

功能性纤维素微球的制备及其应用研究进展

张志强, 徐淑艳*, 王全亮

(东北林业大学 工程技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 随着石油基聚合物带来的危害日益显现以及“碳达峰”和“碳中和”理念的提出, 纤维素微球作为新型生物基材料, 因其具有化学性质稳定、比表面积大、生物相容性好、应用领域广及成本低等优点, 成为新材料领域的研究热点。然而, 纤维素微球还存在粒径难以精确控制和干燥条件苛刻等缺点。该文介绍了纤维素微球的形成机理和制备方法, 阐述了改性方法对纤维素微球功能化的影响, 总结了纤维素微球在不同领域的应用。最后指出, 对纤维素微球进行改性, 开发新型、多功能的多组分纤维素微球是未来的发展方向之一。

关键词: 纤维素微球; 形成机理; 制备; 改性; 应用

中图分类号: TQ352.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-1953-11

Progress in preparation and application of functional cellulose microspheres

ZHANG Zhiqiang, XU Shuyan*, WANG Quanliang

(College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: With the increasing harms shown by petroleum-based polymers as well as new concepts of "carbon peak" and "carbon neutral" proposed, cellulose microspheres, a new emerging biological material, has become research hotspot due to the advantages of stable chemical properties, large specific surface area, good biocompatibility, low cost, and wide applications etc. However, some advantages, such as difficulty of accurately implementing particle size control and harsh drying conditions, associated with cellulose microspheres still need to be addressed. In this review, the formation mechanism and preparation methods of cellulose microspheres were firstly introduced, followed by summarization on the effect of modification methods on the functionalization of cellulose microspheres as well as their application in different fields. In the end, it was suggested that the modification of existing cellulose microspheres and development of new multifunctional multi-component cellulose microspheres are potential future development directions.

Key words: cellulose microspheres; formation mechanism; preparation; modification; application

由于石油基聚合物等不可再生资源日趋枯竭, 且大多数不可降解, 使得生态环境遭受了无法弥补的破坏^[1]。可再生资源因其具有可生物降解、碳中性, 并且对环境、动物和人类的健康安全构成的风险极低等特点^[2], 逐渐成为新材料领域的研究热点。随着“碳达峰”和“碳中和”理念的提出, 人类对纤维素等可再生资源的需求必将不断增加。纤维素及纤维素衍生物的研发与利用是推进生态文明建设、推动经济社会高质量发展、应对全球气候变化的必然要求。

纤维素是自然界中含量最多的天然多糖, 是石油衍生物最具前景的替代品之一^[3-4]。近年来, 纤维素因其具有孔隙度适当、生物相容性好、易改性和生产成本低等优势^[5], 被广泛应用于食品、日化、造纸、塑料等领域。纤维素吸附剂的形态多种多样, 包括纤维素膜^[6]、纤维素网^[7]、纤维素海绵^[8]、纤维素微球^[9]等。其中, 纤维素微球具有可再生性强, 化学性质稳定, 易于分离回收, 比表面积大, 亲水性好等特点, 应用广泛。

收稿日期: 2022-02-24; 定用日期: 2022-06-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220161

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2572017DB07)

作者简介: 张志强 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: zzzq980919@163.com。联系人: 徐淑艳 (1976—), 女, 副教授, E-mail: xsyhit@126.com。

纤维素微球是直径在纳米级至微米级,具有多孔、网状结构的天然高分子微球。纤维素微球能够提供较大的比表面积和稳定的三维多孔网状结构,使其易与其他功能性材料进行复合,因此,纤维素微球的应用潜力极大。但纤维素微球也存在较难精确控制微球尺寸、孔径大小以及干燥条件苛刻等缺

点,需进一步研究以改善其缺点,扩大其应用范围。

本文重点介绍了纤维素微球的形成机理、制备方法以及改性方法,如图 1 所示。在此基础上总结了纤维素微球在各领域的研究进展,并对其未来发展进行了展望,以期拓展纤维素微球的应用提供一定的借鉴。

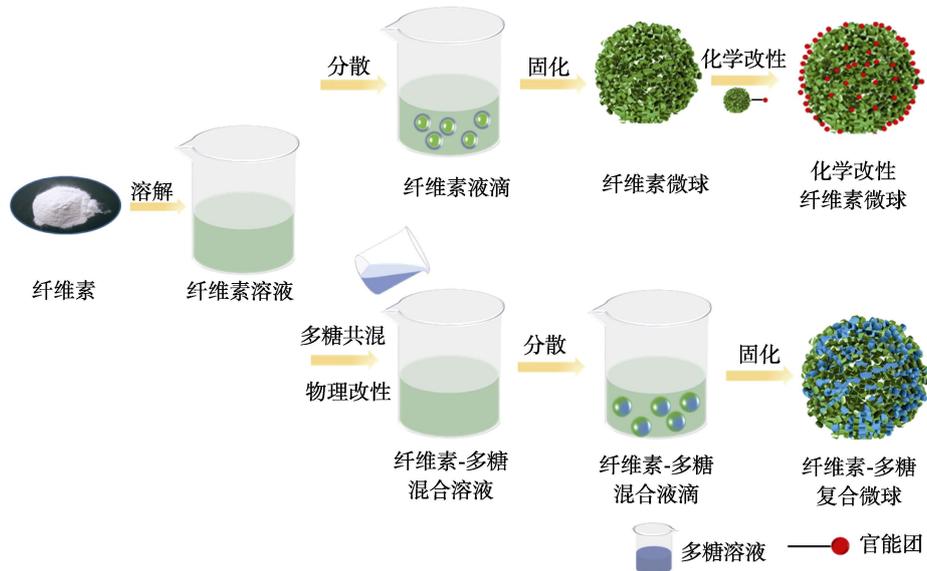


图 1 纤维素微球的形成机理及改性流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of formation mechanism and modification process of cellulose microspheres

1 纤维素微球的形成机理

纤维素微球的形成包括纤维素的溶解、纤维素的分散和纤维素微球的固化 3 个过程。

1.1 纤维素的溶解

纤维素分子间存在大量氢键易形成氢键网络,使其较难溶于水及酸碱溶液。因此,在纤维素微球的制备过程中,纤维素的有效溶解是极为关键的一环。目前,已研究出多种绿色的纤维素溶解体系,如碱/尿素/水溶解体系^[10]、离子液体^[11]、超碱基溶剂^[12]等。酸或碱溶液可使纤维素发生质子化或者去质子化,有效地溶胀或者溶解纤维素。同时,双亲性纤维素在轴线上具有疏水性,加入尿素或乙二醇、硫脲等能够消除纤维素的疏水缔合作用从而防止纤维素溶液凝胶化,促进纤维素的溶解^[13]。碱/尿素/水体系在 $-12\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可在 2 min 内迅速溶解纤维素^[10]。该法溶解速度快且绿色环保,不产生有机废弃物,已被广泛使用。

1.2 纤维素的分散

纤维素的分散过程是指将纤维素溶液分散成球状液滴,常用的分散方法主要有滴入法及乳化法两种。

滴入法可制备毫米级尺寸的纤维素微球。其原理是利用注射器或喷嘴等将纤维素溶液制成液滴,

然后在重力作用下滴入到凝固浴中固化形成纤维素微球。其中,喷嘴直径和溶液黏度是影响液滴大小并最终影响纤维素微球大小的主要因素。但由于滴入时液滴通常难以维持均匀的球形,所以该法所制备的纤维素微球存在异形且尺寸不均匀的缺点。因此,高压静电技术逐渐走入人们的视野。高压静电技术利用静电力与溶液的表面张力之间的平衡作用,通过调节电压、滴入距离等参数来制备尺寸均一的纤维素微球^[14]。与普通滴入法相比,高压静电技术减少了制备过程中有机溶剂的用量,并且制备的微球尺寸精确可控,具有很大的应用潜力。

乳化法是指将水相与互不相溶的有机相(油等)搅拌混合形成稳定的乳液,在分散剂作用下稳定液滴防止凝胶化,再通过机械搅拌、超声振荡等方法提供剪切力将液滴分散或雾化形成胶体或气溶胶,最后进行诱导固化形成纤维素微球。分散过程中分散介质和分散剂的选择至关重要。分散液大多使用有机溶剂,如烃类、液体石蜡、氯苯和食用植物油等。分散过程中的各种因素均对纤维素微球的尺寸有影响,包括分散剂种类及用量、搅拌速度、各相的比例、分散介质与纤维素溶液的黏度等。乳化法制备过程简单,成本低,绿色无污染,但由于制备过程中通常使用大量有机溶剂,因此,需要用大量

的水以及丙酮等试剂进行洗涤。同时, 由于机械作用提供的剪切力不均匀会导致乳液液滴尺寸不均匀, 所制备的纤维素微球也需进行筛分才能得到均一尺寸的微球。近年来, 在制备微球中由于膜乳化技术具有制备微球粒径均一等优势而备受关注。膜乳化技术是指在制备微球的过程中分散相在外力(如压力和离心力)作用下被挤压通过膜孔, 并在膜孔的出口处形成小乳滴, 在连续相的剪切力作用下, 分散相乳滴离开膜孔出口, 在界面张力作用下收缩为球形液滴。膜乳化技术通过使用不同孔径的膜能制备出不同粒径的微球^[15]。张涵等^[16]利用膜乳化技术制备了磁性壳聚糖微球, 其粒径分布指数仅为 0.71, 粒径均一性非常好。膜乳化技术反应条件温和、耗能低、无需微球制备完成后的筛分过程, 制备的乳液液滴不易发生团聚、操作简单^[17], 因此, 用于制备纤维素微球可以解决其微球尺寸不均一的问题, 该技术具有非常好的应用前景。

1.3 纤维素微球的固化

固化过程是指混合溶液体系中, 纤维素由液相转变为固相的过程。通过加热、冷却、酸沉淀^[18]、盐沉淀^[19]、无水乙醇沉降^[20]、交联^[21]和稀释等方法将纤维素从溶液中固化形成纤维素微球。

纤维素微球在制备完成后通常处于液体中, 由于羟基的亲水性, 微球内部会储存大量水分, 纤维

素微球干燥时微球内部的微小孔径内储存的水分在表面张力作用下产生强烈的毛细管压力, 微球内部的纤维素颗粒会在表面张力的牵引下相互靠近, 导致纤维素颗粒的重排和内部孔径的坍塌, 造成凝胶体积收缩。因此, 需要在不破坏纤维素微球微观结构的条件下除去微球中的液体。纤维素微球常用干燥方法为超临界干燥法^[22]和冷冻干燥法^[23]。超临界干燥法比冷冻干燥法更能有效地保持纤维素微球的网络结构, 因此, 超临界干燥法所得微球比表面积大、孔径小。由于普通的干燥方式不适用于纤维素微球, 但是超临界干燥法以及冷冻干燥法的干燥条件又较苛刻, 因此, 在干燥过程中大大增加了纤维素微球的制备成本。如何获得适合的纤维素微球干燥方法是纤维素微球未来的研究方向之一。

2 纤维素微球的制备与改性方法

基于纤维素微球的形成机理, 学者们研究出多种纤维素微球的制备方法。目前, 纤维素微球常用的制备工艺有溶胶-凝胶转相法、喷雾干燥法、微流控法等, 各制备方法示意图如图 2 所示。纤维素微球易修饰, 利用物理或者化学方法改性, 可以赋予纤维素微球更多的功能(如: 吸附性、抗氧化性、耐酸碱性等)及更好的结构强度, 拓宽其应用领域。

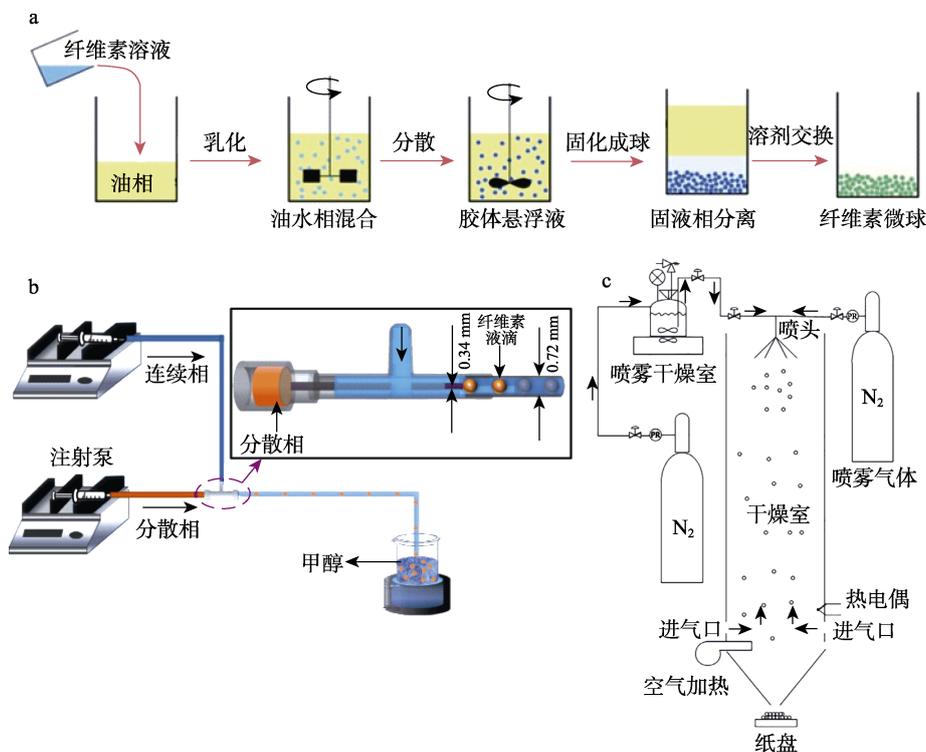


图 2 纤维素微球的常用制备方法原理图: 溶胶-凝胶转相法 (a)、微流控法 (b)^[24]和喷雾干燥法 (c)^[25]

Fig. 2 Schematic diagram of common preparation methods of cellulose microspheres: Sol-gel phase conversion method (a), microfluidic method (b)^[24] and spray drying method (c)^[25]

2.1 纤维素微球的制备方法

2.1.1 溶胶-凝胶转相法

溶胶-凝胶转相过程涉及从液相转变为固相的过程。在此过程中,首先是纤维素经过水解和聚合反应形成胶体悬浮液,然后在新相中微球聚集转化为凝胶。在高转速下,纤维素溶液分散在极性相反的不互混溶剂(液体石蜡等有机溶剂)中可形成乳液,在分散剂(Span-80、Tween-80等)中纤维素溶液可保持稳定的乳液状态,防止凝胶化,通过搅拌等机械作用形成油包水体系,随后固化成纤维素微球,最终通过沉淀或者离心从液相中分离出来^[26]。该法制备的微球直径在几十至几百微米之间^[27]。

LUO等^[28]将纤维素溶液加入液体石蜡中并加入Span-80作为分散剂,乳化搅拌后得到悬浮液,后固化形成再生纤维素微球。其粒径分布范围较宽,在25~250 μm之间。结果发现,分散剂的种类和用量、水相和油相配比、搅拌速度均会影响纤维素微球的粒径。通过改变各参数可制备直径在5~1000 μm的微球,微球的平均孔径为50~300 nm。在整个乳化过程中,搅拌提供连续的机械力可使液滴破裂,从而制备出越来越小的液滴,液滴越小最终形成的纤维素微球的平均尺寸也越小。当搅拌速度增大时,纤维素微球的粒径会变小,但当搅拌速度过大时会使微球碎片化,无法成型。孟庆方等^[29]通过溶胶-凝胶转相法制备了纤维素微球,探究了乳化时间和乳化温度等因素对再生纤维素微球的影响。结果表明,乳化时间过长时油包水体系会团聚,微球尺寸会增大。乳化温度超过45℃后会使得纤维素溶液凝胶化,导致无法形成油包水体系,侧面验证了利用碱/尿素体系溶解纤维素时必须保持低温条件,否则纤维素无法溶解。ZHANG等^[30]利用溶胶-凝胶转相法制备了纤维素微球,其比表面积为32 m²/g,孔隙率可达90%。研究发现,化学改性并不会明显改变溶胶-凝胶转相法制备的纤维素微球的物理性质。

2.1.2 微流控法

微流控法是指利用微通道和微结构装置,在微米尺度下对微流通道中的体积在 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-18}$ L内的微量流体施加力的作用,从而实现对微流体精确控制和操作的技术。在微米尺度内的微流通道内,流体经过流动的剪切力与流体表面张力的互相作用,最终被分割成分散的微米级乳液液滴,然后固化形成纤维素微球。由于微流控法具有出众的流体减量化、传质传热快、流体流动可控稳定、装置集成度高、易并联放大化、微液滴尺寸及结构精确操控等优点^[31],为处理纤维素微球制备过程中液滴的产生、操作和应用提供了一种新的方法。

ZHANG等^[24]将微流控法与快速冷冻法结合起

来制备出具有可控结构的醋酸纤维素微球。所制备的微球粒径尺寸均一,颗粒圆度较高。通过调节微流控过程中的流速比等参数可以很好地控制微球尺寸大小。当流速比增大时,纤维素溶液液滴所受剪切力增大,液滴随之变小,微球直径也会变小。当纤维素溶液质量分数为2%时,所制备的纤维素微球比表面积可达155.5 m²/g,孔隙体积为3.1 cm³/g。此外,不同的溶解体系所制备的纤维素微球其微孔特征也各有不同。QI等^[32]利用溶胶-凝胶转相法与微流控法协同制备出平均孔径为55 μm的羧甲基纤维素微球,随后浸泡入肥料溶液中进行吸附,通过检测发现,其肥料释放时长比纯尿素多5 d。KE等^[33]通过微流控装置制备了负载细胞的羧甲基纤维素微球。结果证明,小鼠成软骨细胞(ATDC5)包封入羧甲基纤维素微球后,其增殖效果得到有效改善,其细胞活性提高了2.6倍。通过控制微球的尺寸大小、细胞密度等可获得多种细胞聚集体。

2.1.3 喷雾干燥法

喷雾干燥法是指将溶解好的纤维素溶液和压缩空气分别由不同入口流至喷雾嘴中,随后纤维素溶液在高压下受到剪切力的作用而形成微液滴,高温环境下微液滴表面的有机溶剂迅速蒸发为气体,从而得到稳定的纤维素微球,也因此省去了其他方法制备纤维素微球时需要的洗涤过程。纤维素微球的形貌及粒径受喷嘴直径、喷射速度、溶液黏度、浓度等多因素的影响^[34]。

ZOLGHADR等^[25]分别以纤维素、柳枝稷和高羊茅为原料,利用喷雾干燥法,制备出直径在100~400 μm,孔隙率和体积密度相互关联的纤维素微球。制备过程中,溶液进入喷雾干燥室仅需3 s即可产生微液滴,在60℃下溶剂迅速蒸发得到纤维素微球。结果表明,高温下喷雾干燥法不会改变生物质的性质。WAGH等^[35]以乙基纤维素、酮咯酸氨丁三醇(KFC)为原料,利用喷雾干燥法制备了KTC/纤维素缓释微球,其粒径分布在1.0~1.2 μm之间。该纤维素微球具有优良的缓释效果以及良好的分散性。QU等^[36]采用聚乳酸-乙醇酸、明胶和乙基纤维素,利用喷雾干燥法制备了乙基纤维素微球,其粒径分布范围窄,仅在13~25 μm之间,并且该微球对药物有较高的包埋能力,且缓释药物时间超过24 h,是良好的控释微球结构。除此之外,还可以利用高压电场使流体带电,然后进行高速喷射。静电喷雾法所制得的纤维素微球粒径分布更均匀,且操作条件易于控制^[37]。其中,电压的高低会影响静电喷雾的模式,进而影响微球的粒径及其分布。电压越高,电场中的静电力越大,导致液滴破裂形成小液滴,从而导致纤维素微球的平均直径变小。

综上所述, 溶胶-凝胶转相法制备的微球粒径范围较宽, 通常在几十至几百微米之间; 微流控法由于微流控装置的精确可控, 制备的微球粒径较均一。两种方法制备的微球通常需要在 $-10\sim-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻干燥才可完整保留微球的微孔结构。喷雾干燥法由

于在制备过程中挥发溶剂, 不需冷冻干燥或超临界干燥, 制备的微球粒径范围也比溶胶-凝胶转相法窄。通过比较发现, 以上 3 种方法各有优劣, 总结如表 1 所示。因此, 在生产过程中可通过生产成本及使用精度合理选择制备方法。

表 1 纤维素微球的制备方法比较

Table 1 Comparison of preparation methods of cellulose microspheres

制备方法	机理	特性	参考文献
溶胶-凝胶转相法	纤维素溶液分散在有机相中形成乳液, 在机械作用下形成油包水体系, 最后固化成球	制备过程简单安全, 绿色无污染。缺点是相较于另外两种方法, 制备微球粒径分布不均匀, 无法制备精确粒径微球, 制备过程中使用大量有机溶剂, 需要大量水及丙酮等进行洗涤	[28]、[30]、[41-42]
微流控法	利用剪切力将微流通道内的纤维素液滴分割至微米级, 然后固化成球	在微流通道内仅需少量溶液即可生成纤维素液滴, 降低试剂损耗, 制备的微球形状稳定、尺寸均匀且可精确操控粒径, 但相较于溶胶-凝胶转相法仅需搅拌机提供剪切力, 微流控法需要微流控装置, 成本较高	[24,32-33]
喷雾干燥法	纤维素溶液经过喷雾嘴受剪切力作用形成微液滴, 然后高温固化成球	制备的微球粒径分布范围窄、干燥速度快(一般仅需几秒)、可再生、易于大规模成产、成本低, 最大优势是反应时间短, 溶液在反应器内停留的时间小于 1 min, 且微球中不含有机溶剂, 省去了制备后的洗涤过程, 但其特殊的干燥过程可能会使微球孔径坍塌	[25,35-37]

2.2 纤维素微球的改性方法

2.2.1 物理改性法

纤维素微球的物理改性是指利用各种无机物对其进行物理改性, 通常在纤维素微球成型前, 将功能化的无机物加入纤维素溶液中, 在纤维素再生的过程中由于无机物颗粒尺寸大于纤维素微球的孔径, 因此, 无机物会被包覆在纤维素微球中完成物理改性。LUO 等^[38]利用溶胶-凝胶转相法制备了纤维素-壳聚糖复合微球并在微球中包覆 Fe_2O_3 , 使纤维素微球具有磁性。该复合微球对水中 Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附量分别可达 75、39、22 mg/g。磁性纤维素微球不仅对金属离子具有更强的吸附能力, 同时在使用完后对吸附体系施加一个磁场便可轻而易举地完成磁性纤维素微球的回收与分离, 防止其对水体的二次污染。刘黎鸣^[39]将纤维素与壳聚糖混合, 利用溶胶-凝胶转相法制备了纤维素/壳聚糖微球, 并在复合微球中包覆活性炭。该微球对泰乐菌素有较好的吸附效果, 吸附量最高可达 59.26 mg/g, 并由此推断壳聚糖和纤维素以及活性炭非常适合作为生物亲和载体和功能性填料来设计吸附剂以控制抗生素污染。李陈群等^[40]将氧化石墨烯分散到二甲苯亚砷中, 再与纤维素溶液混合, 制备出纤维素/氧化石墨烯微球。当氧化石墨烯质量占纤维素质量的 6% 时, 该微球对水中的亚甲基蓝去除率比纯纤维素微球高约 30%。氧化石墨烯的引入大大提高了纤维素微球对染料去除率。如果在纤维素微球中包覆可溶性的无机物, 如 Na_2SO_3 等, 在微球制备完成后再

利用无机物的溶解性将无机物去除, 这样可以扩大纤维素微球的孔径, 增大其比表面积, 无论是吸附能力或者药物负载能力都将得以提升。目前, 该方面研究较少, 但其可行性和实用性可期。除此之外, 还有一种物理改性方式是将纤维素与其他多糖混合(如: 壳聚糖、环糊精、海藻酸钠等)制备纤维素/多糖复合微球。通常以纤维素为基本骨架, 其他多糖提供官能团, 除了能赋予纤维素微球化学功能外, 还可增加纤维素微球的机械强度。与化学改性法相比, 与多糖共混的物理改性方法条件更温和, 并且纤维素与其他多糖在溶液中混合更均匀, 因此, 官能团均匀地分布在纤维素微球内外, 纤维素/多糖复合微球兼具纤维素与多糖的多重特性。李延庆^[18]将海藻酸钠溶液与纤维素溶液混合制备了纤维素/海藻酸钠复合微球。海藻酸钠对水中的磷酸根具有较好的吸附性能, 纤维素微球具有多孔结构及较大的比表面积, 因此, 该复合微球对磷酸根的吸附具有协同效应。再将 Fe_2O_3 与纤维素/海藻酸钠复合微球进行物理共混, 制备的磁性复合微球对磷酸根的吸附量可达 1.18 mg/g, 吸附效率比纯纤维素微球提高了 16%。

2.2.2 化学改性法

纤维素的化学结构是由很多 D-吡喃葡萄糖酐以 β -1,4-糖苷键连接而成的线型巨分子, 其分子是由大量重复的脱水葡萄糖单元聚合而成的, 每个葡萄糖单元具有 3 个自由羟基, 尤其在纤维素溶解后, 纤维素的结晶区被打开, 释放出大量自由羟基, 显

著提高了纤维素的可及性与反应性。通过引入不同的化学基团可以制备出不同功能属性的纤维素微球,进而具有不同的用途。纤维素微球的化学改性方法主要有酯化、醚化和接枝聚合等。通常化学改性方法中取代基经过两步即可与纤维素骨架连接,虽然方法简单但反应条件比较苛刻,如高温、使用有机溶剂等。且化学改性通常发生在纤维素微球制备完成后,改性过程中官能团与微球边缘最外层的羟基更容易接近,不易向微球内部扩散,因此,微球内部的官能团浓度会降低。

酯化是指纤维素微球上的羟基能与无机酸(硫酸、硝酸、磷酸等)、有机酸(酸酐、酰卤等)发生酯化反应形成纤维素酯。与无机酸反应可用来合成带电微球材料,这些带电微球可用于离子交换以及吸附色谱。酯化改性取代度高,绿色环保,可引入新官能团赋予微球吸附功能性。CHEN 等^[41]利用溶胶-凝胶转相法制备了纤维素微球,后又分别与 1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)和 1,4-苯二异氰酸酯(PDI)交联,制备了功能化纤维素微球,其可用作液相色谱的吸附剂。LUO 等^[42]利用溶胶-凝胶转相法制备了纤维素微球,并通过酯化反应将磷酸基团引入纤维素微球的界面制备出磷酸化纤维素微球。磷酸基团具有优异的螯合性,其对水中的 Pb^{2+} 具有高效的吸附作用,吸附容量为 108.5 mg/g,因此,磷酸化纤维素微球成为一种很有前途的水净化除铅材料。

醚化是指纤维素微球可以在碱性条件下与卤素或乙烯基化合物(烷基化)或环氧乙烷(羟烷基化)反应形成纤维素醚。相比于酯键,醚键能在低的和高的 pH 水性体系中保持稳定。经醚化后,多个纤维素微球交联醚键可在酸、碱体系中长时间保持稳定,可改善纤维素微球的水溶性,提高微球的孔隙率。LIN 等^[43]利用溶胶-凝胶转相法制备了羧甲基纤维素微球,后又与环氧氯丙烷交联,最后采用一氯乙酸进一步改性,成功制备了环氧氯丙烷交联羧甲基纤维素微球。在碱性条件下,纤维素的羟基转化为醇酸阴离子,再与一氯乙酸反应生成醚键同时引入更多的羧基,这些羧基可以与染料的阳离子相互作用形成盐络合物。醚化后的纤维素微球的比表面积相较于普通纤维素微球增加了 $0.1769 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积也增加了 $0.0004 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。因此,该微球对阳离子染料亚甲基蓝有较好的吸附作用,最大吸附量可达 998.2 mg/g,同时在 pH 为 4~12 内,醚化纤维素微球对亚甲基蓝均有较好的吸附作用。该微球具有较高的吸附-解吸能力,易于回收利用,可用于废水污水处理。

接枝聚合是指聚合物的主链接上由另一种单体或几种单体组成的支链而发生的共聚反应。纤维素分子链上含有大量游离的羟基,以这些羟基为接枝点,将聚丙烯酸衍生物、乙烯基类化合物接枝到纤维素分子链上,再制备成纤维素微球可实现纤维素微球的功能性。其中,辐射接枝技术反应过程比较便捷,产物纯净。金矿石和二次资源(电子行业、汽车、电镀行业等)中提取金是极难的工艺。DONG 等^[44]将甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝到纤维素微球上,然后分别与多种 1-氨基-3-甲基咪唑盐反应,合成了一系列以咪唑基离子液体为吸附剂的功能化纤维素树脂,其对 Au(III)有很好的吸附作用,最大吸附量可达 735.3 mg/g。该法利用辐射接枝技术将离子液体键合到纤维素微球上,通过阴离子交换将液体中的 Au(III)萃取出来,随后配位的 Au(III)被氨基和羟基还原至低价态的 Au(0)。并且接枝不同的阴离子纤维素微球的吸附能力也不相同,依次为 $\text{NO}_3^- > \text{NTf}_2^-$ (双氟甲烷磺酰胺离子) $\approx \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{BF}_4^-$ 。ZHANG 等^[45]利用辐射接枝法将五乙烯六胺(PEHA)和乙烯硫化物(ES)这两种富含氮和硫的高密度官能团接枝到纤维素微球上,微球表面的功能原子可与 Au(III)通过螯合作用、离子交换和氧化还原反应将 Au(III)析出。该微球对于金渣滤出液中 Au(III)的吸附效率可达 95.17%。因此,接枝聚合制备的功能化纤维素微球在金渣、电子废物和其他潜在来源的浸出液中回收 Au(III)具有广泛的应用前景。

研究发现,利用乙基纤维素制备的纤维素微球^[46]以及利用环氧氯丙烷^[19]进行醚化后的纤维素微球分别在 100 和 40 °C 真空干燥下也能保证完好的微球结构,因此,对纤维素微球进行化学改性一定程度上可以改善纤维素微球干燥条件苛刻的缺点,可作为今后的一大研究方向。

现将纤维素微球的改性机理及特性进行总结,如表 2 所示。

综上所述,改性的目的是引入不同的物质或化学基团,从而制备出拥有特殊性能的功能性纤维素微球,以满足不同的应用需求。物理改性中,纤维素作为骨架,其他物质提供官能团,实验方法比较简单,无机物或官能团在纤维素微球中的分布比较均匀。化学改性中,利用纤维素的游离羟基对纤维素的分子结构进行改性,引入一些物理改性无法引入的官能团,反应条件比较苛刻,微球内部的官能团浓度比外层低,在使用过程中可能会影响微球的吸附性能。因此,在实验及生产过程中需要从实验条件、所需官能团、官能团分布等因素进行综合考量对纤维素微球进行何种改性。

表 2 纤维素微球的改性方法比较
Table 2 Modification methods of cellulose microspheres

分类	方法	机理	特性	参考文献
物理改性	包埋无机物	微球成型前, 将功能化无机物加入纤维素溶液中, 成型时无机物被包覆在微球中	制备过程简单, 且赋予纤维素微球功能性, 如包覆磁性物质使微球附带磁性, 包覆吸附性物质增加微球的吸附性等	[38-39]、[47]
	与其他多糖共混	在纤维素溶液中加入其他多糖溶液并混合均匀, 可制备纤维素/多糖复合微球	以纤维素为基本骨架, 其他多糖提供官能团赋予微球更多化学特性。与化学改性相比, 官能团分布更均匀	[18]、[48]
化学改性	酯化	纤维素微球上的羟基能与无机酸、有机酸发生脱水形成纤维素酯	酯化改性取代度高、绿色环保, 经酯化后可赋予纤维素微球功能性。酯化改性只发生在纤维素表面, 可保留纤维素原始结构不发生改变	[41-42]、[49]
	醚化	纤维素微球可在碱性条件下与卤素、乙烯基化合物、环氧乙烷等反应形成纤维素醚	经醚化后, 多个纤维素微球交联醚键可在酸碱体系中长时间保持稳定, 可改善纤维素微球的水溶性, 提高微球的孔隙率; 相比于酯键, 醚键能在低的和高的 pH 水性体系中保持稳定	[42]
	接枝聚合	在聚合物主链上由另一种单体或几种单体组成的支链	以纤维素分子链上的游离羟基为接枝点, 将聚丙烯酸衍生物、乙烯基类化合物接枝到纤维素分子链上可实现微球功能化; 还可以在酯化或者醚化改性后, 在生成的酯基和醚基上进行接枝	[44-45]

3 纤维素微球的应用现状

鉴于纤维素微球的各项优异性能, 其在生物技

术^[50]、医学工程^[51]、药物工程^[52]和污染处理^[53]等领域具有广泛的应用, 如图 3 所示。

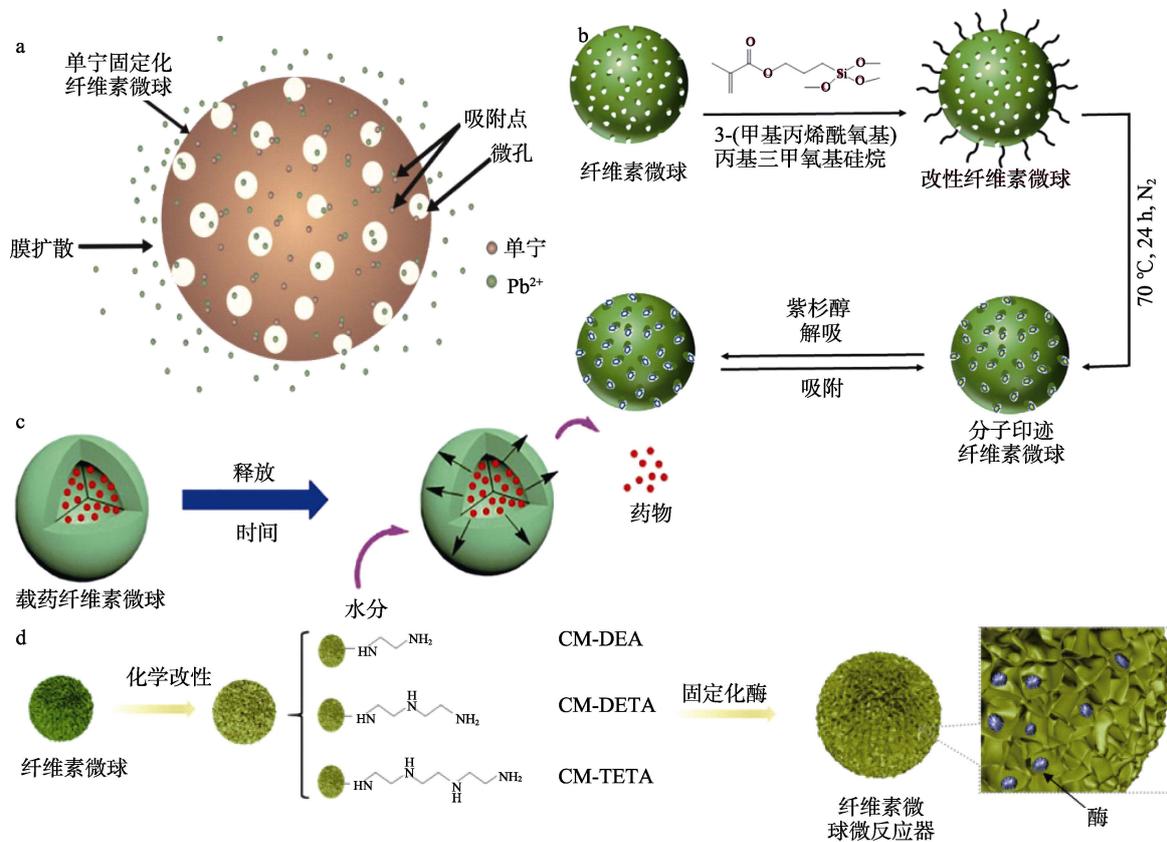


图 3 纤维素微球的应用: 污染物吸附 (a)^[54]、化合物分离 (b)^[55]、药物载体 (c) 和酶的固定 (d)^[30]

Fig. 3 Application of cellulose microspheres: Pollutant adsorption (a)^[54], compound separation (b)^[55], drug carrier (c) and enzyme immobilization (d)^[30]

3.1 污染物吸附

纤维素微球由于其具有多孔结构,比表面积大,且易改性,因此,可作为染料、农药、金属离子等的吸附剂。过去几十年,由于人口增加以及各种资源的开发,随之而来的废水产生率也越来越高,其造成的水污染是 21 世纪发展中国家和发达国家重点关注的问题之一。大量的水污染物一直在污染全球水域。这些污染物包括有机和无机微量污染物、有毒重金属、类金属、营养素和合成有机化学品等。 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等重金属污染,是水污染问题中最受关注的部分,因为它有可能危害人类健康^[56]。纤维素微球可用阴离子硫酸盐、磺酸酯、磷酸基或羧酸酯基团改性为强、中、弱阳离子交换剂,依靠这些官能团,纤维素微球可从水溶液中吸附大量的金属离子,其中带羧酸基团的纤维素微球对 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 都具有较好的吸附能力^[57]。单宁对水中的各种金属离子都有较好的螯合作用,将其固定在纤维素微球上可以解决单宁在水中溶解度极高无法用于水处理的问题。PEI 等^[54]制备的单宁固定化纤维素微球,对于水中的 Pb^{2+} 有较好的吸附作用,最大吸附量可达 23.75 mg/g

除了金属离子外,纤维素微球还可用于染料、气体、药物等污染物的吸附。RUAN 等^[53]将壳聚糖交联 2,3-二醛纤维素制备了复合纤维素微球,其对染料刚果红有较好的吸附作用。在刚果红溶液初始质量浓度为 100 mg/L 时,该复合微球在 pH 为 2 的条件下对刚果红的吸附率可达 100%。SUN 等^[58]选用醋酸纤维素和羧甲基纤维素利用双乳液-溶剂蒸发法制备多孔复合纤维素微球,用以减少香烟烟雾中的氰化氢(HCN),该微球作为香烟的过滤添加剂可将 HCN 的出烟率降低 50%。麻灿等^[59]以纤维素为载体利用注射挤压滴落法制备了纳米氧化镁/纤维素复合微球,对水体中的抗生素——阿莫西林有良好的吸附作用,最大吸附容量为 6.26 mg/g,可大大减少水体中的有机污染物。

3.2 化合物分离

纤维素微球可通过分子印迹技术进行化合物的分离。分子印迹技术是指利用分子印迹聚合物模拟酶-底物或抗体-抗原之间的相互作用,对印迹分子(也称模板分子)进行专一识别的技术。简单来说,分子印迹技术是在合适的溶剂中通过非共价或共价的相互作用与功能单体络合,然后模板周围的单体和交联剂形成聚合物网络。移除模板分子后,在原有的高聚物中,模板分子所占据的空间形成了一个遗留的空腔。该空腔可以记忆模板的尺寸、结构及物理化学性质,使分子印迹聚合物可以有选择性地挑选聚合物^[60]。然而,传统方法所制备的分子印迹

聚合物具有识别位点嵌入深度大、模板去除不完全、吸附速度慢、传质速度低等缺点。通过研究发现,纤维素微球由于其粒径可控、比表面积大、易获得等优点使其可以成为一种新型的分子印迹聚合物。

纤维素微球可通过分子印迹技术应用于生物工程,从而提取出难以分离的生物分子。WU 等^[55]制备了纤维素微球,并通过碱化和磺化反应以及硅烷化试剂对纤维素微球进行接枝改性,再利用分子印迹技术,以纤维素微球为载体,在微球表面进行非共价键聚合。最后合成了具有紫杉醇靶向识别功能的纤维素微球印迹材料,可从多种化合物中提取出紫杉醇分子,以制备抗癌药物。LI 等^[47]采用包埋技术制备了纤维素磁性分子印迹聚合物微球,可从植物组织中高效提取植物生长素,在 30 min 内最大提取产量可达 212 pmol,且回收率可达 95%。解决了现有植物生长素定量检测步骤复杂、耗时、干扰大、成本高的问题,促进农业高效生产。

3.3 药物载体

纤维素微球可作为药物载体,通过缓释作用应用于医药领域。传统药物存在药物使用量大且具有较大的毒副作用等问题,药物缓释体系的开发成为研究的重点^[61]。普通药物每日给药后,药物浓度变化较大,刚给药时药物浓度急剧升高,然后随着时间的变化浓度又迅速下降。而利用缓释系统负载的药物,在人体内可以始终保持一个平稳的浓度。药物缓释是利用载体负载药物,使药物在人体内缓慢释放,延长药物的半衰期,同时可保护药物免受体内酶降解而失去活性^[62]。药物经负载后,可显著提高其有效利用率,减少给药次数,从而降低了对人体的危害。纤维素微球由于其生物相容性好、粒径小、孔隙率高、比表面积大,是一种非常理想的药物载体,使其在生物医学领域,特别是药物缓释领域占有一席之地^[63]。除此之外,纤维素微球还可应用于包装领域。纤维素微球可负载保鲜剂、防腐剂等,利用其缓释性能可延长保鲜剂、防腐剂的使用时间,更长效地保护产品。研究表明,纤维素微球可应用于多种药物分子的负载及缓慢释放。WIJAYANTI 等^[52]制备了海藻酸钠-羧甲基纤维素复合微球,并将菠萝蛋白酶包封于微球内,可抑制血小板聚集,治疗心血管疾病。WU 等^[49]通过磷酸化修饰制备出磷酸化纤维素微球,然后采用吸附法将环丙沙星药物分子吸附进磷酸化纤维素微球中。结果发现,磷酸化纤维素微球对环丙沙星的最大吸附容量可达 139.36 mg/g,在 24 h 内最终累积释放率可达 96.28%。磷酸化纤维素微球具有良好的缓释行为,能够延长环丙沙星的作用时间,降低副作用以及对人体的伤害。LI 等^[48]将纤维素与瓜尔胶复合,

制备了纤维素/瓜尔胶复合微球。其对抗癌药物(5-氟脲嘧啶)的包封率可达 90%, 且通过改变瓜尔胶含量可改变药物的释放速率, 实现药物的可控缓释。随着瓜尔胶含量从 0 增加到 33.3% 时, 药物的释放速度逐渐减缓, 12 h 药物的累计释放率分别为从 50.75% 降低至 34.70%。庞锦英等^[64]从香蕉树皮中提取纤维素, 并与 PLGA(乳酸-羟基乙酸共聚物)复合制备了纤维素/PLGA 复合微球, 在微球中负载甲钴胺药物。该复合微球对甲钴胺的载药率可达 16.2%, 缓释时长可达 70 h。

3.4 酶的固定化

纤维素微球可固定化学性质不稳定的酶, 对酶起到保护作用。酶具有反应条件温和、催化效率高、活性可调节等显著优点。然而, 由于天然酶的存活 pH 范围窄、热敏性高且难以回收和再利用, 使得天然酶在实际工业领域的应用受到限制。这些问题可以通过酶固定化技术来解决, 固定化酶通常表现出比天然酶更好的性能。纤维素微球有良好的生物相容性、可持续性, 并且易于进行化学改性。其球形形状可保证在系统中极好的流动性, 并且纤维素微球的多孔结构相互连接, 形成了 3D 多孔结构, 该结构可为酶的固定化提供合适的微环境。此外, 还可保护酶外表面不与外界接触, 增加了它们的操作和储存稳定性。因此, 纤维素微球在固定酶领域是很有前景的材料之一。

纤维素微球可通过不同方式固定酶, 从而具备更多的功能。XUE 等^[65]采用 1,2,3,4-丁四羧酸(BTCA)表面改性磁性纤维素微球制备了羧基功能化核壳磁性纤维素微球, 随后将溶菌酶通过酰胺化反应以共价键偶联方式固定在改性纤维素微球上。结果发现, 固定化溶菌酶比游离溶菌酶有更好的热稳定性和储存稳定性, 在 25~50 °C 内, 固定化溶菌酶比游离溶菌酶的活性高 10%, 并且在 60 °C 高温时固定化溶菌酶比游离溶菌酶的活性高 20%。在酸碱条件下, 固定化酶的活性比游离溶菌酶的活性均高 10%。固定化溶菌酶在较宽的 pH(3~10)和温度(25~60 °C)内表现出良好的性能, 同时溶菌酶固定在纤维素微球后还可重复利用。LIU 等^[51]将三乙烯四胺(TETA)接枝在纤维素上制备了三乙烯四胺纤维素微球, 并用戊二醛为交联剂采用共价键合法将脂肪酶固定在氨基修饰的纤维素微球上。固定脂肪酶的纤维素微球可从中草药中筛选脂肪酶抑制剂, 以此来判断哪种中草药中的脂肪酶抑制剂的抑制活性最高, 对于开发治疗肥胖的药物有指导性作用。ZHANG 等^[30]在纤维素微球上固定了 β -葡萄糖苷酶, 该复合微球可将虎杖提取物中的虎杖苷生物

转化为白藜芦醇, 并且该复合微球还具有将其他植物糖苷转化为苷元的潜力。因此, 纤维素微球可通过固定酶制备出高效生物反应器。

4 结束语与展望

随着对纤维素微球的深入研究, 纤维素微球在很多领域都有明显的优势, 但仍面临许多问题和挑战, 主要体现在纤维素微球粒径分布不均匀和干燥条件苛刻等方面, 这也为未来的研究提供了方向:

(1) 微流控法与喷雾干燥法比较可控, 制备的微球粒径也较均一, 但是也相应地增加了纤维素微球的制造成本。膜乳化法作为一种新兴的微球制备方法, 其制备成本较低, 且制备微球的粒径也比溶胶-凝胶转相法更加均一, 因此, 该法是未来的研究方向之一。

(2) 纤维素微球由于其特有的微观孔隙结构, 使其干燥方式也比较苛刻, 前期分别从物理改性和化学改性两个方面对纤维素微球做了研究, 通过改性提高其强度, 从而可利用成本更低廉的干燥方式也是未来研究方向之一。

(3) 纯纤维素微球虽然有很高的利用价值, 但由于其缺乏一些使用过程中所必须的官能团, 且纤维素分子间和分子内的较强的氢键网络结构使得纤维素的溶解较困难, 因此, 纤维素微球的应用也较受限。纤维素微球易于改性的特性是解决这些问题的关键。对纤维素微球进行改性可使微球兼具各组分优点。因此, 开发新型、多功能的多组分纤维素微球是未来主要的研究方向, 也能赋予纤维素微球更多的实用性。

参考文献:

- [1] WANG G Z, LI F, LI L, *et al.* *In situ* synthesis of Ag-Fe₃O₄ nanoparticles immobilized on pure cellulose microspheres as recyclable and biodegradable catalysts[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(15): 8839-8846.
- [2] WANG S, LU A, ZHANG L N. Recent advances in regenerated cellulose materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 53: 169-206.
- [3] SHA Q Y, WU Y K, WANG C, *et al.* Cellulose microspheres-filled pipet tips for purification and enrichment of glycans and glycopeptides[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1569: 8-16.
- [4] TU H, ZHU M X, DUAN B, *et al.* Recent progress in high-strength and robust regenerated cellulose materials[J]. *Advanced Materials*, 2020, 33(28): 2000682.
- [5] QIAO L Z, LI S S, LI Y L, *et al.* Fabrication of superporous cellulose beads via enhanced inner cross-linked linkages for high efficient adsorption of heavy metal ions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 120017.
- [6] PANDELE A M, IOYU H, ORBECI C, *et al.* Surface modified cellulose acetate membranes for the reactive retention of tetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 249: 117145.
- [7] KOKLUKAYA O, CAROSIO F, DURAN V L, *et al.* Layer-by-layer modified low density cellulose fiber networks: A sustainable and fireproof alternative to petroleum based foams[J]. *Carbohydrate*

- Polymers, 2020, 230: 115616.
- [8] DURGADEVI N, MANA V O, SWAMALATHA V. Carbon dots coated on amine functionalized cellulose sponge for the adsorption of the toxic herbicide atrazine[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 47: 790-799.
- [9] WU R N, HU C L. Fabrication of magnetic cellulose microspheres by response surface methodology and adsorption study for Cu(II)[J]. Cellulose, 2021, 28(3): 1499-1511.
- [10] LIU G, LI W, CHEN L L, *et al.* Molecular dynamics studies on the aggregating behaviors of cellulose molecules in NaOH/urea aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 594: 124663.
- [11] MA K L, JIN X Y, ZHENG M X, *et al.* Dissolution and functionalization of celluloses using 1,2,3-triazolium ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 25(2): 100109.
- [12] LIU Q L, YU H T, MU T C, *et al.* Robust superbases-based emerging solvents for highly efficient dissolution of cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118454.
- [13] DUAN B (段博), TU H (涂虎), ZHANG L N (张俐娜). Material research progress of the sustainable polymer-cellulose[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2020, 51(1): 66-86.
- [14] LI C (李晨). Preparation, modification and biocompatibility evaluation of regenerated cellulose/SPI composite beads[D]. Wuhan: Wuhan University (武汉大学), 2016.
- [15] ZHU J Z (祝君喆), LUAN H S (栾瀚森), WANG H (王浩). Research development of membrane emulsification technique in the preparation of monodisperse microspheres[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals (中国医药工业杂志), 2018, 49(4): 426-432.
- [16] ZHANG H (张涵), SUN L X (孙丽霞), ZHOU L Q (周利琴), *et al.* Preparation of magnetic chitosan microspheres by combining membrane emulsification and *in-situ* method[J]. Journal of Guangxi University (广西大学学报), 2017, 42(5): 1870-1876.
- [17] WEI Y (韦祎), GONG F L (巩方玲), CUI Y M (崔一民), *et al.* Research progress of sustained-release microspheres prepared by membrane emulsification technique[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals (中国医药工业杂志), 2018, 49(10): 1341-1352.
- [18] LI Y C (李延庆). Preparation and dynamic adsorption of MPTS- γ -Fe₂O₃/sodiumalginate/cellulose composite microspheres[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2019.
- [19] HAN Y Z (韩盈枝). Synthesis of fatty acid methyl ester from *Pistacia chinensis* seed oil catalyzed by heteropoly acid supported by magnetic cellulose microspheres[D]. Harbin: Northeast Forestry University (东北林业大学), 2017.
- [20] SUN D D (孙丹丹). Study on immobilized microorganism technology and application of cellulose-based composite microspheres[D]. Yinchuan: Ningxia University (宁夏大学), 2017.
- [21] GUAN Q S, ZUO K M, WU W B, *et al.* Fluorescent magnetic nanocellulose microspheres were prepared by ultrasonic atomization in pure water phase system[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(6): 68-74.
- [22] MARIA S, CARMELA S, ELEONORA P, *et al.* PVDF HFP_RuO₂ nanocomposite aerogels produced by supercritical drying for electrochemical oxidation of model tannery wastewaters[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1436.
- [23] WANG B S (王斌收). Preparation and application of functional cellulose spheres[D]. Jinan: Qilu University of Technology (齐鲁工业大学), 2019.
- [24] ZHANG M J, GUO W L, REN M, *et al.* Fabrication of porous cellulose microspheres with controllable structures by microfluidic and flash freezing method[J]. Materials Letters, 2020, 262: 127193.
- [25] ZOLGHADR A, KELLEY M D, SOKHANSEFAT G, *et al.* Biomass microspheres-A new method for characterization of biomass pyrolysis and shrinkage[J]. Bioresource Technology, 2019, 273: 16-24.
- [26] BAUDRON V, GURIKOV P, SMIRNOVA I. A continuous approach to the emulsion gelation method for the production of aerogel micro-particle[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 566: 58-69.
- [27] GERICKE M, TRYGG J, FARDIM P. Functional cellulose beads: Preparation, characterization, and applications[J]. Chem Reviews, 2013, 113(7): 4812-4836.
- [28] LUO X G, ZHANG L N. Creation of regenerated cellulose microspheres with diameter ranging from micron to millimeter for chromatography applications[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(38): 5922-5929.
- [29] MENG Q F (孟庆方), XIE R (谢瑞), LIU A Q (刘安琪), *et al.* Preparation and characterization of regenerated cellulose microspheres[J]. Journal of Jiangsu Ocean University (江苏海洋大学学报), 2021, 30(1): 77-82.
- [30] ZHANG D Y, WAN Y, YAO X H, *et al.* Fabrication of three-dimensional porous cellulose microsphere bioreactor for biotransformation of polydatin to resveratrol from *Polygonum cuspidatum* Siebold & Zucc[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 144: 112029.
- [31] ZHU Y, BAI Z S, WANG B J, *et al.* Microfluidic synthesis of renewable biosorbent with highly comprehensive adsorption performance for copper (II)[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2017, 11(2): 238-251.
- [32] QI H J, MA R X, SHI C, *et al.* Novel low-cost carboxymethyl cellulose microspheres with excellent fertilizer absorbency and release behavior for saline-alkali soil[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 412-419.
- [33] KE Y, LIU C K, WANG Y T, *et al.* Cell-loaded carboxymethylcellulose microspheres sustain viability and proliferation of ATDC5 cells[J]. Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology, 2018, 46: 140-151.
- [34] ZHOU J, CHEN Y Y, LUO M M, *et al.* Dual cross-linked chitosan microspheres formulated with spray-drying technique for the sustained release of levofloxacin[J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2019, 45(4): 568-576.
- [35] WAGH P, MUJUMDAR A, NAIK J B. Preparation and characterization of ketorolac tromethamine-loaded ethyl cellulose micro-/nanospheres using different techniques[J]. Particulate Science and Technology, 2019, 37(3): 347-357.
- [36] QU S Q, DAI C C, QIU M, *et al.* Preparation and characterization of three types of cefquinome-loaded microspheres[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2017, 22(3): 256-265.
- [37] LIU Y (刘银), WANG S S (王沙沙), LI X (李席). Ethyl cellulose/naproxen composite microspheres were prepared by electrostatic spray method[J]. Journal of Heihe University (黑河学院学报), 2020, 11(7): 185-188.
- [38] LUO X G, ZENG J, LIU S L, *et al.* An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres[J]. Bioresource Technology, 2015, 194: 403-406.
- [39] LIU L M (刘黎明). Design and application of chitosan/cellulose composite microspheres[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology (武汉工程大学), 2019.
- [40] LI C Q (李陈群), MA X D (马孝东), WEI C Y (魏春艳), *et al.* Effect of graphene oxide on the structure of cotton stalk bast cellulose aerogel[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(7): 1365-1371.
- [41] CHEN W, BIN Q, BAI Z W, *et al.* Partial carbamoylation of cellulose microspheres: A new method to prepare adsorbents for liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(12): 1725-1732.
- [42] LUO X G, YUAN J, LIU Y G, *et al.* Improved solid-phase synthesis of phosphorylated cellulose microsphere adsorbents for highly effective Pb²⁺-removal from water: Batch and fixed-bed column performance and adsorption mechanism[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 5108-5117.
- [43] LIN Q W, GAO M F, CHANG J L, *et al.* Highly effective adsorption

- performance of carboxymethyl cellulose microspheres crosslinked with epichlorohydrin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(2): 44363.
- [44] DONG Z, ZHAO L. Surface modification of cellulose microsphere with imidazolium-based ionic liquid as adsorbent: Effect of anion variation on adsorption ability towards Au(III)[J]. *Cellulose*, 2018, 25(4): 2205-2216.
- [45] ZHANG M M, DONG Z, HAO F L, *et al.* Ultrahigh and selective adsorption of Au(III) by rich sulfur and nitrogen-bearing cellulose microspheres and their applications in gold recovery from gold slag leaching solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119016.
- [46] ZHANG L J (张陆军). Preparation of ethyl cellulose microspheres for applicating in separated of *cyclocarya paliurus* active components[D]. Lanzhou: Northwest Minzu University (西北民族大学), 2021.
- [47] LI Z Y, LU S T, JIN J Q, *et al.* Preparation of a new cellulose magnetic molecularly imprinted polymer micro-spheres to extract and analyze the indole-3-acetic acid in plant tissues[J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2018, 1092: 343-349.
- [48] LI Y L, FENG Y C, JING J, *et al.* Cellulose/guar gum hydrogel microspheres as a magnetic anticancer drug carrier[J]. *Bioresources*, 2019, 14(2): 3615-3629.
- [49] WU S M, GONG Y Q, LIU S L, *et al.* Functionalized phosphorylated cellulose microspheres: Design, characterization and ciprofloxacin loading and releasing properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117421.
- [50] LIANG C, ZHAO L S, LI S S, *et al.* Direct preparation of porous cellulose microspheres *via* a self-growth process on bamboo fibers and their functionalization for specific adsorption of histidine-rich proteins[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1633: 461636.
- [51] LIU J, ZHANG H X, SHI Y P. Lipase immobilization on magnetic cellulose microspheres for rapid screening inhibitors from traditional herbal medicines[J]. *Talanta*, 2021, 231: 122374.
- [52] WIJAYANTI L, SETIASIH S, HUDIYONO S. Encapsulation of bromelain in alginate-carboxymethyl cellulose microspheres as an antiplatelet agent[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1943: 012165.
- [53] RUAN C Q, STROMME M, LINDH J. Preparation of porous 2,3-dialdehyde cellulose beads crosslinked with chitosan and their application in adsorption of congo red dye[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 200-207.
- [54] PEI Y, XU G Q, WU X, *et al.* Removing Pb(II) ions from aqueous solution by a promising absorbent of tannin-immobilized cellulose microspheres[J]. *Polymers*, 2019, 11(3): 548.
- [55] WU X D, CAO J S, BAO S S, *et al.* Preparation and application of modified three-dimensional cellulose microspheres for paclitaxel targeted separation[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1655: 462487.
- [56] JAMSHAI A, HAMID A, MUHAMMAD N, *et al.* Cellulose-based materials for the removal of heavy metals from wastewater-An overview[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2017, 4(4): 240-256.
- [57] HIROTA M, TAMURA N, SAITO T, *et al.* Surface carboxylation of porous regenerated cellulose beads by 4-acetamide-TEMPO/NaClO₂ system[J]. *Cellulose*, 2009, 16(5): 841-851.
- [58] SUN P J, YANG S, SUN X H, *et al.* Functional porous carboxymethyl cellulose/cellulose acetate composite microspheres: Preparation, characterization, and application in the effective removal of HCN from cigarette smoke[J]. *Polymers*, 2019, 11(1): 181.
- [59] MA C (麻灿), DAI X H (戴学海), WU S M (吴锶美), *et al.* Adsorption of amoxicillin on nanosized magnesium oxide/cellulose composite microspheres[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术)*, 2019, 27(2): 46-51.
- [60] DONG C Y, SHI H X, HAN Y R, *et al.* Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 145(21):110231.
- [61] LI Y L (李艳丽). Preparation and properties of cellulose-based drug-carrying functional materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [62] PEI Y (裴莹). Construction, structure and properties of biomedical materials based on cellulose[D]. Wuhan: Wuhan University (武汉大学), 2013.
- [63] BULUT E, TURHAN Y. Synthesis and characterization of temperature-sensitive microspheres based on acrylamide grafted hydroxypropyl cellulose and chitosan for the controlled release of amoxicillin trihydrate[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 1191-1203.
- [64] PANG J Y (庞锦英), HUANG C Y (黄春艳), TAN D F (谭登峰), *et al.* Preparation and properties of banana microcrystalline cellulose/PLGA mesoporous material loading mecobalamin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(3): 368-373.
- [65] XUE F, CHEN Q, LI Y L, *et al.* Immobilized lysozyme onto 1,2,3,4-butanetetracarboxylic (BTCA)-modified magnetic cellulose microsphere for improving bio-catalytic stability and activities[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2019, 131: 109425.

(上接第 1952 页)

- [52] WEI Z C, CAI C Y, HUANG Y Z, *et al.* Biomimetic surface strategy of spectrum-tailored liquid metal *via* blackbody inspiration for highly efficient solar steam generation, desalination, and electricity generation[J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106138.
- [53] LIU X H, MISHRA D D, LI Y K, *et al.* Biomass-derived carbonaceous materials with multichannel waterways for solar-driven clean water and thermoelectric power generation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 4571-4582.
- [54] DUAN Y M, WENG M C, ZHANG W, *et al.* Multi-functional carbon nanotube paper for solar water evaporation combined with electricity generation and storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 241: 114306.
- [55] WANG P F, WANG X Y, CHEN S Y, *et al.* Reduced red mud as the solar absorber for solar-driven water evaporation and vapor-electricity generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 30556-30564.
- [56] CUI Y Y, LIU J, LI Z Q, *et al.* Donor-acceptor-type organic-small-molecule-based solar-energy-absorbing material for highly efficient water evaporation and thermoelectric power generation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2106247.
- [57] CAO P, ZHAO L M, YANG Z P, *et al.* Carbon nanotube network-based solar-thermal water evaporator and thermoelectric module for electricity generation[J]. *ACS Applied Nano Materials* 2021, 4: 8906-8912.
- [58] HOU B F, KONG D N, QIAN J W, *et al.* Flexible and portable graphene on carbon cloth as a power generator for electricity generation[J]. *Carbon*, 2018, 140: 488-493.
- [59] MA X, LI Z Y, DENG Z, *et al.* Efficiently cogenerating drinkable water and electricity from seawater *via* flexible MOF nanorod arrays[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 9048-9055.
- [60] QI P, REN J, LING S J. Animal silk-derived amorphous carbon fibers for electricity generation and solar steam evaporation[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 669797.
- [61] XIAO P, HE J, NI F, *et al.* Exploring interface confined water flow and evaporation enables solar-thermal-electro integration towards clean water and electricity harvest *via* asymmetric functionalization strategy[J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104385.