

# 木质素基脱落酸缓释微胶囊的制备 及其在纸基地膜中的应用

刘超<sup>1,2</sup>, 张威健<sup>1</sup>, 李雨<sup>1</sup>, 王雨婷<sup>1</sup>, 盖晓倩<sup>1</sup>,  
计磊<sup>2</sup>, 卞辉洋<sup>1</sup>, 肖惠宁<sup>3</sup>

(1. 南京林业大学 江苏省绿色制浆造纸与生物质材料重点实验室 林产化学与材料国际创新高地, 江苏南京 210037; 2. 浙江凯丰新材料股份有限公司, 浙江衢州 324400; 3. Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, NB Fredericton E3B 5A3)

**摘要:** 对木质素磺酸钠 (SL) 进行胺基化改性得到了胺基化木质素磺酸钠 (ASL), 然后, 采用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对 ASL 进行表面改性制备了 ASL/SDBS 微球。利用自组装技术将植物生长调节剂脱落酸 (ABA) 装载于 ASL/SDBS 微球中, 制备了以 ASL/SDBS 为壁材、ABA 为芯材的木质素基脱落酸 (ABA@ASL) 微胶囊。以 ABA@ASL 微胶囊和棕榈蜡乳液为涂布材料, 通过涂布技术制备了功能性纸基地膜。采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪、SEM、TEM、FTIR 考察了  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL})$  对制备的 ASL/SDBS 微球的 Zeta 电位、微观形貌、结构组成的影响。通过载药量、包封率测定和药物缓释、抗光解性能测试, 探究了壁芯比 (即 ASL/SDBS 与 ABA 的质量比, 下同) 对 ABA@ASL 微胶囊载药和缓释的影响; 采用水蒸气透过率、水接触角测定和模拟土壤环境的温度、相对湿度变化以及降解实验, 分析了棕榈蜡涂布量对功能性纸基地膜性能的影响。结果表明, 当壁芯比为 1:1 时, 制备的 ABA@ASL-2 微胶囊载药量为 32%, 包封率为 58%, 72 h 药物释放率仅为 49.3%, 72 h 的紫外线照射下药物保留率可达 75.1%。ABA@ASL 微胶囊分散液和棕榈蜡乳液的涂布量为  $3 \text{ g/m}^2$  制备的地膜-3 性能最佳, 其水接触角达到  $103^\circ$ , 干抗张能量吸收值达到  $50.98 \text{ J/m}^2$ , 湿抗张能量吸收值为  $11.84 \text{ J/m}^2$ ; 相比于第 0 d, 经地膜-3 覆盖 7 d 后的地下 5 cm 土壤相对湿度保留率超过 50%, 其地下 5 cm 土壤保温性能与聚乙烯地膜相当。经土壤埋藏降解实验, 纸基地膜在 90 d 内基本完全降解, 降解产物对环境无污染。

**关键词:** 木质素; 脱落酸; 载药微胶囊; 纸基地膜; 药物缓释; 功能材料

中图分类号: TS79; TQ452 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 12-2754-12

## Preparation of lignin-based abscisic acid sustained-release microcapsules and its application in paper-based mulch

LIU Chao<sup>1,2</sup>, ZHANG Weijian<sup>1</sup>, LI Yu<sup>1</sup>, WANG Yuting<sup>1</sup>, GAI Xiaoqian<sup>1</sup>,  
JI Lei<sup>2</sup>, BIAN Huiyang<sup>1</sup>, XIAO Huining<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Green Pulp and Paper and Biomass Materials, International Innovation Center of Forest Chemistry and Materials, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Zhejiang Kaifeng New Materials Co., Ltd., Quzhou 324400, Zhejiang, China; 3. Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, NB Fredericton E3B 5A3, Canada)

**Abstract:** Aminated sodium lignosulfonate (ASL) was prepared from amine methylation of sodium lignosulfonate (SL), and surface modified with sodium dodecyl benzene sulfonate to obtain ASL/SDBS microspheres, into which the plant growth regulator abscisic acid (ABA) was encapsulated for the preparation of ABA@ASL microcapsules with ASL as wall material and ABA as core material. The functional paper-based mulch was then synthesized using ABA@ASL microcapsules and carnauba

emulsion as coating materials through coating technology. The influence of  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL})$  on the Zeta potential, microstructure, and composition of ASL/SDBS microspheres was analyzed by nano particle size and Zeta potential analyzer, SEM, TEM and FTIR. The effect of wall core ratio (mass ratio of ASL/SDBS microspheres to ABA, the same below) on drug loading and sustained release of ABA@ASL microcapsules was investigated through determination of drug loading and encapsulation rate, as well as tests for drug sustained release and anti-photolysis properties. The effect of carnauba wax coating amount on the properties of functional paper-based mulch were further evaluated *via* water vapor transmittance test, water contact angle test, temperature and relative humidity change of simulated soil environment and degradation experiment. The results demonstrated that when the wall core ratio was 1 : 1, the drug loading capacity of ABA@ASL microcapsules reached 32%, with an encapsulation efficiency of 58%. The drug release rate was observed to be only 49.3% after a 72-hour period, while the drug retention rate reached to 75.1% upon exposure to ultraviolet irradiation for the same duration. The mulch-3 exhibited optimal performance by applying ABA@ASL microcapsules and carnauba wax emulsion at dosages of 3 g/m<sup>2</sup>, with a water contact angle of 103°, a dry tensile energy absorption value of 50.98 J/m<sup>2</sup>, and a wet tensile energy absorption value of 11.84 J/m<sup>2</sup>. The relative humidity retention rate of soil subsurface 5 cm was higher than 50% after being covered by mulch-3 for 7 d, and the thermal insulation performance of soil subsurface 5 cm was comparable to that of polyethylene mulch. The paper-based mulch underwent significant degradation within a period of 90 d during the soil burial degradation experiment, with no adverse environmental impact observed from the resulting degradation products.

**Key words:** lignin; abscisic acid; drug-carrying microcapsules; paper-based mulch; drug sustained release; functional materials

木质素作为自然界中储量仅次于纤维素的生物质材料, 是一类重要的可再生资源。木质素主要是由愈创木基苯丙烷、紫丁香基苯丙烷和对羟基苯丙烷 3 种结构单体通过醚键和碳碳键连接而成的三维网状大分子聚合物<sup>[1]</sup>。木质素两亲聚合物主要来自制浆黑液, 不仅包括碱木质素(碱法制浆产生)和木质素磺酸盐(亚硫酸盐法制浆产生), 还包括对上述两类木质素进行化学改性后产生的不同木质素衍生物<sup>[2]</sup>。当前, 工业木质素的利用主要是将制浆黑液经浓缩后作为燃料燃烧来提供热量, 这造成了大量生物质资源的浪费。因此, 木质素的高值化利用一直是人们研究的重点与热点。阻碍木质素高值化利用的原因之一是木质素的缔合特性<sup>[3]</sup>, 其可归因于内外两个方面的因素: 内在因素主要涉及木质素内部的化学结构, 如苯环、羧基、酚羟基和醇羟基等官能团; 外在因素包括溶剂种类、溶液 pH、浓度、离子成分、温度和时间等<sup>[4]</sup>。

木质素因特殊的化学结构及丰富的官能团而具有抗氧化性、抗光解性、吸附性、生物相容性及可降解性等<sup>[5]</sup>。因此, 结合木质素的结构特点及特性, 通过不同的分子设计制备功能性木质素微纳米粒子成为木质素高值化利用的一个重要研究方向。木质素两亲聚合物通过化学改性形成阴-阳两性木质素两亲聚合物, 再通过自组装法形成微胶囊, 其制备原理在于, 两亲性聚合物在疏水相互作用、氢键作用、静电作用、范德华力和  $\pi$ - $\pi$  堆积等非共价分子

间作用力推动下, 可以自发形成一种热力学稳定、结构有序、能量最低的胶束<sup>[6]</sup>。LI 等<sup>[7]</sup>通过自组装技术, 利用木质素磺酸钠(SL)成功制备了包覆阿维菌素类农业药物的木质素基微胶囊, 所制备的载药微胶囊不仅具有良好的缓释性能(70 h 后药物的累积释放量仅为 49.96%), 而且可以保护易光解药物阿维菌素, 具有缓释和抗光解双重性能。

在盐碱干旱地区, 土壤中过量盐分的积累使植物根系越来越难以吸收水分, 容易造成植物细胞渗透胁迫, 并破坏植物细胞中的离子平衡, 导致活性氧(ROS)的过度积累, 阻碍植物的生长和发育<sup>[8-9]</sup>。为保持植物在盐碱化土壤中正常生长, 可以利用植物生长调节剂来提高其光合作用能力和干物质积累, 维持细胞最佳生长所需的离子平衡, 从而减轻植物的盐分胁迫, 提高其耐盐性<sup>[10-11]</sup>。作为最常用的植物生长调节剂之一, 脱落酸(ABA)被广泛用于提高植物对盐胁迫、热胁迫和冷胁迫的耐受性<sup>[12]</sup>。然而, ABA 对太阳紫外线辐射极为敏感, 在光照下持效期短, 药物易分解, 限制了其在田间使用的有效性<sup>[13]</sup>。另外, ABA 自身并没有缓释性能, 因此在农业上只能通过大量地使用 ABA 来达到预期效果<sup>[14]</sup>, 这不仅提高了经济成本, 也对环境造成了一定的污染。

本文拟采用胺甲基化反应对 SL 进行胺化改性, 生成胺化木质素磺酸钠(ASL), 再以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 ASL 进行表面改性制备了

ASL/SDBS 微球,最后利用自组装技术将 ABA 装载于 ASL/SDBS 微球中,制备了 ABA@ASL 微胶囊。考察了 ABA@ASL 的药物负载、释放与抗光解效果。在此基础上,通过造纸涂布工艺设计,将制备的 ABA@ASL 负载至纸基地膜上,探究其在纸基地膜中的应用性能。以期制备既能实现药物缓释又能抗光解,还具有可降解性的纸基地膜,为高值化利用木质素和解决塑料地膜的环境污染问题提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

原纸(定量 60 g/m<sup>2</sup> 未涂布纸)、聚乙烯(PE)地膜,杭州思拓凡生物科技有限公司。

SL、棕榈蜡乳液,AR,上海源叶生物科技有限公司;二乙烯三胺(DETA)、ABA、SDBS,AR,上海阿拉丁试剂股份有限公司;无水乙醇、甲醛溶液、石油醚、异丙醇、氢氧化钠(NaOH),AR,甲醇,色谱级,国药集团化学试剂有限公司。

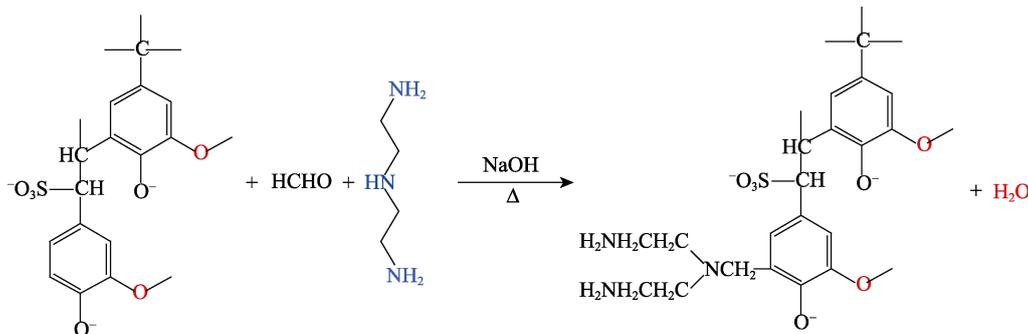
JEM-1400 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Regulus 8100 型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;NANO-ZS-ZEN3700 型纳米粒度分析仪,英国 Malvern 仪器有限公司;BW100 型恒流泵,保定创锐泵业有限公司;VERTEX 80v 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker

公司;TG16-WS 型台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;FDU-2110 型冷冻干燥机,日本 Rikakikai 公司;SCIENTE-II D 型超声细胞粉碎机,宁波新芝仪器有限公司;ACQUITY Arc 型超高液相色谱仪(HPLC),美国 Waters 公司;RE-52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;PermW 150G 型水蒸气透过率仪,美国 Mocon 公司;AGS-X 型电子万能试验机,日本 Shimadzu 公司;TRREC-N01 型土壤记录仪、TR-N01 型三插针土壤温度水分传感器,山东睿恩电子科技有限公司;T200-Auto3 Plus 型光学接触角测试仪,瑞典 Biolin 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 胺基化木质素制备

采用胺甲基化反应对 SL 进行胺基化改性,生成胺基化木质素磺酸钠(ASL)。首先,将 12 g 的 DETA 加入至 20 mL 质量分数 30% 的 SL 水溶液中,磁力搅拌下混合均匀;接着,在保持恒温 75 °C 的条件下,分批次逐渐加入 4.4 mL 质量分数 37% 的甲醛溶液,同时利用 NaOH(浓度为 1 mol/L)将溶液 pH 调至约 12。待反应 3 h 后,使用浓度 0.1 mol/L 的盐酸调节溶液 pH=3.0~4.5,以异丙醇为溶剂,在索氏抽提条件下去除未参与反应的 DETA。随后,利用无水乙醇对沉淀物进行洗涤,最后通过离心、沉淀、洗涤和冷冻干燥(-80 °C, 72 h),获得(5.0±0.4) g 深褐色粉末,即纯化后的 ASL 产物。其反应式如下所示。



#### 1.2.2 ABA@ASL 微球制备

首先,配制质量浓度 1 g/L 的 ASL 水溶液,将其与 SDBS 按一定比例 [ $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL 溶液}) = 0.06\sim 0.36$ ] 搅拌混合均匀,在 40 °C 下静置 2 h 形成 ASL/SDBS 混合液;然后,通过离心分离混合物,经冷冻干燥(-80 °C, 72 h)得到 ASL/SDBS 微球;接着,将 ASL/SDBS 微球与 ABA 按照壁芯比(即 ASL/SDBS 微球与 ABA 的质量比,下同)1:1,分别溶解在无水乙醇中,各配制成 10 mL 质量浓度为 2 g/L 的 ABA 乙醇溶液和 ASL/SDBS 乙醇溶液后磁力搅拌下形成 ABA 和 ASL/SDBS 微球混合溶液,在搅拌的同时,利用恒流泵以 6 mL/min 的速率将

140 mL 去离子水滴加到 ABA 和 ASL/SDBS 微球混合溶液中,即得 ABA@ASL 微胶囊悬浮液。最后,通过离心、沉淀、用去离子水洗涤和冷冻干燥(-80 °C, 72 h)得到粉末状 ABA@ASL 载药微胶囊,记为 ABA@ASL-2。其制备过程示意图如图 1 所示。

调整壁芯比 1:2 和 2:1,采用同样方法制备了 ABA@ASL-1 和 ABA@ASL-3 微胶囊。

#### 1.2.3 功能性纸基地膜制备

首先,称取一定量的 ABA@ASL-2 于 100 mL 烧杯中,加入质量分数 10% 的乙醇水溶液作为分散剂,经磁力搅拌 5 min 后得到木质素载药微胶囊乳液。然后,通过喷涂法将上述乳液喷涂到原纸的正反面(涂

布量  $2 \text{ g/m}^2$ ), 并在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥  $12 \text{ h}$ 。接着, 通过辊涂法将棕榈蜡乳液分别按照不同涂布量 ( $2$ 、 $3$ 、 $4 \text{ g/m}^2$ , 误差  $\pm 5\%$ ) 均匀地单面涂覆在纸地膜表面, 并用涂布辊将多余的涂料刮出, 刮涂完毕后将纸基

膜放入  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中, 使棕榈蜡乳液破乳并烘干, 直至其质量稳定, 得到 3 份功能性纸基地膜, 根据棕榈蜡乳液涂布量 ( $2$ 、 $3$ 、 $4 \text{ g/m}^2$ ) 分别记为地膜-2、地膜-3 和地膜-4。其制备过程示意图如图 1 所示。

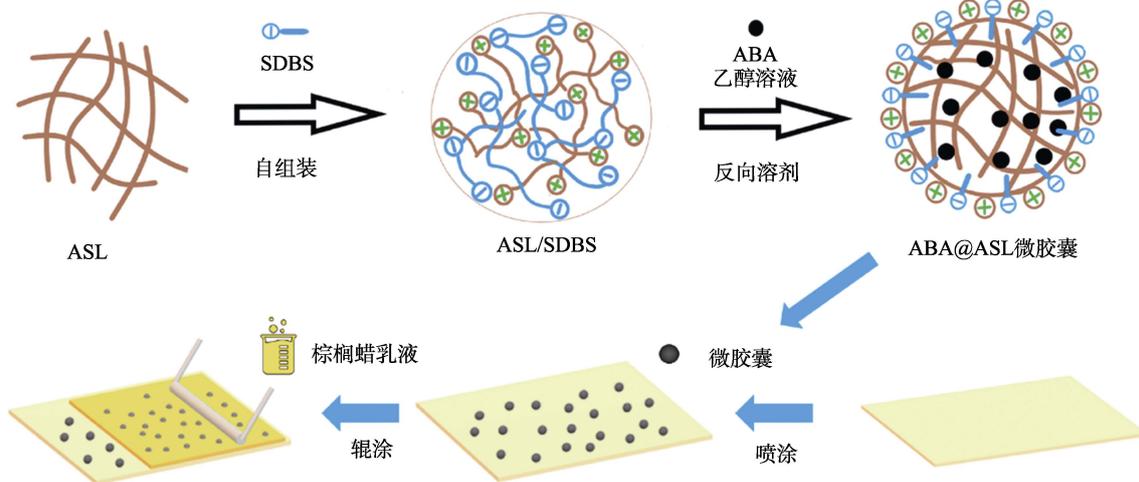


图 1 ABA@ASL 和功能性纸基地膜制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of ABA@ASL and functional paper-based mulch

### 1.3 表征与测试

#### 1.3.1 结构表征

SEM 测试: 利用液氮冷冻断裂功能性纸基地膜以获得横截面, 用导电胶将样品固定在样品台上, 喷金测试, 加速电压  $5.0 \text{ kV}$ 。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 波数范围  $4000\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。TEM 测试: 加速电压为  $120 \text{ kV}$ 。通过纳米粒度分析仪测量微胶囊的流体动力学直径 (简称粒径) 和 Zeta 电位, 取  $1 \text{ mL}$  样品分别注射于样品池和比色皿中, 每个样品测 3 次取算数平均值。采用配备紫外检测器的 HPLC 测试和分析 ABA@ASL 微胶囊中 ABA 的含量, 流动相为甲醇/水 (体积比  $60:40$ ), 流速  $1 \text{ mL/min}$ , 色谱柱为 TC-C18 ( $4.6 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}\times 5 \text{ }\mu\text{m}$ ), 柱温  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 检测波长  $260 \text{ nm}$ , 进样量  $20 \text{ }\mu\text{L}$ 。样品在检测前经滤膜 ( $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ ) 过滤, 每个样品检测 5 次并取算数平均值。

采用电子万能试验机进行样品拉伸强度测试, 待测样品尺寸为  $10 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$ , 初始间距固定为  $50 \text{ mm}$ , 加载速率为  $5 \text{ mm/min}$ , 每组样品进行多次测试, 取平均值。使用光学接触角测试仪的 CCD 相机来测量样品与水的接触角, 自动确定液滴边界处的切线和基线之间的角度, 每组样品测量多次, 结果取平均值。使用水蒸气透过率仪进行样品水蒸气透过率测定, 将微胶囊纸基地膜裁剪成  $2 \text{ cm}\times 2 \text{ cm}$  的纸样, 粘贴在带有圆孔的铝箔纸上形成待测样品, 将待测样品放入水蒸气透过率仪进行 10 次测量。

将农业用地土壤在温度 ( $25\pm 2$ )  $^\circ\text{C}$ 、相对湿度

$70\%\pm 3\%$  的条件下预处理  $24 \text{ h}$ , 直至达到恒定状态, 用其建造  $50 \text{ cm}\times 50 \text{ cm}\times 20 \text{ cm}$  实验用地。然后在实验地上分别铺设纸基地膜、PE 地膜, 并与露天无覆盖相对比。采用土壤温度水分传感器和土壤记录仪测量土壤表面和地下 ( $5.0\pm 0.5$ )  $\text{cm}$  的温度和湿度, 每隔一段时间记录数据。

#### 1.3.2 微胶囊包封率与载药量测定

ABA 标准溶液的配制: 将  $1 \text{ mg}$  的 ABA 原药溶解于质量分数  $50\%$  的乙醇水溶液中, 配成质量浓度分别为  $1.0$ 、 $0.8$ 、 $0.6$ 、 $0.4$ 、 $0.2 \text{ mg/L}$  的标准溶液。以 ABA 质量浓度 ( $x$ ) 为横坐标, HPLC 峰面积 ( $y$ ) 为纵坐标, 绘制标准溶液曲线, 得到标准曲线方程为  $y=130.33x+382.28$  ( $R^2=0.9991$ )。

微胶囊包封率与载药量的测定: 称取  $10 \text{ mg}$  的 ABA@ASL, 溶解于  $40 \text{ mL}$  质量分数  $50\%$  的乙醇水溶液中, 经超声处理  $15 \text{ min}$  后, 将微胶囊转移到  $50 \text{ mL}$  棕色玻璃瓶中, 使用带紫外检测器的 HPLC 测定微胶囊中 ABA 的含量, 根据公式 (1) 和 (2) 计算出微胶囊的载药量 (%) 和包封率 (%) [15]。

$$\text{载药量}/\% = m_{\text{ABA}}/m_{\text{ABA@ASL}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{包封率}/\% = m_{\text{ABA}}/m'_{\text{ABA}} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $m_{\text{ABA}}$ 、 $m_{\text{ABA@ASL}}$ 、 $m'_{\text{ABA}}$  分别为经 HPLC 测定微胶囊中 ABA 的质量、ABA@ASL 的质量、制备 ABA@ASL 时加入的 ABA 质量,  $\text{mg}$ 。

#### 1.3.3 微胶囊缓释性能测试

准确称量  $10 \text{ mg}$  ABA@ASL 加入到  $100 \text{ mL}$  容

量瓶中,用质量分数 50%的乙醇水溶液进行定容,得到 ABA@ASL 分散液。将 ABA@ASL 分散液置于恒温振荡器中,在 25 °C、140 r/min 下搅拌分散。按固定时间间隔收集 1 mL 上清液,并即时补充 1 mL 质量分数 50%的乙醇水溶液以维持溶液总体积不变。将收集的 1 mL 上清液经滤膜 (0.45 μm) 过滤,然后使用 HPLC 测定 ABA 的质量。根据公式 (3) 计算 ABA 释放率 (%)。每个样品检测 5 次,取算术平均值。

$$\text{释放率}/\% = m_{\text{ABA}}^{\prime}/m_{\text{ABA}} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $m_{\text{ABA}}^{\prime}$  和  $m_{\text{ABA}}$  分别为经 HPLC 测定的上清液中 ABA 的质量和 ABA@ASL 中 ABA 的质量, mg。

#### 1.3.4 微胶囊抗光解性能测试

将 ABA 系列 ABA@ASL 样品分别溶解于 40 mL 质量分数 50%乙醇水溶液中,将其转移至培养皿中,然后在黑暗环境下风干成膜,每个测试样制备 15~20 个膜备用。采用紫外线灯 (365 nm, 30 W) 照射固体薄膜,每隔一段时间取一定质量薄膜加入 50 mL 质量分数 50%乙醇水溶液中,使用超声细胞破碎机处理 10 min,再使用 HPLC 测定样品中 ABA 的质量。根据公式 (4) 计算 ABA 保留率 (%),每个样品检测 5 次,取算术平均值。以此评价 ABA@ASL 的抗光解性能。

$$\text{保留率}/\% = m_{\text{残留 ABA}}/m_{\text{ABA}} \times 100 \quad (4)$$

式中:  $m_{\text{残留 ABA}}$  和  $m_{\text{ABA}}$  分别为经 HPLC 测定样品中残留 ABA 的质量和 ABA@ASL 微胶囊中 ABA 的质量, mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微胶囊的制备及性能

#### 2.1.1 ASL/SDBS 微球的 Zeta 电位分析

图 2a 为不同  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL})$  添加量制备的 ASL/SDBS 微球的 Zeta 电位。

从图 2a 可以看出,随着  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL})$  的增加,ASL/SDBS 微球的 Zeta 电位由正值转为 0 再转为负值。当  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL}) = 0.14$  时,ASL/SDBS 微球的 Zeta 电位降为 0,表明此时 ASL 中胺基所携带的正电荷被 SDBS 中磺酸基所携带的负电荷完全中和,微球之间的静电斥力最小,形成的微球聚集得率最高<sup>[7]</sup>。当  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL}) < 0.14$  时,ASL 相对过量,大量的 ASL 未被利用而造成浪费,ASL/SDBS 微球呈现正电性;反之,当  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL}) > 0.14$  后,SDBS 过量,呈现负电性的微球聚集体的水溶性增强,导致聚集体溶解,造成微球得率降低<sup>[16]</sup>。因此,选择  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL}) = 0.14$  作为制备微球的最佳比例,后续表征测试均按此比例进行。

#### 2.1.2 ABA@ASL 微胶囊的微观形貌和粒径分布分析

图 2b、c 为 ABA@ASL-2 的 SEM 图。从图 2b、c 可以看出,ABA@ASL-2 呈现球形,且分布均匀,没有发生团聚现象。

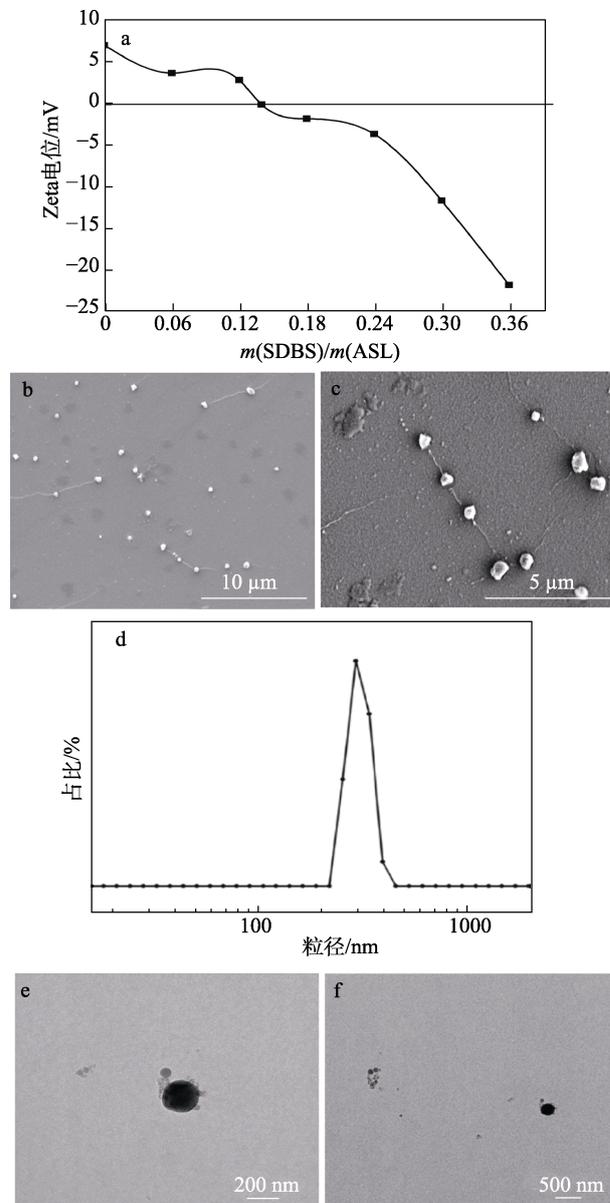


图 2  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL})$  对 ASL/SDBS 微球 Zeta 电位的影响 (a); ABA@ASL-2 的 SEM 图 (b、c)、粒径分布 (d) 及 TEM 图 (e、f)

Fig. 2 Effect of  $m(\text{SDBS})/m(\text{ASL})$  on Zeta-potentials of ASL/SDBS microspheres (a); SEM images (b, c), particle size distribution (d) and TEM images (e, f) of ABA@ASL-2

图 2d 为 ABA@ASL-2 的粒径分布图。从图 2d 可以看出,ABA@ASL-2 粒径分布较集中,95% 的微胶囊主要分布在 255~340 nm,平均粒径为 295 nm。

图 2e、f 为 ABA@ASL-2 的 TEM 图。从图 2e、

f 可以看出, 一个典型的 ABA@ASL-2 呈现为表面光滑的规则性球体, 且其球形壁囊与内芯有着明显的区别, 呈半透性。这主要是因为, 在静电作用与疏水作用下, ABA@ASL-2 自组装形成了外层亲水壳、内层疏水核的球形结构。

### 2.1.3 FTIR 分析

图 3a 为 ABA、ASL/SDBS 微球和 ABA@ASL-2 的 FTIR 谱图。

从图 3a 可以看出, ABA 在  $1651\text{ cm}^{-1}$  处峰为共轭羰基  $\text{C}=\text{O}$  的拉伸振动;  $1250\text{ cm}^{-1}$  处峰为  $\text{O}-\text{H}$  键的伸缩振动;  $1599\text{ cm}^{-1}$  处峰为羧酸盐离子  $-\text{COO}^-$  的不对称伸缩振动。ASL/SDBS 微球在  $1510\text{ cm}^{-1}$  处峰为木质素苯环骨架的伸缩振动。ABA@ASL-2 在  $1651$ 、 $1599$ 、 $1510$  和  $1250\text{ cm}^{-1}$  处特征峰依旧存在, 表明 ABA 被成功地物理封装在 ASL/SDBS 微球中, ABA 与 ASL/SDBS 的化学结构在制备与封装的过程中没有被破坏。

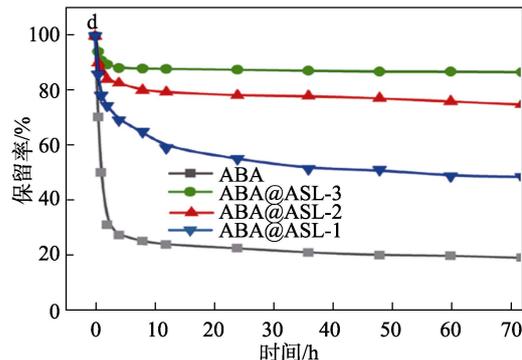
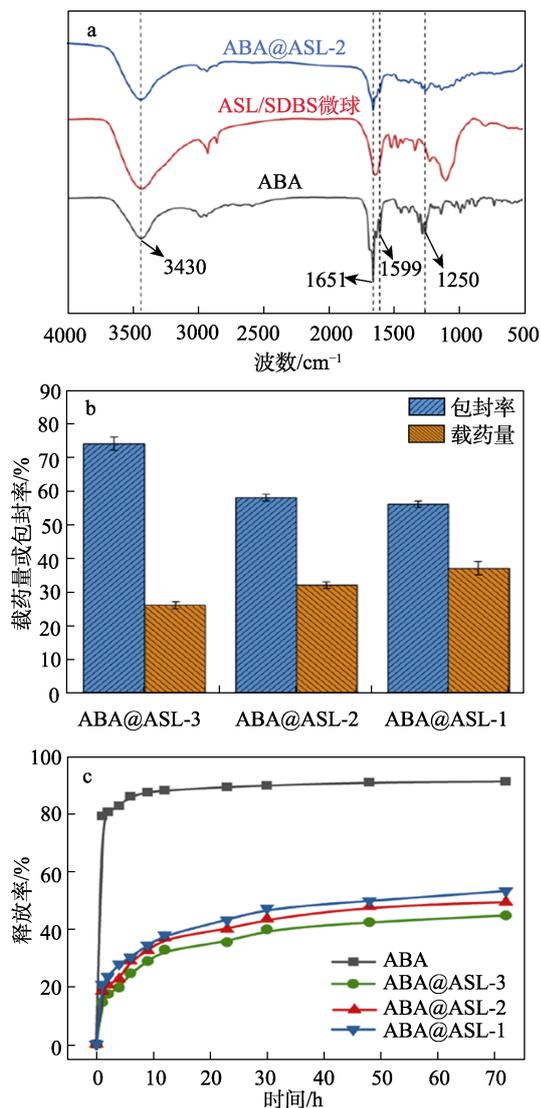


图 3 ABA、ASL/SDBS 微球和 ABA@ASL-2 的 FTIR 谱图 (a); 3 种 ABA@ASL 微胶囊的载药量与包封率 (b)、药物释放曲线 (c) 和药物抗光解曲线 (d)  
Fig. 3 FTIR spectra of ABA, ASL/SDBS microspheres and ABA@ASL-2 (a); Drug loading capacity and encapsulation rate (b), drug release curves (c) and photolysis curves (d) of three kinds of ABA@ASL microcapsules

### 2.1.4 ABA@ASL 微胶囊的载药量与包封率分析

图 3b 为不同壁芯比制备的 ABA@ASL 微胶囊的载药量与包封率。从图 3b 可以看出, 当壁芯比为 2:1 时, 制备的微胶囊 ABA@ASL-3 的包封率为 74%, 载药量为 26%; 当壁芯比为 1:1 时, 制备的 ABA@ASL-2 微胶囊包封率为 58%, 载药量为 32%; 当壁芯比为 1:2 时, 制备的微胶囊 ABA@ASL-1 的包封率为 56%, 载药量为 37%。可以看出, 随着壁芯比的降低, 微胶囊的包封率不断减小, 载药量却不断增加。这是因为, 壁芯比减小意味着在壁材含量不变的条件下增加了 ABA 原药, 因壁材不能够封装这些多余的芯材而导致其大部分 ABA 原药被浪费, 但药物在单位微胶囊中的占比变大, 因此, 其包封率不断降低, 载药量不断增加。因此, 选择壁芯比 1:1 作为制备微胶囊的最佳壁芯比。

### 2.1.5 ABA@ASL 微胶囊的药物缓释性能分析

图 3c 为 3 种 ABA@ASL 微胶囊的药物释放曲线。从图 3c 可以看出, ABA 原药释放 1 h 时释放率已达 79.2%, 48 h 时释放率达到 90.9%, 此后药物释放率基本维持不变。而 ABA@ASL 微胶囊的缓释 ABA 的缓释性能得到大幅度提升, ABA@ASL-2 释放 1 h 时释放率仅有 18.4%, 72 h 时释放率仅有 49.3%; ABA@ASL-3 释放 1 h 时释放率仅有 14.5%, 72 h 时释放率仅有 44.7%; ABA@ASL-1 释放 1 h 时释放率仅有 20.8%, 72 h 时释放率达到 53.2%。

从图 3c 还可以看出, ABA@ASL 微胶囊的 ABA 释放曲线皆呈现出先急后缓的特征。初始阶段释放较快, 原因在于微胶囊中未封装的 ABA 迅速释放。ABA@ASL-1 未封装的 ABA 量最大, 所以在初期释放率相对较高 (20.8%); ABA@ASL-3 微胶囊的芯材含量少, 对 ABA 的包封率高, 在初期释放率较低

(14.5%)。ABA@ASL 微胶囊在后期阶段释放较慢, 呈现出良好的缓释效果, 原因在于, ABA 被封装在木质素基壁材的内部, 而三维网状大分子结构的木质素比表面积大、孔隙结构多, 拥有优异的物理屏障作用, 为 ABA 的缓释提供了基础<sup>[17]</sup>。但 ABA@ASL-1 后期 (72 h) 释放率相对较高 (53.2%), 可能是因为, 壁材含量减少造成微胶囊的壁囊相对较薄, 因此对 ABA 的封装作用相对较弱, 微胶囊更容易破碎, 导致释放率较大; ABA@ASL-3 微胶囊壁材含量高, 单位微胶囊的壁囊相对较厚, 结构更紧实, 因此, 其后期 (72 h) 释放率较小 (44.7%)。

综合比较, 3 种 ABA@ASL 微胶囊都具备较好的缓释性能, 但是壁芯比过小, ABA@ASL-1 容易造成初期药物较多的损失, 导致生产成本的上升, 且后期药物释放也较快。但壁芯比过大时, ABA@ASL-3 虽能最大程度控制药物的缓释, 但与壁/芯比为 1:1 的 ABA@ASL-2 相比效果相差不大。因此, 选择使用壁芯比为 1:1 制备的 ABA@ASL-2 来实现 ABA 的缓释。

#### 2.1.6 ABA@ASL 微胶囊的药物抗光解性能分析

图 3d 为 3 种 ABA@ASL 微胶囊的药物抗光解曲线。

对于光敏药物 ABA 来说, 抗光解也是一项重要的指标。木质素具备大量的酚羟基、酮结构和分子内的氢键作用, 在紫外线防控方面拥有巨大的潜力<sup>[18]</sup>。从图 3d 可以看出, ABA 快速降解, 1 h 后保留率仅 50.4%, 72 h 后保留率仅 19.3%。ABA@ASL 微胶囊抗光解性能大幅提升, 在紫外线照射 72 h 后, ABA@ASL-3 中 ABA 保留率 > 80%, ABA@ASL-2 中 ABA 保留率为 75.1%, 而 ABA@ASL-1 中 ABA 保留率仅为 48.4%。可能是因为, ABA@ASL-1 中未包封的药物相对较多, 微胶囊壁囊相对较薄。

#### 2.1.7 ABA@ASL 微胶囊的形成和药物缓释机理

ASL 属于阴阳离子型两亲聚合物, 当  $\text{pH} < 7.9$  时, ASL 呈现出聚阳离子型聚合物的性质, 在水溶液中带正电荷, 同时其苯环呈疏水性, 磺酸基和胺基等官能团呈亲水性。而 SDBS 属于阴离子表面活性剂, 其官能团中的磺酸基为阴离子基团, 在水溶液中带负电, 同时其长链烷基呈疏水性, 磺酸基呈亲水性。首先, 由于 ASL 中的芳香基团间会因为  $\pi-\pi$  相互作用形成无规则的 ASL 聚集体, 这种无规则聚集体结构松散、分布广泛、与农药相容性差。其次, 在加入合适比例的阴离子表面活性剂 SDBS 后, 在静电自组装技术下, ASL 的胺基所带的正电荷被 SDBS 逐渐中和, 由于静电吸引作用形成了热力学稳定和结构较为紧凑的 ASL/SDBS 微球。当 ASL/SDBS 微球和 ABA 溶于乙醇溶液时, 其微球聚

集体发生了解聚, 并与 ABA 共同分散于乙醇溶液中, 在恒流泵的持续滴水过程中, 由于疏水作用, ASL/SDBS 微球的疏水链段向内聚集, 亲水链段向外伸展, 形成了结构紧凑的圆球形聚集体。与此同时, ABA 由于其疏水性强于 ASL/SDBS, 而被包裹在 ASL/SDBS 聚集体内, 在静电与疏水协同作用下, 形成了 ABA@ASL 微胶囊。ABA@ASL 微胶囊的“芯”由 ABA 组成, 具有疏水性; “壳”由 ASL/SDBS 组成, 具有较好的亲水性, 因此, 芯材可以通过木质素壳缓慢释放<sup>[19]</sup>。

## 2.2 功能性纸基地膜的性能

### 2.2.1 SEM 分析

图 4a 为原纸地膜 SEM 图。

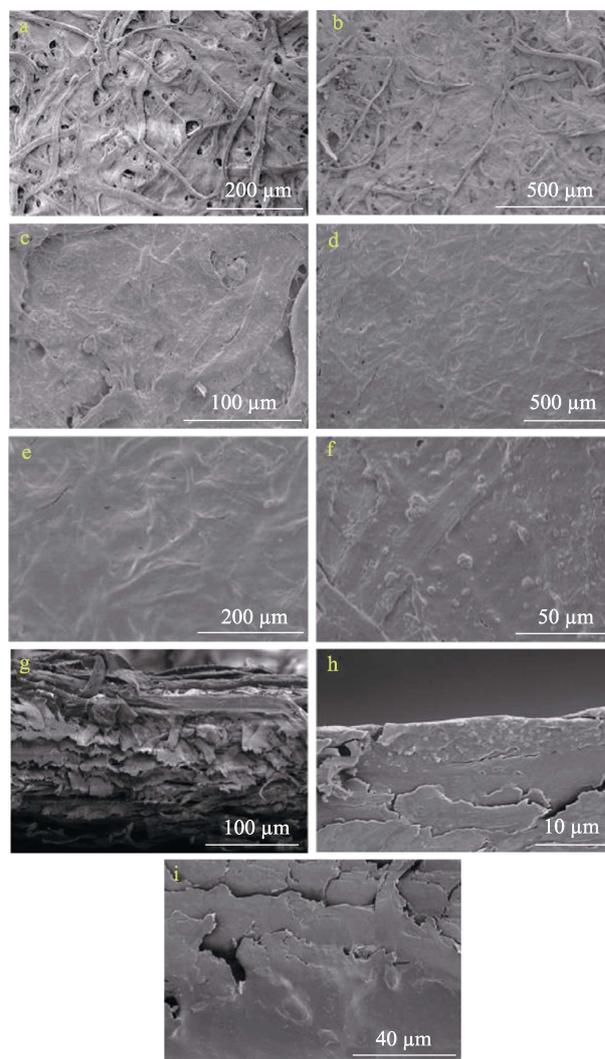


图 4 原纸地膜 (a)、地膜-2 (b、c)、地膜-4 (d~f) 的 SEM 图; 原纸地膜 (g) 和地膜-4 (h、i) 横截面的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of uncoated paper-based mulch (a), paper mulch-2 (b, c), paper mulch-4 (d~f) as well as cross section SEM images of paper-based mulch (g) and paper mulch-4 (h, i)

从图 4a 可以看出, 原纸地膜表面呈现细长的纤

维形态, 而植物纤维素带有大量亲水的羟基, 这使得纸基材非常容易吸水润胀导致其机械性能下降。另外, 纤维错综复杂地交织成网状结构形成许多大小不一的孔隙结构, 而这些孔隙结构的存在也会影响纸基地膜的机械性能与透气性<sup>[20]</sup>。

图 4b、c 为地膜-2 的 SEM 图。从图 4b、c 可以看出, 棕榈蜡填充在纤维交织形成的空隙中, 仍然可以看到表面裸露的纤维和孔隙结构, 这是因为, 涂布量小 ( $2 \text{ g/m}^2$ ), 所以涂料并未完全覆盖在纸基地膜上。另外, 部分 ABA@ASL 微胶囊填充在孔隙结构中或吸附在分丝帚化的单根纤维上, 纸基材表面也发现许多微小的凸起点。表明部分 ABA@ASL 微胶囊附着在纸基地膜表面。

图 4d~f 为地膜-4 的 SEM 图。从图 4d、e 可以看出, 棕榈蜡完全覆盖在纸基地膜的表面, 涂层在纸基地膜表面分布均匀, 并未观察到纤维裸露在外, 其孔隙结构完全被涂料所填充。从图 4f 可以清楚看出, 大部分 ABA@ASL 微胶囊被棕榈蜡覆盖在纸基地膜上形成半球形的颗粒点。证实了载药微胶囊被棕榈蜡有效覆盖在纸基地膜上。

综上所述, 棕榈蜡对纤维排布不均匀的纸基地膜起到了填充、黏连和疏水的效果<sup>[21]</sup>。经棕榈蜡涂布处理后, ABA@ASL 微胶囊被成功地黏结在纸基地膜表面, 纸基地膜表面平滑度得到提升, 孔隙率下降。

图 4g~i 为原纸地膜、地膜-4 横截面的 SEM 图。

从图 4g 可以看出, 原纸地膜具有明显的层状结构, 大部分纤维束比较松散, 没有紧密交织在一起, 这也是纸地膜强度与耐久性差的原因之一<sup>[22]</sup>。从图 4h、i 可以看出, 地膜的层状结构消失, 纤维之间松散的结构被棕榈蜡所填充, 证明了棕榈蜡不仅填充地膜原松散的纤维结构, 还通过黏连加强了纤维之间的连接。

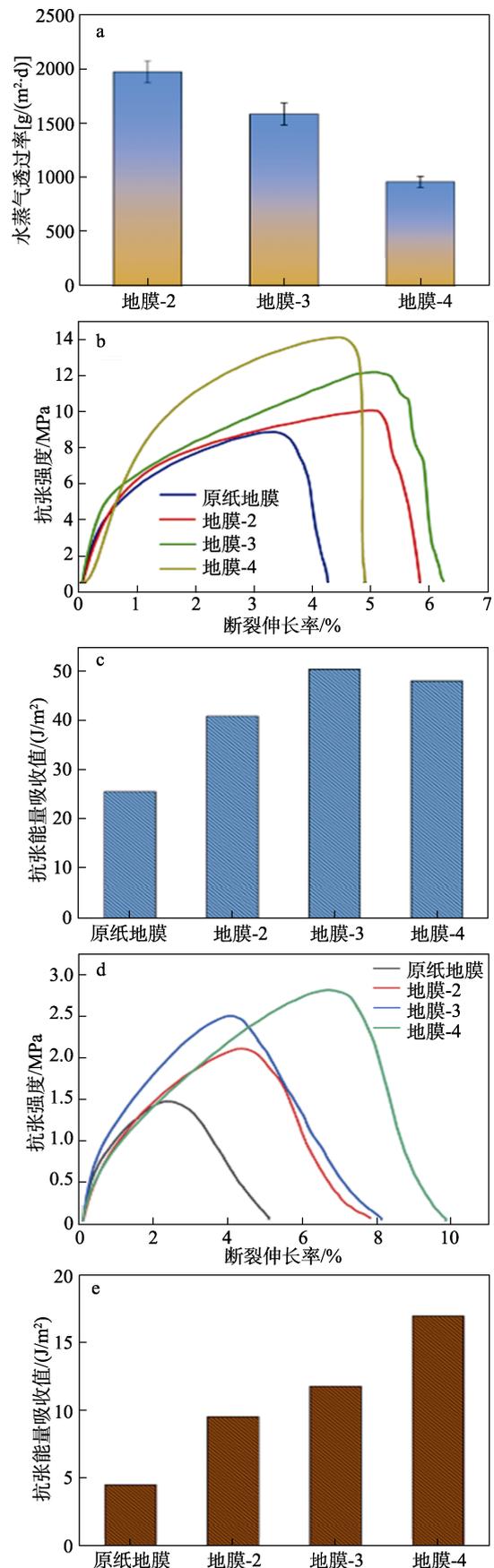
### 2.2.2 水蒸气透过率、力学性能和水接触角分析

图 5a 为地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的水蒸气透过率。

在农业生产中, 地膜的水蒸气透过率在很大程度上决定了作物生长的适宜程度。对于干旱少雨的西北地区, 具有良好水蒸气阻隔性能的农用地膜能够防止水分的蒸发, 最大程度地节约水资源<sup>[23]</sup>。从图 5a 可以看出, 随着棕榈蜡涂布量的增加, 地膜的水蒸气透过率逐步降低。地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的水蒸气透过率分别为  $1987.5$ 、 $1598.8$  和  $971.5 \text{ g}(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。这是因为, 棕榈蜡和 ABA@ASL 微胶囊填充了纸基地膜表面的孔隙结构, 降低了纸地膜的孔隙率, 从而导致其水蒸气阻隔性能提高。但离水蒸气透过率接近零的塑料地膜仍有差距<sup>[24]</sup>。

图 5b 为纸基地膜受拉伸时的应力-应变曲线。干强度是纸基地膜的重要性能指标之一, 在铺设地膜于土壤上时, 地膜主要受到拉伸力与撕裂力的作用, 所以农业中更在意地膜有无较好的拉伸性与韧

性。从图 5b 可以看出, 纸张首先经历线性弹性阶段, 在这一阶段, 当外力解除后, 纸张能够恢复至初始状态, 应力与应变呈直线比例, 符合虎克定律。



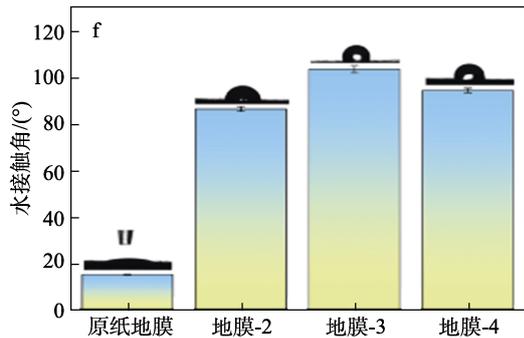


图 5 不同涂布量下功能性纸基地膜的水蒸气透过率 (a)、干应力-应变曲线 (b) 和干抗张能量吸收值 (c); 不同涂布量下功能性纸基地膜不同涂布量下功能性纸基地膜的湿应力-应变曲线 (d) 及湿抗张能量吸收值 (e); 不同涂布量下功能性纸基地膜的水接触角 (f)

Fig. 5 Water vapor transmittance (a), stress-strain curves (b) and tensile energy absorption values (c) of dry paper-based mulch with different coating weight; Stress-strain curves (d) and tensile energy absorption values (e) of wet paper-based mulch with different coating weigh; Water contact angle (f) of paper-based mulch with different coating weight

然而, 纸张的弹性区间相当有限, 一旦外力超过纸张弹性区的承受范围, 将进入塑性变形阶段, 纸张将发生无法恢复的永久形变, 此时应力与应变不再呈线性关系, 纸张在这种情况下又被视为塑性材料<sup>[25]</sup>。

从图 5b 还可以看出, 原纸地膜的最大拉伸强度为 8.34 MPa, 地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的抗张强度分别是 9.59、11.71 和 13.63 MPa。表明随着涂布量的增加, 纸基地膜的抗张强度逐步提高。这是因为, 纤维之间较大的孔隙结构被涂层填充且黏连, 当棕榈蜡涂层纸地膜被拉伸时, 除了单根纤维强度与纤维之间的氢键结合强度, 涂层本身也具备一定的强度, 而且涂层使纤维之间的结合力增强, 从而提高了纸基地膜的结合强度。

从图 5b 还可以看出, 在最大拉伸强度下, 原纸地膜的断裂伸长率为 3.13%, 地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的断裂伸长率为 4.97%、5.14% 和 4.59%。表明涂布量的增加对断裂伸长率的影响较小。随着涂布量的增加, 断裂伸长率先升后降。这可能是因为, 较小涂布量的纸基地膜受力均匀, 在地膜被拉断后, 断口纤维出现拔丝现象, 因此拥有较好的伸长率, 而涂布量过大的纸基地膜部分纤维被涂料的黏连作用所限制, 使得拉伸断裂时断口受力不均匀, 发生应力集中现象, 从而伸长率略有下降<sup>[26]</sup>。但在评估纸张强度时, 拉伸强度并不能完全准确地反映其性能。换言之, 纸张的拉伸强度越高, 并不意味着其在实际应用中必然表现出优越的强度。

图 5c 为纸基地膜的干抗张能量吸收值。

农用地膜所需的是强韧性, 即应力与应变之间的适度关系<sup>[27]</sup>。强韧性是由应力与应变两个因素共同决定的, 通常用应力-应变曲线所围成的面积来衡量, 即抗张能量吸收值<sup>[28-29]</sup>。从图 5c 可以看出, 原纸地膜的干抗张能量吸收值为 26.04 J/m<sup>2</sup>, 地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的干抗张能量吸收值分别为 41.44、50.98 和 48.59 J/m<sup>2</sup>。

图 5d 为纸基地膜湿润后的应力-应变曲线。

纸张的湿强度差是阻碍纸基地膜规模化应用的主要原因。纸地膜容易“遇水则破”是由于植物纤维素具有亲水性, 易被水润胀导致纤维间的氢键结合力被水分解形成“水桥”而减弱氢键结合力, 而纸地膜的机械强度正是来自其氢键结合作用, 因此提高纸的湿强度是纸基地膜大规模发展的必要条件<sup>[30]</sup>。从图 5d 可以发现看出, 原纸地膜的湿抗张强度为 1.47 MPa, 地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的湿抗张强度分别是 2.10、2.50 和 2.81 MPa。表明随着涂布量的增加, 纸基地膜的湿抗张强度逐步提高, 这是因为, 棕榈蜡填充了纤维之间的孔隙结构, 通过本身自带的羟基与胺基, 参与纤维表面纤维素分子的氢键结合, 增加纤维间在结合区域自然形成的氢键数目; 同时, 棕榈蜡会形成缠结纤维的聚合物网络, 分布于纤维表面, 干燥固化后具有持久不变且不溶于水的性质, 使纸页具有良好的湿强度<sup>[31]</sup>。从图 5d 还可以看出, 在最大拉伸强度下, 原纸地膜的湿断裂伸长率为 2.44%, 地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的湿断裂伸长率分别为 4.34%、4.14% 和 6.71%。

图 5e 为纸基地膜的湿抗张能量吸收值。

从图 5e 可以看出, 原纸地膜的湿抗张能量吸收值为 4.58 J/m<sup>2</sup>, 地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的湿抗张能量吸收值分别为 9.59、11.84 和 17.02 J/m<sup>2</sup>。表明涂布处理可以大幅度提高纸基地膜的湿强度。而进一步提高纸基地膜的湿强度必须依靠某些特殊的湿强剂<sup>[32-33]</sup>。

图 5f 为纸基地膜的水接触角。

从图 5f 可以看出, 原纸地膜的吸水性极强, 其水接触角仅为 15°, 而地膜-2、地膜-3 和地膜-4 的水接触角分别为 86°、103° 与 94°。表明随着涂布量的增加, 纸基地膜的疏水性先增加后降低。这是因为, 水接触角的变化是由固-液-气 3 种界面下张力的不同所致。根据卡西尔模型<sup>[34]</sup>, 在液体与微粗糙的纸地膜表面之间, 液滴没有完全填充纸基地膜表面的微粗糙间隙, 这种接触是固-液接触和气-液接触组成的复合接触。在这种接触状态下, 降低固-液接触面积或提高纸基地膜表面粗糙度可以提高纸基地膜表面的疏水效果<sup>[34]</sup>。但当涂布量过大时 (4 g/m<sup>2</sup>), 纸基地膜的表面变得过于平滑, 其表面粗糙度降低,

导致纸基地膜的疏水性反而下降。

### 2.2.3 保温、保湿和降解性能分析

图 6a 为不同覆盖物下土壤地表的温度变化。

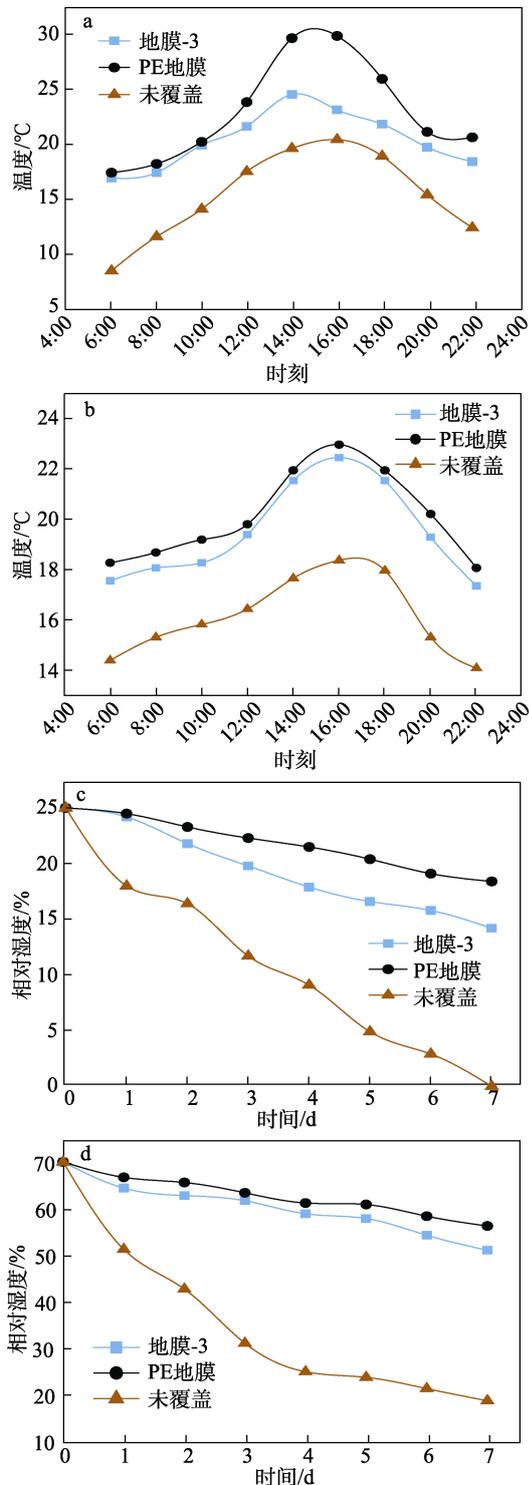


图 6 不同覆盖物下土壤地表 (a) 和地下 5 cm (b) 的温度变化; 不同覆盖物下土壤表面 (c) 和地下 5 cm (d) 的相对湿度变化

Fig. 6 Temperature change of soil surface (a) and subsurface 5 cm (b) under different mulches; Moisture change of soil surface (c) subsurface 5 cm (d) under different mulches

地膜能够通过调节土壤温度和减少土壤中的水分蒸发来提高农作物的产量。而地膜的土壤保温作用很大程度上取决于地膜传输或吸收太阳辐射的能力<sup>[23]</sup>。从图 6a 可以看出, PE 地膜组在各时间点的地表土壤温度均高于地膜-3 组和无覆盖处理组。在 6:00 时, 土壤经过了一夜的冷却散热, 其无覆盖土壤表面温度降至 8.5 °C, 而 PE 地膜与纸基地膜覆盖下的土壤表面温度达 17 °C, 说明二者均具备良好的保温效果。在 14:00 左右, 土壤温度随着气温变暖而上升达 19.6 °C, 纸基地膜上升均匀至 24.5 °C, 而 PE 地膜下的土壤表面温度快速上升达 29.6 °C, 这在炎热的夏季不仅会加快 PE 地膜的老化, 还会导致烫苗现象的发生, 导致农作物产量下降<sup>[35]</sup>。在 22:00 左右, 地表土壤温度随着太阳的降落和气温骤降变为 12.4 °C, 纸基地膜和 PE 地膜下的土壤表面温度分别为 18.4 和 20.6 °C。

综合来看, 纸基地膜的土壤温度调节能力略低于 PE 地膜, 但也具备不错的土壤保温效果。在低温环境中, 纸基地膜的保温能力能够加快幼苗的生长, 提高生产效率; 在高温环境下, 纸基地膜由于均匀的升温能力, 能够避免像 PE 地膜因温度上升过快导致的烫苗问题<sup>[36]</sup>。

图 6b 为不同覆盖物下土壤地下 5 cm 的温度变化。从图 6b 可以看出, 地下 5 cm 的土壤温度相对稳定, 纸基地膜组与 PE 地膜组的地下土壤温度几乎没有差异, 均高于无覆盖处理组。在 6:00 时, 地膜处理组地下 5 cm 土壤温度比无覆盖处理组高约 3~4 °C, 在 16:00 时高约 4~5 °C, 在 22:00 时高约 3~4 °C。纸基地膜与 PE 地膜对地下土壤的温度调节能力相当, 都能提高 3~5 °C, 对农业生产中幼芽的生长有促进作用。

图 6c 为不同覆盖物下土壤表面的相对湿度变化。土壤表面的水分蒸发限制了农作物对水分的吸收利用, 表面水分蒸发量占总蒸发量的 25%~50%<sup>[37]</sup>, 无覆盖组土壤更多地暴露于太阳辐射、风或热等因素, 造成失水<sup>[38]</sup>。从图 6c 可以看出, 前 3 d, 无覆盖处理组表面土壤失去了约 50% 的水分, 而纸基地膜组与 PE 地膜组的土壤相对湿度都达到约 20%。在第 7 d, 无覆盖组土壤表面已完全干燥, 纸基地膜组覆盖的土壤相对湿度仍有 14.2%, PE 地膜组覆盖的土壤相对湿度最高为 18.4%。结果表明, PE 地膜对土壤表面水分的保持比纸基地膜更为优异, 但纸基地膜依旧在土壤保湿方面表现出较好的效果, 在前期有着与 PE 地膜相当的保湿作用。

图 6d 为不同覆盖物下土壤地下 5 cm 的相对湿度变化。从图 6d 可以看出, 纸基地膜组与 PE 地膜

组的土壤保湿性能相当,均高于无覆盖处理组。前 3 d,无覆盖组地下 5 cm 土壤的相对湿度从 70.0% 降至 31.2%,降幅约 39%;而地膜覆盖组降幅约 11%,这将大大提高了农作物,特别是蔬菜和浆果等浅根植物对灌溉水的利用效率,改善水果的产量以及植物对养分的利用率<sup>[39]</sup>。第 7 d,无覆盖处理组地下 5 cm 土壤的相对湿度仅为 18.9%,而纸地膜处理组地下 5 cm 土壤的相对湿度仍>50%,对土壤保温性能与 PE 地膜相当,表明纸基地膜与 PE 地膜同样能够有效阻止土壤水分的流失,能够有效促进根芽的发育。

图 7 为地膜-3 和 PE 地膜不同时间段的降解情况。

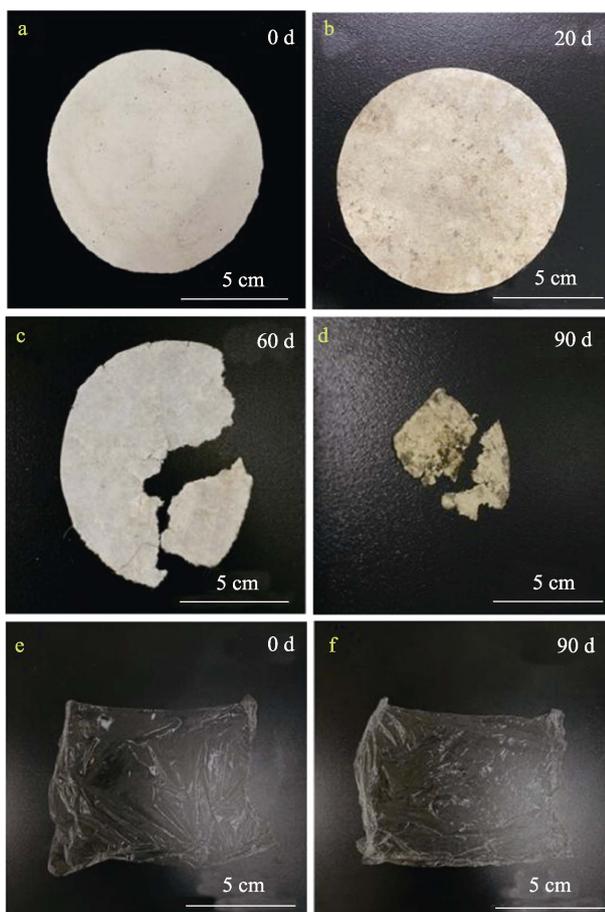


图 7 地膜-3 (a~d) 和 PE 地膜 (e, f) 经土壤包埋处理后在 0~90 d 的形貌变化照片

Fig.7 Morphological change images of paper-based mulch-3 (a~d) and PE film (e, f) at 0~90 d after soil embedding treatment

从图 7a~d 可以看出,第 20 d 时,纸基地膜形态良好,无破损与降解,纸张微微泛黄(图 7b),可能是土壤中的微生物在纸上开始繁衍。第 60 d 时,纸基地膜的边缘发生大面积的降解溃烂,并出现了明显的裂缝(图 7c),这种不均匀的降解情况(主要是沿着纸基地膜边缘的快速降解)易导致在农业

生产中,杂草在纸基地膜降解的部位快速增长<sup>[40]</sup>。第 90 d 时,随着降解时间的延长,微生物继续繁殖,纸基地膜降解速率成倍增加,其降解成一块块的小碎片(图 7d),这时纸基地膜降解率>80%。而 PE 地膜在 90 d 的埋土降解实验中没有发生明显的变化(图 7e, f)。结果表明,地膜-3 在 60 d 内基本维持其形态,在 90 d 内可以被土壤中的微生物基本完全降解而不污染环境,能够满足一些农作物一个生长周期的使用寿命。

### 3 结论

本文利用阴离子表面活性剂 SDBS 对胺基化改性 SL 进行表面改性,在自组装技术下将 ABA 装载于 ASL/SDBS 微球中,形成具有形状规整、热力学稳定且可药物缓释作用的 ABA@ASL 微胶囊。采用简单、高效且环保的涂布技术,将 ABA@ASL 微胶囊与棕榈蜡乳液作为涂布材料,制备功能性纸基地膜。

(1) 壁芯比为 1:1 制备的 ABA@ASL-2 对 ABA 的载药量为 32%,包封率为 58%。并且具备优异的药物缓释性能和抗光解性能,72 h 药物释放率仅为 49.3%,72 h 的紫外线照射下药物保留率可达 75.1%。

(2) 功能性纸基地膜不仅具备良好的药物缓释性能,也具备良好的物理性能。地膜-3 的干抗张能量吸收值可达  $50.98 \text{ J/m}^2$ ,湿抗张能量吸收值可达  $11.84 \text{ J/m}^2$ ,水接触角达  $103^\circ$ 。地膜-3 覆盖 7 d 后的地下 5 cm 相对湿度仍>50%,对土壤的保温性能与 PE 地膜相当,能够有效促进根芽的发育。地膜-3 在 90 d 后基本完全降解,其降解产物对环境无污染。

### 参考文献:

- [1] SETHUPATHY S, MORALES G M, GAO L, *et al.* Lignin valorization: Status, challenges and opportunities[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126696.
- [2] LIU C (刘超). Study on dissolution behavior of alkali lignin in ionic liquid system and lignin functional micronano spheres[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2021.
- [3] DENG Y H, FENG X J, ZHOU M S, *et al.* Investigation of aggregation and assembly of alkali lignin using iodine as a probe[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(4): 1116-1125.
- [4] LIU C, LI Y M, HOU Y. Effects of hydroxyls on the aggregation behavior of various alkali lignins in an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 297: 111749.
- [5] LI Y (李雨), WEI H Y (魏海英), YU Z C (喻照川), *et al.* Research progress of lignin-based drug microcapsules[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2112-2124.
- [6] LI Y Y, YANG D J, HUANG Q L, *et al.* Modified sodium lignosulfonates (NaLS) with straight chain alcohols and their aggregation behavior and adsorption characteristics on solid surfaces[J]. *Holzforchung*, 2016, 70(11): 1023-1030.
- [7] LI Y, LIU C, GAI X Q, *et al.* Mulch from lignocellulose as

- agricultural plastic alternative for sustained-release of photosensitive pesticide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 255: 128347.
- [8] ZHU J K. Plant salt tolerance[J]. *Trends in Plant Science*, 2001, 6(2): 66-71.
- [9] AN J, HU P G, LI F J, *et al.* Emerging investigator series: Molecular mechanisms of plant salinity stress tolerance improvement by seed priming with cerium oxide nanoparticles[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(8): 2214-2228.
- [10] FAHAD S, HUSSAIN S, MATLOOB A, *et al.* Phytohormones and plant responses to salinity stress: A review[J]. *Plant Growth Regulation*, 2015, 75: 391-404.
- [11] RYU H J, CHO Y G. Plant hormones in salt stress tolerance[J]. *Journal of Plant Biology*, 2015, 58: 147-155.
- [12] KUMAR S, SHAH S H, VIMALA Y, *et al.* Abscisic acid: Metabolism, transport, crosstalk with other plant growth regulators, and its role in heavy metal stress mitigation[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2022, 13: 972856.
- [13] TARDIEU F, PARENT B, SIMONNEAU T. Control of leaf growth by abscisic acid: Hydraulic or non-hydraulic processes?[J]. *Plant, Cell & Environment*, 2010, 33(4): 636-647.
- [14] CUI B, LI J, LAI Z Y, *et al.* Emamectin benzoate-loaded zein nanoparticles produced by antisolvent precipitation method[J]. *Polymer Testing*, 2021, 94: 107020.
- [15] JIA X, SHENG W B, LI W, *et al.* Adhesive polydopamine coated avermectin microcapsules for prolonging foliar pesticide retention[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 19552-19558.
- [16] CHIAPPISI L, HOFFMANN I, GRADZIELSKI M. Complexes of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants-Recent developments in the field of biologically derived polyelectrolytes[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(15): 3896-3909.
- [17] LI Y Y, QIU X Q, QIAN Y, *et al.* pH-responsive lignin-based complex micelles: Preparation, characterization and application in oral drug delivery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 1176-1183.
- [18] QIAN Y, QIU X Q, ZHU S P. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7): 4029-4035.
- [19] ZHOU M S, WANG W L, YANG D J, *et al.* Preparation of a new lignin-based anionic/cationic surfactant and its solution behaviour[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2441-2448.
- [20] LI A L, WANG G F, ZHANG Y, *et al.* Preparation methods and research progress of superhydrophobic paper[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 449: 214207.
- [21] DEVI L S, KALITA S, MUKHERJEE A, *et al.* Carnauba wax-based composite films and coatings: Recent advancement in prolonging postharvest shelf-life of fruits and vegetables[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2022, 129: 296-305.
- [22] ZHU R N, LIU X, SONG P P, *et al.* An approach for reinforcement of paper with high strength and barrier properties via coating regenerated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 100-105.
- [23] EL-BELTAGI H S, BASIT A, MOHAMED H I, *et al.* Mulching as a sustainable water and soil saving practice in agriculture: A review[J]. *Agronomy*, 2022, 12(8): 1881.
- [24] LIU X, CHEN C J, SUN J S, *et al.* Development of natural fiber-based degradable nonwoven mulch from recyclable mill waste[J]. *Waste Management*, 2021, 121: 432-440.
- [25] YAN Z G, LIU Q J, DENG Y L, *et al.* Improvement of paper strength with starch modified clay[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(1): 44-50.
- [26] BRODNJAK U V. Influence of ultrasonic treatment on properties of bio-based coated paper[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 103: 93-100.
- [27] HOLIK H. *Handbook of paper and board*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [28] KHAN U A, JAHANZAIB H M, KHAN M, *et al.* Improving the tensile energy absorption of high strength natural fiber reinforced concrete with fly-ash for bridge girders[J]. *Key Engineering Materials*, 2018, 765: 335-342.
- [29] ZHAO J S (赵急世), QI L Q (齐丽琴), ZHAO H (赵宏), *et al.* Study on the application of laccase to weakening wood gas of cigarette paper[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2023, 42(10): 53-58.
- [30] LIU C, LUAN P C, LI Q, *et al.* Biodegradable, hygienic, and compostable tableware from hybrid sugarcane and bamboo fibers as plastic alternative[J]. *Matter*, 2020, 3(6): 2066-2079.
- [31] DOS SANTOS A D A, MATOS L C, MENDONÇA M C, *et al.* Evaluation of paper coated with cationic starch and carnauba wax mixtures regarding barrier properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 203: 117177.
- [32] BELLE J, ODERMATT J. Initial wet web strength of paper[J]. *Cellulose*, 2016, 23: 2249-2272.
- [33] DUNLOP-JONES N. *Paper chemistry: Wet-strength chemistry*[M]. Germany: Springer, 1991.
- [34] ZHENG X M, FU S Y. Reconstructing micro/nano hierarchical structures particle with nanocellulose for superhydrophobic coatings [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 560: 171-179.
- [35] XU X C (许香春). *Effects of mulch mulching on soil ecology and crop growth*[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences (中国农业科学院), 2006.
- [36] LI Y, LIU C, WEI H Y, *et al.* Recent advances of biodegradable agricultural mulches from renewable resources[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(41): 14866-14885.
- [37] LIU C M, ZHANG X Y, ZHANG Y Q. Determination of daily evaporation and evapotranspiration of winter wheat and maize by large-scale weighing lysimeter and micro-lysimeter[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2002, 111(2): 109-120.
- [38] EL-GANAINY S M, EL-BAKERY A M, HAFEZ H M, *et al.* Humic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles confer resistance to acremonium wilt disease and improve physiological and morphological attributes of grain sorghum[J]. *Polymers*, 2022, 14(15): 3099.
- [39] ŞİMŞEK M, TONKAZ T, KAÇIRA M, *et al.* The effects of different irrigation regimes on cucumber (*Cucumis Sativus* L.) yield and yield characteristics under open field conditions[J]. *Agricultural Water Management*, 2005, 73(3): 173-191.
- [40] LIANG Y H, ZHANG Q, WANG B, *et al.* Study on the rapid degradation performance of salix/wheat straw fiber degradable film[J]. *Coatings*, 2023, 13(10): 1803.