

纤维素硫酸酯水溶液性质的研究

阮之阳, 王兆梅, 辜逸珊, 肖凯军

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文以 α -纤维素为原料, ClSO_3H -DMF 为酯化剂, 采用多相硫酸酯化法制备纤维素硫酸酯 (Cellulose Sulfate, CS)。通过元素分析确定了 CS 的硫酸酯基取代度为 2.0 左右, ^{13}C -NMR 测试表明, CS 的硫酸酯基取代模式是 C-6 完全硫酸酯基取代和 C-2 部分或完全取代。CS 在去离子水中具有良好的溶解性。根据相近取代度的 CS 系列产物的分子量与特性粘度的关系, 通过 Mark-Houwink 拟合, 确定了 CS 的糖链在稀溶液中呈现一种较为紧密的构象。在浓溶液中, CS 的动力粘度随浓度增加而增大; 外加盐能够促进 CS 聚电解质的电荷排斥作用, 导致其动力粘度增加; 添加二价盐 Ca^{2+} 可产生 CS 糖链的络合, 显著提高 CS 的动力粘度; 溶液 pH 环境为影响 CS 动力粘度的主要因素之一, 在中性条件下动力粘度最大, 酸性或碱性环境都会使其动力粘度下降。

关键词: 纤维素硫酸酯; 水溶液; 粘度

文章编号: 1673-9078(2017)3-99-104

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.3.016

Properties of Cellulose Sulfate Aqueous Solution

RUAN Zhi-yang, WANG Zhao-mei, GU Yi-shan, XIAO Kai-jun

(College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Cellulose sulfates (CS) were prepared by heterogeneous sulfation esterification of α -cellulose, using chlorosulfonic acid in dimethylformamide as the sulfation agent. The degree of substitution (DS) of sulfate groups in CS was approximately 2.0, as determined by elemental analysis. Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR) spectroscopy data suggested that the sulfation pattern of CS included complete C-6 substitution as well as complete or partial C-2 substitution. CS showed good solubility in deionized water. Upon using a series of CS solutions with similar DS and fitting with Mark-Houwink equation, the sugar chains of CS showed a relatively compact conformation in dilute solution, based on the relationship between molecular weight and intrinsic viscosity. At high concentration, the dynamic viscosity of CS increased with an increase in CS concentration. The addition of salt promoted charge repulsion within the polyelectrolyte in CS, resulting in an increase in dynamic viscosity of CS. The addition of Ca^{2+} triggered complexation between CS and Ca^{2+} and significantly enhanced the dynamic viscosity of CS. The pH value of the solution was one of the main factors influencing the dynamic viscosity of CS, which was highest at neutral pH and decreased at acidic or alkaline pH values.

Key words: cellulose sulfate; aqueous solution; viscosity

纤维素包含成千上万的葡萄糖, 葡萄糖含有官能团羟基, 羟基使其在溶液中会形成氢键, 氢键造成线性、刚性的分子发生聚集, 产生紧密的结晶区, 因此, 水溶液和大部分的有机溶剂难以穿透纤维素的结晶区, 只能穿透其无定形区, 导致纤维素的溶解性较差, 反应活性较低, 阻碍了纤维素的开发和应用。然而, 由于羟基的存在, 纤维素的结构可以得到化学修饰与改性, 如通过对其结晶结构进行薄膜化和球状化等改性, 可调整其结晶度、降低聚合度, 使其具有良好的粘合性与吸水膨胀性。又如对纤维素的羟基进行酯化

收稿日期: 2016-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31371743, 21176092)

作者简介: 阮之阳 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事纤维素改性研究

通讯作者: 王兆梅 (1974-), 女, 博士, 副教授, 主要从事糖化学与糖生物学研究

或醚化, 通过不同比例的酯化剂或醚化剂, 不同的反应时间可以制备不同取代度的纤维素酯或纤维素醚, 且根据其取代基团的不同可使纤维素的衍生物具有相应的结构和性质, 不同于纤维素, 化学修饰后的纤维素衍生物存在不错的溶解性、可塑性以及机械强度等, 从而使其得到广泛应用。

纤维素硫酸酯 (Cellulose Sulfate, CS) 是指纤维素结构中的羟基部分或者完全被硫酸酯基取代的一类纤维素无机酸酯化衍生物, 它兼有生物大分子和聚电解质的多重性质, 因此, 在工业、材料和生物医药领域有着广泛的应用。首先它作为一种增稠剂广泛应用于涂料和化妆品等领域, 另外, CS 因具有抗剪切性能而应用于石油和天然气的钻探工程中作为钻探处理剂^[1]; 姚善泾等开发了以纤维素硫酸酯为主要原料的多种新型药物载体材料^[2]; 本课题组率先报道了 CS 的抗

凝血和抗菌等多糖生物活性^[3,4]。纤维素硫酸酯的以上应用均与其水溶液性质有着密切的关联,因此,国内外研究者对CS的溶液性质亦有少量文献报道。林锡权等研究了在外加盐作用下CS分子链的变化^[5]。瞿廷珠等研究了纤维素硫酸半酯钠盐稀溶液的流变行为^[6]; Lawton和Phillips(1976)的研究揭示了CS水溶液的聚电解质特性^[7]。本研究将结合CS的结构变化,分别阐述CS在稀溶液中链结构和浓溶液中的粘度及其影响因素,为CS的广泛应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

微晶纤维素(聚合度105)、N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯磺酸(CISO₃H)、无水醋酸钠、氯化钠、氯化钙、盐酸(20%)、醋酸-醋酸钠缓冲液和磷酸盐缓冲液,均为国产化学纯试剂。透析袋(D=22 mm, W=3000~5000 u) RE-52AAA型旋转蒸发器,上海嘉鹏科技有限公司; DRX-400超导核磁共振分析仪,德国Bruker公司; Waters-ALC-244型凝胶渗透色谱,美国Waters公司; DF-101S型集热式恒温加热搅拌器,巩义市予华仪器有限公司; 毛细管乌氏粘度计,140 mm×0.5 mm,广州市典锐化玻仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 纤维素硫酸酯的制备

采用多相硫酸酯化法,以微晶纤维素为原料, CISO₃H-DMF为酯化剂,在室温下(28~30℃)进行硫酸酯化反应,酯化剂用量为4 mol/mol AGU。通过控制硫酸酯化时间为0.5 h、1.0 h、1.5 h和2.0 h,获得具有不同取代度的纤维素硫酸酯,用CS-1、CS-2、CS-3和CS-4表示。

1.2.2 纤维素硫酸酯的取代度分析

纤维素硫酸酯样品的取代度通过元素分析方法测定。称取5 mg充分干燥的样品,放在元素分析仪的反应炉中高温下分解进行C、O和S元素分析,其中氧化炉炉温为950℃,还原炉600℃,以99.995%的氦气作为载气,测量池中载气流速90 mL/min,参比池20 mL/min,氧气流速30~80 mL/min。取代度(Degree of Substitution, DS)是指纤维素分子链中平均每个脱水葡萄糖单元(anhydroglucose unit, AGU)中羟基被硫酸酯基取代的数量,按照以下公式计算:

$$DS=2.25W_S/W_C \quad (1)$$

式中, W_S和W_C分别代表S和C元素的质量百分数。

1.2.3 纤维素硫酸酯分子量的测定

采用体积排阻凝胶渗透色谱分析。称取样品6 mg,溶于2 mL流动相中,终浓度为3 mg/mL。0.45 μm滤膜过滤置于进样瓶中,待用。将纤维素硫酸酯样品溶于0.1 mol/L的Na₂SO₄溶液,制成浓度为0.003 g/mL的溶液,自动进样,色谱柱TSK G-5000PWXL和TSK G-3000PWXL串联,流动相为0.02 mol/L的KH₂PO₄,流速为0.6 mL/min,柱温35℃,2414型示差折光检测器检测。

1.2.4 纤维素硫酸酯的核磁共振分析(¹³C-NMR)

称取充分干燥的纤维素硫酸酯样品0.0276 g,用0.5 mL D₂O溶解交换48 h后,室温下用5 mm QNP的定量标准探头测试,¹³C共振频率和¹H共振频率分别为100.63 MHz和400.13 MHz,接触时间10 μs,累加次数为3000次,所用外标物质为DDS(4,4'-二氨基二苯酚)。微晶纤维素采用固体核磁检测分析方法。

1.2.5 特性粘度测定

采用逐步稀释法。试验采用毛细管内径为0.5 mm,长度为140 mm的乌氏粘度计进行测定,在超级恒温水浴中放置一个盛水高度约30 cm的烧杯,将恒温循环水引入烧杯内,粘度计的小球完全浸没在循环水中,温度维持在25±0.05℃。取不同取代度的干燥纤维素硫酸酯样品各0.4 g,用蒸馏水配成0.04 g/mL的溶液,移入乌氏粘度计测流出时间。后稀释五次,每次浓度为之前二分之一,分别测出溶液流出时间,平行测定三次。可按下式计算比浓粘度:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t-t_0}{ct_0} \quad (2)$$

式中,c的单位为g/mL;t₀为蒸馏水流出时间(s);CS溶液是高分子聚合物溶液,且所取浓度在0.001 g/mL至0.04 g/mL之间时属于稀溶液,因此可利用Huggins经验公式反向逆推法得出CS在水溶液中的特性粘度(dL/g)。

1.2.6 纤维素硫酸酯的动力粘度测定

动力粘度为应力与应变速率之比,其数值上等于面积为1 m²相距1 m的两平板,以1 m/s的速度作相对运动时,之间存在的流体相互作用所产生的内摩擦力。与上文采用相同的实验方法,温度维持在25±0.05℃。可按下式计算动力粘度:

$$\eta = \frac{\pi\rho g h^4 t}{8lv} - \frac{m\rho v}{8\pi t} \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 纤维素硫酸酯的取代度

从表1可以看出,经过充分润胀的微晶纤维素与

硫酸酯化剂 ClSO₃-DMF 在常温下进行硫酸酯化反应, 当反应 0.5 h 时, 取代度 1.7, 反应 1.0 h 时, 反应基本完全, 取代度 2.0, 表明纤维素葡萄糖单元中活泼的 C-6 伯羟基和仲羟基均发生了硫酸酯化取代。当反应时间进一步延长, 取代度增加较小, 说明在多相体系中的纤维素硫酸酯化反应, 当反应时间达到 1 h 后, 硫酸酯化过程基本完成。

表 1 纤维素硫酸酯的元素分析及取代度

Table 1 Element analysis of cellulose sulfates and degree of substitution

| 样品编号 | 酯化剂时间/h | C% | H% | S% | DS |
|------|---------|------|-----|------|-----|
| CS-1 | 0.5 | 17.8 | 4.2 | 13.8 | 1.7 |
| CS-2 | 1.0 | 16.2 | 4.0 | 14.7 | 2.0 |
| CS-3 | 1.5 | 15.9 | 3.9 | 15.2 | 2.1 |
| CS-4 | 2.0 | 15.6 | 3.9 | 15.1 | 2.2 |

注: 酯化剂用量 (4 mol/mol AGU); 酯化温度: 30 °C。

2.2 纤维素硫酸酯的核磁共振分析 (¹³C-NMR)

NMR)

图 1 为原料微晶纤维素与纤维素硫酸酯样品 CS-1、CS-2、CS-3 和 CS-4 的 ¹³C-NMR 谱图, 其中, δ 为 102.0×10⁻⁶、75.0×10⁻⁶、73.5×10⁻⁶、78.5×10⁻⁶、77.0×10⁻⁶ 和 60.0×10⁻⁶ 峰分别表示纤维素葡萄糖单元上的 C-1、C-2、C-3、C-4、C-5 和 C-6 的吸收峰。δ 为 66.0×10⁻⁶ 左右的峰表示的是羟基被取代的 C-6, 用 C-6s 表示; δ 为 80.0×10⁻⁶ 左右的峰表示的是 C-2s, 即被取代的 C-2 位, 这是由于 C 位上的 -OH 被 -SO₃H 取代后会产生 δ 的低场位移。由图可知, CS-1、CS-2、CS-3 和 CS-4 的谱图中均有 C-2s 和 C-6s 的吸收峰出现, 且 C-6 位的吸收峰完全消失, C-2 位的吸收峰也大大降低, 说明 CS-1、CS-2、CS-3 和 CS-4 中 C-6 位

上的 -OH 被 -SO₃H 完全取代, 且 C-2 羟基大部分被硫酸酯基取代, C-3 位置处的羟基由于空间位阻效应, 一般不易被酯化取代, 故图 1 中未见 C-3 吸收峰面积的变化或者相应取代未吸收峰的生成。因此, 以上样品除 CS-1 以外, 其余样品取代度均为 2 左右, 对于表 1 中所列元素分析法测出的 CS-3 和 CS-4 取代度略高于 2, 主要原因是在过量的酯化剂条件下, 已经取代葡萄糖羟基的硫酸酯基可被进一步硫酸酯化, 形成多硫酸取代, 从而造成样品中含硫量和取代度偏高。

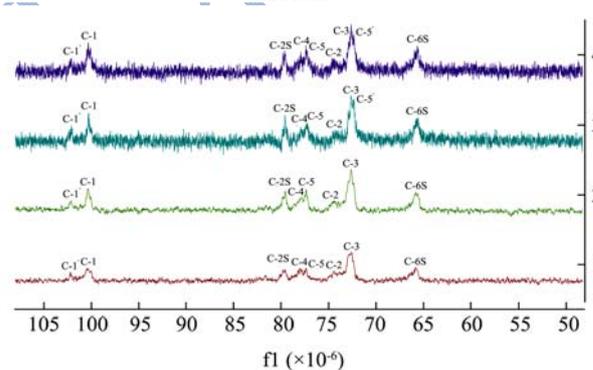
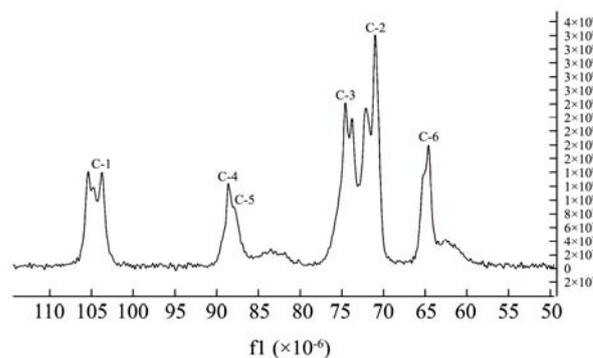


图 1 微晶纤维素和纤维素硫酸酯的核磁共振谱图

Fig.1 NMR spectra of microcrystalline cellulose and cellulose sulfates

2.3 纤维素硫酸酯的稀溶液性质

表 2 纤维素硫酸酯的分子量和特性粘度

Table 2 Molecular weight and intrinsic viscosity of cellulose sulfates

| 编号 | 平均分子量 Mn | 重均分子量 Mw | 粘均分子量 Mp | Z 均分子量 Mz | Z+1 均分子量 Mz+1 | 分布宽度指数 Mw/Mn | 特性粘度 η dL/g |
|------|----------|----------|----------|-----------|---------------|--------------|-------------|
| CS-1 | 67150 | 108680 | 124960 | 160540 | 218640 | 1.477199 | 34.568 |
| CS-2 | 41500 | 43940 | 49550 | 46430 | 48870 | 1.056624 | 30.842 |
| CS-3 | 25110 | 50210 | 3210 | 7660 | 9350 | 1.056624 | 22.718 |
| CS-4 | 21030 | 2180 | 2790 | 2590 | 2740 | 1.087520 | 20.574 |

通过 GPC 分析和粘度测试得到 CS 样品的分子量及其特性粘度如表 2 所示。根据 Mark-Houwink 方程, 聚合物溶液的特性粘度 [η] 和聚合物分子量 M 之间的关系

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (4)$$

$$\text{或 } \ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M \quad (5)$$

其中, K 与 α 为 Mark-Houwink 常数, 与聚合物和溶剂种类和测试温度有关。对于给定一定温度的聚合物溶液, 在一定分子量范围内, K 与 α 可以视作与分子量无关的常数。

将表 2 中的 [η] 和平均分子量 Mn 代入 (3) 式,

根据最小二乘法可得 $\alpha=0.43$, $K=0.22$. $[\eta]=0.22M^{0.43}$. 参数 α 是一个有关高分子链形状的系数, 代表了聚合物在溶液中所呈构象。 α 为 0.43, 表明纤维素硫酸酯在水中呈现无规则球状构象, 且结构不甚松散。在水溶液中纤维素链中本身会形成大量氢键^[8]。纤维素发生取代后, 亲水的硫酸酯基倾向于暴露在外侧, 促使纤维素链发生了扭转, C-3 位置没有被取代的羟基转向分子内侧, 氢氧根之间互相靠近, 增大了形成氢键的机会, 形成了更多的分子内氢键, 这使得整个纤维素硫酸酯糖链成为一种较为紧密的球状构象。这与文献中水溶性大豆多糖的结构类似, 两者都是高分子多糖酯化物, 文献表明其 $\alpha=0.42$, 与本研究一致^[9]。

2.4 不同质量百分浓度下纤维素硫酸酯的溶液性质

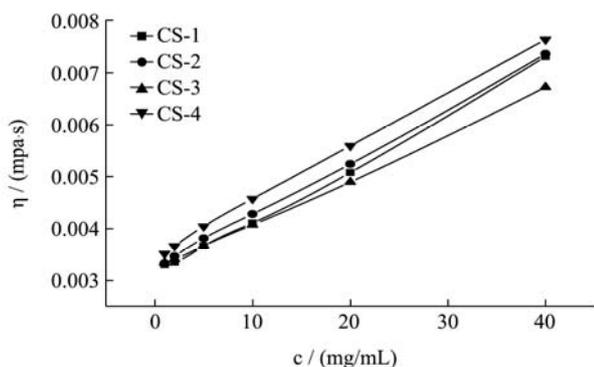


图2 不同浓度纤维素硫酸酯的动力粘度

Fig.2 Dynamic viscosity of cellulose sulfate at different concentrations

图2为不同浓度下纤维素硫酸酯水溶液的动力粘度。由图可知, 纤维素硫酸酯水溶液的动力粘度随着其浓度的增大有较大幅度增加。根据高分子聚合物融体的缠结理论, 当聚电解质溶液的浓度增加时, 高分子的分子链之间发生交叠、缠结的程度增大, 分子间的摩擦力增大, 导致聚电解质分子的流动困难, 粘度增大。根据 Arrhenius 公式, $\eta=Ae^{E/RT}$ 在一定温度下, 当纤维素硫酸酯水溶液的浓度增大时, 分子间的作用力增大, 其大分子的链段更换位置时需要克服更大的作用力, 此时溶液的流动活化能增大, 溶液的粘度增大。

从图中可以看出, 四种 CS 样品在相同质量百分浓度下的动力粘度差异不大。这与 CS 的结构有关: 一方面, 随着酯化时间的延长, 纤维素硫酸酯易于在强酸作用下产生水解, 分子量减小, 使溶液动力粘度降低; 另一方面, 四个样品中, 随着硫酸酯化反应延长, 硫酸酯基取代反应继续进行, 从而导致硫酸酯基

支链的增多, 引起 CS 分子体积增大, 又有利于动力粘度提高。因此, 两方面的作用致使 CS 尽管结构不同, 但动力粘度相当。

2.5 外加盐对纤维素硫酸酯动力粘度的影响

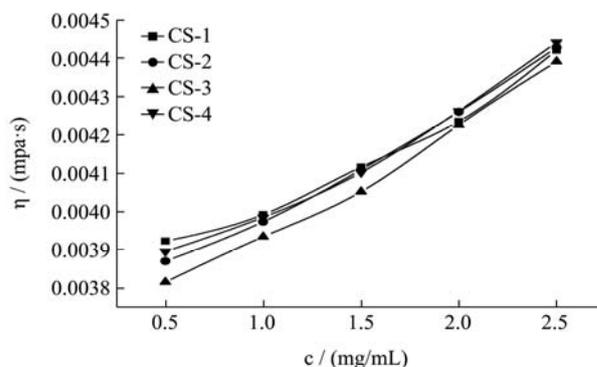


图3 外加盐 NaCl 作用下纤维素硫酸酯的动力粘度

Fig.3 Variation in dynamic viscosity of cellulose sulfates with addition of NaCl at different concentrations

图3为不同外加盐 NaCl 浓度下对四种纤维素硫酸酯 CS-1、CS-2、CS-3 和 CS-4 动力粘度的影响。由图可知, 随着 NaCl 浓度的增大, 纤维素硫酸酯的动力粘度呈现增大的趋势, 且四种纤维素硫酸酯的动力粘度受外加盐的影响规律基本一致。纤维素硫酸酯在中性盐溶液中以钠盐的形式存在, 属于聚阴离子型聚电解质。在 NaCl 盐溶液中, 聚电解质的聚阴离子周围分布着外加盐 NaCl 电离出的离子, 大分子链中的阴离子与 Na^+ 发生作用, 聚离子处电荷的密度高, 屏蔽效应强, 聚阴离子的电荷受到了屏蔽作用, 对外不显电性, 此时该聚阴离子型的聚电解质在水溶液中的粘度如同非电解质的高聚物。由于聚电解质的分子的周围分布着大量的 Na^+ , 同种电荷产生了排斥的作用使得高分子链发生了伸展, 聚电解质的粘度增加。随着外加盐浓度的增大, 水溶液中 Cl^- 的浓度不断增大, 并与聚电解质和 Na^+ 发生作用, 此时高分子流动困难, 导致其动力粘度加大。从图中可以看出四种纤维素硫酸酯样品在盐溶液中动力粘度差异不大, 故在本文后面的研究中仅以 CS-3 进行外加盐种类对纤维素硫酸酯动力粘度影响的研究。

2.6 外加盐种类对纤维素硫酸酯动力粘度的影响

图4为不同外加盐 NaCl 和 $CaCl_2$ 的浓度对浓度为 10 mg/mL 的纤维素硫酸酯 CS-3 动力粘度的影响。由图可知溶液加入 $CaCl_2$ 时的 CS-3 的动力粘度比加入 NaCl 时的动力粘度大, 且纤维素硫酸酯的动力粘度随

着 CaCl_2 浓度增大而增大的程度比随着 NaCl 浓度增大而增大的程度更为显著。

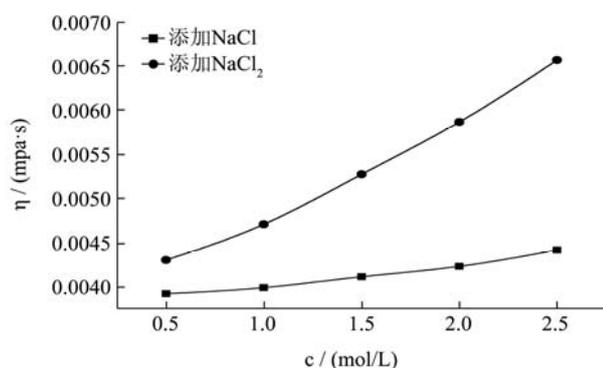


图4 不同外加盐条件下CS-3的动力粘度

Fig.4 Dynamic viscosity of cellulose sulfate CS-3 with addition of different salts

在 CaCl_2 溶液中, CS-3 聚电解质的聚阴离子周围分布着外加盐 CaCl_2 电离出的离子, 糖链中的硫酸酯基与 Ca^{2+} 发生作用, 一个 Ca^{2+} 可与同一个分子链上的两个硫酸酯基发生作用, 也可与不同的分子链上的两个硫酸酯基发生作用, 因此, 形成以 Ca^{2+} 为中心的多个糖链的络合结构, 导致纤维素硫酸酯在 CaCl_2 溶液中动力粘度显著增加; 另一方面, 与 Na^+ 不同的是, Ca^{2+} 是二价阳离子, 带有两个单位的正电荷, 水化力更强, 离子半径更大, 使得 Ca^{2+} 与聚电解质分子链上的硫酸酯基发生键合作用后产生的线团的体积更大, 高分子的流动更加困难, 所以粘度变得更大。随着 CaCl_2 浓度的增大, 与分子链上硫酸基结合的 Ca^{2+} 更多, 键合作用更强, 粘度急剧增大, 且增大的程度比 NaCl 更明显。

2.7 溶液 pH 对纤维素硫酸酯动力粘度的影响

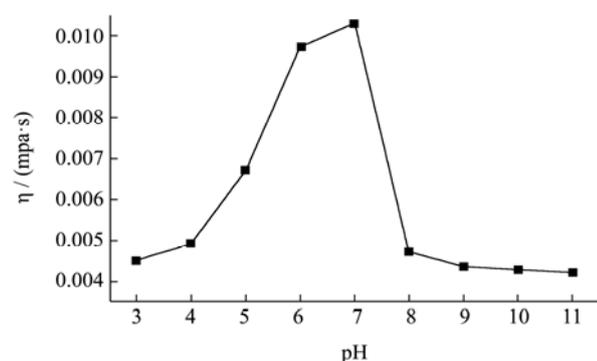


图5 不同 pH 条件下纤维素硫酸酯 CS-3 动力粘度的变化

Fig.5 Changes in the dynamic viscosity of cellulose sulfate CS-3 under different pH conditions

图5为CS-3在不同pH条件下的动力粘度。由图可知, pH对纤维素硫酸酯的动力粘度的影响显著。当处于酸性条件下, 随着pH的增大, 纤维素硫酸酯水

溶液的粘度增大; 当处于碱性条件时, 随着pH的增大, 纤维素硫酸酯水溶液的粘度减小。

当溶液处于中性, pH减小或pH增大, 造成溶液中产生过量的 H^+ 或 OH^- 离子, 这两个离子对纤维素硫酸酯糖链起到了静电屏蔽的作用, 导致纤维素硫酸酯的单个分子在该作用下发生无规则线团紧缩, 导致其流体力学体积减小。同时, 大分子在溶液中交叠和缠结, 形成了网状结构。当溶液存在过量的 H^+ 或 OH^- 离子降低了纤维素硫酸酯的静电斥力, 减小了缠结程度。因此, 在这两个作用下, 纤维素硫酸酯水溶液的粘度减小。可见, 纤维素硫酸酯在接近中性的溶液环境中动力粘度最大, 结构最为舒展。至于含有相同浓度的 H^+ 或 OH^- 离子时, 酸性溶液粘度更大, 可能是因为CS含有羟基并且在溶液中呈碱性, 在酸性条件下会与 H^+ 发生中和反应, 减小了 H^+ 的静电屏蔽作用。

3 结论

采用多相反应制备的纤维素硫酸酯CS, 硫酸酯基主要分布在C-6和C-2位。CS的糖链在稀溶液中呈现一种较为紧密的构象。CS的动力粘度随浓度增加而增大; 外加盐导致CS水溶液的动力粘度增加; 且外加盐阳离子价数越高, 粘度越大; 溶液pH环境为中性时CS动力粘度最大。本研究结果为工业应用中溶液性质调节具有良好的参考价值。

参考文献

- [1] 莫云. 纤维素硫酸酯的合成及其作为绿色胶黏剂的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014
MO Yun. Synthesis and its applied research as green adhesive for cellulose sulfate [D]. Chongqing: Southwest University, 2014
- [2] 姚善泾, 梅乐和. 一种新型生物微胶囊体系及其在生物质固定化过程中的应用[J]. 膜科学与技术, 1999, 19(1): 19-23
YAO Shan-jing, MEI Le-he. A new NaCS-PDADMAC microcapsule and its applications in the immobilization of biomass [J]. Membrane Science and Technology, 1999, 19(1): 19-23
- [3] 王兆梅, 李琳, 蔡妙颜. 纤维素硫酸酯体内抗凝血活性的实验研究[J]. 中国新药杂志, 2005, 14(8): 992-994
WANG Zhao-mei, LI Lin, CAI Miao-yan. Anticoagulant activity of cellulose sulfate *in vivo* [J]. Chinese Journal of New Drugs, 2005, 14(8): 992-994
- [4] 邱常玲, 王兆梅, 郭祀远. 离子液中蔗渣纤维素的硫酸酯化及抑菌效果研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(6): 535-538
QIU Chang-ling, WANG Zhao-mei, GUO Si-yuan. Study on

- the sulfation of bagasse cellulose in ionic liquid and antibacterial activity of sulfated cellulose [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2008, 24(6): 535-538
- [5] 林锡权, 瞿廷珠. 纤维素硫酸半酯钠盐分子链相对僵硬性测算[J]. *高分子学报*, 1988, 1(1): 12-16
LIN Xi-quan, ZHAI Ting-zhu. Estimation of the relative stiffness of the molecular chain of sodium cellulose sulfate [J]. *Acta Polymorica Sinica*, 1988, 1(1): 12-16
- [6] 瞿廷珠, 林锡权. 纤维素硫酸半酯钠盐稀溶液流变行为的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1987, 6: 49-54
ZHAI Ting-zhu, LIN Xi-quan. Study on the rheological behavior of dilute solution of sodium-cellulose sulfatic half-ester [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1987, 6: 49-54
- [7] J B Lawton, G O Philipps. Ionen-austauscher-eigenschaften polyanionischer cellulose [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1976, 254(10): 932-932
- [8] Krishna M, Gupta, JIANG Jian-wen. Cellulose dissolution and regeneration in ionic liquids: a computational perspective [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 121: 180-189
- [9] 杨慧娇. 水溶性大豆多糖的分子表征及其在酸性乳饮料中的应用[D]. 上海: 华东师范大学, 2015
YANG Hui-jiao. Molecular characterization of soluble soybean polysaccharide and its application in acidic milk drinks [D]. Shanghai: East China Normal University, 2015
- [10] 杨克萱, 林锡权, 瞿廷珠. 外加盐对纤维素硫酸半酯钠盐溶液粘度的影响[J]. *物理化学学报*, 1988, 4(5): 523-526
YANG Ke-xuan, LIN Xi-quan, ZHAI Ting-zhu. Influences of external salt on the solution viscosity of sodium cellulose sulfate half-ester. [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 1988, 4(5): 523-526
- [11] TT Terho, K Harliala. Method for determination of the sulfate content of glycosaminoglycans [J]. *Analytical Biochemistry*, 1971, 41(2): 471-476
- [12] M Gohdes, P Mischnick. Determination of the substitution pattern in the polymer chain of cellulose sulfates [J]. *Carbohydrate Research*, 1998, 309(44): 109-115
- [13] 邵自强, 王霞, 冯有榆. NaCl 浓度对聚阴离子纤维素黏度性能的影响[J]. *应用化工*, 2006, 35(10): 766-769
SHAO Zi-qiang, WANG Xia, FENG You-yu. Influence of NaCl concentration on viscosity of polyanionic cellulose [J]. *Applied Chemical Industry*, 2006, 35(10): 766-769