

氧化降解法制备纳米纤维素的特性分析

王晓宇¹, 张 洋^{1*}, 江 华², 王 超¹, 宋宇轩¹, 周兆兵¹

(1. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

摘 要:利用过硫酸铵分别氧化降解微晶纤维素和纸浆制得纳米纤维素(Cellulose Nanocrystals, CNCs),采用透射电子显微镜(TEM)、马尔文粒径仪、傅利叶红外光谱仪(FITR)和 X-射线衍射仪(XRD)对所制备的 CNCs 的微观形貌、谱学性能及晶型结构进行表征分析。结果表明:过硫酸铵氧化微晶纤维素制备的 CNCs 的形态呈短棒状,直径分布为 5~20 nm,其在 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰,XRD 衍射图谱表明其纤维结构仍为纤维素 I_β ;过硫酸铵氧化纸浆制备的 CNCs,直径分布为 10~35 nm,长径比为 11~30,与原料纸浆相比,在 $3\,420$ 、 $2\,900$ 、 $1\,430$ 、 $1\,162$ 、 $1\,112\text{ cm}^{-1}$ 和 898 cm^{-1} 对应的纤维素特征峰强度明显增强,在 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰,其 XRD 衍射图谱也表明纤维仍属于纤维素 I_β 。CNCs 悬浮液胶体呈淡蓝色,随着浓度的增加,粘度不断增大,分散稳定性较好。

关键词:纳米纤维素;氧化降解;过硫酸铵;制备;纳米材料

中图分类号:TS712

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2016)04-0246-06

Analysis of the Characteristic for the Cellulose Nanocrystals Prepared with Oxidative Degradation

WANG Xiao-yu¹, ZHANG Yang^{1*}, JIANG Hua², WANG Chao¹, SONG Yu-xuan¹, ZHOU Zhao-bing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China;

2. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China)

Abstract: CNCs were prepared with ammonium persulfate (APS) by oxidative degradation of microcrystalline cellulose (MCC) and the pulp respectively. Characterize the microstructure, morphology and spectrum properties of the CNCs with the help of transmission electron microscopy (TEM), melvin particle size instrument, Fourier transform infrared (FITR) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the prepared CNCs from MCCs were short-rod like, approximately in the range of 5—20 nm in diameter, the results of FITR showed the basic structure of cellulose and at $1\,731\text{ cm}^{-1}$ appeared the peak of $\text{C}=\text{O}$. The XRD diffraction pattern showed that the structure of the CNCs were still cellulose I_β ; the diameter of CNCs prepared from pulp was approximately in the range of 10—35 nm and it's length to diameter ratio was in the range of 11 and 30, stronger peak of cellulose appeared at $3\,420$, $1\,430$, $2\,900$, $1\,112$, $1\,162\text{ cm}^{-1}$, and 898 cm^{-1} comparing with the raw material and also appeared the peak of $\text{C}=\text{O}$ at $1\,731\text{ cm}^{-1}$. The XRD diffraction pattern showed that CNCs belong to cellulose I_β either; CNC was scattered evenly and its suspension colloid was pale blue, and with the increase of concentration, the viscosity became higher and its dispersing stability was better.

Key words: nanocrystals; oxidative degradation; ammonium persulfate; preparation; nanomaterials

收稿日期:2015-09-17 修回日期:2015-11-30

基金项目:林业公益性行业科研专项(201504603)。

作者简介:王晓宇,女,在读博士,研究方向:生物质复合材料。E-mail:soulmate_476675132@qq.com

* 通信作者:张 洋,男,教授,研究方向:木质复合材料。E-mail:yangzhang31@126.com

木材和其他植物纤维中含有自然界最丰富的纤维素,从纤维素中分离制得的纳米纤维素是直径 $<100\text{ nm}$ 的超微细纤维,具有高强度、高透明性、可降解、可再生等特性^[1],在汽车、食品、化妆品、电子产品、医学等领域有巨大的潜在应用前景。纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystals, CNCs)是呈棒状的一种纳米纤维素,已经被广泛应用于酶的固定、药物载体和生物医学等领域^[2]。目前,制备纳米纤维素的途径主要有酸水解法、机械研磨均质、纤维素酶解等方法,得到的纳米纤维素的类型、形态尺寸及性能等特性依纤维素来源和制备方法的不同而存在较大差异^[3]。酸水解是一种常用的制备纳米纤维素晶体的方法,相比机械法制得的微纤化纤维素,酸解制得的纳米结晶纤维素抗拉强度和杨氏模量更高^[4],然而酸水解剧烈,对环境影响大,纤维素得率低、消耗大量水并且对反应设备要求高。相比之下,纤维素酶水解法水解温和、专一性强,可以有效解离纤维素,降低纤维素尺寸,为制备纳米纤维素提供可行性,但过程却十分复杂,因此开发出纳米纤维素新的高效、环境友好、可控、低能耗的制备方法极为重要。

过硫酸铵(ammonium persulfate, APS)是一种常见的无机氧化剂,其作为氧化剂和漂白剂已广泛应用于蓄电池、食品、照相、油脂、石油开采和化妆品等行业^[5]。过硫酸铵分子内具有结合力较小的过氧基—O—O—,在加热的情况下,过硫酸铵可以分解产生硫酸根自由基和过氧化氢^[6],这些自由基和过氧化氢分子可以渗透到纤维素的无定形区,破坏无定形区纤维素,从而留下结晶度高的结晶区纳米纤维素。过硫酸铵氧化降解制得的羧基化纳米纤维素属于氧化纳米纤维素,可以作为纤维素类吸附剂通过化学吸附的方式对有机物吸附^[7],从而对拓宽纤维素材料应用领域具有十分重要的意义。

目前,有关过硫酸铵氧化降解制备纳米纤维素的文献报导较少,本研究目的是通过利用过硫酸铵分别氧化降解微晶纤维素和纸浆制得纳米纤维素,采用透射电子显微镜(TEM)、马尔文粒径仪、傅里叶红外光谱仪(FITR)和X-射线衍射仪(XRD)对所制备的纳米纤维素的微观形貌、谱学性能及晶型结构进行表征分析,从而得到氧化降解制备纳米纤维素的最佳制备工艺,为纳米纤维素的应用提供新的理论和试验依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

木浆微晶纤维素:药用级,购于安徽山河药用辅料股份有限公司,平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$,灰分 $<0.18\%$;

针叶材纸浆纤维:来源于江苏省某造纸厂;过硫酸铵为分析纯,购于南京化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

超声波细胞破碎仪,型号:XO-2500D;透射电子显微镜,型号:JEM-1400;高速冷冻离心机,型号:CR21GⅢ,Hitachi;组合型多功能水平X-射线衍射仪(XRD),型号:Ultima IV;傅里叶变换红外光谱仪,型号:Nicolet380, Thermo Fisher Scientific;马尔文激光粒度仪,型号:Zetasizer Nano;水浴恒温振荡器锅,型号:SHZ-A。

1.3 试验方法

1.3.1 过硫酸铵氧化纸浆制备 CNCs 将 3 g 纸浆加入到 300 mL 的 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过硫酸铵溶液中, 70°C 恒温恒速搅拌 16 h 之后加入 600 mL 蒸馏水稀释并终止反应;静置数小时后,去除上层清液,利用高速冷冻离心机(CR21GⅢ, Hitachi)将悬浮液离心 5 次($21\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min),每次移除上层清液,并加入蒸馏水稀释,直至上清液变浑浊;将浑浊液收集入透析袋(MD77, $8\,000\sim14\,000\text{ D}$)中,在流动蒸馏水中透析 $2\sim3\text{ d}$,直至 $\text{pH }6\sim7$,超声分散处理 20 min (功率 $2\,000\text{ W}$),制得 CNC。

1.3.2 过硫酸铵氧化微晶纤维素(Microcrystalline Cellulose, MCC)制备 CNC 将 8 gMCC 加入到 200 mL 的过硫酸铵溶液中($1, 1.5, 2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 62°C 恒温恒速搅拌($4, 6, 8\text{ h}$)之后加入 400 mL 蒸馏水稀释并终止反应;静置数小时后,去除上层清液,利用高速冷冻离心机(CR21GⅢ, Hitachi)将悬浮液离心 5 次($21\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min),每次移除上层清液,并加入蒸馏水稀释,直至上清液变浑浊;将浑浊液收集入透析袋(MD77, $8\,000\sim14\,000\text{ D}$)中,在流动蒸馏水中透析 $2\sim3\text{ d}$,直至 $\text{pH }6\sim7$,超声分散处理 20 min (功率 $2\,000\text{ W}$),制得 CNCs。

1.4 表征分析

1.4.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR) 取 $100\sim200\text{ mg}$ 的干燥KBr(光谱纯)晶体于研钵中混合研磨成粉,用镊子镊取少许($0.5\sim2\text{ mg}$)待检测的纤维素样品放入研钵继续研磨,使其研细并混合均匀,然后使用压片机压成透明薄片。使用美国 Thermo Nicolet 380 型红外光谱仪进行测定。测试条件为:波长范围 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。所出的红外光谱图用 OMNIC v8.2 经归一化处理后分析。

1.4.2 X线衍射 将冷冻干燥后的固体样品经压片机压制成表面平整的片状,使用 Ultima IV 型 X 线衍射仪对样品进行结晶度测试。测试条件为:加速电压 40 kV ,灯丝电流 30 mA ,扫描步长为 0.02° ,

扫描速度 $5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$, 电压 40 kV, 电流 30 mA。

1.4.3 马尔文激光粒度仪 采用马尔文激光粒度仪 Zetasizer Nano 测量悬浮液中颗粒的粒径分布。粒径测量原理是基于动态激光散射: 激光束穿过悬浮液中的大小颗粒时散射光角度不同, 通过对散射光强数据进行分析, 对形成散射图样的颗粒粒径进行计算, 对粒度大小进行测定, 计算出粒度分布。测量条件: 纤维素分散在水中的悬浮液, 折射率 RI: 1.468, 温度 20°C , 平衡时间 2 min。

1.4.4 透射电子显微镜 (TEM) 将浓度为 0.001% 的纳米纤维素超声分散, 处理 10 min 之后, 取 1 滴分散液滴于铜网碳支持膜上 (200 目, 中镜科仪)。放置于常温下自然干燥, 待样品即干时, 用 2% 磷钨酸水溶液负染, 将铜网碳支持膜放置于常温下自然干燥除去水分。采用日本电子株式会社的 JEM-1400 透射电子显微镜在 80 kV 加速电压下进行测试。

2 结果与分析

2.1 傅里叶变换红外光谱分析

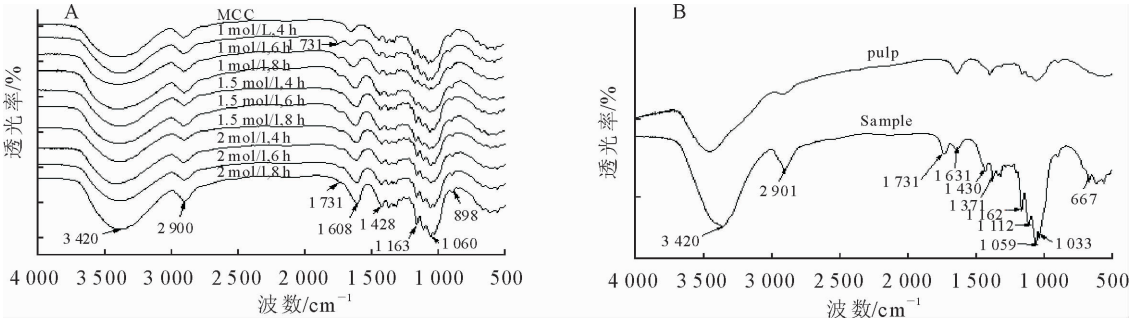
图 1 为 FT-IR 光谱分析结果。从图 1A 可知, 在 $1\,428$ 、 $1\,163$ 、 $1\,112\text{ cm}^{-1}$ 和 898 cm^{-1} 处出峰对应的是纤维素 I_{β} 的特征吸收峰, 表明通过过硫酸铵氧化 MCC 制得的 CNC 仍属于纤维素 I_{β} [8], 氧化过程中纤维素的晶体结构并没有发生改变。其中在 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 出现的新的弱吸收峰归属于羧酸基团中的 $\text{C}=\text{O}$, 说明纤维素反应过程中部分羟基被氧化, 在 $1\,608\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰表现为羧基的不对称振动 [9], 并且随着反应时间的延长, $1\,608\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度逐渐增强, 进一步说明是纤维素 C_6 原

子上的羟基被选择性地氧化成了羧基, 并且受形成的氢键芳香环共轭作用的影响, $\text{C}=\text{O}$ 吸收向低波数方向位移。从图 1B 可知, 在 $3\,420$ 、 $2\,901$ 、 $1\,430$ 、 $1\,162$ 、 $1\,112\text{ cm}^{-1}$ 和 898 cm^{-1} 对应的纤维素特征峰强度明显增强, 在 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 出现归属于羧酸基团中的 $\text{C}=\text{O}$ 的弱吸收峰 [11], 波数为 $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的弯曲伸缩振动峰, 这是纤维素中存在大量亲水性的羟基, 吸附环境中水分所致。纤维素是由众多 $\beta\text{-D}$ -葡萄糖基通过 1,4 糖苷键联结而成的线性大分子, 其分子单元上存在的主要的特征基团有 C_2 和 C_3 位置上的仲醇羟基、 C_6 位置上的伯醇羟基以及环氧结构。过硫酸铵分子内具有结合力较小的过氧基— $\text{O}-\text{O}-$, 在加热的情况下, $-\text{O}-\text{O}-$ 键极易断裂, 产生自由基, 释放氧原子, 具有极强的氧化性。便可利用纤维素分子结构上那一对邻羟基和伯羟基的活性进行选择氧化性成醛、成酸或者成酯的反应 [7]。表 1 列出了纤维素样品的主要吸收峰归属。

表 1 纤维素样品中红外光谱峰位置和归属

Table 1 Locations of the FTIR band spectra and their assignments of cellulose samples

峰位置/ cm^{-1}	归属
3 420	分子内 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰 [8]
2 900	$-\text{CH}_2-$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动 [9-10]
1 731	羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动 [8]
1 631	吸着水中 $-\text{OH}$ 弯曲振动 [10]
1 608	羧基的不对称伸缩振动 [7]
1 430	C_6 处 CH_2 剪式振动 [11]
1 163, 898	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动 [8]
1 112	$\text{O}-\text{H}$ 缔合吸收带 [9]
1 059	C_6 位的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动 [6]
1 033	$\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动 [6]



注: (A) MCC; 过硫酸铵溶液浓度和反应时间 (B) 纸浆: pulp (原料), Sample (CNC)。

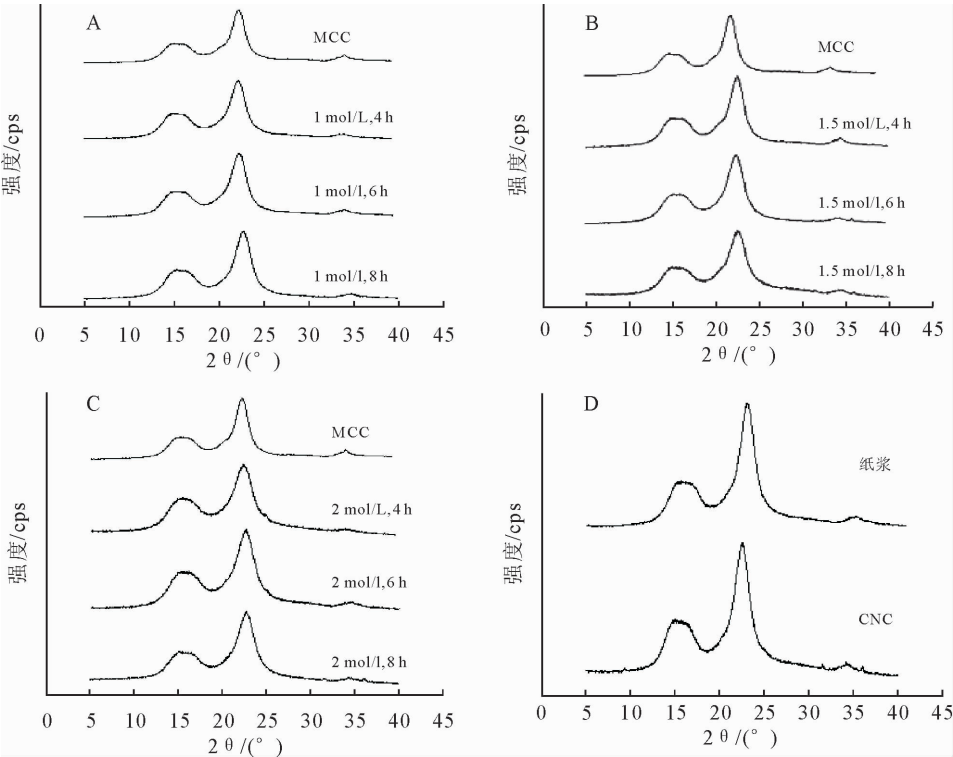
图 1 红外光谱分析结果

Fig. 1 Analysis of FT-IR spectra

2.2 X 线衍射分析

样品的 X 线衍射图谱如图 2 所示, 图中在 $2\theta = 15.5^{\circ}$ 、 16.2° 、 22.56° 、 34° 处都出现 4 个衍射峰, 且峰

的位置基本保持一致, 分别属于晶面 (10)、(110)、(002) 和 (040), 表明微晶纤维素和纸浆通过过硫酸铵氧化制备的 CNCs, 均为纤维素 I_{β} 。



注:过硫酸铵溶液浓度:A. 1 mol · L⁻¹, B. 1.5 mol · L⁻¹, C. 2 mol · L⁻¹, D. 纸浆及其分离纳米纤维素。

图 2 X 线衍射图谱分析结果

Fig. 2 Analysis of X-ray diffraction spectrum

各样品的结晶度数据如表 2。用 X 线衍射法测定纤维素的结晶度时,相干涉只有在结晶区才能产生波峰,而无定形区则发生漫反射,不会产生波峰。因此可知根据有峰面积和总面积之比可以确定纤维素的结晶度,但是无定形区和结晶区的面积难以计算,因此面积法不常用,本研究主要采用 Turley 经验法^[10]。此外,目前测结晶度的方法很多,比如 X 线衍射法、红外光谱法、核磁共振法、拉曼光谱等^[14],不同方法对同一试样测得的结果也是不同的,因此引入相对结晶度的概念。Turley 法计算试样的结晶度计算公式如下:

$$C_rI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\%$$

(1)

式中: C_rI 为结晶度指数, I_{002} 为 (002) 晶格衍射角的极大强度, I_{am} 为代表 2θ 角近于 18° 时非结晶背景衍射的散射强度。

MCC 是木浆纤维经稀酸催化水解而得到的尺寸约为 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ 的颗粒状或短棒状高度结晶体。MCC 的结晶度约为 79.6%, 过硫酸铵氧化降解 MCC 的过程中,随着氧化时间的延长,过硫酸铵反应浓度的增加, (002) 面和 (040) 面衍射峰强度均减少,相应的结晶度减小。综合过硫酸铵氧化降解时间、过硫酸铵反应浓度和产品纤维得率(见表 2)几个因素,得出最佳反应条件为:过硫酸铵浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 6 h;有研究表明在过硫

酸铵氧化 MCC 的过程中氧化后所得的 CNC 的结晶度相较于 MCC 是增加的^[15],也有研究表明 MCC 经过过硫酸铵氧化降解的结晶度是减小的^[16]。一般认为在纤维素分子链的长度方向上具有连续结构,一个纤维素的分子链包括结晶区和非结晶区(即无定形区),即两相说。有学者提出纤维素只含有结晶区和无定形区的两相说法并不十分准确^[17],他认为在纤维素分子链中含有次晶区,具有与结晶区相似的结构和性质,但是较结晶区的结构具有更大的机动性;在过硫酸铵氧化过程中,可以肯定的是纤维素的结晶度是会发生变化的,受到氧化时间、过硫酸铵浓度、比表面积和粒径多种因素的影响,再者,不

表 2 过硫酸铵氧化法制备 CNC 的结晶度及纤维得率

Table 2 Crystallinity index and yield of CNC prepared by with APSby oxidative degradation

样品	结晶度/%	得率/%
MCC	79.6	—
CNC-1-4	81.7	55.6
CNC-1-6	82.0	56.0
CNC-1-8	81.1	50.0
CNC-1.5-4	82.5	54.0
CNC-1.5-6	79.9	52.1
CNC-1.5-8	77.6	46.0
CNC-2-4	77.0	46.3
CNC-2-6	75.1	43.1
CNC-2-8	73.2	39.8
纸浆	77.5	—
CNC	84.7	38.0

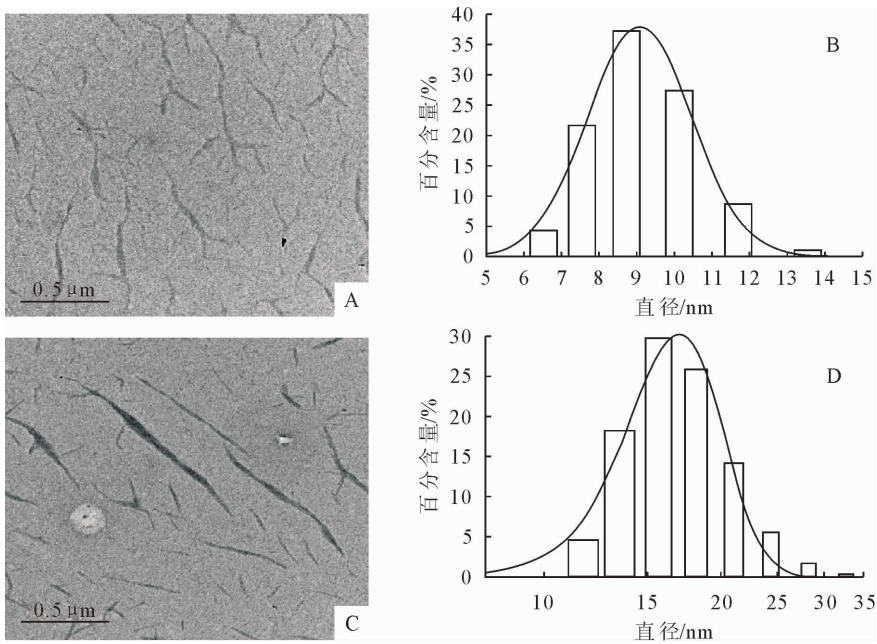
仅仅纤维素的结晶区和非结晶区之间存在结构差异,纤维素内部结构也存在着自身差异,这也是导致结晶度差异产生的原因。过硫酸铵氧化降解 MCC 的过程中,在过硫酸浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,纤维的结晶度是提高了,但是随着过硫酸铵的反应浓度的增加,反应时间越长,纤维的结晶度呈现下降趋势,由最初的 79.6% 下降到 73.2% ,同时纤维的得率也由 55.6% 降低到 39.8% ,由于 MCC 本身是木浆纤维经稀酸催化水解而得到高度结晶体,由此可说明纤维素的结晶区在一定程度上遭到了破坏。而在过硫酸铵氧化降解纸浆的过程中,过硫酸铵同样分解产生硫酸根自由基和过氧化氢,其渗透到纤维素的无定形区,优先破坏无定形区纤维素,从而留下结晶度高的结晶区纳米纤维素,其结晶度提高了 7.2% 。

2.3 粒径分析结合 TEM 表面形貌分析

用氧化法制备的 CNC 粒径较小,比表面积较大,在冷冻干燥制样时,随着水分的减少,晶须之间的氢键作用会使 CNC 产生不可逆的团聚现象,不

能在 SEM 下观察到其真实的形貌特征,因此选择透射电镜观察。图 3 是经过硫酸铵氧化制备得到的各 CNC 样品 TEM 图及其直径分布图。

结合过硫酸铵氧化 MCC(过硫酸铵浓度 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间 6 h)得到的 CNC 的透射电镜图(图 3A)和直径分布图(图 3B)可知,MCC 经过硫酸铵氧化后所得纤维形态呈短棒状,分散较为均匀,其单根纤维直径分布为 $5\sim 20\text{ nm}$,长度约为 320 nm ,长径比为 16 左右,随着反应时间和反应浓度的增加,纤维素加速降解,得到直径较小的 CNC,其长度和得率呈下降趋势。结合图 3C 和图 3D 可知,过硫酸铵氧化纸浆所得纤维形态呈短棒状和长纤维状 2 种形态,其直径分布在 $10\sim 35\text{ nm}$,这与反应过程中过硫酸铵作用于结晶区和非结晶区的反应差异性以及该反应的氧化程度有关。总的来说,过硫酸铵氧化降解制备 CNC 的悬浮液的分散性和稳定性较好,在低浓度时,CNC 悬浮液具有较好的透光性,浓度提高时,CNC 悬浮液呈透明或半透明的凝胶状。



注:(A)APS 氧化 MCC 的 TEM 图;(B)APS 氧化 MCC 的直径分布图;(C)APS 氧化纸浆的 TEM 图;(D)APS 氧化纸浆的直径分布图。

图 3 过硫酸铵氧化 MCC 和纸浆得到的 CNC 透射电镜图和直径分布

Fig. 3 TEM images and Diameter distribution of CNC prepared by APS oxidation with MCC and pulp

3 结论与讨论

过硫酸铵氧化降解 MCC 制备的纤维形态呈短棒状,直径在 $5\sim 20\text{ nm}$ 之间,长径比约为 16 ,随着过硫酸铵浓度的增加,纤维长度和长径比均减小,纤维的得率也逐渐降低;过硫酸铵氧化降解纸浆制备的 CNC 有短棒状也有长纤维,直径在 $10\sim 35\text{ nm}$ 之间,长径比在 $11\sim 30$ 不等。

过硫酸铵氧化降解 MCC 和纸浆的过程中,过

硫酸根会发生水解,产生 H_2O_2 ,产生的游离的 SO_4^{2-} 自由基和 H_2O_2 ,可优先作用于非结晶区, H_2O_2 水溶液中能电离出氢离子(H^+),纤维素会和氢离子(H^+)生成水合氢离子能与纤维素羟基发生取代。

过硫酸铵氧化降解法制备纳米纤维素操作简单,反应的时间和反应的浓度对纤维的得率、形态和尺寸皆有影响。其晶型结构和谱学性能分析表明,在保持纤维素原有晶型纤维素 I_β 结构的基础上引

入了羧基官能团,加上其自身的小尺寸、大比表面积等特性,进一步拓宽了纳米纤维素在高分子复合材料领域的应用范围。

参考文献:

[1] PÄÄKKO M, ANKERFORS M, KOSONEN H, *et al.* Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8 (6):1934-1941.

[2] DONG S, ROMAN M. Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129 (45):13810-13811.

[3] ROSA M D F, MEDEIROS E S, MALMONGE J A, *et al.* Cellulosenanowhiskers from coconut husk fibers:effect of prepeparation conditions on their thermal and morphological behavior [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(1):83-92.

[4] KUMAR V, BOLLSTRÖM R, YANG A, *et al.* Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films[J]. *Cellulose*, 2014, 21 (5):3443-3456.

[5] 杨德敏, 王兵, 李永涛, 等. 过硫酸铵氧化处理高浓度含硫废水的研究[J]. *石油化工*, 2012(10):87-91.

[6] 陈迎春, 经剑生, 田亮, 等. 过硫酸铵的热不稳定性分析[J]. *消防科学与技术*, 2005(4):408-411.

[7] 赵路阳. 二乙烯基三胺基氧化纤维素的合成及对尿素、砷(Ⅲ)的双机制吸附研究[D]. 哈尔滨:黑龙江大学, 2010:3-4.

[8] HULT E, LARSSON P, IVERSEN T. A comparative CP/MAS ¹³C-NMR study of cellulose structure in spruce wood and kraftpulp [J]. *Cellulose*, 2000, 7(1):35-55.

(上接第 212 页)

[12] VINA A, GITELSON A, NGUY R A, *et al.* Comparison of different vegetation indices for the remote assessment of green leaf area index of crops[J]. *Remote Sensing of Environment*, 2011, 115(12):3468- 3478.

[13] TUCKER C J. Red and photographic infrared linear combinations for monitoring vegetation[J]. *Remote Sensing of Environment*, 1979, 8(2):127-150.

[14] GAO B C. *NDWI-A* normalized difference water index for remote sensing of vegetation liquid water from space[J]. *Remote Sensing of Environment*, 1996, 113:62-72.

[15] HALOUNOVA L. Reclamation areas and their development studied by vegetation indices[J]. *International Journal of Digital Earth*, 2008, 1(1):155-164.

[16] SUSMITA S, CARL E, RANDOLPH H, *et al.* Identifying revegetated mines as disturbance / recovery trajectories using an interannual Landsat chronosequence[J]. *Photogrammetric Engineering Remote Sensing*, 2012, 78(3):223-235.

[17] 胡振琪, 陈涛. 基于 ERDAS 的矿区植被覆盖度遥感信息提取研究—以陕西省榆林市神府煤矿区为例[J]. *西北林学院学报*, 2008, 23(2):164-167, 183.

HU Z Q, CHEN T. ERDAS aided extraction of vegetation fraction from remote sensing information in coal mine a rea based —a case study of Shenfu Coal mine[J]. *Journal of Northwest Forestry*

[9] 樊李红, 周月, 潘晓然, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钠海绵的制备及性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2011, 33 (3):40-45.

[10] 李坚. 木材波普学[M]. 北京:科学出版社, 2002:6-110.

[11] 邓启平, 李大纲, 张金萍. FTIR 法研究出土木材化学结构及化学成分的变化[J]. *西北林学院学报*, 2008, 23(2):149-153.

DENG Q P, LI D G, ZHANG J P. FTIR analysis on changes of chemical structure and compositions of waterlogged archaeological wood[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2008, 23(2):149-153. (in Chinese)

[12] 何文, 尤骏, 蒋身学, 等. 毛竹纳米纤维素晶体的制备及特征分析[J]. *南京林业大学学报:自然科学版*, 2013, 37 (4):95-98

[13] SUN X, XU F, SUN R. Chemical, structure and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicellulose and cellulose from maize stems, rye straw and rice straw[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74(2):307-319.

[14] SUNKYU P, JOHN O B, MICHAEL E H, *et al.* Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, 3 (1):10.

[15] LEUNG A C W, HRAPOVIC S, LAM E, *et al.* Characteristics and properties of carboxylated cellulose nanocrystals prepared from a novel one-step procedure[J]. *Small*, 2011, 7(3):302-305.

[16] 胡阳. 过硫酸盐体系制备羧基化纳米纤维素及其衍生物的研究[D]. 福州:福建农林大学, 2014:39-40.

[17] LARSSON P T, WICKHOLM K, IVERSEN T. A CP/MAS C-13 NMR investigation of molecular ordering in celluloses [J]. *Carbohydr. Res.*, 1997, 302:19-25.

University, 2008, 23(2):164-167, 183. (in Chinese)

[18] 苏伟, 孙中平, 李道亮, 等. 基于多时相 Landsat 遥感影像的海州露天煤矿排土场植被时空特征分析[J]. *生态学报*, 2009 (11):5860-5868.

[19] 吴立新, 马保东, 刘善军. 基于 SPOT 卫星 NDVI 数据的神东矿区植被覆盖动态变化分析[J]. *煤炭学报*, 2009 (9):1217-1222.

[20] 张宝庆, 吴普特, 赵西宁. 近 30a 黄土高原植被覆盖时空演变监测与分析[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(4):287-293, 400.

[21] 周妍, 白中科, 罗明, 等. 中国土地复垦监管体系问题与对策[J]. *中国土地科学*, 2014(2):68-74, 82.

[22] JAMALI S, SEAQUIST J, EKLUNDH L, *et al.* Automated mapping of vegetation trends with polynomials using NDVI imagery over the Sahel[J]. *Remote Sensing of Environment*, 2014, 141:79-89.

[23] 李钰澈, 贾坤, 魏香琴, 等. 中国北方地区植被覆盖度遥感估算及其变化分析[J]. *国土资源遥感*, 2015(2):112-117.

[24] 穆少杰, 李建龙, 陈奕兆, 等. 2001-2010 年内蒙古植被覆盖度时空变化特征[J]. *地理学报*, 2012(9):1255-1268.

[25] 于海达, 杨秀春, 徐斌, 等. 草原植被长势遥感监测研究进展[J]. *地理科学进展*, 2012(7):885-894.

[26] 贾宝全. 基于 TM 卫星影像数据的北京市植被变化及其原因分析[J]. *生态学报*, 2013(5):1654-1666.