

DOI:10.16356/j.1005-2615.2019.04.017

## CNFs/CDA 纳米纤维复合膜装置的制备与性能研究

兰 天<sup>1</sup> 孟庆杰<sup>1</sup> 李 南<sup>1</sup> 姜丽萍<sup>1</sup> 杨洁颖<sup>1</sup> 成海龙<sup>2</sup> 裴雨辰<sup>1</sup>

(1. 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京, 100074; 2. 中国人民解放军驻二一八厂军事代表室, 北京, 100176)

**摘要:** 以二甲基亚砜/三氯甲烷作为新型双组分溶剂体系, 利用溶剂置换法将纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibers, CNFs)与二醋酸纤维素(Cellulose diacetate, CDA)复合; 利用熔融沉积(Fused deposition modeling, FDM)3D 打印技术, 在平行导电板上直接打印成型蜂窝状的碳纤维(Carbon fiber, CF)/聚乳酸(Polylactic acid, PLA)复合材料支撑体; 采用静电纺丝技术使 CNFs/CDA 复合纳米纤维直接沉积于蜂窝状 CF/PLA 支撑体上, 制备了基于 3D 打印技术的 CNFs/CDA 复合纳米纤维膜装置。利用透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)、扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)、傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)等测试技术对所制备 CNFs/CDA 复合纤维膜的面貌与结构进行了表征, 并测试了 CNFs/CDA 复合膜装置对蛋白质的吸附性能。结果表明, 当 CNFs 的质量分数为 0.5% 时, CNFs/CDA 复合纳米纤维平均直径可达  $(381 \pm 116)$  nm, 纤维直径分布更均匀, 超过 80% 的纤维尺寸保持在 200~500 nm 范围内。而且, 基于 3D 打印技术的 CNFs/CDA 复合纳米纤维膜装置对牛血清白蛋白(Bovine serum albumin, BSA)具有一定的吸附能力, 最高吸附量可达 433.89 mg/g。

**关键词:** 静电纺丝; 纤维素纳米纤维; 3D 打印; 纤维膜; 蛋白质

**中图分类号:** TQ352      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-2615(2019)04-0553-07

## Preparation and Characterization of CNFs/CDA Nanofibrous Composite Membrane

LAN Tian<sup>1</sup>, MENG Qingjie<sup>1</sup>, LI Nan<sup>1</sup>, JIANG Liping<sup>1</sup>,  
YANG Jieying<sup>1</sup>, CHENG Hailong<sup>2</sup>, PEI Yuchen<sup>1</sup>

(1. Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing, 100074, China;

2. Military Representative Office of PLA Positioned in 218 Factory, Beijing, 100176, China)

**Abstract:** Cellulose nanofibers (CNFs) and cellulose diacetate (CDA) are mixed by solvent substitution method using dimethyl sulfoxide/trichloromethane as a new two-component solvent system. Cellular carbon fiber (CF)/Polylactic acid (PLA) composite supports are directly printed by fused deposition modeling (FDM) 3D printing technology on parallel conductive plates. CNFs/CDA composite nanofibrous composite membrane devices based on 3D printing technology are fabricated by directly depositing CNFs/CDA composite nanofibrous composite membranes on CF/PLA composite supports using electrospinning technology. The morphology and structure of the prepared CNFs/CDA composite nanofibrous composite membranes are characterized by transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). And the adsorption performance of the CNFs/CDA composite membrane devices on protein is determined. The results show that when the content of CNFs is 0.5% (in mass), the average diameter of the CNFs/CDA

**收稿日期:** 2018-09-04; **修订日期:** 2019-02-27

**通信作者:** 兰天, 男, 博士, 工程师, E-mail: lantiansky2016@163.com。

**引用格式:** 兰天, 孟庆杰, 李南, 等. CNFs/CDA 纳米纤维复合膜装置的制备与性能研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2019, 51(4): 553-559. LAN Tian, MENG Qingjie, LI Nan, et al. Preparation and Characterization of CNFs/CDA Nanofibrous Composite Membrane[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2019, 51(4): 553-559.

composite nanofibers is up to  $(381 \pm 116)$  nm, and the diameter distribution of nanofibers is more uniform, and the diameter of more than 80% nanofibers is in the range of 200—500 nm. In addition, the CNFs/CDA nanofibrous composite membrane devices based on 3D printing technology have good adsorption capacity for bovine serum albumin (BSA), with the maximum adsorption capacity of 433.89 mg/g.

**Key words:** electrospinning; cellulose nanofiber; 3D printing; fibrous membrane; protein

随着生命科学与生物工程的迅速发展,促使蛋白质纯化技术成为近年来一大研究热点。据统计,在生物工程中的投资总额超过60%是用在对目标产品的纯化分离方面<sup>[1-2]</sup>。其中,如何快速、高效地将目标蛋白质从复杂的样品选择性分离出来,一直是分离科学领域亟待解决的关键问题。目前,层析固定相材料主要分为大孔微球、多孔膜层、凝胶等介质,以上材料仍然存在着传质效果差、操作时间长、处理速度低、成本高昂等缺点<sup>[3-5]</sup>。为了从整体性提高固定相材料对蛋白质的高效分离纯化,不但需要寻找一种对蛋白质具有稳定结合能力、绿色、廉价的新型膜材料,还迫切需要寻找一种简单、快速、低成本的膜装置制备技术来改善固定相材料的分离纯化性能。

纤维素纳米纤维(Cellulose nanofibers, CNFs)主要以天然植物纤维素为原料,通过化学法定向氧化逐层剥离,制备出纳米级别的纤维素纤维,该纤维不但具有较高的长径比、弹性模量、结晶度,以及较小的横截面、密度等优点<sup>[6-7]</sup>,纤维素基元原纤表面还含有大量的负电荷,对生物大分子具有亲和吸附能力,这些特征可以很大程度地满足在蛋白质分离纯化方面的应用要求<sup>[8-9]</sup>。

静电纺丝技术是高分子溶液液滴在高压静电力作用下,克服自身表面张力形成泰勒锥,进而受到充分拉伸,在瞬间劈裂为成千上万条纳米纤维,最终形成一种超细纤维膜的方法。采用该技术所制的纤维膜材料具有很高的比表面积、较宽的孔径范围、丰富的孔状结构、高度的孔贯通性等特点<sup>[10-12]</sup>;基于以上特点,采用静电纺丝技术所制膜材料可广泛适用于分离与纯化领域<sup>[13-15]</sup>。但是,利用静电纺丝技术所制备的纳米纤维膜中纤维之间往往是搭接而成,膜结构较为稀松,若直接作为动态吸附蛋白质膜材料,膜结构易被破坏而造成性能下降。3D打印技术可利用复合材料实现各种复杂结构的成型打印,也可针对静电纺膜材料的特性进行有效设计不同结构的膜桥组装支撑单元,从而为纳米纤维膜材料提供有效的保护作用。

本文以天然竹纤维作为原料,用TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)法定向氧化处理纤维素,制备出CNFs;通过溶剂置换法将CNFs与二醋酸纤维素(Cellulose diacetate, CDA)均匀

复合;利用熔融沉积(Fused deposition modeling, FDM)3D打印技术,在导电接收板上直接打印成型碳纤维(Carbon fiber, CF)/聚乳酸(Polylactic acid, PLA)蜂窝状支撑体;采用静电纺丝技术,将CNFs/CDA溶液拉伸固化,沉积在支撑体上,制备了CNFs/CDA纳米纤维复合膜装置,测试了复合膜的物化性能,并考察了膜装置对牛血清白蛋白的吸附性能。

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

湿竹浆纤维素(化学浆,河北吉藁化纤有限责任公司);TEMPO(98%,阿拉丁试剂);溴化钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);次氯酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,北京化工厂);二醋酸纤维素(CDA)(乙酰基取代度=2.5,国药集团化学试剂有限公司);二甲基亚砷(分析纯,天津光复精细化工研究所);三氯甲烷(分析纯,北京化工厂);CF/PLA 3D打印线材(30%CF,  $\phi=(1.75 \pm 0.03)$  mm,武汉捌零时代科技有限公司);牛血清白蛋白(BSA, 69 kDa,北京普博欣生物科技有限公司);磷酸氢二钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);无水磷酸二氢钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 CNFs的制备

称取0.06 g TEMPO与0.6 g NaBr加入400 mL去离子水中,充分搅拌至完全溶解,再向氧化体系中加入15 g干燥后的竹浆纤维素;剧烈搅拌至分散均匀后,加入一定量的NaClO溶液,通过不断滴加0.5 mol/L的NaOH溶液将反应体系的pH控制在10~10.5范围内。反应6 h后,将产物浆料过滤,并洗涤3~5次得到氧化纤维素;然后将其分散至去离子水中,在300 kW下超声15 min通过剥离得到CNFs;随后在9 800 r/min下离心10 min去除杂质,最后制备得到CNFs悬浮液(CNFs质量分数为0.2%),冰箱4℃下保存备用。

#### 1.2.2 CNFs/CDA纺丝液的制备

称取25 g的CNFs水悬浮液,向溶液中缓慢滴加25 g DMSO,搅拌至悬浮液呈透明状。随后在

70 °C下,抽真空旋转蒸发4~6 h,完全去除去离子水,制得CNFs-DMSO悬浮液。称取1.741 g CDA加入一定量的DMSO中,搅拌至CDA完全溶解后,再分别加入一定质量的CNFs-DMSO悬浮液,搅拌至CNFs分散均匀,再在体系中缓慢滴加4 mL三氯甲烷,常温下静置30 min至溶液呈均匀透明状,最后制备得到CNFs/CDA纺丝液(CNFs质量分数分别为0.25%,0.5%,0.75%,1.0%)。制备流程如图1所示。当CNFs质量分数超过1%时,CDA仅能溶胀于CNFs-DMSO中,在溶液中形成透明颗粒。

### 1.2.3 CNFs/CDA纳米纤维复合膜装置的制备

将CF/PLA打印线材加入FDM 3D打印机(Z603S形,深圳极光尔沃科技有限公司)中,导入前期设计的蜂窝状支撑体数模文件,设置打印参数:打印温度220 °C,平台温度30 °C,打印速度

60 mm/s,层高度0.2 mm,喷头直径0.8 mm,填充率100%,直接打印成型;采用CF/PLA材料可改善纤维接收材料的导电性,促进纤维纺丝成型;而且PLA也是一种绿色环保材料,生物相容性好,不易与蛋白质产生反应。

将CNFs/CDA纺丝液加入装置0.84 mm内径不锈钢针头的塑料注射器中;再将其固定至微量计量注射泵(SPLab02,保定申辰泵业有限公司)上,调节注射推进速度(1.0~1.5 mL/h)、针头与接收板距离(12~15 cm);连接高压电源发生器(BGG-60型,北京机电院高技术股份有限公司),开启并调节至一定电压值范围(18~25 kV),在常温与一定湿度条件下,静电纺制8~12 h;随后从接收板上取下具有一定厚度的纳米纤维膜,自然条件下干燥并用去离子水浸泡24 h,去除残留溶剂,最终制备得到CNFs/CDA纳米纤维复合膜,制备流程如图1所示。

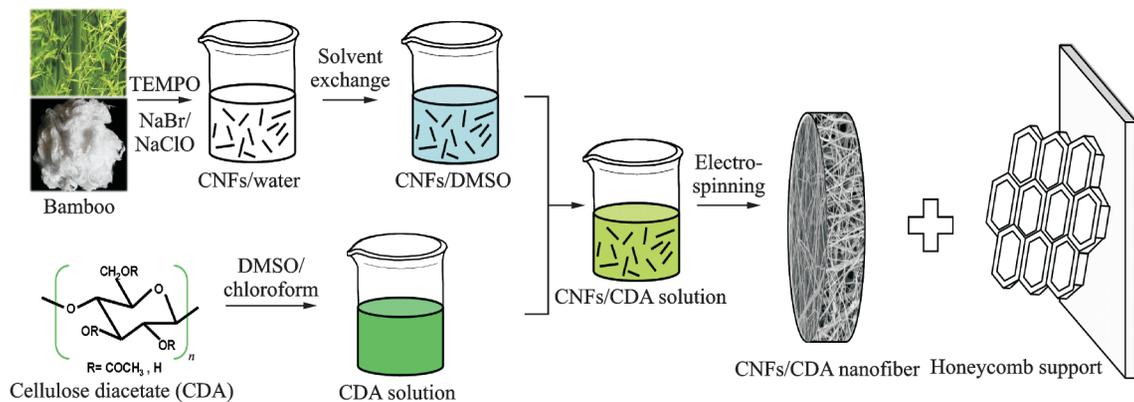


图1 CNFs/CDA纳米纤维复合膜装置制备流程

Fig.1 Schematic diagram of CNFs/CDA nanofibrous membrane

### 1.3 性能表征

将CNFs水悬浮液滴加到铜网上,利用醋酸铀染色2 min,再将铜网晾干,在FEI TECNAI G2 F30 120 kV透射电子显微镜上进行观察。膜微观形貌利用HITACHI S-4800场发射扫描电子显微镜进行观察。加速电压为15 kV。纤维直径及尺度分布利用Image pro-plus软件取样分析。膜表面化学结构利用X射线光电子能谱仪Thermo Escalab 250Xi(美国Thermo Fisher公司)进行测试。

### 1.4 吸附性测试

将预处理后(0.01 M,pH=7磷酸盐缓冲液浸泡12 h)的CNFs/CDA纳米纤维复合膜分别浸入不同初始浓度的牛血清白蛋白磷酸盐缓冲溶液中(25 °C,pH=7.2,0.01 mol/L),在摇床上振荡吸附24 h,取出复合膜。将溶液在9 800 r/min下离心2 min,取上层清液用紫外分光光谱仪(Lambda35,美国PE公司)在波长280 nm下测定牛血清白蛋白

浓度,计算吸附于纤维复合膜上的牛血清白蛋白的吸附量,通过式(1)计算吸附量

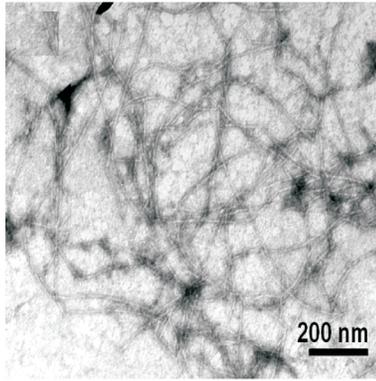
$$Q_a = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中: $Q_a$ 指蛋白质吸附量(mg/g); $C_0$ 指吸附前溶液中蛋白质浓度(mg/mL); $C_e$ 指吸附后溶液中蛋白质浓度(mg/mL); $V$ 指蛋白质溶液体积(mL); $M$ 指复合膜质量(g)。通过牛血清蛋白质初始浓度与膜蛋白质吸附量之间关系作出复合纤维膜对BSA的等温吸附曲线。

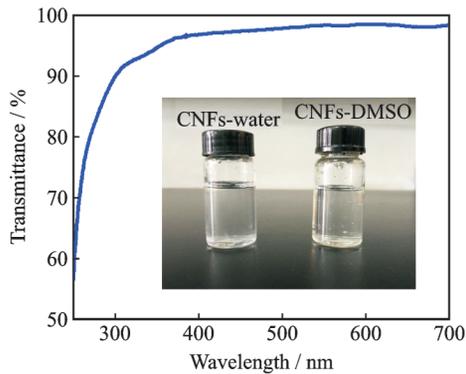
## 2 结果与讨论

### 2.1 CNFs形貌表征

图2(a)为竹浆纤维素纳米纤维透射电镜图。从图中可看出,竹浆纤维素纤维在经过TEMPO氧化、超声处理、离心分离等处理后形成了直径约为4~8 nm的纤维素纳米纤维,单根纤维长度达到了



(a) TEM micrograph of cellulose nanofibers



(b) UV spectrogram of cellulose nanofibers-DMSO suspension

图2 纤维素纳米 TEM图及纤维素纳米-DMSO悬浮液 UV 光谱图

Fig.2 TEM image of cellulose nanofibers and UV spectrum of cellulose nanofiber-DMSO suspension

微米级,证明纤维素纳米纤维具有较高的长径比,纤维素纳米纤维之间并没有产生缠绕、扭结以及团聚现象。如图2(b)所示,竹浆纤维素纤维经过TEMPO氧化处理后可均匀地分散在去离子水中,形成具有一定流动性与透明状的纤维素纳米纤维水悬浮液。为了将其与CDA进行有效复合,需要对分散介质进行置换,形成CNFs-DMSO体系;如图2(b)所示,CNFs可在CDA的纺丝溶剂DMSO中悬浮稳定;CNFs-DMSO悬浮液在可见光波长390~700 nm范围内透光率可达96.6%以上,证明CNFs也可在DMSO中均匀分散。

## 2.2 CNFs/CDA 纤维复合膜微观形貌表征

如图3(a)与(d)所示,在DMSO/三氯甲烷体系下,当CNFs质量分数为0.25%时,复合纤维中会产生大量的珠状缺陷纤维,部分珠型结构尺寸甚至超过了5  $\mu\text{m}$ ;当CNFs质量分数达到1.0%时,纺丝溶液黏度增加,流动性降低,溶剂扩散挥发困难,CNFs/CDA复合纤维中明显生成了许多颗粒状结构,尺寸均匀性下降,甚至部分纤维形成了珠状形貌,纤维之间缠绕及扭结现象明显。究其原因,可能是CNFs具有很高的长径比,会提高纺丝液体系黏度,降低电场力对液滴的作用,导致了复合纤维之间的搭接与缠绕,同时还可能造成溶液分子链之间牵伸不完全,从而形成了珠状形貌。然

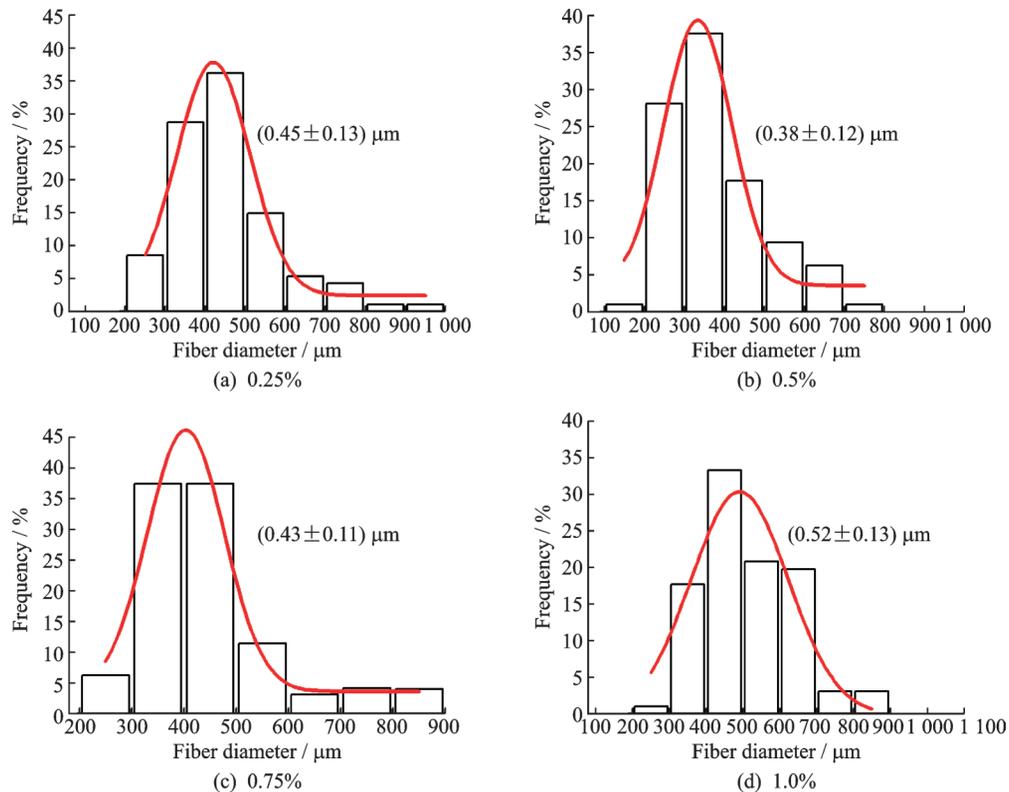


图3 CNFs质量分数分别为0.25%,0.5%,0.75%和1.0%的CNFs/CDA纳米纤维复合膜纤维直径分布图

Fig.3 Fiber diameter distribution of CNFs/CDA nanofibrous composite membranes with the mass fraction of CNFs of 0.25%, 0.5%, 0.75%, and 1.0%

而,如图3(b)与(c)所示,当CNFs质量分数分别为0.5%和0.75%时,复合纤维成形连续且均匀,纤维平均直径分别为 $(381 \pm 116)$ nm及 $(430 \pm 108)$ nm,超过80%的纤维尺度在200~500 nm范围内。所以,在制备CNFs/CDA纳米纤维复合膜时,CNFs质量分数为0.5%~0.75%较为适宜。

### 2.3 XPS表征

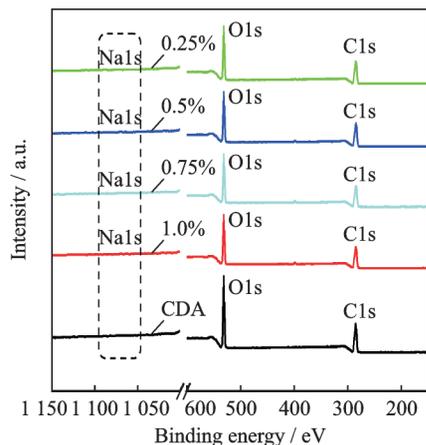
竹浆纤维素纳米纤维在TEMPO体系下经过催化氧化,纤维素基元原纤维表面上的C6位羟基取代为 $-\text{COONa}$ ,从而促使CNFs纤维表面带有丰富的负电荷,这一特点不但使其可以稳定悬浮于DMSO中,还可以将其利用于吸附蛋白质。所以,进行膜纤维表面 $-\text{COONa}$ 定性与定量的分析,对于CNFs/CDA纳米纤维复合膜后期用于蛋白质纯化分离至关重要。

如图4所示,二醋酸纤维素的XPS全扫描谱图中只在结合能为286 eV与534 eV处分别出现了C1s和O1s结合峰,而CNFs/CDA纳米纤维复合膜除了分别出现C1s和O1s结合峰外,还在结合能为1071 eV处出现了属于Na1s的结合峰,形成了含有碳元素、氧元素和钠元素的复合纤维。Na1s窄扫描谱图可对CNFs/CDA纤维表面 $-\text{COONa}$ 作出进一步分析对比,可看出CNFs质量分数为0.5%时,CNFs/CDA复合纤维表面Na1s结合峰强度明显要高于其他纤维,所以在该含量条件下,更利于改善纤维成形以及纤维表面 $-\text{COONa}$ 的均匀分布。

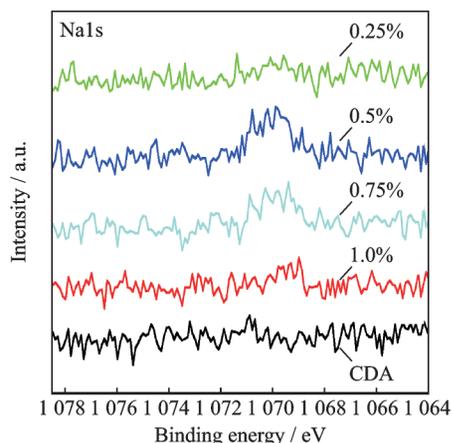
### 2.4 膜对蛋白质吸附性能

通过从CNFs/CDA纳米纤维复合膜结构形貌、纤维直径分布以及表面化学组成进行分析,当CNFs质量分数为0.5%时,膜结构分布均匀,表面功能吸附基团更为丰富。

图5(a)为不同CNFs含量的CNFs/CDA纳米纤维复合膜对牛血清白蛋白(Bovine serum albumin, BSA)的等温吸附曲线。可以看出,不同CNFs含量的膜材料对BSA的吸附量都存在相同趋势,均随着初始BSA浓度的提高吸附量逐渐升高;从图中可看出,CNFs的质分数含量为0.5%时,复合膜对BSA吸附量明显高于其他含量的复合纤维膜,当初始BSA溶液最高浓度达到4 mg/mL时,纯CDA纳米纤维膜对BSA吸附量仅为16.47 mg/g,而CNFs/CDA纳米纤维复合膜对BSA吸附量可达到433.89 mg/g。进一步地,CNFs质量分数为0.5%时吸附膜材料孔隙率为82.3%,比表面积为 $17.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ,较CNFs质量分数



(a) XPS full scanning of CDA fibers and CNFs/CDA nanofibrous composite membranes with mass fraction of CNFs of 0.25%, 0.5%, 0.75%, and 1.0%



(b) XPS narrow scanning of Na of CDA fibers and CNFs/CDA nanofibrous composite membranes with mass fraction of CNFs of 0.25%, 0.5%, 0.75%, and 1.0%

图4 CDA纤维及CNFs质量分数分别为0.25%,0.5%,0.75%,1.0%的CNFs/CDA纳米纤维复合膜XPS全扫描及Na的窄扫描

Fig.4 XPS full scanning and narrow scanning of Na of CDA fibers and CNFs/CDA nanofibrous composite membranes with the mass fraction of CNFs of 0.25%, 0.5%, 0.75%, and 1.0%

为1%(孔隙率77.2%,比表面积 $9.73 \text{ m}^2/\text{g}$ )时更高,也证明了该CNFs质量分数下膜材料具有更高的蛋白质吸附量。图5(b)为采用短切碳纤维增强PLA所制备的蜂窝状膜支撑体,进一步运用静电纺丝技术将CNFs质量分数为0.5%的CDA纤维沉积于支撑体上形成了如图5(c)所示的膜装置。

以CNFs/CDA纳米纤维膜对BSA的吸附参数为基础,借助Langmuir与Freundlich两种模型研究复合膜对目标物的吸附过程。Langmuir的方程式为

$$\frac{C}{Q} = \frac{C}{Q_m} + \frac{1}{k_L Q_m} \quad (2)$$

式中: $Q$ 与 $Q_m$ 分别代表膜对蛋白质吸附量(mg/

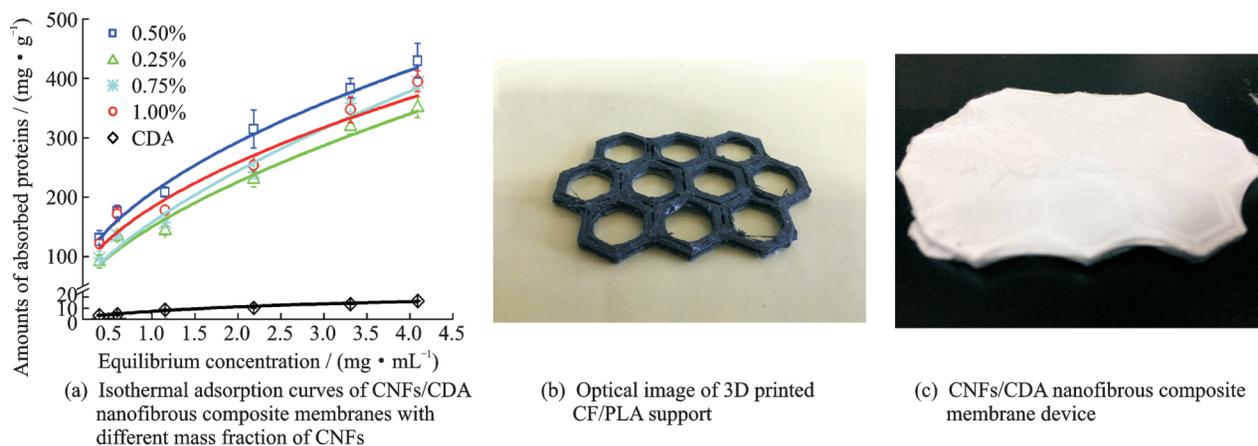


图5 不同CNFs质量分数的CNFs/CDA纳米纤维复合膜等温吸附曲线、3D打印CF/PLA支撑体与CNFs/CDA纳米纤维复合膜装置实物图

Fig.5 Isothermal adsorption curves of CNFs/CDA nanofibrous composite membranes with different mass fraction of CNFs, optical image of 3D printed CF/PLA support, and CNFs/CDA nanofibrous composite membrane device

mL)以及膜对蛋白质的最大吸附量(mg/g); $C$ 表示蛋白质平衡浓度(mg/mL); $k_L$ 代表平衡常数(mL/mg)。

Freundlich作为一种半经验模型,它的数学表达式为

$$\log Q = \log k_F + \frac{\log C}{n} \quad (3)$$

式中: $1/n$ 表示Freundlich常数,指纤维表面对蛋白质的亲和性; $k_F$ 指吸附平衡常数。如表1所示,不同CNFs含量的CNFs/CDA纳米纤维膜对BSA的吸附参数与Freundlich模型进行拟合, $R^2$ 相关系数都表现出很好的相关性, Freundlich模型更适合描述。而且在 $0 < 1/n < 1$ 范围也说明CNFs/CDA纳米纤维膜对BSA均为有利于吸附,对蛋白质的吸附过程趋向于在非均质的复合纤维表面, CNFs/CDA纳米纤维膜对BSA表现出多分子层吸附的特点。

表1 不同CNFs质量分数的CNFs/CDA纳米纤维复合膜对BSA的等温吸附参数

Tab.1 Isothermal adsorption parameters of CNFs/CDA nanofibrous composite membranes with different mass fraction of CNFs on BSA

Sample	Langmuir parameter			Freundlich parameter		
	$Q_m/$ (mg· g <sup>-1</sup> )	$k_L/$ (mL· mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$1/n$	$k_F/$ (mL· mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
CDA	27.18	2.871 1	0.966 1	0.595 1	7.010 9	0.977 1
0.25%	548.75	2.657 5	0.877 8	0.591 8	149.61	0.937 2
0.5%	543.76	1.541 6	0.894 9	0.499 5	206.85	0.968 0
0.75%	697.11	3.472 8	0.896 1	0.632 3	157.32	0.948 2
1.0%	481.67	1.550 3	0.805 1	0.503 9	182.19	0.924 5

### 3 结 论

以DMSO/三氯甲烷作为溶剂体系,利用溶剂置换法将CNFs与CDA复合;利用熔融沉积3D打印技术,打印成型CF/PLA蜂窝状复合支撑体;采用静电纺丝技术将CNFs/CDA复合纳米纤维沉积于3D打印支撑体上,制备基于3D打印技术的CNFs/CDA复合纳米纤维膜装置,并对其结构与性能进行了表征。结果表明,在DMSO/三氯甲烷体系下,当CNFs质量分数为0.5%时,CNFs/CDA复合纳米纤维平均直径可达(381±116) nm,超过80%的纤维尺寸保持在200~500 nm范围内;随着CNFs的引入,CNFs/CDA复合纳米纤维膜对BSA具有一定的吸附能力;当CNFs质量分数为0.5%时,膜对BSA最高吸附量可达433.89 mg/g。

#### 参考文献:

- [1] RATHORE A S, SHIRKE A. Recent developments in membrane-based separations in biotechnology processes: Review [J]. Preparative Biochemistry & Biotechnology, 2011, 41(4): 398-421.
- [2] LIGHTFOOT E N, MOSCARIELLO J S. Bioseparations[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2004, 87(3): 259-273.
- [3] MOHAMMAD A W, NG C Y, LIM Y P, et al. Ultrafiltration in food processing industry: Review on application, membrane fouling, and fouling control [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(4): 1143-1156.
- [4] GHOSH R, CUI Z F. Protein purification by ultrafiltration with pre-treated membrane[J]. J Membr

- Sci, 2000, 167(1): 47-53.
- [5] SAXENA A, TRIPATHI B P, KUMAR M, et al. Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 145(1): 1-22.
- [6] FUJISAWA S, OKITA Y, FUKUZUMI H, et al. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 579-583.
- [7] 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.
- DAI Lei, LONG Zhu, ZHANG Dan. Research progress in preparation and application of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(8): 84-91.
- [8] MA H, HSIAO B S, CHU B. Ultrafine cellulose nanofibers as efficient adsorbents for removal of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> in water[J]. *ACS Macro Letters*, 2011, 1(1): 213-216.
- [9] MOON R J, Martini A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 3941-3994.
- [10] KONWARH R, KARAK N, MISRA M. Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications[J]. *Biotechnology Advances*, 2013, 31(4): 421-437.
- [11] RAMAKRISHNA S, FUJIHARA K, TEO W E, et al. Electrospun nanofibers: Solving global issues[J]. *Materials Today*, 2006, 9(3): 40-50.
- [12] GREINER A, WENDORFF J H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(30): 5670-5703.
- [13] DODS S R, HARDICK O, STEVENS B, et al. Fabricating electrospun cellulose nanofibre adsorbents for ion-exchange chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1376(1): 74-83.
- [14] FRENOT A, CHRONAKIS I S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(1): 64-75.
- [15] ZONGX H, KIM K, FANG D F, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes[J]. *Polymer*, 2002, 43: 4403-4412.

(编辑:胥橙庭)