

重点推介

抗静电纤维素纳米晶体彩虹防伪标签膜的制备

万轩, 张亚运, 孙誉飞, 李大纲
(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 用简便、经济的方法制备性能良好、兼具抗静电性能与防伪性能的标签复合薄膜。**方法** 以木质纤维为原料, 在采用自然干燥法的基础上, 外加磁场制备定向纳米四氧化三铁粒子(nano-Fe₃O₄)/纤维素纳米晶体(CNCs)抗静电彩虹防伪复合薄膜。综合分析复合薄膜四探针电导率、偏光显微镜、扫描电镜、衰减全反射傅里叶红外光谱、X射线衍射光谱等的测试结果。**结果** nano-Fe₃O₄的加入及磁场定向可在不影响CNCs胆甾型液晶自组装形成彩色图案的情况下, 提高复合膜导电性, 且复合膜发挥最佳效果时, CNCs与nano-Fe₃O₄最佳质量比为20:1。**结论** 该标签膜兼具抗静电性能与防伪性能, 具有一定的包装防伪应用价值。

关键词: 纤维素纳米晶体; 胆甾型液晶; 标签防伪技术; 抗静电复合材料; 纳米Fe₃O₄粒子
中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)09-0053-06

Preparation of Iridescence Anti-counterfeiting Label Films of Anti-electrostatic Nano-crystalline Celluloses

WAN Xuan, ZHANG Ya-yun, SUN Yu-fei, LI Da-gang
(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the label composite film with good properties, anti-electrostatic performance and anti-counterfeiting performance in a convenient and economic way. With wood fiber as raw material, based on natural seasoning and magnetic field, the directional ferroferric oxide nano-particles (nano-Fe₃O₄)/nanocrystalline cellulose (CNCs) anti-electrostatic iridescence anti-counterfeiting composite film was prepared. Composite film four-probe specific conductance, polarizing microscope, scanning electron microscope, attenuated total reflection Fourier infrared spectrum and X-ray diffraction spectrum, etc. were comprehensively analyzed. The testing showed that adding nano-Fe₃O₄ and magnetic field orientation could improve the film's conductivity without preventing CNCs cholesteric liquid crystal self-assembly from forming colorful pattern, besides, the best mass ratio of CNCs and Fe₃O₄ was 20:1 when the composite film had the best effect. This label film has anti-electrostatic performance and anti-counterfeiting performance, and it has certain application value for packaging anti-counterfeiting.

KEY WORDS: nanocrystalline cellulose; cholesteric liquid crystalline; anti-counterfeiting labels; anti-electrostatic composite materials; nano-Fe₃O₄ particles

随着互联网技术的飞速发展, 电子商务产业作为国民经济中一个新兴的服务部门也在蓬勃发展, 但因物流包装的相对滞后受到一定影响^[1]。首先, 目前大量参与流通的商品都由聚合物材料制成, 而大多数聚合物材料都具有较高电阻率, 这就决定了它们易累积

静电^[2], 当物体累积的静电电荷达一定量时, 一旦接触零电位物体(接地物体)就会产生静电火花, 极易引起可燃物的起火和爆炸, 造成生产安全事故, 如不予以重视, 将会造成巨大的损失^[3]。其次, 物流商品中假冒伪劣产品的盛行与物流包装防伪技术的不足

收稿日期: 2016-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(31670555); 江苏省大学生创新创业训练计划(201610298027Z)

作者简介: 万轩(1995—), 女, 南京林业大学本科生, 主攻包装工程。

通讯作者: 李大纲(1959—), 男, 博士, 南京林业大学教授, 主要研究方向为纳米复合材料。

共同造成了对消费者利益的损害^[4]。目前市场上使用的包装材料多为单功能材料,兼具抗静电与防伪性能的双功能包装材料非常少。防静电主要依赖合成高分子材料的特性,如聚丙烯、聚酯等的导电性^[5]。防伪包装技术则主要有纸张防伪、油墨防伪、条形码防伪等,这些技术的缺点是易脱落、耗能较高、易造成环境污染等^[6]。由于市场对绿色包装的需求日益增长,制备经济环保、兼具抗静电与防伪性能等的多功能包装材料逐渐成为学术界、工业界的一个研究热点^[7]。

纤维素是自然界中储量最丰富的天然高分子,其加工适应性好,成本低,化学稳定性好,是来源丰富的环境友好型天然可再生资源^[8]。在一般植物纤维中,微晶纤维素约占 73%^[9],对其进行化学处理、机械处理或生物处理可获得纤维素纳米晶体,与非纳米纤维素相比,它具有许多优良的性能,如高比表面积、高结晶度、高弹性模量、超精细结构和高透明性等^[10]。 Fe_3O_4 分布于天然铁矿石中,储量丰富。纳米 Fe_3O_4 具有高磁敏性、较高导电性^[11]及量子隧道效应^[12]等特殊性能。将同时具有生物可降解性的纳米 Fe_3O_4 与 CNCs 复合,制备具有防静电功能的防伪标签薄膜,可提高 CNCs 膜导电性能,降低其绝缘性。将薄膜附于产品需要防静电的关键部位,可以对相应位置施以特殊抗静电保护,因此具有一定的研究意义。文中试验以 CNCs 为载体,超声均匀混合纳米 Fe_3O_4 粒子,置于外加磁场中自然干燥,制得抗静电纳米纤维素彩虹防伪复合标签膜并对其进行分析与表征,旨在用简便、经济的方法制备性能良好的、兼具抗静电性能与防伪性能的标签复合薄膜,以支持未来包装市场的健康发展。

1 实验

1.1 原料与试剂

主要原料:毛竹竹粉,产自中国浙江安吉县,经标准筛筛选,得到 40~60 目的竹粉粉末。

主要试剂:甲苯,盐酸,无水乙醇,冰乙酸质量分数不小于 99.5%,氢氧化钠质量分数不小于 96.0%,浓硫酸质量分数为 95%~98%,均为分析纯,南京化学试剂有限公司;亚氯酸钠,分析纯,阿拉丁有限公司;纳米 Fe_3O_4 ,平均粒径为 20 nm,分析纯,北京上伟科林科贸有限责任公司;烧结钕铁硼强力磁铁,50 mm×20 mm×10 mm,型号 N35,表面场强为 3291 G,浙江省金华市智钻旗舰店。

1.2 方法

1.2.1 制备纳米纤维素

这里采用化学机械法提纯毛竹纳米纤维素^[13]:竹粉原料常温风干 24 h,用 450 mL 甲苯和乙醇体积比为 2:1 的溶液在 90 °C 下抽提 12 h。90 °C 下用质量

浓度为 3 g/mL 的氢氧化钠溶液处理 2 h,过滤洗涤至中性。用质量浓度为 1 g/mL 的次氯酸钠溶液在 75 °C 下氧化处理 5 次,用 2 mL 冰乙酸调节 pH 值为 4~5。加入 10 mL 质量分数为 36% 的盐酸,80 °C 下磁力搅拌 2 h,过滤洗涤至中性。90 °C 烘箱中干燥 24 h,转移部分至锥形瓶中。

1.2.2 制备纳米纤维素晶体悬浮液

锥形瓶中加入质量浓度为 64 g/mL 的硫酸(硫酸与纳米纤维素的质量比为 1:20),45 °C 恒水浴磁力搅拌酸性水解 90 min。所得溶液静置后,用离心机以 4500 r/min 的速度离心 10 min,洗涤沉淀,再次离心,反复数次直至无明显沉淀,然后将溶液转移至透析袋中透析 3 d,过滤后保存备用。

1.2.3 制备抗静电纳米纤维素彩虹色防伪复合标签膜

量取 20 mL 上述纳米晶体悬浮液,用电子天平分别精确称取纳米 Fe_3O_4 粉末,冰水浴超声搅拌 15 min。胶头滴管取 1 mL 超声搅拌后的纳米晶体悬浮液粘附在玻璃培养皿上的保鲜膜上,置于外加磁场中(两节钕铁硼磁铁,N 极和 S 极的距离为 3 cm),室温环境下自然干燥成膜。制成 A, B, C 3 组溶液,其中 Fe_3O_4 浓度分别为 0.18, 0.73, 1.45 mmol/L。

1.3 测试与表征

1) 四探针电导率。分别将 0.032, 0.027, 0.021 mm 厚的薄膜片材裁剪成 10 mm×10 mm 的方形材料供电性能测试使用。试验测量 5 次取平均值,试验仪器为四探针测试仪(RTS-8, 广州四探针科技有限公司)。

2) 结晶形态。前期制样,用胶头滴管取 1 mL 样品置于载玻片上,于磁场中常温静置 12 h。采用偏光显微镜(OLYMPUS BX51, 日本奥林巴斯公司)观察复合材料在固化过程的结晶形态。

3) 表面形貌。用场发射扫描电镜(S-4800, 日本 HITACHI 公司)在 3 kV 加速电压下测定一张样品表面 CNCs 及 nano- Fe_3O_4 的尺寸分布及另一张样品断面分层状况。

4) 傅里叶红外光谱。采用傅里叶红外光谱仪(NICOLET iS10, 美国赛默飞世尔科技公司)进行样品的红外光谱分析。

5) X 射线衍射光谱。采用 X 射线衍射仪(X'TRA, 瑞士 ARL 公司)进行样品的 X 射线衍射光谱分析。使用 40 kV 高压, Cu-K α 射线(波长为 0.154 nm), 扫描范围为 5°~80°。

2 结果与讨论

2.1 四探针电导率测试分析

添加不同质量 Fe_3O_4 所得的抗静电纳米纤维素彩虹色防伪复合标签膜有不同的电导率,见图 1。在一

定范围内,电导率大小与添加 Fe_3O_4 的质量呈正相关。C 组的电导率最大,为 5.13 mS/cm ; A 组的电导率最小,为 $37 \mu\text{S/cm}$ 。结合复合膜的结晶形态可知, CNCs 与 Fe_3O_4 质量比为 20 : 1 时获得最大电导率,因为此时复合膜中 CNCs 与纳米 Fe_3O_4 较另外 2 种复合膜中的 nano- Fe_3O_4 /CNCs 结合得更充分,所形成的磁性粒子线更加密集,定向性更好。研究表明,不同的应用领域对材料电性能的要求也有所不同,对于防静电材料来说,只需要材料的电导率达到 $0.1 \mu\text{S/cm}$ 就可以起到较好的防静电的效果^[14],因此该实验中所有的 nano- Fe_3O_4 /CNCs 复合膜均具有防静电性能。

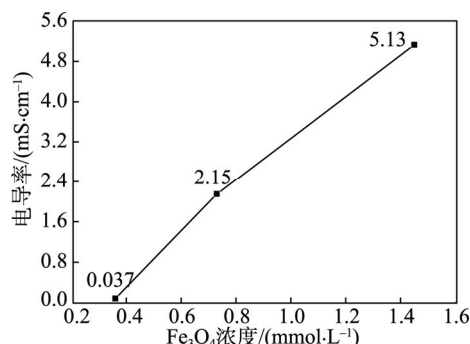


图 1 Fe_3O_4 浓度不同时复合膜的电导率

Fig.1 The conductivities for composite films with different Fe_3O_4 concentrations

2.2 nano- Fe_3O_4 /CNCs 复合膜的结晶形态

nano- Fe_3O_4 /CNCs 复合膜的偏光显微镜见图 2, 图 2a—c 显示复合膜中间部位结晶形态, 纳米 Fe_3O_4 粒子依附于 CNCs 表面, 在外加磁场作用下, 聚集成磁性粒子线, 实现了 CNCs 宏观上的有效定向。相较于 A 组 (图 2c), B 组 (图 2b) 和 C 组 (图 2a) 的磁性粒子线更加密集, 定向性更好, 结合图 1 可说明纤维素微晶的定向增强了包装复合膜的导电性。nano- Fe_3O_4 /CNCs 复合膜 (CNCs 和 Fe_3O_4 的质量比为 20 : 1) 外围在偏光显微镜下彩虹色成像, 说明纳米 Fe_3O_4 的加入并没有阻碍 CNC 胆甾型液晶的织构, 薄膜能产生彩虹效应, 见图 2d。

2.3 nano- Fe_3O_4 /CNCs 复合膜的表面状貌

因 C 组薄膜导电性最好, 故选取该浓度下的 nano- Fe_3O_4 /CNCs 复合膜拍摄扫描电镜 SEM 图, 见图 3。图 3a 显示 CNCs 微观形貌, 尺寸均匀, 平均粒径在 $80 \sim 100 \text{ nm}$, CNCs 表面均匀附着的 Fe_3O_4 粒子, 其尺寸基本分布在 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。研究表明, 当 Fe_3O_4 粒子粒径在 20 nm 左右或小于该尺寸时, 其具备良好的超顺磁性^[15], 这与该试验初衷相符。图 3b 可以明显看到有序的层状排列结构, 这是分子取向层层累加而形成螺旋面结构的结果, 也是薄膜形成彩虹色的原因。每个螺旋面内分子旋转 360° 即为一个螺距 S , 胆甾型液晶选择性反射光的波长 λ 与螺距 S 满足布拉格公式:

$$\lambda_{\max} = nS \sin \theta$$

式中: n 为样品的平均折射率, θ 为入射光与晶面夹角, 可以通过研究螺距 S 来表征胆甾型液晶的选择反射性^[16]。胆甾型液晶的螺距变大, 彩色薄膜的最大反射波长向长波方向移动。

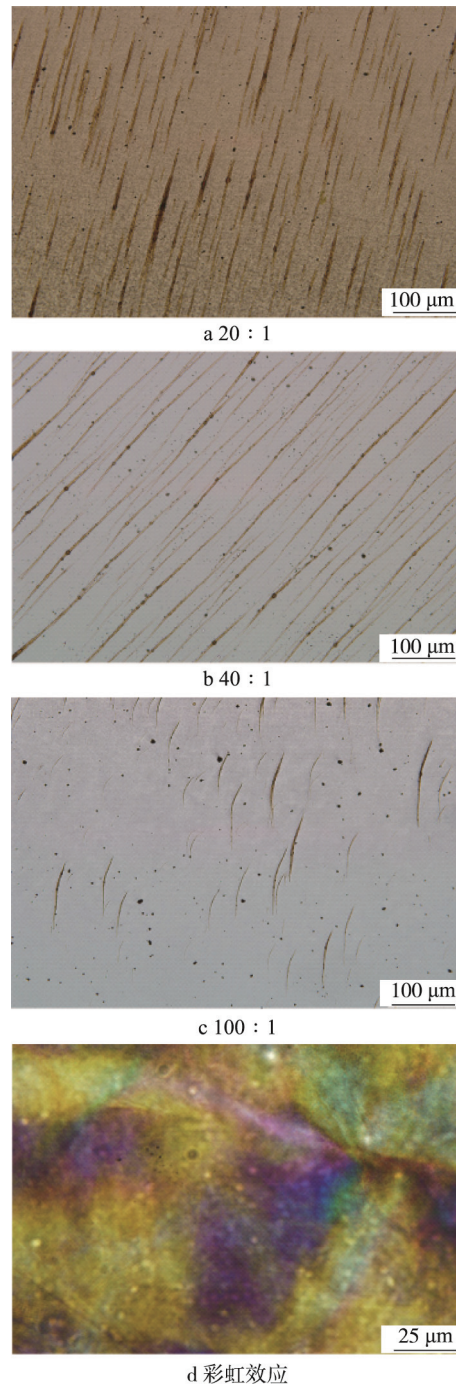


图 2 CNCs 和 Fe_3O_4 质量比不同时复合膜的结晶形态和表面彩虹效应

Fig.2 The crystal morphologies for composite films with different mass ratio of CNCs and Fe_3O_4 and the rainbow effect on the surface

2.4 傅里叶红外光谱分析

nano- Fe_3O_4 /CNCs 复合膜衰减全反射傅里叶红外光谱图见图 4, 复合膜分别在波数为 3327.60 ,

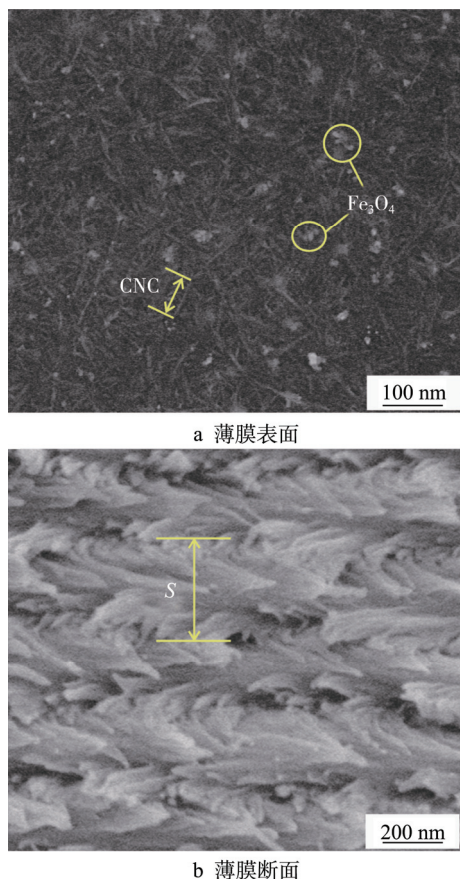


图3 nano-Fe₃O₄/CNCs 复合膜表面形貌
Fig.3 The surface morphologies for nano-Fe₃O₄/CNCs composite film

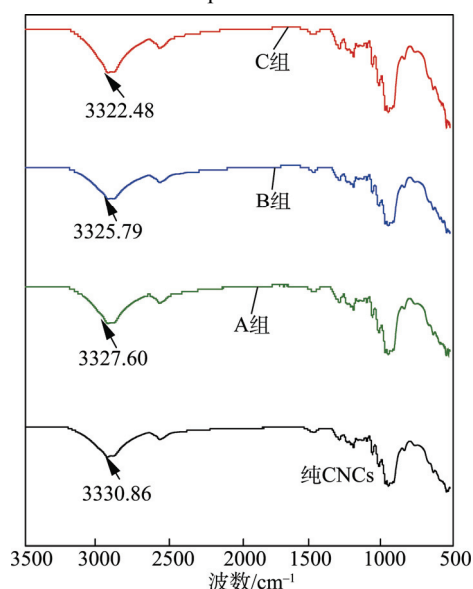


图4 Fe₃O₄ 浓度不同时复合膜的衰减全反射红外光谱
Fig.4 ATR-FTIR spectra of composite films with different Fe₃O₄ concentrations

3325.79, 3322.48 cm⁻¹ 处有一个较强烈的吸收峰, 相对于 CNCs 薄膜, 此处复合薄膜的—OH 基团的伸缩振动吸收峰向低波数的方向发生红移, 表明纳米 Fe₃O₄ 粒子与 CNCs 之间存在氢键结合。波数为 2896.34 cm⁻¹ 处附近均有一个特征峰是由 CNCs 亚甲

基(—CH₂—)中 C—H 键对称伸缩引起的。波数为 1641 cm⁻¹ 处的特征峰, 对应的是 CNCs 纤维素样品中吸附的微量杂质水中 O—H 键的弯曲振动峰。波数 1026.71 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰是由膜中 CNCs 糖环的 C—O—C 与 C—O—H 的伸缩振动产生的, 是 CNCs 的特征峰。以上特征峰表明 CNCs 的化学官能团并未因 Fe₃O₄ 的加入而改变, 其化学性质不变。

2.5 X 射线衍射光谱分析

纯 CNCs 和 nano-Fe₃O₄/CNCs 复合膜及纯 Fe₃O₄ 的 X 射线衍射图谱见图 5, 可知不同 Fe₃O₄ 浓度复合膜与纯 CNCs 的图谱在 15.7°, 22.5° 均出现了对应纤维素 I 型晶体的 110, 200 晶面的特征衍射峰^[17], 这表明纳米 Fe₃O₄ 粒子的加入并没有破坏复合膜中 CNCs 的晶体结构, 结合复合膜的红外光谱表征可说明 CNCs 的结构性质未发生变化。同样, X 射线衍射图谱中可以看到纯 Fe₃O₄ 与不同 Fe₃O₄ 浓度复合膜在 2θ 为 30.3°, 35.7°, 43.4°, 53.9°, 57° 和 63.3° 附近都出现了特征衍射峰, 分别对应 Fe₃O₄ 的 220, 311, 400, 422, 511 和 440 晶面^[18], 这与反尖晶石型 Fe₃O₄ 的特征峰一致, 表明复合膜中的纳米 Fe₃O₄ 粒子结构性质未发生变化。由此证明纳米 Fe₃O₄ 粒子直接物理吸附在 CNCs 薄膜上, 复合成膜的过程不会影响两者的晶体结构, 因此, 纳米 Fe₃O₄ 粒子的加入也不会影响 CNCs 棒状分子自组装形成复合膜的彩虹图案。

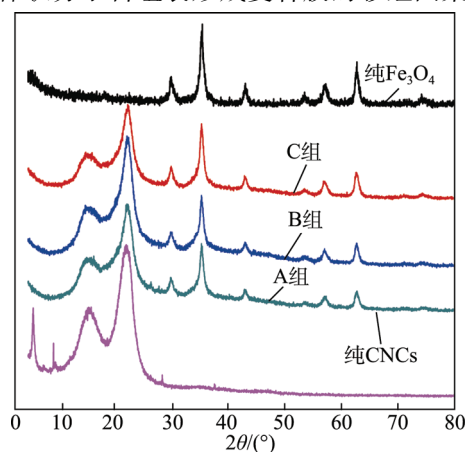


图5 纯 CNCs、不同 Fe₃O₄ 复合膜及纯 Fe₃O₄ 的 X 射线衍射图谱

Fig.5 XRD diffraction pattern of composite films with pure CNCs and different Fe₃O₄ concentrations and pure Fe₃O₄

2.6 防伪标签原理及应用

液晶是液态和晶态之间的一种中间态, 它既有液体的流动性, 又具有晶体特有的光学各向异性, 同时又对电磁场十分敏感, 极具实用价值^[19]。液晶分子按照基元空间排列形式和有序性的不同, 可分为近晶型、向列型和胆甾型 3 种结构类型^[20], 见图 6。

纤维素及其衍生物具有半刚性的大分子链, 溶于某些有机或无机溶剂可形成胆甾型液晶相^[21]。由于纤

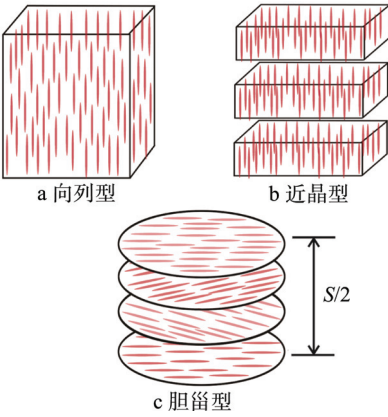


图 6 液晶的 3 种结构类型
Fig.6 Three structure types of liquid crystal

纤维素胆甾型液晶具有特殊的螺旋结构，使其对光波具有选择反射性。例如，在 400 倍偏光显微镜下可以观察到由其悬浮液制备的固态薄膜的彩虹色像，从不同的角度观看该薄膜，颜色各不相同。 $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4/\text{CNCs}$ 悬浮液在干燥时，CNCs 由于“咖啡杯”效应向边缘沉积，彩色效应出现在薄膜外围一周，见图 7。400 倍偏光显微镜下，在 Fe_3O_4 浓度为 1.45 mmol/L 的复合膜距边缘约 5 mm 处位置拍摄照片，截取不同位置的彩色图案制作成彩色防伪标签。不同浓度的薄膜之间、薄膜不同部位之间的彩色图案各不相同，使得每张薄膜的彩色图案都具有唯一性，符合现代光学防伪技术要求。该图案可与数据库技术、二维码防伪技术、射频扫描识别技术等相结合，并充分应用于现代防伪领域。

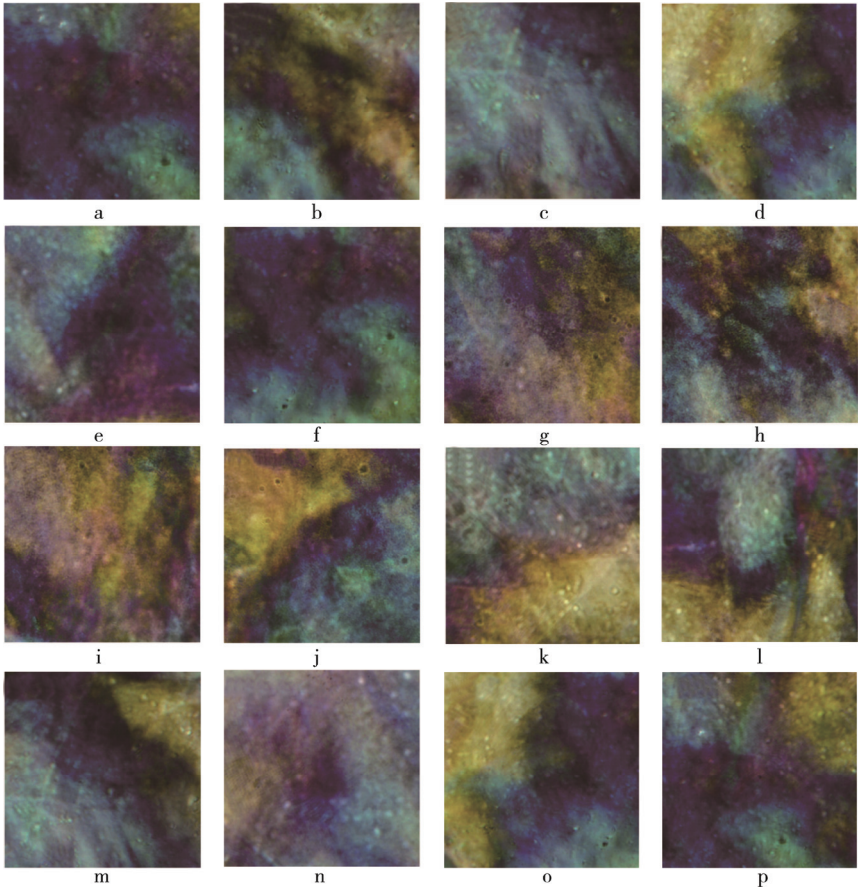


图 7 16 枚彩色防伪标签
Fig.7 Sixteen colored anti-counterfeiting labels

3 结语

采用了化学机械法提纯毛竹纳米纤维素，使其达到了纳米尺寸。利用硫酸水解法制备 CNCs 悬浮液，再通过共混法制备 $\text{nano-Fe}_3\text{O}_4/\text{CNCs}$ 悬浮液赋予复合膜抗静电性能，最后外加磁场进行自然干燥，制成抗静电纳米纤维素彩虹色防伪复合标签膜。电导率测试表明，在一定范围内，复合膜抗静电性能随纳米 Fe_3O_4 粒子含量增加而提高，充分发挥抗静电性能时电导率

达 5.13 mS/cm 。另外，根据该方法获得纤维素胆甾型液晶相可以使薄膜产生彩虹图像，并且纳米 Fe_3O_4 粒子的加入并没有阻碍 CNCs 胆甾型液晶的织构，薄膜能产生彩虹效应，该彩虹图案具有唯一性与不可复制性，因此可应用于包装防伪领域。

参考文献：

[1] 李德库. 电子商务环境下的物流管理创新[J]. 中国

- 流通济, 2013(8): 39—43.
LI De-ku. The Innovation in Logistics Management in the Light of E-commerce[J]. China Business and Market, 2013(8): 39—43.
- [2] 李宇明, 孙永卫. 包装材料的防静电设计[J]. 包装工程, 2011, 32(19): 73—74.
LI Yu-ming, SUN Yong-wei. Anti-electrostatic Design of Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(19): 73—74.
- [3] 张晓君, 李军然, 马晓军. 纳米 Fe_3O_4 /纤维素抗静电复合包装膜的研究[J]. 包装工程, 2016, 37(7): 23—27.
ZHANG Xiao-jun, LI Jun-ran, MA Xiao-jun. Nano- Fe_3O_4 /Cellulose Anti-electrostatic Composite Packaging Membrane[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(7): 23—27.
- [4] 郭晓莉. 假货治理在电商时代遭遇的法律困境及其应对[J]. 湖南科技大学学报(社会科学版), 2016(2): 98—104.
GUO Xiao-li. Fake Commodity Governance in the Era of E-Commerce: Legal Dilemmas and Its Countermeasures[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology(Social Science Edition), 2016(2): 98—104.
- [5] 朱焱磊. 导电/抗静电聚合物纳米复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
ZHU Yi-lei. Preparation and Properties of Conductive/anti-static Polymer Nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [6] 张逸新, 吴梅. 包装的材料防伪技术[J]. 包装工程, 2003, 24(5): 86—89.
ZHANG Yi-xin, WU Mei. Security Technology of Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(5): 86—89.
- [7] 张晓玉, 袁玉珍. 微电子产品防静电包装材料的研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(13): 117—122.
ZHANG Xiao-yu, YUAN Yu-zhen. Development Progress of Anti-static Packaging Material for Micro-electronic Products[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 117—122.
- [8] PARK S K, BAKER J, HIMMEL M, et al. Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance[J]. Biotechnology for Biofuels, 2010, 3(1): 10.
- [9] 任丹, 李丹, 刘萍, 等. 微晶纤维素的活化对其溶解性能的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(9): 57—61.
REN Dan, LI Dan, LIU Ping, et al. Effect on Dissolvability of Microcrystalline Cellulose through Activation[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(9): 57—61.
- [10] 吴巧妹, 陈思源, 陈燕丹. 丝瓜络纳米纤维素晶体的制备与表征[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014(4): 229—234.
WU Qiao-mei, CHEN Si-yuan, CHEN Yan-dan. Preparation and Characterization of Nanocellulose Crystals from Luffa Sponge[J]. Journal of Northwest A & F University(Natural Science Edition), 2014(4): 229—234.
- [11] CHISCAN O, DUMITRU I, POSTOLACHE P, et al. Electrospun PVC/ Fe_3O_4 Composite Nanofibers for Microwave Absorption Application[J]. Materials Letters, 2012, 8(2): 251—254.
- [12] 吴玉强. 电荷有序对 Fe_3O_4 多晶介电性的影响[D]. 天津: 天津理工大学, 2012.
WU Yu-qiang. Charge Ordering Effects to Dielectric Properties of Fe_3O_4 Poly Crystals[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2012.
- [13] 杨静云, 杨闯, 李大纲. 甲壳素/碳纳米管复合电极的制备及其性能[J]. 林业工程学报, 2016(3): 73—79.
YANG Jing-yun, YANG Chuang, LI Da-gang. Facile Process of Binder-Free Chitin Nanofibers/multi-walled Carbon Nanotubes Composite Electrode[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016(3): 73—79.
- [14] 李琪琪. 细菌纤维素基电磁功能复合膜的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
LI Qi-qi. Preparation and Properties of Electromagnetic Functional Composite Membrane Based on Bacterial Cellulose[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [15] ZHAO D L, WANG X X, ZENG X W, et al. Preparation and Inductive Heating Property of Fe_3O_4 -chitosan Composite Nanoparticles in an AC Magnetic Field For localized Hyperthermia[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009(2): 739—743.
- [16] 刘颖刚, 车伏龙, 贾振安, 等. 微纳光纤布拉格光栅折射率传感特性研究[J]. 物理学报, 2013(10): 258—263.
LIU Ying-gang, CHE Fu-long, JIA Zhen-an, et al. Investigation on the Characteristics of Micro/nanofiber Bragg Grating for Refractive Index Sensing[J]. Acta Physica Sinica, 2013(10): 258—263.
- [17] YANG Chuang, CHEN Chu-chu, PAN Yuan-yuan, et al. Flexible Highly Specific Capacitance Aerogel Electrodes Based on Cellulose Nanofibers, Carbon Nanotubes and Polyaniline[J]. Electrochimica Acta, 2015(2): 264—271.
- [18] 张晓君, 马晓军. NaOH 浓度对纳米 Fe_3O_4 /纤维素复合膜结构和性能的影响[J]. 生物质化学工程, 2016(5): 1—6.
ZHANG Xiao-jun, MA Xiao-jun. Effects of NaOH Concentration on Structure and Properties of Nano- Fe_3O_4 /Cellulose Composite Membrane[J]. Biomass Chemical Engineering, 2016(5): 1—6.
- [19] PIRKL S. Ferroelectric Liquid Crystals with High Spontaneous Polarization[J]. Chemische Listy, 2007, 101(12): 1028—1037.
- [20] HUANG Y, JIANG S H, SHEN J R. Molecular Structure and Cholesteric Liquid Crystalline Behavior of Ethyl-cyanoethyl Cellulose[J]. Polymer Bulletin, 1995, 34(2): 203—210.
- [21] 王林格, 黄勇. 磁场对乙基纤维素胆甾型液晶相的影响[J]. 高分子学报, 2005, 1(3): 476—480.
WANG Lin-ge, HUANG Yong. Effect of Magnetic Field on the Cholesteric Phase of Ethylcellulose[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005, 1(3): 476—480.