

乙醇再生微晶纤维素的分级及其结构表征

董孝通^{1,2}, 王亚娟², 吴祖芳¹, 邵平³, 李亚^{2*}, 仇丹^{2*}

(1. 宁波大学 食品与药学学院, 浙江 宁波 315832; 2. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211, 3. 浙江工业大学 食品与工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 在微晶纤维素 (MCC) 的 NaOH/尿素溶液中加入不同质量的无水乙醇进行分级沉降, 得到分级再生微晶纤维素。通过黏度法测定了再生微晶纤维素的聚合度, 采用 FTIR、XRD、XPS、TG 和 SEM 对再生微晶纤维素的 结构、结晶度、热稳定性和形貌进行了表征。结果表明, 随着分级次数的增加, 再生微晶纤维素的聚合度逐渐降低, 3 次分级后微晶纤维素的聚合度由 MCC 的 203 降至 77; 微晶纤维素形貌由表面光滑的棒状纤维结构变为粗糙多孔的结构; 再生微晶纤维素的晶型由 MCC 的 I 型转变为 II 型, 3 次分级后微晶纤维素的结晶度由 MCC 的 65.58% 降至 32.05%。分级再生微晶纤维素的自由羟基增加, 参与成键的羟基减少; 再生微晶纤维素的热稳定性随着分级次数的增加而降低, 3 次分级后初始分解温度由 MCC 的 310 °C 降至 257 °C。

关键词: 微晶纤维素; 乙醇分级; 分级再生; 聚合度; 结晶度; 食品化学品

中图分类号: TQ352.79 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0343-06

Gradation and structural characterization of microcrystalline cellulose from ethanol regeneration

DONG Xiaotong^{1,2}, WANG Yajuan², WU Zufang¹, SHAO Ping³, LI Ya^{2*}, QIU Dan^{2*}

(1. College of Food and Pharmaceutical Sciences, Ningbo University, Ningbo 315832, Zhejiang, China; 2. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 3. College of Food Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Graded regenerated microcrystalline cellulose was obtained by adding anhydrous ethanol with various mass in NaOH/urea solution of microcrystalline cellulose (MCC). The polymerization degree of regenerated MCC was determined by viscometer, while the structure, crystallinity, thermal stability and morphology were characterized by FTIR, XRD, XPS, TG and SEM. The results showed that the polymerization degree of regenerated MCC decreased with the increase of grading times, and dropped from 203 to 77 after three grades. Meanwhile, the morphology changed from smooth rod fiber structure to rough and porous structure after regeneration, and the crystallization phase changed from type I to type II with the crystallinity decreased from 65.58% to 32.05% after three grades. The free hydroxyl groups of regenerated microcrystalline cellulose increased, while the hydroxyl groups involved in bonding decreased. The thermal stability of the regenerated MCC decreased with the increase of the number of grades, and the initial decomposition temperature decreased from 310 °C to 257 °C after three grades.

Key words: microcrystalline cellulose; ethanol grading; graded regeneration; polymerization degree; crystallinity degree; food chemicals

纤维素是世界上最丰富的天然高分子生物质资源之一, 一般由植物或微生物的生物合成等获得^[1]。微晶纤维素 (MCC) 是纤维素经酸水解至极限聚合

度所得的一种可自由流动的纤维素晶体物质, 无味、无臭、不溶于水, 呈颗粒状、短棒状或胶体状, 有很强的吸水性, 可用作增稠剂、稳定剂、黏合剂、

收稿日期: 2022-07-14; 定用日期: 2022-09-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220657

基金项目: 宁波市自然科学基金 (2019C10037, 2021J142); 浙江省纱线材料成形与复合加工技术研究重点实验室开放基金 (MTC2021-09)

作者简介: 董孝通 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: dong123304@163.com。联系人: 李亚 (1978—), 女, 讲师, E-mail: liya@nbut.edu.cn;

仇丹 (1981—), 男, 教授, E-mail: qiudan_zju@163.com。

填料、保湿剂、乳化剂,广泛应用于精细化工、食品及医药领域^[2-3]。

由于纤维素具有复杂的多级结构和强氢键相互作用,难以溶解和熔融而进行后续加工,限制了其应用。选择合适的溶解方法提高纤维素、微晶纤维素及其他纤维素衍生物的溶解性,将促使其更具应用潜力^[4]。目前,常用的溶解方法有碱/尿素或硫脲/水法、*N*-甲基吗啉-氧化物法、氯化锂/二甲基乙酰胺法、离子液体法、氨基甲酸酯法、氢氧化钠/水法等^[5],其中,碱/尿素溶剂体系由于其成本低廉且可以快速溶解低聚合度纤维素,符合绿色化学的发展趋势而更具优势。再生是提高纤维素纤维性能的重要手段之一,天然纤维素如棉、木、竹、麻等经过溶解处理后再加工可得到透气性、吸湿性更优的再生纤维素纤维。再生是将溶解的纤维素重塑或重建的关键过程^[6],其中无水乙醇再生纤维素已有较多研究。王若尧等^[7]通过使用不同溶剂再生亚麻落麻纤维,得到了不同性质的再生纤维素,其中无水乙醇再生的纤维素具有低结晶度等特点;HUANG 等^[8]使用不同溶剂再生微晶纤维素并对产物进行研究,发现无水乙醇更易使再生纤维素形成网状结构;薛菁雯等^[9]使用水和无水乙醇再生棉纤维,发现无水乙醇再生的纤维具有更好的热稳定性。但现有研究一般是将纤维素在不同溶剂中溶解后加入到新的溶剂体系中一次性得到再生纤维素,然后再加工,未关注纤维素衍生物的分级分离及分级对微晶纤维素结构、性质的影响。

微晶纤维素的溶解度与其聚合度、结构等有关,不同方法再生得到的纤维素的结构不同。本文以 NaOH/尿素体系为溶剂溶解微晶纤维素,根据微晶纤维素溶解度的差异,通过在微晶纤维素溶液中添加不同量无水乙醇实现对再生微晶纤维素的分级分离,研究了不同分级条件对微晶纤维素的聚合度、结构、形貌、热性能等的影响,为进一步深化对微晶纤维素分子结构的认识,扩大其应用范围提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微晶纤维素(工业级)购于曲阜市天利药用辅料有限公司;尿素、NaOH、无水乙醇为分析纯,购于上海沪试化工有限公司;铜乙二胺(质量分数 $\geq 98\%$),上海麦克林生化科技有限公司。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo 公司; Pyris 1 型热重分析仪,美国 PE 公司;

S-4800 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司; Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Scientific 公司; 附常数乌氏黏度计,上海垒固玻璃仪器有限公司。

1.2 微晶纤维素分级方法

基于纤维素的溶解机理,参考其他多糖分级方法^[10],本文采用无水乙醇沉降的方法对微晶纤维素进行分级。经多次实验验证,无水乙醇添加量在一定范围内才能得到分级再生微晶纤维素,具体步骤如下:首先,配制质量分数分别为 7%和 12%的 NaOH/尿素水溶液〔即 $m(\text{NaOH}) : m(\text{尿素}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 7 : 12 : 81$ 〕,将 200 g 上述溶液倒入 500 mL 三口瓶中,预冷至 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 后分批加入 4 g 微晶纤维素,在 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 10 min 后使其完全溶解,得到微晶纤维素的 NaOH/尿素溶液。然后,在微晶纤维素的 NaOH/尿素溶液中缓慢滴加 10.5 g 无水乙醇,温度保持 $-12\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌 2 h (500 r/min) 后在 10000 r/min 离心分离,得到一级再生微晶纤维素 (PRC); 收集上清液,冷却至 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 后缓慢滴入 5.5 g 无水乙醇,搅拌 2 h (500 r/min) 后在 10000 r/min 离心分离,得到二级再生微晶纤维素 (SRC); 收集上清液,冷却至 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 后加入 300 g 无水乙醇,搅拌 2 h (500 r/min) 后在 10000 r/min 离心分离,得到三级再生微晶纤维素 (TRC)。以上每个步骤所得的离心沉淀物经两次无水乙醇洗涤后,再用去离子水洗涤至中性, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 冻干得到分级微晶纤维素。

1.3 表征与测试

FTIR: 将待测样品与干燥 KBr 压片后,采用 FTIR 对样品进行测试,波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 32 次。

XRD: 采用 X 射线衍射仪测试样品的结晶度, Cu 靶 K_α 射线,扫描电压和电流分别为 40 kV 和 20 mA,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$ 。

TG: 采用热重分析仪测试样品的热稳定性,取 5 mg 左右样品置于坩埚中,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 为保护气体。

XPS: 全谱扫描的通过能 100 eV,谱图间隔为 1.0 eV,停留时间为 0.020 s。窄谱扫描的通过能为 30 eV,谱图间隔为 0.1 eV,停留时间为 0.050 s。结合能通过 C 1s (284.8 eV) 峰来进行校准。

SEM: 采用扫描电子显微镜对样品进行观察,将干燥后样品用导电胶固定在样品台上,再对样品的表面进行喷金处理,在 10 kV 的加速电压下观察样品的表面形貌。

分级再生微晶纤维素收率按照式(1)计算,结果为 3 次结果平均值 \pm 标准偏差,分析数据时用平均值。

$$y/\% = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: y 为分级再生微晶纤维素收率, %; m_2 为分级再生微晶纤维素的质量, g; m_1 为溶液中加入微晶纤维素的质量, g。

聚合度 (DP): 参考 GB/T 1548—2016 测定样品的聚合度。由乌式黏度计分别测得微晶纤维素溶液流出时间 (t_1) 和 0.5 mol/L 铜乙二胺溶液流出时间 (t_0), 平行测定 3 次, 根据公式 (2) 计算相对黏度 (η_r)^[11]。通过 η_r 值查阅 GB/T 1548—2016 中的附表得到特性黏度 ($[\eta]'$), 通过公式 (3) 计算聚合度, 结果为 3 次结果平均值 \pm 标准偏差, 分析数据中用平均值。

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \quad (2)$$

$$DP = 156[\eta] \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 分级微晶纤维素的聚合度及收率

以无水乙醇为再生溶剂, 对微晶纤维素进行分级再生, 分别按式 (1) 和式 (3) 计算得到不同产物的收率及聚合度, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 随着分级次数的增加, 再生微晶纤维素的收率逐渐降低, PRC 的收率为 47.75%, SRC 的收率降至 19.62%, TRC 的收率仅为 3.25%。从表 1 还可看出, 微晶纤维素的聚合度为 203, 随着分级次数的增加, 再生微晶纤维素的聚合度呈下降趋势, TRC 的聚合度降至 77。这可能与不同结构微晶纤维素在溶液中的溶解度有关, NaOH/尿素对于低聚合度的纤维素溶解能力较强, 对高聚合度的纤维素分子溶解度较低^[12], 加入无水乙醇时高相对分子质量 (简称分子量) 微晶纤维素先析出, 而低聚合度的微晶纤维素分子量小, 分子间作用力弱, 当无水乙醇用量较大时破坏溶剂体系才析出。

表 1 微晶纤维素及分级再生微晶纤维素的收率及聚合度
Table 1 Yield and polymerization degree of microcrystalline cellulose and graded regenerated cellulose

样品	MCC	PRC	SRC	TRC
收率/%	—	47.75 \pm 3.94	19.62 \pm 1.08	3.25 \pm 0.24
DP	203 \pm 3	196 \pm 4	162 \pm 3	77 \pm 2

注: “—” 代表无数据。

2.2 微观形貌分析

通过 SEM 观察了不同分级再生微晶纤维素的微观形貌, 结果如图 1 所示。从图 1a 可以看出, 原料微晶纤维素具有棒状短纤维结构, 长度为 120~

150 μm , 表面较光滑。从图 1b~d 可知, 经无水乙醇分级后得到的再生微晶纤维素 PRC、SRC 及 TRC 呈现出表面粗糙的再生纤维组成的多孔网状结构 (图 1b~d), 表明分级再生对微晶纤维素的形貌有较大的影响。这是由于纤维素的再生是纤维素溶解液与凝固浴进行组分交换以及纤维素分子的重新排列的过程, 易形成较为粗糙的纤维表面并产生孔洞结构^[13]。

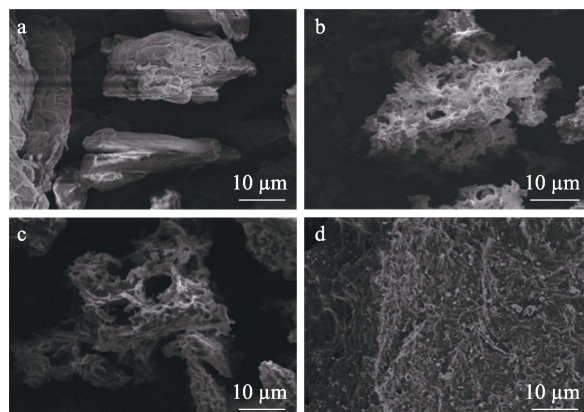


图 1 MCC (a)、PRC (b)、SRC (c) 和 TRC (d) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of MCC (a), PRC (b), SRC (c) and TRC (d)

2.3 FTIR 分析

微晶纤维素原料及分级再生微晶纤维素的 FTIR 谱图如图 2 所示。

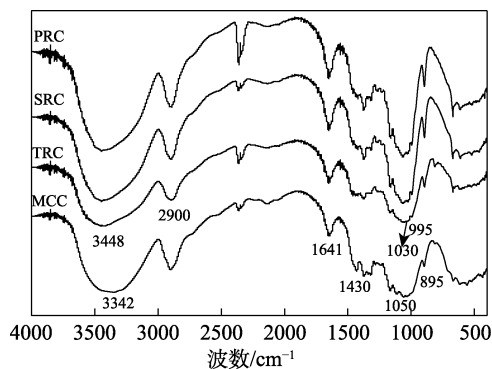


图 2 MCC 与 PRC、SRC、TRC 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of MCC and PRC, SRC as well as TRC

由图 2 可知, 3700~3000 cm^{-1} 处为纤维素中—OH 键的伸缩振动峰, 是纤维素的特征峰; 2900 cm^{-1} 处为纤维素骨架的 C—H 键伸缩振动峰; 1641 cm^{-1} 处为纤维素吸收水分所产生的吸收峰^[14]; 1050~1030 cm^{-1} 处为 C—O—C 键的伸缩振动峰; 895 cm^{-1} 处为 β -糖苷键的特征峰。从图 2 可以看出, 分级再生后微晶纤维素的羟基伸缩振动峰从 3342 cm^{-1} 移到 3448 cm^{-1} , 表明微晶纤维素再生后伯羟基、仲羟基形成的氢键强度降低, 结晶度降低^[15]。1430 cm^{-1} 处为—CH₂ 键的对称弯曲振动吸收峰, 为纤维素 I 的结

晶带, PRC、SRC、TRC 3 种再生微晶纤维素在此处吸收峰均消失, 而在 995 cm^{-1} 处出现肩峰, 为纤维素 II 中 C—O 键的伸缩振动吸收峰^[16], 表明再生后微晶纤维素的晶型由 I 型转变为 II 型。并且分级微晶纤维素在 895 cm^{-1} 处的糖苷键振动吸收峰强度增大, 而此峰为纤维素的非晶谱带, 表明其无定形程度增加^[17]。

2.4 XRD 分析

图 3 是微晶纤维素原料及分级再生微晶纤维素的 XRD 曲线。从图 3 可以看出, 微晶纤维素在 $2\theta=15.0^\circ$ 和 34.4° 处分别有 2 个低强度宽峰, 在 $2\theta=22.6^\circ$ 处有 1 个尖锐的高强度峰, 3 个峰分别对应于纤维素 I 中 (110)、(200) 和 (400) 晶面的衍射峰, 为典型的纤维素 I 结构特征峰^[18]。PRC、SRC 与 TRC 在 $2\theta=19.9^\circ$ 和 22.0° 处出现衍射峰, 为纤维素 II 的特征峰^[19], 表明经无水乙醇再生后微晶纤维素结构由 I 型转变为 II 型, 与 FTIR 的结果一致。

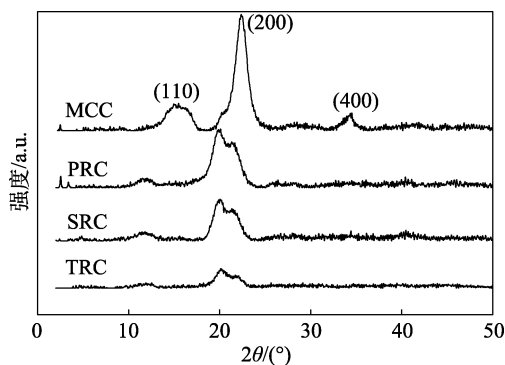


图 3 MCC 与 PRC、SRC、TRC 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of MCC and PRC, SRC as well as TRC

图 3 的 XRD 曲线经拟合得到不同再生微晶纤维素的结晶度, 结果见表 2。

表 2 微晶纤维素及分级微晶纤维素的 O 1s XPS 测试数据
Table 2 O 1s XPS test data of MCC and graded microcrystalline cellulose

样品	结合能/eV		O 1s2 与 O 1s1 结合能差值/eV	相对含量%		结晶度/%
	O 1s1	O 1s2		O 1s1	O 1s2	
MCC	532.08	533.08	1.0	47.0	53.0	65.58
PRC	532.28	532.88	0.6	29.4	70.6	37.42
SRC	532.38	532.98	0.6	28.9	71.9	37.09
TRC	532.08	532.78	0.7	24.0	76.0	32.05

从表 2 可知, 微晶纤维素的结晶度为 65.58%, 再生微晶纤维素的结晶度降低, 分级再生微晶纤维素 PRC、SRC、TRC 的结晶度分别为 37.42%、37.09% 和 32.05%, 相比微晶纤维素原料结晶度均降低, 且随着分级次数的增加结晶度逐渐降低。微晶纤维素

经 NaOH/尿素水溶液溶解并分级再生时, 分子内及分子间的氢键断裂, 微晶纤维素的结晶区在重排过程中部分断裂, 无定形区增加, 导致结晶度显著降低^[20]。无定形区的增加使得纤维素暴露出更多游离羟基, 从而更易改性反应, 为再生微晶纤维素材料的精细化应用提供了便利^[21]。

2.5 XPS 分析

微晶纤维素样品的 XPS 宽扫描图谱见图 4。从图 4 可以看出, 微晶纤维素及分级微晶纤维素中只有 C 与 O 元素, 分别在结合能 285 和 533 eV 处出峰。图 5 和表 2 分别为微晶纤维素及分级微晶纤维素的 O 1s XPS 谱图及测试数据。纤维素中氧原子均以 C—O 键与碳原子相连, 因此, 将 O 1s 能谱图中的峰通过高斯拟合成两个峰 O 1s1 (C—OH···O) 与 O 1s2 (C—OH), 表示碳原子与氧原子在纤维素大分子中的连接方式, 以研究纤维素表面化学结构信息。纤维素中的部分氧原子参与了氢键形成, 与未参与形成氢键的自由羟基在化学键的结合能上存在差异^[22]。从表 2 可以看出, 微晶纤维素的 O 1s1 的相对含量为 47.0%, 分级再生微晶纤维素中 O 1s1 的相对含量降低, 变化趋势与微晶纤维素的结晶度相一致; O 1s2 的相对含量则随微晶纤维素结晶度的降低而升高。O 1s2 相对含量则表示微晶纤维素中自由羟基的相对含量, 说明未形成氢键的自由羟基的比例增加^[22-23]。经乙醇分级再生后, 随着结晶度的降低, 微晶纤维素分子中的自由羟基增加, 参与成键的羟基减少, 导致 O 1s1 相对含量降低而 O 1s2 相对含量增加。

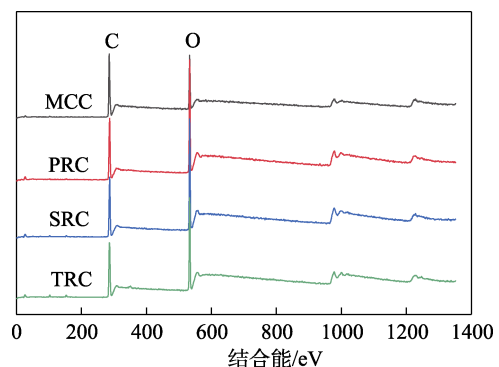


图 4 微晶纤维素及分级再生微晶纤维素的 XPS 宽扫描谱图
Fig. 4 XPS wide scanning spectra of MCC and graded regenerated microcrystalline cellulose

2.6 热稳定性分析

图 6 为微晶纤维素与再生微晶纤维素的 TG 曲线及 DTG 曲线。由图 6a 可知, 在 25~150 °C 内, 样品中的自由水与结合水被蒸发, 分级前后的微晶

纤维素失重率相差不大。在 250~370 °C 内, 样品在受热分解过程中失重明显, 此阶段为微晶纤维素热降解的主要阶段, 大幅度的质量损失主要是由于纤维素的解聚^[24]。DTG 曲线第 1 个峰起始处作切线与曲线拐点处作切线, 取两切线的交点为初始分解温度。由图 6b 可以看出, 微晶纤维素的初始分解温度为 310 °C, 达到最大分解速率的温度为 333 °C; PRC 初始分解温度和达到最大分解速率的温度分别为 295

和 321 °C; SRC 和 TRC 的初始分解温度分别为 288 和 257 °C, 达到最大分解速率温度分别为 310 和 324 °C。表明随分级次数的增加, 微晶纤维素的热稳定性降低, 这与微晶纤维素的结晶度和聚合度有关。由于微晶纤维素的聚合度和结晶度均随分级次数的增加而降低, 低聚合度的微晶纤维素链长较短, 以及低结晶度使得内部葡萄糖分子间的氢键作用力变弱, 使得其热稳定性降低。

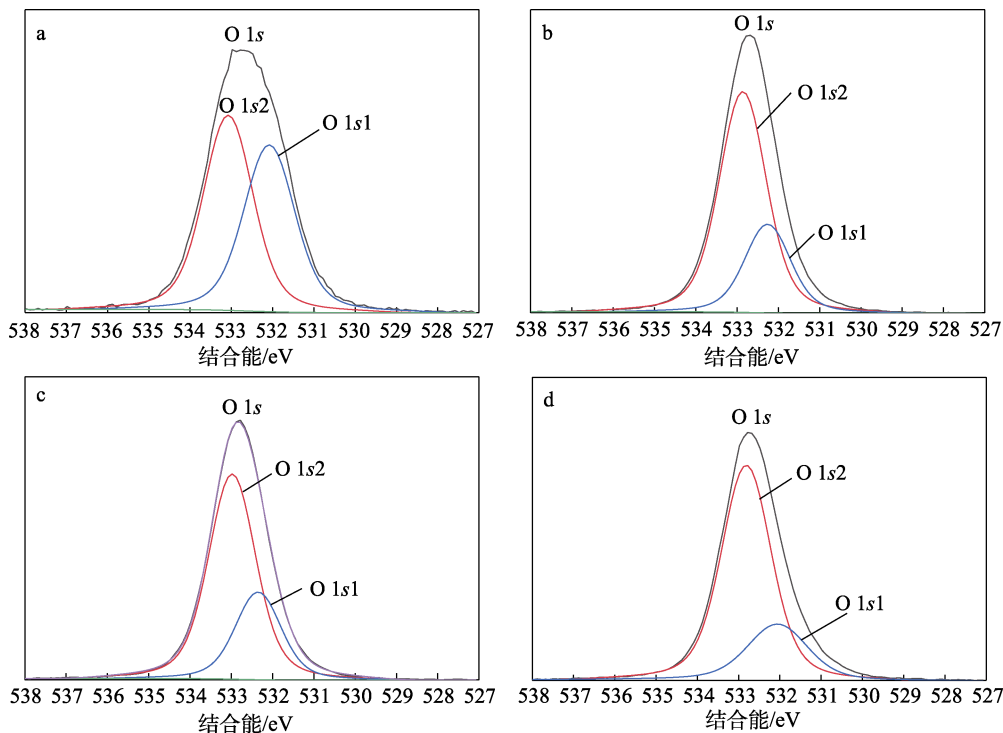


图 5 微晶纤维素 (a)、分级再生微晶纤维素 PRC (b)、SRC (c) 和 TRC (d) 的 O 1s XPS 谱图
Fig. 5 O 1s XPS spectra of MCC (a), graded regenerated microcrystalline cellulose PRC (b), SRC (c) and TRC (d)

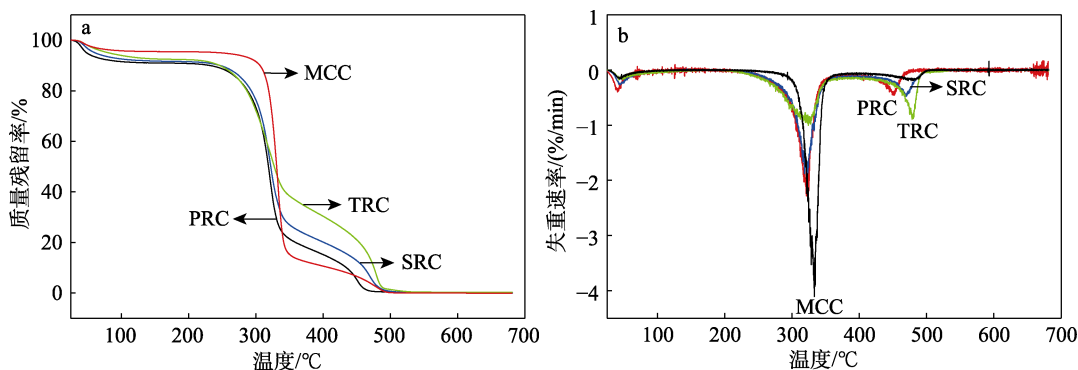


图 6 微晶纤维素及分级再生微晶纤维素的 TG (a) 及 DTG 曲线 (b)
Fig. 6 TG (a) and DTG (b) curves of MCC and graded regenerated microcrystalline cellulose

3 结论

通过在微晶纤维素的 NaOH/尿素溶液中添加无水乙醇, 得到再生微晶纤维素, 并通过控制无水乙醇的质量得到了具有不同聚合度和结晶度的再生微

晶纤维素, 晶型由 MCC 的 I 型转变为 II 型, 实现了对微晶纤维素的分级再生。随着分级次数的增加, 聚合度、结晶度及热稳定性均下降。三级再生微晶纤维素较微晶纤维素原料的平均聚合度降低 126, 结晶度降低 33.53%, 初始分解温度降低 53 °C。XPS

结果表明, 分级后微晶纤维参与成键的羟基减少, 其分子间氢键减弱。结果表明, 可通过无水乙醇实现纤维素分级再生, 得到不同结构和性能的纤维素, 为再生微晶纤维素的进一步加工及精细化应用提供了新的思路。

参考文献:

- [1] HONG F (洪帆), SONG J (宋洁), BAI J (白洁), *et al.* Research progress on functional modification of bacterial cellulose[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12):2377-2384.
- [2] WANG S (王硕), LI S (李森), LI J Y (李嘉怡), *et al.* Preparation and adsorption properties of microcrystalline cellulose from coffee nut shell[J]. *Food & Machinery (食品与机械)*, 2021, 37(10):150-154.
- [3] VARGHESE S M, BHOSALE Y K, NAIR U K A, *et al.* Valorisation and characterization of *Allium cepa var. aggregatum* biowastes for the production of microcrystalline cellulose[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2022, 13(4): 1931-1944.
- [4] DUAN B (段博), TU H (涂虎), ZHANG L N (张俐娜). Research progress of sustainable polymer-cellulose new materials[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2020, 51(1):66-86.
- [5] LYU A (吕昂), ZHANG L N (张俐娜). Research progress of cellulose solvent[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, 38(10): 937-944.
- [6] TAN X Y, CHEN L, XIE F W, *et al.* Effect of anti-solvents on the characteristics of regenerated cellulose from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 314-320.
- [7] WANG R Y (王若尧), ZHANG Q (张倩), YANG J P (杨建平), *et al.* Preparation of linen noil regenerated cellulose fiber and effect of coagulation bath on fiber structure and properties[J]. *Journal of Donghua University:Natural Science (东华大学学报: 自然科学版)*, 2022, 48(1): 1-5, 11.
- [8] HUANG Z L, LIU C, FENG X Y, *et al.* Effect of regeneration solvent on the characteristics of regenerated cellulose from lithium bromide trihydrate molten salt[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 9243-9256.
- [9] XUE Q W (薛菁雯), WANG J (王婕), ZHOU Q W (周绮雯), *et al.* Study on the preparation, structure and characterization of regenerated cellulose films derived from waste polyester-cotton blended textile[J]. *Synthetic Fiber in China (合成纤维)*, 2021, 50(9): 20-25, 33.
- [10] WANG P P, QIN X S, YANG Q Y, *et al.* Comparative structural characterization of spiral dextrin inclusion complexes with vitamin E or soy isoflavone[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(39): 8744-8753.
- [11] CHENG L (成莉), QU Y F (曲云菲), YUAN Y (袁媛). Molecular weight characterization of microcrystalline cellulose[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition (青岛科技大学学报:自然科学版)*, 2021, 42(4): 62-66.
- [12] LUE A, ZHANG L, DONG R. Inclusion complex formation of cellulose in NaOH-thiourea aqueous system at low temperature[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 208(21): 2359-2366.
- [13] JIANG Z M (姜泽明). Study on regenerated cellulose nanocomposites construction and process rheology properties[D]. Beijing: Beijing Forestry University (北京林业大学), 2019.
- [14] MA J W (马继玮), JIANG Z M (姜泽明), GAO X (高鑫), *et al.* Preparation and characterization of regenerated cellulose fibers in ionic liquids[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2019, 35(10): 176-182, 190.
- [15] MARECHAL Y, CHANZY H. The hydrogen bond network in I_β cellulose as observed by infrared spectrometry[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2000, 53(1): 183-196.
- [16] HUANG L Z (黄丽滨). Dissolution regeneration and graft modification of cellulose[D]. Guangzhou:South China University of Technology (华南理工大学), 2013.
- [17] NAHLA A E, HASSAN M L. Structural changes of regenerated cellulose dissolved in FeTNa, NaOH/thiourea, and NMMO systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(5): 2862-2871.
- [18] MENG D L (孟冬玲), LIU B (刘彬), ZOU L (邹琳), *et al.* Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from tobacco straw[J]. *Journal of Yunnan University:Natural Sciences Edition (云南大学学报: 自然科学版)*, 2021, 43(2): 343-351.
- [19] TESSEI K, SATOSHI I, YOSHITO A. The relationship between crystal structure and mechanical performance for fabrication of regenerated cellulose film through coagulation conditions[J]. *Polymers*, 2021, 13(24): 4450.
- [20] LAI S L (来水利), ZHANG Z (张昭), WANG H (王花). Dissolution and flame retardancy of microcrystalline cellulose[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2):310-316.
- [21] YANG J (杨婧), ZHENG W W (郑为完), GAO Y Y (高媛媛), *et al.* Synthesis and application of octenyl succinate soybean dietary fiber ester[J]. *Food Science (食品科学)*, 2013, 34(12): 86-89.
- [22] ZHANG J Q (张景强), LIN L (林鹿), HE B H (何北海), *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy analysis of cellulose with different crystal indices[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2009, 29(5):30-34.
- [23] JIN E S (金二锁), YANG F (杨芳), ZHU Y Y (朱阳阳), *et al.* Surface characterizations of mercerized cellulose nanocrystals by XRD, FT-IR and XPS[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术)*, 2016, 24(3):1-6.
- [24] TRILOKESH C, UPPULURI K B. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 16709-16716.
- [19] GERGIN İ, GÖKÇEÖREN A T, SARAC A S. Synthesis and electrochemical investigation of polyindole based fiber as sensor electrode by EIS method[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16: 1468-1477.
- [20] YILDIZ H, TOKALIOGLU S, SOYKAN C. Preparation of polyacrylonitrile/polyindole conducting polymer composite and its use for solid phase extraction of copper in a certified reference material[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 244: 118826.
- [21] TEBYETEKERWA M, YANG S Y, PENG S J, *et al.* Unveiling polyindole: Freestanding as-electrospun polyindole nanofibers and polyindole/carbon nanotubes composites as enhanced electrodes for flexible all-solid-state supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 247: 400-409.
- [22] MAJUMDER M, CHOUDHARY R B, THAKUR A K. Hemispherical nitrogen-doped carbon spheres integrated with polyindole as high performance electrode material for supercapacitor applications[J]. *Carbon*, 2019, 142: 650-661.

(上接第 262 页)