

半纤维素含量对蔗渣纤维基膜结构和性能的影响

姚明珠¹, 刘杨^{1,2}, 秦晨妮¹, 赵辉¹, 黄崇杏^{1,2}

(1.广西大学 轻工业与食品工程学院, 南宁 530004;

2.广西清洁制浆造纸与污染控制重点实验室, 南宁 530004)

摘要: **目的** 为了更好地了解甘蔗渣半纤维素在加工过程中与原纤化纤维之间的化学反应性, 并为甘蔗木聚糖生物聚合物在材料和产品中的应用创造可能性。**方法** 以甘蔗渣纤维为原料, 通过机械法制备原纤化纤维, 采用 NaOH 对纤维素进行处理。通过纳米粒度仪 (FLA)、激光粒度仪 (LPS)、接触角测试仪 (CA)、水蒸气透过率测试仪 (WVTR)、扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射 (XRD) 等手段对原纤化纤维悬浮液和纤维基薄膜进行表征。研究处理后纤维素悬浮液的组成、粒径与电荷量, 以及纤维基薄膜的表观形貌、纤维结构和性能的变化。**结果** 经质量分数大于 10% 的 NaOH 处理后, 半纤维质量分数降低约 6%, 纤维素的结晶区发生变化, 纤维悬浮液的稳定性大幅度降低。当半纤维素质量分数大于 20% 时, 原纤化纤维薄膜具有优异的水蒸气阻隔性能及疏水性能, 接触角为 $94^{\circ} \pm 4^{\circ}$ 。**结论** 蔗渣中的半纤维素与原纤化纤维之间的相互作用及半纤维素侧基取代反应对纤维素材料的组成、结构和性能有重要影响。

关键词: 半纤维素; 原纤化纤维; 疏水性; 蔗渣

中图分类号: TS721⁺.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)23-0060-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.23.009

Influence of Residual Hemicellulose on Structure and Properties of Bagasse Cellulose-based Membranes

YAO Ming-zhu¹, LIU Yang^{1,2}, QIN Chen-ni¹, ZHAO Hui¹, HUANG Chong-xing^{1,2}

(1.School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2.Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to better understand the chemical reactivity between hemicellulose and fibrillated cellulose during processing, and to create an alternative possibility for using bagasse xylan biopolymers in materials and products. With bagasse fiber as raw material, fibril fibers were prepared by mechanical method and then treated by NaOH. The fibrillated fiber suspensions and cellulose films were characterized by fiber length analyzer (FLA), laser particle scattering (LPS), contact angle analyzer (CA), water vapor transmittance analyzer (WVTR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). The composition, particle size and electrical charge of treated cellulose suspensions, as well as the morphology, structure and properties of cellulose film were investigated. After the treatment by NaOH with a concentration more than 10%, the content of hemicellulose decreased by about 6%, the crystalline area of cellulose changed, and the stability of fiber suspension greatly decreased. When the hemicellulose content was more than 20%, the cellulose film showed excellent water vapor barrier and hydrophobic properties, with the contact angle of $94^{\circ} \pm 4^{\circ}$. Both the interac-

收稿日期: 2020-04-07

基金项目: 广西自然科学基金 (2017GXNSFBA198119)

作者简介: 姚明珠 (1995—), 女, 广西大学硕士生, 主攻纤维基疏水性包装材料。

通信作者: 刘杨 (1979—), 女, 博士, 广西大学讲师, 主要研究方向为纤维素基功能性包装材料。

tion between hemicellulose and fibrillated fibers of bagasse and the substitution reaction of hemicellulose side groups have significant influence on the composition, structure and properties of cellulose materials.

KEY WORDS: hemicellulose; fibrillated fiber; hydrophobicity; bagasse

在自然界中,纤维素是来源最丰富的天然高分子聚合物,是一种可降解、可再生的环境友好材料^[1]。因其分子链具有刚性优、承载能力强、机械韧性好等特点,可用于生产具有高附加值的生物燃料、化学材料^[2]和纳米复合材料^[3]等。在过去的研究中,通过分析植物细胞壁的结构和力学性能,虽然对纤维素纤维的结构有了一定认识,从而促进了纤维素基生物材料的发展^[4-5],但对非纤维素聚合物在调节纤维网络结构中的作用还知之甚少。

甘蔗渣是中国产量最大的纤维素农工副产品之一,是制糖过程中的残渣,由质量分数分别为 40%~50% 的纤维素、25%~35% 的半纤维素和 15%~35% 的木质素组成^[6]。在植物细胞壁纤维网络中,纤维素是主要的承载组分,半纤维素作为一个保水基质以及一种无定形聚合物,通常由木糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖和甘露糖等组成^[7]。此外,半纤维素沉积于纤维素周围,影响了纤维素纤维之间的相互作用^[8],在一定程度上可调控纤维素网络的微观结构^[7]。纤维素微纤维之间存在的氢键作用和范德华力,以及半纤维素多糖与纤维素微纤维表面层之间的相互作用对纤维素纤维之间的结构和特性有着重要影响^[9-10]。

木聚糖是甘蔗渣植物细胞壁中的主要半纤维素成分,与次生植物细胞壁中的纤维素和木质素紧密结合。木聚糖是由多个 D-木糖通过 β -(1 \rightarrow 4)糖苷键连接形成的,且具有一定数量的乙酰基^[11]。木聚糖的主要侧基分别是阿拉伯糖(Araf)、葡萄糖基糖醛酸(GA)和 4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸(4-O-MeGlcA)^[12]。最近有研究表明,糖苷和乙酰修饰物均匀分布在木聚糖骨架的特定区域上^[13-14],这有利于木聚糖在空间上与纤维素微纤维的亲水表面发生相互作用^[15-16]。Park 和 Cosgrove 证实了木葡聚糖与纤维素间的相互作用可能更复杂,包括木葡聚糖与纤维表面无定形纤维素链之间的聚合物缠结^[9];纤维素与木葡聚糖之间通过糖基化反应以共价键的形式相连^[17];在相邻微纤维素之间存在一个由单一的木葡聚糖层介导的横向非共价键^[9]。尽管纤维素链与半纤维素网络结构间的作用力至关重要,但目前鲜有直接测量半纤维素与纤维素纤维之间的相互作用和粘合结构的报道。此外,关于原纤化纤维素纤维材料结构和性能的研究也知之甚少。

此研究的主要目的是探究蔗渣原纤化纤维与半纤维素(主要为木聚糖)之间的相互作用,并探究半纤维素对纤维素基薄膜性能的影响。文中拟以甘蔗渣

纤维为原料,通过机械法制备原纤化纤维,采用 NaOH 对纤维素进行处理。随后研究处理后的纤维素悬浮液组成、粒径与电荷量,以及纤维基薄膜的表现形貌、纤维结构和性能的变化。以期更好地了解半纤维素在加工过程中与纤维素之间的化学反应性,并为甘蔗木聚糖生物聚合物在材料和产品中的使用创造新的可能性。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:漂白蔗渣浆,广西桂塘采购(中国)有限公司;氢氧化钠(NaOH),天津市北辰方正试剂厂。

主要仪器:纤维分析仪, Kajaani FS-300, 芬兰美卓自动化有限公司;激光粒度分布仪, Bettersize 2600, 丹东百特仪器有限公司;纳米粒度分析仪, ZS90X, 英国马尔文公司;X 射线衍射仪, Miniflex 600, 日本理学电机株式会社;克吕士接触角测量仪, DSA 100, 德国 KRÜSS 设备公司;扫描电子显微镜, F16502, 荷兰 PHENOM 公司;高压离子色谱仪, ICS-5000, 美国 THERM 公司;高浓盘磨机, No.2500-II, 日本 KRK 株式会社;紫外-可见光分光光度计, SPECORD 50 PLUS, 德国耶拿分析仪器股份公司;水蒸气透过率测试仪, W3/031, 济南兰光机电技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 碱处理原纤化纤维

采用机械法制备原纤化纤维素悬浮液。利用高浓盘磨机对质量分数为 30% 的蔗渣浆进行了 25 次机械研磨,圆盘间隙为 0.1 mm。在 25 °C 下,分别用质量分数为 2.5%, 5%, 10%, 15%, 20% 的 NaOH 溶液对悬浮液进行 24 h 的碱处理。将 1 g 干质量的原纤化纤维素中加入 100 mL NaOH 进行混合反应。经碱处理后,将碱液过滤并用去离子水洗涤原纤化纤维素,直至 pH 达到中性。用去离子水将处理过的纤维素稀释至 2% (质量分数),于 4 °C 冰箱中保存 24 h,平衡水分变化大约为 0.5% (质量分数)。

1.2.2 原纤化纤维薄膜制备

用去离子水将处理后的纤维素悬浮液稀释至 0.5% (质量分数),磁力搅拌 4 h 后倒入聚苯乙烯模板中,定量为 15 g/m²,在 40 °C 烘箱中干燥 24 h,制

备出原纤化纤维薄膜。未用 NaOH 处理的样品记为 NaOH (0%), 经不同质量分数 NaOH (2.5%, 5%, 10%, 15%, 20%) 处理后的样品分别记为 NaOH (2.5%), NaOH (5%), NaOH (10%), NaOH (15%), NaOH (20%)。

1.2.3 性能测试

1) 悬浮液的粒径和粒径分布。在室温下, 通过激光粒度分析仪和 Kajaani FS-300 纤维分析仪测定质量分数为 2% 的悬浮液的粒径和粒径分布, 激光粒度分析仪允许测量的粒径范围为 0~2600 μm 。

2) 半纤维素含量。采用 ICS-5000+SP 型离子色谱仪测定半纤维素含量, 具体步骤参考国家可再生能源实验室 (NERL) 标准方法 TP-510-42618。

3) 结晶度。将薄膜切成 1.5 cm \times 1.5 cm 的片, 并使用 X 射线衍射仪在 Cu K α 射线辐射 ($\lambda=0.154$ 18 nm) 下进行检查, 扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速度为 5 $^\circ$ /min, 管压为 40 kV, 管流速为 30 mA。用 Segal 的经验公式计算。

$$\text{晶体指数} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_{002} 为当 $2\theta=22.5^\circ$ 时获得的衍射强度水平, 即晶体区域的衍射强度; I_{am} 为当 $2\theta=18^\circ$ 时获得的衍射强度水平, 即非晶区的衍射强度。

4) Zeta 电位。悬浮液的稳定性对材料的成膜性能、力学性能、阻隔性能至关重要。Zeta 电位是对颗粒之间相互排斥或吸引力强度的度量, 是分散体系稳定性的重要指标。将样品稀释至 0.1% (质量分数), 然后用磁力搅拌处理 2 h, 将其放入装有电极的比色杯中, 使用纳米粒度分析仪测定 Zeta, 用 Nano Measure 软件进行分析。

5) 表观形貌。将样品裁成 1 cm \times 1 cm 的方形样品, 在真空下镀金 90 s 后, 使用扫描电镜 (SEM) 测定, 加速电压为 10 kV。

6) 接触角。将薄膜裁剪成 10 mm \times 2 mm 的方形, 用双面胶粘于玻片上, 通过克吕士接触角测量仪进行测定。测试液体为去离子水, 液滴体积为 4 μL 。

7) 水蒸气透过率 (WVTR)。依照 GB/T 21529, 在温度为 25 $^\circ\text{C}$, 相对湿度为 90% 的条件下, 采用 W3/031 水蒸气透过率测试仪测定水蒸气透过率。

2 结果与分析

2.1 半纤维素含量对原纤化纤维粒径的影响

经不同含量 NaOH 处理后, 原纤化纤维的粒径分布见图 1, 小图为原纤化纤维素 0~500 μm 间的放大图。未处理的原纤化纤维粒径在 0~500 μm 范围内仅出现一个峰。经 NaOH 处理后, 纤维素粒径分布曲线出现了 2 个峰, 0~500 μm 范围内的纤维素占比减少,

1000~2500 μm 范围内的纤维素数量增加。随着半纤维素的去除, 细小纤维含量逐渐减少, 纤维素质量平均长度 (L_w) 显著增加。 L_w 由 360 μm 增加到 450 μm , 细小纤维的质量分数 (Fines) 由 59.8% 减少到 55.53% (见表 1)。有研究表明, 存在于半纤维素主链中不同的 β -(1 \rightarrow 4)糖苷键类型显示出独特的构象柔性, 在溶液中易于形成 3 倍螺旋结构, 其中木聚糖主链是最灵活的骨架类型^[18]。木聚糖糖基取代可以增强木聚糖分子局部的水合状态^[19], 因此半纤维素可以提高纤维素的柔韧性, 并影响其在分散体中的聚集以及流体力学性能、反应性和宏观性质^[16]。木聚糖分子中较高含量的阿拉伯糖会阻碍木聚糖在水性体系中的超分子聚集^[20]。研究结果显示, 半纤维素含量越高, 水性分散体系越均匀, 原纤化纤维悬浮液就越稳定、不易团聚, 纤维素粒径范围更集中。

2.2 半纤维素含量对原纤化纤维悬浮液稳定性的影响

对不同含量 NaOH 处理过的原纤化纤维的 Zeta 电位及结晶度与半纤维素的关系进行了探究, 见表 2。质量分数为 0.1% 的原纤化纤维悬浮液电位为负值, 电位模量在 9.8~16.2 mV 之间变化。未处理的悬浮液电位模量最高, 为 16.2 mV, 悬浮液较为稳定。经 NaOH(2.5%) 处理后, 悬浮液的电位模量为 14.4 mV, 表面电荷强度降低; 随着 NaOH 含量的增加, 电位模量显著下降。当 NaOH 质量分数达 20% 时, Zeta 电位模量仅为 9.8 mV, 悬浮液极不稳定, 甚至出现絮凝现象。由表 2 可知, 随着半纤维素含量的降低, Zeta 电位模量呈现下降趋势。由于半纤维素通过氢键与纤维素相连, 沉积在微纤维之间, 经 NaOH 处理后, 去除了原纤化纤维悬浮液中的半纤维素, 纤维素链之间的氢键关系发生重组, 增加了微纤维之间的接触面积, 致使纤维层塌陷, 悬浮液变得极不稳定, 最终导致絮凝。综上可知, 半纤维素对原纤化纤维凝胶的稳定性起着至关重要的作用。

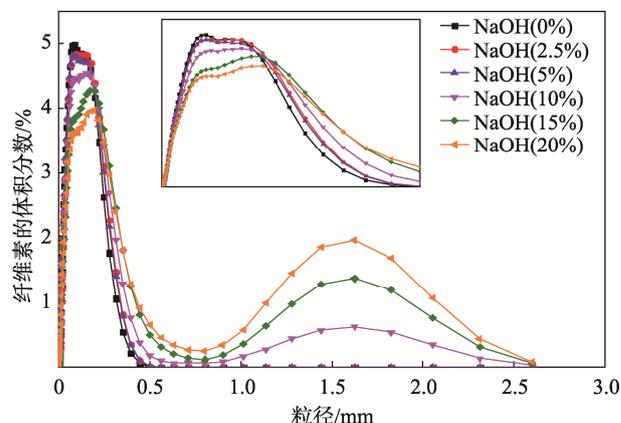


图1 不同含量 NaOH 处理后的原纤化纤维的粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of fibrillated fiber film treated with different concentrations of NaOH

表 1 不同含量 NaOH 处理后的纤维粒径、半纤维素和细小纤维含量

Tab.1 Particle size, hemicellulose and fine fiber content of fibrillated fibers treated with different concentrations of NaOH

样品	半纤维素质量分数/%	纤维素数量平均长度 (L_n)/mm	纤维素质量平均长度/mm	细小纤维质量分数/%
NaOH(0%)	22.433	0.21	0.36	59.8
NaOH(2.5%)	21.764	0.21	0.38	60.27
NaOH(5%)	19.631	0.22	0.39	56.9
NaOH(10%)	15.976	0.23	0.4	54.33
NaOH(15%)	15.081	0.22	0.36	56.55
NaOH(20%)	14.477	0.24	0.45	55.53

2.3 半纤维素含量对原纤化纤维结晶度的影响

经不同含量 NaOH 处理后，原纤化纤维的 X 射线衍射图见图 2。由图 2 可知，碱处理前后纤维素的 X 射线衍射图谱峰形相似，在 22.5° 和 18° 处各有一个主峰和一个次要峰；将不同含量 NaOH 处理后，衍射峰强度有显著变化。由表 2 可知，随着 NaOH 质量分数由 2.5% 升高到 20%，结晶度由 72% 降低到 66%，半纤维素质量分数由 21.76% 减少到 14.48%。随着碱含量的增加，虽然在衍射角为 18° 和 22.5° 处的结晶峰均逐渐减小，结晶度降低，但纤维素晶体类型没有发生变化。这一现象说明，NaOH 可能作用于纤维素的无定形区或结晶区表面，使部分结晶区发生润胀。未处理的纤维素结晶度为 69%，经 NaOH(2.5%) 和 NaOH(5%) 处理后，纤维素结晶度分别增加到 72% 和 71%。这是由于半纤维素是无定形聚合物，随着半纤维素的去除，无定形成分的体积减小^[21]，因此结晶度略有升高。当 NaOH 质量分数大于 10% 时，纤维素的结晶度与未处理时相近，随着 NaOH 含量的增加，结晶度降低，最后保持稳定。这表明碱处理不仅去除了无定形的半纤维素，而且部分纤维素的结晶区

也被破坏，变成无定形状态^[22]，导致纤维素分子结构折叠到羟基侧，从而降低了结晶度^[23]。综上可知，NaOH(10%) 可用于提取半纤维素，且不会引起纤维素晶体结构的变化。

2.4 半纤维素含量对原纤化纤维薄膜表现形貌的影响

未处理的原纤化纤维薄膜与经 NaOH (质量分数分别为 2.5%，5%，10%，15%，20%) 处理薄膜的形态结构见图 3。未处理纤维基薄膜的表面结构质密、无孔洞，薄膜平均厚度为 23 μm (见图 3a)。经 NaOH (2.5%) 与 NaOH(5%) 处理的薄膜见图 3b—c，因去除了少部分的半纤维素，纤维间的搭接变得松散，出现了细小孔隙，导致薄膜表面不均匀。随着 NaOH 含量的增加，半纤维素质量分数由 21.76% 减少至 14.48% (见表 2)。由图 3d—f 可知，经质量分数大于 10% 的 NaOH 处理后，薄膜纤维团聚现象严重，出现了大量 750~2500 μm 的大纤维束，这与上述的纤维粒径分布规律相符。此时纤维基薄膜有大量孔隙，且产生了孔洞；薄膜的厚度为 50 μm，可以推测，经质量分数大于 10% 的 NaOH 处理后，薄膜力学性能会大幅降低。

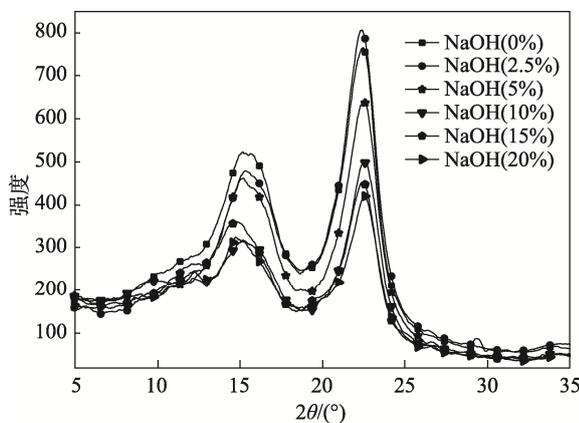


图 2 不同质量分数 NaOH 处理后的原纤化纤维的 X 射线衍射

Fig.2 X-ray diffraction of fibrillated fiber film treated with different concentrations of NaOH

表 2 不同含量 NaOH 处理过的原纤化纤维的 Zate 电位及结晶度

Tab.2 Zate potential and crystallinity of fibrillated fibers treated with different concentrations of NaOH

样品	半纤维素质 量分数/%	Zeta 电位/ mV	晶体指数/ %
NaOH(0%)	22.433	-16.2	69
NaOH(2.5%)	21.764	-14.4	72
NaOH(5%)	19.631	-11.2	71
NaOH(10%)	15.976	-13.0	69
NaOH(15%)	15.081	-10.7	66
NaOH(20%)	14.477	-9.8	66

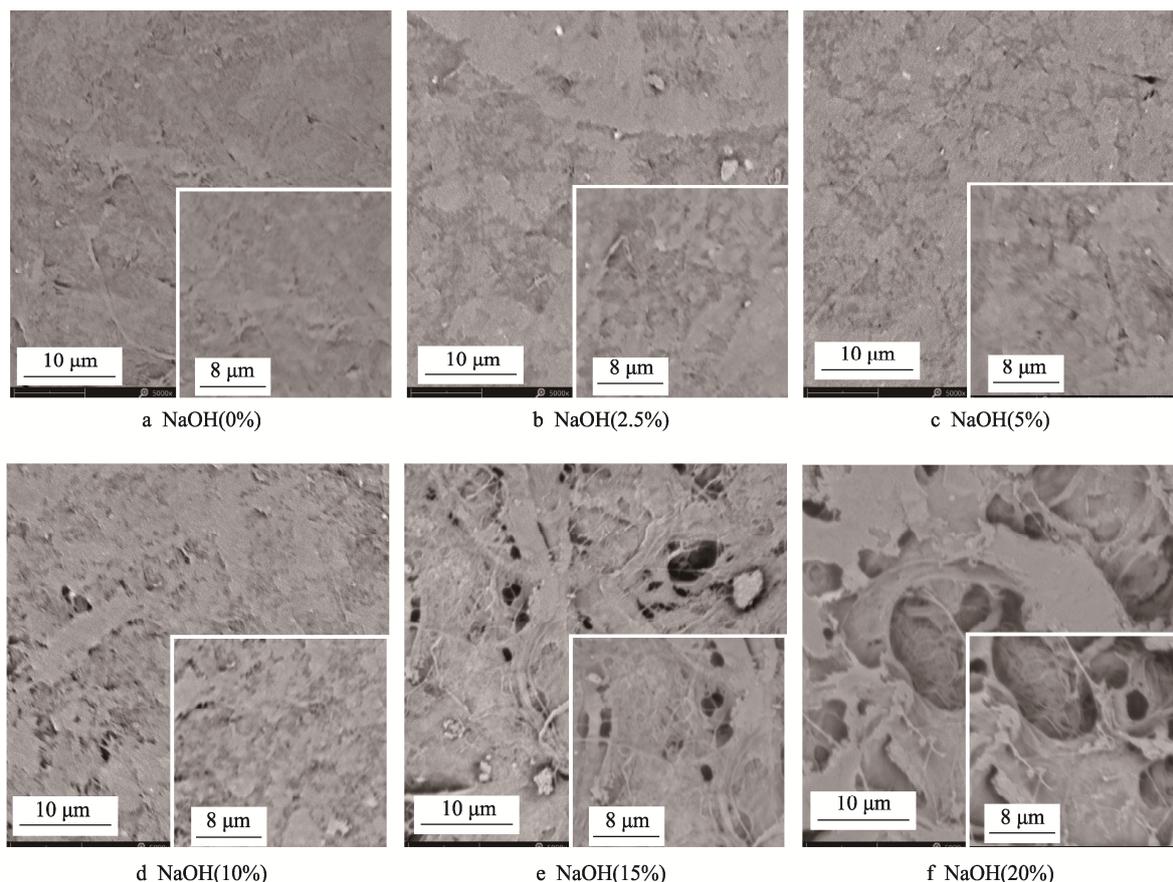


图3 不同含量 NaOH 处理后的原纤化纤维薄膜的扫描电镜图像
Fig.3 SEM image of fibrillated fiber film treated with different concentrations of NaOH

2.5 半纤维素含量对原纤化纤维薄膜疏水性能的影响

不同含量 NaOH 处理后的原纤化纤维薄膜的接触角见图 4。由图 4 可知，未处理的纤维基薄膜接触角为 $77^\circ \pm 11^\circ$ ，且极其不稳定，具有亲水性，薄膜中半纤维素的质量分数为 22.43%。经 NaOH(2.5%)处理后，接触角可达 $94^\circ \pm 4^\circ$ ，纤维基薄膜接触角稳定且具有疏水性，其中半纤维素质量分数为 21.76%。这一现象表明，半纤维素含量的微量变化对薄膜表面疏水性能有重要影响。随着 NaOH 质量分数由 2.5% 升高至 20%，半纤维素质量分数由 21.76% 降至 14.48%，接触角由 $94^\circ \pm 4^\circ$ 大幅度降至 $5^\circ \pm 1^\circ$ 。随着半纤维素含量的降低，薄膜接触角逐渐减小。当半纤维素质量分数在 22.4%~21.76% 间变化时，原纤化纤维素薄膜具备疏水性能。这证明了半纤维素侧基会通过氢键影响与周围水分子发生相互作用，增强木糖大分子的水合状态，以防止来自相同或不同大分子的木糖主链片段间的分子内和分子间相互作用^[18]。半纤维素的去除破坏了其侧基在微纤维上的吸附作用，导致微纤维之间在水性体系中出现了超分子聚集，露出亲水性表面。综上，通过调控半纤维素的含量，可以赋予原纤化纤维素薄膜疏水性能。可以假设，若进一步探究原纤维素

悬浮液中半纤维素含量对其结构的影响，可以为采用最简单的方法制备疏水性纤维素材料提供理论依据。

2.6 半纤维素含量对原纤化纤维薄膜阻隔性能的影响

半纤维素含量对纤维素薄膜阻隔性能的影响见图 5。通过测定水蒸气透过率 (WVTR)，研究了半纤

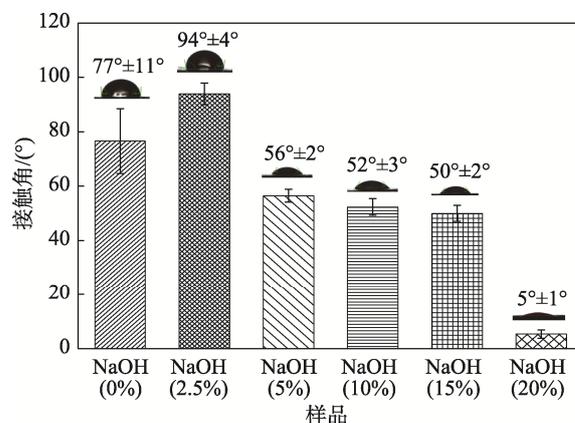


图4 不同含量 NaOH 处理后的原纤化纤维薄膜的接触角
Fig.4 Contact angle of fibrillated fiber film treated with different concentrations of NaOH

纤维素在薄膜基底侧（接触聚苯乙烯模板）与纤维素间的相互作用及对薄膜水蒸气阻隔性能的影响。实验结果显示，半纤维素含量越高，原纤化纤维薄膜的水蒸气阻隔性越好。当半纤维素质量分数为 22.43% 时，WVTR 值为 $1230.428 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ ；当半纤维素质量分数为 14.48% 时，WVTR 值升高到 $1793.9482 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 。这一研究结果证明，在半纤维素中，每个木聚糖分子间存在寡糖基结构，其与木糖侧基结构发生取向可指向同一侧^[24]，侧基定向远离纤维素表面可使得多个木聚糖链间发生更加紧密的堆积，形成一层完全覆盖纤维素表面的单木聚糖分子^[15]。综上，该网络结构减少了纤维素中游离羟基的暴露，降低了原纤化纤维薄膜中微纤维素纤维分子的自由体积，并增加了水分子通过这些薄膜的路径曲折度，从而降低了 WVTR 值，增加了薄膜的阻隔性能。

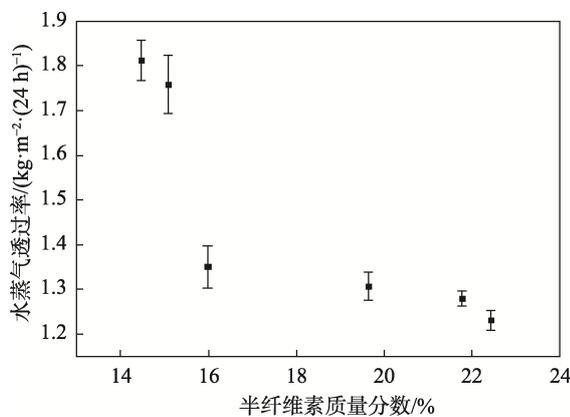


图 5 半纤维素含量对纤维素薄膜阻湿性能的影响
Fig.5 Effect of hemicellulose content on moisture resistance of cellulose films

3 结语

以甘蔗渣纤维为原料，通过机械法制备原纤化纤维，采用不同含量的 NaOH 对纤维素进行处理。探究了半纤维素含量对原纤化纤维悬浮液和原纤化纤维薄膜组成、结构和性能的影响。随着 NaOH 质量分数由 0% 升高到 20%，半纤维素质量分数由 22.43% 降低到 14.48%。经 NaOH(2.5%) 处理后，半纤维素质量分数降低约 1%，纤维素的结晶区未被破坏；经质量分数大于 10% 的 NaOH 处理后，半纤维素质量分数降低约 6%，纤维素的结晶区发生变化，纤维素结晶度显著降低。由于半纤维素得到去除，原纤化纤维中的细小纤维发生了团聚，导致 Zeta 电位模量显著降低，悬浮液的稳定性下降。这说明半纤维素的去除破坏了其侧基在微纤维上的吸附作用，导致微纤维之间在水性体系中发生了超分子聚集。当半纤维素质量分数低于 15.98% 时，原纤化纤维素悬浮液的稳定性降低，出现明显的团聚现象，结晶度显著降低，且原纤化纤维素薄膜结构疏松，出现孔隙；当半纤维素质量分数大于

20% 时，原纤化纤维薄膜具有优异的水蒸气阻隔性能，接触角为 $94^\circ \pm 4^\circ$ ，具有疏水性。综上所述，蔗渣中的半纤维素促进了原纤化纤维悬浮液的稳定性，提高了原纤化纤维薄膜材料的疏水性及阻隔性能。

参考文献：

- [1] MISSIO A L, MATTOS B D, FERREIRA D D F, et al. Nanocellulose-tannin Films: from Trees to Sustainable Active Packaging[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 184: 143—151.
- [2] 牛袁袁, 张正健, 高萌, 等. 纤维素酶调控预处理对 MFC 膜包装性能的影响[J]. *包装工程*, 2020, 41(9): 109—116.
NIU Yuan-yuan, ZHANG Zheng-jian, GAO Meng, et al. Effect of Cellulase-regulated Pretreatment on Packaging Performance of MFC Film[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(9): 109—116.
- [3] SHEIKHI A, VAN D E VEN T G M. Colloidal Starch and Cellulose Nanocrystals Unite to Improve the Mechanical Properties of Paper: from Enhanced Coatings to Reinforced Nanocomposites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(4): 1841—1852.
- [4] DOLAN G K, CARTWRIGHT B, BONILLA M R, et al. Probing Adhesion between Nanoscale Cellulose Fibres Using AFM Lateral Force Spectroscopy: the Effect of Hemicelluloses on Hydrogen Bonding[J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 208: 97—107.
- [5] 刘仁, 鲁鹏, 吴敏, 等. 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(7): 61—69.
LIU Ren, LU Peng, WU Min, et al. Application Progress of Nano-cellulose in Gas Barrier Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(7): 61—69.
- [6] WEI H, XU Q, TAYLOR L E, et al. Natural Paradigms of Plant Cell Wall Degradation[J]. *Curr Opin Biotechnol*, 2009, 20(3): 330—338.
- [7] JOHNSON K L, GIDLEY M J, BACIC A, et al. Cell Wall Biomechanics: a Tractable Challenge in Manipulating Plant Cell Walls 'Fit for Purpose'![J]. *Curr Opin Biotechnol*, 2018, 49: 163—171.
- [8] YANG X, REID M S, OLSEN P, et al. Eco-friendly Cellulose Nanofibrils Designed by Nature: Effects from Preserving Native State[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 724—735.
- [9] PARK Y B, COSGROVE D J. A Revised Architecture of Primary Cell Walls Based on Biomechanical Changes Induced by Substrate-specific Endoglucanases[J]. *Plant Physiol*, 2012, 158(4): 1933—1943.
- [10] ZHANG T, ZHENG Y, COSGROVE D J. Spatial Organization of Cellulose Microfibrils and Matrix Polysaccharides in Primary Plant Cell Walls as Imaged by

- Multichannel Atomic Force Microscopy[J]. *The Plant Journal*, 2016, 85(2): 179—192.
- [11] PULS J. Chemistry and Biochemistry of Hemicelluloses: Relationship between Hemicellulose Structure and Enzymes Required for Hydrolysis[J]. *Macromolecular Symposia*, 1997, 120(1): 183—196.
- [12] SCHELLER H V, ULVSKOV P. Hemicelluloses[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2010, 61: 263—289.
- [13] BUSSE-WICHER M, GOMES T C, TRYFONARY T, et al. The Pattern of Xylan Acetylation Suggests Xylan May Interact with Cellulose Microfibrils as a Twofold Helical Screw in the Secondary Plant Cell Wall of *Arabidopsis Thaliana*[J]. *The Plant Journal*, 2014, 79(3): 492—506.
- [14] CHONG S L, VIRKKI L, MAAHEIMO H, JUVONEN M, et al. O-acetylation of glucuronoxylan in *Arabidopsis Thaliana* Wild Type and Its Change in Xylan Biosynthesis Mutants[J]. *Glycobiology*, 2014, 24(6): 494—506.
- [15] BUSSE-WICHER M, LI A, SILVEIRA R L, et al. Evolution of Xylan Substitution Patterns in Gymnosperms and Angiosperms: Implications for Xylan Interaction with Cellulose[J]. *Plant Physiol*, 2016, 171(4): 2418—2431.
- [16] LITTUNEN K, KILPELAINEN P, JUNKKA K, et al. Effect of Xylan Structure on Reactivity in Graft Copolymerization and Subsequent Binding to Cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(4): 1102—1111.
- [17] HRMOVA M, FARKAS V, LAHNSTEIN J, et al. A Barley Xyloglucan Xyloglucosyl Transferase Covalently Links Xyloglucan, Cellulosic Substrates, and (1,3;1,4)-beta-D-glucans[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2007, 282(17): 12951—12962.
- [18] BERGLUND J, ANGLES D'ORTOLI T, VILAPLANA F, et al. A Molecular Dynamics Study of the Effect of Glycosidic Linkage Type in the Hemicellulose Backbone on the Molecular Chain Flexibility[J]. *The Plant Journal*, 2016, 88(1): 56—70.
- [19] PIKANEN L, VIRKKI L, TENKANEN M, et al. Comprehensive Multidetector HPSEC Study on Solution Properties of Cereal Arabinoxylans in Aqueous and DMSO Solutions[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(7): 1962—1969.
- [20] BOSMANS T J, STEPAN A M, TORIZ G, et al. Assembly of Debranched Xylan from Solution and on Nanocellulosic Surfaces[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(3): 924—930.
- [21] ZHU H, FANG Z, PRESTON C, et al. Transparent Paper: Fabrications, Properties, and Device Applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 269—287.
- [22] WANG H, LI D, YANO H, et al. Preparation of Tough Cellulose II Nanofibers with High Thermal Stability from Wood[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1505—1515.
- [23] YAMANE C, MIYAMOTO H, HAYAKAWA D, et al. Folded-chain Structure of Cellulose II Suggested by Molecular Dynamics Simulation[J]. *Carbohydrate Research*, 2013, 379: 30—37.
- [24] MARTÍNEZ-ABAD A, BERGLUND J, TORIZ G, et al. Regular Motifs in Xylan Modulate Molecular Flexibility and Interactions with Cellulose Surfaces[J]. *Plant Physiology*, 2017, 175(4): 1579—1592.