DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2017.03.008

# 羧甲基化改性纳米甘薯渣纤维素的表征

## Characterization of Carboxymethyl Modified Cellulose Nanocrystal from Sweet Potato Residue

马小涵　刘　雄　郭　婷　赵　丹　田俊青　赵天天

*MA Xiao-han　LIU Xiong　GUO Ting　ZHAO Dan　TIAN Jun-qing　ZHAO Tian-tian*

（西南大学食品科学学院，重庆　400715）

（*College of Food Science, Southwest University, Chongqing* 400715, *China*）

**摘要**：以甘薯渣为原料，利用超声辅助酸法从薯渣中提取纳米纤维素，用羧甲基化对纳米纤维素进行亲水性改性，并对其理化性质进行表征。结果表明，羧甲基纳米纤维素仍为典型的球形粒子，粒径集中分布在 30～50 nm，与原纳米纤维素相比，表面结构更加疏松，化学反应活性增强；改性纳米纤维素的晶型结构发生了变化，结晶度明显降低，结晶指数由原来的 73.27%下降到 52.83%，但其热稳定性提高；改性纳米纤维素的实测纯度＞99.5%，黏度＜25 mPa·s，是一种高纯度极低黏度的纳米级羧甲基纤维素，可用做食品级添加剂。

**关键词**：纳米纤维素；羧甲基改性；表征

**Abstract**: With sweet potato residue as raw material, cellulose nanocrystals (CNCs) were achieved through ultrasonic-assisted acid method. Carboxymethyl cellulose nanocrystals (N-CMCs) were produced by carboxymethylation of CNCs. Transmission electron microscopy (TEM) showed that the N-CMCs were still typical spherical nano particles and slightly larger with a uniform diameter ranging from 30 nm to 50 nm. They were more loosely packed than the CNCs and had a porous surface structure. The crystallinity index of the N-CMCs (52.83%) was lower than that of CNCs (73.27%), whereas the thermal stability of the former was higher. N-CMCs could be used as an excellent food additive, with low viscosity less than 25 mPa·s, high purity more than 99.5% and nano-sized scale.

**Keywords**: cellulose nanocrystals; carboxymethylation; characterization

纳米纤维素具有尺寸小、高结晶度、高纯度、高强度等特性[1]，加之具有轻质性、生物相容性及可降解性，其在造纸、建筑、汽车、食品、电子产品、医学等领域具有很好的应用前景[2-3]。然而，纳米纤维素较高的比表面积和众多的表面活性羟基，使其在干燥过程中，颗粒间极易通过氢键作用和范德华力发生团聚，而且随着温度升高，不可逆团聚程度也逐渐增大[4]，并且采用物理方法很难将团聚后的纳米纤维素再次分散，极大地限制了其应用。对纳米纤维素进行适当地修饰来提高其再分散性，成为近年来该领域研究的热点之一。

目前，对纳米纤维素改性的方法主要有两种：① 物理改性，也是非共价键的表面吸附改性，即在纳米纤维素表面吸附聚电解质或表面活性剂[5-7]；② 化学改性，包括小分子的化学修饰（如酯化[8-10]、氧化[11-13]、醚化、硅烷化[14]等）和接枝共聚。纳米纤维素可以通过适当的改性方法在其表面引入稳定的正或负电荷，使纳米纤维素在溶剂中的分散性提高。同时，在纳米纤维素表面结合非极性或者疏水性的物质，也可降低纳米纤维素表面自由能，提高纳米纤维素在复合材料中的界面相容性。目前，关于纳米纤维素的化学改性方面的研究多集中在疏水性改性，而亲水性改性报道较少。Eyholzer 等[15]通过羧甲基反应结合机械处理，获得了轻微改性的羧甲基纳米微纤丝，羧甲基修饰后减少了纤维素微纤丝在干燥过程中由于氢键闭锁而发生的角质化作用，使其在水中再分散性良好，但结晶度有所降低。本试验拟以甘薯渣为原料，利用超声辅助酸法从薯渣中提取纳米纤维素，用羧甲基化对纳米纤维素进行亲水性改性，提高纳米纤维素的再分散性，并对其理化性质进行表征，旨在为今后羧甲基改性纳米薯渣纤维素的研究和应用提供重要理论依据。

## 1　材料与方法

### 1.1　材料与仪器

#### 1.1.1　材料与试剂

甘薯渣：光友薯业有限公司；

α-淀粉酶：生物试剂，北京奥博星生物技术有限责任

**基金项目**：重庆市科委民生专项一般项目（编号：cstc2015shmszx0367）

**作者简介**：马小涵，女，西南大学在读硕士研究生。

**通信作者**：刘雄（1970—），男，西南大学教授，博士。
E-mail：liuxiong848@hotmail.com

**收稿日期**：2016—12—29

公司；

溴化钾：光谱纯，天津市丰越化学品有限公司；

冰醋酸、氢氧化钠、浓硫酸、盐酸、一氯乙酸、过氧化氢、碘化钾、碘单质、硫酸铜异丙醇、无水乙醇、甲醇：分析纯，重庆川东化工(集团)有限公司。

1.1.2 仪器与设备

喷雾干燥机：YC-015 实验型，上海雅程仪器设备有限公司；

透射电子显微镜：TEM 2100 型，日本电子株式会社；

X-射线粉末衍射仪：XRD-7000 型，日本岛津公司；

傅里叶变换红外光谱仪：Nicolet 6700 型，美国 Nicolet 公司；

差示扫描量热仪：DSC 4000 型，美国 PE 公司；

热重分析仪：Q50TGA 型，美国 TA 仪器公司；

黏度计：NDJ-5S 型，上海精密科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 纳米纤维素的制备 将甘薯渣原料水洗除去可溶性物质和杂质，并放于恒温鼓风干燥箱中，80 ℃干燥 8 h，超微粉碎并过 180 目筛。取 5.00 g 超微粉碎薯渣，按 1∶6 (g/mL) 的比例加蒸馏水煮沸 3 min，使淀粉充分糊化，降温至 60 ℃，加入 10 倍原料质量 1.5%的 $\alpha$-淀粉酶液，105 W、45 ℃超声处理 45 min；100 ℃加热灭酶 5 min，4 500 r/min 离心 10 min，弃去上清液，按料液比 1∶10 (g/mL) 加入 7%的 NaOH 溶液，70 ℃碱解 90 min；6 000 r/min 离心洗涤 15 min，按料液比为 1∶10 (g/mL) 加入 20%的双氧水，于 70 ℃漂白 60 min，6 000 r/min 离心洗涤 15 min 后得到提纯薯渣纤维素。再利用超声波辅助酸法，将所得薯渣纤维素，按 1∶10 (g/mL) 的比例加入 65%硫酸，120 W、55 ℃条件下超声酸解 120 min，均质，得到稳定的甘薯渣纳米纤维素悬浮液，并对其进行喷雾干燥，保存备用[16]。

1.2.2 纳米纤维素的羧甲基化改性 向装有搅拌装置和冷凝装置的三口烧瓶中加入 1.00 g 甘薯渣纳米纤维素晶体和 45 mL 异丙醇，充分搅拌并置于恒温水浴锅中，25 ℃下逐滴加入 50% NaOH 溶液 2 mL，搅拌 60 min，完成碱化过程；然后向碱化纤维素中缓慢加入一定量的一氯乙酸(溶于 15 mL 异丙醇)，50 ℃下水浴反应 50 min，完成醚化Ⅰ段；再向反应体系中逐滴加入 50%的 NaOH 溶液 1 mL，60 ℃下反应 90 min，完成醚化Ⅱ段。反应结束后，将反应所得产物过滤，悬浮于 80%甲醇溶液中，用 90%醋酸溶液调节 pH 至 7.5～9.0，再分别用 70%乙醇和甲醇充分洗涤，真空低温烘干，即可得到羧甲基纳米纤维素(N-CMC)[17－19]。

1.2.3 鉴定试验 按 GB 1886.232—2016 执行。

1.2.4 红外光谱分析(FT-IR) 取适量干燥样品与光谱级溴化钾(1/100)共同研磨压片，扫描范围 400～4 000 $cm^{-1}$，扫描间隔 2 $cm^{-1}$，每个样品累计扫描 32 次。

1.2.5 微观结构观察 取适量改性前后的纳米纤维素悬浮液，稀释至合适浓度并进行超声处理(100 W 2 min)，取少量悬浮液滴于铜网上，晾干，通过透射电子显微镜，观察改性前后纳米纤维素微观形貌的变化。

1.2.6 结晶结构分析 将适量的样品粉末置于 X-射线衍射槽内，通过 Cu 靶辐射源，在工作电压 40 kV，电流 30 mA 的条件下进行测定。控制扫描速度 3°/min，扫描范围 5°～50°，扫描步宽 0.02°。结晶度的计算采用分峰法中的 Scherrer 公式进行计算。

1.2.7 热稳定性分析

(1) 差式扫描量热分析(DSC)：称取样品 4～6 mg，于铝质坩埚中压紧，以空铝盒为参比，升温速率为 10 ℃/min，升温范围 30～400 ℃，在 $N_2$ 氛围中进行测定。

(2) 热重分析(TGA)：$N_2$ 氛围，样品重量 5～11 mg，升温范围 30～800 ℃，升温速率 10 ℃/min。

1.2.8 纯度与黏度分析 按照 GB 1904—2005 的方法，测定羧甲基纳米纤维素的纯度与 2%水溶液的黏度。

## 2 结果与分析

### 2.1 定性鉴定

外观：所制羧甲基纳米纤维素钠呈淡黄色粉末。产物样品按照 GB 1904—2005《食品添加剂 羧甲基纤维素钠》中的方法鉴定，呈现如下状态：产物溶液滴加 2～3 滴碘化钾碘水溶液最终不出现蓝色；产物溶液滴加 10 mL 硫酸铜溶液产生绒毛状淡蓝色沉淀；盐酸溶液浸润铂丝蘸取产物溶液在无色火焰中燃烧呈鲜黄色，因此确认试验产物为羧甲基纤维素。

### 2.2 红外光谱分析

从图 1 中 CNC 的红外图谱可以看出，纤维素的特征峰几乎都存在，在 3 200～3 600 $cm^{-1}$ 处有强的宽吸收峰，为—OH 的伸缩振动峰，证明甘薯渣纤维素中存在缔合状态的氢键，在 2 840～3 000 $cm^{-1}$ 处有—$CH_2$ 的伸缩振动峰，在 1 450 $cm^{-1}$ 左右处有—$CH_2$ 的弯曲振动，在 1 000～1 200 $cm^{-1}$ 处呈现宽而复杂的吸收带，为醚键—C—O—C—的伸缩振动，在 800～1 000 $cm^{-1}$ 处存在—C—H—的摇摆振动吸收峰，且在 1 640 $cm^{-1}$ 处出现水蒸气吸收峰，图中杂峰较少，说明薯渣纤维素纯度较高。羧甲基化后，N-CMC 红外图中 3 413.8 $cm^{-1}$ 处－OH 伸缩振动峰强较原纤维素明显减弱，峰宽变窄，表明氢键作用减弱，证明羟基参与了亲核取代反应；2 913.3 $cm^{-1}$ 处—$CH_2$ 的伸缩振动峰减弱，1 605.7 $cm^{-1}$ 处出现了典型的 COO—的羰基非对称伸缩振动峰，1 424.6 $cm^{-1}$ 出现了典型的 COO—的羰基对称伸缩振动，且1 063.1 $cm^{-1}$ 处醚键吸收峰的增加，表明纤维素内部

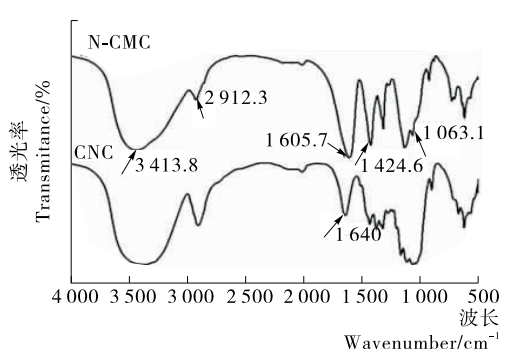


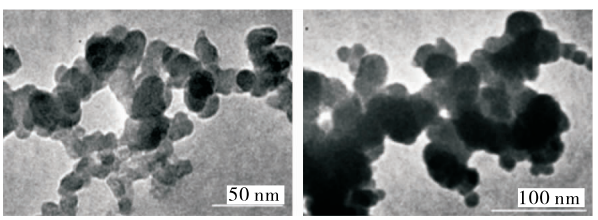

图 1 纳米纤维素和羧甲基纳米纤维素的红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of CNC and N-CMC samples

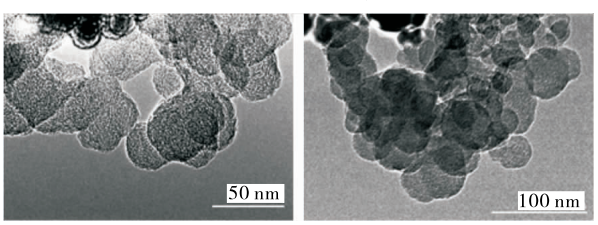
结构发生了变化,纤维素分子成功接上了羧甲基基团。

### 2.3　微观形貌观察

由图 2(a)可知,CNC 呈现典型的球形,粒径集中分布在 20～40 nm。CNC 的尺寸较小且比表面积较大,同时颗粒表面含有较多的活性羟基基团,因此颗粒间会存在较强的氢键作用,使得 CNC 粒子间极易发生团聚现象。即使是分散均匀的悬浮溶液,溶剂挥发的过程中,铜网上仍然会有部分颗粒出现团聚现象,所以从图 2(a)中可以观察到 CNC 颗粒有部分堆叠和粘连[20]。由图 2(b)可知,改性得到的羧甲基纳米纤维素颗粒并没有发生明显改变,仍然呈现具有结晶结构的球形,颗粒粒径略有增大,主要分布在 30～50 nm。羧甲基基团的引入,不仅使得纳米纤维素颗粒表面变得蓬松,颗粒堆叠粘连现象减弱,粒子堆砌松散;同时,纳米纤维素颗粒之间的吸附作用因羧基之间的静电斥力而大为减弱,因而改性得到的 N-CMC 再分散性得到了显著改善。同时,由于反应过程中,CNC 表面致密的结晶结构可能被破坏,内表面的活性增强,所以改性得到的 N-CMC 的结构明显疏松[21]。




(a) 纳米纤维素




(b) 羧甲基纳米纤维素

图 2　纳米纤维素与羧甲基纳米纤维素的透射电镜图

Figure 2　TEM micrographs of CNC and N-CMC samples

### 2.4　结晶结构分析

由图 3 可知,CNC 在 14.56°,16.52°,22.66°处有明显的强结晶信号峰,分别对应于纤维素晶体的$(1\bar{1}0)$、(110)和(020)晶面,且在非晶区 34.14°处存在一小的弥散峰,对应于纤维素晶体的(004)晶面,这都是纤维素 I 型结构的典型信号峰[22]。N-CMC 的衍射图谱中,纤维素 I 型结构的衍射峰基本消失,而在 $2\theta=21°$处存在一个较大的弥散峰,与 CNC 衍射图谱相比峰强明显下降,峰形明显展宽,说明羧甲基化后,纤维素的结晶度下降,晶型更不完善,但晶区并没有完全破坏,同时 N-CMC 在 $2\theta=31.70°$和 45.46°处出现了 2 个强的羧甲基纤维素的衍射峰,说明在 CNC 分子上的羟基被醚化形成羧甲基的过程中,纤维素内部分子进行重排,晶体的结构发生了变化。

X-射线研究表明,纤维素是由结晶区和无定形区连接形成的两相体系。纤维素的结晶度是指结晶区占纤维素整体的百分率。由于在纤维素的结晶体和在纤维素晶体基本单元之间仍然存在一些无定形的成分,所以纳米甘薯渣纤维素的结晶度达不到 100%。通过 Scherrer 公式[23]计算得出 CNC 和 N-CMC 的相对结晶指数分别为 73.27%,52.83%。经羧甲基化后,纤维素的结晶指数有所下降,这是由于一方面碱化、醚化反应破坏了纤维素晶体的结晶区,且取代度高,纤维素的反应程度越高,反应试剂对纤维素晶体的破坏越大,结晶度越低;另一方面羧甲基的位阻效应使纤维素的规则度降低,可及区增加,产生更多的非晶区,也使得纤维素的结晶指数下降。

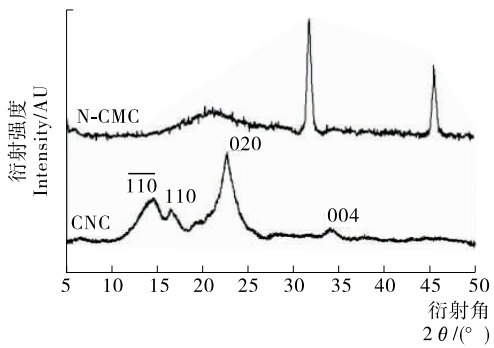



图 3　纳米纤维素和羧甲基纳米纤维素的 X-射线衍射图

Figure 3　X-ray diffraction patterns of CNC and N-CMC samples

### 2.5　热稳定性分析

2.5.1　DSC 分析　CNC 改性前后均具有较高的结晶度,因此在玻璃化转变之前 CNC 和 N-CMC 就已经发生降解。由图 4 可知,升温过程中 CNC 和 N-CMC 呈现类似的趋势,在 100 ℃以下均出现一个吸收峰,推断为纤维素表面水分的自由蒸发所致。CNC 在 185 ℃左右出现一个吸热峰,对应于 CNC 样品的晶区熔融,在 255 ℃左右出现一个放热峰,对应于 CNC 样品的受热炭化,相应地 N-CMC 在 220 ℃和 270 ℃左右分别出现一个吸热峰和一个放热峰,对应于羧甲基纳米纤维素的熔融与分解。羧甲基纤维素在 240～340 ℃时会发生降解反应,该温度范围内羧甲基纤维素的糖苷键发生断裂,脱去了羰基和羧基,生成了低相对分子质量的可挥发性化合物。羧甲基化后,纳米纤维素的熔融与分解峰后移,可见,羧甲基改性提高了 CNC 的热稳定性。

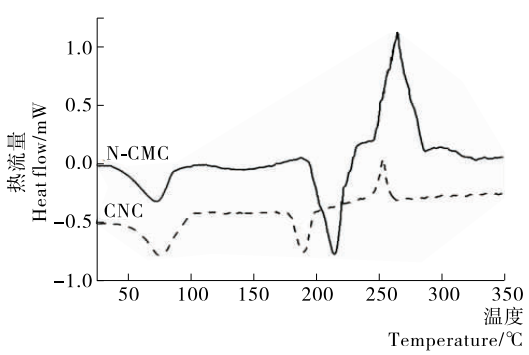



图 4　纳米纤维素和羧甲基纳米纤维素的差式扫描量热图

Figure 4　DSC curves of CNC and N-CMC samples

2.5.2 热重分析 图 5、6 为纳米纤维素改性前后的 TG 曲线和 DTG 曲线，该曲线反映的是样品在升温过程中的失重速率变化状况。纤维素在惰性气氛中进行热降解，一部分是黏滞的油以及碳化合物，另一部分分解形成各种较小的气体或可挥发物质。CNC 和 N-CMC 的第一次失重发生在 80 ℃附近，失重量分别为 6.21%和 8.03%，这主要由结晶水的蒸发引起，与上述 DSC 分析结果一致。在之后在 TG 和 DTG 曲线中，两者的失重发生了明显的不同，CNC 出现了两段不相同的热分解过程，分别为 190～560 ℃和 560～750 ℃。CNC 样品在一个宽的温度范围显示了 2 次热分解，可能是在 CNC 上残留的硫酸催化降解 CNC，从而降低了 CNC 的分解温度，同时残留的硫酸根也会增加分解后的残余灰烬量，这是硫酸水解制备球状纤维素纳米晶体典型的热分解行为[22]。CNC 从 190 ℃开始快速失重，在 190～560 ℃时，失重最大且速度最快，失重率达到 47.18%，为主要裂解温度范围。同时由 DTG 曲线可知，CNC 的最快失重率点为330 ℃，加热到 750 ℃时几乎失重完全，累计失重约 75.18%，仍有 24.82%的残存量。

N-CMC 则分别在 200～550 ℃和 550～750 ℃两段温度范围内发生缓慢降解。TG 曲线（图 5）显示其在 200 ℃出现软化点，开始迅速降解，这是化学修饰后纤维素晶须的热失重特征[24-25]，这时产生的失重以挥发性气体为主。在 200～550 ℃时，N-CMC 失重 24.26%，加热到 750 ℃以后，温度继续升高，残留的 N-CMC 试样则以残渣炭的形式存在，失重变得缓慢。在 750 ℃还有 57.88%的存量，较 CNC 提高了 33.06%。结合 DSC 曲线，CNC 在 185 ℃以下稳定，N-CMC 是边熔融边分解，在 200 ℃以下稳定。

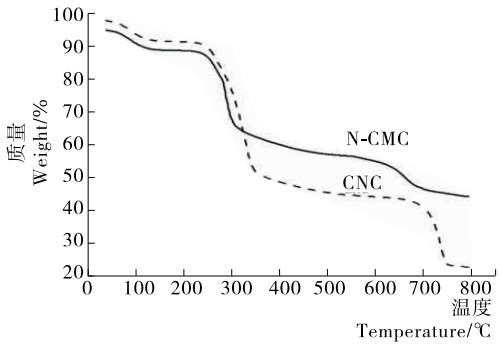



图 5 纳米纤维素与羧甲基纳米纤维素的 TG 曲线图

Figure 5 TG curves of CNC and N-CMC samples

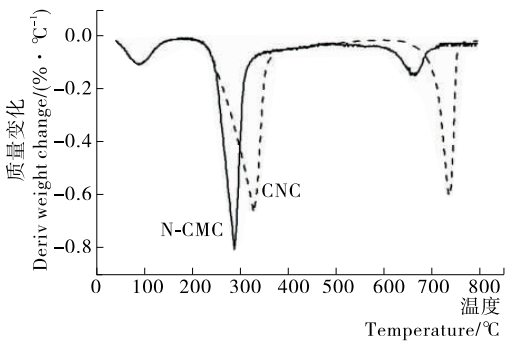



图 6 纳米纤维素与羧甲基纳米纤维素的 DTG 曲线图

Figure 6 DTG curves of CNC and N-CMC samples

N-CMC 的初始失重温度较 CNC 约增加 10 ℃，其失重曲线平缓，热分解过程缓慢，失重率低，残存量高，这些都表明 N-CMC 的热稳定性得到提高，与 DSC 的分析结果相一致，可能是羧甲基化后 CNC 的晶型发生改变引起的，X-衍射分析也充分证实了这一点。纤维素 I 型结构为平行链结构，强度高但稳定性低，丝光化处理后，链的折叠、堆砌方式及极性都会发生不同程度的改变，进而导致纤维素分子链的构象发生不可逆的转变，同时纤维素分子内的重排、取代官能团的位阻效应也会影响晶体结构的稳定性，这些都会改变纤维素晶体的热稳定性，有关羧甲基改性后纤维素晶体热稳定性提高的具体原因还有待进一步研究。

### 2.6 黏度与纯度测定

经测定不同取代度（DS 为 0.544～1.343）羧甲基纳米纤维素（2%水溶液）的黏度为 6.77～18.02 mPa·s。随着 DS 的增大，N-CMC 黏度缓慢增大，但均小于低黏度羧甲基纤维素的黏度标准（25 mPa·s）。羧甲基纤维素的黏度主要取决于纤维素链形成构架的平均聚合度，黏度和平均聚合度存在近似直线的关系。由于经硫酸水解的纤维素平均聚合度急剧下降，因而由 CNC 制备的 N-CMC 黏度很低。另外，N-CMC粒子处于纳米尺寸范围，其水溶液中有效电荷密度低，静电斥力减弱，分子链卷曲，溶液黏度降低。取代度增大，虽然可以增大羧甲基纤维素的平均分子量，但对溶液黏度影响不大。

食品添加剂要求羧甲基纤维素的纯度＞99.5%，本试验制备羧甲基纳米纤维素的纯度测定值为（99.67±0.18）%，达到食品级羧甲基纤维素的使用要求。综上表明，试验所得产品为纯度高黏度极低的羧甲基纤维素钠。

## 3 结论

本试验采用红外分析、透射电镜、X-射线衍射、差式扫描量热分析、热重分析等方法，来研究羧甲基纳米纤维素的结构和性质，以探讨羧甲基改性对纳米纤维素的微观形貌、结晶结构、热稳定性等方面的影响，并对羧甲基纳米纤维素的关键性质指标纯度和黏度进行了测定，以期为羧甲基纳米纤维素的实际应用提供理论指导。经过以上分析，可得出如下结论：

（1）定性试验和红外光谱分析表明：羧甲基基团成功地取代了纳米纤维素表面的部分羟基，达到了对纳米纤维素进行羧甲基化修饰的目的。

（2）TEM 和 XRD 表征显示：羧甲基修饰对纳米纤维素的晶体结构没有产生显著影响，羧甲基修饰后的纳米纤维素仍然呈现典型的球形粒子，粒径略有增大，集中分布在 30～50 nm，羧甲基纳米纤维素的表面结构更加疏松，反应活性增加；但改性修饰使纳米纤维素的晶型结构发生了变化，结晶度明显降低，结晶指数由 73.27%降到了 52.83%。

（3）热稳定性分析表明：羧甲基修饰后纳米纤维素的热稳定性提高，可能是晶型结构发生改变所致，具体原因还有待进一步研究。

(4) 黏度与纯度分析证明:试验所得产品为纯度高黏度极低的纳米级羧甲基纤维素,可用做食品级添加剂。

本试验仅是对羧甲基纳米纤维素理化性质做了初步探讨,还有很多方面有待进一步深入研究,如羧甲基纳米纤维素的干燥工艺对其结构和性质也有重要的影响;如何经济高效地得到粉末状羧甲基纳米纤维素,使之实现产业化等。

## 参考文献


[1] PAAKKO 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): 1 934-1 941.

[2] 董凤霞, 刘文, 刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用[J]. 中国造纸, 2012(6): 68-73.

[3] 甄文娟, 单志华. 纳米纤维素在绿色复合材料中的应用研究[J]. 现代化工, 2008, 28(6): 85-88.

[4] AHOLA S, MYLLYTIE P, BSTERBERG M, et al. Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation[J]. Bioresources, 2008, 3(4): 1 315-1 328.

[5] HEUX L, CHAUVE G, BONINI C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals Suspensions in nonpolar Solvents[J]. Langmuir, 2000, 16(21): 8 210-8 212.

[6] BONDESON D, OKSMAN K. Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whisker nanocomposites [J]. Compos Interface, 2007, 14(7/9): 617-630.

[7] KIM J, MOMTERO G, HABIBI Y, et al. Dispersion of cellulose crystallites by nonionic surfactants in a hydrophobic polymer matrix[J]. Polym Eng Sci, 2009, 49(10): 2 054-2 061.

[8] ROMAN M, WINTER W T. Cellulose nanocrystals for thermo plastic reinforcement: effect of filler surface chemistry on composite properties[J]. ACS Symposium Series-Cellulose Nanocomposites, 2006, 938: 99-113.

[9] 王能, 丁恩勇, 程铭时. 纳米纤维素表面改性研究[J] 高分子学报, 2006, 1(8): 982-987.

[10] BERLLOZ S, MOLINA-BOISSEAU S, NISHIYAMA Y, et al. Gas-Phase Surface Esterification of Cellulose Microfibrils andWhiskers[J]. Biomacromolecules, 2009, 10(8): 2 144-2 151.

[11] DE NOOY A E J, BESEMER A C, VAN BEKKUM H. Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides [J]. Recl TraV Chim Pays-Bas, 1994, 113(3): 165-166.

[12] ARAKI J, WADA M, KUGA S. Stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly (ethylene glycol) grafting [J]. Langmuir, 2001, 17(1): 21-27.

[13] HABIBI Y, CHANZY H, VIGNON M R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers[J]. Cellulose, 2006, 13(6): 679-687.

[14] GOUSSE C, CHANZY H, EXCOFFIER G, et al. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents[J]. Polymer, 2002, 43(9): 2 645-2 651.

[15] EYHOLZER C, BORDEANU N, LOPEZ-SUEVOS F, et al. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form[J]. Cellulose, 2010, 17(1): 19-30.

[16] 陆红佳, 文红丽, 刘雄. 超声波辅助酸法制备纳米薯渣纤维素的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(4): 96-100.

[17] DAPIA S, SANTOS V, PARAJ J C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine free-bleached milox pulps[J]. Bioresource Technology, 2003, 89(3): 289-296.

[18] HEBEISH A A, EI-RAFIE M H, ABDEL-MOHDY F A. et al. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(3): 933-941.

[19] 程亚娇, 郭婷, 李本姣, 等. 改性纳米薯渣纤维素的制备优化及其形貌表征[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(3): 142-149.

[20] LU Hong-jia, GUI Yu, ZHENG Long-hui, et al. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue[J]. Food Research International, 2013, 50(1): 121-128.

[21] ERONEN P, OSTERBERG M, JAASKELAINEN A S. Effect of alkaline treatment on cellulose supramolecular structure studied with combined confocal Raman spectroscopy and atomic force microscopy[J]. Cellulose, 2009, 16(2): 167-178.

[22] WANG Neng, DING En-yong, CHENG Rong-shi. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups[J]. Polylner, 2007, 48(12): 3 486-3 493.

[23] SESGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose u-sing X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.

[24] VARMA A J, CH AVAN V B. Thermal Properties of oxidized cellulose[J]. Cellulose, 1995, 2(1): 41-49.

[25] LERDKANEHANAPORN S, DOLLIMORE D, ALEXANDER K S. A simultaneous TG-DTA study of the degradation in nitrogen of cellulose to carbon, alone and in the Presence of other pharmaceutical excipients[J]. Thermochim Acta, 1998, 324(1): 25-32.