

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180402906

低取代羟乙基纤维素在碱溶剂中的溶解行为及其机制

王文聪^{1,2}, 杜淑宁^{1,2}, 王鸿博^{1,2}, 高卫东^{1,2}

(1. 江南大学 江苏省功能纺织品工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122;

2. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘要 为改善纤维素在氢氧化钠(NaOH)水溶液中的溶解性能,通过醚化改性制备了低取代羟乙基纤维素(HEC),并借助光学显微镜、核磁共振仪、差热扫描量热仪和透射电子显微镜等测试手段,研究了HEC在质量分数为8%的NaOH水溶液中的溶解行为及溶解机制。结果表明:低温下NaOH溶剂和水分子可结合形成尺寸合适、结构稳定的NaOH水合分子,与HEC大分子上的羟基键合形成HEC-NaOH-H₂O缔合结构,切断了HEC大分子间氢键,HEC直接溶解;醚化改性后亲水性侧链的引入减弱了HEC分子间作用力,增强了HEC与NaOH水合分子之间的作用强度,加强了缔合结构稳定性,促进了HEC在NaOH溶剂中的良好溶解;沿纤维长度方向HEC最外层膜溶胀成球形并逐渐破裂溶解,最终以长度为微米级、宽度为10~80 nm的微纤维形式分散在溶剂中。

关键词 羟乙基纤维素; 低取代聚合物; 氢氧化钠; 溶解行为; 溶解机制

中图分类号: TS 151 文献标志码: A

Dissolution behavior and mechanism of hydroxyethyl cellulose with low molar substitution in alkali solvent

WANG Wencong^{1,2}, DU Shuning^{1,2}, WANG Hongbo^{1,2}, GAO Weidong^{1,2}

(1. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Functional Textiles, Jiangnan University,

Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University),

Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In order to improve the solubility of cellulose in NaOH solution, hydroxyethyl cellulose (HEC) with low molar substitution was prepared. The interactions between HEC (8%) and NaOH in solution were investigated by optical microscopy, nuclear magnetic resonance, differential scanning calorimetry and transmission electron microscopy. The results show that at low temperatures (below 0 °C) NaOH solvent combines with water molecules to form NaOH hydrated molecules with proper size and stable structure, which are bonded with hydroxy on HEC molecules to form HEC-NaOH-H₂O water association structure. HEC is gradually dissolved following with the breakage of intermolecular hydrogen bond of HEC. After etherification, the introduced hydrophilic side chains weakens the interactions between HEC molecules but strengthens interactions between HEC chains and NaOH hydrated molecules, enhancing the stability of association structure and promoting the dissolution of HEC in NaOH solvent, then HEC is gradually dissolved and finally dispersed in the form of microfibril with the length of micron-scale and the width of 10–80 nm.

Keywords hydroxyethyl cellulose; polymer with low molar substitution; sodium hydroxide; dissolution behavior; dissolution mechanism

收稿日期: 2018-04-16 修回日期: 2018-07-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703085); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP11704); 江苏省自然科学基金项目(BK20170189)

第一作者简介: 王文聪(1988—),女,讲师,博士。主要研究方向为纤维素溶解及凝固成形、功能纺织材料。E-mail: wencong828@hotmail.com。

纤维素因储量丰富、生物相容性和生物可降解性良好,成为绿色加工的重要原料之一。然而,其独特的结构导致纤维素熔融前已被分解或只能被少数溶剂溶解。现阶段工业化最成熟的粘胶制备工艺会排放出有毒气体和重金属离子,与环境保护的理念相违背。价廉、高效、无污染的纤维素新型溶剂和新型加工技术,成为了重要的研究方向。

目前,纤维素新型溶剂体系如 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂^[1]、离子液体(IL)^[2]、碱溶剂体系^[3]等相继被开发出来。其中,以氢氧化钠(NaOH)水溶液为基础的碱溶剂体系因价廉无毒、资源充足且与纤维素作用强烈,引起了学者们的关注。然而,即使在 NaOH 水溶液中加入尿素^[4]、硫脲^[5]等助溶剂,可溶解的纤维素的相对分子质量和溶液固含量仍受到限制,溶液稳定性和可纺性需持续改善,再生纤维的力学性能有待提升,纺丝过程对低温环境要求较高,因此,碱溶剂体系还未能应用于大规模生产纤维素纤维。

研究发现对纤维素进行化学改性可解决上述碱类溶剂体系中存在的部分问题。纤维素和尿素高温下合成的纤维素氨基甲酸酯在碱溶剂体系有良好的溶解能力,有潜力替代粘胶工艺中的纤维素黄原酸酯^[6],但该制备工艺较为复杂,侧链中酰胺键的存在增加了氢键的复杂性,溶液稳定性不佳,易产生凝胶^[7]。高分子量纤维素经醚化改性可制得低取代度的羟乙基纤维素(HEC)^[8-9],通过少量取代基团的引入,在基本保持纤维素结构特性的同时,降低了其在 NaOH 溶液中的溶解难度,可制备稳定无凝胶的较高固含量纺丝溶液,凝固成形后纤维力学性能接近粘胶纤维,但其溶解机制尚未清晰。为进一步提升纤维性能,本文借助光学显微镜(POM)、核磁共振仪(NMR)、差示扫描量热仪(DSC)和透射电子显微镜(TEM)等测试手段对低取代 HEC 在 NaOH 水溶液中的溶解行为和溶解机制进行研究,分析 HEC 和 NaOH 溶剂之间的作用机制,为制备可纺性更佳的 HEC 溶液提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

棉纤维素浆粕,聚合度为 1 000, α 纤维素含量大于 92%,湖北祥泰纤维素有限公司提供,使用前需经粉碎处理和真空干燥(80 °C, 12 h);微晶纤维素(MCC),聚合度为 170,阿拉丁试剂有限公司提供;NaOH、环氧乙烷(EO)、醋酸,分析纯,国药集团

化学试剂有限公司。所有化学试剂无需处理即可直接使用,溶液配置均使用去离子水。

1.2 HEC 的制备

室温下棉纤维素粉末在 NaOH 溶液(质量分数 21%)中搅拌 1 h 后,经压榨工艺得到碱纤维素,然后置于不锈钢反应釜中。在真空状态下向反应釜中投入一定质量的 EO,将温度由室温升高至 40 °C,充分气化的 EO 与碱纤维素反应约 90 min,当釜内重新变成真空状态视为反应结束。反应产物经过量的醋酸溶液中和,并用去离子水充分洗涤,在 60 °C 下真空烘干后即得到 HEC。反应时投入的 EO 与固态纤维素粉末的质量比分别设置为 0.10 和 0.20,经核磁共振氢谱测试^[10]得到的 HEC 其取代度分别为 0.17 和 0.30,依次标记为 HEC-0.17 和 HEC-0.30。将 HEC 粉末投入预冷至 -6 °C 的质量分数为 8% 的 NaOH 溶液中,在该温度下搅拌 2 h 后,制备得到 HEC 溶液。

1.3 聚合物溶解行为观察

通过 DM 2700P 型偏光显微镜(德国 Leica 显微系统公司)观察试样在 NaOH 水溶液(质量分数 8%)中的实时形态转变。该显微镜配有 Linkam 热台,可对试样温度进行调控。室温下,在载玻片上放入少量纤维素或 HEC,并滴加微量质量分数为 8% 的 NaOH 水溶液,盖上盖玻片后快速降温,观察不同溶解条件下纤维素或 HEC 试样的形态变化。

1.4 聚合物化学结构测试

通过 Avance 400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 光谱仪器公司)对试样(纤维素或 HEC)进行分析。由于本文所使用的纤维素聚合度高达 1 000,无法溶于 NaOH 溶剂中,因此,选用 MCC 代替纤维素进行固体和液体核磁测试,结果与纤维素/NaOH/重水各碳原子对应化学位移基本一致^[11]。

固态核磁测试时,脉冲宽度为 2.10 μ s,光谱宽度为 50.0 kHz,获得时间为 20.48 ms。液体核磁测试时,温度为室温,感应强度为 9.4 T,核磁管内是由微量注射器注入少量固含量为 5% 的 MCC 或者 HEC 溶液。

1.5 聚合物溶液热力学性能测试

采用 DSC-4000 差示扫描量热仪(美国 PerkinElmer 公司)测试聚合物溶液的热力学行为。分别制备固含量为 0、0.5%、1.0%、2.0%、4.0%、6.0% 的 MCC 或 HEC 溶液,取少量放入不锈钢坩埚内,温度降至 -60 °C 并恒温 1 h,记录从 -60 °C 升温至 10 °C 的 DSC 曲线,升温速率为 1 °C/min。

1.6 聚合物稀溶液的微观形态结构观察

配制质量浓度为 1×10^{-3} g/mL 的 MCC 或 HEC 溶液, 过滤以去除杂质, 取少量溶液滴加到铜网的碳膜上, 自然晾干后, 利用 JEM-2100 型透射电镜(日本 JEOL 公司)进行观察并记录, 加速电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 溶解过程中 HEC 形态结构的演变

图 1、2 分别示出质量分数为 8% 的 NaOH 水溶液中纤维素随溶解时间和温度的形态变化。对比图 1、2 可知, 无论是延长溶解时间还是降低体系的温度, 纤维素均无法溶解, 仅表现为均匀溶胀, 但当体系温度降低至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 纤维径向尺寸是 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 2 倍以上, 纤维素最外层薄壁膨胀显著并表现为半透明状, 还观察到部分破损现象, 四周散落有细小的碎片, 原因可能是粉碎纤维素浆粕损伤了其部分胞壁。本文使用的是聚合度为 1 000 的纤维素, $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, NaOH 可以结合更多水分子形成大小适中、稳定结构的水合离子, 进入纤维素内部尤其是无定形区, 使纤维剧烈润胀, 但不能打破内部高密度的分子间、分子内氢键, 无法溶解。

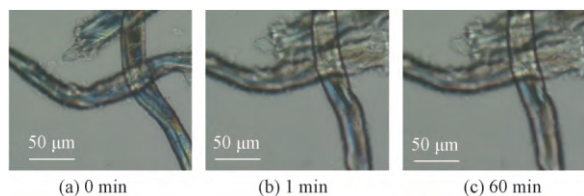


图 1 不同溶解时间条件下纤维素在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 NaOH 水溶液中的形态

Fig. 1 Morphology of cellulose in NaOH solution of $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ at different time

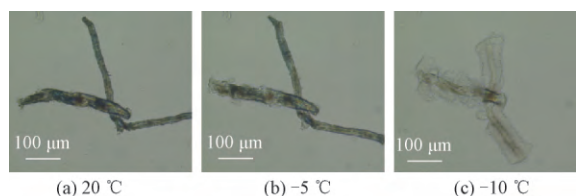


图 2 不同温度下保温 30 min 后纤维素在 NaOH 水溶液中的形态

Fig. 2 Morphology of cellulose in NaOH solution at different temperature after maintaining 30 min

图 3 示出在温度为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 质量分数为 8% 的 NaOH 水溶液中 HEC 纤维形态转变直至消失的过程。可知, 当体系温度为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 85 s 内试样即可完全消失溶解。但实验过程中也观察到, 部分纤维需经过 180 s 甚至更长时间才能溶解, 说明 NaOH 溶

剂与 HEC 纤维不同部位发生作用时, 作用时间和强度存在差异, 这与聚合物相对分子质量的多分散性、结晶区域和羟乙基取代基团在整个物质的分布差异性有关。当 NaOH 水溶液扩散进入 HEC 纤维, 纤维膨润程度增大, 然后沿纤维纵向的部分区域逐渐开始透明化并转变为球形气泡, 这些球形气泡实际上是纤维最外层薄膜剧烈膨胀的产物, 内部包覆有溶解的 HEC。随着溶剂的渗入, 纤维内部物质继续溶解, 纤维薄膜无法承受溶解产生的压力差导致气泡破裂。剩余的 HEC 片段上出现新的球形气泡, 胀裂消失的过程重复进行, 直至试样完全溶解。与图 1、2 所示的纤维素相比, HEC 溶解能力的增强可能是因为低程度的醚化处理, 侧链的引入造成原有氢键结构的部分损伤, 使致密的晶体结构松散程度增加; 同时, 亲水性醚键和自由羟基的数量增多, 也使得 NaOH 对大分子的溶剂化作用增强。

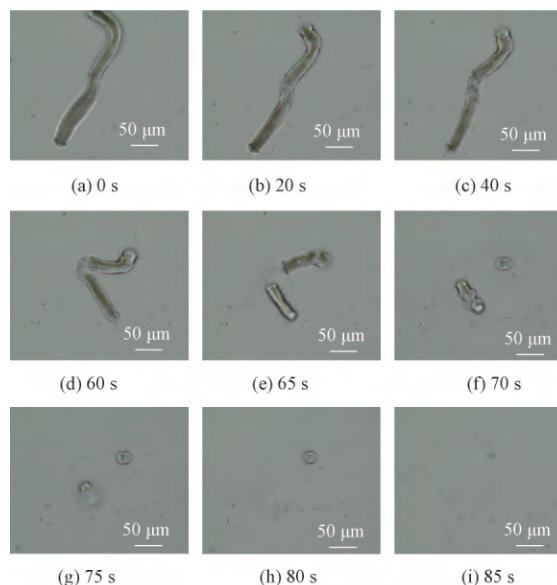


图 3 NaOH 水溶液中 HEC-0.17 的形态演变过程
Fig. 3 Structural evolution of HEC-0.17 in NaOH aqueous solution for different time

2.2 HEC 氢键结构的变化

图 4 示出醚化反应后 HEC 的分子结构式, 图 5 示出 MCC 和 HEC 固体或溶液试样的核磁碳谱。通过对比图中曲线 a、b 发现, 经醚化后 HEC 的 C4、C6 的特征峰向高磁场转移, 分别对应于纤维素谱图中未参与形成分子内氢键的 C4 和 C6 的肩峰, 说明醚化过程部分拆开了纤维素原有高密度的氢键结构。观察图 5 中曲线 c ~ e 可以发现, 引入取代基团后, 谱图上有新共振峰的产生, 分别对应于与侧链相连的 C6 原子(C6S) 以及侧链碳原子 C7、C9, C2 共振峰向低磁场移动, 原因可能是受到了侧链 C8 信号干扰。但整体而言, C1、C4、C3 和 C5 以及未发生取

代反应的 C6 原子,其共振峰对应的化学位移与纤维素基本一致,表明低程度的醚化改性对脱水葡萄糖单元(AGU)上 C 原子化学位移的影响较小,同时,也证明了 NaOH 溶解 HEC 的过程不涉及到新化学键的生成。与 HEC 的固态碳谱相比,当 HEC 溶解于 NaOH 溶剂后,C4 峰的化学位移由 82.7 向高磁场移到 81.0 左右,这一区域对应着分子内氢键 O3—H...O5',说明溶解过程中进一步拆开了氢键。C5 峰的化学位移由 74.2 向低磁场移到 77.5~77.8,与 C4 峰距离靠近,进一步验证了氢键的断裂,因为当氢键网络结构完全被破坏的情况下,C4 和 C5 具有相似的去屏蔽效应,二者在化学位移会非常接近。

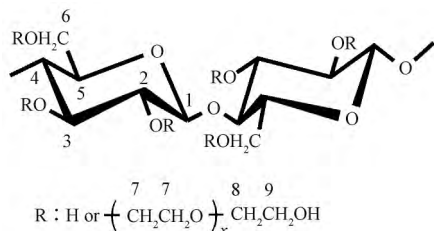
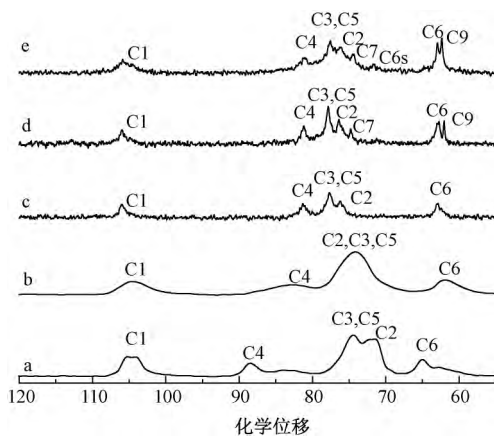


图 4 HEC 的分子结构式

Fig. 4 Chemical structure of HEC



注: a 和 b 分别是 MCC 和 HEC 的固态¹³C-NMR 图谱; c、d 和 e 分别是 MCC、HEC-0.17 和 HEC-0.30 在 8% NaOH/D₂O 溶剂中的液体¹³C-NMR 图谱。

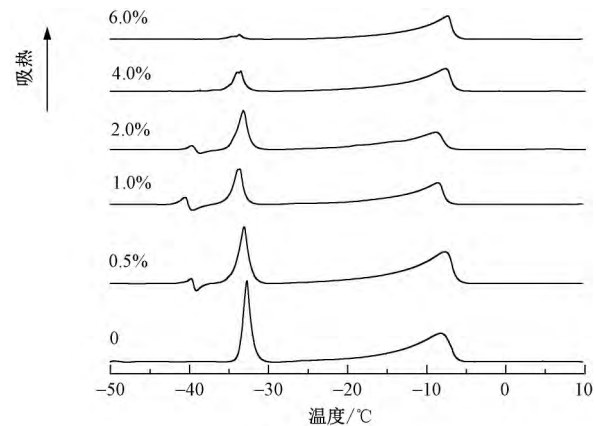
图 5 MCC 和 HEC 的核磁共振图谱

Fig. 5 ¹³C-NMR spectra of MCC or HEC

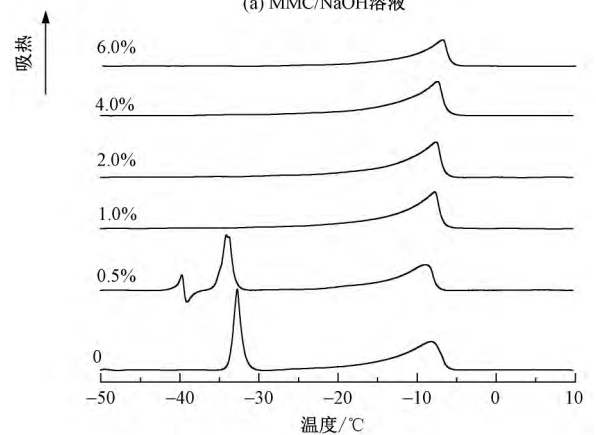
2.3 HEC 与溶剂作用方式的分析

图 6 示出不同固含量的 MCC、HEC-0.17 以及 HEC-0.30 在质量分数为 8% 的 NaOH 水溶液溶解后的 DSC 曲线。DSC 曲线中主要有 3 种不同类型的吸热峰。-10 °C 附近的吸热峰标记为峰 I,对应着自由水分子在低温下形成的冰融化峰。-33 °C 附近吸热峰标记为峰 II,是由 NaOH·5H₂O 和 4H₂O 组成的共晶混合物融化形成的,该峰的峰面积和对应的温度是由溶液中 NaOH 的结构所决定^[12]。位

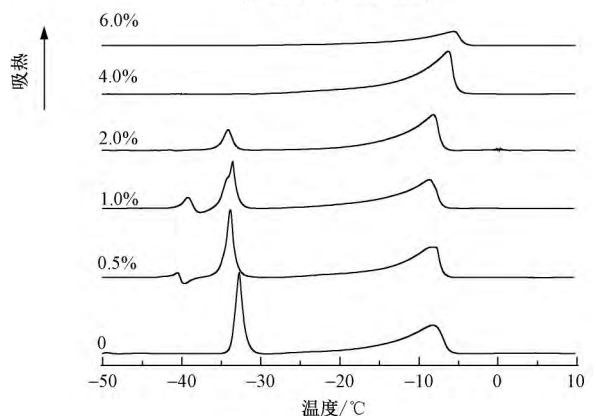
置在 39~41 °C 区间内的吸热峰(有时伴随有放热峰)标记为峰 III,仅出现在固含量低(2% 以下)的聚合物溶液中,大多数情况下,为较弱的吸热峰伴随着放热峰,且二者峰面积接近,峰 III 稳定性差,峰面积大小随机,结合文献[13-14]推断,峰 III 是由于低固含量的聚合物溶液中某种不稳定物质在 -40 °C 左右融化并再结晶引起的。



(a) MMC/NaOH 溶液



(b) HEC-0.17/NaOH 溶液



(c) HEC-0.30/NaOH 溶液

图 6 不同固含量 MCC 和 HEC 溶液的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC melting thermograms of solutions in NaOH solution at different polymer concentrations for MCC (a), HEC-0.17 (b) and HEC-0.30 (c)

由图 6 可知,忽略不稳定物质形成的峰 III,纯 NaOH 溶剂、MCC/NaOH 溶液和 HEC/NaOH 溶液

的曲线趋势相同,说明 NaOH 在这 2 种聚合物溶液中的作用基本相同,可根据 MCC 和 NaOH 的作用方式对 HEC 体系进行分析。随聚合物(MCC 或 HEC)固含量的增加,峰 I 和峰 II 对应的融化温度几乎保持不变,峰 I 峰面积与聚合物固含量无相关性,但峰 II,即共晶融化峰面积却逐渐下降,说明溶液中残留的共晶混合物的数目降低,减少的共晶混合物是扩散进入 MCC 或 HEC 内部参与溶解。通过不同固含量溶液内共晶混合物的融化焓(由峰面积计算得到),可以研究 NaOH 溶剂与聚合物之间的作用机制。观察图 6 还可以发现,在固含量较高的 HEC 溶液中,共晶融化峰消失,而在 MCC 溶液中,在达到极限溶解固含量之前共晶融化峰始终存在。甲基纤维素溶解于 NaOH/尿素水溶液后所得 DSC 曲线中也观察到类似的情况,固含量仅为 1% 时共晶融化峰消失^[15]。造成这种现象的主要原因是醚化改性后聚合物化学结构和聚集态结构的改变造成了 NaOH 溶剂与大分子作用形式的变化。

溶液中未与聚合物大分子相作用的 NaOH 共晶混合物可由 DSC 曲线共晶融化焓计算得到,则参与聚合物溶解的 NaOH 共晶混合物的比例 f_p 为

$$f_p = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \quad (1)$$

式中: ΔH_0 为质量分数为 8% 的 NaOH 水溶液的共晶融化焓 J/g; ΔH 为某一固含量聚合物溶液中对应的共晶融化焓 J/g。

与单个聚合物大分子相作用的 NaOH 的个数 N 可通过式(2)计算得到,其个数与聚合物固含量之间的关系如图 7 所示。

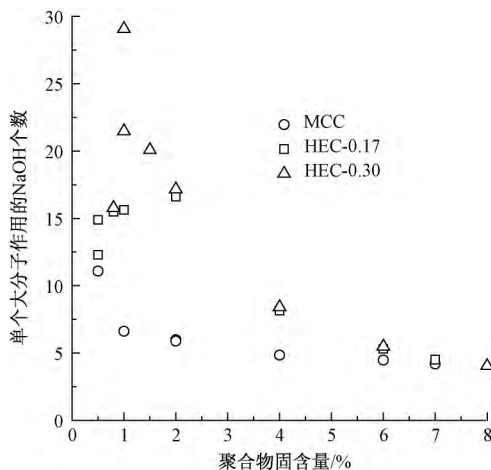


图 7 单个聚合物大分子相作用的 NaOH 个数与溶液固含量的关系

Fig. 7 Number of NaOH molecules linked to one AGU as a function of polymer concentration

$$N = f_p \frac{m_N}{M_N} / \left(\frac{m_p}{M_p} \right) \quad (2)$$

式中: m_N 、 m_p 分别为溶液中 NaOH 和聚合物(纤维素或 HEC)的质量, g; M_N 为 NaOH 的摩尔质量, 其值为 40 g/mol; M_p 为聚合物中单个大分子的摩尔质量, 其中 MCC 的摩尔质量为 162 g/mol, HEC-0.17 和 HEC-0.30 的摩尔质量分别为 169.5 g/mol 和 175.2 g/mol。

由图 7 可以发现: 聚合物固含量低于 1% 时, 与聚合物单个大分子相作用的 NaOH 个数基本达到 15 ~ 30, 符合 DSC^[12]、浊度法^[16]得到的规律; 随固含量增加, 与大分子相作用的 NaOH 个数逐渐降低, 但 $N_{\text{NaOH/HEC}}$ 始终高于 $N_{\text{NaOH/MCC}}$; 当固含量进一步提高, 且大于 6% 以后 2 种聚合物溶液中 NaOH 个数趋于一致。结合纤维素在碱溶剂中的溶解机制研究^[12-14], 低温下质量分数为 8% 的 NaOH 溶液与 HEC 大分子的作用过程可以概括如下: 低温下, NaOH 与多个水分子彼此之间通过氢键键合形成了尺寸适中、结构稳定的水合分子, 这些水合分子与 HEC(或 MCC)大分子上的羟基直接作用, 围绕在大分子外侧组成了 HEC(MCC)-NaOH-H₂O 的缔合结构。NaOH 水合分子数目越多, 缔合结构越稳定, 可有效促进分子链的良好分散, 并阻止分子链的再次聚集; 低固含量的聚合物溶液中, 一部分 NaOH 参与形成共晶化合物, 另一部分即单个大分子周围有平均 15 ~ 30 个 NaOH 参与缔合结构; 当聚合物为 MCC 时, 随着固含量增大, MCC 大分子间作用增强, 与 NaOH 水合分子间作用减弱, MCC-NaOH-H₂O 缔合结构稳定性下降, 其内部的 NaOH 水合分子有一部分脱离束缚, 造成单个大分子附近 NaOH 的有效数目不断降低, 直至减少到溶解 MCC 所需最少数目的 NaOH; 当聚合物为 HEC 时, 虽然溶液固含量增加, 但醚化改性后的 HEC 大分子间作用力减弱, 亲水性醚键和自由羟基的数目增加, 增强了与 NaOH 水合分子间的氢键作用, 缔合结构更加稳定, 其内部一直保持 15 ~ 30 个 NaOH 水合分子, 直至所有 NaOH 全部用来形成缔合结构。此后, 进一步提高固含量, 单个 HEC 大分子结合的 NaOH 水合分子数目开始下降。

2.4 稀溶液中 HEC 的微观形态结构

图 8 示出质量浓度为 1×10^{-3} g/mL 的 HEC 和 MCC 溶液在室温条件下晾干后的透射扫描电镜照片。可以看出, 在 MCC/NaOH 溶液中, 由于大分子强烈的自聚集倾向, 缔合结构稳定性下降, 表现为薄膜状的聚集体, 蔡杰等^[17]报道的纤维素/NaOH 稀溶液也呈现了类似的效果; 而在 HEC 稀溶液中, 由

于 HEC 与 NaOH 水和分子的缔合结构稳定, 溶解后得到如图分散良好的微纤维, 宽度在 10 ~ 80 nm 之间, 但长度达到几百纳米以上。

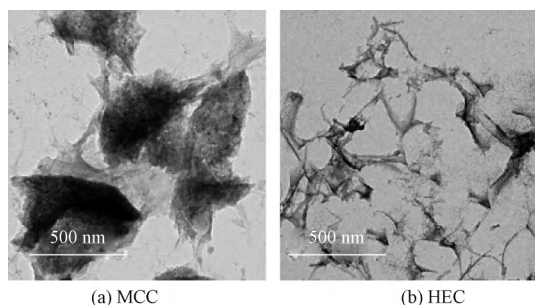


图 8 MCC 和 HEC 溶液晾干后的透射扫描电镜照片
Fig. 8 TEM image of MCC and HEC solution after dried

3 结 论

1) 在低温下, NaOH 和水之间形成了结构稳定、尺寸适中的 NaOH 水合分子, 进入到 HEC 内部起到溶胀的作用, 并与 HEC 大分子上的羟基通过氢键键合作用组成 HEC-NaOH-H₂O 缔合结构, 切断了原大分子间的氢键。

2) 醚化改性后结构的改变及亲水性基团的引入有助于缔合结构的稳定。

3) HEC 纤维的最外层溶胀成球状并逐渐溶解, 最后形成长度为微米级、宽度为 10 ~ 80 nm 的棒状微纤维分散在溶液中。 **FZXB**

参考文献:

- [1] FINK H, WEIGEL P, PURZ H, et al. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1473 - 1524.
- [2] ZHU S, WU Y, CHEN Q, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review [J]. *Green Chemistry*, 2006, 37(30): 325 - 327.
- [3] ISOGAI A, ATALLA R. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions [J]. *Cellulose*, 1998, 5(4): 309 - 319.
- [4] XIONG B, ZHAO P, HU K, et al. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea [J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1183 - 1192.
- [5] YAN L, CHEN J, BANGAL P. Dissolving cellulose in a NaOH/thiourea aqueous solution: a topochemical investigation [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2007, 7(9/10): 1139 - 1148.
- [6] FU F, ZHOU J, ZHOU X, et al. Green method for production of cellulose multifilament from cellulose carbamate on a pilot scale [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2363 - 2370.
- [7] GUO Y, ZHOU J, ZHANG L. Dynamic viscoelastic properties of cellulose carbamate dissolved in NaOH aqueous solution [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(5): 1927 - 1934.
- [8] LI D, ZHOU X, YANG J, et al. Spinnability of low-substituted hydroxyethyl cellulose sodium hydroxide aqueous solutions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(2): 767 - 774.
- [9] WANG W, LI F, YU J, et al. Structure and properties of novel cellulose-based fibers spun from aqueous NaOH solvent under various drawing conditions [J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1333 - 1345.
- [10] LI F, WANG W, WANG X, et al. Changes of structure and property of alkali soluble hydroxyethyl celluloses (HECs) and their regenerated films with the molar substitution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114: 206 - 212.
- [11] IRENE N, WOLFGANG W, BURKART P, et al. Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high resolution carbon-13 NMR spectroscopy [J]. *Progress in Polymer Science*, 1994, 19(1): 29 - 78.
- [12] EGAL M, BUDTOVA T, NAVARD P. Structure of aqueous solutions of microcrystalline cellulose/sodium hydroxide below 0 °C and the limit of cellulose dissolution [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(7): 2282 - 2287.
- [13] ROY C. Etude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude [D]. Paris: École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002: 102 - 110.
- [14] WANG W, LI F, YU J, et al. A thermal behavior of low-substituted hydroxyethyl cellulose and cellulose solutions in NaOH-water [J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2015, 30(1): 20 - 25.
- [15] JIANG Z, LU A, ZHOU J, et al. Interaction between-OH groups of methylcellulose and solvent in NaOH/urea aqueous system at low temperature [J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 671 - 678.
- [16] KUO Y, HONG J. Investigation of solubility of microcrystalline cellulose in aqueous NaOH [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(5): 425 - 428.
- [17] CAI J, ZHANG L, LIU S, et al. Dynamic self-assembly induced rapid dissolution of cellulose at low temperatures [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9345 - 9351.