



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170344

数字出版日期: 2019-03-28; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20190328.1527.006.html>

热丝光纤维素纳米化中的无序化与有序化

段韦江, 刘忠, 刘鹏涛, 惠岚峰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 对纤维素进行热丝光预处理, 然后用硫酸法实现样品的纳米化, 考察热丝光对纤维素有序性的影响. FTIR 和 XRD 确定碱化后纤维素晶型的转换, FTIR 测定的纤维素结晶度指数由 43.6% 下降到 41.2%, XRD 测定的纤维素结晶度由 61.3% 下降到 57.8%, 表明碱处理造成纤维素的无序化. 在相对弱的酸条件下水解纤维素, Rosin-Rammler 函数拟合结果显示纤维长度分布比未碱化样品增宽速度较缓, 说明丝光过程中发生了纤维素的有序化. 对比硫酸水解法获得纳米晶须的得率, 表明热丝光化没有提高纳米晶须的得率.

关键词: 热丝光化; 纤维素纳米晶须; 结晶度; Rosin-Rammler 函数

中图分类号: TS743⁺.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2019)05-0045-06

Disordering and Ordering during the Nanocrystallization of Cellulose Treated with Hot Mercerization

DUAN Weijiang, LIU Zhong, LIU Pengtao, HUI Lanfeng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The ordering of cellulose was investigated in hot mercerization. A cellulose sample was firstly pretreated with hot mercerization, then the obtained cellulose was nanocrystallized by using sulfuric acid method. FTIR and XRD were used to confirm the crystalline transition of cellulose after alkalization. The crystallinity index of cellulose measured by FTIR decreased from 43.6% to 41.2%, and the crystallinity of cellulose determined by XRD decreased from 61.3% to 57.8%. The decrease indicates that alkalization induces the disordering of cellulose. Hydrolyzed in a relatively weak acid condition, Rosin-Rammler fitting results show the broadening speed of length distribution was slower than that of the un-mercerized sample. This phenomenon suggests that ordering occurs during mercerization. The comparison of the yield of nanowhiskers obtained with sulfuric acid hydrolysis method indicates that hot mercerization can not improve the yield of nanowhiskers.

Key words: hot mercerization; cellulose nanowhisiker; crystallinity; Rosin-Rammler function

作为地球上分布最广泛、最丰富的天然大分子化合物, 纤维素由于其可再生的特性和很大的改性空间而被称为很有前景的碳水化合物^[1-2]. 在纤维素不同层面的超分子结构中, 次晶结构在完全结晶相和非结晶相之间作为过渡区域. 研究显示, 纤维素的每个微纤维结构约三分之一是较不规则的次晶区, 其中一些存在于微纤维的表面区域^[3]. 结晶度是纤维素的一个超分子结构参数, 它为纤维素的应用提供了重要信息(如反应活性)^[4]. 结晶度会由于不同的测量方法而使

结果略有差异, 操作原理和纤维原料物理特性也会影响结晶度的结果. 纤维素晶区到无定形区的结晶度是连续不断变化的, 而不是从完全无序状态突变式地变化到高度结晶区, 过渡结构的结晶度呈现梯度式改变. 这些有序性较差的结构通常在纤维素应用的各种反应中被分解消耗. 如果这些对化学作用敏感部分能够稳定下来, 则可以减少纤维素应用中不必要的浪费.

根据纤维素组成单元即脱水吡喃葡萄糖的构象

收稿日期: 2017-12-22; 修回日期: 2018-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21576213, 31270631)

作者简介: 段韦江(1986—), 男, 山西忻州人, 博士研究生; 通信作者: 刘忠, 教授, mglz@tust.edu.cn

排列,5种纤维素归纳为分子链平行排列的纤维素 I 和反向平行排列的纤维素 II 这两大类^[5-6]。碱化丝光处理可以将纤维素 I 转化为另一种同质异形体纤维素 II。从构成纤维素的晶胞来看,纤维素 II 具有比纤维素 I 更致密紧凑的结构。尽管结晶度较低,但是纤维素 II 具有比纤维素 I 更复杂的氢键,尤其是拥有更多类型的分子间氢键^[7]。在晶体结构的转变中,包括非晶和次晶部分在内的超结构都会发生晶格扭曲畸变。无定形和结晶部分之间的这些次晶区域增加了纤维素研究的复杂性,并拓展了各种应用中的改性空间。

纤维素经纳米化处理,获得的纤维素纳米晶须(CNW)^[8]同时具有纤维素和纳米材料的良好特性。在与纤维素纳米晶须分离过程类似的微米级纤维素晶体(MCC)的制备中,纤维素的聚合度(DP)随着酸水解持续降低。具体而言,在初始的快速反应后,纤维素的水解速率非常缓慢而 DP 几乎不变。在这一水解阶段,趋平聚合度(LODP)被用来描述这种特殊状态的 DP。在进入这一阶段后,形成的 MCC 具有较少的纤维状和较致密的结构^[9]。为了分离纳米级晶体,需要比获得微米晶体更剧烈的酸性条件来分解纳米微晶之间的紧密接触。尽管 MCC 已经具有高度有序的结构,但高强度的酸仍然可以破坏 MCC 的大部分酸敏感区域而形成 CNW。这表明 MCC 中存在对不同酸条件差异化敏感的可及区域。纤维素中除了高度有序的 CNW 外,较差的有序区域是否存在被保留而不是被无谓地消耗分解的机会值得探讨。

有序的重新排列会出现无序,无序的重新排列可能会带来有组织的结构。重排经常带来有序化现象,例如纳米颗粒达到临界浓度后的液晶相分离^[10]。丝光过程可以创造纤维素分子链重新排列的机会,重排中可能产生规则化的次序结构。例如,纤维素在经过球磨处理和润湿后,无定形的非晶区域可以转变成纤维素 II^[11]。碱性丝光化有两种,主要区别在于处理温度。在经典的冷丝光处理中,碱对纤维素的缓慢渗透和润胀导致纤维丝光化不均匀,这使得纤维素被氧化破坏的概率大大增加。而热丝光很好地解决了这个问题^[12]。因此,本文主要探讨纤维素先热丝光处理然后进行纳米化,期待重排改变次晶结构被无意义降解的情况。

1 材料与方 法

1.1 原料、试剂与仪器

阔叶木漂白硫酸盐溶解浆纤维素, α -纤维素超

过 95%,加拿大福特斯纤维有限公司;硫酸、氢氧化钠、碳酸氢钠、醋酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

JEOL JSPM-5200 型原子力显微镜(AFM),日本电子株式会社;90 Plus/BI-MAS 型激光粒度分析仪,美国布鲁克海文仪器公司;Tensor 27 型红外光谱仪,德国布鲁克公司;XRD-6100 型 X 射线衍射仪,日本岛津公司;Fiber Tester 型纤维分析仪,瑞典 L&W 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶解浆纤维素热丝光预处理

将 3 g 溶解浆纤维素加入盛有 100 mL 质量分数 25% 氢氧化钠溶液的烧杯中。由于丝光处理时间短,含有氢氧化钠溶液的烧杯在水浴中先预热至 60 °C。将样品进行热碱处理 60 s,加入冷的去离子水以终止反应。用去离子水进行反复冲洗并进行过滤,直到滤液 pH 接近 7。最后用稀醋酸溶液中和残余的碱,并用真空过滤器洗涤。所得产物在 25 °C 下干燥。

1.2.2 非纳米化纤维素的酸水解

为了观察热丝光化后纤维素耐酸程度的改变,选用弱于纳米化纤维素的酸处理环境进行水解。将预处理后的纤维素(1 g)和质量分数 50% 的硫酸溶液按照固液比 1 : 25(g : mL)装入 50 mL 具塞试管中,浸入 50 °C 水浴中进行循环水浴,并分别取 15、30、45、60 min 这 4 个反应时刻的样品;用冷水终止反应,反复洗涤、抽滤,并用碳酸氢钠中和残留酸直到产物 pH 接近 7。所得产物在 25 °C 下干燥。

1.2.3 纳米化纤维素的酸水解

为使纳米化纤维素晶体得以分离,需要比上述酸环境更剧烈的酸条件。未丝光和热丝光处理的纤维素都选用以下条件制备纳米颗粒。将纤维与质量分数 60% 的硫酸溶液混合,纤维素与稀硫酸的固液比为 1 : 50(g : mL)。将含有酸-纤维混合物的具塞试管置于 60 °C 水浴中反应 3 h。将产物倒入 10 倍于产物体系体积的冷水以终止反应,不断搅拌让产物沉淀。通过离心分离沉淀并用去离子水洗涤沉淀物,反复离心和洗涤。在分离的沉淀中加入碳酸氢钠溶液以中和残留酸。透析袋透析和超声波处理后可得到纳米化的晶体胶体。使用激光粒度分析仪确定纤维素完全被纳米化。

1.3 分析方法

1.3.1 FTIR 分析

热丝光前后的纤维素样品在红外光谱仪上检测。在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 的范围内,分辨率为 4 cm^{-1} ,

以透射模式进行30次扫描。

利用红外方法描述纤维素相对结晶度的结晶度指数(CI)通过以下两种方法计算^[13]。

第一种方法计算 1372 cm^{-1} 与 2900 cm^{-1} 处吸光度比值(CI_{F1}), 该值也被称为总结晶度指数^[14]。

$$CI_{F1} = \frac{A_{1372}}{A_{2900}} \quad (1)$$

另一种方法是计算 1420 cm^{-1} 与 895 cm^{-1} 处吸光度比值(CI_{F2})。

$$CI_{F2} = \frac{A_{1420}}{A_{895}} \quad (2)$$

1.3.2 XRD 分析

X 射线衍射光谱使用 Ni 作为滤光片, Cu-K α 产生荧光 X 辐射, 波长为 0.15418 nm 。将干燥的纤维素样品压制成片状, 然后将片状样品放置在 X 射线固定器中。X 射线发生器在 35 kV 和 25 mA 条件下运行。扫描操作在 2θ 为 $5^\circ \sim 40^\circ$ 的范围内以 0.05° 或 0.01° 步长的条件下进行。然后借助 Jada 5 程序分析由 XRD 所获得的数据。XRD 结晶度指数(CI_x)按 Park 等^[15]提出的峰面积法进行计算。

$$CI_x = \frac{I_c}{I_c + I_{am}} \quad (3)$$

式中: I_c 为所有结晶区对应的峰面积, I_{am} 为非晶带的积分面积。

1.3.3 AFM 分析

通过使用原子力显微镜研究纳米晶体的微观形态。首先将极稀的 CNW 胶体悬浮液(质量分数约 0.05%)滴到新剥离的云母片上并置于室温下风干。在轻敲模式下进行扫描操作, 其中硅悬臂梁的谐振频率为 330 kHz , 弹性常数为 42 N/m 。

1.3.4 纤维长度分布

长度作为纤维素纤维的重要特征, 在酸水解过程中长度的分布变化可以在一定程度上反映其耐酸程度的改变。将热丝光化处理前后的样品进行酸水解, 通过考察此过程中长度分布的变化, 进而考察碱丝光的重排对纤维素耐酸程度的改变。纤维分析仪使用基于光学方法的图像分析来测量纤维长度, 并获得其分布数据。

1.3.5 纤维长度分布的函数拟合

对于累计分布数据, 采用常用拟合公式之一的指数分布函数进行表示。

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{l}\right)^m\right] \quad (4)$$

式中: $F(x)$ 为累计分布函数, 表示长度短于 x 的纤维比例; x 为纤维长度, mm ; l 为平均纤维长度, mm ; m 为自由参数。

通过对式(4)的双对数处理, 可以得到线性形式的式(5), 进而获得 m 和 l 这两个重要参数。

$$\ln\{-\ln[1-F(x)]\} = m \ln x - m \ln l \quad (5)$$

指数分布的参数是一个无意义的经验参数, 而类似形式的 Rosin-Rammler(R-R)函数对应位置的参数却可以表示分布宽度, 指数函数和 R-R 函数的线性形式将方程拟合线性化, 所以简化了拟合过程, 使得拟合比非线性形式更为直观。

但是不同于指数分布, R-R 函数的因变量是质量累计分布而非指数分布的累计数量。基于质量分布无法通过光学测量获得, 有必要对长度数量分布进行近似处理。鉴于同一来源纤维宽度波动相比长度较小, 为了获得质量分布, 采取的近似处理参考了 Ring 等^[16]的方法。由于同一种纤维的线密度可以近似为一个常数, 从而每个长度纤维组分对应的质量就是数量、线密度与该长度的乘积, 所以就可以获得累计质量分布的 R-R 函数拟合所需的数据。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

两种纤维素样品的红外吸收光谱如图1所示。

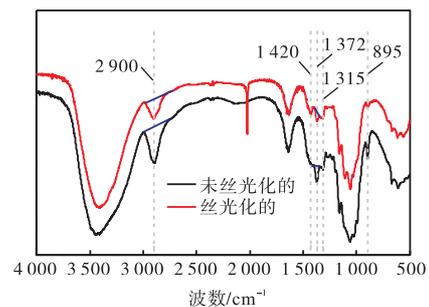


图1 丝光化前后纤维的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of fibers before and after mercerization

纤维素由于热丝光的膨胀作用导致红外光谱中产生了一些变化。由图1可见, 经过碱溶胀处理后, 在 895 cm^{-1} 处谱带强度显著降低, 这归因于非晶区的—C—H—变形。具体而言, 该峰体现了 D-葡萄糖残基的特征和分子内氢键的破坏程度。该结果表明 NaOH 对纤维素的分子内氢键产生了破坏作用。纤维素的结晶区和无定形区域分别对 1420 cm^{-1} 和 895 cm^{-1} 处的红外吸收响应敏感。但 1420 cm^{-1} 和

895 cm^{-1} 吸光度的比值即 CI_{F_2} 仅适用于纤维素 I 结晶度的表示, 而代表相对结晶度的 CI_{F_1} 则可通用于对纤维素 I 和纤维素 II 的表征. Liang 等^[17]指出 1420 cm^{-1} 可以作为纤维素 II 的特征吸收峰, 而且 1372 cm^{-1} 处的峰强度与 1315 cm^{-1} 处峰强度的比值增长揭示了纤维素 I 到 II 的转型. 根据式(1)计算, 处理前纤维素的 CI_{F_1} 为 43.6%, 而丝光化纤维素的 CI_{F_1} 下降至 41.2%. 尽管也有其他的红外吸收峰比值表示晶型转换的, 例如 A_{895}/A_{1156} 和 A_{895}/A_{1420} ^[18], 但由于其对不同纤维素来源的稳定性较差, 所以较普遍采用的还是 CI_{F_1} .

2.2 X射线衍射分析

两种纤维素样品的 X 射线衍射图如图 2 所示.

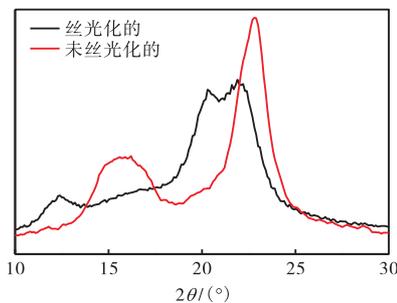


图 2 不同样品的 X 射线衍射图
Fig. 2 XRD patterns of different samples

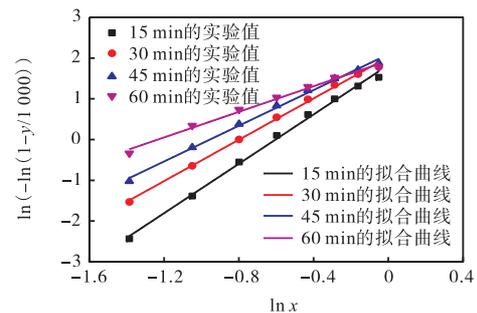
纤维素 I 的特征峰可以在未碱化原纤维的 XRD 中找出. 纤维素 I 的 XRD 图谱包含 3 个特征峰, 晶面指数 (101)、(10 $\bar{1}$)、(002) 对应的衍射角分别为 14.7°、16.6°和 22.5°. 与未丝光化的纤维相比, 丝光样品的衍射曲线整体向更低的衍射角移动. 纤维素 II 的 3 个衍射角 21.9°、12.3°和 20.1°分别对应(002)、(101)和(10 $\bar{1}$)晶面. 基于两种晶体的 XRD 参数, NaOH 溶液处理诱导纤维素从 I 型完全向 II 型转化. 如果存在未丝光的纤维素即纤维素 I, 则可以在衍射中找到代表 (021) 晶面的肩峰平台 (对应 20.6°)^[19]. 然而, 在图 2 中碱化后的 XRD 图谱并没有观察到该肩峰. 这表明热丝光后的产物不包含纤维素 I 的形态, 即晶体转型完全彻底. 丝光化样品在衍射角为 22.5°附近的衍射峰变得不明显, 表明含有较少结晶区. (002) 晶面的强度显著下降, 也说明碱预处理降低了纤维素的结晶度. 基于 XRD 数据, 借助 Jada 软件的计算, 与未丝光处理纤维素的结晶度 61.3% 相比, 纤维素 II 的结晶度降低到 57.8%. 而在 Rojas^[20]碱处理 MCC 的研究中, 结晶度下降相对较低, 归因于 MCC 的结构相对致密, 被无序化影响相

对较小. Rojas^[20]认为从平行的纤维素 I 到反平行的纤维素 II 的转变使得纤维素分子堆积松散, 这解释了纤维素 II 低结晶度的原因.

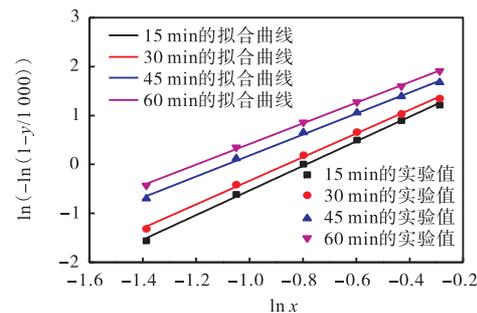
2.3 酸水解中纤维长度分布的函数拟合

在破碎或断裂研究中, R-R 函数常被用来拟合颗粒分布. R-R 函数中的分布指数很好地描述分布宽度, 其线性形式比正态分布等函数更简便和直观. 颗粒在断裂粉碎的过程中, 伴随着分布宽度的增加. 分布宽度的改变速度减缓, 意味着纤维在某种程度上被保护. 如果仅仅因为碱化的表面因素造成了基团替代, 不足以阻止纤维素在水解中长度分布趋势的变化. 只有在长度方向发生了结构上的重排, 进而产生的有序结构对纤维断裂的阻碍, 才最可能是对纤维长度分布趋势明显改变的主要因素.

为了定量地描述长度分布, 引入 R-R 函数进行方程拟合. 根据近似处理后累积质量分布数据, 与 R-R 函数的线性形式进行函数拟合, 拟合结果见图 3.



(a) 未丝光化预处理



(b) 丝光化预处理

图 3 酸水解中纤维长度分布的 R-R 拟合

Fig. 3 R-R fitting of fiber length distribution during the hydrolysis

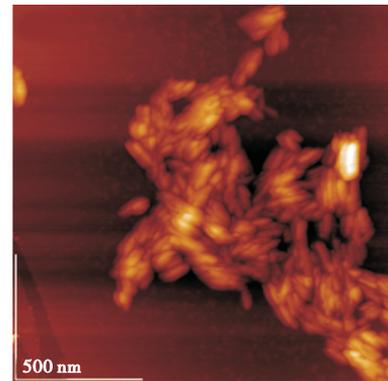
对于未碱化的样品, R-R 函数拟合情况良好, 实验数据点和理论直线吻合. 在酸水解纤维素过程中, 随着降解时间的延长, R-R 函数的斜率逐渐降低. R-R 函数的斜率反映了纤维长度分散程度. 斜率越小, 分布越分散即分布越宽. 该条件的酸水解环境, 使得

纤维素长度分布变得更宽. 作为受到酸攻击的优先位点, 纤维截面方向位错的破坏产生了纤维长度方向的断裂. 虽然从宏观上看组成纤维素的结构, 无定形区比结晶区优先被水解, 但是具体到管状纤维结构的天然纤维素而言, 位错结构是不能被忽视的. 一些研究表明, 位错比周围区域更易受到机械的或化学作用的影响, 并成为断裂中的“脆弱点”^[21]. 预丝光纤维经过一定的水解时间后, R-R 函数也能较好地描述长度分布, 实验数据基本吻合理论曲线. 然而, 分布指数的显著下降趋势并未在碱化预处理样品的水解中出现. 函数拟合的分布参数变化不像图 3(a) 所示原始样品斜率的明显降低. 在 II 型纤维素的酸水解中, 位错同样作为首要攻击位点而导致纤维断裂, 纤维长度分布变宽但变宽速度变缓慢. 究其原因, 源自碱溶胀的修复作用, 部分位错由于重新排列, 比未碱化试样耐酸性更强. 这个依据来自以下文献事实. 在研究大麻纤维应变和应力之间的关系中, 拉伸实验中沿着纤维长度方向的拉力使得位错逐渐消失^[22]. 当施加在大麻韧皮纤维的拉伸负荷超过一定数值后, 位错重新排列就会发生, 拉伸力产生的剪切应变会影响位错有序程度. 随着应力水平的提高, 纤维位错的减少进一步增加. 位错区域的微纤丝角大于其他部位, 拉伸力作用会使微纤丝沿长度方向排列而产生位错被修复的效果. 无定形区域中的分子重排并没有降低这些无定形基体的力学性能, 无定形重排会使有序性在一定程度上增加. 而在本实验的热丝光化处理中, 润胀引起的张力效应和拉伸实验中的拉伸应力极其相似. 众所周知, 管状纤维素纤维在碱润胀的过程中, 直径方向的润胀程度大于长度方向^[23]. 但无论是纤维长度方向还是直径方向, 这种润胀作用产生应力取向, 对于位错区的有序化起到了积极效果. 因此, 本研究中的碱处理可能在修复纤维位错缺陷中起到应力作用, 潜在的酸进攻突破点被减少, 长度分布快速变宽就这样被减缓. 综上所述, 碱处理的修复效果可以从 R-R 拟合的斜率变化来验证. 然而, 这种丝光化重排的修复作用似乎和前面结晶度下降的趋势矛盾. 这个矛盾疑惑要从纤维素 I 型和 II 型的排列结构来探讨^[24]. 对于纤维素结晶度的讨论从来没有停止, 虽然数值上纤维素 II 的结晶度较低, 但是纤维素 II 和纤维素 I 的有序性不能单纯从结晶度大小来进行判断.

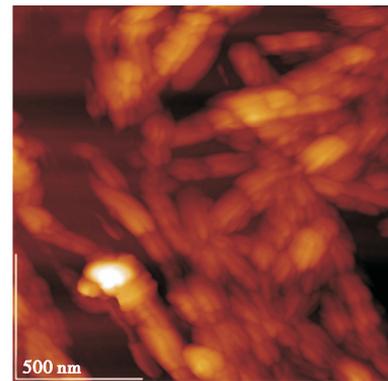
2.4 纳米化纤维素的微观形态

在高强度酸环境去除纤维素中有序性较差的部分后, 结晶程度较高的区域得以保留. 如图 4 所示,

纳米纤维素的形貌展现在 AFM 的图像上, 纤维素颗粒呈现棒状, 直径和长度分别约为 30 nm 和 200 nm. 纤维素较少有序的区域比刚性结晶部分更易受酸水解的影响. 在热丝光预处理前后 CNW 的 AFM 图像中均未观察到纤维状颗粒, 说明晶区的分离和非晶区的去除较为彻底.



(a) 未丝光化预处理纤维素



(b) 热丝光预处理纤维素

图 4 CNW 的形貌

Fig. 4 Topography of CNW

从纤维素碱润胀的角度来看, 纤维素 II 比碱丝光前的纤维素 I 更粗^[25]. 从 AFM 图像来看, 当纤维转化为纳米级的 CNW II 的形态比 CNW I 明显增宽. 这是由于, 不仅在可及度较高的无定形区发生润胀, 而且晶区部分也在经历碱化和洗涤干燥后发生润胀. 纤维素在碱处理中发生晶型转换, 存在争议的机理包括分子链折叠和交错对插^[26]. 从 AFM 图像来看, 纳米化的纤维素因为晶型转换而变粗. 这个现象是对分子链折叠机理的一个有力支持. 这是由于, 如果碱丝光化机理是交错对插, 那么在晶区边缘由于和无定形区的交错重拍而产生无序结构, 这些结构在水解中会被水解. 晶区内部会由于对插机制而使构成基元纤维的晶粒出现变窄, 但宽度变窄并没有在转型

后的 CNW 的 AFM 图像中出现,而只有链折叠才会出现增宽效应.在 FTIR 和 XRD 的分析中可知,纤维素的晶型反转完全,即晶区晶型发生了转变.结晶部分的保留率即 CNW 的得率直接反映了纤维素中高度有序区域的耐酸性.纳米晶分离采用的酸条件对纤维素水解后,原料纤维素即 I 型 CNW 产率达到 25.3%,来自热丝光预处理后的 II 型 CNW 产率的值降低至 22.0%.这种现象是由有序度较低的次晶区域造成的,这种副晶区域对结晶度有贡献,但是严重水解可以达到.两个样品之间的产率差异仅为 3% 左右,表明无序排列不会严重影响高度有序的晶体区域.这表明高阶部分的重新排列依然产生了高阶结构.

3 结 论

相比传统冷丝光化,热丝光处理纤维素可以较短时间内彻底完成纤维素 I 型到 II 型的转变.纤维素红外结晶度和 X 射线衍射结晶度的下降都验证了这种短时间内的晶型转换仍然给纤维素带来了无序化影响.

通过引入 Rosin-Rammler 函数拟合酸降解中纤维的长度分布,结果显示的分布增宽速率减缓说明丝光化造成了纤维素有序化.因为只有结构的有序化才能足以阻止分布增宽,而碱化的表面改性效果对于酸水解断裂的影响是微乎其微的.然而,这种有序化对于提高纳米晶须的得率没有效果.

参考文献:

- [1] Wang J, Vermerris W. Antimicrobial nanomaterials derived from natural products: A review[J]. *Materials*, 2016, 9(4): 255.
- [2] Kögel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34(2): 139–162.
- [3] Hayashi T, Ogawa K, Mitsuishi Y. Characterization of the adsorption of xyloglucan to cellulose[J]. *Plant and Cell Physiology*, 1994, 35(8): 1199–1205.
- [4] Jeoh T, Ishizawa C I, Davis M F, et al. Cellulase digestibility of pretreated biomass is limited by cellulose accessibility[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 98(1): 112–122.
- [5] Koyama M, Helbert W, Imai T, et al. Parallel-up structure evidences the molecular directionality during biosynthesis of bacterial cellulose[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1997, 94(17): 9091–9095.
- [6] Stipanovic A J, Sarko A. Molecular and crystal structure of cellulose triacetate I: A parallel chain structure[J]. *Polymer*, 1978, 19(1): 3–8.
- [7] Yue Y, Han G, Wu Q. Transitional properties of cotton fibers from cellulose I to cellulose II structure[J]. *Biore-sources*, 2013, 8(4): 6460–6471.
- [8] Peng B L, Dhar N, Liu H L, et al. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011, 89(5): 1191–1206.
- [9] Jeoh T, Cardona M J, Karuna N, et al. Mechanistic kinetic models of enzymatic cellulose hydrolysis: A review[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2017, 114(7): 1369–1385.
- [10] Risteen B E, Blake A, McBride M A, et al. Enhanced alignment of water-soluble polythiophene using cellulose nanocrystals as a liquid crystal template[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(5): 1556–1562.
- [11] Ago M, Endo T, Hirotsu T. Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose ID polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water[J]. *Cellulose*, 2004, 11(2): 163–167.
- [12] Sameii N, Mortazavi S M, Rashidi A S, et al. An investigation on the effect of hot mercerization on cotton fabrics made up of open-end yarns[J]. *Journal of Applied Sciences*, 2008, 8(22): 4204–4209.
- [13] Ciolacu D, Ciolacu F, Popa V I. Amorphous cellulose: Structure and characterization[J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2011, 45(1): 13.
- [14] Nelson M L, O'Connor R T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, 8(3): 1325–1341.
- [15] Park S, Baker J O, Himmel M E, et al. Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, 3(1): 1491–1492.
- [16] Ring G F, Bacon A J. Multiple component analysis of fiber length distributions[J]. *Tappi Journal*, 1997, 80(1): 224–231.
- [17] Liang C Y, Marchessault R H. Infrared spectra of crystal-

(下转第 73 页)

- on sequential adsorption and ozonation for VOCs elimination[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41: 59–68.
- [8] Espino-Pérez J, Bras J, Almeida G, et al. Cellulose nanocrystal surface functionalization for the controlled sorption of water and organic vapours[J]. *Cellulose*, 2016(5): 1–16.
- [9] 周建斌,周小凡,曾丽萍,等. 活性炭吸附纸制造工艺及性能研究[J]. *中华纸业*, 2003, 24(10): 23–25.
- [10] 宋宝祥,孙德文. 硅藻土在造纸业的用途与开发应用现状[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2010(2): 7–10.
- [11] 王喜华,陈港. 纳米 TiO₂/竹炭涂布纸对甲醛吸附降解性能的研究[J]. *中国造纸*, 2010(10): 11–15.
- [12] 白鸽. 墙纸对室内苯系物的吸附影响因素研究[D]. 杭州:浙江大学, 2011.
- [13] 刘志明,吴鹏. 壳聚糖/纤维素气凝胶球的制备及其甲醛吸附性能[J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(1): 27–35.
- [14] 张帅. 纸基气体吸附材料的制备[D]. 天津:天津科技大学, 2016.
- [15] Song Y, Qiao W, Yoon S H, et al. Removal of formaldehyde at low concentration using various activated carbon fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2151–2157.
- [16] 詹怀宇,刘秋娟,陈嘉川,等. 制浆原理与工程[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2010: 250–251.
- [17] 屈永波. 吸附法处理制浆厂挥发性有机物和净化空气的研究[D]. 天津:天津科技大学, 2016.
- [18] 徐斌,郑焱嵩,胡健,等. 马尾松纤维丝光化研究[J]. *广东造纸*, 2000(6): 4–8.

责任编辑:周建军

(上接第 50 页)

- line polysaccharides. I. Hydrogen bonds in native celluloses[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1959, 37(132): 385–395.
- [18] Dinand E, Vignon M, Chanzy H, et al. Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II [J]. *Cellulose*, 2002, 9(1): 7–18.
- [19] Ford E N J, Mendon S K, Thames S F, et al. X-ray diffraction of cotton treated with neutralized vegetable oil-based macromolecular crosslinkers[J]. *Journal of Engineering Fibers and Fabrics*, 2010, 5(1): 10–20.
- [20] Rojas J. Effect of Polymorphism on the Particle and Compaction Properties of Microcrystalline Cellulose[M]. *Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. Croatia: InTech, 2013.
- [21] Ander P, Daniel G, Garcia-Lindgren C, et al. Characterization of industrial and laboratory pulp fibres using HCl, cellulase and FiberMaster analysis[J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2005, 20(1): 115–120.
- [22] Placet V, Trivaudey F, Cissé O, et al. What are the possible origins of the nonlinear tensile behaviour of hemp fibres?[C]. *The 19th International Conference on Composite Materials (ICCM)*. Montreal: Curran Associates, 2013: 5981–5988.
- [23] Nakano T. Modeling of the morphological change of cellulose microfibrils caused with aqueous NaOH solution: The longitudinal contraction and laterally swelling during decrystallization[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23(4): 129.
- [24] Le Moigne N, Navard P. Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH-water[J]. *Cellulose*, 2010, 17(1): 31–45.
- [25] Zhang S, Wang W C, Li F X, et al. Swelling and dissolution of cellulose in NaOH aqueous solvent systems[J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2013, 47(9/10): 671–679.
- [26] Shibasaki H, Kuga S, Okano T. Mercerization and acid hydrolysis of bacterial cellulose[J]. *Cellulose*, 1997, 4(2): 75–87.

责任编辑:周建军