

竹屑制备高取代度羧甲基纤维素钠的优化及其表征

余小龙, 刘健, 甘礼惠, 黎海龙, 龙敏南*
(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要:从竹材加工剩余物竹屑中提取纤维素,然后制备羧甲基纤维素钠。采用 Plackett-Burman (PB) 设计与中心组合法对影响竹纤维羧甲基纤维素钠取代度的6个相关因素进行了研究,结果表明,关键因子为氢氧化钠与纤维素的质量比、氯乙酸钠与纤维素的质量比和醚化时间;建立此三因素对羧甲基纤维素钠取代度影响的二次回归模型,优化得到最佳制备条件是:氢氧化钠与纤维素的质量比为0.8、氯乙酸钠与纤维素的质量比为1.2,醚化时间为2 h。制得羧甲基纤维素钠的黏度为136 mPa·s,取代度为0.93。利用扫描电镜、红外光谱、X射线衍射和热重分析等对制得样品进行表征。结果表明,利用廉价的竹屑可以制备高取代度的羧甲基纤维素钠。

关键词:竹屑;羧甲基纤维素钠;取代度;中心组合法

中图分类号:TQ352

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0109-06

Optimization and characterization of sodium carboxymethyl cellulose with a high degree of substitution prepared from bamboo shavings

YU Xiao-long, LIU Jian, GAN Li-hui, LI Hai-long, LONG Min-nan*

(College Of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The preparation of carboxymethyl cellulose (CMC) with a high degree of substitution (DS) using cellulose from bamboo residues is investigated. The factors affecting DS of CMC are optimized by Plackett-Burman Design (PB) and Central Composite Design. The results of PB indicate that the mass ratio of NaOH and cellulose, the mass ratio of ClCH₂COONa and cellulose, and the etherification time are the key factors. The quadratic regression model of these three factors is established. The optimal conditions are shown as follows: 0.8 of the mass ratio of NaOH and cellulose, 1.2 of the mass ratio of ClCH₂COONa and cellulose, 2 hours of the etherification time. Under this condition, CMC with a DS of 0.94 and viscosity of 136 mPa·s is obtained. The CMC is characterized by SEM, FT-IR, XRD, and TGA. It indicates that cheap bamboo shavings could be used to prepare CMC with a high DS.

Key words: bamboo; carboxymethyl cellulose; degree of substitution; Central Composite Design; optimization

羧甲基纤维素(CMC)具有良好的水溶性,在溶液中具有增稠、乳化、黏结、保水等作用,是当今世界上使用范围最广、用量最大的纤维素衍生物^[1]。目前,制备 CMC 主要以精制棉短绒、木材浆粕等为原料,成本较高。为了满足市场需求同时降低原料成本,研究者开始尝试使用其他富含纤维素的生物质如稻壳、水葫芦、蔗渣等原料制备 CMC^[2-6]。竹子是我国普遍种植的林产作物,是一种丰富的生物质。当前,竹子的加工仅限于初级程度,经济效益欠佳。当前市场上应用的 CMC 取代度普遍较低(0.4~0.8),文献表明,DS 较高(大于0.8)的 CMC 应用范围极广^[7-10]。笔者以福建毛竹加工剩余物(竹屑)作为原料,经过 NaOH/H₂O₂ 水溶液体系预处理,有

效地除去木质素和半纤维素,提取的纤维素经碱化、醚化后制备 CMC。以 DS 为指标,利用 Plackett-Burman 和响应面设计进行优化,对制得的 CMC 进行了相关的表征。

1 材料与仪器

1.1 材料与仪器

竹屑,漳州伯能生物有限公司生产;氢氧化钠、氯乙酸钠、过氧化氢、无水乙醇,均为分析纯。

Brook-field DV-C 黏度计;Waters 高效液相色谱;VELP 纤维素测定仪;Nicolet 330 红外光谱仪;Rigaku X-射线衍射仪;Zeiss Sigma SEM;TG-209 F1 热重分析仪。

收稿日期:2015-01-05

基金项目:国家自然科学基金(21303142,31170067);福建省中青年骨干教师教育科研项目(JA14010);厦门市海洋经济发展专项资金项目(14GZP59HJ29)

作者简介:余小龙(1989-),男,硕士,研究方向为木质纤维素的改性,smallong715@163.com;龙敏南(1964-),教授,博士生导师,主要从事生物质能源转化机理及其应用研究,通讯联系人,longmn@xmu.edu.cn。

1.2 竹纤维素的提取

取一定量的竹屑进行水洗,烘干。测得其纤维素、半纤维素、木质素的质量分数分别为 39.4%、19.5% 和 33.6%^[11]。在固液比为 1:20 的溶液中,加入 NaOH 使其 pH 为 11.5,加入竹屑,70℃ 恒温水浴下,加入 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 2\%$ 水溶液,搅拌 2 h。相同条件下重复操作 1 次^[12]。水洗,抽滤干燥,粉碎,得到样品,测出其纤维素质量分数为 87%。

1.3 羧甲基纤维素钠的制备

在 250 mL 烧瓶中加入 5.0 g 的竹纤维和 80 mL 无水乙醇,加入 $\omega(\text{NaOH}) = 15\%$ 的水溶液 20 mL,30℃ 恒温水浴下搅拌 60 min,然后加入 5.0 g 氯乙酸钠,升温到 65℃,反应 2.5 h。反应完成后,用 $\varphi(\text{CH}_3\text{COOH}) = 90\%$ 的溶液调整体系 pH 为 7~8,抽滤,固体用 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 80\%$ 乙醇洗涤多次,再用 $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$ 的乙醇洗涤 1 次,65℃ 下干燥 18 h,粉碎后得到 CMC 样品。

1.4 CMC 产品的分析检测

利用 Brook-field 型黏度计测定黏度^[13];利用酸碱滴定法测定取代度^[14]。

1.5 单因素实验

对制备 CMC 过程中的氢氧化钠与纤维素的质量比、碱化时间、乙醇与水的体积比、醚化剂与纤维素的质量比、醚化温度、醚化时间 6 个因素进行单因素实验。固定加入竹纤维 5.0 g,碱体积 20 mL,其他条件为 $m(\text{NaOH}):m(\text{纤维素}) = 0.6:1$,碱化时间

为 1.0 h、 $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O}) = 4:1$, $m(\text{ClCH}_2\text{COONa}):m(\text{纤维素}) = 1:1$,醚化反应温度为 65℃,醚化时间为 2.5 h。以 DS 为指标,找出其随各变量的变化规律。

1.6 CMC 制备优化实验设计

1.6.1 影响 CMC 品质的关键因子

运用 Plackett-Burman (PB) 设计实验,从影响竹纤维制备 CMC 的因素中挑选出显著因子。从单因素实验结果可知,影响该反应的因素为:氢氧化钠与纤维素的质量比、碱化时间、乙醇和水的体积比、氯乙酸钠与纤维素的质量比、醚化温度和醚化时间。每个因素取 2 个水平:低水平用“-1”表示,高水平用“+1”表示,各因素水平取值如表 1 所示。采用 Minitab 软件设计 PB 实验,共 12 组,每组取 3 个重复^[15]。响应值为竹纤维 CMC 的取代度,自变量及其代号、编码和水平如表 1 所示。

表 1 Plackett-Burman (PB) 实验因素水平及编码

变量(因素)	代号	因素水平	
		-1	1
$m(\text{NaOH}):m(\text{纤维素})$	A	0.4	0.8
碱化时间/min	B	45	70
$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})$	C	3	5
$m(\text{ClCH}_2\text{COONa}):m(\text{纤维素})$	D	0.9	1.4
醚化温度/℃	E	50	75
醚化时间/h	F	1.5	3

(上接第 108 页)

- [4] Li X, Wei B. Supercapacitors based on nanostructured carbon[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 159-173.
- [5] Zhang Y, Feng H, Wu X, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(11): 4889-4899.
- [6] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797-828.
- [7] Snook G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.
- [8] Chen S M, Ramachandran R, Mani V, et al. Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors: A review[J]. Int J Electrochem Sci, 2014, 9: 4072-4085.
- [9] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [10] 付昱, 孙立, 田春贵, 等. 炭/多壁碳纳米管复合材料的制备与超级电容性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(10): 2389-2394.
- [11] 刘忠言, 彭翔杰, 黄佳琦, 等. 碳纳米管在柔性储能器件中的应用进展[J]. 储能科学与技术, 2013, (5): 433-450.

- [12] Mundra R V, Wu X, Sauer J, et al. Nanotubes in biological applications[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2014, 28: 25-32.
- [13] de las Casas C, Li W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 74-85.
- [14] Liu X M, Zhang B, Ma P C, et al. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(2): 121-144.
- [15] Niu Z, Zhou W, Chen J, et al. Compact-designed supercapacitors using free-standing single-walled carbon nanotube films[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(4): 1440-1446.
- [16] Pushparaj V L, Shaijumon M M, Kumar A, et al. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(34): 13574-13577.
- [17] Hu L, Choi J W, Yang Y, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(51): 21490-21494.
- [18] Zheng G, Hu L, Wu H, et al. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing method[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3368-3373. ■

实验设计如表2。

表2 Plackett-Burman 实验设计模型

运行序	A	B	C	D	E	F
1	-1	1	-1	-1	-1	1
2	-1	-1	-1	1	1	1
3	1	1	1	-1	1	1
4	-1	1	1	1	-1	1
5	1	1	-1	1	-1	-1
6	-1	-1	1	1	1	-1
7	1	1	-1	1	1	-1
8	1	-1	1	-1	-1	-1
9	1	-1	-1	-1	1	1
10	-1	-1	-1	-1	-1	-1
11	1	-1	1	1	-1	1
12	-1	1	1	-1	1	-1

1.6.2 最陡爬坡实验设计

根据PB实验结果,对竹纤维制取CMC产品的取代度影响最大的3个因素,采用最陡爬坡实验进一步设计,根据各因素效应值的大小确定变化步长,能快速、经济地逼近最佳值区域。

1.7 Box-bekhen 响应面实验

根据Plackett-Burman与最陡爬坡实验的结果,以氢氧化钠与纤维素的质量比、氯乙酸钠量与纤维素的质量比、醚化时间三因素进行响应面实验设计,以CMC取代度(DS)Y为相应指标。通过Design Expert分析竹纤维制备CMC的最佳反应条件。如表3所示。

表3 Box-bekhen 响应面实验因素水平及编码

变量(因素)	编号	因素水平		
		-1	0	1
$m(\text{NaOH}):m(\text{纤维素})$	A	0.6	0.8	1.0
$m(\text{ClCH}_2\text{COONa}):m(\text{纤维素})$	B	1.1	1.2	1.3
醚化时间/h	C	1.5	2.0	2.5

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果与分析

2.1.1 碱添加量的影响

氢氧化钠与纤维素的质量比对CMC取代度的

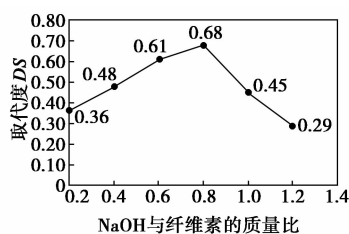


图1 氢氧化钠与纤维素的质量比对CMC取代度的影响

影响如图1所示。由图1可知,随着氢氧化钠与纤维素的质量比的增大,DS先升高后降低。制备CMC需要一定量的游离碱,碱不足时,纤维素的碱化不完全,导致DS较低。而游离碱浓度过高,会导致水解等副反应发生,也会引起DS下降^[16]。

2.1.2 碱化时间的影响

碱化时间对CMC取代度的影响如图2所示。由图2可知,随着碱化时间的增加,取代度先增大后减小。在适宜的区间内,随着碱化时间的延长,纤维素碱化充分,DS增大;但碱化时间过长,纤维素发生降解,导致DS降低^[17]。

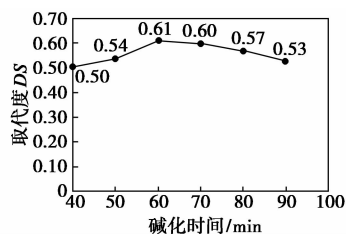


图2 碱化时间对CMC取代度的影响

2.1.3 乙醇添加量的影响

乙醇与水的体积比对CMC取代度的影响如图3所示。由图3可知,取代度随乙醇与水的体积比的增大呈现先升高后降低的趋势。在一定的乙醇用量下,乙醇充分润胀纤维素,有利于反应试剂的扩散,从而提高反应效率^[18]。而乙醇用量过大,会使体系中碱浓度下降,碱化不充分,导致DS下降。

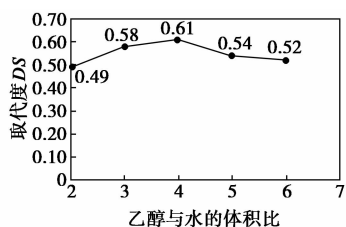


图3 乙醇与水的体积比对CMC取代度的影响

2.1.4 醚化剂用量的影响

氯乙酸钠与纤维素的质量比对CMC取代度的影响如图4所示。由图4可知,氯乙酸钠与纤维素

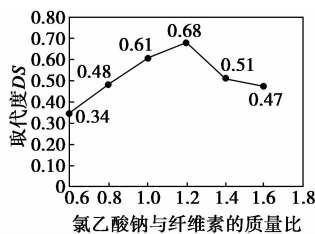


图4 氯乙酸钠与纤维素的质量比对CMC取代度的影响

的质量比为 1.2 时, *DS* 最高(0.68)。而且, *DS* 随氯乙酸钠与纤维素的质量比的增大呈现出先升高后降低的趋势。当氯乙酸钠用量少时, 醚化反应速度较慢, 醚化效率低; 当氯乙酸钠过多, 副反应会增加, *DS* 下降^[19]。

2.1.5 醚化温度的影响

醚化温度对 CMC 取代度的影响如图 5 所示。由图 5 可知, *DS* 随醚化温度的升高呈现出先增大后减小的趋势。当醚化温度为 60℃ 时, *DS* 最大(0.64)。醚化阶段为亲核取代反应, 为吸热反应^[20], 故提高温度有利于反应正向进行, 但温度过高, 会导致副反应的发生, 从而导致 *DS* 下降。

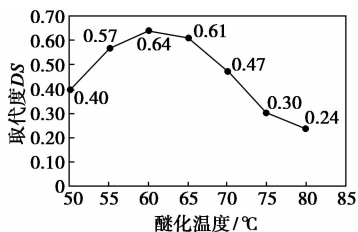


图 5 醚化温度对 CMC 取代度的影响

2.1.6 醚化时间的影响

醚化时间对 CMC 取代度的影响如图 6 所示。由图 6 可知, *DS* 随醚化时间的增加呈现出先增大后减小的趋势。当醚化反应时间为 2 h 时, *DS* 最大(0.71)。如果醚化时间太短, 醚化反应不完全, 导致 *DS* 较低^[21]。

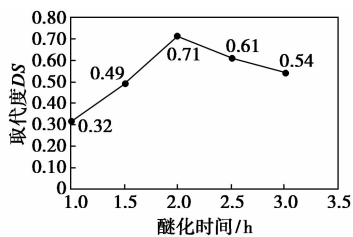


图 6 醚化时间对 CMC 取代度的影响

2.2 Plackett-Burman 实验与最陡爬坡实验结果与讨论

Plackett-Burman 实验设计结果如表 4 所示。

表 4 Plackett-Burman 实验设计结果分析

编号	因素	低水平 (-1)	高水平 (+1)	效应值	<i>t</i> 值	<i>P</i> 值	显著性
A	<i>m</i> (NaOH): <i>m</i> (纤维素)	0.4	0.8	0.1313	5.96	0.02	2
B	碱化时间/min	45	70	-0.0124	-0.56	0.597	6
C	<i>V</i> (C ₂ H ₅ OH): <i>V</i> (H ₂ O)	3	5	0.0511	2.32	0.068	4

D	<i>m</i> (ClCH ₂ COONa): <i>m</i> (纤维素)	0.9	1.4	0.1302	5.91	0.002	3
E	醚化温度/°C	50	75	-0.0188	-0.85	0.432	5
F	醚化时间/h	1.5	3.0	-1969	-8.94	0.000	1

由表 4 可知, 氢氧化钠与纤维素的质量比、氯乙酸钠与纤维素的质量比和醚化时间 3 个因素是显著的 ($\alpha < 0.05$)。且 $R^2 = 96.91\%$, 统计学分析表明, 该模型的拟合度很高。

2.3 最陡爬坡实验结果及分析

最陡爬坡实验设计结果如表 5 所示。

表 5 最陡爬坡实验设计和结果

运行	<i>m</i> (NaOH): <i>m</i> (纤维素)	<i>m</i> (ClCH ₂ COONa): <i>m</i> (纤维素)	醚化 时间/h	取代度
	A	B	C	
1	0.48	1.0	3.0	0.56
2	0.64	1.1	2.5	0.82
3	0.80	1.2	2.0	0.90
4	0.96	1.3	1.5	0.71
5	1.12	1.4	1.0	0.41

由表 5 可知, 实验应控制氢氧化钠与纤维素的质量比为 0.8, 氯乙酸钠与纤维素的质量比为 1.2, 醚化时间为 2 h 左右。

2.4 取代度响应面实验设计以及结果与讨论

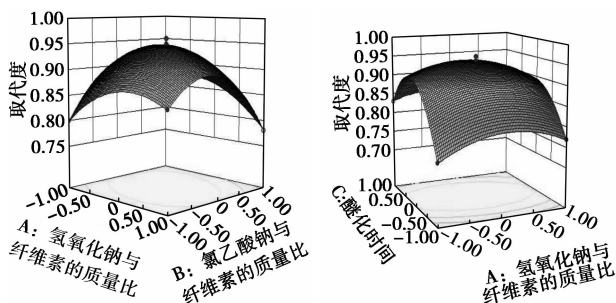
Box-Behnken 实验设计及结果如表 6 所示。

由表 6 可知, 决定系数 $R^2 = 0.9514$, 统计学分析表明, 该模型拟合度很高, 可用于预测竹纤维制备 CMC 的取代度。

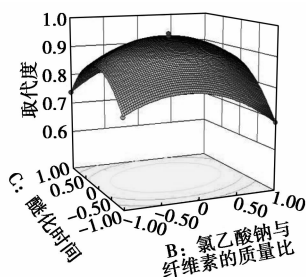
表 6 Box-Behnken 实验设计及结果

运行	<i>m</i> (NaOH): <i>m</i> (纤维素)	<i>m</i> (ClCH ₂ COONa): <i>m</i> (纤维素)	醚化时 间/h	取代度	
				预测值	实验值
1	0.6	1.3	2.0	0.86	0.86
2	0.6	1.2	1.5	0.76	0.75
3	0.8	1.2	2.0	0.95	0.95
4	0.8	1.1	2.5	0.74	0.74
5	0.8	1.2	2.0	0.95	0.95
6	1	1.3	2.0	0.78	0.78
7	0.6	1.2	2.5	0.84	0.83
8	0.8	1.3	2.5	0.80	0.80
9	0.6	1.1	2.0	0.80	0.80
10	1	1.1	2.0	0.85	0.85
11	0.8	1.2	2.0	0.95	0.94
12	0.8	1.3	1.5	0.69	0.69
13	0.8	1.2	2.0	0.95	0.96
14	0.8	1.2	2.0	0.95	0.94
15	1	1.2	2.5	0.78	0.78
16	1	1.2	1.5	0.77	0.77
17	0.8	1.1	1.5	0.75	0.75

根据结果得出的响应面立体图如图7所示。对回归模型进行规范性分析和显著因素水平的优化,可以找到取代度最大的稳定点。即氢氧化钠与纤维素的质量比为0.8,氯乙酸钠与纤维素的质量比为1.2,醚化时间为2 h时,取代度为0.95。实验值与模型值拟合性好。



(a) $Y=f(A,B)$ 响应面立体图 (b) $Y=f(A,C)$ 响应面立体图



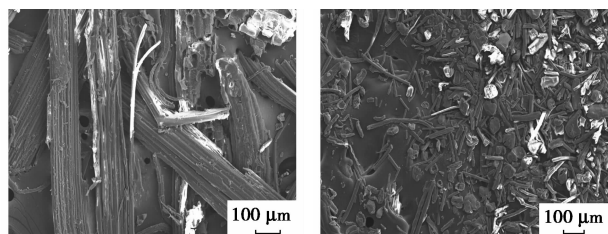
(c) $Y=f(B,C)$ 响应面立体图

图7 响应面立体图

2.5 竹纤维素制备 CMC 样品的表征结果与分析

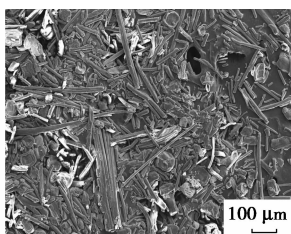
2.5.1 扫描电镜(SEM)分析

竹屑、竹纤维素、竹屑羧甲基纤维素钠扫描电镜图如图8所示。



(a) 竹屑

(b) 预处理竹纤维



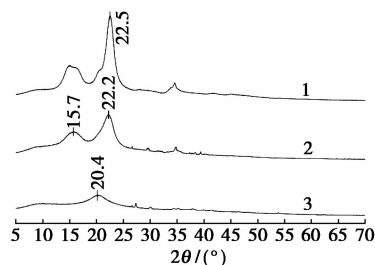
(c) 羧甲基纤维素钠样品

图8 竹屑、竹纤维素、竹屑羧甲基纤维素钠扫描电镜图

由图8可以看出,竹屑的纤维成束,纤维素表面光滑,结构致密。预处理竹纤维呈碎片分散状,其结构更加松散。而 CMC 呈卷曲片状,结构分散,显示出盐的特征^[24]。

2.5.2 X-射线衍射分析

竹屑、竹纤维和 CMC 的 XRD 光谱谱图如图9所示。由图9可以看出, $2\theta = 15.7^\circ$ 出现的衍射峰是典型的纤维素 I 型晶型, $2\theta = 22.2^\circ$ 处的强衍射峰是 002 晶面纤维素 I 的晶型^[25]。从图9的谱线3可以看出, $2\theta = 15.7^\circ$ 处的衍射峰消失, $2\theta = 22.2^\circ$ 的强衍射峰向低角度偏移^[26]。同时羧甲基化后,CMC 的结晶度低于竹纤维的结晶度,这是由于氢键作用减弱导致的^[4]。

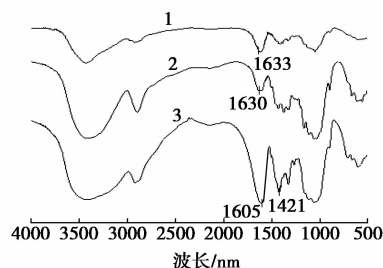


1—竹屑;2—竹纤维素;3—羧甲基纤维素钠样品

图9 竹屑、竹纤维和 CMC 的 XRD 光谱谱图

2.5.3 红外光谱(FTIR)分析

竹屑、竹纤维和 CMC 的红外光谱图如图10所示。由图10可以看出, 1605 cm^{-1} 和 1421 cm^{-1} 处分别出现明显的羧基的非对称和对称伸缩振动吸收峰^[27],说明纤维素分子与氯乙酸钠发生了反应。

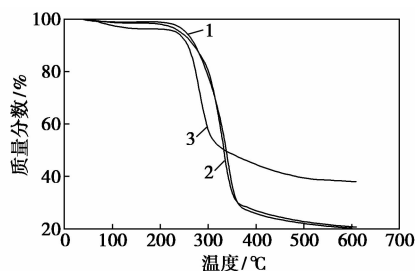


1—竹屑;2—竹纤维素;3—羧甲基纤维素钠样品

图10 竹屑、竹纤维和 CMC 的红外光谱图谱

2.5.4 热重(TGA)分析

竹屑、预处理竹纤维、竹子羧甲基纤维素钠的热重分析如图11所示。由图11可以看出,CMC 的热分解温度较竹屑和竹纤维均有所降低,经醚化后,纤维素分子的羟基氢被羧甲基取代,使得分子内的氢键作用减弱^[28]。



1—竹屑;2—竹纤维素;3—羧甲基纤维素钠样品

图 11 竹屑、预处理竹纤维、竹子羧甲基纤维素钠的热重分析

3 结论

(1) 以 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液体系处理竹屑提取的竹纤维素为原料,经碱化和醚化反应后制备得到 CMC。采用绿色无污染的 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对竹屑进行处理,在较少的工序和温和的处理条件下得到较高纤维素质量分数(87%)的竹纤维。

(2) 采用 PB 设计与中心组合法,显著影响 DS 的关键因子为氢氧化钠与纤维素的质量比、氯乙酸钠与纤维素的质量比和醚化时间;建立此三因素对 DS 影响的二次回归模型,优化得到最高 DS 的制备条件是:氢氧化钠与纤维素的质量比为 0.8,氯乙酸钠与纤维素的质量比为 1.2,醚化时间为 2 h,取代度达 0.93,黏度为 $136 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,取代度比优化前提高了 52.5%,验证实验表明拟合性很好。

(3) 利用竹屑制备了高取代度的 CMC,文献对比表明^[4-5,22-23],产品适用范围广,实现了农林废弃物的高附加值利用。

参考文献

[1] 许冬生. 纤维素衍生物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-143.

[2] Ragheb A A, Nassar S H, *et al.* Preparation, characterization and technological evaluation of CMC derived from rice-straw as thickening agents in discharge, discharge-resist and burn-out printing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(4): 1044-1049.

[3] Fevzi Yasar, *et al.* Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 81(1): 187-199.

[4] Pornchai Rachtanapun, Suwaporn Luangkanmin, *et al.* Carboxymethyl cellulose film from durian rind[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, (48): 52-58.

[5] Barai B K, *et al.* Optimization of a process for preparing carboxymethyl cellulose from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997(32): 229-231.

[6] 李瑞雪, 毕建柱, 等. 利用蔗渣制备高取代度羧甲基纤维素钠的研究[J]. *甘蔗糖业*, 2013(6): 29-35.

[7] Guha A K, CMC from jute sticks[J]. *Text Assoc*, 1981, 42(4): 151-152.

[8] 高洁, 唐烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 99-119.

[9] Hebeish A, Abdel-Thalouth I. Agricultural waste as base materials for synthesis of carboxymethyl cellulose[J]. *Chemistry Technology*, 1992, 26(3): 277-283.

[10] 吴向彪. 高取代度超低粘度高纯级羧甲基纤维素钠的研制[D]. 广州: 华南理工大学化学工程系, 2009.

[11] 张红漫, 郑荣平, 等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. *分析试验室*, 2010, 29(11): 15-19.

[12] Sun J X, Sun X F, *et al.* Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004(84): 331-339.

[13] 中国国家标准化管理委员会. 食品添加剂羧甲基纤维素钠 GB 1904—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[14] Eyley R W, Klug E D, *et al.* Determination of degree of substitution of sodium carboxymethylcellulose[J]. *Analytical Chemistry*, 1947, 19(1): 24-27.

[15] 王文枝. 豆渣制备高粘度羧甲基纤维素的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2007.

[16] 王万森. 农作物秸秆制备羧甲基纤维素工艺的研究[J]. *天津化工*, 2004, 18(1): 10-12.

[17] Bono A, Ying P H. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose from Palm Kernel Cake[J]. *Advances in the Natural and Applied Science*, 2009, 3(1): 5-11.

[18] Pushpamalar V, *et al.* Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethylcellulose from sago waste[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, (64): 312-318.

[19] 林莹, 杨有, 辛志平. 利用 Design-Expert 设计优化木薯渣制备羧甲基纤维素钠工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(02): 289-295.

[20] Alexander Hedlund. Some aspects on the kinetics etherification in the preparation of CMC[J]. *Cellulose*, 2007(14): 161-169.

[21] 杨楠. 高品质羧甲基纤维素钠的研制[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.

[22] 贺杨, 卢思荣, 等. 福建毛竹制备羧甲基纤维素及其结构和性能表征[J]. *纤维素科学与技术*, 2013, 21(2): 53-59.

[23] 覃海错, 孙峰, 等. 用竹子下脚料制备羧甲基纤维素[J]. *精细化工*, 1998, 15(2): 58-60.

[24] Min Ji Yoon, Song Jun Doh. Preparation and characterization of carboxymethyl Cellulose nonwovens by a wet-laid process [J]. *Fibers and Polymers*, 2011, 12(2): 247-251.

[25] Mario P Adinugraha. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendish LAMBERT*) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, (62): 164-169.

[26] 赵嘉, 钱元元, 等. 活化处理对竹纤维结构和性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(7): 87-92.

[27] Heinze T, Pferffer K. Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose[J]. *Macromol Mater Eng*, 1999, (266): 37-45.

[28] 曹静. 桑枝皮羧甲基纤维素钠的制备及其表征[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011. ■