

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220145

TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展

惠岚峰, 王 宇, 耿合斌

(天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要: 制取纤维素纳米纤维有许多方法,如化学法、物理法、生物法等.其中,TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基)氧化法是最常用的制取纤维素纳米纤维的方法之一,本文综述了关于 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维制备工艺及近年来国内外应用的最新进展.文章内容主要涉及 TEMPO 的催化氧化体系、TEMPO 氧化法制备纤维素纳米纤维工艺的改进,以及 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维(TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, TOCNs)在复合材料方面的应用研究进展,同时提出该体系存在的问题及今后的发展方向.

关键词: TEMPO 氧化法; TEMPO 氧化纤维素纳米纤维; 复合材料

中图分类号: O636.1⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2023)01-0075-06

Research Progress in Preparation and Application of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers

HUI Lanfeng, WANG Yu, GENG Hebin

(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: There are many ways to prepare cellulose nanofibers, such as chemical, physical and biological methods, among which TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical) oxidation method is one of the most commonly used methods for preparing cellulose nanofibers. In this article we review the preparation process of TOCNs and the latest progress in application of TOCNs at home and abroad, including the TEMPO-mediated oxidation system, the improvement of TEMPO oxidation process for preparing cellulose nanofibers, and the latest application of TOCNs in composite materials. Furthermore, we discuss the existing problems and future development of the system.

Key words: TEMPO oxidation; TOCNs; composite materials

纤维素是植物通过光合作用产生的有机物,是自然界中最丰富的一种可再生资源^[1].地球上纤维素的产量每年可达数百亿吨,纤维素主要存在于棉花、林木、草类等植物原料中.由于自然界中的植物每年都在不断地繁殖与更替,所以纤维素可以成为取之不尽的可再生生物质资源.纤维素具有可再生、可生物化学降解、机械性能较好等特点.目前,纤维素在应用方面仍有一定的局限性,比如纤维素结晶度比较高并且氢键数目较多,不利于其溶于水及有机溶剂,因此在加工利用方面相对困难.

以纤维素为原料制备的纤维素纳米纤维,具有天

然再生、可生物降解、生物相容性好、热稳定性好等诸多优良特性.具有独特优势的纤维素纳米纤维可有效解决纤维素应用的局限性,它比纤维素拥有更大的应用潜能.纤维素纳米纤维在生物医学、生物材料、聚合纳米材料等方面的应用价值已经受到广泛的关注^[2].纤维素纳米纤维主要包括纤维素纳米晶体(CNC)、纤维素纳米丝(CNF)和细菌纤维素纳米纤维(BNC)^[3].目前,纤维素纳米纤维的制备方法有多种,主要包括化学法、物理法和生物法^[4].化学法是目前制备纤维素纳米纤维最常用的方法,化学法主要有酸解法和 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基

收稿日期: 2022-06-11; 修回日期: 2022-11-07

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0307901)

作者简介: 惠岚峰(1976—),男,吉林辽源人,教授, huipeak@163.com

(TEMPO)氧化法;物理法主要有高压均质法、溶胀超声法、精细研磨法;生物法主要有微生物合成法和酶解法.其中,TEMPO氧化法具有氧化选择性高、反应条件温和、反应效率较高等特性,已是目前广泛使用的制备纤维素纳米纤维的方法.本文综述了TEMPO氧化纤维素纳米纤维(TOCNs)的制备及其在应用方面的研究进展,主要包括TEMPO氧化法制备纤维素纳米纤维的技术改进及TOCNs在气凝胶、水凝胶、膜材料等方面的应用进展.

1 TEMPO氧化纤维素纳米纤维的制备

1.1 TEMPO氧化法制备纤维素纳米纤维

由文献[5]可知:在合适的温度及pH=10的水溶液中,TEMPO/NaBr/NaClO催化氧化体系可以选择性地将纤维素C6位上的伯醇羟基氧化为羧基,而不影响其他碳位官能团的变化.在催化氧化过程中,TEMPO和NaBr是催化剂,NaClO是氧化剂. TEMPO体系的氧化机理为:NaClO将NaBr氧化成NaBrO,NaBrO将TEMPO氧化成亚硝鎓离子,亚硝鎓离子氧化纤维素上的伯醇羟基为醛基(中间体),NaClO将醛基氧化为羧基,反应机理如图1^[6]所示.

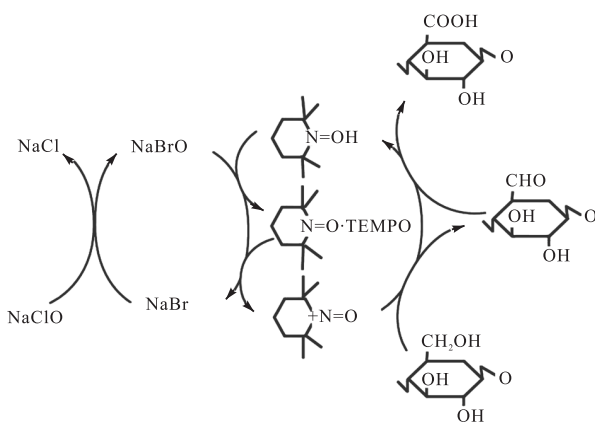


图1 碱性条件下纤维素被TEMPO/NaBr/NaClO体系氧化

Fig.1 Oxidation of cellulose by TEMPO/NaBr/NaClO under alkaline condition

在此基础上,Saito等^[7]开发出一种制备分散在水中的纤维素纳米纤维的方法,他们利用TEMPO介导的氧化体系对未经干燥和一次烘干的针叶木纤维素进行氧化,并对氧化纤维素进行机械处理,发现氧化后的天然纤维素经过连续机械处理,就可以获得分散在水溶液中的纤维素纳米纤维,由此开辟了TEMPO氧化法制备纳米纤维素的新领域.具体的制

备技术和方法^[7]如下:纤维素纤维(1g)悬浮于含TEMPO(0.016g,0.1mmol)和溴化钠(0.1g,1mmol)的水(100mL)中,加入盐酸调整溶液的pH为10.加入NaClO溶液(1.3~5.0mmol NaClO),在室温及500r/min的搅拌速率下进行反应,同时添加NaOH维持溶液pH为10. TEMPO氧化后的纤维素经过水洗和过滤后进行进一步的处理或分析.

1.2 TEMPO氧化法制备纤维素纳米纤维的改进

1.2.1 提高氧化速率及氧化程度

将TEMPO氧化法和超声波相结合可以提高纤维素纳米纤维的产量及羧基含量,还可提高TEMPO氧化反应的速率. Mishra等^[8]对超声波在TEMPO体系氧化天然纤维素生产纤维素纳米纤维中的应用进行研究,他们在以漂白阔叶木硫酸盐浆为原料生产纤维素纳米纤维的过程中引入超声波(频率分别为68kHz和170kHz),并且在不同温度(5、15、25、35、45℃)和两种pH范围(8.5~9.0、10.0~10.5)的条件下进行氧化反应;在25℃下被超声处理的、TEMPO体系氧化的纸浆的羧基含量增加10%~15%,与没有超声处理的TEMPO体系相比,纤维素纳米纤维产量提高约10%. Qin等^[9]将棉绒纸浆在TEMPO/NaBr/NaClO体系中进行超声(频率为40kHz)氧化,不使用超声处理的TEMPO氧化纤维的羧基含量仅为1.1mmol/g,而使用超声处理的TEMPO氧化纤维的羧基含量可达1.66mmol/g;在超声波作用下氧化2h后,羧基含量由0增至1.1mmol/g,而未使用超声处理的体系,氧化3h后羧基含量才由0增至1mmol/g,氧化速率明显提高. 郑苗苗等^[10]以阔叶木为原料,在利用TEMPO体系进行氧化的同时,结合超声波技术制备纤维素纳米纤维,当反应进行8h时,TOCNs羧基含量达到1.48mmol/g,而超声协同TEMPO氧化法制备的氧化纤维素纳米纤维(UTOCNs)的羧基含量为1.89mmol/g.应用超声技术体系得到的纤维素纳米纤维的羧基含量、氧化速率均比未利用超声技术体系的高.超声处理可以破坏纤维表面,增加其与反应试剂的接触面积,可使更多羧基引入至纤维素表面,有效提高TEMPO氧化的氧化速率及氧化程度.

1.2.2 增加羧基含量

增加纤维素纳米纤维的羧基含量,可使其应用领域更加宽广.在TEMPO氧化法制备的TOCNs中,向纤维素纳米纤维分子中引入更多的羧基,就意味着可以为其表面改性提供更多的位点.带有羧酸基团的纤维素纳米纤维薄膜可以捕获重金属阳离子,可以

用于水的净化^[11];较小尺寸氢氧化钙纳米颗粒的形成也依赖于羧基化纤维素纳米纤维对钙离子的吸附作用^[12]。随着纤维素纳米纤维羧基含量的增加,其与多壁碳纳米管组成的复合薄膜的抗拉应力也会越来越大^[13]。TOCNs 通过其羧基和硅纳米颗粒之间的氢键实现了硅阳极的有效黏附,因此可作为硅阳极黏合剂的通用添加剂^[14]。

为了提高纤维素纳米纤维的羧基含量,不少研究者从多个方面对 TEMPO 催化氧化体系进行改进。钱赟^[15]在传统的 TEMPO 氧化制备纤维素纳米纤维方法的基础上,使用 NaOH 润胀和 PFI 打浆对针叶浆纤维进行预处理,结果发现:浆料先经过 NaOH 润胀和 PFI 打浆处理,再通过 TEMPO 催化氧化体系氧化得到的纤维素纳米纤维的长度为几微米到十几微米,并且此方法用少量的 NaClO 就可得到含有较高羧基含量的纤维素纳米纤维,减少了氧化剂的使用量。戴磊^[16]用甲酸对木浆纤维素原料进行预处理,并用 TEMPO 氧化法催化氧化预处理后的木浆纤维素,结果发现:甲酸预处理可以脱除木浆纤维素原料中的木素及半纤维素等组分,促使纤维产生细小纤维,有效提高 TEMPO 催化氧化纤维素的反应速率,氧化后纤维素纳米纤维的羧基含量提高。吴慧等^[17]为提高 TEMPO 氧化纤维素的氧化度,先采用 DMAc(N,N-二甲基乙酰胺)/LiCl 溶解体系对纤维素进行预处理,使纤维素 I 结构被破坏,再进行 TEMPO 体系氧化,制备出了高羧基含量的 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维,其羧基含量可达 2.02 mmol/g。

除了在氧化前对纤维素进行预处理可提高纤维素纳米纤维的羧基含量外,增加 NaClO 的用量也可以提高纤维素纳米纤维的羧基含量。Mao 等^[18]研究 TEMPO/NaBr/NaClO 体系对热磨机械浆纤维氧化的影响,结果表明:NaBr 和 TEMPO 的浓度主要影响反应速率,当两者浓度增大时,反应速率增加,但对机械浆上羧基基团的形成影响不大;NaClO 浓度对羧基含量有较大影响,当 NaClO 浓度增大时,羧基含量明显增加。这是因为 NaClO 是氧化剂,而 TEMPO 和 NaBr 是催化剂^[5]。吴波等^[19]以毛竹粉为原料,利用 TEMPO 催化氧化技术和超声处理技术(超声频率为 45 kHz)相结合的方法制备纤维素纳米纤维,通过改变 NaClO 与纤维素的质量比,研究 NaClO 添加量对纤维素纳米纤维的羧基含量、长径比、纤维形态的影响,研究发现:随着 NaClO 添加量的增加,纤维素纳米纤维的羧基含量提高,长径比增大。

此外,在有机溶剂中也能制得纤维素纳米纤维。Okita 等^[20]将 TEMPO 氧化纤维素(TOCs)单独分散在极性非质子有机溶剂(N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等)中,通过将 TOCs 的羧酸钠基团转化为游离羧基,获得的 TOCs 得率较高。由此表明 TOCNs 不仅可以在水溶液中分散,还可以在有机溶剂中进行分散。在有机溶剂中,用均质机对 TOCs 进行处理,也可获得纤维素纳米纤维,但是其能耗要高于在水溶液中的处理。

2 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的应用

2.1 气凝胶

气凝胶是一种具有高比表面积、高孔隙率、低密度特性,以气体为分散介质的新型多孔材料^[21-23]。纤维素纳米纤维气凝胶是目前常用的一类气凝胶,因其兼备良好的生物相容性和部分纤维素特性而被应用于吸附材料或碳气凝胶前体^[24]。纤维素纳米纤维气凝胶可提供稳定的三维多孔结构,它不仅可用于油水的吸附分离,还可以作为催化剂或负载催化剂的载体。Chen 等^[25]利用 TOCNs 为原料进行炭化制备碳纳米原纤维(CTOCN),然后通过简单的水热法获得 CTOCN/MnO₂ 复合气凝胶,该气凝胶保持高度多孔的三维结构,具有良好的电化学性能和优良的循环寿命,为构建超级电容器电极材料提供了一种可行的方法。Kiliyankil 等^[26]制备出了一种新型的除臭剂,它能够选择性地去除有气味的化学物质,而除臭剂本质上是一种纳米结构的气凝胶,由 TOCNs、过渡金属二价阳离子(Ni²⁺、Co²⁺和 Cu²⁺)和碳纳米管(CNT)组成;与活性炭相比,该气凝胶对氨、三甲胺、硫化氢和甲硫醇的选择性吸附能力更强。

2.2 水凝胶

水凝胶是一种具有三维结构的介于液体与固体之间的高分子聚合物,是以水为分散介质的凝胶。水凝胶具有良好的吸水性、保水性、生物相容性、分子可设计性,近十年来它在农业、医学、食品和能源电子等领域都有着大量的应用。Lin 等^[27]采用自由基聚合的方法制备了一种基于 TOCNs 和金属有机骨架材料 MIL-100(Fe)的 MC 水凝胶,用于提高肥料和水的利用率,受 MOF MIL-100(Fe)的微孔结构的影响,所制备的 MIL-100(Fe)含量为 10%的水凝胶 MC-10% 具有较好的保水性能和较好的尿素缓释性

能. Isobe 等^[28]在使用 LiOH/尿素溶液制备的纤维素水凝胶上,用 NaClO/NaBr 进行 TEMPO 介导的自由基催化氧化,成功地将羧基引入纤维素水凝胶的表面. 该水凝胶不仅可以大量吸附 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 等有害金属离子,而且在进行酸处理和洗涤后可以重复使用. 水凝胶在食品包装领域的应用也有着巨大的潜力. Shaghaleh 等^[29]基于 TOCNs 和食品级阳离子改性共聚物聚(N-异丙基丙烯酰胺-丙烯酰胺),开发了用于新鲜后熟水果包装的温度/pH 响应型水凝胶薄膜. Barbu 等^[30]为了提高抗肿瘤药物的疗效并降低其外周毒性,开发了一种新的药物递送系统. 他们将叶酸接枝到 TOCNs 的表面,由此形成一个胶体系统,该系统负载了多柔比星作为模型抗肿瘤剂. 与游离的多柔比星相比,该系统显示了人体细胞对多柔比星的吸收有所增加,表明有可能提高药物的治疗效果.

2.3 强度、硬度材料

TOCNs 有着优良的力学强度,其平均强度范围为 1.6 ~ 3 GPa^[31],强度与多壁碳纳米管相近,这使它成为增强复合材料的最佳选择之一. Dai 等^[32]使用 TEMPO 氧化废旧印刷纸形式的纤维素,向纤维素中引入更多的羧基,将羧基含量为 1.451 mmol/g 的 TEMPO 氧化废纤维素(TOWC)作为旧瓦楞纸箱(OCC)纤维网络的增强材料;TOWC 的加入显著提高了样品的拉伸强度和其他强度性能,这是由于 TEMPO 氧化后纤维表面羧基含量的增加,使得纤维网络中的氢键含量和互穿能力随之提高. Cheng 等^[33]将 TOCNs 作为一种绿色添加剂加入水性聚氨酯(WPU)涂层中,以提高涂层的力学性能. 力学性能的提高可归因于 TOCNs 与 WPU 涂层通过氢键形成的良好的相容性以及较强的界面黏附性;随着 TOCNs 的加入,涂层的硬度提高,但对涂层的表面粗糙度和黏附强度有负面影响. Pitiphatharaworachot 等^[34]在热塑性淀粉(TPS)基质中加入 TEMPO 氧化竹纤维素纳米纤维(TOBCNs),制备不同 TOBCNs 用量的 TOBCNs/TPS 纳米复合膜. 与没有 TOBCNs 的 TPS 膜相比,TOBCNs/TPS 纳米复合膜具有较高的透明度、抗拉强度和杨氏模量.

2.4 膜材料

由于采用 TEMPO/NaBr/NaClO 选择性氧化体系制备的 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维具有良好的亲水性,所以它既可以与其他的亲水性薄膜进行复合用于复合膜的制备,也可以与其他亲水物质复合后共同成膜^[23]. 利用纤维素纳米纤维制备的复合膜材料可

以应用于敏感材料、亲水膜、耐水膜、抗氧抗菌膜等领域. Eyebe 等^[35]在设计制作共面波导接地谐振器时使用了 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维薄膜作为湿度敏感材料,用于微波频率下的湿度检测. Tamiya 等^[11]使用马来酸酐/蜡共聚物(MAW)/柠檬烯溶液制备了基于 TOCNs 的高耐水性薄膜;经过 MAW 改性的 TOCNs 在膨胀状态下表现出较高的机械强度(弹性模量为 1.8 GPa,抗拉强度为 52 MPa)和良好的耐水性. Ma 等^[36]制备了十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)/TEMPO 氧化纤维素纳米纤维胶体体系,将姜黄素负载的纤维素纳米晶体掺入塔拉胶/PVA 共混膜中,以制备抗氧化且抗菌的薄膜;该薄膜可以为食品提供短期保护,防止食物氧化,可用于延长富含脂肪的包装食品的保质期. Kwon 等^[37]使用纤维素纳米晶体(CNC)和 TOCNs 制备出一种全纤维素纳米复合薄膜(CNC/TOCNs/CNC);TOCNs 和 CNC 之间较强的氢键使膜的机械强度和阻隔性能得到提高;这种具有气体阻隔性能的生物塑料可以进一步发展为防护有害气体的保护膜. Soni 等^[38]通过将不同储存期的天然木薯淀粉、羟丙基淀粉和双醛淀粉与 TOCNs 混合,制备出了 TOCNs/淀粉复合薄膜. 该薄膜表现出更好的力学性能和湿强度,是一次性包装薄膜的潜在替代品. Cheng 等^[39]成功地制备出 TOCNs/海藻酸盐(SA)复合膜,并将它们用作止血材料;纤维素纳米纤维表面的羧基化功能不仅在复合材料的结构中起到基础性作用,而且还有助于吸收血浆. 该 TOCN-30/SA 复合海绵具有较高的孔隙率和抗拉强度,有助于吸收大量的伤口渗出物,提高对血小板和红细胞的吸附能力,从而达到快速止血的效果.

3 展望

近年来,人们对具有优异性能的纤维素纳米纤维的研究越来越多,其在各个领域、各个行业的应用也日益增加. TEMPO 氧化法是目前广泛使用的氧化制备纤维素纳米纤维的方法. TEMPO 氧化法制备纳米纤维素的基础理论研究已取得重大成果,但是该氧化法在实际应用的氧化过程中不可避免地会使用到一些卤素化合物,会对环境产生一定的污染,因此,对 TEMPO 氧化法仍需进行绿色改进. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的应用主要集中在水凝胶、气凝胶、强度、硬度材料和膜材料等复合材料领域,但纤维素纳米纤维构成的复合材料在有些方面(如耐水、耐热等

方面)还不能完全满足实际需求,仍然需要不断进行创新与改进。

参考文献:

- [1] 何孝清. 纳米纤维素的制备及其在造纸领域的应用[J]. 中国造纸, 2019, 38(10): 68-74.
- [2] 李静. 纳米纤维素的疏水改性及其在制浆造纸中的应用[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2014.
- [3] 杜海顺, 刘超, 张苗苗, 等. 纳米纤维素的制备及产业化[J]. 化学进展, 2018, 30(4): 448-462.
- [4] 乐志文, 凌新龙. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(4): 105-113.
- [5] DE NOOY A E J, BESEMER A C, VAN BEKKUM H. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans[J]. Carbohydrate research, 1995, 269(1): 89-98.
- [6] 钱荣敬, 唐爱民, 宋建康. TEMPO 选择性氧化对纤维形态及成纸性能的影响[J]. 纸和造纸, 2010(10): 22-25.
- [7] SAITO T, KIMURA S, NISHIYAMA Y, et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2485-2491.
- [8] MISHRA S P, THIRREE J, MANENT A S, et al. Ultrasound-catalyzed TEMPO-mediated oxidation of native cellulose for the production of nanocellulose: effect of process variables[J]. BioResources, 2011, 6(1): 121-143.
- [9] QIN Z Y, TONG G L, CHIN Y C F, et al. Preparation of ultrasonic-assisted high carboxylate content cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation[J]. BioResources, 2011, 6(2): 1136-1146.
- [10] 郑苗苗, 邬超凡, 王翊涛, 等. 超声协同 TEMPO 氧化制备阔叶木氧化纳米纤维素[J]. 广州化工, 2019, 47(1): 52-54.
- [11] TAMIYA T, SONI R, HSU Y I, et al. Highly water-tolerant TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films using a maleic anhydride/wax copolymer[J]. ACS Applied polymer materials, 2021, 3(9): 4625-4633.
- [12] EL BAKKARI M, BINDIGANAVILE V, BOLUK Y. Facile synthesis of calcium hydroxide nanoparticles onto TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for heritage conservation[J]. ACS Omega, 2019, 4(24): 20606-20611.
- [13] 吴波, 邵发宁, 何文, 等. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维对多壁碳纳米管分散性的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2212-2219.
- [14] KIM J M, CHO Y, GUCCINI V, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers as versatile additives for highly stable silicon anode in lithium-ion batteries[J]. Electrochimica acta, 2021, 369: 137708.
- [15] 钱赞. TEMPO 氧化制备纳米纤维的技术改良[D]. 南京: 南京林业大学, 2013.
- [16] 戴磊. TEMPO 氧化法纳米纤维素及其复合膜的制备和性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [17] 吴慧, 汤祖武, 卢生昌, 等. 高羧基含量 TEMPO 氧化纤维素的制备与表征[J]. 森林与环境学报, 2019, 39(1): 88-94.
- [18] MAO L S, LAW K N, BROUILLETTE F, et al. Effect of 4-acetamido-TEMPO-mediated oxidation conditions on the formation of carboxylic acid groups on mechanical pulp fibres[J]. Journal of pulp and paper science, 2008, 34(4): 198-202.
- [19] 吴波, 芦梦婷, 邵发宁, 等. NaClO 添加量对 TEMPO 氧化纳米微纤丝结构与性能的影响[J]. 林业工程学报, 2019, 4(1): 94-100.
- [20] OKITA Y, FUJISAWA S, SAITO T, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(2): 518-522.
- [21] HÜSING N, SCHUBERT U. Aerogels: airy materials: chemistry, structure, and properties[J]. Angewandte chemie international edition, 1998, 37(1/2): 22-45.
- [22] GARCÍA-GONZÁLEZ C A, ALNAIEF M, SMIRNOVA I. Polysaccharide-based aerogels: promising biodegradable carriers for drug delivery systems[J]. Carbohydrate polymers, 2011, 86(4): 1425-1438.
- [23] TINGAUT P, ZIMMERMANN T, SÈBE G. Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(38): 20105-20111.
- [24] 李昂, 郭荣辉, 王毓. 氧化纤维素的研究进展及应用[J]. 纺织科学与工程学报, 2021, 38(1): 79-88.
- [25] CHEN Y, HU Y, CHEN J S, et al. Fabrication of porous carbon nanofibril/MnO₂ composite aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils for high-performance supercapacitors[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2021, 626: 127003.
- [26] KILIYANKIL V A, FUGETSU B, SAKATA I, et al.

- Aerogels from copper(II)-cellulose nanofibers and carbon nanotubes as absorbents for the elimination of toxic gases from air[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2021, 582: 950–960.
- [27] LIN X Y, GUO L Z, SHAGHALEH H, et al. A TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/MOFs hydrogel with temperature and pH responsiveness for fertilizers slow-release[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2021, 191: 483–491.
- [28] ISOBE N, CHEN X X, KIM U J, et al. TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent[J]. *Journal of hazardous materials*, 2013, 260: 195–201.
- [29] SHAGHALEH H, HAMOUD Y A, XU X, et al. Thermo/pH-responsive preservative delivery based on TEMPO cellulose nanofiber/cationic copolymer hydrogel film in fruit packaging[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2021, 183: 1911–1924.
- [30] BARBU E, DE CARVALHO R A, AMARAL A C, et al. Conjugation of folic acid with TEMPO-oxidized cellulose hydrogel for doxorubicin administration[J]. *Carbohydrate polymer technologies and applications*, 2021, 2: 100019.
- [31] 戴磊, 龙柱, 张丹. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(8): 84–91.
- [32] DAI L, CHEN J, YANG B, et al. TEMPO-oxidized waste cellulose as reinforcement for recycled fiber networks[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2017, 56(51): 15065–15071.
- [33] CHENG D, WEN Y B, AN X Y, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers(TOCNs) as a green reinforcement for waterborne polyurethane coating(WPU) on wood[J]. *Carbohydrate polymers*, 2016, 151: 326–334.
- [34] PITIPHATHARAWORACHOT S, CHITBANYONG K, SUNGKAEW S, et al. Starch nanocomposites reinforced with TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils derived from bamboo holocellulose[J]. *BioResources*, 2019, 14(2): 2784–2797.
- [35] EYEBE G F V A, BIDEAU B, LORANGER É, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibre(TOCN) films and composites with PVOH as sensitive dielectrics for microwave humidity sensing[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2019, 291: 385–393.
- [36] MA Q, CAO L L, LIANG T Q, et al. Active tara gum/PVA blend films with curcumin-loaded CTAC brush-TEMPO-oxidized cellulose nanocrystals[J]. *ACS Sustainable chemistry & engineering*, 2018, 6(7): 8926–8934.
- [37] KWON G, LEE K, KIM D, et al. Cellulose nanocrystal-coated TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films for high performance all-cellulose nanocomposites[J]. *Journal of hazardous materials*, 2020, 398: 123100.
- [38] SONI R, HSU Y I, ASOH T A, et al. Synergistic effect of hemiacetal crosslinking and crystallinity on wet strength of cellulose nanofiber-reinforced starch films[J]. *Food hydrocolloids*, 2021, 120: 106956.
- [39] CHENG F, LIU C Y, WEI X J, et al. Preparation and characterization of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO)-oxidized cellulose nanocrystal/alginate biodegradable composite dressing for hemostasis applications[J]. *ACS Sustainable chemistry & engineering*, 2017, 5(5): 3819–3828.

责任编辑: 周建军