

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.002

纤维素/壳聚糖泡沫敷料制备及性能

贾卓翰, 王建, 王太兵, 郭敏, 钱军民

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要:采用 LiOH/尿素/水溶剂体系溶解纤维素和壳聚糖, 分别制得质量分数为 2% 的纤维素溶液和壳聚糖溶液; 按一定比例混合均匀后, 加入交联剂环氧氯丙烷和致孔剂 SiO_2 微粉, 经交联、去除致孔剂和冷冻干燥等过程, 制得了纤维素/壳聚糖泡沫敷料。通过扫描电子显微镜、力学性能、X 射线衍射和体外生物学等表征表明, 该敷料孔径约为 300 μm , 当纤维素和壳聚糖质量比 4:1 时制得的纤维素/壳聚糖泡沫综合性能最优, 其为无定形结构, 溶胀比达 42 且 5 s 即可达到溶胀平衡, 储能模量约为 2400 Pa, 其水凝胶厚度为 5 mm 时透光率仍高于 60%。该泡沫的水蒸气透过率达到 3080 $\text{g}/(\text{m}^2 \times 24 \text{ h})$, 溶血率仅为 0.6%, 15 min 时的凝血指数为 73%。该敷料具有制备工艺简单、低成本、多功能性等特点, 为设计和制备新型皮肤创伤敷料提供了新思路。

关键词:纤维素; 壳聚糖; 复合材料; 泡沫; 敷料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2021)05-0008-06

Preparation and Properties of Cellulose/Chitosan Foam Dressing

Jia Zhuohan, Wang Jian, Wang Taibing, Guo Min, Qian Junmin

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Cellulose and chitosan solutions with mass fraction of 2% were prepared using LiOH/urea/ H_2O solvent system. After mixing cellulose and chitosan solutions at a certain ratio, the cellulose/chitosan foams were obtained by chemical crosslinking, pore-forming agent removal and lyophilizing, using SiO_2 powder as pore-forming agent and epichlorohydrin as crosslinking agent. Scanning electron microscopy, mechanical property, X-ray diffraction, in vitro biological tests were used to characterize properties of the foams. The results show that the foams have an average pore size of about 300 μm . When the mass ratio of cellulose and chitosan is 4:1, cellulose/chitosan foams have the best comprehensive performances, including amorphous structure, an equilibrium swelling ratio of 42, an equilibrium swelling time of about 5 s, and a storage modulus of about 2400 Pa. When the thickness of hydrated foam is 5 mm, light transmittance is still higher than 60%. Moreover, the water vapor transmittance of the foams reach 3080 $\text{g}/(\text{m}^2 \times 24 \text{ h})$, and their hemolysis rate and blood coagulation index at 15 min are 0.6% and 73%, respectively. The prepared foam dressing has the characteristics of simple preparation process, low cost and multifunction, which provides a creative idea for the preparation of new skin wound dressings.

Keywords: cellulose; chitosan; composite; foam; dressing

皮肤作为人体最大的器官, 是人体抵御外界环境刺激、感染和伤害的第一道屏障, 它由表皮层、真皮层和皮下组织构成^[1]。近年来, 很多病患不得不承受着意外事故或疾病等造成的皮肤创伤的折磨, 其中部分人还会因皮肤创伤未及时愈合而死亡。据报道^[2], 创伤在 2019 年上海奉贤区院前急救疾病谱

中高居榜首, 达到 44.62%, 且在国内具有院前急救病谱统计数据的全科医院中, 创伤占比均位列前三。因此, 研制性能优异且易于使用的新型创伤敷料迫在眉睫。

各种天然材料如纤维素、透明质酸、壳聚糖和胶原等, 具有良好的生物相容性、亲水性等优点, 广

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82073309), 陕西省重点研发计划项目 (2020SF-033, 2020GY-290), 博士后基金项目 (2019TQ0256)

通信作者: 钱军民, 博士, 教授, 主要研究方向为医用高分子材料和纳米材料 E-mail: jmqian@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2021-03-07

引用格式: 贾卓翰, 王建, 王太兵, 等. 纤维素/壳聚糖泡沫敷料制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5): 8-13, 33.

Jia Zhuohan, Wang Jian, Wang Taibing, et al. Preparation and properties of cellulose/chitosan foam dressing[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 8-13, 33.

泛用于敷料领域。纤维素是以 1,4- β -糖苷键连接的多糖^[3],因其分子内和分子间氢键很强且结晶度较高,致使其不溶于水和有机溶剂^[4],常需制成水溶性衍生物方可使用,如羧甲基纤维素^[5]、羟乙基纤维素^[6]、季铵盐化纤维素^[7]等。然而,这些改性通常无法保持纤维素的特性。为解决纤维素的溶解问题,专家们进行着坚持不懈的探索,目前已开发氯化锂/二甲基乙酰胺、多聚甲醛/二甲基亚砷、四氧二氮/二甲基甲酰胺、二甲基亚砷/四乙基氯化氨等溶剂体系^[8]。但这些体系大多存在价格昂贵、有一定毒性等缺点,不利于纤维素在生物医学领域的应用。近期有文献报道^[9],离子液体可以很好地溶解纤维素,但仍存在成本高等缺点。武汉大学张俐娜院士发现 LiOH/尿素/水溶液可快速溶解纤维素并深入研究了相关机理^[10],使纤维素应用研究迈上新台阶。但纤维素自身缺乏抗菌性,限制着其在敷料中的应用。然而,作为唯一一种天然阳离子多糖的壳聚糖具有一定的抗菌性,并且具有良好的生物相容性和止血功能^[11],是复合改性纤维素敷料的理想材料。壳聚糖是甲壳素脱乙酰化得到的产物,由 1,4- β -糖苷键连接的葡萄糖胺和 N-乙酰葡萄糖胺结构单元组成^[12],也能溶于 LiOH/尿素/水溶液体系^[13]。

理想的创伤敷料应具有快速吸收伤口渗液以保持创面清洁的能力,但传统冷冻干燥法制得的泡沫敷料孔径尺寸较小^[14],吸液能力有限。若将特定尺寸的致孔剂结合冷冻干燥法,可以制备出多级孔结构的敷料,有利于实现快速高效吸液的目的。笔者以壳聚糖和纤维素为原料,以二氧化硅微粒为致孔剂,经交联剂环氧氯丙烷交联、去除致孔剂和冷冻干燥等步骤,制得具有多级孔结构的纤维素/壳聚糖泡沫敷料,并对其理化性质和体外生物学性质进行了系统评价。

1 实验部分

1.1 主要原料

医用脱脂棉(纤维素):山东省阳谷景阳冈卫生材料厂;

高粘壳聚糖:国药集团化学试剂有限公司;

二氧化硅:纯度 98%,阿拉丁试剂公司;

环氧氯丙烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

溴化噻唑蓝四氮唑(MTT)试剂盒:生物试剂,碧云天生物技术公司;

活/死细胞染色(MMT)试剂盒:生物试剂,美国英杰生命技术有限公司。

1.2 主要仪器及设备

旋转流变仪:Kinexus Pro+型,英国马尔文仪器有限公司;

万能材料试验机:Instron5943型,美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型,日本日立公司;

紫外-可见分光光度计:TU-1810PC型,北京普析通用仪器有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:X'Pert PRO型,荷兰帕纳科公司;

细胞培养箱:Esco CLM-170B-8-NF型,新加坡艺思高科技有限公司。

1.3 纤维素/壳聚糖泡沫的制备

将经过真空干燥的纤维素,在搅拌作用下溶解于-20℃的由 LiOH、尿素和水(质量比为 7:15:78)构成的混合溶液中,制成质量分数为 2%的纤维素溶液,置于冰箱 4℃中备用。壳聚糖溶液制备过程同上。

按照 1:0.6:1.5:1.4:1.3:1 和 1.5:1 的质量比将纤维素溶液和壳聚糖溶液混合均匀,获得一定体积的混合溶液。取出 25 g 混合液,加入 2 mL 环氧氯丙烷和 16 g SiO₂微粒,搅拌形成糊状物后置于模具中,经 55℃交联反应 8 h 后。所得固化物在质量分数为 12%的 NaOH 水溶液于 70℃恒温浸泡 6 h,然后再用浓度为 1 mol/L 的稀硫酸浸泡 12 h,最后用纯水洗至中性,经冷冻干燥获得纤维素/壳聚糖泡沫。

1.4 纤维素/壳聚糖泡沫的表征

(1) 多孔结构和形貌观察。

泡沫样品用导电胶粘至铜板上,经喷金后进行 SEM 观察,加速电压为 20 kV。

(2) 力学性能测试。

压缩实验在万能材料试验机上进行,压缩速度为 2 mm/min。

(3) 溶胀性能测定。

取直径约为 10 mm、高度为 1 mm 的样品,记干重为 W_d 。用 pH=7.4 磷酸盐缓冲液(PBS 溶液)浸泡 20 s,擦去表面水分称其湿重为 W_w 。采用公式

(1) 计算溶胀比(SR):

$$SR = \frac{W_w - W_d}{W_d} \quad (1)$$

(4) XRD。

取干态样品测试,衍射角范围设定为 $2\theta=10^\circ \sim 40^\circ$ 。

(5) 流变性能测试。

取直径为 20 mm、高度为 1 mm 的样品圆片。测试参数:温度 25°C ,应变为 1%,频率范围为 0.1 ~ 10 Hz。

(6) 透光率测定。

使用紫外-可见分光光度计测量不同厚度水凝胶的透光率。

(7) 水蒸气透过率测定。

将干燥剂 CaCl_2 倒入 50 mL 离心管中,使其距离管口的距离为 3 mm,放在真空干燥箱中备用。待测样达到吸水平衡后将样品蜡封于离心管口,记录此时体系质量为 W_0 。放置于温度为 37°C 、相对湿度为 70% 的环境中。24 h 后置于 37°C 烘箱 30 min 进行水分平衡,记录此时体系质量为 W_s 。按公式 (2) 计算水蒸气透过率 (WVTR):

$$WVTR = \frac{24 \times (W_s - W_0)}{S \times t} \quad (2)$$

式中: W_s ——增重后体系质量;

W_0 ——体系初始质量;

S ——样品面积;

t ——时间 (此处取 24 h)。

(8) 溶血凝血实验。

取新鲜血液与柠檬酸钠抗凝剂按质量比 9 : 1 混匀,再加入 1.25 倍体积的生理盐水进行稀释。向泡沫样品中加入 4 mL 生理盐水进行溶胀,然后量取 0.2 mL 稀释后的血液加入其中, 37°C 环境下放置 60 min,2000 r/min 转速离心 3 min,用紫外-可见分光光度计测量上清液在 540 nm 处的吸光度,记为 OD_{test} 。阳性对照组为 0.2 mL 稀释血液加入到 4 mL 去离子水中,阴性对照组为 0.2 mL 稀释血液加入到 4 mL 生理盐水中。材料的溶血率 (H) 按公式 (3) 计算:

$$H = \frac{OD_{\text{test}} - OD_{\text{neg}}}{OD_{\text{pos}} - OD_{\text{neg}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: OD_{neg} ——阴性对照组吸光度;

OD_{pos} ——阳性对照组吸光度。

在凝血实验中,样品置于 37°C 环境中保温 20 min 后,在材料表面滴加 0.2 mL 稀释后的血液,

滴加 10 μL 浓度为 0.2 mol/L 的 CaCl_2 作促凝剂。置于 37°C 环境下,分别在 5, 10, 15 min 时,小心地沿管壁滴加 10 mL 去离子水。2000 r/min 离心 5 min,用紫外-可见分光光度计测量上清液在波长为 540 nm 下的吸光度。对照组使用 0.2 mL 血液滴加 10 mL 去离子水。凝血指数 (BCI) 按公式 (4) 计算:

$$BCI = \frac{A_w - A_s}{A_w} \times 100\% \quad (4)$$

式中: A_w ——对照组吸光度;

A_s ——实验组吸光度。

(9) 细胞实验。

将鼠成纤维细胞 L929 种植于平衡溶胀的泡沫上,细胞浓度为 5×10^4 个/样。细胞/泡沫共培养 1, 3, 5 d 后,进行 MTT 试验和 MTT 检验。

(10) 抗菌性能测试。

将金黄色葡萄球菌和大肠杆菌在 LB 培养液中复苏 24 h,然后用紫外-可见分光光度计测量细菌液在 600 nm 波长处的吸光度。然后,细菌用 LB 培养液逐级稀释至 10^5 CFU/mL 备用。向泡沫和对照组 PVA 材料组中加 100 μL 细菌液,振荡培养 24 h,移至 96 孔板用酶标仪检测吸光度。抑菌率 (η) 用公式 (5) 计算:

$$\eta = \frac{A_1 - A_2}{A_1 - A_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: A_1 ——对照组吸光度;

A_2 ——实验组吸光度;

A_0 ——LB 细菌培养基吸光度。

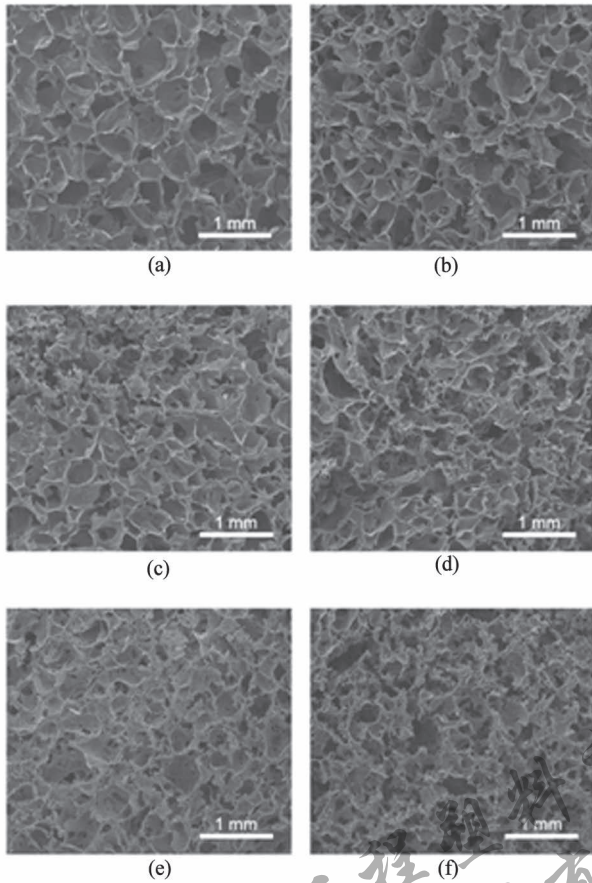
2 结果与讨论

2.1 泡沫孔结构和形貌

图 1 是纤维素与壳聚糖在不同质量比时制得泡沫的 SEM 照片。由图 1 可以看出,这些泡沫的平均孔径约为 300 μm ;但纤维素/壳聚糖质量比对孔径分布影响显著,随壳聚糖含量的增加,孔均匀性变差,同时大孔孔壁上出现了很多微孔。这主要是壳聚糖上氨基与交联剂的反应速度远大于纤维素上的羟基,在壳聚糖含量增加时交联反应均匀性变差所致。

2.2 力学性能分析

图 2 是不同纤维素/壳聚糖质量比时制得泡沫的压缩应力-应变曲线。很明显,随着壳聚糖含量增加,其模量呈现先增大后减小的趋势,当纤维素/壳聚糖质量比为 4 : 1 和 3 : 1 的泡沫模量相当且



纤维素/壳聚糖质量比: a—1:0; b—6:1; c—5:1; d—4:1; e—3:1; f—1.5:1

图1 不同质量比制得纤维素/壳聚糖泡沫的SEM照片

为最大值。另外,应变达到90%时各试样仍能保持结构完整,此时纤维素/壳聚糖质量比为4:1和3:1的泡沫已承受高达2.1 MPa的压缩应力。当纤维素/壳聚糖质量比为1.5:1时模量显著下降,这归因于不规则的孔结构(图1),即孔壁上出现了较多微孔,使得整体结构变得相对破碎。

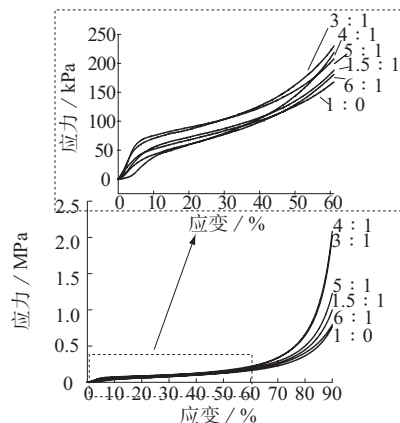


图2 不同质量比纤维素/壳聚糖泡沫的压缩应力-应变曲线

2.3 溶胀性能

图3为不同质量比纤维素/壳聚糖泡沫的溶胀性能。由图3可以看出,当纤维素/壳聚糖质量比为1:0时,泡沫的平衡溶胀时间约为10 s,溶胀比为22,而当纤维素与壳聚糖质量比为4:1时,纤维素/壳聚糖泡沫平衡溶胀时间缩短为5 s左右,其溶胀比达到42,这可能与纤维素/壳聚糖泡沫的无定形结构有关,使得其亲水性更强。此泡沫的吸水性能优于商业海藻酸钠的吸水性能(溶胀比约为20)。基于上述微观结构、力学性能和溶胀性能结果,后续采用的纤维素/壳聚糖质量比为4:1的泡沫进行研究。

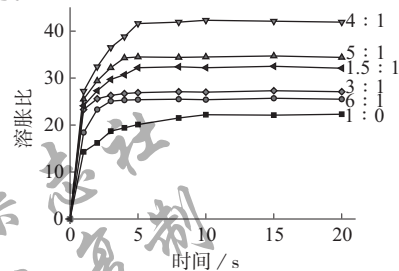


图3 不同质量比纤维素/壳聚糖泡沫的溶胀性能

2.4 XRD谱图

图4是纤维素、壳聚糖和纤维素/壳聚糖泡沫的XRD谱图。由图4可看出,纤维素泡沫和壳聚糖泡沫在 20° 附近出现衍射峰,但由其制成的复合泡沫未出现明显的衍射峰,这与文献报道的现象一致^[15]。此现象的主要原因是纤维素和壳聚糖混合液冷冻干燥过程中,分子间和分子内氢键约束着分子运动范围,无法形成微晶结构。这种无定形结构显著提高了材料柔性,用作创面敷料时触感更好。

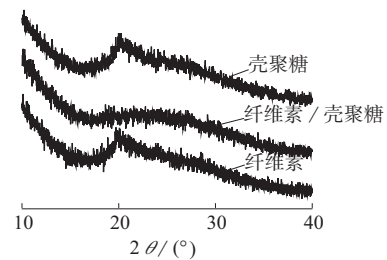


图4 纤维素、壳聚糖和纤维素/壳聚糖泡沫的XRD谱图

2.5 流变学性能

图5给出了纤维素水凝胶和纤维素/壳聚糖水凝胶的流变学性能。由图5可以看出,这两种水凝胶的储能模量(G')均远大于损耗模量(G''),且不依赖于扫描频率,表明这两种水凝胶均呈现良好的弹性行为且交联网络结构稳定。值得注意的是,纤维素/壳聚糖水凝胶的 G' 是纤维素水凝胶的2倍以

上,表明壳聚糖的加入显著提高了水凝胶的弹性性能,这主要是因为水分子的存在增强了纤维素/壳聚糖间的氢键作用。

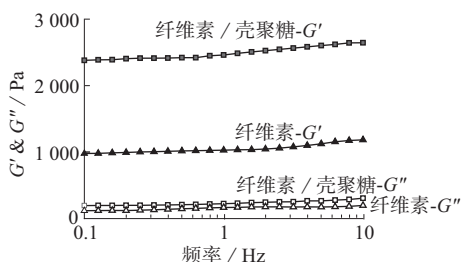


图5 纤维素水凝胶和纤维素/壳聚糖水凝胶的流变学性能

2.6 透光性能

利用紫外-可见分光光度计对纤维素/壳聚糖水凝胶的透光性能进行了测定,结果如图6所示。由图6可看出,随着水凝胶厚度增加,透光率有所降低;当水凝胶厚度为5 mm时透光率仍高于60%,可通过水凝胶看清文字。结果表明,该水凝胶透光性优异,用作伤口敷料时便于观察伤口愈合情况。

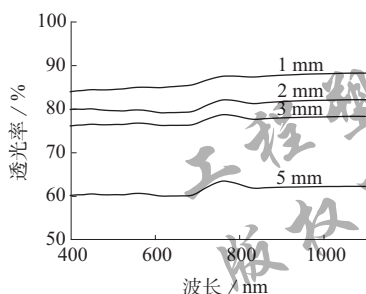


图6 不同厚度纤维素/壳聚糖水凝胶的透光率

2.7 水蒸气透过率

理想创伤敷料应具有一定的水蒸气透过率,既可控制伤口处水分蒸发量,保持有利于伤口愈合的湿润环境,又能为伤口愈合所需氧气提供通道。理想医用敷料的水蒸气透过率为2500 g/(m²×24 h)。笔者研究的纤维素/壳聚糖敷料的水蒸气透过率按公式(2)计算,为3080 g/(m²×24 h),略大于理想敷料的水蒸气透过率,这主要归因于泡沫的多级孔结构。

2.8 溶血凝血性能

创伤敷料使用时有可能会接触血液,因此需要对其血液相容性进行评价。通常,临床上可接受的生物材料溶血率上限为5%。当材料溶血率为2%~5%时,说明其具有一定的血液相容性;当溶血率低于2%时,说明材料血液相容性良好^[16]。本研究的纤维素/壳聚糖泡沫的溶血率仅为0.6%,说明其具有良好的血液相容性,用作伤口敷料时不会破坏

红细胞。

若伤口敷料具有止血性能会更有价值,而壳聚糖已被证实是一种具有良好止血性能的高分子材料。图7示出普通纱布和本研究的纤维素/壳聚糖泡沫的BCI。在时间相同时,纤维素/壳聚糖泡沫的BCI显著高于普通纱布,凝血指数随着时间延长而增大。当凝血时间为15 min时,纤维素/壳聚糖泡沫的凝血指数达到73%,远高于纱布的54%,表明纤维素/壳聚糖泡沫具有良好的止血性能。这种性能主要源自以下两个因素:一是泡沫结构能快速吸收血液中水分,浓缩血小板等凝血因子;二是壳聚糖的阳离子本性会使血液中荷负电的蛋白快速凝聚,从而实现凝血作用。

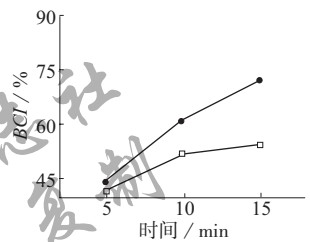
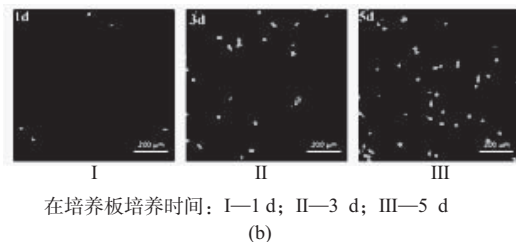
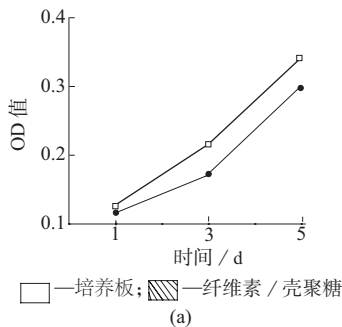


图7 纱布和纤维素/壳聚糖泡沫的凝血指数

2.9 细胞相容性

图8a为MTT法检测的L929成纤维细胞在培养板(对照)和纤维素/壳聚糖泡沫上培养1,3,5 d后的细胞增殖结果。从图8a可以看出,随时间延长,培养板和泡沫上的细胞均在持续增殖,但泡沫



a—增殖能力;b—共聚焦激光扫描显微镜照片

图8 细胞在培养板(2D)和纤维素/壳聚糖泡沫上培养1,3,5 d后的增殖能力和共聚焦激光扫描显微镜照片

上细胞的增殖速度略低于培养板上的,其原因是泡沫上细胞获取养分不如培养板的细胞便利,对其增殖有一定影响。但泡沫上持续增加的细胞数量表明泡沫具有良好的细胞相容性,可支持细胞增殖。图8b为L929细胞在纤维素/壳聚糖泡沫上培养1,3,5 d后的活/死细胞染色检验结果。从图8b可看出,随着培养时间延长,活细胞数量显著增加(图中亮点),且未观察到死细胞的存在,活细胞呈现梭形或铺展形貌,进一步证实纤维素/壳聚糖泡沫具有良好的细胞相容性。

2.10 抗菌性能

笔者发现纤维素/壳聚糖泡沫对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率分别仅为3.2%和2.8%,抗菌性能较差。其可能的原因是,泡沫中壳聚糖分子量较大,且壳聚糖分子运动范围受限,无法充分接触细菌,致使抗菌性能不理想。鉴于银离子优异的抗菌性能,且其能与壳聚糖经配位形成凝胶^[17]。为此,笔者通过在泡沫孔中原位形成银-壳聚糖凝胶,大幅提高了泡沫的抗菌性能,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率可分别达到99.1%和99.3%如图9所示。这一结果证实,银离子可显著提高纤维素/壳聚糖泡沫的抗菌性能。

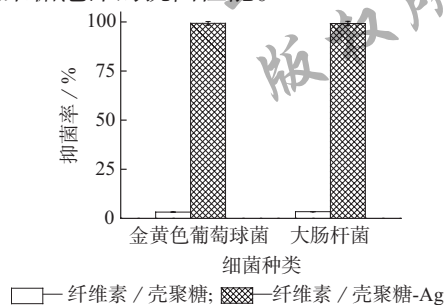


图9 纤维素/壳聚糖泡沫及银离子修饰后的抑菌率

3 结论

(1) 纤维素和壳聚糖质量比4:1时制得的纤维素/壳聚糖泡沫综合性能最优,其为无定形结构。纤维素/壳聚糖泡沫的平均孔径约为300 μm,溶胀比高达42,且5 s即可达到溶胀平衡,储能模量约为2400 Pa,其水凝胶厚度为5 mm时透光率仍高于60%,水蒸气透过率达到3080 g/(m²×24 h)。

(2) 纤维素/壳聚糖泡沫血液相容性、凝血性能和细胞相容性优异。其溶血率仅为0.6%,15 min时的凝血指数为73%,能很好地支持L929成纤维细胞生长和增殖。

(3) 纤维素/壳聚糖泡沫抗菌性能不理想,但银

离子修饰可大幅提高抗菌性能,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率均大于99%。

参考文献

- [1] Farhadieh R D, Bulstrode N W, Barker A. Plastic and reconstructive surgery (Approaches and techniques)[M]. (UK) Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2015:77-87.
- [2] 陈敏,王仕豪,方利,等.上海市奉贤区13233例院前急救疾病谱分析[J].中国急救医学,2019,39(6):597-600.
Chen Min, Wang Shihao, Fang Li, et al. Disease spectrum analysis of 13233 pre-hospital emergency patients in Fengxian district[J]. Chinese Journal of Critical Care Medicine, 2019, 39(6):597-600.
- [3] 胡丹宁,孙亚飞,陶磊,等.具有环境响应性的纤维素基水凝胶[J].高分子学报,2020,51(8):880-889.
Hu Danning, Sun Yafei, Tao Lei, et al. Environmentally responsive hydrogels based on cellulose[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(8):880-889.
- [4] Naomi R, Fauzi M B. Cellulose/collagen dressings for diabetic foot ulcer: A review[J]. Pharmaceutics, 2020, 12(9).doi:10.3390/pharmaceutics12090881.
- [5] Abdulkhali A, Sousefi M D, Ashori A, et al. Preparation and characterization of sodium carboxy-methyl cellulose/silk fibroin/graphene oxide nano-composite films[J]. Polymer Testing, 2016, 52:218-224.
- [6] Fawal G F, Serie M M, Hassan M A, et al. Hydroxyethyl cellulose hydrogel for wound dressing: Fabrication, characterization and in vitro evaluation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111:649-659.
- [7] Peng Na, Wang Yanfei, Ye Qifa, et al. Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137:59-64.
- [8] 李鑫,游婷婷,许杜鑫,等.新型溶剂体系下纤维素溶解机理研究进展[J].林产化学与工业,2020,40(5):1-9.
Li Xin, You Tingting, Xu Duxin, et al. Research progress on dissolution mechanism of cellulose in novel solvent systems[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2020, 40(5):1-9.
- [9] 陈蓓秋,林春香,刘以凡,等.离子液体在纳米纤维素制备中的应用进展[J].化工学报,2020,71(3):903-913.
Chen Beiqiu, Lin Chunxiang, Liu Yifan, et al. Application of ionic liquid in preparation of nanocellulose[J]. CIESC Journal, 2020, 71(3):903-913.
- [10] Cai Jie, Zhang Lina. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions[J]. Macromolecular Bioscience, 2005, 5(6):539-548.
- [11] Bano I, Ghauri M A, Yasin T, et al. Characterization and potential applications of gamma irradiated chitosan and its blends with poly(vinyl alcohol)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 65(5):81-88.

- Catalysis, 1998, 179(1):326–334.
- [4] Mutaf-Yardimci O, Saveliev A V, Fridman A A. Employing plasma as catalyst in hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(12):1 109–1 111.
- [5] 周红军,尹国强,吴婉霜,等. 环氧树脂/改性纳米炭黑复合材料固化动力学[J]. 中国塑料, 2011, 25(4):33–37.
- Zhou Hongjun, Yin Guoqiang, Wu Wanshuang, et al. Curing kinetics of epoxy resin/modified nano-carbon black composites[J]. China Plastics, 2011, 25(4):33–37.
- [6] Sato T, Haruhisa A, Horiuchi S. Characterization of the polypropylene surface after atmospheric pressure N₂ Plasma irradiation[J]. Surface Science, 2018, 677(11):93–98.
- [7] Wang Ruixue, Shen Yuan, Zhang Cheng, et al. Comparison between helium and argon plasma jets on improving the hydrophilic property of PMMA surface[J]. Applied Surface Science, 2016, 367(3):401–406.
- [8] Morent R, Geyter N D, Leys C, et al. Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(18):7 847–7 854.
- [9] Kim B K, Kim K S, Cho K. Retardation of the surface rearrangement of O₂ plasma-treated LDPE by a two-step temperature control[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001, 15:1 805–1 812.
- [10] Tatsunosuke M, Shinichi K, Osawa Z. Dynamics of polymeric solid surfaces treated by oxygen plasma: plasma-induced increases in surface molecular mobility of polystyrene[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 200(1):192–194.
- [11] Yun Y I, Kim K S, Uhm S J, et al. Aging behavior of oxygen plasma treated polypropylene with different crystallinities[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18(4):1 279–1 285.
- [12] Kim B K, Kim K S, Park C E, et al. Improvement of wettability and reduction of aging effect by plasma treatment of low-density polyethylene with argon oxygen mixtures[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002, 16(6):509–513.
- [13] Kwon O H, Nho Y C, Chen J. Surface modification of polypropylene film by radiation-induced grafting and its blood compatibility[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(7):1 726–1 736.
- [14] 解林坤,李树材. 低温 O₂ 等离子体对 HDPE 薄膜的表面改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8):116–119.
- Xie Linkun, Li Shucai. Surface modification of high density polyethylene film by low temperature O₂ plasma treatment[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(8):116–119.
- [15] 张玉良,陈志康,蒋文军,等. 聚合条件对乙烯-1-辛烯共聚反应及性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(5):21–23.
- Zhang Yuliang, Chen Zhikang, Jiang Wenjun, et al. Effects of polymerization conditions on copolymerization and properties of ethylene-1-octene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(5):21–23.
- [16] Gomathi N, Neogi S. Surface modification of polypropylene using argon plasma: Statistical optimization of the process variables[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(17):7 590–7 600.
- [17] 王建龙,王正祥,解林坤,等. 氩气等离子体处理 HDPE 薄膜表面的性能研究[J]. 包装学报, 2012(1):34–39.
- Wang Jianlong, Wang Zhengxiang, Xie Linkun, et al. Study on surface modification of high density polyethylene (HDPE) film by low temperature plasma treatment of argon[J]. Packaging Journal, 2012(1):34–39.
- [18] France R M, Short R D. Plasma treatment of polymers: The effects of energy transfer from an argon plasma on the chemistry of polystyrene, and polypropylene. A high-energy resolution X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Langmuir, 1998, 14(7):4 827–4 835.

(上接第 13 页)

- [12] Rasweefali M K, Sabu S, Sunooj K V, et al. Consequences of chemical deacetylation on physicochemical structural and functional characteristics of chitosan extracted from deep-sea mud shrimp[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021. doi:10.1016/j.carpta.2020.100032.
- [13] Fan Min, Hu Qiaoling. Chitosan-LiOH-urea aqueous solution-a novel water-based system for chitosan processing[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(7):944–947.
- [14] 韩玓玓,贺曾,钟锐,等. 一种可止血的富血小板血浆壳聚糖/丝素蛋白多孔伤口敷料的制备及性能表征[J]. 生物工程学报, 2020, 36(2):332–340.
- Han Dingding, He Zeng, Zhong Rui, et al. Preparation and characterization of a hemostatic porous platelet-rich plasma chitosan/silk fibroin wound dressing[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2020, 36(2):332–340.
- [15] Guang Shanyi, An Yang, Ke Fuyou, et al. Chitosan/silk fibroin composite scaffolds for wound dressing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(35). doi: 10.1002/app.42503.
- [16] Berthet M, Gauthier Y, Lacroix C, et al. Nanoparticle-based dressing: the future of wound treatment[J]. Trends in Biotechnology, 2017, 35(8):770–784.
- [17] Sun Zhifang, Lyu Fucong, Cao Lujie, et al. Multi-stimuli-responsive, moldable supramolecular hydrogels cross-linked by ultrafast complexation of metal ions and biopolymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(27): 7 944–7 948.