

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; 中心组合法优化

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, smalllong715@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] 刘芯言, 彭翊杰, 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, 2(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

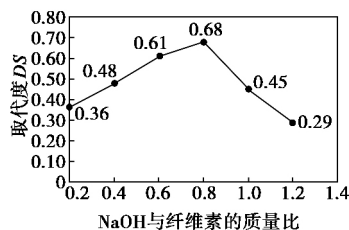


图1 氢氧化钠与纤维素的质量比对 CMC 取代度的影响

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]。

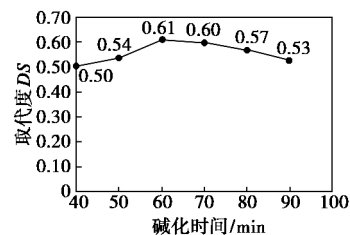


图2 碱化时间对 CMC 取代度的影响

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。

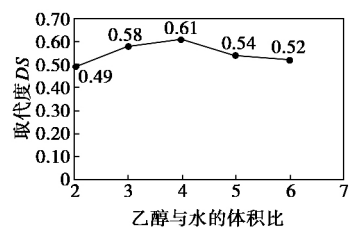


图3 乙醇与水的体积比对 CMC 取代度的影响

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

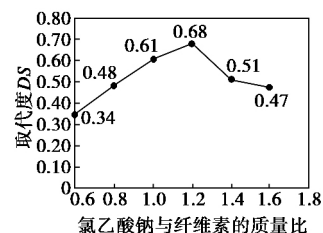


图4 氯乙酸钠与纤维素的质量比对 CMC 取代度的影响

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。

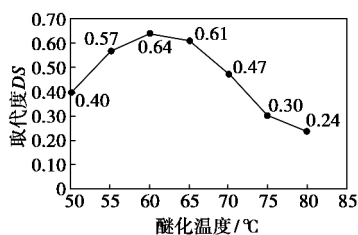


图 5 醚化温度对 CMC 取代度的影响

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]。

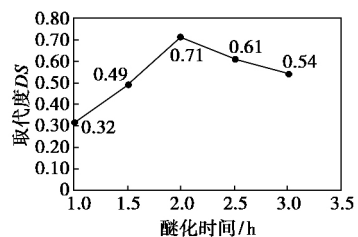


图 6 醚化时间对 CMC 取代度的影响

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	t 值	P 值	显著性
A	$m(\text{NaOH})$: $m(\text{纤维素})$	0.4	0.8	0.1313	5.96	0.02	2
B	醚化时间/min	45	70	-0.0124	-0.56	0.597	6
C	$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$: $V(\text{H}_2\text{O})$	3	5	0.0511	2.32	0.068	4

D	$m(\text{ClCH}_2\text{COONa})$: $m(\text{纤维素})$	0.9	1.4	0.1302	5.91	0.002	3
E	醚化温度/℃	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	$m(\text{NaOH})$: $m(\text{纤维素})$	$m(\text{ClCH}_2\text{COONa})$: $m(\text{纤维素})$	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	$m(\text{NaOH})$: $m(\text{纤维素})$	$m(\text{ClCH}_2\text{COONa})$: $m(\text{纤维素})$	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。

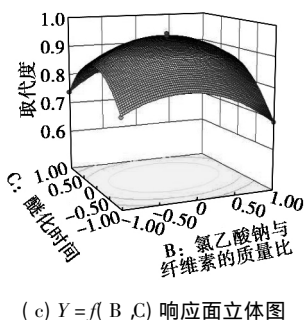
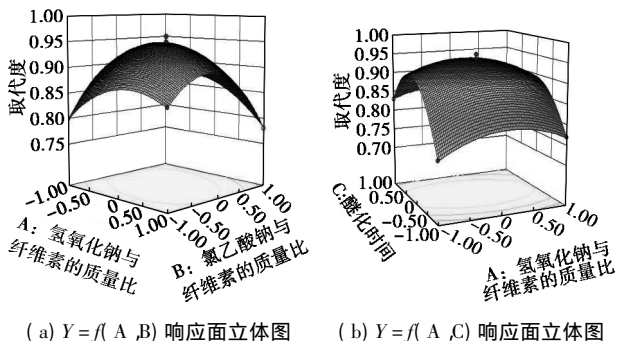


图 7 响应面立体图

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。

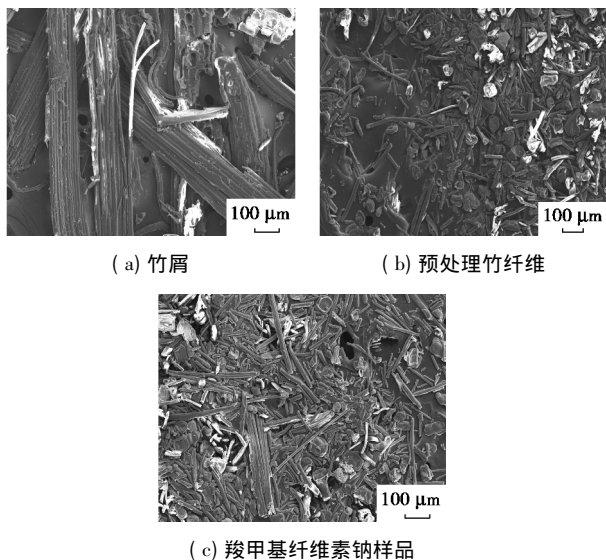
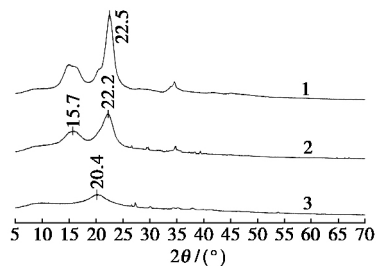


图 8 竹屑、竹纤维素、竹屑羧甲基纤维素钠扫描电镜图

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]。

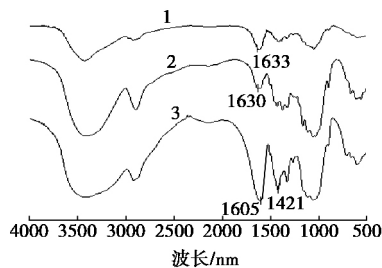


1—竹屑; 2—竹纤维素; 3—羧甲基纤维素钠样品

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。

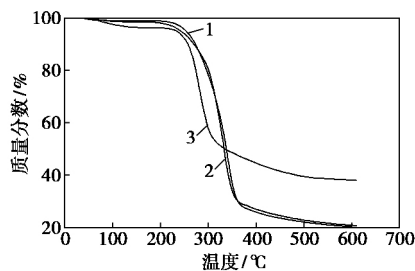


1—竹屑; 2—竹纤维素 3—羧甲基纤维素钠样品

图 10 竹屑、竹纤维和 CMC 的红外光谱图

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 NaOH/H₂O₂ 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 NaOH/H₂O₂ 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 mPa·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(1): 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, 郝荣平, 等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. 分析实验室 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 carboxymethyl-cellulose 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(4): 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(1): 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, Piferfer K. Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose[J]. Macromol Mater Eng, 1999, 266(1): 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. ■