

MFC 气凝胶的制备及其精油缓释性能研究

王晓娟, 张正健, 高萌, 陈蕴智, 赵艳琳

(天津科技大学 中国轻工业食品包装材料与技术重点实验室, 天津 300222)

摘要: **目的** 利用孔隙率高、比表面积大和吸附性能好的微纤化纤维素 (MFC) 气凝胶与百里香精油结合, 解决抗菌保鲜包装中精油释放过快的问题, 实现精油的缓慢释放。**方法** 采用不同用量的内切纤维素酶预处理桉木漂白硫酸盐浆, 通过高压均质制备 MFC, 经冷冻干燥制备 MFC 气凝胶, 在基本性能表征的基础上, 研究其精油缓释性能。**结果** 由百里香精油的 GC-MS 分析得出其主要抑菌成分为麝香草酚。MFC 气凝胶均为三维多孔结构, 比表面积和平均孔径的变化范围分别为 2.0~5.1 m²/g 和 5.0~22.0 nm; 当精油与 MFC 的质量比为 1:1 时, MFC 气凝胶的精油初始保留率为 4.38 mg/g (每克气凝胶中保留 4.38 mg 精油), 向密闭容器释放的精油量均呈现出先增大后减小, 随后逐渐稳定的趋势, 释放速率平均为 3.1%。**结论** MFC 气凝胶为高孔隙率、中孔材料, 可延长精油释放时间, 具有优异的缓释性能。

关键词: 百里香精油; 内切纤维素酶; 微纤化纤维素; 气凝胶; 缓释

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)15-0110-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.15.018

Preparation and Essential Oil's Sustained-release Property of MFC Aerogel

WANG Xiao-juan, ZHANG Zheng-jian, GAO Meng, CHEN Yun-zhi, ZHAO Yan-lin

(Key Laboratory of Food Packaging Materials and Technology in China Light Industry, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to solve the excessive release problem of essential oil in antibacterial fresh-keeping packaging and achieve its sustained release by means of the microfibrillated cellulose (MFC) aerogel which has high porosity, large specific surface area and good adsorption performance combined with thyme essential oil. The pretreatment of eucalyptus bleached kraft pulp was carried out with different dosages of endocellulase and high pressure homogenization was used to prepare MFC. MFC aerogel was prepared by freeze drying, and the sustained release properties of its essential oil were studied based on the basic performance characterization. GC-MS analysis of thyme essential oil showed that, the main antibacterial component of it was thymol. MFC aerogels were of a three-dimensional porous structure. The specific surface area of aerogel varied from 2.0 to 5.1 m²/g, and the average pore size ranged from 5.0 to 22.0 nm. When the essential oil: MFC mass ratio was 1:1, the initial retention rate of essential oil of MFC aerogel was 4.38 mg/g (4.38 mg essential oil remained in per gram of aerogel), and the amount of essential oil released to the sealed container showed a trend of increasing first, then decreasing and gradually stabilizing with the average release rate of 3.1%. MFC aerogel is a kind of mesoporous material of high porosity that can prolong the release time of essential oil and has excellent sustained release properties.

KEY WORDS: Thyme essential oil; endocellulase; microfibrillated cellulose; aerogel; sustained release

收稿日期: 2019-03-02

基金项目: 天津市自然科学基金 (18JCQNJC76800); 天津市教委科研计划 (2018KJ096, 2018KJ095)

作者简介: 王晓娟 (1994—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻功能性绿色包装材料。

通信作者: 张正健 (1981—), 男, 天津科技大学副教授, 主要研究方向为功能性绿色包装材料。

近年来,具有安全、广谱抑菌能力的植物精油被更多地应用于食品包装领域^[1]。在抗菌包装中有时会出现精油释放速率过快而造成包装内精油浓度过高和短时间内消耗完毕的现象,进而破坏被包装产品的质量^[2-3],影响被包装产品的货架寿命。为了解决上述问题,虽已有研究采用微胶囊^[4]、涂膜缓释^[5]、静电纺丝^[6-7]和复合膜^[8-9]的方法实现物质的控制释放,但上述方法中有些较为复杂,有些则需要特定材料,都不够简便易行。

经研究发现,以具有可循环再生、绿色环保、生物相容性好等优点的植物纤维制备的微纤化纤维素 (Microfibrillated Cellulose, MFC) 为原料制备出三维网络结构的气凝胶具有孔隙率高、比表面积大和吸附性能好等显著特点^[10-11]。此研究将具有三维网络

结构的 MFC 气凝胶与百里香精油纳米乳液结合,能使气凝胶中的精油长时间、缓慢地释放到包装环境中,精油浓度能长期保持在一定水平,从而抑制或延缓包装产品中微生物的生长速率,延长被包装产品的保质期。此研究有望使绿色、安全、环保的抗菌剂替代现在商家使用的化学合成保鲜剂,为缓释材料的研究提供新思路,具有很大的应用价值。

1 实验

1.1 材料与设备

实验中使用的主要药品和实验仪器见表 1 和表 2。

表 1 实验材料
Tab.1 Experimental materials

材料	规格	生产厂家
桉木漂白硫酸盐浆	化学浆	江苏芬欧汇川纸业有限公司
内切纤维素酶 (R 酶)	酸性	诺维信 (中国) 生物技术有限公司
百里香精油	化学纯	吉安市青原区绿源天然香料油提炼厂
麝香草酚标准品	色谱纯	上海源叶生物科技有限公司
正己烷	色谱纯	天津市景泓鑫商贸有限公司
吐温 80	分析纯	天津市江天化工技术有限公司
无水乙醇	色谱纯	天津市景泓鑫商贸有限公司
无水乙酸钠	分析纯	天津市江天化工技术有限公司
冰乙酸	分析纯	天津市江天化工技术有限公司
卵磷脂	生物试剂	上海蓝季生物

表 2 实验仪器
Tab.2 Experimental instruments

名称	型号	生产单位
瓦力打浆机	T2505	KUMAGAI RIKI KOGYO
PFI 磨浆机	P40110 E000	PTI 有限公司
高压均质机	AH-1000	ATS Engineering Limited
冷冻干燥机	CTFD-10T	青岛永和创新电子科技有限公司
扫描电镜	JSM-IT300LV	日本电子
X 射线衍射仪	D/max-2500	日本理学公司
数控超声波清洗器	KH-600DB	昆山禾创超声仪器有限公司
气相色谱质谱联用仪	GCMS-QP2010	岛津国际贸易有限公司

1.2 百里香精油的 GC-MS 分析和精油纳米乳液的制备

1.2.1 百里香精油的定性分析

取 10 μL 百里香精油溶解至 10 mL 正己烷中,从中取 1 μL 样品,对其进行定性分析。气相色谱条件为:色谱柱型号是 VF-5 ms,规格为 30 m×0.25 mm×

0.25 μm;进样口温度为 300 ℃;分流比为 20:1;载气为氦气,其纯度为 99.999%;载气流速为 1 mL/min;色谱柱程序升温的初始温度为 60 ℃,然后以 5 ℃/min 的速度升至 200 ℃,再以 10 ℃/min 的速度升至 300 ℃,保持 3 min。质谱条件为:以 EI 为离子源,质量分析器的离子阱阱温为 200 ℃,传输线温度为 250 ℃,扫描方式为全扫描,扫描范围 (m/z) 为

50~1000。

1.2.2 百里香精油的定量分析

准确称取 0.010 g 标准品至 100 mL 的容量瓶中, 用正己烷稀释至 100 mL, 配制成质量浓度为 0.1 g/L 的标准储备液。随后准确移取标准储备液 1.0, 2.0, 5.0, 8.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加正己烷定容至刻度, 配置成质量浓度为 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 g/L 的麝香草酚标准溶液。

准确移取质量浓度分别为 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 g/L 的标准溶液各 1 μ L, 在上述气相色谱条件下分别进样, 记录其在不同浓度下出峰的相对面积, 以麝香草酚浓度为横坐标, 出峰的相对面积为纵坐标绘制麝香草酚浓度标准曲线。

通过面积归一化法计算百里香精油中各个成分的相对百分含量; 取 10 μ L 百里香精油溶解到 10 mL 正己烷中, 从中取 1 μ L 进样, 进行 GC 定量分析, 得出百里香精油中麝香草酚的绝对含量。

分析得到百里香精油共含有 8 种化学成分。通过面积归一法计算出百里香精油中含量较高的是麝香草酚和香芹酚, 质量分数分别为 79.8%, 11.7% (见图 1)。麝香草酚属于单萜酚类, 具有较强的抗菌活性。

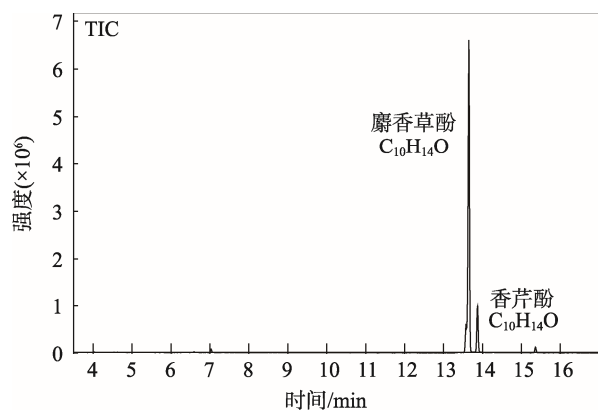


图 1 百里香精油总离子流
Fig.1 Total ion current of thyme essential oil

1.2.3 精油纳米乳液的制备

此实验以百里香精油 (油相) 10 mL、吐温 80 (乳化剂) 各为 10 mL, 蒸馏水为 500 mL, 卵磷脂为 (催熟剂) 0.001 g 的配方乳化百里香精油。将所得产物进行超声处理 (超声功率为 800 W, 超声时间为 60 min, 超声温度为 30 $^{\circ}$ C), 乳液若表现为静置后稳定不分层、平行光入射后有丁达尔现象即是纳米乳 (见图 2a)。

1.3 MFC 气凝胶的制备

将由冰乙酸和无水醋酸钠混合得到的 pH 为 4.8 的缓冲液加入到打浆度为 30 SR $^{\circ}$ 的桉木漂白硫酸盐浆中, 并进行搅拌, 将其分散均匀。然后加入用上述缓冲液稀释的内切纤维素酶对纸浆进行水解, 并用缓冲液将纸浆质量分数配制为 10%, 在 50 $^{\circ}$ C 水浴条件下反应 16 h, 随后在 80 $^{\circ}$ C 水浴中灭活。最后将反应物进行 PFI (立式) 磨浆至 80 SR $^{\circ}$, 得到酶解的 MFC 水溶胶^[12-14]。

将所得水溶胶配置成质量分数为 1.0% 的 MFC 水溶胶, 对其进行超声分散后, 进行高压均质处理, 得到 MFC 水凝胶。取 15 g MFC 水凝胶均匀铺在表面皿中, 于 -12 $^{\circ}$ C 冰箱中低温冷冻 24 h, 然后将样品置于冷冻干燥机中进行冷冻干燥处理, 待观察样品完全干燥后即得 MFC 气凝胶, 见图 2b。根据酶的用量不同, 得到 6 U/g 酶预处理纯 MFC 气凝胶 (E₆-M)、8 U/g 酶预处理纯 MFC 气凝胶 (E₈-M)、10 U/g 酶预处理纯 MFC 气凝胶 (E₁₀-M) 和 12 U/g 酶预处理纯 MFC 气凝胶 (E₁₂-M)。

1.4 MFC 气凝胶的基本性能表征

1) SEM。实验采用日立公司生产的 JSM-IT300LV 型扫描电子显微镜, 在 100~10000 的放大倍数下扫描观察干燥精油/MFC 气凝胶的微观形貌。

2) XRD。使用 X 射线衍射仪对纯 MFC 气凝胶进行测试, 分析样品的晶型结构。

3) BET。称取 100 mg 左右的气凝胶放入长为 90 mm 的样品管中, 将样品管安装在脱气站上, 在

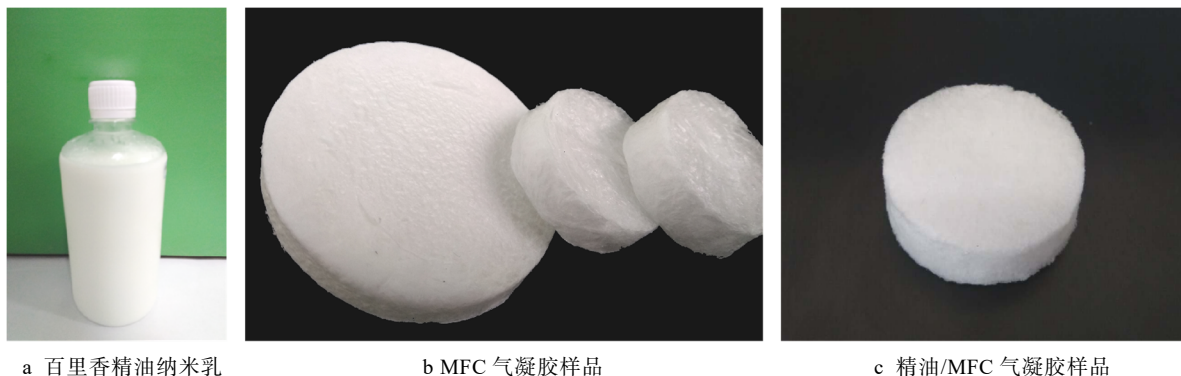


图 2 百里香精油纳米乳与气凝胶的形貌
Fig.2 Morphologies of thyme essential oil nanoemulsion and aerogel

105 °C条件下, 真空脱气 3 h。脱气完成后将样品管移到分析站中, 进行氮气吸附-脱附实验, 根据 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 公式, 在相对压力 (p/p_0) 为 0.05~0.30 的范围内计算比表面积, 随后通过 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 分析方法获得 MFC 气凝胶的孔容孔径等参数。

1.5 MFC 气凝胶的精油缓释性能表征

将精油纳米乳与高压均质后质量分数为 1.0% 的 MFC 水凝胶混合, 其中精油与 MFC 的绝干质量比为 1:1。然后按照 2.3 节的方法冷冻干燥, 制得酶用量不同的精油/MFC 复合气凝胶 (见图 2c), 分别为 6 U/g 酶预处理精油/MFC 气凝胶 ($E_6\text{-O/M}$)、8 U/g 酶预处理精油/MFC 气凝胶 ($E_8\text{-O/M}$)、10 U/g 酶预处理精油/MFC 气凝胶 ($E_{10}\text{-O/M}$) 和 12 U/g 酶预处理精油/MFC 气凝胶 ($E_{12}\text{-O/M}$)。

根据上述性能表征结果, 选择性能最优的 MFC 气凝胶进行精油保留率的测定。用无水乙醇 (色谱纯) 对精油/MFC 气凝胶中的百里香精油进行提取, 随后在超声波清洗器中进行萃取。超声完后在常温下静置 36 h, 取经过滤的滤液进行 GC-MS 定性定量分析, 确定精油/MFC 气凝胶中百里香精油的初始保留率。

选择在上述精油保留率测试中精油保留性能最优的气凝胶, 使用 1 mL 手动气体进样针将其进样,

随后采用静态顶空分析法对其进行并分析, 验证精油/MFC 复合气凝胶系统的缓释性能。

2 结果与讨论

2.1 MFC 气凝胶的基本性能分析

2.1.1 SEM 分析

$E_6\text{-M}$, $E_8\text{-M}$, $E_{10}\text{-M}$ 和 $E_{12}\text{-M}$ 的扫描电镜图见图 3, 发现有明显的孔隙结构。这是因为经过酶处理后, 在 MFC 水悬浊液中, 相互交织的微纤化纤维素纤维的相对空间距离随着水悬浊液中纤维素含量的提高而减小, 同时纤维素纤维暴露出很多的羟基; 在对 4 种样品进行冷冻干燥处理时, 初始在冷阱中冷冻形成的冰晶在真空罩中干燥时逐渐升华, 微纤化纤维素纤维所含有大量羟基互相结合形成氢键, 致使微纤化纤维素间紧密交联^[15], 当冷冻样品抽真空完全干燥后形成如图 3 所示的三维结构。

2.1.2 XRD 分析

在 MFC 气凝胶的制备过程中, 样品需要进行酶预处理、超声和冷冻干燥等过程, 这些过程都有可能对纤维素结晶区的纤维素晶胞结构和结晶度造成影响^[16], 如形成纤维素 II 型等新型结构^[17]。不同 MFC 气凝胶样品的 XRD 图谱见图 4。由图 4 可知,

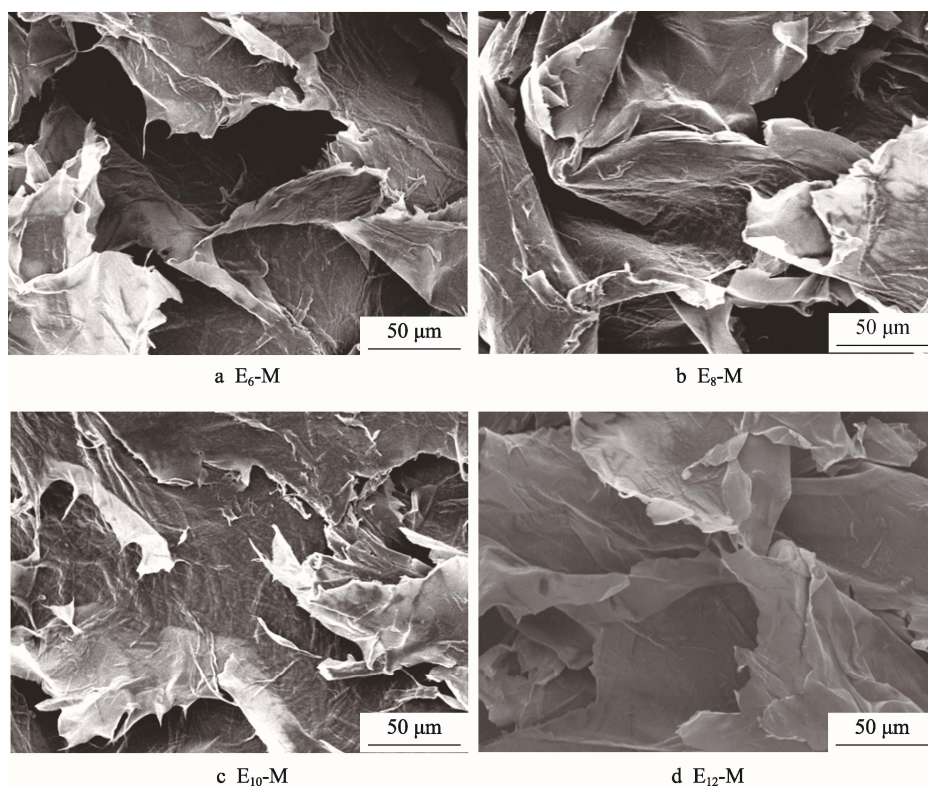


图 3 不同酶用量预处理 MFC 气凝胶的扫描电镜 (SEM) 图

Fig.3 Scanning electron microscopy (SEM) images of MFC aerogel pretreated with different enzyme dosages

E_6 -M, E_8 -M, E_{10} -M 和 E_{12} -M 的 X 射线均在 16.5° 和 22.6° 处出现衍射峰值, 其分别对应于纤维素的 (110) 和 (200) 晶面, 即所有样品均表现出纤维素 I 型的晶胞结构^[15]。这表明纤维素酶预处理制备 MFC 和冷冻干燥等过程都没有影响 MFC 气凝胶的晶型结构。

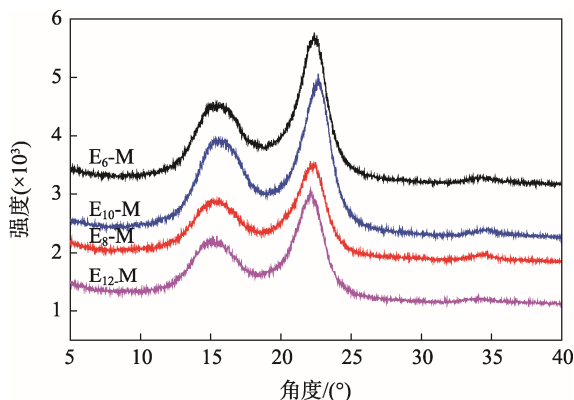


图4 MFC 气凝胶的 XRD 图谱
Fig.4 XRD pattern of MFC aerogels

2.1.3 BET 分析

不同酶用量 MFC 气凝胶的孔隙结构特性见图 5。由图 5 可知, MFC 气凝胶的 BET^[18]数据表明比表面积和平均孔径的变化范围分别为 $2.0 \sim 5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $5.0 \sim 22.0 \text{ nm}$ 。按照国际上依据孔隙的分子吸附能力对细孔的分类标准, $2 \sim 50 \text{ nm}$ 的为中孔, 所以 MFC 气凝胶样品的孔径以中孔为主。 E_6 -M 的氮气吸附-脱附曲线见图 6, 通过对其分析得出, 在曲线的前半段, 随着相对压力的增加, E_6 -M 氮气吸附量缓慢增大, 当相对压力为 0.9 时, 气凝胶的氮气吸附量突然快速上升; 在相对压力为 0.7~1.0 时, 孔结构发生毛细凝聚, 随后在等温线上出现回滞环。根据国际理论 (化学) 与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类, 这种气凝胶均属于第 IV 类 (介孔材料), 即中孔材料。

从图 5 中可以看出, 随着酶用量的增加, MFC 气凝胶的孔径先增大后减少。这是因为随着酶用量的增加, 制备气凝胶所需 MFC 中的微纤丝间结合力降低, 使纤维素更易微纤化, 同时又能保持纤维的长度, 因此所得气凝胶的孔径也相应增加; 当纤维素酶用量过多时, 内切酶对纤维的切断作用增强, 后期均质时分丝帚化作用减弱, 导致纯 MFC 气凝胶的孔径减小。MFC 气凝胶的比表面积随着酶用量的增加而减少, 且 E_8 -M, E_{10} -M 和 E_{12} -M 的比表面积相差不大。这是因为当纤维素酶用量过多时会抑制酶的活性, 导致 MFC 气凝胶的比表面积下降。综上所述, 选取 6 U/g 酶用量的 MFC, 并按精油与 MFC 绝干质量比为 1:1 将精油纳米乳与质量分数为 1.0% 的 MFC 混合制备

E_6 -O/M, 用于下一步实验。

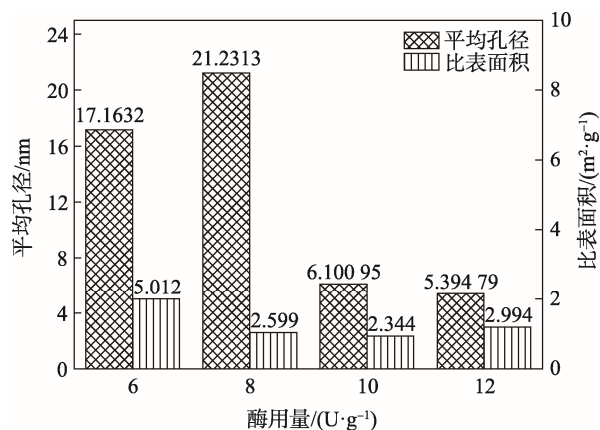


图5 不同酶用量 MFC 气凝胶的孔隙结构特性
Fig.5 Pore structure characteristics of MFC aerogels with different enzyme dosages

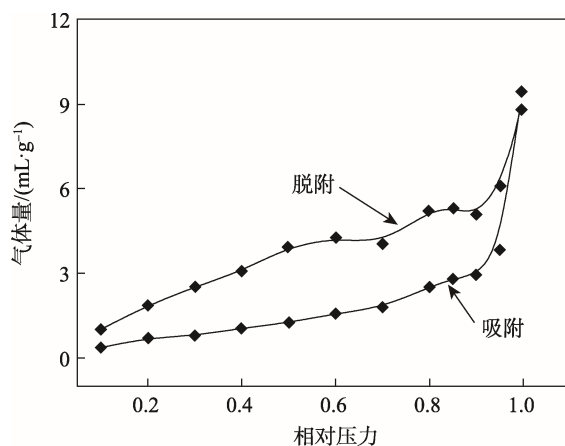
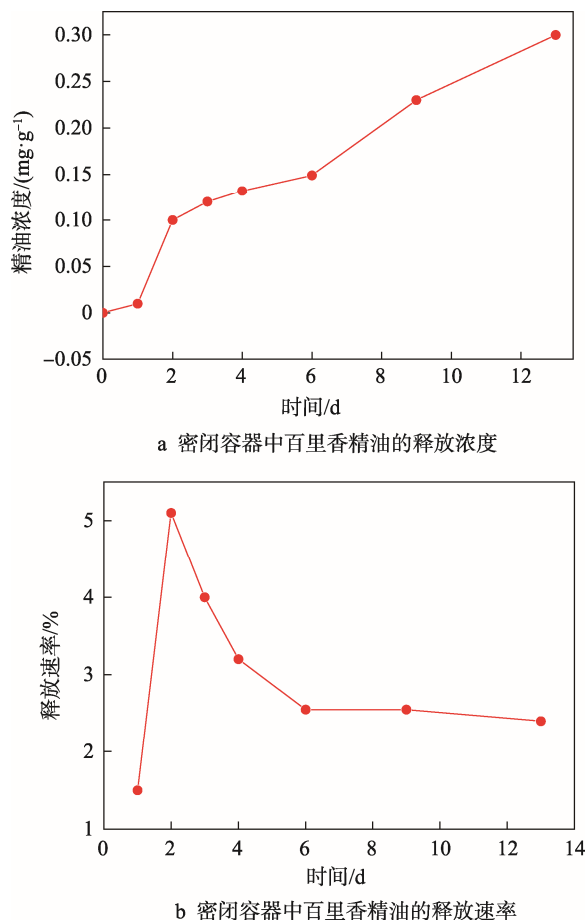


图6 E_6 -M 的氮气吸附-脱附曲线
Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption curve of E_6 -M

2.2 MFC 气凝胶的精油缓释性能分析

按照 2.2 节的 GC-MS 定性定量分析方法, 测得 E_6 -O/M 中的百里香精油的初始保留率是 4.38 mg/g , 以此为基础, 对 E_6 -O/M 进行了缓释性能测试。

E_6 -O/M 的缓释性能见图 7。随着时间变化, 复合气凝胶向密闭容器中释放精油的特性曲线见图 7a, 观察图 7a 中曲线斜率和图 7b 发现, 精油释放速率呈现出先增大后减小, 随后逐渐稳定的趋势。这是因为随着百里香精油的释放, 顶空瓶中气体含量趋于饱和, 低分子化合物的释放遵循先扩散后平衡的机理。此外, 随着放置时间的延长, 各个样品中精油的释放速率均呈现出缓慢变化的趋势。这种释放可以持续到第 13 天, 平均释放速率为 3.1%。MFC 气凝胶因其较大的比表面积而有利于百里香精油的吸附, 可以实现精油/MFC 复合气凝胶中精油的缓慢释放。综上所述, 利用微纤化纤维素气凝胶的这一缓释特性, 可为纤维素基气凝胶材料的可控缓释设计提供依据。

图7 E₆-O/M 的缓释性能Fig.7 Sustained release performance of E₆-O/M

3 结语

1) 文中对百里香精油进行了 GC-MS 分析, 确定了其主要抗菌成分是麝香草酚以及香芹酚, 其质量分数分别为 79.8%, 11.7%。

2) 文中以桉木漂白硫酸盐浆为原料, 通过酶预处理结合高压均质制备了 MFC 水凝胶; 以百里香精油为油相, 吐温 80 为乳化剂, 卵磷脂为催化剂成功制得了百里香精油纳米乳液; 将纳米乳与质量分数为 1.0% 的 MFC 水凝胶复合制备了精油/MFC 气凝胶, 气凝胶样品均为三维多孔结构, 是中孔材料。同时 MFC 气凝胶保持了纤维素 I 型结构, 具有较大的比表面积。

3) 选择精油与 MFC 绝干质量比为 1:1 的 E₆-O/M 进行缓释性能研究, 验证了其因较大比表面积和高孔隙率而具有的优异的缓释性能。释放曲线斜率显示精油释放速率先增大后减小, 随后逐渐稳定, 这种释放可以持续到第 13 天, 平均释放速率为 3.1%, 可以在一定程度上解决精油释放速率过快而造成包装内精油浓度过高和短时间内消耗完毕的问题, 表明其缓释性能优异。该项技术可应用于冷鲜食品的保鲜包装, 若能进行更深入的研究和探讨, 天然植物源保

鲜剂将会在食品包装领域更具有研究价值和更广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] SCIENCE E. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety[M]. Pittsburgh: American Academic Press, 2016.
- [2] HERATH H, ABEYWICKRAMA K. In Vitro Application of Selected Essential Oils and Their Major Components in Controlling Fungal Pathogens of Crown Rot in Embul Banana (Musa Acuminata-AAB)[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 43(3): 440—447.
- [3] ANTHONY S, ABEYWICKRAMA K, DAYANANDA R, et al. Fungal Pathogens Associated with Banana Fruit in Sri Lanka, and Their Treatment with Essential Oils[J]. Mycopathologia, 2004, 157(1): 91—97.
- [4] DOU H, LI M, QIAO Y, et al. Higher-order Assembly of Crystalline Cylindrical Micelles into Membrane-extendable Colloidosomes[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 426.
- [5] 蒋鑫. 二氧化钛表面改性及其涂布膜光催化性能研究[D]. 海口: 海南大学, 2017.
JIANG Xin. Surface Modification of Titanium Dioxide and Photocatalytic Properties of Its Coating Film[D]. Haikou: Hainan University, 2017.
- [6] LI T F, LUO G, LIU K H, et al. Encapsulation of Ni₃Fe Nanoparticles in N-doped Carbon Nanotube-grafted Carbon Nanofibers as High-efficiency Hydrogen Evolution Electrocatalysts[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(51): 1805828.
- [7] YOON J, YANG H S, LEE B S, et al. Recent Progress in Coaxial Electrospinning: New Parameters, Various Structures, and Wide Applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30(42): 1704765.
- [8] TANG R L, YU Z M, SCOTT R, et al. Coupling Chitosan and TEMPO-oxidized Nanofibrillated Cellulose by Electrostatic Attraction and Chemical Reaction[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 202: 84—90.
- [9] XU T, GAO C C, YANG Y L, et al. Retention and Release Properties of Cinnamon Essential Oil in Antimicrobial Films Based on Chitosan and Gum Arabic[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84: 84—92.
- [10] LUAN Q, ZHOU W J, ZHANG H, et al. Cellulose-based Composite Macrogels from Cellulose Fiber and Cellulose Nanofiber as Intestine Delivery Vehicles for Probiotics[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017: 66(1): 339—345.
- [11] ZHENG Q, FANG L, GUO H, et al. Highly Porous Polymer Aerogel Film-based Triboelectric Nanogenerators[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(13): 1706365.
- [12] BORNSCHEUER U, BUCHHOLZ K, SEIBEL J.

- Enzymatic Degradation of (Ligno) Cellulose[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(41): 10876—10893.
- [13] GANNER T, ROSKER S, EIBINER M, et al. Tunable Semicrystalline Thin Film Cellulose Substrate for High-resolution, In-situ AFM Characterization of Enzymatic Cellulose Degradation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(50): 27900—27909.
- [14] YANG S, WEN Y, ZHANG H, et al. Enhancing the Fock Reactivity of Dissolving Pulp by the Combined Prerefining and Poly Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride-assisted Cellulase Treatment[J]. Bioresource Technology, 2018, 260: 135—140.
- [15] 何玉婵. 酶预处理对纳米纤维素纤维结构和性能的影响[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2016.
- HE Yu-chan. Effect of Enzyme Pretreatment on the Structure and Properties of Nanocellulose Fibrils[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2016.
- [16] 李列琴. 苹果渣纤维素的氧化改性及其水凝胶的制备研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
- LI Lie-qin. Oxidative Modification and Preparation of Hydrogel of Apple Pomace Cellulose[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2018.
- [17] 刘睿. 碱脲溶剂中纸浆纤维的溶解特性及其应用性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- LIU Rui. Study on Dissolution Characteristics and Application Properties of Pulp Fiber in Alkali Urea Solvent[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2016.
- [18] CHEN Q, LUO M, HAMMERSHOJ P, et al. Microporous Polycarbazole with High Specific Surface Area for Gas Storage and Separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(14): 6084—6087.