件下制得的芒草纤维的纤维素、半纤维素和木质素质量分数分别为75.3%、17.3%、5.1%。

(3)以制备的芒草纤维为原料,采用冰醋酸/醋酸酐/浓硫酸体系制备出高取代度的芒草醋酸纤维素。

(4)以芒草醋酸纤维素的取代度和特性黏度为指标,优化了催化剂量、温度、时间、醋酸酐量,芒草醋酸纤维素的最优制备条件:催化剂量为20 μL/g,反应温度为50℃,反应时间为60 min,醋酸酐量为6 mL/g,制备的芒草醋酸纤维素取代度 $DS = 2.8$ ,特性黏度 $[\eta] = 1.24$  dL/g,符合美国联邦贸易委员会指南认定的三醋酸纤维素要求,可以替代昂贵的棉绒纤维成为生产醋酸纤维素的原料。

### 参考文献

- [1] 刘海洋,王乐军,李琳,等.再生纤维素纤维的现状与发展方向[J].纺织导报,2006,(04):57-59.
- [2] Hans-J. Koslowski,桑榆.醋酸纤维诞生100周年纪念[J].国际纺织导报,2005,(03):10-18.
- [3] Ha C. Chemistry of natural products and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2003.
- [4] Saka S,Matsumura H. Wood pulp manufacturing and quality characteristics[J]. Macromolecular Symposia,2004,208(1):37-48.
- [5] Saka S,Ohmae K. Thermal properties of cellulose triacetate as prepared from low-grade dissolving pulp[J]. Journal of Applied Polymer Science,1996,62(7):1003-1010.
- [6] Saka S,Takanashi K. Cellulose triacetate prepared from low-grade hardwood dissolving pulp and its insoluble residues in acetylation mediums[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,67(2):289-297.
- [7] Saka S,Takanashi K,Matsumura H. Effects of solvent addition to acetylation medium on cellulose triacetate prepared from low-grade hardwood dissolving pulp[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,69(7):1445-1449.
- [8] Shashidhara G,Guruprasad K. Effect of concentrated sulfuric acid and nitroethane on insoluble residues in acetylating medium of cellulose acetate prepared from low grade pulps[J]. Journal of Applied Polymer Science,2005,98(4):1765-1771.
- [9] 赵南先,萧运峰.安徽省的芒属植物资源及其开发利用[J].武汉植物学研究,1990,(04):374-382.
- [10] Crocker D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[R]. NREL/TP-510-42618 NREL Laboratory Analytical Procedure. National Renewable Energy Laboratory,Golden. <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42618.pdf>,2008.
- [11] Djuned F M,Asad M,Ibrahim M N M,et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate from TCF oil palm empty fruit bunch pulp[J]. Bio Resources,2014,9(3):4710-4721.
- [12] Cao X,Peng X,Zhong L,et al. A novel transesterification system to rapidly synthesize cellulose aliphatic esters[J]. Cellulose,2013,21(1):581-594.
- [13] Lai Y Z. Wood and wood products[J]. Wood and Cellulose Chemistry:Chemical Degradation,1991,455:73.
- [14] Gupta R,Lee Y Y. Investigation of biomass degradation mechanism in pretreatment of switchgrass by aqueous ammonia and sodium hydroxide[J]. Bioresour Technol,2010,101(21):8185-8191.
- [15] Gould J M. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification[J]. Biotechnology and Bioengineering,1984,26(1):46-52.
- [16] 何建新.高级竹溶解浆粕的制备及其用于合成醋酸纤维素的研究[D].上海:东华大学,2007.
- [17] Neal J. Factors affecting the solution properties of cellulose acetate[J]. Journal of Applied Polymer Science,1965,9(3):947-961.
- [18] Funaki Y,Ueda K,Saka S,et al. Characterization of cellulose acetate in acetone solution. Studies on prehum II in GPC pattern[J]. Journal of Applied Polymer Science,1993,48(3):419-424.
- [19] Chen C Y,Chen M J,Zhang X Q,et al. Per-O-acetylation of cellulose in dimethyl sulfoxide with catalyzed transesterification[J]. J Agric Food Chem,2014,62(15):3446-3452.
- [20] Tanghe L J,Brewer R J. Equilibrium between sulfuric and acetyl-sulfuric acids in acetic acid-acetic anhydride[J]. Analytical Chemistry,1968,40(2):350-353.
- [21] Liu R,Yu H,Huang Y. Structure and morphology of cellulose in wheat straw[J]. Cellulose,2005,12(1):25-34.
- [22] Zhang G,Huang K,Jiang X,et al. Acetylation of rice straw for thermoplastic applications[J]. Carbohydrate Polymers,2013,96(1):218-226.
- [23] 付尹宣.木质素热裂解方式及其产物研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [24] Zhang Y,Kajitani S,Ashizawa M,et al. Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace[J]. Fuel,2010,89(2):302-309.
- [25] 岳金方,应浩.工业木质素的热裂解试验研究[J].农业工程学报,2006,(S1):125-128.
- [26] Huang M R,Li X G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,68(2):293-304. ■