



(21) 申请号 201980078864.6

(22) 申请日 2019.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113166552 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(30) 优先权数据
20186020 2018.11.29 FI

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.05.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2019/050858 2019.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/109671 EN 2020.06.04

(73) 专利权人 阿尔托大学基金会
地址 芬兰阿尔托

(72) 发明人 莫妮卡·奥斯特贝格
米卡·西波宁 莫里·科斯蒂艾宁
劳拉·阿克拉斯 纪尧姆·里维埃
张雪

(74) 专利代理机构 成都超凡明远知识产权代理
有限公司 51258
专利代理师 王晖 刘书芝

(51) Int. Cl.
C08L 97/00 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01)

CN 107774204 A, 2018.03.09

Srinivasa Rao Yearla et al. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants.《JOURNAL OF EXPERIMENTAL NANOSCIENCE》.2015,第11卷(第4期),

Qian Yong et al. Fabrication of uniform lignin colloidal spheres for developing natural broad-spectrum sunscreens with high sun protection factor.《INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS》.2017,第101卷

Huiyang Bian et al. Lignin nanoparticles as nano-spacers for tuning the viscoelasticity of cellulose nanofibril reinforced polyvinyl alcohol-borax hydrogel.《EUROPEAN POLYMER JOURNAL》.2018,第107卷

Zhang Lili et al. Synthesis of lignocellulose-based composite hydrogel as a novel biosorbent for Cu²⁺ removal.《CELLULOSE》.2018,第25卷(第12期),全文.

Miikka Lievonen et al. A simple process for lignin nanoparticle preparation.《GREEN CHEMISTRY》.2016,第18卷(第5期),

审查员 皋锋

(56) 对比文件
CN 106361591 A, 2017.02.01

权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称
木质素颗粒基水凝胶以及用于通过溶剂蒸发法制备木质素胶体颗粒的方法

(57) 摘要
制备胶体木质素颗粒的分散体的方法通过以下进行:提供木质素在木质素的有机溶剂和木质素的非溶剂的混合物中的溶液,所述混合物具

有非溶剂与溶剂的比率;以及增加所述非溶剂与所述溶剂的所述比率以产生胶体木质素颗粒的水性分散体。分散体是稳定的,并且胶体木质素颗粒可用于许多应用,诸如在水凝胶的三维打印中的流变改性剂,或在净化系统,诸如过滤器和填料塔中以及作为絮凝剂。

1. 制备胶体木质素颗粒的分散体的方法, 通过以下进行:
 - 提供木质素在木质素的挥发性有机溶剂和木质素的非溶剂的混合物中的溶液, 所述混合物具有非溶剂与溶剂的比率; 以及
 - 通过蒸发所述木质素的挥发性有机溶剂来增加所述非溶剂与所述溶剂的所述比率以产生胶体木质素颗粒的水性分散体。
2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述溶剂与非溶剂的比率为10:1至1:1w/w。
3. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述有机溶剂是挥发性的和/或所述有机溶剂是酮。
4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述木质素是未修饰的。
5. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述木质素的挥发性有机溶剂和所述木质素的非溶剂的所述混合物以10:1至1:1的重量比提供。
6. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述木质素的溶液通过以下获得: 将未修饰的木质素溶解于木质素的挥发性有机溶剂和水的混合物。
7. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述未修饰的木质素的溶液通过以下获得:
 - 将未修饰的木质素溶解于木质素的挥发性有机溶剂中; 以及
 - 在保持所述木质素在溶液中的同时添加水。
8. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述溶剂的蒸发在0.001毫巴至500毫巴的绝对压力下进行。
9. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述溶剂的蒸发通过缓慢蒸发法或通过快速闪蒸进行。
10. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述未修饰的木质素包括从植物生物质获得的木质素。
11. 根据权利要求1所述的方法, 包括用于生产所述分散体的一锅法。
12. 根据权利要求1所述的方法, 包括制备具有在80nm至500nm范围内的平均粒径的胶体木质素颗粒在液体介质中的分散体, 所述液体介质是水或包含按重量计小于15%的木质素的溶剂的水。
13. 根据权利要求1所述的方法, 包括制备具有在80nm至500nm范围内的平均粒径的胶体木质素颗粒在液体介质中的分散体, 所述液体介质是水或包含按重量计小于15%的丙酮的水。
14. 根据权利要求1所述的方法, 包括制备能够通过具有以下颗粒保留值的滤膜的胶体木质素颗粒的分散体: 小于15微米。
15. 一种通过根据权利要求1至14中任一项所述的方法获得的胶体木质素颗粒的分散体。
16. 根据权利要求15所述的分散体, 所述胶体木质素颗粒具有在80nm至500nm范围内的平均粒径。
17. 根据权利要求15所述的分散体, 包括能够通过具有以下颗粒保留值的滤膜的胶体木质素颗粒: 小于15微米。
18. 根据权利要求15所述的分散体, 所述分散体包括放置至少两个小时后不沉降的胶体木质素颗粒。

19. 根据权利要求15所述的分散体,所述分散体包括放置至少两个小时后在室温下不沉降的胶体木质素颗粒。

20. 根据权利要求15至19中任一项所述的分散体在水凝胶中作为流变改性剂的用途。

21. 根据权利要求20所述的用途,其中,所述分散体的所述胶体木质素颗粒能够稳定所述水凝胶,使得它们在于升高的湿度或于水性缓冲溶液中储存或使用期间保持它们的形状。

22. 根据权利要求20所述的用途,其中,将所述流变改性剂用于水凝胶的三维打印中。

23. 根据权利要求20所述的用途,其中,所述水凝胶包括原纤化纳米纤维素(CNF)。

24. 根据权利要求20所述的用途,其中,所述水凝胶包括CNF或CNF-藻酸类水凝胶。

25. 根据权利要求20所述的用途,其中,将所述水凝胶用作3D细胞培养的培养基。

26. 根据权利要求15至19中任一项所述的分散体用于水净化,填料塔,作为絮凝剂或用于结合病毒的用途。

木质素颗粒基水凝胶以及用于通过溶剂蒸发法制备木质素胶体颗粒的方法

发明领域

[0001] 本发明属于纳米材料的制备及其用途的技术领域。尤其,本发明涉及由木质素例如通过使用挥发性水性-有机混合物作为木质素的溶剂的溶剂蒸发法生产胶体颗粒,以及所述颗粒在用于增材制造的水凝胶制剂中的应用。

背景技术

[0002] 将需要可再生资源的增加的利用,以减少对石油能源和材料的依赖。木质素是植物生物质的未开发的酚醛聚合物。它的结构异质性以及其合成(可生物降解或不可生物降解)聚合物的差的相容性,已约束了木质素基材料应用的发展。

[0003] 当前,木质素通过沉淀和膜过滤技术从废制浆液中以商业规模分离。通过各种合成方案的木质素的化学修饰可以改进木质素基材料的相容性并改进木质素基材料的特性。然而,与使用未共价修饰的木质素相比,这样的方式昂贵并且增加了产品的碳足迹。

[0004] US20150166836A1描述了通过以下制备木质素颗粒:在搅拌和升高的温度下将木质素溶解在碱中,使碱度降低至约pH 8-9,以及随后将分散体冷却至室温。^[1]木质素的碱性溶液的酸化是若干项先前工作的基础。它们全部都具有的共同点是形成不规则的聚集体。例如,CN103275331A公开了将酸沉淀的木质素冻干以获得50-280nm的颗粒。^[2]木质素的共价修饰是颗粒制备中的另一常用方式。CN106276848B公开了通过将水添加到木质素有机溶液中,以及在300-1200℃下碳化煅烧,由偶氮修饰的木质素制备球形木质素颗粒。^[3] CN106633967A公开了通过在阳离子化木质素和阴离子表面活性剂的静电复合物存在下,将水作为非溶剂添加到二氧化钛NP的乙醇混悬剂中来形成包覆的纳米颗粒(NP)。^[4] US9102801B1公开了将木质素的机械粒度减小至小于40nm的粒度,以及使所述木质素与重氮前体反应,以使其与聚合物诸如橡胶共价连接。^[5] US2016312031A1公开了羧化木质素的合成,使其与交联的羟基磷酸盐/酯化合物反应,并且将产物作为包覆聚合物沉积在无机NP上。^[6] WO 2017197530A1公开了使用木质素作为二氧化钛NP的包覆层,以减少它们的活性氧的催化生成。^[7] US3808192公开了将从溶液中沉淀的热凝固的木质素颗粒进行喷雾干燥。^[8] US4957557公开了使木质素与甲醛在碱性溶液中反应,以及随后形成具有小于30nm的中值粒度的胶体颗粒。^[9] CN106574053A公开了通过木质素溶液的水热处理制备木质素颗粒。^[10] CN106497149A公开了通过氧化的木质素衍生物的水热碳化来由木质素制备炭黑。^[11] CN105153720BG公开了通过将非溶剂(环己烷、石油醚或正戊烷)添加到木质素在有机溶剂诸如四氢呋喃、二噁烷或二甲基亚砜中的溶液中来形成反相(inverted)木质素NP。^[12] CN104371117B公开了通过多步骤合成路径制备木质素二硫代氨基甲酸酯NP。^[13] CN107693506A公开了通过将有机溶剂溶液与磁性NP的水性混悬剂混合来从有机溶剂溶液中共沉淀脂溶性药物和木质素来制备药物制剂。^[14] CN106361591A公开了通过将水作为非溶剂添加到丙酮-水溶剂混合物的木质素溶液中来制备木质素NP^[15]。所得的木质素NP为50-300nm的固体球形颗粒。溶剂混合物中丙酮与水的体积比率为4:1至8:1。CN106832327A

公开了通过使木质素与硅烷偶联剂和荧光试剂反应,随后在水中超声处理来合成荧光修饰的30-300nm木质素NP。^[15]CN108610492A描述了包括在甲基纤维素基质中的木质素NP的pH敏感纳米复合水凝胶的制备。^[16]CN103254452A公开了通过以下制备木质素NP:将木质素溶解于有机溶剂中,添加无机酸以形成胶体,添加交联剂,添加水,以及针对水渗析以纯化具有20nm至200nm的粒度的木质素NP。^[16]上文提出的现有技术没有体现从未化学修饰的木质素前体制备胶体稳定的球形木质素纳米颗粒的一锅方式。而且,现有技术没有公开胶体木质素颗粒在水凝胶基质中的应用,诸如用于增材制造(3D打印)中的水凝胶的流变改性剂或用于在储存或使用期间稳定打印的构建体。

发明内容

[0005] 本发明提供了用于制备胶体木质素颗粒(木质素纳米颗粒)的新方法。

[0006] 出乎意料地发现,亚微米级的致密球体的胶体木质素颗粒可以由未修饰的木质素产生。颗粒可以例如使用一锅溶剂蒸发法来生产。

[0007] 所得的胶体木质素颗粒是抗氧化剂,提供紫外光屏蔽,并且在纤维素纳米原纤维水凝胶中显示出优异的相容性和粘度增量。

[0008] 进一步地,本发明还提出了出乎意料的发现,所述胶体木质素颗粒充当在增材制造中使用的水凝胶的流变改性剂的作用,显著地促进了例如否则挑战CNF水凝胶的容易打印。此外,颗粒稳定水凝胶,使得它们在于升高的湿度或于水性缓冲溶液中储存或使用期间保持它们的形状。

[0009] 本发明的方法使得能够生产具有80nm至大约500nm的受控的平均粒径的胶体木质素颗粒。

[0010] 更特别地,本发明的特征在于独立权利要求的特征部分中所陈述的内容。

[0011] 获得了相当大的优势。因此,本发明提供了改进挤出的水凝胶的结构保留的简单手段。颗粒可以通过不生成废水(例如蒸发溶剂或用非溶剂稀释)的方法来生产。

[0012] 本发明的复合水凝胶制剂包含优选地仅可再生的天然聚合物。CLP是可以从各种不同的木质素(包括可商购的工业木质素)中制备的球形木质素颗粒。

[0013] 本发明提出了尤其采用一锅方法以循环溶剂并同时形成亚微米胶体木质素颗粒的简单方法。本发明不需要在形成胶体分散体之后对其分馏,这为分散体提供了稳定性,并且避免生成在常规的非溶剂沉淀(溶剂交换)方法中代表了艰巨挑战的稀释的废水流。优选地,分散体不通过过滤浓缩。在一些实施方式中,获得具有10wt%(固体物质)浓度的分散体,其可以原样使用。

[0014] 胶体木质素颗粒可用于许多应用,诸如在水凝胶的三维打印中的流变改性剂。

[0015] 通过在CNF基的水凝胶中配制CLP,可以避免在不存在CLP时发生的结构塌陷。例如,当使用水凝胶作为3D细胞培养的培养基时,这种改进的结构保留的重要性是明显的。在这种应用中,活细胞的生存力关键取决于周围的支持基质,即CNF或CNF-藻酸类水凝胶。

[0016] 在一种实施方式中,添加CLP用于增加CNF-藻酸类水凝胶的粘度。此外,它增加了储存在生理电解质溶液中的水凝胶的形式稳定性。

[0017] 在实施方式中,本发明增加了水凝胶物体的稳定性,并且可以稳定基质中的活细胞。可以避免有毒的交联方法。3D细胞培养中提高的细胞活力提高治疗剂或其他细胞代谢

物的生产率。水凝胶的改进的结构保留可以使得能够开发用于再生医学和组织工程应用的更好的支架。

[0018] CNF水凝胶的粘度以及因此水保留可以通过改变稠度(干物质浓度)来调节。

[0019] 在实施方式中,本发明可以用于水净化系统中。诸如在过滤器中、在填料塔中或作为絮凝剂。

[0020] 在实施方式中,本发明还可以用于尤其在水性环境中用于结合和任选地分离病毒的技术中。

[0021] 在下文中,充分详细地描述优选的实施方式以及附图,以使得本领域技术人员能够实践本发明。

[0022] 还提供了使用本发明用于形成胶体木质素颗粒的方法的实例。

[0023] 给出了整个说明书中使用的某些术语的定义,随后是在实施例1-8中描述了本发明的各种实施方式。

附图说明

[0024] 图1是通过将木质素溶液添加到丙酮-水中而产生的胶体木质素颗粒的TEM显微照片;

[0025] 图2是随pH的变化而变化的通过直接沉淀形成的胶体木质素颗粒的Z-平均粒径和多分散性指数的描述;

[0026] 图3展示了通过旋转蒸发形成CLP;图3a以及b分别是取决于pH的粒度和 ζ 电位以及多分散性指数(PdI)的图示描述;图3c是TEM显微照片以及图4d包括水性CLP分散体的照片;

[0027] 图4示出了通过旋转蒸发形成的CLP;图4a是初始木质素浓度对粒度(-●-)和 ζ 电位(--◆--)的影响的图示描述,而图4b示出了质量产量,以及图4c示出了在旋转蒸发下形成的木质素颗粒的外观的照片;

[0028] 图5是示出根据本发明的实施方式的分别四种溶液分散体的照片,其中已蒸发不同量的溶剂;

[0029] 图6是胶体木质素颗粒对CNF-藻酸类水凝胶的粘度的影响的描述;

[0030] 图7包括指示3D打印的水凝胶的形状的许多照片;

[0031] 图8是根据实施例10生产的胶体木质素颗粒的TEM显微照片;以及

[0032] 图9示出了使用过滤或沉降用CLP或修饰的CLP从水中去除病毒的效率。a)是用于去除病毒的简化过程的示意图,b)示出了在与浓度增加的CLP或c-CLP混合的CCMV离心之后上清液的吸光度(吸光度降低意指病毒已被去除)。c)在通过0.45 μ m膜过滤之前以及之后剩余的CCMV浓度。

[0033] 实施方式

[0034] 定义

[0035] 在本上下文中,术语“胶体木质素颗粒”(缩写为“CLP”,复数形式:“CLPs”)是指尤其在室温下保持静止持续至少两个小时时不会沉降在流体,尤其在液体流体,诸如水中的木质素材料。而且,CLP可以通过具有以下颗粒保留值的滤膜:小于15微米,优选地小于2微米,以及甚至更优选地小于1微米。

[0036] 术语“木质素纳米颗粒”(缩写为“LNP”;复数形式:“LNPs”)与术语CLP可互换使用。

- [0037] 缩写词“THF”和“PdI”分别是指四氢呋喃和多分散性指数。
- [0038] 除非另有说明,否则任何百分比和比率均基于重量。
- [0039] “室温”表示15至30℃,尤其是约20至25℃,例如约23℃。
- [0040] “减压”表示绝对压力低于正常压力,即低于101,325Pa。尤其,“减压”是正常压力的至少10%,优选地至少50%,例如90%。通常,减压表示约0.001毫巴至约500毫巴,例如约1至250毫巴或5至150毫巴的绝对压力。
- [0041] “一锅方法”表示这样的方法,其中与分散体的形成相关的操作(诸如将木质素溶解于溶剂和非溶剂的混合物中,以及通过蒸发溶剂或添加非溶剂或两者形成木质素的分散体)在一个(并且相同的)容器中进行。
- [0042] 已经通过动态光散射分析测定了本纳米颗粒的粒度。尺寸以Z-平均粒径给出。Z平均是通过动态光散射(DLS)测量的颗粒集成集合的强度加权平均流体动力学尺寸。Z平均来源于测量的相关曲线的累积量分析,其中假定单个粒度并且对自相关函数应用单指数拟合。
- [0043] 除非另有说明,否则粘度是通过动态粘度测量获得的,动态粘度(Pa·s)的变化,是在23℃下随增加的剪切应变(1/s)而记录的值。
- [0044] 从上文将显而易见,本技术的实施方式涉及有机胶体颗粒的制备和应用的领域。尤其,实施方式涉及通过方法,诸如一锅方法,尤其是基于溶剂蒸发来制备胶体木质素颗粒。
- [0045] 可以使用这些颗粒以稳定水凝胶。
- [0046] 在一种实施方式中,本技术涉及制备胶体木质素颗粒的分散体的方法。本方法一般地包括至少以下步骤:提供木质素在木质素的有机溶剂和木质素的非溶剂的混合物中的溶液,所述混合物具有溶剂与非溶剂的比率,以及减小溶剂与非溶剂的比率来生产胶体木质素颗粒的水性分散体。
- [0047] 通常地,溶剂与非溶剂的比率为10:1至1:1,优选地3:1w/w。
- [0048] 在一种实施方式中,有机溶剂是挥发性的。在一种实施方式中,非溶剂是水。
- [0049] 在一种实施方式中,木质素是未修饰的。在本上下文中,术语“木质素”通常是指使用本领域已知的任何可适用的方法从植物生物质中分离的木质素。在一种实施方式中,从木材或者一年生或多年生植物或者与植物生物质相对应的其他木质纤维素材料获得木质素。在一种实施方式中,从木材或植物获得木质素。
- [0050] 在一种实施方式中,使用但不限于LignoBoost®技术从牛皮纸(Kraft)(硫酸盐)制浆黑液中分离木质素。
- [0051] 从制浆工艺,尤其化学和化学机械制浆工艺中的废液或另一流(尤其侧流)获得的;或通过制浆,尤其通过化学或化学机械制浆工艺获得的其他木质素也包括在本文中。这样的工艺的实例是硫酸盐制浆方法、亚硫酸盐制浆方法、多硫化物方法以及有机溶剂制浆方法。
- [0052] “未修饰的”指示木质素在分离之后没有被修饰,尤其是没有被化学修饰。
- [0053] 在一种实施方式中,“未修饰的木质素”是指通过分离过程原样获得的木质素。
- [0054] 在一种实施方式中,通过将未修饰的木质素溶解于木质素的挥发性有机溶剂和水的挥发性混合物中来获得木质素的溶液。

[0055] 在一种实施方式中,通过以下获得分散体:向木质素在木质素的有机溶剂和木质素的非溶剂的混合物中的溶液中添加更多的木质素的非溶剂直至形成分散体。

[0056] 在另一种实施方式中,通过以下获得未修饰的木质素的溶液:将未修饰的木质素溶解于木质素的挥发性有机溶剂中,以及在保持木质素在溶液中的同时添加水。

[0057] 有机溶剂优选地是有机酮,尤其是脂肪族酮。在一种实施方式中,有机溶剂是丙酮。

[0058] 在一种实施方式中,木质素的有机溶剂和木质素的非溶剂的混合物包括丙酮和水、由丙酮和水组成或基本上由丙酮和水组成。

[0059] 在一种实施方式中,方法包括以下步骤:

[0060] -提供未修饰的木质素在木质素的挥发性有机溶剂和木质素的非溶剂的混合物中的溶液;以及

[0061] -将木质素的挥发性有机溶剂蒸发(尤其是在减压下)以产生胶体木质素颗粒的水性分散体。

[0062] 在一种实施方式中,在蒸发之前将更多的非溶剂添加到溶液中。

[0063] 在一种实施方式中,方法包括以下步骤:

[0064] -提供未修饰的木质素在木质素的挥发性有机溶剂和木质素的非溶剂的混合物中的溶液;以及

[0065] -添加更多的非溶剂以产生胶体木质素颗粒的水性分散体。

[0066] 在一种实施方式中,用于通过用木质素非溶剂,诸如水稀释有机溶剂制备胶体木质素颗粒的溶剂混合物对应于在其中将溶剂蒸发的实施方式中使用的溶剂混合物。

[0067] 在一种实施方式中,通过蒸发去除木质素的有机溶剂,其通常在减压下进行。

[0068] 在一种实施方式中,木质素的溶剂的蒸发可以在约0.001毫巴至约500毫巴,例如在约1至250毫巴或5至150毫巴的绝对压力下进行。

[0069] 溶剂的蒸发可以例如通过缓慢蒸发法或通过快速闪蒸进行。

[0070] 在实施方式中,该方法以一锅法进行。这适用上文描述的实施方式。

[0071] 胶体木质素颗粒的分散体,尤其是通过如上文描述的方法获得的,通常包含具有在80nm至500nm范围内的平均粒径的胶体木质素颗粒。这些粒度已通过动态光散射分析测定,并以Z-平均粒径给出。Z平均是通过动态光散射(DLS)测量的颗粒集成集合的强度加权平均流体动力学尺寸。

[0072] 在一种实施方式中,颗粒是球形的或否则是旋转对称的。

[0073] 在一种特定的实施方式中,本技术提供了具有在80nm至500nm范围内的平均粒径的木质素颗粒,尤其是胶体木质素颗粒,例如球形胶体木质素颗粒分散在液体介质中的分散体。

[0074] 在一种实施方式中,液体介质包括水或由水组成或基本上由水组成。

[0075] 在一种实施方式中,液体介质包含木质素的溶剂中的一些,诸如酮,尤其是脂肪族酮,诸如丙酮。

[0076] 在一种实施方式中,液体介质包含总组合物的按重量计小于20%的木质素的溶剂,诸如酮,尤其是脂肪族酮,诸如丙酮。在一种实施方式中,液体介质包含按重量计(总组合物的)小于15%,或小于10%或小于5%或小于1%的木质素的溶剂,诸如酮,尤其是脂肪

族酮,诸如丙酮。

[0077] 在实施方式中,将具有在80nm至500nm范围内的平均粒径的胶体木质素颗粒的分散体分散于不包含木质素的溶剂或仅痕量(小于约10ppm)的木质素的溶剂的水性介质中,这样的木质素的溶剂是例如酮,尤其是脂肪族酮,诸如丙酮。

[0078] 任选地,水性介质可以包含一些添加剂和佐剂,诸如盐,pH调节化合物,包括有机和无机、离子和非离子化合物及其组合。通常,这样的化合物的量是总组合物(分散体)的按重量计0.01至10%,尤其是0.1至5%。

[0079] 在一种实施方式中,胶体木质素颗粒的分散体(尤其是通过如上文描述的方法获得的)包括能够通过具有以下颗粒保留值的滤膜的胶体木质素颗粒:小于15微米,优选地小于2微米,以及甚至更优选地小于1微米。

[0080] 通常,本类型的分散体包括放置至少两个小时后尤其在室温下不沉降的胶体木质素颗粒。

[0081] 发现本类型的分散体具有多种用途。例如,它可以用作水凝胶中的流变改性剂。

[0082] 在一种实施方式中,分散体的胶体木质素颗粒能够稳定水凝胶,使得它们在于升高的湿度或于水性缓冲溶液中储存或使用期间保持它们的形状。

[0083] 在一种实施方式中,流变改性剂用于水凝胶的三维打印中。

[0084] 在一种实施方式中,水凝胶包括任选地与藻酸类组合的纳米纤维素。“藻酸类(alginate)”在本领域中具有常规含义。在一种实施方式中,藻酸类涵盖藻多糖,诸如褐藻胶(alginate)或角叉聚糖。藻酸类可以以盐(例如钠盐)的形式采用。

[0085] 在本上下文中,术语“纳米纤维素”用于指定一般地纳米结构的纤维素。这样的纤维素可以是纤维素纳米晶体(缩写为“CNC”或“NCC”)、原纤化纤维素,即,纳米纤维(“CNF”),其也被称为纳米原纤化纤维素(“NFC”)或微原纤化纤维素(“MFC”)。术语纳米纤维素还涵盖细菌纳米纤维素,即由细菌产生的纳米结构的纤维素。

[0086] 通常,本发明的纳米纤维素是CNF,其展现出具有约5至25纳米的厚度和高长径比(宽度与长度的比率通常为1:500,例如1:100,诸如1:50)的纤维素原纤维。

[0087] 原纤维可以从纤维素原料,包括木材和其他木质纤维素原料中分离,例如以脱纤维纸浆(化学或机械纸浆)的形式,通过进行处理,尤其是采用高压、高温、冲击均质化、研磨、微射流处理或其组合的机械处理。

[0088] 在另一种实施方式中,采用纤维素纳米晶体(CNC)。CNC可以由纤维素纤维通过酸水解产生。

[0089] 在一种实施方式中,添加CLP用于增加CNF-藻酸类水凝胶的粘度。增加的粘度可能是与水结合并充当CNF纤维与藻酸类聚合物之间的非共价交联剂的CLP的亲水表面的结果。固体、胶体大小的颗粒也可以在机械上增强水凝胶的机械特性。然而,本发明不限于这些说明。

[0090] 在实施方式中,本发明增加了水凝胶物体的稳定性,并且可以稳定基质中的活细胞。可以避免有毒的交联方法。3D细胞培养中提高的细胞活力可以提高治疗剂或其他细胞代谢物的生产率。水凝胶的改进的结构保留可以使得能够开发用于再生医学和组织工程应用的更好的支架。

[0091] CNF水凝胶的粘度以及因此水保留可以通过改变稠度(干物质浓度)来调节。

[0092] 由于纤维素纳米原纤维的相关剪切力,某些应用诸如细胞的3D打印可能无法承受高CNF浓度。因此,存在使用低CNF稠度来挑战结构保留的需要,以及可能导致不利的水迁移。本发明提供了基于,优选地仅基于对患者安全的可再生天然聚合物的解决方案。

[0093] 在后一种情况下,该机制可能与上文说明的不同。添加CLP提供机械结构刚度而不是化学交联是可以的。木质素的抗氧化和抗微生物特性也可以增加益处,并且该颗粒还可以用作药物的载体。然而,本发明不限于这些说明。

[0094] 在一种进一步的实施方式中,将CLP用作水净化的团聚剂。

[0095] 在一种实施方式中,为了改善颗粒的病毒亲和力,用阳离子化的木质素包覆阴离子CLP,产生可以吸附带负电荷的生物分子的具有净正电荷的阳离子木质素颗粒(c-CLP)。

[0096] 似乎是病毒,诸如在下文的实施例中所使用的CCMV与CLP形成了与原始的病毒颗粒不同的可以通过过滤或离心从水中容易地去除的团聚的复合物。

[0097] 在一种实施方式中,例如可以从季胺修饰的木质素,诸如软木材牛皮纸木质素获得的阳离子颗粒可以用于改进与这些阴离子病毒的结合相互作用。

[0098] 发现CLP用于各种各样的水净化系统,诸如过滤器、填料塔以及作为絮凝剂。

[0099] 总之,在一种实施方式中,提供了用于避免在制备胶体木质素颗粒(木质素纳米颗粒)期间生成废水的方法,其中本发明的一锅法使用溶解于包含挥发性有机溶剂和水的挥发性溶剂混合物中的未修饰的木质素。胶体木质素颗粒的形成是在减压下蒸发有机溶剂浓度期间发生的。溶剂蒸发可以是缓慢蒸发法,或快速闪蒸。通过用木质素非溶剂诸如水稀释有机溶剂,可以将相同的溶剂混合物用于一锅制备胶体木质素颗粒。

[0100] 出乎意料的发现是,胶体木质素颗粒充当在增材制造中使用的水凝胶的流变改性剂的作用,显著地促进了例如否则挑战CNF水凝胶的容易打印。此外,颗粒稳定水凝胶,使得它们在于升高的湿度或于水性缓冲溶液中储存或使用期间保持它们的形状。该方法使得能够生产具有80nm至大约500nm的受控的平均粒径的胶体木质素颗粒。

[0101] 在一种实施方式中,提供了包含仅可再生天然聚合物的复合水凝胶制剂。CLP是可以从各种不同的木质素(包括可商购的工业木质素)中制备的球形木质素颗粒。通过在CNF基的水凝胶中配制CLP,可以避免在不存在CLP时发生的结构塌陷。改进的结构保留可以被采用到其中将水凝胶用作3D细胞培养的培养基的情况中。。在这样的应用中,活细胞的生存力关键取决于周围的支持基质,即CNF或CND-藻酸类水凝胶。

实施例

[0102] 实施例1. 胶体木质素颗粒的制备与表征

[0103] 该实施例描述了通过将木质素溶液添加到水中来制备CLP。将BIOPIVA 100、UPM软木材牛皮纸木质素(7.5g,干基)溶解于150g的丙酮-水3:1w/w的溶剂混合物中。在22°C下搅拌三个小时之后,将溶液通过玻璃微纤维过滤器(Whatman,GF/F级)过滤,并在22°C下浸入到剧烈搅拌的去离子水(450g)中。将形成的胶体稀释~20倍,并进行颗粒动态光散射分析。

[0104] 图1示出了通过将在丙酮-水3:1w/w中的木质素溶液添加到去离子水中而产生的胶体木质素颗粒的TEM显微照片。TEM图像是在120kV下操作在FEevaI-FEevaI Tecnai 12上以明场模式获取的。

[0105] 显而易见的,通过所描述的方法,获得了具有 170 ± 3 nm的Z-平均粒径的胶体木质

素颗粒,并且获得了 0.15 ± 0.02 ($N=3$)的PdI。之后,将CLP分散体针对去离子水渗析,并进行透射电子显微镜(TEM)。

[0106] 实施例2:pH对胶体木质素颗粒的颗粒特性的影响

[0107] 该实施例的目的是显示pH对胶体木质素颗粒的粒度的影响。通过添加少量的水性盐酸、氢氧化钠或氢氧化铵,将在丙酮-水3:1w/w溶剂混合物中的1wt%浓度的木质素溶液调节至预定的pH值。通过将作为非溶剂的去离子水快速倒入到木质素溶液中来使用这些木质素溶液制备胶体木质素颗粒。

[0108] 图2示出了pH对木质素胶体的粒度的影响。更特别地,图2示出了通过直接沉淀的CLP形成。pH对通过将去离子水(120g)添加到40g的在丙酮-水3:1w/w溶剂混合物中的1wt%的木质素溶液中而制备的胶体木质素颗粒的Z-平均粒径(●○)和多分散性指数(◆◇)的影响。pH的调节使用水性盐酸、氢氧化钠和氢氧化铵进行。

[0109] 显而易见的,无论使用氢氧化钠还是氢氧化铵进行pH调节,当pH从pH 2.9增加至pH 7.1时,Z-平均粒径减小。

[0110] 这些结果示出,在通过用非溶剂稀释溶剂形成颗粒之前,可以通过调节pH来控制CLP的粒度。

[0111] 实施例3:通过丙酮蒸发一锅制备木质素颗粒:pH的影响

[0112] 该实施例的目的是显示控制通过溶剂蒸发具有预定pH的木质素溶液而形成的CLP的粒度是可以的。

[0113] 用1M盐酸或1M氢氧化钠的水性溶液调节木质素溶液(10g/l)的初始pH。之后形成CLP,并按实施例1中所说明的表征。

[0114] 图3展示了pH对(a)粒度(●)和ζ电位(■)以及(b)多分散性指数(PdI)的影响。(c)在pH 4下的CLP的TEM显微照片。比例尺为200nm。

[0115] 图3(d)示出了在各种pH值下形成的胶体分散体的外观。通过旋转蒸发在丙酮-水3:1w/w的溶剂混合物中的木质素溶液来制备~3g/l的最终浓度的CLP。

[0116] 图3a中的结果示出,随着pH从3增加至6,粒度从361nm减小至138nm。ζ-电位和PdI的相关变化指示,在大约pH 6处存在阈值,在这之后木质素颗粒分散体的不规则性和异质性增加。在pH 4下制备的CLP的TEM图像示出了预期的球形颗粒形态,一些类似球形的颗粒。图3d示出了与观察到的上述颗粒特性随pH的变化而变化的趋势一致的CLP的视觉外观。

[0117] 实施例4:通过丙酮蒸发一锅制备木质素颗粒:初始木质素浓度的影响

[0118] 该实施例的目的是显示初始木质素浓度对来自丙酮蒸发法的CLP的质量产量和颗粒特性的影响。将软木材牛皮纸木质素以1.25、2.5、5.0、12.5、25.0以及50.0的浓度(g/l)溶解于丙酮和水3:1w/w的混合物中。将这些木质素溶液(40ml)分别蒸发至大约7ml的最终体积,并分析形成的CLP的相对于初始木质素量(干基)的粒度、ζ电位和重量质量产量。

[0119] 图1示出了通过旋转蒸发形成CLP。初始木质素浓度对(a)粒度(-●-)和ζ电位(-◆-) (b)质量产量的影响(c)在30°C下在减压下从在丙酮:水3:1w/w的溶剂混合物中的初始浓度为1.25-50g/l的木质素溶液中旋转蒸发所有丙酮之后形成的木质素颗粒的外观。

[0120] 图4a中的结果示出,粒度从在1.25g/l的最稀的初始木质素浓度处的165nm增加至12.5g/l处的545nm,其中在25g/l初始浓度之后急剧增加。在所研究的浓度范围内,随着木质素浓度增加,ζ电位的负值变小。在高木质素浓度下,低ζ电位值可能引起降低CLP的质量

产量的团聚(图4b)。

[0121] 从图4可以清楚地看到,随着初始木质素浓度从2.5g/l增加至25g/l,质量产量从96%下降至5%,CLP的外观从棕色混浊的胶体变成了透明的黄棕色分散体。为了在高浓度下生产CLP,将可优选的是如实施例1形成CLP分散体,随后蒸发溶剂。

[0122] 实施例5:一锅制备浓缩的CLP分散体

[0123] 将软木材牛皮纸木质素(7.5g,干基)溶解于150g的丙酮-水3:1w/w溶剂混合物中。在22°C下搅拌三个小时之后,将溶液通过玻璃微纤维过滤器(Whatman,GF/A级)过滤,并通过将450g的去离子水作为非溶剂添加到该木质素溶液中形成CLP。当运行一锅时,通过在45°C下在减压下旋转蒸发来去除丙酮,并通过Whatman GF/A膜过滤浓缩的分散体,得到以 142 ± 1 nm的平均粒径(Z-平均)和 0.13 ± 0.02 的PdI的10wt%分散体。该实施例显示,可以在一锅法中通过使用水作为非溶剂而无需分离颗粒来获得CLP,以及使得能够在升高的浓度下制备胶体稳定的分散体。

[0124] 实施例6:比较在通过溶剂蒸发制备CLP中使用的水性溶剂混合物中的丙酮和四氢呋喃

[0125] 该实施例将由丙酮-水3:1w/w溶剂体系制备的CLP的粒度和 ζ 电位(来自实施例3的结果)与通过在溶剂体系中使用四氢呋喃代替丙酮来制备的CLP的相应的特性进行比较。表1中的结果示出,即使在丙酮-水溶剂混合物的情况下初始木质素浓度更高,前者溶剂体系得到的CLP具有的粒度小于来自水性THF的粒度的一半。

[0126] 表1.通过旋转蒸发形成CLP。通过从丙酮-水与THF-水溶剂体系蒸发溶剂而制备的CLP的粒度和 ζ 电位的比较。

	溶剂体系	蒸发之前的初始 木质素浓度(g/l)	Z 平均粒径 (nm)	PdI	ζ 电位 (mV)
[0127]	丙酮-水 3:1 w/w	1.25	165 ± 4	0.10 ± 0.01	-36 ± 1
[0128]	THF-水 3:1 w/w	0.61	454 ± 19	0.13 ± 0.03	-39 ± 1

[0129] 图5示出了包含在水中的各种量的丙酮的四种样品。可以看出,当已蒸发掉按重量计约75%的丙酮时,稳定的分散体已经形成。

[0130] 实施例7:CLP对纤维素纳米原纤维-藻酸钠水凝胶的粘度的影响

[0131] 该实施例展示了由丙酮-水溶剂混合物生产的CLP作为在例如增材制造(三维(3D)打印)中使用的水凝胶中的流变改性剂的用途。将根据实施例5制备的CLP冷冻干燥,并且以各种重量百分比添加到纤维素纳米原纤维(CNF)-藻酸钠水凝胶中。基础水凝胶由相对于水凝胶的总重量的2.0wt%的CNF和0.5wt%的藻酸钠组成。CLP(Z平均粒径为 103 ± 2 nm,PdI为 0.108 ± 0.003)的含量从相对于CNF的干重的1wt%至25wt%不等。使用Anton Paar

Physica 302流变仪对水凝胶混合物进行动态粘度测试。

[0132] 图6示出了胶体木质素颗粒对CNF-藻酸类水凝胶的粘度的影响。给出了相对于CNF的干重(恒定为2wt%)的CLP的重量百分比值。

[0133] 图6中的结果示出随着CLP含量的增加,水凝胶的动态粘度显著但呈非线性增加。在 3.9s^{-1} 的剪切速率下,具有25wt%的CLP的水凝胶呈现出与无CLP的基础水凝胶的粘度相比高74%的粘度。因此,CLP可以用于调节用于应用诸如3D打印的水凝胶制剂的流变特性。在低或无剪切速率下增加的粘度组合在高剪切速率下的低粘度非常有利于水凝胶的印刷适性。

[0134] 实施例8:CLP在三维打印水凝胶中的应用

[0135] 使用BIO X 3D型打印机对来自实施例7的水凝胶制剂进行3D打印。水凝胶通过具有0.63mm的内径的喷嘴气动挤出。将3D打印的水凝胶构建体转移至生理缓冲溶液中以用于在7天期间储存,而无需在 22°C 下搅拌。储存时间过后,将水凝胶转移至培养皿上并拍照以用于比较结构保留。

[0136] 图2示出了CLP对3D打印的水凝胶的稳定性的影响。图组示出了水凝胶(a)在3D打印之后直接使用,(b)在0.09M氯化钙中浸泡几个小时的效果,(c)在 22°C 下在0.16M水性盐溶液(改良的Dulbecco改良Eagle培养基,pH 7.4)中储存7天的效果,以及(d)在 37°C 下在95%相对湿度下储存7天的效果。

[0137] 图7中的结果示出,所有包含CLP的水凝胶均比没有CLP的基础水凝胶更好地保持了它们的3D打印结构。测试了在95%相对湿度和 37°C 的条件下的储存效果,以评估3D打印的水凝胶在生理条件下,诸如在皮肤上的稳定性。图7中的结果示出,CLP也在高湿度中增强水凝胶的形式稳定性。特别地包含10wt%的CLP的水凝胶保持了它的原始形状,这表明关于形状保留存在CLP的最佳浓度。

[0138] 给出了相对于CNF的干重的CLP的重量百分比值。所有比例尺: $\sim 1\text{cm}$ 。

[0139] 实施例9:胶体木质素颗粒(CLP和c-CLP)的制备

[0140] 通过将软木材牛皮纸木质素(SKL,来自UPM的BioPiva 100),“SKL”溶解于丙酮:水(体积比,3:1)中来生产CLP。通过过滤去除不溶性杂质,并通过将木质素溶液快速倒入到水中来形成CLP。通过针对水渗析来纯化CLP。

[0141] 通过在剧烈搅拌下将CLP分散体添加到阳离子木质素的水溶性级分中来制备阳离子木质素颗粒(c-CLP)。使用的阳离子木质素具有包含 2.06mmol g^{-1} 的脂肪族基团、 0.48mmol g^{-1} 的羧酸、 4.01mmol g^{-1} 的酚基基团和总量为 6.55mmol g^{-1} 的羟基基团的组合物。

[0142] 阳离子木质素与CLP的比率为200mg/g。制备了两批次的每种类型的颗粒。第二批次的特征可见于表2。

[0143] 将带有负电荷的豇豆褪绿斑驳病毒(CCMV)用作生物靶标的模型系统。从加利福尼亚黑眼豆(black-eye bean)中生长并分离出CCMV颗粒。

[0144] 使用Malvern Zetasizer Nano-ZS90仪(英国)测量CLP、c-CLP和CCMV的粒度和 ζ 电位。 ζ 电位用浸入式细胞探针测定,并使用Smoluchowski模型由电泳迁移率数据计算。每种样品制备进行三轮测量,以评价测量的可重复性。对于具有 0.2mg mL^{-1} 浓度的CLP、c-CLP以及 0.05mg mL^{-1} 浓度的CCMV的所有测量,收集1mL的体积。对于c-CLP:CCMV混合物,使用1:1的

体积比。

[0145] 表2用于病毒吸附实验的测试的木质素样品的主要特征。对于每个参数完成至少三次测量。误差范围是标准偏差。

	木质素形式	流体力学直径 (nm)	PDI	ζ 电位(mV)
[0146]	CLPs ^a	108.6 ± 1.7	0.065 ± 0.020	-35.9 ± 1.6
	阳离子木质素 ^b	N/A	NA	+21.3 ± 0.5
[0147]	c-CLPs ^a	122.4 ± 0.5	0.056 ± 0.005	+24.1 ± 1.4

[0148] N/A: 未分析; ^a在pH 5下在10mM NaOAc缓冲液中测量的值, ^b在pH 5下取自Sipponen et al的值。

[0149] CLP和c-CLP的流体力学直径(Dh)分别为109nm和122nm。c-CLP的稍大的尺寸是由于用阳离子木质素分子包覆CLP。CCMV的直径为30nm,其接近28nm的文献值。CCMV的等电点(pI=3.8)指示在实验中使用的在pH 5下的负电荷。

[0150] 为了评价颗粒形状和形态的差异,使用TEM对阴离子和阳离子胶体木质素颗粒进行了成像(图8)。

[0151] 对于这两种材料,都可以鉴别出单独的颗粒。由丙酮溶液制备并在此处使用的CLP和c-CLP(Dh~100nm)比先前从水性THF或THF:乙醇混合物中获得的CLP(Dh~200-300nm)更小。由于与THF相比丙酮的尺寸更小,丙酮可以更快速地从溶剂化的木质素分子中去除,导致更快速的聚集,以及因此产生更小的颗粒。

[0152] 实施例11:病毒对木质素材料的亲和力

[0153] 进行动态光散射(DLS)实验以初步评价c-CLP与阴离子病毒颗粒之间可能的相互作用。CCMV和c-CLP的测量的流体力学直径分别为30nm(±0.1nm)和126nm(±0.9nm),两者具有低多分散性指数(PDI)值(分别为0.08±0.02和0.10±0.04)。

[0154] 当c-CLP与CCMV以4:1的重量比混合时,颗粒的平均直径增加至207nm(±3.3nm),具有0.12±0.01的低PDI。如果单层病毒吸附在CLP上,这将超出预期,并且表明c-CLP可以充当有效的絮凝剂。此外,在混合物的DLS测量期间,在大约30nm未检测到第二个峰,因此未检测到游离病毒,这反过来表明CCMV与c-CLP完全缔合。此外,材料的强度分布和自相关函数曲线指示单分散分布。

[0155] 当添加浓度不断增加的c-CLP和可溶性阳离子木质素时,我们观察到在测试的最高浓度(c.a.200mg L⁻¹的木质素)下,病毒迁移被完全阻止。然而,与可溶性阳离子木质素的200mg L⁻¹相比,用c-CLP在更低的木质素浓度(100mg L⁻¹)下,病毒迁移似乎已经受到阻碍。

[0156] 因此,与可溶性阳离子木质素分子相比,不溶性阳离子木质素颗粒似乎更能够与CCMV缔合。

[0157] 不仅阳离子颗粒而且还有带负电荷的CLP可以与病毒部分地相互作用。在这种情况下,该行为是不同的,因为病毒带的强度已经从比在阳离子样品中观察到的更低浓度

(10mg L⁻¹)处降低,但即使在最高木质素浓度(189mg L⁻¹)下也没有完全消失。

[0158] 这些观察可以通过迁移带的定量来证实。已经示出,当CLP的浓度是病毒的浓度的两倍高时(在100mg L⁻¹下),病毒浓度降低67%。在相同的木质素:病毒比率下,c-CLP降低了59%的病毒浓度,而阳离子木质素仅降低27%。当木质素量是病毒的量的四倍高时,在所有测试的木质素材料中,CCMV迁移率的降低甚至可以达到90-95%。

[0159] 显然,木质素颗粒不仅静电地而且还通过其他非共价相互作用与病毒相互作用。由于未完全理解木质素颗粒的纳米孔结构,可能存在疏水相互作用或直接相互作用。

[0160] 本文公开的组合物可以用于水净化,例如使用涉及通过离心和过滤在图9(图9a至9c)中示出的形成的复合物来辅助沉降的方法。

[0161] 使用胶体木质素颗粒用于去除病毒的主要优势之一是可以形成容易沉降或可以从水中过滤出并燃烧的絮凝体。该方式的简单性,以相对低价格的大量木质素的可用性以及CLP制造的技术经济可行性使这成为合适的方法,例如在其中缺少干净的水的情况中。

[0162] 参考文献

[0163] [1]L.Z.Liu,J.C.Gast,K.J.Bottorff,Lignin Nanoparticle Dispersions and Methods for Producing and Using the Same,2015,US 2015/0166836A1.

[0164] [2]Z.Li,Y.Ge,X.Duo,Method for Preparing Lignin Nanoparticles by Taking Papermaking Black Liquid as Raw Material,2013,CN103275331A.

[0165] [3]Y.Deng,H.Zhao,X.Qiu,Q.Wang,Q.Shi,Y.Qian,Lignin Is a Kind of Carbon Spheres and Preparation Method and Application of the Nitrogen-Doped Material,2016,CN106276848B.

[0166] [4]D.Yang,Y.Li,X.Qiu,Y.Qian,H.Lou,J.Huang,Y.Pang,Titanium Dioxide/Lignin-Based Composite Nanoparticle,and Preparation Method and Application Thereof,2016,CN106633967A.

[0167] [5]S.M.Dirk,K.N.Cicotte,D.R.Wheeler,D.A.Benko,Lignin Nanoparticle Synthesis,2015,US9102801B1.

[0168] [6]X.Qiu,D.Yang,W.Guo,M.Zhou,J.Huang,C.Yi,Y.Li,Inorganic/Lignin Type Polymer Composite Nanoparticles,Preparation Method Therefor and Application Thereof,2016,US2016312031A1.

[0169] [7]A.E.Lanterna,J.Scaiano,Lignin-Coated Metal Oxide Nanoparticles and Use Thereof in Cosmetic Compositions,2017,W02017197530A1.

[0170] [8]M.S.Dimitri,Production of High Surface Area Lignins by Spray Drying,1974,US3808192.

[0171] [9]M.S.Dimitri,Submicron Lignin Dispersions,1990,US4957557.

[0172] [10]托比亚斯,维特曼,Method for Obtaining Stabilized Lignin Having a Defined Particle-Size Distribution from a Lignin-Containing Liquid,2014,CN106574053A.

[0173] [11]C.Jiang,Method for Preparing Nano-Sized Carbon Black by Lignin at Large Scale,2016,CN106497149A.

[0174] [12]X.Qiu,Q.Yong,Z.Xiaowen,Y.Dongjie,D.Yonghong,L.Hongming,Lignin

Reverse Phase Nanometer Colloid Sphere as Well as Preparation Method and Application Thereof,2015,CN105153720B.

[0175] [13]Z.Li,K.Yan,Xiaoduo,G.Yuanyuan,A Method of Preparing Lignin Dithio Carbamate Nanoparticles,2014,CN104371117B.

[0176] [14]L.Dai,C.Si,R.Liu,Magnetic Lignin Nano Drug Carrier,2014,CN107693506A.

[0177] [15]X.Qiu,Y.Qian,Z.Dongjie,Z.Xiaowen,Y.Shiping,LigninNano-Particles with High Ultraviolet Protection Performance and PreparationMethod of Lignin Nano-Particle,2016,CN106361591A.

[0178] [16]L.Dai,L.Weizhen,Z.Jinshun,The Method of Producing aPH-Sensitive Hydrogel Nanocomposite,2018,CN108610492A.

[0179] [17]Sipponen,M.H.;Smyth,M.;Leskinen,T.;Johansson,L.S.;Österberg,M.All-Lignin Approach to Prepare Cationic Colloidal LigninParticles: Stabilization of Durable Pickering Emulsions.Green Chem.2017,19(24),5831-5840.

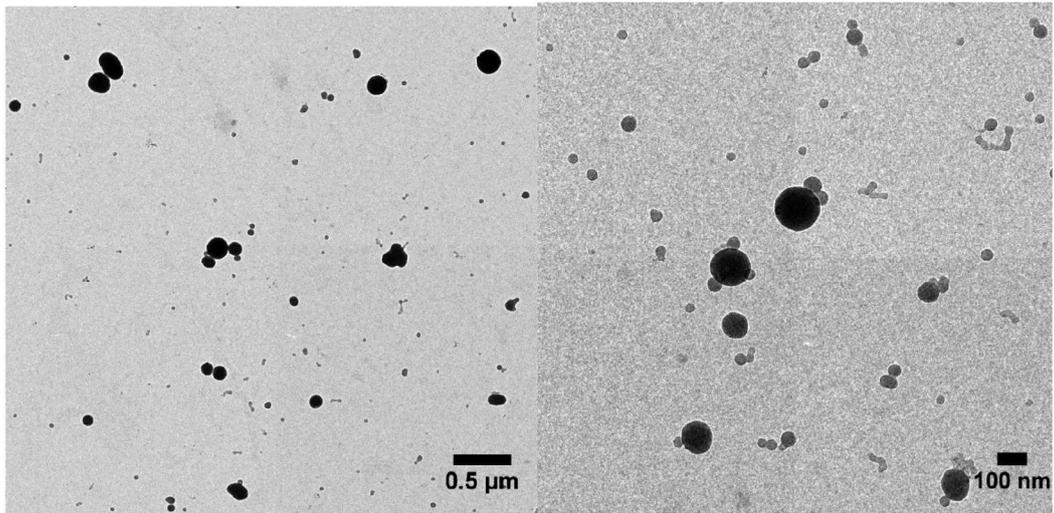


图1

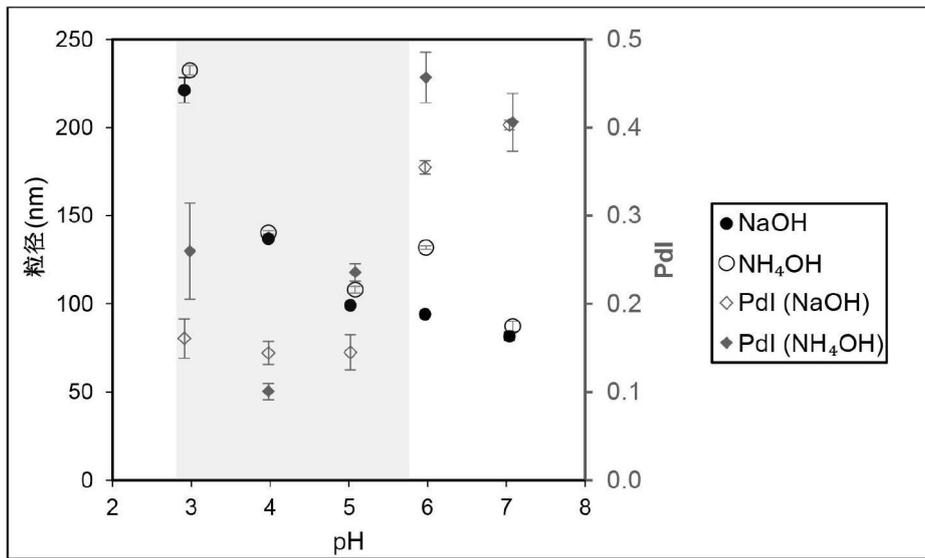


图2

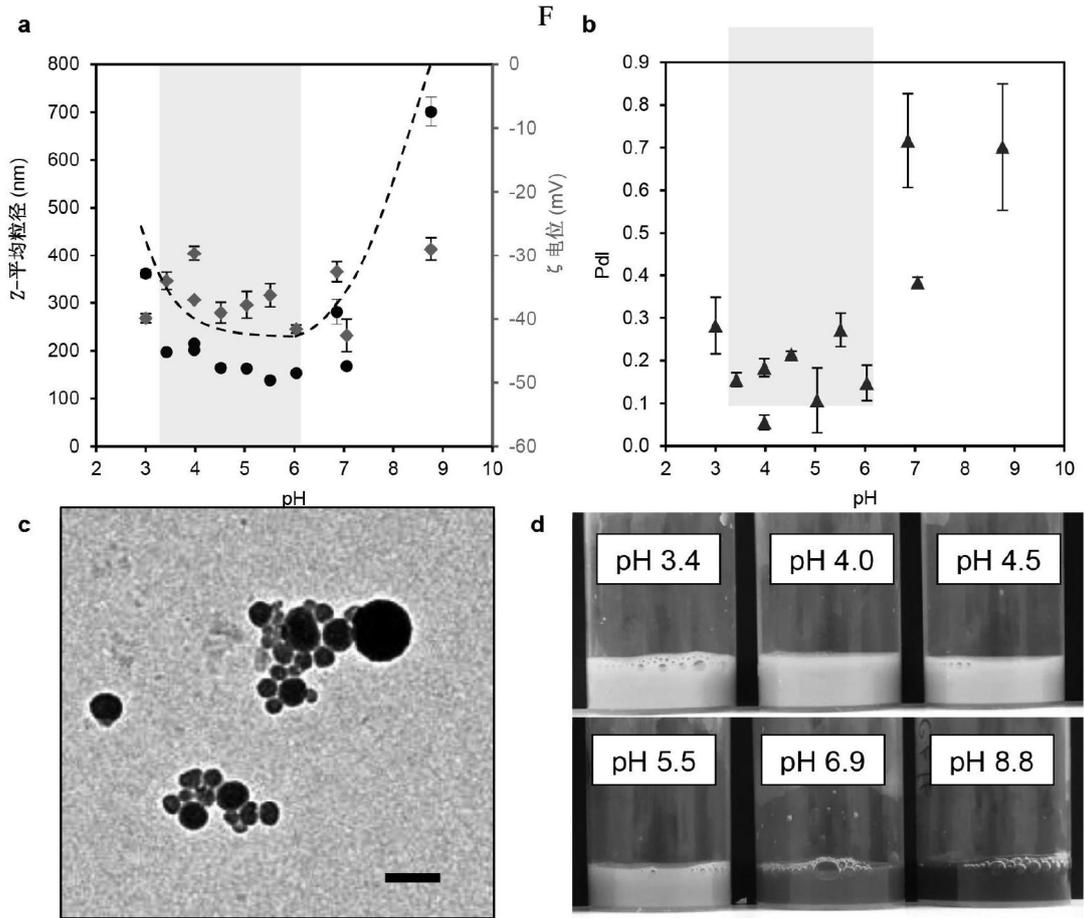


图3

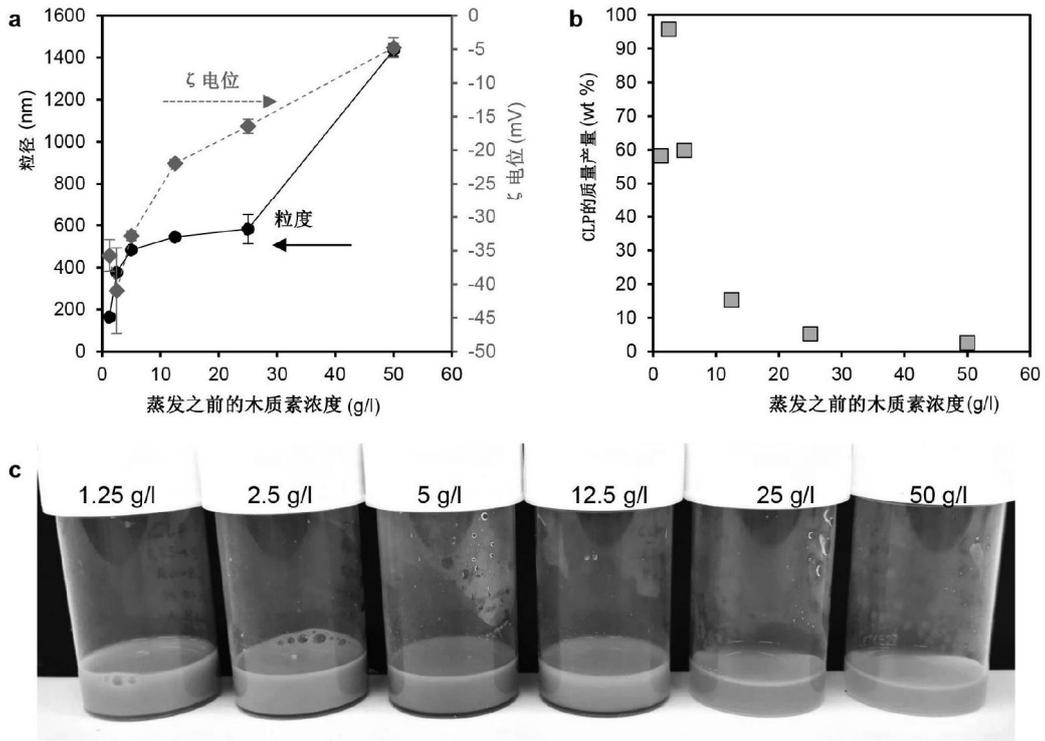


图4



蒸发的 wt-%			
30%	63%	74%	79%

图5

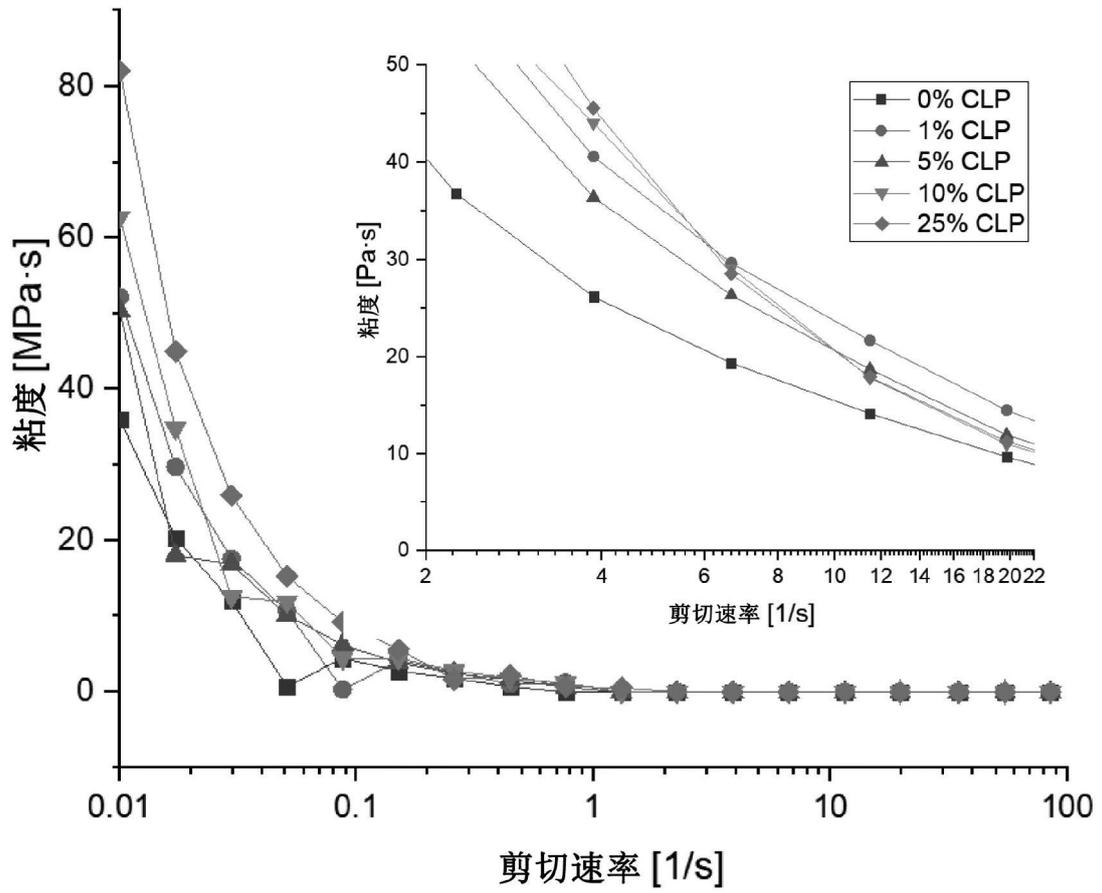


图6

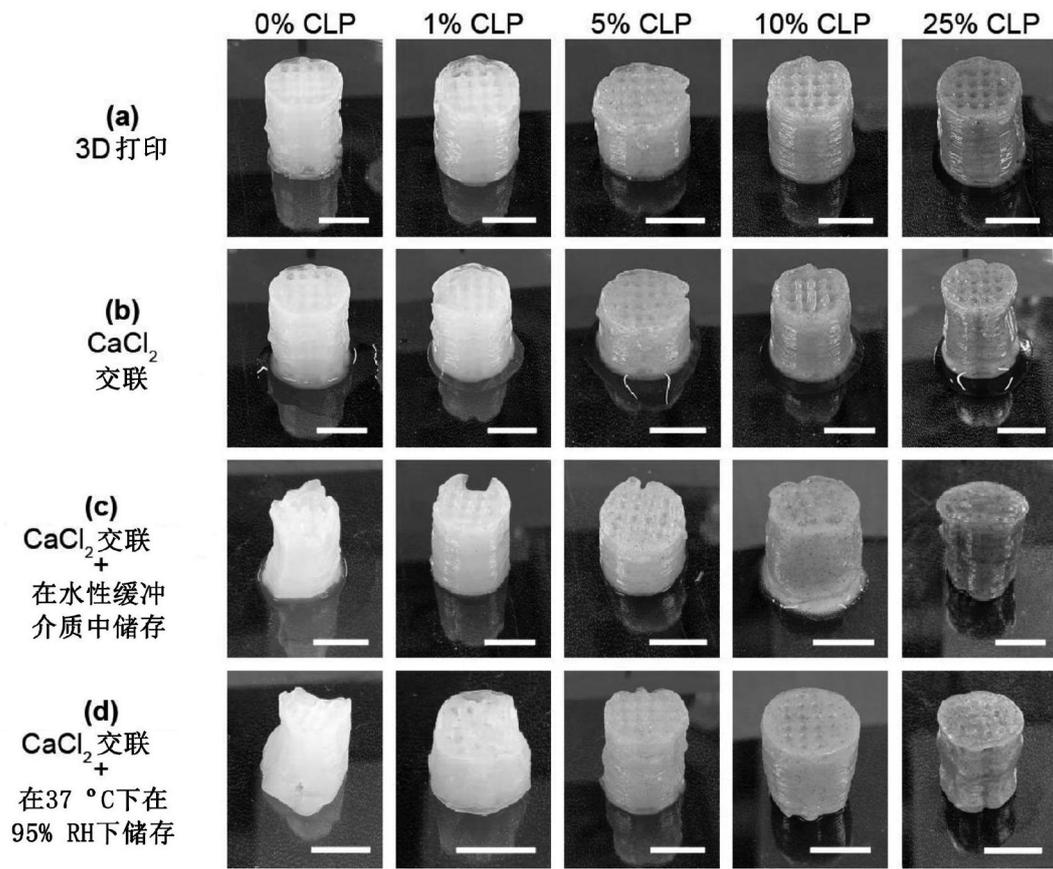


图7

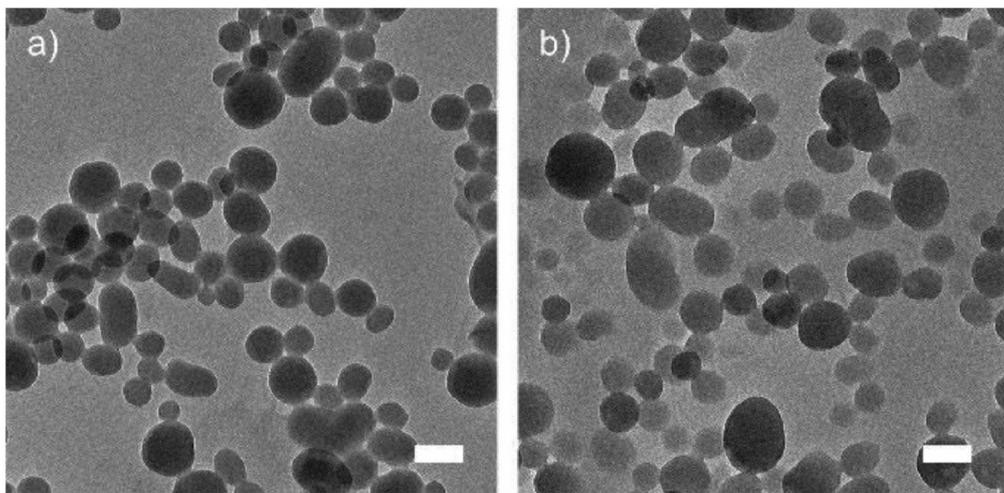


图8

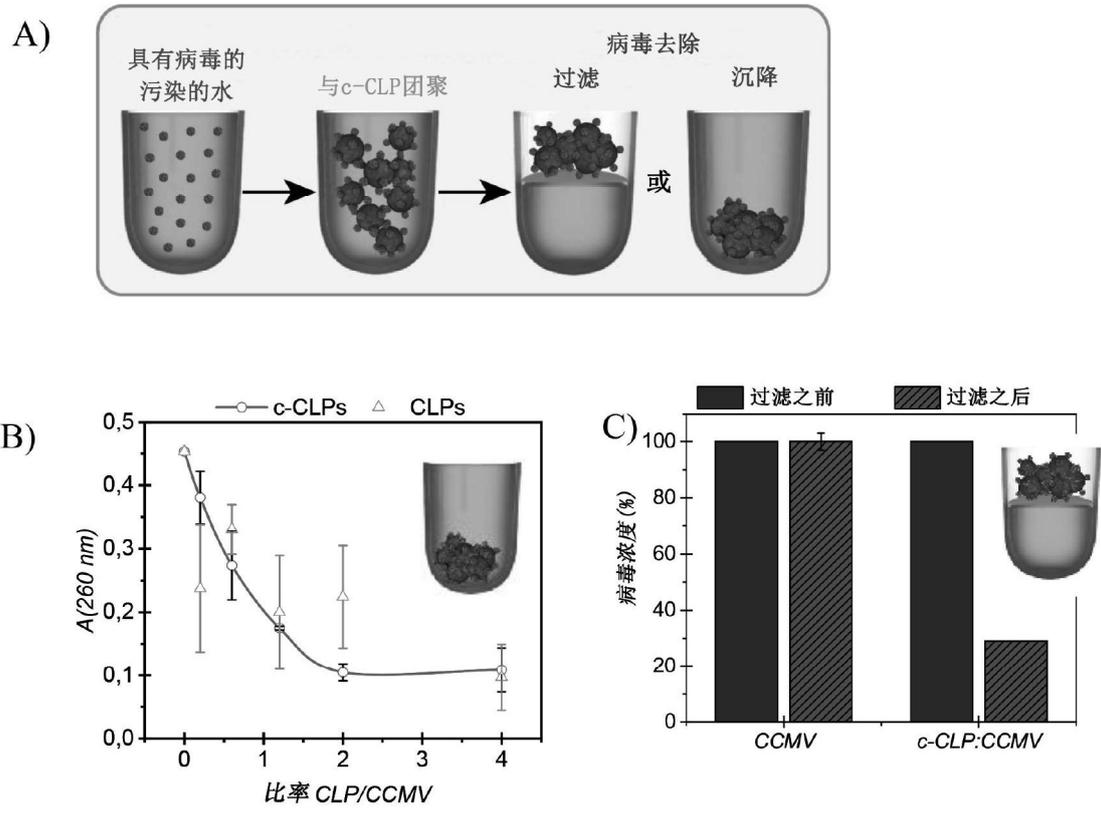


图9