

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.002

聚乙烯亚胺调控纤维素纳米纤维复合膜制备及性能

蒙多,赵强莉,程小悦,吴佳豪,杨立强,严光林,赵小亮,王斌

(西安工程大学材料工程学院,西安 710048)

摘要:以纤维素纳米纤维为基体,聚乙烯醇、木质素为增塑剂,戊二醛为交联剂,并引入聚乙烯亚胺(PEI),采用蒸发诱导自组装法制备了具有水和pH响应形状记忆性能的复合膜。通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪表征膜的结构,通过水响应形状记忆回复性能测试、湿度为70%的空气、盐酸及氨水刺激形变测试研究膜的水和pH响应性能;采用万能试验机测试表征复合膜在吸水前后的拉伸性能的变化情况。结果表明,PEI用量可调节复合膜的化学交联和氢键网络结构。添加PEI能有效提高膜的水响应性能和力学性能。当PEI质量分数为2.5%时复合膜在水中可于3 s内完全回复初始形状。吸水后未添加PEI的复合膜湿强度约为吸水前膜强度的1/60,当添加PEI后,复合膜湿强度减小至吸水前膜强度的1/15~1/10。复合膜具有pH响应特性。在湿空气和碱性湿气体中,PEI质量分数为10%时,膜的响应形变角度最大。在酸性湿气体中,无PEI的复合膜的响应形变角度最大。相同PEI用量的复合膜的形变角度在碱性湿气体中最大,湿空气中次之,酸性湿气体中最小。

关键词:纳米纤维素;聚乙烯亚胺;水响应形状记忆;pH响应形变;湿强度

中图分类号: TQ35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0008-06

Preparation and Properties of Cellulose Nanofiber Composite Membrane Regulated by Polyethyleneimine

Meng Duo, Zhao Qiangli, Cheng Xiaoyue, Wu Jiahao, Yang Liqiang, Yan Guanglin, Zhao Xiaoliang, Wang Bin

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract : With cellulose nanofibers as matrix, polyvinyl alcohol and lignin as plasticizers, glutaraldehyde as cross-linking agent and polyethyleneimine (PEI) introduced, the composite membrane with shape memory properties of water and pH response was prepared by evaporation-induced self-assembly. The structure of the membrane was characterized by Fourier transform infrared reflection (FTIR), and the water response and pH response of the membrane were studied by water response shape memory recovery performance test, air with humidity of 70%, hydrochloric acid and ammonia water stimulation deformation test. Universal testing machine was used to test and characterize the change of tensile properties of the composite film before and after water absorption. The results show that the amount of PEI can adjust the chemical crosslinking and hydrogen bond network structure of the composite membrane. Adding PEI can effectively improve the water response and mechanical properties of the membrane. When the amount of PEI is 2.5%, the composite membrane can completely recover its original shape within 3 s in water. The wet strength of the composite film without PEI after water absorption is about 1/60 of that before water absorption. When PEI is added, the wet strength of the composite film decreases by 1/15-1/10 of that before water absorption. The composite membrane has pH response characteristics. When the amount of PEI is 10% in wet air and alkaline wet gas, the response deformation angle of the film is the largest. In acidic wet gas, the response deformation angle of the composite film without PEI is the largest. The deformation angle of the composite membrane with the same amount of PEI is the largest in alkaline wet gas, followed by wet air and the smallest in acid wet gas.

Keywords : nano cellulose ; polyethyleneimine ; water response shape memory ; pH response deformation ; wet strength

基金项目: 陕西省教育厅项目 (19JK0371), 陕西省科技厅项目 (2019JQ-846), 陕西省教育厅重点科学研究计划协同创新中心项目 (20JY027) 和陕西省重点研发计划项目 (2020NY-154)

通信作者: 赵强莉, 讲师, 硕士生导师, 研究领域为聚合物基复合材料

收稿日期: 2022-01-17

引用格式: 蒙多, 赵强莉, 程小悦, 等. 聚乙烯亚胺调控纤维素纳米纤维复合膜制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):8-13.

Meng Duo, Zhao Qiangli, Cheng Xiaoyue, et al. Preparation and properties of cellulose nanofiber composite membrane regulated by polyethyleneimine[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):8-13.

形状记忆高分子材料(SMPs)是一类在特定刺激(溶剂、光、热、湿度、pH、电、磁等)作用下从暂时变形状态恢复到原始状态的智能材料^[1-2]。它们在软机器人、智能驱动器、生物医学和智能纺织品等方面具有广阔的应用潜力,已成为研究热点之一^[3-6]。目前应用比较广泛的主要是热致型SMPs,但由于存在响应恢复温度较高、诱导形式单一等缺陷限制了其发展。

水响应SMPs可在水或其它溶液刺激下发生形状记忆回复,具有其特有优势^[7]。目前报道的水响应SMPs大多由石油化工原料制成,不可再生、不可生物降解且不具有生物相容性,这不符合全世界对可持续发展的迫切要求。研究表明,具有世界上最丰富生物质来源的纤维素及其衍生物含有大量亲水性基团,尤其是纤维素纳米纤维(CNF),具有比表面积大、力学强度高、可降解等优点已成为制备水响应性SMPs的理想原料^[8-10]。但由于其在潮湿状态或水中容易过度水化,所以实际上它们主要作为增强剂及水响应功能性分散剂在复合材料中使用。

以聚合物改性或共混等形式通过引入酯化或酰化等化学交联是提高CNF湿强度的有效途径之一,同时拓展材料的多功能性,赋予其更广泛的应用性能。聚乙烯醇(PVAL)是一种亲水性聚合物,具有良好的生物相容性、耐溶剂性和成膜性,可作为与CNF结合形成网络的理想选择^[11-14]。木质素(LIG)是一种具有多官能团的复合聚合物,具有广泛的天然来源,由于其良好的抗紫外线、抗菌、阻燃和抗氧化性能,近年来被广泛用作各种热塑性和热固性聚合物的活性填料^[13,15-16]。LIG可改善复合膜的湿拉伸性能,降低成膜收缩率,提高成膜稳定性和平滑性。另外聚乙烯亚胺(PEI)具有pH敏感和抗菌的伯、仲和叔氨基,与CNF交联可赋予复合材料pH响应性,这对于探索纤维素纳米纤维材料在食品安全和生物医学领域的应用具有指导意义。Zhao等^[17]采用冷冻干燥法制备的PEI-CNF气凝胶表现出显著的持续药物释放行为,利用其pH和温度刺激响应性能实现药物的可控释放。He等^[18]制备的PEI-CNF膜具有药物持续释放行为,其pH响应性表现为膜表面亲疏水性的变化,但作者未分析该膜的力学性能的变化及膜的形变情况。

考虑到CNF作为水响应材料的潜在优势,并进一步优化纤维素基水响应和pH响应形状记忆材料的性能,笔者采用蒸发诱导自组装(EISA)法成功制

备了含有PVAL, LIG和PEI的水诱导和pH诱导双响应形状记忆CNF基复合膜。系统讨论了PEI用量对薄膜的化学结构、水致形状记忆性能、pH刺激响应变形性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

CNF: 分析纯,源于针叶木浆,羧基含量为1.18 mmol/g,中山纳纤维新材料有限公司;

PVAL: 分析纯,数均分子量为1799,天津大茂化学试剂厂;

LIG: 分析纯,脱碱,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PEI: 分析纯,重均分子量为10000,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

戊二醛(GA): 分析纯,福晨化学试剂有限公司;

氢氧化钠(NaOH): 分析纯,天津市科茂化学试剂有限公司;

氨水、盐酸: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: 50型,美国赛默飞世尔公司;

万能材料试验机: UTM 5504型,深圳三思检测设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) LIG酸化处理。

首先称取5.0 g干燥的LIG,将其溶解于95 mL的去离子水中,磁力搅拌10 min,混合均匀;滴加预先配置好的0.1 mol/L的NaOH水溶液,将其pH值调节至13左右,随后以2滴/min的速率向混合液中滴加预先配置好的0.5 mol/L的盐酸水溶液,直至混合溶液pH为2.3左右,搅拌10 min,混合均匀,即得到酸化的LIG。

(2) 复合膜的制备。

首先称取5.13 g CNF质量分数为4.5%的水溶液,加入一定量去离子水,搅拌3 h,配置成0.7% CNF水溶液。然后向CNF水溶液中滴加1.5 mL预先配置好的5.0%的PVAL水溶液,搅拌30 min。接着滴加质量分数20.0%的PEI水溶液,搅拌均匀后,加入0.306 mL酸化的LIG。将该混合液放置在水浴锅中,40℃下搅拌8 h。待反应结束,将其转移至常温下,加入0.0184 mL GA,搅拌30 min后将

溶液倾倒在正方形硅膜上,40℃鼓风干燥 200 min 后降为 20℃继续干燥 12 h,得到复合膜。PEI 相对于 CNF 和 PVA 质量总和的质量分数分别为 0%, 2.5%, 5.0%, 7.5% 和 10.0%。

1.4 测试与表征

FTIR 表征:采用薄膜法对产物进行 FTIR 分析,光谱范围为 4000~500 cm^{-1} 。

拉伸性能:温度为 10℃,加载速率为 1 mm/min,试样尺寸为 30.0 mm×5.0 mm×0.05 mm,每组测试 3 个样品,结果取其平均值。测试湿强度前将裁剪好的样条在 10℃去离子水中浸泡 60 s 后拿出,用滤纸吸收表面多余的水渍再进行拉伸测试。

水响应性能表征:将试样在 60℃下用夹子固定成拱形,然后在 -15℃下冷冻 20 min 后,取掉夹子并用镊子夹取置于 25℃去离子水中进行回复测试,试样尺寸同拉伸性能。

pH 响应形变表征:用夹子夹住复合膜一短边,并将所有样品放入 400 mm×400 mm×400 mm 的正方体透明亚克力盒子中。通过加湿器向其内部分别通入水、氨水和盐酸气体,控制其温度为 25℃,容器内部湿度达到并保持 $(70 \pm 2)\%$,停止通气。此时容器内部酸碱气含量为 26.72 g/m^3 ,然后在该容器顶部和正前方用手机进行拍摄,观察并记录其内部试样的形变情况。

2 结果与分析

2.1 复合膜的化学结构

图 1 为未添加 PEI 和不同 PEI 用量的复合膜的 FTIR 谱图。未添加 PEI 的复合膜中,3292, 2940 cm^{-1} 和 2916 cm^{-1} 附近的特征峰属于 O—H 和 C—H 的伸缩振动,1576 cm^{-1} 处的峰与 CNF 的—COOH 和 PVA 的—OH 相关。当添加 PEI 之后,部分特征峰的位置和强度发生明显变化。3292 cm^{-1} 处的峰强度减弱且变宽,这与 PEI 上的 N—H 伸缩振动有关。与 C—H 伸缩振动相关的特征峰强度减弱且位置出现移动。另外,1740 cm^{-1} 处出现了新的特征峰,这与醛的 C=O 有关,这说明 PEI 的加入破坏了原来交联结构,羰基与胺基的反应并不充分。1576 cm^{-1} 处峰移动到 1615 cm^{-1} ,峰强度减弱,这与 C=O 和 N—H 相关,并且与戊二醛和胺基反应形成的 C=N 相关。1408 cm^{-1} 处的峰移动到 1424 cm^{-1} ,峰强度减弱,这与胺的 N—H 面内弯曲振动有关。1266 cm^{-1} 处的峰有明显增强,这与 C—N 的伸缩振动相关,而

1104 cm^{-1} 处出现新的峰与 C—N 伸缩振动相关。849 cm^{-1} 处峰迁移至 794 cm^{-1} ,也与 C—H, N—H 和 C—N 均有关。同时随着 PEI 含量的增加,上述特征峰强度均有所增加,这表明 PEI 参与了膜的交联结构的形成。

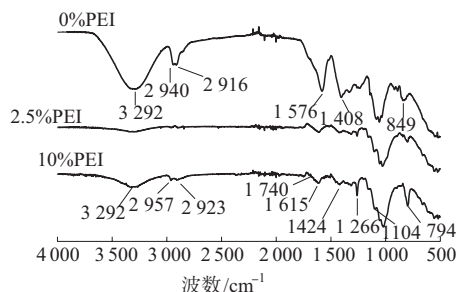
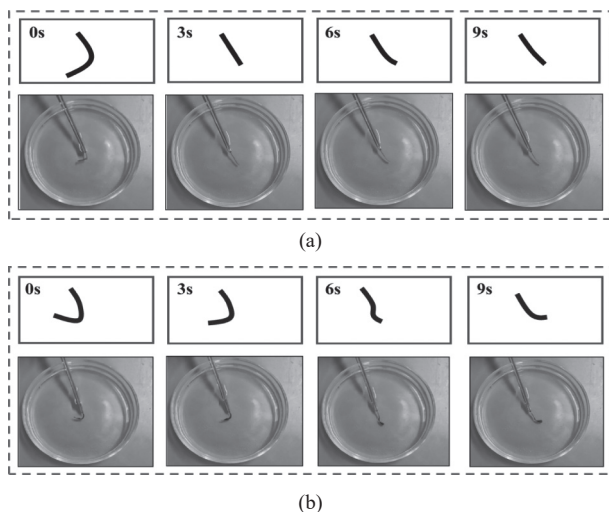


图 1 不同 PEI 用量的复合膜 FTIR 谱图

2.2 PEI 用量对膜的水响应形状记忆恢复性能的影响

图 2 展示了 PEI 含量对复合膜的水诱导响应形状记忆性能的回复过程。由图 2 看出,当 PEI 质量分数为 2.5% 时膜能迅速回复到初始状态。其形变恢复过程与 PEI 质量分数为 0%, 5% 及 7.5% 时的过程相似。当 PEI 质量分数为 10% 时,复合膜不仅迅速回复到初始状态,而且随着时间推移会发生反向形变,这表明纳米复合膜具有良好的水响应形状记忆回复性能。图 3 为不同 PEI 用量的复合膜水响应形状记忆回复时间。从结果可知,当未添加 PEI 时,样品在水中浸泡 15 s 可回复初始形状。当添加 PEI 之后,膜的水响应回复速度提高。当 PEI 质量分数为 2.5% 时,其响应时间最快,为 3 s。当 PEI 质量分数分别为 5%, 7.5% 和 10% 其响应时间分别



PEI 质量分数: a—2.5%; b—10%

图 2 含 2.5% 和 10.0% PEI 的复合膜水响应形状记忆回复过程

为 8,9 s 和 6 s。这是因为材料的水诱导形状记忆回复效应主要是由于水和亲水基团间形成氢键引起的。膜的回复速率主要取决于水分子扩散到聚合物网络中的速度及聚合物的自由体积等。当未添加 PEI 时, CNF, PVAL, LIG 和 GA 可形成强交联网络结构, 导致只有少量基团可以与水形成氢键, 因此膜的水响应形状记忆回复较慢。当 PEI 质量分数为 2.5% 时, PEI 含量较低, PEI 破坏了原来的交联网络, 提高各个组分的相容性, 有助于水分子的扩散。随着 PEI 含量的增加, PEI 上的氨基与 GA 的醛基发生反应, 逐渐形成了新的交联网络, 导致膜的水响应回复速度降低。当 PEI 质量分数达到 10% 时, 氨基等亲水性基团大量增加, 能与水形成氢键的位点增加, 故而水响应速度有所提高。

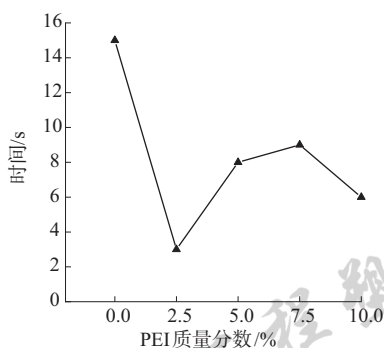


图3 不同PEI含量复合膜水响应形状记忆回复时间

2.3 PEI用量对膜吸水前后拉伸性能的影响

图4展示复合膜在干燥和吸水后, 膜的拉伸性能测试结果。由图4a可看出, 在干燥条件下, 无PEI时复合膜的拉伸强度低, 断裂伸长率高。添加PEI后, 复合膜的拉伸强度增强。当PEI质量分数为2.5%时, 复合膜的拉伸强度最大为46.44 MPa; PEI质量分数为5%复合膜断裂伸长率最高为2.2%。表明PEI可以有效提高复合膜的力学性能。PEI的加入破坏了原有的交联网络结构, 通过氨基参与交联, 形成新的交联网络和氢键。随着PEI用量的不断提高, PEI参与化学交联和氢键的作用越来越明显, 当PEI质量分数达到10%时, 复合膜的交联度和氢键作用程度都较高导致膜容易皱缩且变脆, 膜的拉伸强度和断裂伸长率都出现明显降低。由图4b可看出, 在吸水后, 复合膜中未添加PEI时, 相比于干燥条件下, 其吸水后强度减小为原来的1/60。添加PEI后, 复合膜吸水后强度减小为原来的1/15~1/10。PEI质量分数为7.5%时, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率最大分别为2.25 MPa、4.4%。说明PEI的添加能有效提高膜的湿强度。

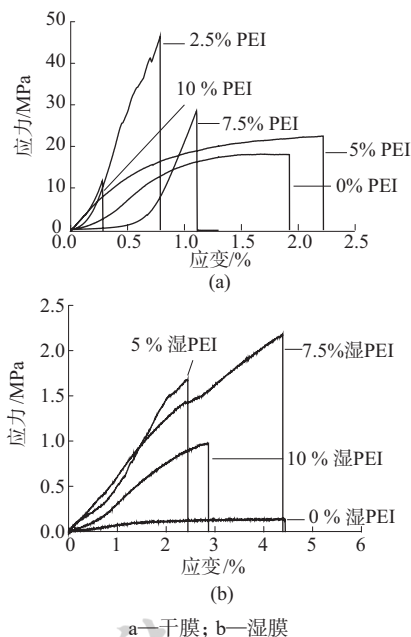
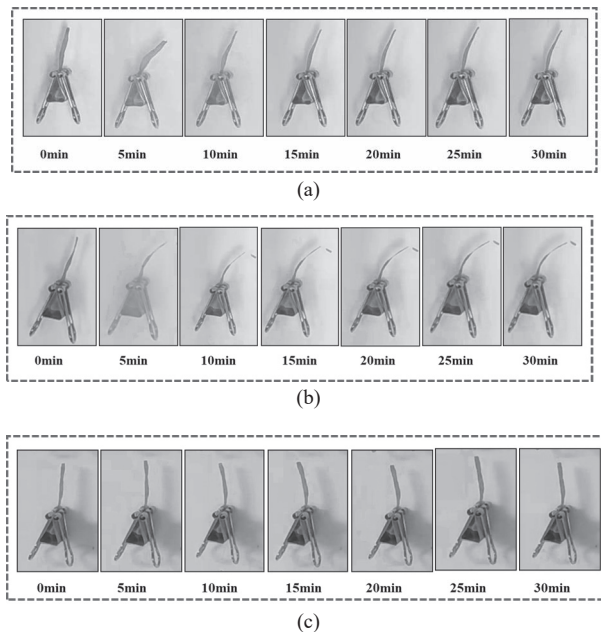


图4 不同PEI用量的复合膜干和湿状态的拉伸性能

2.4 PEI含量对膜的pH响应变形性能的影响

采用EISA法制备的膜两侧的粗糙度不同, 靠近模具的一侧较光滑, 标记为A面; 接触空气的一侧较粗糙, 标为B面。另外将沿试样短边向A面弯折定为正方向。通过实验观察发现该复合膜还具有一定湿度和pH响应特性。

图5展示了湿度70%±2%, PEI质量分数为2.5%的复合膜分别在空气、碱性和酸性气体环境中的形变情况。



a—湿空气; b—氨气; c—盐酸气体

图5 PEI质量分数为2.5%的复合膜在三种环境中的响应形变过程

从图5看出在3种环境中,膜表现出向A面弯折的变形,但膜的刺激响应变形情况存在差异。图6为不同PEI用量的复合膜在3种环境中形变随时间的变化情况。需要说明的是与其它复合膜不同,PEI质量分数为7.5%的复合膜在碱性气体中是沿着试样的长边向A面中间卷曲,因此在规定的正方向上其角度变化始终为 0° 。

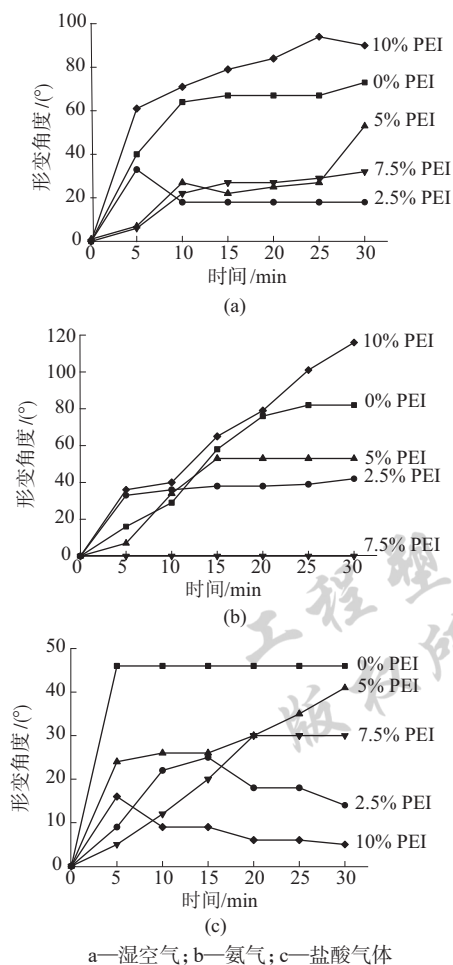


图6 不同PEI用量复合膜在湿空气、氨气、盐酸气体中的形变角度随时间变化情况

在湿空气和碱性湿气体中,当PEI质量分数为2.5%,5%和7.5%时,膜的响应形变均小于未添加PEI的膜。当PEI质量分数达到10%时,膜的响应形变角度最大,分别为 90° , 116° 。在酸性湿气体中,无PEI的复合膜的响应速度最快,且形变角度最大为 46° ,而PEI质量分数为5%时,响应速度次之,形变最大为 41° 。通过对比还可发现除了PEI质量分数为7.5%的复合膜,同等PEI用量的复合膜的形变角度在碱性湿气体环境中最大,湿空气中次之,而在酸性湿气体环境中最小,这说明膜是同时具有湿度和pH响应特性的。由于B面的粗糙度高于A面,

其比表面积较大,水分子及其它气体分子更容易附着,因此沿着B面到A面的厚度方向,容易形成水分子及其它气体的浓度梯度,从而导致变形的产生。由于复合膜中存在大量氨基,在酸性条件下容易发生质子化,具有亲水性,但同时体系内离子间的相互作用增强,局部流动性降低,水分子不易扩散。同时CNF上的羧基在酸性条件下水分子会抑制其电离,疏水性提高,因此复合膜的形变较小。在碱性条件下氨基容易去质子化变得疏水,但由于此时体系内离子间相互作用减弱,局部流动性提高,水分子易于扩散,同时CNF具有良好的亲水性,因此复合膜形变更明显。

3 结论

(1) 添加PEI能有效调控CNF基复合膜的水和pH刺激响应形变特性。加入PEI后复合膜的水响应形状记忆回复速度明显提高,当PEI质量分数为2.5%时复合膜的水响应形状回复速度最快,仅需3 s。

(2) 添加PEI能有效提高复合膜的拉伸性能。在干燥情况下,当PEI质量分数为2.5%时复合膜的拉伸强度最大,为46.44 MPa;PEI质量分数为5%,复合膜的断裂伸长率最高为2.2%。添加PEI后,复合膜的强度损失降低,相比于干燥时,膜的湿强度减小至1/15~1/10。当PEI质量分数为7.5%时,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率最大分别为2.25 MPa,4.4%。

(3) 复合膜具有一定的pH响应特性。除了PEI质量分数为7.5%的复合膜在碱性气体中是沿着试样的长边向A面中间卷曲,其它实验中膜均表现出向A面弯折。在湿空气和碱性湿气体中,当PEI质量分数为2.5%,5%和7.5%时膜的响应形变均小于未添加PEI的膜。当PEI质量分数达到10%时,膜的响应形变角度最大,分别为 90° , 116° 。在酸性湿气体中,无PEI的复合膜的响应速度最快,且形变角度最大为 46° 。PEI质量分数为5%时,响应速度次之,形变最大为 41° 。同等PEI用量的复合膜的形变角度在碱性湿气体环境中最大,湿空气中次之,酸性湿气体中最小。

参考文献

- [1] 刘兆年,邱正松,暴丹,等. 温敏形状记忆聚合物堵漏剂的制备与评价[J]. 能源化工, 2021, 42(4): 35-38.
- Liu Zhaoan, Qiu Zhengsong, Bao Dan, et al. Preparation and evaluation of temperature sensitive shape memory polymer lost

- circulation materials[J]. Energy Chemical Industry, 2021, 42(4):35–38.
- [2] Li Lijie, Rong Liduo, Xu Zhangting, et al. Cellulosic sponges with pH responsive wettability for efficient oil-water separation[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 237. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.116133.
- [3] 朱文超, 崔海坡, 郭丹一, 等. 形状记忆聚合物特性及在生物医学领域应用中的优势[J]. 中国组织工程研究, 2014, 18(47):7 677–7 682.
- Zhu Wenchao, Cui Haipo, Guo Danyi, et al. Properties and biomedical applications of shape memory polymers[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2014, 18(47):7 677–7 682.
- [4] 梁渝廷. 温度、pH 双重响应性智能纳米纤维的制备及其药物缓释性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
- Liang Yuting. Preparation of temperature and pH dual-responsive intelligent nanofibers and research on drug sustained release properties[D]. Nanning: Guangxi University, 2020.
- [5] 张润, 薛平, 王苏炜, 等. 形状记忆聚合物制备与应用研究进展[J]. 中国塑料, 2020, 34(6):100–109.
- Zhang Run, Xue Ping, Wang Suwei, et al. Research progress in preparation and applications of shape memory polymers[J]. China Plastics, 2020, 34(6):100–109.
- [6] 陈辉玲, 童德文, 曹新宇, 等. 形状记忆高分子材料在生物医学领域的应用[J]. 中国材料进展, 2011, 30(11):40–45.
- Chen Huiling, Tong Dewen, Cao Xinyu, et al. Research and application of SMPs in biomedical field[J]. Rare Metals Letters, 2011, 30(11):40–45.
- [7] Song Laifu, Li Yuqi, Xiong Zhongqiang, et al. Water-induced shape memory effect of nanocellulose papers from sisal cellulose nanofibers with graphene oxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179:110–117.
- [8] Zhang Zuocai, Li Yuqi, Song Laifu, et al. Swelling resistance and water-induced shape memory performances of sisal cellulose nanofibers/polyethylene glycol/citric acid nanocellulose papers[J]. Journal of Nanomaterials, 2019. DOI : 10.1155/2019/4304532.
- [9] Bangar S P, Whiteside W S. Nano-cellulose reinforced starch bio composite films-A review on green composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 185:849–860.
- [10] Carlos F C J, Baptista A C, Ferreira I M M, et al. Natural nanofibres for composite applications[M]. Singapore : Springer Science+Business Media, 2016 : 261–299.
- [11] 王志国, 蒋杰, 司玉丹, 等. 纤维素纳米纤维对聚乙烯醇复合膜性能的影响[J]. 中国造纸学报, 2017, 32(4):27–31.
- Wang Zhiguo, Jiang Jie, Si Yudan, et al. Effect of cellulose nanofibers on the property of cellulose nanofiber/polyvinyl alcohol composite film[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2017, 32(4):27–31.
- [12] 张艳艳, 葛昊, 林昕呈, 等. 纤维素/PVA 复合膜的制备及表征[J]. 塑料工业, 2016, 44(8):142–145.
- Zhang Yanyan, Ge Hao, Lin Xincheng, et al. Preparation and characterization of cellulose/PVA composite films[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(8):142–145.
- [13] 王欢, 杨东杰, 钱勇, 等. 木质素基功能材料的制备与应用研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(1):434–448.
- Wang Huan, Yang Dongjie, Qian Yong, et al. Recent progress in the preparation and application of lignin-based functional materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1):434–448.
- [14] Yang Weijun, Ding Hui, Qi Guochuang, et al. Highly transparent PVA/nanolignin composite films with excellent UV shielding, antibacterial and antioxidant performance[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104873.
- [15] 肖梦苑, 周新科, 张佳悦, 等. 木质素生物质阻燃剂及其应用研究进展[J]. 纺织学报, 2020, 41(12):182–188.
- Xiao Mengyuan, Zhou Xinke, Zhang Jiayue, et al. Research progress of bio-based lignin flame retardant and its applications[J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(12):182–188.
- [16] 刘学, 李淑君, 刘守新, 等. 木质素纳米颗粒的制备及其功能化应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(5):53–65.
- Liu Xue, Li Shujun, Liu Shouxin, et al. Research progress in preparation and functional application of lignin-based nanoparticles[J]. Biomass Chemical Engineering, 2020, 54(5):53–65.
- [17] Zhao Jiangqi, Lu Canhui, He Xu, et al. Polyethylenimine-grafted cellulose nanofibril aerogels as versatile vehicles for drug delivery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(4):2 607–2 615.
- [18] He Hui, Cheng Meixiao, Liang Yuting, et al. Intelligent cellulose nanofibers with excellent biocompatibility enable sustained antibacterial and drug release via a pH-responsive mechanism[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 68(11):3 518–3 527.