

纳米纤维素晶体增强补强聚乙烯醇薄膜性能研究现状

李慧^a, 田家瑶^a, 庞姗姗^a, 龚国利^b

(陕西科技大学 a.设计与艺术学院 b.食品与生物工程学院, 西安 710021)

摘要: **目的** 综述近几年有关将纳米填料纳米纤维素晶体(CNC)作为增强补强剂,提高聚乙烯醇(PVA)薄膜的物理性能方面的研究,以期对PVA薄膜材料的进一步开发和应用提供参考。**方法** 通过对相关文献进行收集与整理,阐述PVA/CNC复合薄膜的应用现状,介绍CNC的形貌特性、化学改性及成膜方式对改善PVA/CNC薄膜物理性能的研究现状,综述CNC分散性、交联剂和成膜条件对提高PVA/CNC复合薄膜物理性能的影响。**结论** 通过增加CNC在PVA基体中的分散性,针对不同用途选择对应的成膜方式,这样可有效改善PVA薄膜的力学性能、阻隔性能和耐水性等,提高PVA薄膜的使用价值。

关键词: 聚乙烯醇; 纳米纤维素晶体; 复合薄膜; 物理性能

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)03-0023-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.03.004

Research Status of Properties of CNC Reinforced PVA Films

LI Hui^a, TIAN Jia-yao^a, PANG Shan-shan^a, GONG Guo-li^b

(a. School of Art and Design, b. School of Food and Bioengineering,
Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to review research on the enhancement of the physical properties of PVA films by using nanocellulose crystal (CNC) as the reinforcing agent, improve the research on physical properties of PVA films, so as to provide reference for the further development and application of PVA film materials. In this work, through the collection and sorting of relevant literature, the application progress of PVA/CNC composite film was described. The progress of improving the physical properties of PVA/CNC film by the morphology characteristics, chemical modification and film forming method of CNC were introduced. The effects of CNC dispersion, crosslinking agent and film forming conditions on improving the physical properties of PVA/CNC composite films were reviewed. By increasing the dispersion of CNC in PVA matrix and selecting corresponding film forming methods for different uses, the mechanical properties, barrier properties and water resistance of PVA film can be effectively improved, thus the use value of PVA film can be improved.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; cellulose nanocrystals; composite films; physical property

2021年7月,国家发展和改革委员会等多部门印发了《“十四五”循环经济发展规划》的通知,其中提到了塑料污染全链条治理专项行动,在“禁塑”的同时,积极稳妥地推广可降解塑料^[1]。相对于普通的塑料聚合物,可生物降解塑料最终分解成水和二氧化

碳,这减小了对环境的污染,对保护生态平衡有着重要的意义。目前,可生物降解塑料包括聚己内酯、聚乙烯醇、聚丁二酸丁二醇酯、聚乳酸等。其中,聚乙烯醇(PVA)是一种可生物降解的水溶性高分子聚合物,具有成膜性能优良、热稳定性良好、结晶度较高

收稿日期: 2022-05-27

基金项目: 陕西省科技厅重点项目(2019NY-194); 陕西省西安市未央区科技计划(202038); 陕西省重点研发计划(2021NY-124)

作者简介: 李慧(1976—),女,博士,副教授,主要研究方向为高分子功能膜材料。

等特点^[2-3],常被用来制备可降解薄膜和水凝胶。PVA 分子链上存在大量裸露的羟基,易与环境中的水分子产生氢键作用,经吸水塑化后,其薄膜的拉伸强度下降,导致 PVA 薄膜的耐水性较差。尤其是在高湿度环境中,PVA 的力学性能和气体阻隔性能明显下降。实验表明,可通过纳米补强、复配增塑、酯化交联和共混杂化等方法对 PVA 进行改性处理,以改进 PVA 耐水性差的缺点^[4-7]。其中,纳米补强不仅可提高 PVA 的耐水性和机械强度,还可拓展 PVA 薄膜的功能性,比如导电性、导热性、阻燃性等。纳米纤维素晶体(CNC)是一种纤维素衍生物,具有比表面积大、结晶度高、亲水性强、强度大、弹性模量大、官能团丰富等优异性能,常被用作聚合物纳米复合材料的增强、补强填料^[8-11]。CNC 表面的大量羟基与 PVA 分子链上的羟基之间可形成分子间氢键作用,促进结晶,限制 PVA 分子链的运动,进而提高 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能、热稳定性和耐水性等^[12]。

我国是全球最大的 PVA 生产国。据报道,2021 年我国的 PVA 年产量为 99.6 万 t,占全球产能的 50% 以上,产能利用率呈上升态势。近几年来,CNC 增强 PVA 薄膜及其在食品包装、农业生产、医药材料、电气设备等领域的相关研究逐渐成为热点^[13-16]。CNC 作为纳米增强、补强填料,可与 PVA 共混制备 PVA/CNC 复合薄膜。由于纳米粒子的尺寸效应、形态、CNC 在基体中的团聚现象会影响与 PVA 的混合均匀性,因此导致复合膜的综合性能下降^[17-18]。

文中就 CNC 在增强、补强 PVA/CNC 复合薄膜物理、力学性能领域的研究进展进行综述,提出改善薄膜物理、力学性能的建议,为 PVA/CNC 复合薄膜的研究提供参考。

1 PVA/CNC 复合材料的应用现状

PVA/CNC 复合材料具有良好的阻隔性、耐水性、稳定性和力学性能,在食品包装、医疗材料、传感器等应用领域表现出显著的优势。文中对 PVA/CNC 复合薄膜的应用领域进行了总结,见表 1。Nuruddin 等^[19]探讨了 PVA/CNC 薄膜在高阻隔包装的适用性,与传统的工程化聚合物相比,PVA/CNC 薄膜表现出优异的阻隔性能,甚至优于高屏蔽的乙烯-乙烯醇共聚物薄膜。Jahan 等^[20]利用 PVA/CNC 开发出通过捕获二氧化碳提高沼气质量的纳米复合膜,研究发现,膜对二氧化碳的渗透性和选择性会随着 CNC 含量的增加而增加。Han 等^[21]基于纤维素纳米晶-聚苯胺(CNC-PANI)复合材料,利用其在聚乙烯醇(PVA)基质中的渗透导电网络,开发了一款多功能天然皮肤型复合薄膜,将其作为柔性应变生物传感器。该复合薄膜显示出较强的机械强度(50.62 MPa)和高灵敏度(测量系数为 11.467),利用干铸和浸涂技术控制 CNC-PANI 填充物的排列,可调整其传感能力。该方

法在可穿戴电子学、人造皮肤电子学和机器人制造领域有着潜在的应用价值。Chowdhury 等^[22]研究了 PVA/CNC 复合膜的热导率,与常用于柔性电子器件的塑料薄膜相比,CNC/PVA 复合薄膜的导热系数提高了 4~14 倍,同时表现出优越的局部热点散热能力,为 CNC/PVA 复合膜在柔性电子器热管理中的潜在应用提供了基础。Lam 等^[23]将甘蔗渣中提取的 CNC 与 PVA 合成组织支架,利用 CNC 固有的刚性和优异的生物相容性增强了 PVA 材料的强度、弹性和保水性。该支架无细胞毒性,与人体皮肤细胞有良好的黏附性,表明 PVA/CNC 支架在生物医学领域具有研究价值。

研究 CNC 的尺寸和形态,以及交联剂和成膜工艺,对提高 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能、耐水性、热稳定性、阻隔性等具有理论参考价值,对拓宽 PVA/CNC 复合薄膜应用领域具有重要意义。

表 1 PVA/CNC 材料应用领域
Tab.1 Application fields of PVA/CNC materials

材料名称	使用性能	应用领域
PVA/CNC 复合 薄膜	阻隔性	食品包装
	渗透性	水过滤、气体过滤
	导电性	传感器
	导热性	电子器热管理系统
PVA/CNC 支架	生物相容性	组织工程支架

2 CNC 形貌对 PVA/CNC 复合薄膜性能的影响

通过分离植物、藻类、海洋动物及细菌等,即可得到 CNC。通常,CNC 的长度为 100~750 nm,直径为 2~25 nm,呈棒状或针状结构。根据来源和制备方法的不同,CNC 的尺寸、形态和结晶度有着显著差异,进而会影响其增强、补强效果^[24-25]。

酸水解天然纤维素通过断裂纤维素分子链中无定型区的葡萄糖单元间 β -1,4 糖苷键制备 CNC,结晶区排列紧密有序,不易被酸催化降解,进而制得结晶度较高的 CNC。酸解时间越长,则 CNC 的尺寸越小,形态可由棒状结构转变为球状结构。当无定形区被降解时,CNC 的结晶度得到提高^[26]。经硫酸水解后,CNC 具有大量羟基和磺酸基的功能化表面,可与 PVA 分子链上的羟基形成强烈的分子间氢键作用,这会提高 CNC 在 PVA 基体中的分散性,进而改善 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能。Kassab 等^[27]通过硫酸水解得到了 CNC、纤维素纳米纤维 CNF 和纤维素微纤维 CMF。CNC 和 CNF 相较于 CMF,对 PVA 薄膜的增强效果更好,PVA/CNC15(酸解 15 min)复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率相较于 PVA 薄膜,分别提高了约 26.3%和 12.7%,PVA/CNF 复合薄膜的拉伸强

度和断裂伸长率分别提高了约 48.6%和 33.8%, PVA/CMF 的拉伸强度和断裂伸长率分别降低了约 20.8%和 67.0%。这是由于 CNC 和 CNF 的尺寸更小、长径比更高, 导致 PVA 大分子链与纳米级纤维之间的分散性良好, 且产生了较强的界面相互作用, 进而使 PVA/CNC、PVA/CNF 复合薄膜的力学性能得到显著改善。微米级尺寸的 CMF 在 PVA 基体中发生了团聚现象, 导致 PVA/CMF 复合薄膜的力学性能下降。Kassab 等^[28]对比研究了不同水解时间的 CNC 对 PVA 的增强效果, 水解 15 min 和 30 min 后的 CNC 均呈针状结构, CNC15 的平均直径和长度分别为 (9±3) nm 和 (354±101) nm, CNC30 的平均直径和长度分别为 (5±2) nm 和 (329±98) nm。尺寸较小的 CNC30 在 PVA 基体中分散得更均匀, 且其结晶度比 CNC15 的结晶度约高 12%, 对 PVA 薄膜力学性能的影响较大。当 CNC15 的质量分数为 8%时, 其弹性模量和拉伸强度分别增加了约 107%和 78%。当 CNC30 的质量分数为 5%和 8%时, PVA/CNC30 复合薄膜较 PVA 薄膜的最大应变分别降低了约 29%和 34%。这是由于刚性纳米颗粒 CNC 的硬化效应, 导致局部应力集中, 随着 CNC 含量的增加, 最大应变逐渐降低。在类似研究中, 酸解 45 min 后的 CNC45 呈棒状结构, 直径和长度分别为 (20±5) nm 和 (290±20) nm, 相较于水解 300 min 后呈球状的 CNC300, CNC45 对 PVA/CNC 复合薄膜的综合性能的改善效果较好。当 CNC45 的质量分数为 5%时, 复合薄膜的吸水率相较于 PVA 薄膜的下降了约 25.32%, 拉伸强度提高了约 168%。一方面, CNC45 与 PVA 形成的分子间氢键作用, 减少了 PVA 链上游离羟基与水分子的结合, 降低了复合薄膜的吸水性, 促进了复合薄膜的结晶, 提高了复合薄膜的力学性能。另一方面, CNC45 的刚性特性也使其在 PVA 基体中有着显著的增强、补强效果, 显著提高了 PVA/CNC 复合薄膜的拉伸强度^[29]。Xu 等^[30]采用酶解法分离出平均直径为 30 nm 的球状结构 SCNC, 以及长度为 400~500 nm、宽度为 20 nm 的棒状结构 RCNC。长径比较大的 RCNC 在 PVA 基体内部形成了大量的桥键网络结构, 对 PVA 薄膜力学性

能的改善效果更加突出。当 RCNC 的质量分数为 1.0%时, PVA/RCNC 复合薄膜的拉伸强度和弹性模量分别比 PVA 薄膜的约高 100.62%和 120.97%。当 RCNC 的质量分数达到 2%时, 由于棒状结构 RCNC 发生了团聚现象, PVA/RCNC 复合薄膜的力学性能反而下降。与 RCNC 相比, 尺寸较小的 SCNC 在 PVA 基体中的分散性能更好。当 SCNC 的质量分数为 2%时, PVA/SCNC 复合薄膜的拉伸强度和弹性模量达到最大值, 分别比 PVA 薄膜的提高了约 69.88%和 38.92%。总结了不同形貌 CNC 对复合薄膜性能的影响, 见表 2。

3 CNC 的分散性对 PVA/CNC 复合薄膜性能的影响

CNC 在 PVA 基体中的不均匀分散导致 CNC 发生了聚集, 使得复合薄膜表面发生了应力集中现象, 严重影响了 CNC 对 PVA 薄膜物的增强、补强效果。为了改善 CNC 在 PVA 基体中的分散性, 可采用物理、化学及生物法对其进行改性, 通过引入稳定电荷, 或对 CNC 表面分子进行修饰, 生成新的基团, 以改善 CNC 的表面极性, 提高 CNC 与 PVA 间产生氢键的能力, 从而改善 CNC 的分散性。其中, 化学改性方法具有反应快、取代度高等优点, 改性后 CNC 的稳定性、分散性好, 可见化学改性方法是一种优异的 CNC 改性方法, 常见的方法有酯化改性、接枝共聚改性等^[31-32]。

酯化改性利用有机酸或无机含氧酸与 CNC 表面游离羟基发生脱水生成酯的化学反应, 经酯化改性后 CNC 的羟基数量减少、结晶度增加, 其表面呈现疏水性, 在溶液中的分散性得到提高。Yang 等^[33]研究了 CNC 与通过柠檬酸改性后的纤维素纳米晶体 mCNC 对 PVA 薄膜的增强效果, 与 CNC 相比, mCNC 的比表面积较大, 能够与 PVA 产生较强的氢键作用, 从而增加复合薄膜的力学性能。通过扫描电镜未观察到复合薄膜表面出现团聚及分离相, 因此表明 mCNC 的分散性良好。未经改性 CNC 的含量较高时, 易发生团聚, 分散性较差, 这严重影响了 PVA/CNC 复合

表 2 不同形貌 CNC 对复合薄膜性能的影响
Tab.2 Effect of CNC with different morphologies on properties of composite films

纤维素形貌	对薄膜性能的影响	参考文献
CMF < CNC [(367±101)nm, (7.4±2.2)nm] < CNF	CNC/PVA、CNF/PVA 复合薄膜的力学性能提高, PVA/CMF 复合薄膜的力学性能下降	Kassab 等 ^[27]
CNC15 的直径和长度分别为 (9±3) nm 和 (354±101) nm, CNC30 的直径和长度分别为 (5±2) nm 和 (329±98) nm	PVA/CNC15 复合薄膜的力学性能得到提高, PVA/CNC30 复合薄膜产生脆性, 力学性能降低	Kassab 等 ^[28]
CNC45 呈棒状结构, (20±5) nm, (290±20) nm; CNC300 呈球状结构, (50±10) nm	CNC45 对 PVA 的增强效果较好, 且提高了复合薄膜的耐水性	李育飞 ^[29]
球状结构 SCNC(30 nm), 棒状结构 RCNC(400~500 nm, 20 nm)	在低浓度下 RCNC 对提高复合薄膜力学性能的效果较好	Xu 等 ^[30]

薄膜的柔韧性,而 mCNC 对复合薄膜柔韧性的影响较小。当 CNC 和 mCNC 的质量分数为 10%时, PVA/mCNC 复合薄膜的断裂伸长率较 PVA/CNC 复合薄膜的提高了约 67%,表明分散性能良好的 mCNC 在改善 PVA/CNC 复合薄膜柔韧性方面具有良好效果。与 PVA 薄膜相比, PVA/mCNC 复合薄膜的拉伸强度和弹性模量分别提高了约 48.6%和 115.8%,这也表明 mCNC 在增强、补强 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能方面具有积极的作用。此外, mCNC 的结晶度较高,水分子难以进入结晶区,导致 mCNC 增强、补强 PVA 薄膜的耐水性能得到显著提高,相较于 PVA/CNC 复合薄膜, PVA/mCNC 复合薄膜的水接触角提高了约 19%。

接枝共聚改性通过引入其他聚合物的方法,改善 CNC 与 PVA 的互溶性,从而提高 CNC 在 PVA 基体中的分散性。Li 等^[34]利用聚丙烯酰胺接枝纤维素纳米晶(CNC-g-PAM)改性 PVA,通过扫描电镜与透射电镜观察到 CNC 在 PVA 基体中的分散性良好,无团聚现象发生。这是因为 PAM 与 PVA 之间形成的分子间氢键作用有助于提高 CNC 在 PVA 基体中的分散性,随着 CNC-g-PAM 含量的增加,复合薄膜的弹性模量得到显著提高。Wang 等^[35]以乳酸(LA)为连接分子,将离子液体(IL)[VBIm][BF₄]接枝到硫酸水解的 CNC 表面,在水相介质中成功制备了阳离子化的 CNC(CNC-LA-IL),与 PVA 共混制备得到了 PVA/CNC-LA-IL 纳米复合膜。研究表明,离子液体的阻塞效应有效减少了 CNC 分子间氢键的数量,提高了 CNC 在 PVA 基体中的分散性能。接枝在 CNC 表面的[VBIm]⁺与游离的[BF₄]⁻分别与 PVA 的羟基氧和质子形成了离子相互作用,LA 的羧基与 PVA 的羟基形成了分子间氢键作用,增强了 CNC-LA-IL 与 PVA 之间的界面相互作用力,提高了 PVA/CNC-LA-IL 纳米复合薄膜的力学性能。与纯 PVA 薄膜相比, PVA/CNC-LA-IL 纳米复合膜的拉伸强度和韧性分别提高了约 92%和 166%。

4 化学交联对 PVA/CNC 复合薄膜性能的影响

化学交联通过交联剂与 PVA 和 CNC 之间形成化学键的方式,得到了致密稳定的三维交联网络结构,减小了 PVA/CNC 复合薄膜在水中的溶解度,有效提高了其热稳定性、力学性能和耐水性^[36]。常用的化学交联剂有醛、酸酐、羧酸等,其中醛类交联剂因交联度高而被广泛应用。戊二醛(GD)是常见的醛类交联剂,在 PVA/CNC 共混体系中,戊二醛与 PVA/CNC 的羟基发生缩醛反应,形成了致密的交联网络结构,达到了增强复合薄膜力学性能和耐水性的目的^[37]。Yang 等^[38]利用 GD 交联 PVA/CNC/木质素纳米颗粒

(LNP)制备了纳米复合薄膜, CNC-LNP 与 PVA 之间的氢键作用和 GD 的交联作用共同抑制了 PVA 分子链的运动,形成了稳定的交联网络结构, PVA/CNC/LNP 复合薄膜的热稳定性、耐水性和拉伸强度得到显著提高。

虽然醛类交联剂能增强薄膜的力学性能、耐水性和热稳定性,但此类交联剂具有一定的潜在毒性。无毒且安全性良好的酸或酸酐可与 PVA 形成酯键,减少 PVA 分子链上羟基的数量,并形成稳定的交联网络结构,减小 PVA 薄膜在水中的溶解度,增强复合薄膜的耐水性和力学性能^[39]。Song 等^[40]以马来酸酐(MAH)为交联剂,制备了结构稳定的 MAH 交联 PVA/CNC 复合薄膜,与 PVA 薄膜相比,交联 PVA/CNC 复合薄膜的热稳定性和拉伸强度分别提高了约 30.4%和 30.36%,吸水率降低了约 44.9%。这表明交联对提高 PVA/CNC 复合薄膜在高湿度环境下的应用有着积极的影响。Shalom 等^[41]研究了多元羧酸 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)作为交联剂对 PVA/CNC 复合薄膜物理、力学性能的改善效果,交联极大地增加了 PVA/CNC 复合薄膜的耐水性和力学性能。当相对湿度为 50%时,与未交联的 PVA 薄膜相比,交联 PVA/CNC 复合薄膜的拉伸强度和韧性分别提高了约 29.3%和 262%,这表明交联可有效增强 PVA/CNC 复合薄膜的力学强度和韧性。在水中浸泡 12 h 后,与 PVA 薄膜相比,交联 PVA/CNC 复合薄膜的吸水率降低了约 370%,表现出优异的耐水性能。洪铮铮等^[42]研究了聚丙烯酸(PAA)对 PVA/CNC 复合薄膜物理、力学性能的影响。基于酯化交联和 CNC 的高比表面积,增大了 PVA/CNC/PAA 复合薄膜的氢键和范德华力作用,在相对湿度为 0%时,与 PVA 薄膜相比,交联 PVA/CNC/PAA 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了约 11.6%和 42.4%。在相对湿度为 100%时, PVA/CNC/PAA 复合薄膜的断裂伸长率相较于 PVA 薄膜,提高了约 184.2%,这证明 PAA 能够显著改善 PVA/CNC 复合薄膜在高湿环境下的机械强度和韧性。

5 成膜方法对 PVA/CNC 复合薄膜性能的影响

5.1 流延成膜

流延成膜法是一种广泛应用于制备均一高分子共混体系复合薄膜的方法,可通过将 CNC 悬浮液与 PVA 溶液在一定条件下充分搅拌混合,在模具上浇铸、干燥制备 CNC/PVA 复合薄膜^[43]。Dey 等^[44]采用流延成膜法制备了厚度为 0.1 mm 的 PVA/CNC 复合薄膜,当 CNC 与 PVA 的质量比为 1:4 时,制备的复合薄膜结构均匀、致密,物理性能最佳,拉伸强度和断裂伸长率较 PVA 薄膜分别增加了约 50%和

62.9%。Li 等^[45]在 PVA-co-PE 纳米纤维悬浮液中加入 CNC,在环氧树脂基体上流延成膜,得到厚度约为 90 μm 的 CNC/PVA-co-PE 复合薄膜,该薄膜表面平整光滑,其最高透光率达到 91.2%,表现出良好的透明性。当 CNC 的质量分数为 2%时,CNC/PVA-co-PE 复合薄膜的拉伸强度提高到 PVA-co-PE 复合薄膜的近 1.7 倍,说明 CNC 对复合薄膜的机械强度具有明显的改善作用。Nassima 等^[46]将 CNC、氧化石墨烯纳米片(GON)与 PVA 共混,采用流延成膜法制备了 PVA/CNC/GON 复合薄膜,成膜表面均匀平整,结构致密稳定,与 PVA 薄膜相比,PVA/CNC/GON 复合薄膜的拉伸强度、韧性和弹性模量分别提高了约 124%、159%、320%。

采用流延成膜法制备 PVA/CNC 复合薄膜,操作简单,该膜可用做包装膜、保护膜和防护膜等。虽然流延成膜法有利于 PVA 与 CNC 的均匀混合,能有效提高 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能,但该法对溶液的流动性要求较高,且需注意控制材料的厚度和干燥过程,在操作时需要注意杂质污染和成膜不均匀等情况^[47]。

5.2 静电纺丝

静电纺丝法通过喷涂技术制备厚度均匀的 PVA/CNC 复合薄膜,具有流延成膜法无法比拟的优点,如成膜快、工艺可控等,且能改变复合薄膜的渗透性和导热性等,是一种通过纺丝纤维均匀紧密堆积的成膜方法。静电纺丝法能够直接、连续地制备 PVA 纤维,得到具有高长径比、高比表面积和多孔结构等特点的纤维^[48]。CNC 的添加有利于提高 PVA 静电纺丝纤维材料的力学性能,尤其是硫酸水解后的 CNC 表面带有负电荷,在纺丝中高电荷密度可增加喷射流上的静电压,克服聚合物溶液的表面张力,形成喷射细流,固化后得到均匀纤细且力学性能良好的 PVA/CNC 纳米复合纤维^[49-51]。此外,在电场力的作用下,CNC 在 PVA 基体中可有序整齐地排列,由静电纺丝法制备的 PVA/CNC 复合薄膜的结构更加致密稳定,可有效提高 PVA/CNC 复合薄膜的物理、力学性能^[52]。Park 等^[53]通过静电纺丝法制备了厚度约为 50 μm 的 PVA/CNC 复合薄膜,纳米纺丝纤维的直径为 120~411 nm,通过 TEM 观察到宽度为 (7 ± 2) nm,长度为 (300 ± 10) nm 的 CNC 纳米粒子在纤维中均匀分散,PVA/CNC 纳米纺丝纤维排列整齐,PVA/CNC 复合薄膜的弹性模量和拉伸强度较 PVA 薄膜最大提高了约 83%和 52.3%。基于 CNC 与 PVA 之间的氢键作用,PVA/CNC 复合薄膜的骨架刚度增加,导热率提高到 PVA 静电纺丝薄膜的近 3.5 倍。Huan 等^[54]采用静电纺丝法制备了直径约为 200 nm 的 PVA/CNC 纳米纺丝纤维堆积成膜,对比了 PVA 薄膜和 PVA/CNC 静电纺丝复合薄膜的力学性能,研究结果表明,随着 CNC 浓度的增加,成膜纤维的排列由松

散堆积逐渐转变为紧密排列,当 CNC 的质量分数为 20%时,PVA/CNC 静电纺丝复合薄膜的拉伸强度较 PVA 薄膜提高了约 140%。

采用静电纺丝法制备 PVA/CNC 复合薄膜,可有效提高其机械强度,并可通过调节成膜厚度、孔隙率、纺丝纤维的排列方式、纤维直径等相关参数,以及添加抗菌剂、包埋酶制剂等方式对 PVA/CNC 静电纺丝复合薄膜进行功能化修饰,开发的 PVA/CNC 静电纺丝复合薄膜在包装材料、过滤材料及传感器等方面得到广泛应用^[55-57]。然而,采用静电纺丝法制备的 PVA/CNC 复合薄膜同样会受到诸多因素的影响,例如 PVA/CNC 纺丝液的黏度、导电率和表面张力等。除此之外,电压、喷射距离、温度、湿度、气流等变量对 PVA/CNC 复合薄膜的性能也有显著影响^[58-59]。

5.3 层层自组装

相较于静电纺丝法,层层自组装法制备的薄膜受外因的影响较小,可通过构造多层自组装结构、调整自组装层厚度及排列方式等途径提高 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能。层层自组装法是基于逐层交替沉积而形成多层聚合物的方法,具有多层结构形貌和多层界面效应的优点,不仅可以控制薄膜的厚度和结构,还可以通过引入纳米材料、生物大分子和导电聚合物等方法改善薄膜的物理、力学性能^[60-61]。CNC 与 PVA 之间可通过氢键作用自组装成相互连接的多层薄膜结构,进而增加 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能和气体阻隔性能^[62]。Ogunsona 等^[63]采用层层自组装法制备了 PVA/CNC 复合薄膜,利用 CNC 与 PVA 间的氢键作用构建了多层复合薄膜结构,通过分子间氢键形成厚度约为 23 μm 的束状网络结构的 CNC 层,可比 PVA 层承受更大的应力作用。与流延成膜相比,层层自组装的 PVA/CNC 复合薄膜的拉伸强度和弹性模量得到大幅提高,当 CNC 的质量分数为 10%时,三层结构的 PVA/CNC 复合薄膜(PCP 结构)的弹性模量和拉伸强度分别增加了约 2 300%和 415%,且氧气渗透被完全阻断,表明多层结构的 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能和气体阻隔性能得到显著提升。

由于层层自组装法制备的 PVA/CNC 复合薄膜主要依靠 PVA 与 CNC 之间的氢键作用,因而存在稳定性不足的问题,且操作耗时较长,成膜厚度也有一定的局限性。不过,采用层层自组装法制备的 PVA/CNC 复合薄膜具有多层结构和多界面效应等特点,有利于改善复合薄膜的机械强度、渗透效果和导电能力,在食品包装、药物缓释、选择性渗透薄膜、生物传感器等领域应用广泛^[64-67]。

总结了不同成膜方式对复合薄膜性能的影响因素及优缺点,如表 3 所示。不同成膜方式对复合薄膜的结构及性能的影响差别较大,可根据实际应用需要选择相应的成膜方式。

表 3 PVA/CNC 复合薄膜成膜方式及其优缺点
Tab.3 Forming method of PVA/CNC composite films and its advantages and disadvantages

成膜方式	对薄膜性能的影响因素	优点	缺点
流延成膜	膜表面状态、成膜厚度	操作简单, 体系共混均匀	对成膜液的流动性要求较高, 在干燥过程中易受环境因素的影响, 效率较低
静电纺丝	纺丝纤维的直径、堆积方式、厚度	成膜快, 工艺可控, 成膜参数可调	工艺复杂, 对设备的要求较高
层层自组装	组装层的厚度、数量、结构	结构组成灵活, 易于薄膜的改性	效率较低, 薄膜稳定性较差

6 结语

PVA 是一种具有良好成膜性、力学性能、生物相容性的生物可降解材料, 将 CNC 与 PVA 共混制备复合薄膜, 可以改善 PVA 遇水易溶胀的缺陷, 提升其耐水性、物理性能、力学性能, 满足实际应用中的不同需求。通过研究 CNC 的形貌, CNC 在 PVA 基体中的分散情况, 以及化学交联改性、成膜工艺等, 可为改善 PVA/CNC 复合薄膜的力学性能、气体阻隔性、耐热性等提供研究思路, 拓宽 PVA/CNC 复合薄膜的功能, 并推动其在诸多领域的应用。目前, 针对 PVA/CNC 复合薄膜的研究主要集中于对合成途径和改性方法的研究, 未来可尝试研究多种因素的协同效应对 PVA/CNC 复合薄膜物理、力学性能的影响, 关注复合薄膜制备过程的环境污染和资源过度消耗等问题, 评估 PVA/CNC 复合薄膜的降解能力和降解机理, 进一步提高 PVA/CNC 复合薄膜的综合使用性能。

参考文献:

- [1] 潘永刚. 《“十四五”循环经济发展规划》解读——加快废旧物资循环利用体系建设 构建循环经济发展新格局[J]. 再生资源与循环经济, 2021, 14(7): 23.
PAN Yong-gang. Interpretation of the "14th Five-Year" Circular Economy Development Plan — Accelerating the Construction of Waste Materials Recycling System and Constructing a New Pattern of Circular Economy Development[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2021, 14(7): 23.
- [2] ASLAM M, MUHAMMAD K A, MAZHAR Z. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2018, 58(12): 2119-2132.
- [3] NOSHIRVANI N, HONG W, GHANBARZADEH B, et al. Study of Cellulose Nanocrystal Doped Starch-Polyvinyl Alcohol Bionanocomposite Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107(Pt B): 2065-2074.
- [4] 杨眉, 陈袁曦, 于冬云, 等. 细菌纤维素/聚乙烯醇复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(8):

20-24.

YANG Mei, CHEN Yuan-xi, YU Dong-yun, et al. Preparation and Characterization of Bacterial Cellulose/Poly(Vinyl Alcohol) Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8): 20-24.

- [5] 邓雨希, 关鹏飞, 左迎峰, 等. 基于互穿交联结构的 PVA-硅酸钠杂化改性杨木的制备与性能[J]. 材料导报, 2021, 35(10): 10221-10226.
DENG Yu-xi, GUAN Peng-fei, ZUO Ying-feng, et al. Preparation and Properties of PVA-Sodium Silicate Hybrid Modified Poplar with Interpenetrating and Cross-Linking Structure[J]. Materials Reports, 2021, 35(10): 10221-10226.
- [6] SIRVIÖ J A, HONKANIEMI S, VISANKO M, et al. Composite Films of Poly(Vinyl Alcohol) and Bifunctional Cross-Linking Cellulose Nanocrystals[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(35): 19691-19699.
- [7] 黎根盛, 曾晖, 李瑞, 等. 水溶性 PVA 薄膜的制备及其改性研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(2): 77-79.
LI Gen-sheng, ZENG Hui, LI Rui, et al. Preparation and Modification of Water-Soluble PVA Films[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(2): 77-79.
- [8] KARGARZADEH H, MARIANO M, HUANG J, et al. Recent Developments on Nanocellulose Reinforced Polymer Nanocomposites: A Review[J]. Polymer, 2017, 132: 368-393.
- [9] KARGARZADEH H, HUANG J, LIN N, et al. Recent Developments in Nanocellulose-Based Biodegradable Polymers, Thermoplastic Polymers, and Porous Nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 87: 197-227.
- [10] 张电子, 史豪, 张晓潭, 等. MC 尼龙 6/纤维素纳米晶复合材料原位制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7): 1-7.
ZHANG Dian-zi, SHI Hao, ZHANG Xiao-tan, et al. In-Situ Preparation and Performance of MC Nylon 6/Cellulose Nanocrystalline Composites[J]. Engineering

- Plastics Application, 2021, 49(7): 1-7.
- [11] 张春梅, 宋玉, 刘双会, 等. 聚乳酸/改性纤维素纳米晶的热稳定性和结晶性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6): 103-107.
- ZHANG Chun-mei, SONG Yu, LIU Shuang-hui, et al. Thermal Stability and Crystallization Properties of Polylactide/Modified Cellulose Nanocrystals[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6): 103-107.
- [12] YOUNAS M, NOREEN A, SHARIF A, et al. A Review on Versatile Applications of Blends and Composites of CNC with Natural and Synthetic Polymers with Mathematical Modeling[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 591-626.
- [13] BI Jing-ran, TIAN Chuan, ZHANG Gong-liang, et al. Novel Procyanidins-Loaded Chitosan-Graft-Polyvinyl Alcohol Film with Sustained Antibacterial Activity for Food Packaging[J]. Food Chemistry, 2021, 365: 130534.
- [14] LIU Xian, CHEN Chang-jie, SUN Jiu-sheng, et al. Development of Natural Fiber-Based Degradable Nonwoven Mulch from Recyclable Mill Waste[J]. Waste Management, 2021, 121: 432-440.
- [15] SHARMA D, SATAPATHY B K. Optimally Controlled Morphology and Physico-Mechanical Properties of Inclusion Complex Loaded Electrospun Polyvinyl Alcohol Based Nanofibrous Mats for Therapeutic Applications[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2021, 32(9): 1182-1202.
- [16] LIU Huan-huan, SONG Wei, YU Ye, et al. Black Phosphorus-Film with Drop-Casting Method for High-Energy Pulse Generation from Q-Switched Er-Doped Fiber Laser[J]. Photonic Sensors, 2019, 9(3): 239-245.
- [17] FAN Li, ZHANG Hui, GAO Meng-xi, et al. Cellulose Nanocrystals/Silver Nanoparticles: *in-Situ* Preparation and Application in PVA Films[J]. Holzforschung, 2020, 74(5): 523-528.
- [18] POPESCU M C. Structure and Sorption Properties of CNC Reinforced PVA Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 101: 783-790.
- [19] NURUDDIN M, CHOWDHURY R A, SZETO R, et al. Structure-Property Relationship of Cellulose Nanocrystal-Polyvinyl Alcohol Thin Films for High Barrier Coating Applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(10): 12472-12482.
- [20] JAHAN Z, NIAZI M B K, HÄGG M B, et al. Cellulose Nanocrystal/PVA Nanocomposite Membranes for CO₂/CH₄ Separation at High Pressure[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 554: 275-281.
- [21] HAN Lian, ZHANG Hao-yu, YU Hou-yong, et al. Highly Sensitive Self-Healable Strain Biosensors Based on Robust Transparent Conductive Nanocellulose Nanocomposites: Relationship Between Percolated Network and Sensing Mechanism[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 191: 113467.
- [22] CHOWDHURY R A, RAI A, GLYNN E, et al. Superior, Processing-Dependent Thermal Conductivity of Cellulose Nanocrystal-Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films[J]. Polymer, 2019, 164: 17-25.
- [23] LAM N T, CHOLLAKUP R, SMITTHIPONG W, et al. Utilizing Cellulose from Sugarcane Bagasse Mixed with Poly(Vinyl Alcohol) for Tissue Engineering Scaffold Fabrication[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 100: 183-197.
- [24] LI Zhang-kang, BAI Hui-yu, ZHANG Sheng-wen, et al. DN Strategy Constructed Photo-Crosslinked PVA/CNC/P(NIPAm-co-AA) Hydrogels with Temperature-Sensitive and PH-Sensitive Properties[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(16): 13453-13460.
- [25] 金克霞, 江泽慧, 马建锋, 等. 纤维素纳米晶基导电复合材料的应用进展[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1521-1524.
- JIN Ke-xia, JIANG Ze-hui, MA Jian-feng, et al. Application Progress of Cellulose Nanocrystals-Based Electroconductive Composites[J]. Materials Reports, 2020, 34(S2): 1521-1524.
- [26] RASHEED M, JAWAID M, PARVEEZ B, et al. Morphological, Chemical and Thermal Analysis of Cellulose Nanocrystals Extracted from Bamboo Fibre[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 160: 183-191.
- [27] KASSAB Z, EL ACHABY M, TAMRAOUI Y, et al. Sunflower Oil Cake-Derived Cellulose Nanocrystals: Extraction, Physico-Chemical Characteristics and Potential Application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 136: 241-252.
- [28] KASSAB Z, ABDELLAOUI Y, SALIM M H, et al. Micro- and Nano-Celluloses Derived from Hemp Stalks and Their Effect as Polymer Reinforcing Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 245: 116506.
- [29] 李育飞. 聚乙烯醇/纤维素复合材料的制备与性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016: 14-24.
- LI Yu-fei. Study on Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Composites[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016: 14-24.
- [30] XU Jia-tong, CHEN Xiao-quan, SHEN Wen-hao, et al. Spherical vs Rod-Like Cellulose Nanocrystals from Enzymolysis: a Comparative Study as Reinforcing Agents on Polyvinyl Alcohol[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 256: 117493.

- [31] 徐峻, 高艺, 吴祺祺, 等. 纤维素纳米晶的改性对其晶体结构及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 66-71.
XU Jun, GAO Yi, WU Qi-qi, et al. Effect of Modification of Cellulose Nanocrystals on Crystal Structure and Properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 66-71.
- [32] FOTIE G, GAZZOTTI S, ORTENZI M A, et al. Implementation of High Gas Barrier Laminated Films Based on Cellulose Nanocrystals for Food Flexible Packaging[J]. Applied Sciences, 2020, 10(9): 3201.
- [33] YANG Wei-jun, HE Xiao-yan, LUZI F, et al. Thermo-mechanical, Antioxidant and Moisture Behaviour of PVA Films in Presence of Citric Acid Esterified Cellulose Nanocrystals[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 161: 617-626.
- [34] LI Ben-gang, WU Chao, ZHANG Yan-dan, et al. Microstructure and Thermal and Tensile Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Films Reinforced by Polyacrylamide Grafted Cellulose Nanocrystals[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2020, 59(4): 223-234.
- [35] WANG Li, HU Jie, LIU Yun-xiao, et al. Ionic Liquids Grafted Cellulose Nanocrystals for High-Strength and Toughness PVA Nanocomposite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(34): 38796-38804.
- [36] LI Zhang-kang, WANG Da-wei, BAI Hui-yu, et al. Photo-Crosslinking Strategy Constructs Adhesive, Superabsorbent, and Tough PVA-Based Hydrogel Through Controlling the Balance of Cohesion and Adhesion[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(1): 1900623.
- [37] MEHROTRA T, ZAMAN M N, PRASAD B B, et al. Rapid Immobilization of Viable *Bacillus Pseudomycoloides* in Polyvinyl Alcohol/Glutaraldehyde Hydrogel for Biological Treatment of Municipal Wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(9): 9167-9180.
- [38] YANG Wei-jun, QI Guo-chuang, KENNY J M, et al. Effect of Cellulose Nanocrystals and Lignin Nanoparticles on Mechanical, Antioxidant and Water Vapour Barrier Properties of Glutaraldehyde Crosslinked PVA Films[J]. Polymers, 2020, 12(6): 1364.
- [39] SUGANTHI S, MOHANAPRIYA S, RAJ V, et al. Tunable Physicochemical and Bactericidal Activity of Multicarboxylic-Acids-Crosslinked Polyvinyl Alcohol Membrane for Food Packaging Applications[J]. ChemistrySelect, 2018, 3(40): 11167-11176.
- [40] SONG Mei-li, YU Hou-yong, GU Ji-ping, et al. Chemical Cross-Linked Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanocrystal Composite Films with High Structural Stability by Spraying Fenton Reagent as Initiator[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113: 171-178.
- [41] SHALOM T B, NEVO Y, LEIBLER D, et al. Cellulose Nanocrystals (CNCS) Induced Crystallization of Polyvinyl Alcohol (PVA) Super Performing Nanocomposite Films[J]. Macromolecular Bioscience, 2019, 19(3): 1800347.
- [42] 洪铮铮, 蒋学, 王鸿博, 等. 丙烯酸原位聚合改性纤维素纳米晶体/聚乙烯醇复合膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(2): 163-167.
HONG Zheng-zheng, JIANG Xue, WANG Hong-bo, et al. Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystalline and Polyvinyl Alcohol Modified by Poly(acrylic acid) Films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(2): 163-167.
- [43] SHAHEER A K, ATAUR R, FATIMA B D I. The Impact of Film Thickness on the Properties of ZnO/PVA Nanocomposite Film[J]. Materials Research Express, 2021, 8(7): 075002.
- [44] DEY D, DHARINI V, PERIYAR S S, et al. Physical, Antifungal, and Biodegradable Properties of Cellulose Nanocrystals and Chitosan Nanoparticles for Food Packaging Application[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 860-869.
- [45] LI Mu-fang, ZHAO Xu, LI Ying-ying, et al. Synergistic Improvement for Mechanical, Thermal and Optical Properties of PVA-co-PE Nanofiber/Epoxy Composites with Cellulose Nanocrystals[J]. Composites Science and Technology, 2020, 188: 107990.
- [46] NASSIMA E M, MOUNIR E A, AZIZ F, et al. Synergistic Effect of Cellulose Nanocrystals/Graphene Oxide Nanosheets as Functional Hybrid Nanofiller for Enhancing Properties of PVA Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 239-248.
- [47] JAHAN Z, NIAZI M B K, HÄGG M B, et al. Decoupling the Effect of Membrane Thickness and CNC Concentration in PVA Based Nanocomposite Membranes for CO₂/CH₄ Separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 204: 220-225.
- [48] LIN J H, CHIANG K C, HUANG C L, et al. Preparation and Property Evaluations of Polyvinyl Alcohol (PVA)/Graphene Nanosheets (GNs) Composite Nanofibrous Mats by Using Electrospinning[J]. Advanced Materials Research, 2014, 910: 226-229.
- [49] HAN Jing-quan, WANG Si-wei, ZHU Sai-ling, et al. Electrospun Core-Shell Nanofibrous Membranes with

- Nanocellulose-Stabilized Carbon Nanotubes for Use as High-Performance Flexible Supercapacitor Electrodes with Enhanced Water Resistance, Thermal Stability, and Mechanical Toughness[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(47): 44624-44635.
- [50] SUN Wei, HUANG Liang-liang, ZHANG Pei-hua. Preparation and Properties of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Blended Fiber Membrane for Medical Dressing[J]. *Journal of Donghua University (English Edition)*, 2019, 36(5): 466-470.
- [51] ZHAO Xiao-juan, ZHENG Hong-zhi, QU Dan, et al. A Supramolecular Approach towards Strong and Tough Polymer Nanocomposite Fibers[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(19): 10361-10366.
- [52] 王栋, 宣丽慧, 李超, 等. 静电纺纤维素纳米晶体/壳聚糖-聚乙烯醇复合纳米纤维的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(4): 964-972.
- WANG Dong, XUAN Li-hui, LI Chao, et al. Preparation and Characterization of Electrospun Cellulose Nanocrystals/Chitosan-Polyvinyl Alcohol Composite Nanofibers[J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 2018, 35(4): 964-972.
- [53] PARK Y, YOU M, SHIN J, et al. Thermal Conductivity Enhancement in Electrospun Poly(Vinyl Alcohol) and Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocrystal Composite Nanofibers[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 3026.
- [54] HUAN Si-qi, BAI Long, CHENG Wan-li, et al. Manufacture of Electrospun All-Aqueous Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocrystal Composite Nanofibrous Mats with Enhanced Properties through Controlling Fibers Arrangement and Microstructure[J]. *Polymer*, 2016, 92: 25-35.
- [55] LI Ke, LI Chuan-ming, TIAN Hua-feng, et al. Multifunctional and Efficient Air Filtration: A Natural Nanofilter Prepared with Zein and Polyvinyl Alcohol[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(8): 2000239.
- [56] PURWAR R, SRIVASTAVA C M. Electrospun Sericin/PVA/Clay Nanofibrous Mats for Antimicrobial Air Filtration Mask[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(8): 1206-1216.
- [57] 邓理, 张建奇, 孙浩, 等. 基于静电纺丝纳米纤维膜的光纤湿度传感器[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(9): 196-202.
- DENG Li, ZHANG Jian-qi, SUN Hao, et al. Optical Fiber Temperature and Humidity Sensor Based on Film Prepared by Electrospinning Nanofibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(9): 196-202.
- [58] JIRKOVEC R, ERBEN J, SAJDL P, et al. The Effect of Material and Process Parameters on the Surface Energy of Polycaprolactone Fibre Layers[J]. *Materials & Design*, 2021, 205: 109748.
- [59] JIANG Guo-jun, JOHNSON L, XIE Sheng. Investigations into the Mechanisms of Electrohydrodynamic Instability in Free Surface Electrospinning[J]. *Open Physics*, 2019, 17(1): 313-319.
- [60] CHAUDHARI S, CHO K, JOO S, et al. Layer-by-Layer of Graphene Oxide-Chitosan Assembly on PVA Membrane Surface for the Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(2): 411-421.
- [61] PAN Ying, LIU Long xiang, SONG Lei, et al. Reinforcement of Layer-by-Layer Self-Assembly Coating Modified Cellulose Nanofibers to Reduce the Flammability of Polyvinyl Alcohol[J]. *Cellulose*, 2019, 26(5): 3183-3192.
- [62] KANDEH S H, AMINI S, EBRAHIMZADEH H. Simultaneous Trace-Level Monitoring of Seven Opioid Analgesic Drugs in Biological Samples by Pipette-Tip Micro Solid Phase Extraction Based on PVA-PAA/CNT-CNC Composite Nanofibers Followed by HPLC-UV Analysis[J]. *Microchimica Acta*, 2021, 188(8): 275.
- [63] OGUNSONA E O, MEKONNEN T H. Multilayer Assemblies of Cellulose Nanocrystal-Polyvinyl Alcohol Films Featuring Excellent Physical Integrity and Multi-Functional Properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 56-67.
- [64] RIVERO P J, ESPARZA J, SAN MARTÍN R, et al. Antibacterial Activity of Photocatalytic Metal Oxide Thin Films Deposited by Layer-by-Layer Self-Assembly[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2021, 21(5): 2855-2863.
- [65] LI Xin, VIEWEGER M, GUO Pei-xuan. Self-Assembly of Four Generations of RNA Dendrimers for Drug Shielding with Controllable Layer-by-Layer Release[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(31): 16514-16525.
- [66] LI Yu-feng, TANG Zong-jun, WANG Wen-lin, et al. Improving Air Barrier, Water Vapor Permeability Properties of Cellulose Paper by Layer-by-Layer Assembly of Graphene Oxide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253: 117227.
- [67] CORREIA A R, SAMPAIO I, COMPARETTI E J, et al. Detecting Cancer Cells with a Highly Sensitive LBL-Based Biosensor[J]. *Talanta*, 2021, 233: 122506.