

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.005

氧化微晶纤维素-壳聚糖薄膜状敷料制备与表征

陈淑花,孙婷婷,于驰,许利丽,詹世平,王景昌,赵启成

(大连大学环境与化学工程学院,辽宁大连 116622)

摘要:采用氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝物为材料,在不同壳聚糖接枝率、铸膜液浓度以及成膜温度的条件下制备薄膜状医用敷料。利用扫描电子显微镜对膜的结构进行表征。探讨铸膜液浓度、成膜温度、接枝率对氧化微晶纤维素-壳聚糖生物膜光学性能、溶胀率、溶失率、孔隙率和力学性能的影响。结果表明,当成膜温度为50℃,接枝率为42.4%,铸膜液浓度为40 g/L时,氧化微晶纤维素-壳聚糖薄膜性能比较优异,光透过率为75.7%,溶胀率为169.09%,溶失率为10.91%,孔隙率为95.2%,拉伸强度为80.06 MPa,断裂伸长率为35.5%,其有望成为一种新型医用敷料,促进壳聚糖和氧化微晶纤维素在医用领域的发展。

关键词:氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝物;薄膜;医用敷料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0028-08

Preparation and Characterization of Oxidized Microcrystalline Cellulose-Chitosan Film Dressing

Chen Shuhua, Sun Tingting, Yu Chi, Xu Lili, Zhan Shiping, Wang Jingchang, Zhao Qicheng

(College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract : Using oxidized microcrystalline cellulose-chitosan graft as material, thin film medical dressing was prepared by changing chitosan grafting rate, film casting solution concentration and film-forming temperature. Scanning electron microscopy was used to characterize the structure of the film. The effects of film casting solution concentration, film forming temperature and grafting rate on the optical properties, swelling rate, dissolution rate, porosity and mechanical properties of oxidized microcrystalline cellulose-chitosan biofilms were discussed. The results show that when the film forming temperature is 50 °C, the grafting rate is 42.4%, and the film casting solution is 40 g/L, its performance is excellent, the light transmittance is 75.7%, the swelling rate is 169.09%, the dissolution rate is 10.91%, and the porosity is 95.2%, the tensile strength is 80.06 MPa, and the elongation at break is 35.5%. Its excellent performance is expected to become a new medical dressing and promote the development of chitosan and oxidized microcrystalline cellulose in the medical field.

Keywords : oxidized microcrystalline cellulose-g-chitosan graft ; film ; medical dressing

在世界范围内,每年都有大量的伤口敷料用于治疗各种表皮损伤^[1]。在过去,人们经常使用绷带、棉垫和纱布治疗伤口,它们可以吸收伤口渗出物,保持伤口干燥,防止伤口被细菌感染^[2-3]。虽然我们仍然不能完全理解伤口愈合的复杂性,但是理想的伤口敷料应该提供一个湿润的环境和良好的生物相容性来加速组织再生^[4]。理想的创面敷料或敷料组合也应允许气体交换,保护创面不受外来微生物的侵害,吸收多余的创面液和渗出液而不渗漏,且无粘

附、舒适,新鲜敷料容易更换^[5-7]。薄膜敷料是一种理想的医用敷料,其本身透明,易于了解伤口的愈合情况,可以维持伤口一直处于湿润的状态,促进伤口愈合,可广泛用于生物医药领域。

壳聚糖具有无毒性、抗菌性、不致敏性、良好的生物可降解性和生物相容性等特性,而且其来源广泛,价格低廉,容易获得,可用作药物载体、抗菌药物、抗氧化剂、抗肿瘤药和伤口敷料剂等,在生物学领域得到了广泛的应用^[8-11]。氧化微晶纤维素具

通讯作者:陈淑花,博士,副教授,主要研究方向为超临界绿色化工 E-mail: chensh1976@126.com

收稿日期: 2020-05-17

引用格式: 陈淑花,孙婷婷,于驰,等. 氧化微晶纤维素-壳聚糖薄膜状敷料制备与表征[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):28-35.

Chen Shuhua, Sun Tingting, Yu Chi, et al. Preparation and characterization of oxidized microcrystalline cellulose-chitosan film dressing[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):28-35.

备较大的比表面、高强度、低密度等特性,且无毒,生物相容性、血液相容性和生物降解性优良,在溶液具有良好的分散性^[12-14]。

笔者以自制的氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝共聚物为原料,采用流延成膜的方法通过鼓风干燥制备了薄膜状敷料,研究了接枝率、成膜温度及铸膜液浓度对薄膜状敷料的溶胀率、溶失率、孔隙率、拉伸强度及断裂伸长率的影响;优化了壳聚糖基医用敷料的各项性能,可用作伤口敷料。

1 实验部分

1.1 原材料

氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝样品:壳聚糖接枝率为16%,28.2%,42.4%,61.2%,自制;

无水氯化钙:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

凡士林:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

冰醋酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

电子天平:BS 200S型,北京赛多利斯天平有限公司;

冷冻干燥箱:FD-1A-50型,北京博医康实验仪器有限公司;

数显外径千分尺:ISO9001型,哈尔滨量具刃具集团有限公司;

哑铃裁刀:6 mm×115 mm,扬州市道纯试验机械厂;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA-450型,FEI公司;

电子万能试验机:WDT-W-20A型,承德精密试验机有限公司;

超声波清洗机:SB-5200DT型,宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.3 试样制备

分别称取不同接枝率的氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝样品0.2,0.5,0.8,1.0 g,加入20.00 mL 2%的冰醋酸溶液,在65℃下搅拌5 h使其充分完全溶解,加入甘油3~4滴,搅拌1 h,静置脱泡,倾注在干净的成膜盒中,将其铺展流延在聚苯乙烯模具上,然后放入鼓风干燥箱中流延成膜,设定烘箱温度分别为30,40,50,60℃。由于制备过程中有酸参与,所以膜本身具有一定的酸性,将制备好的膜浸入NaOH水溶液中0.5 h,然后取出用去离子水洗涤,直至溶液呈中性。

1.4 测试与表征

(1) 薄膜形貌分析。

将薄膜裁剪成一定尺寸,用导电胶粘合在电镜台上,并对样品表面进行喷金处理,用SEM观察薄膜断面的微观结构,扫描电压为15 kV。

(2) 光学性能测试。

将膜剪成1 cm×3.5 cm尺寸,置于紫外可见分光光度计下,以空气作为参照物,在480 nm处测得试样膜的透光率,对膜的透明度进行表征。

(3) 溶胀性能分析。

在室温下,将干燥薄膜剪成20 mm×20 mm的方形,称其质量记为 m_1 ,然后放入磷酸盐缓冲液(PBS)溶液中静置24 h达到溶胀平衡,用滤纸除去薄膜表面多余的水,称其质量记为 m_2 ,每组样品平行测定3次,取平均值,溶胀率按式(1)计算。

$$\text{溶胀率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

(4) 溶失性能分析。

在室温下将干燥薄膜切成20 mm×20 mm的方形,称其质量记为 m_1 ,然后将膜放入25℃的PBS溶液中1 h,取出薄膜将其放在50℃的鼓风干燥箱中干燥至恒重,称其质量记为 m_3 。每组样品平行测定3次,取平均值,溶失率按式(2)计算。

$$\text{溶失率} = (m_1 - m_3) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

(5) 孔隙率分析。

使用失重法测量孔隙率^[15]。具体操作如下:取一定面积的膜,面积记为 s ,在每个薄膜上随便取4个位置用千分尺测量其厚度,平均厚度记为 d ,在干燥条件下称其质量记为 w_1 ,将该膜浸入纯水中,1 h后达到饱和状态,用滤纸除去表面水,称其最终质量为 w_2 ,孔隙率 P 按式(3)计算。

$$P = [(w_2 - w_1) / (s \times d \times \rho)] \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ 为水的密度。

(6) 力学性能测试。

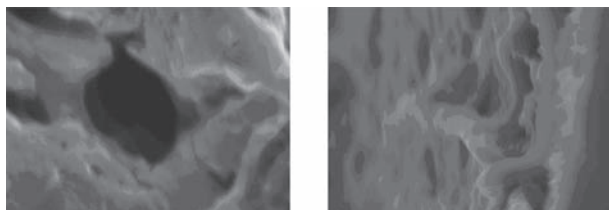
参照GB/T 1040.3-2006,使用哑铃裁刀将复合海绵裁剪成特定尺寸,通过数显千分尺测量试样中间平行部分的宽度和厚度,选取3个点测量,取算术平均值;采用电子万能试验机测定拉伸强度和断裂伸长率,设定拉伸速率为10 mm/min,标距为25 mm。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图1为薄膜状敷料表面和断面的SEM照片。从图1a可以看出,其表面有明显的孔洞,有利于伤

口渗出物的吸收;从图 1b 可以看出,混合膜的断面是连续的,有明显的界面层。这可能是由氧化微晶纤维素的一COOH 和壳聚糖的一NH₂ 基团之间存在分子间氢键引起的。



(a) (b)
a—表面 SEM 照片; b—断面 SEM 照片

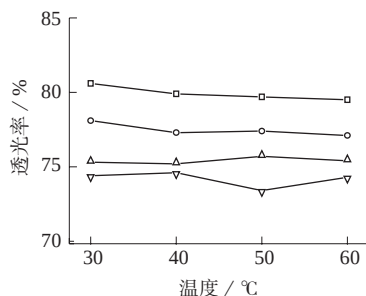
图 1 薄膜状敷料表面和断面 SEM 照片

2.2 光学性能分析

膜材料的光学性能可以通过透光率测定,这是一项衡量膜材料透明性能的重要指标。膜材料的高透明性对其实际应用非常重要,膜越透明,越易观察伤口状态,了解其愈合情况。当两种组分的相容性差时,将发生相分离;当紫外可见光照射时,容易引起光散射或反射,因而降低了薄膜的透光率,因此透光率间接地反映了复合材料的组分之间的相容性。

(1) 成膜温度对光学性能的影响。

图 2 为当铸膜液浓度为 40 g/L 时,不同成膜温度时接枝共聚薄膜的光学性能。由图 2 可看出,随着成膜温度升高,其透光性能基本保持不变,透光率大部分分布在 70%~80%,由此看出氧化微晶纤维素和壳聚糖具有优异的相容性。

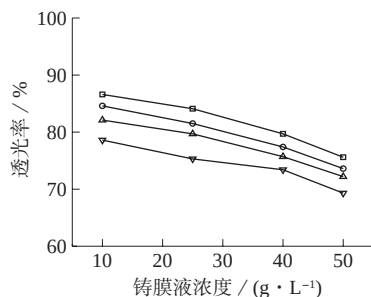


接枝率: □—16%; ○—28.2%; ▲—42.4%; ▼—61.2%

图 2 不同成膜温度时接枝共聚薄膜的光学性能

(2) 铸膜液浓度对光学性能的影响。

图 3 为当成膜温度为 50℃时,不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的光学性能。由图 3 可知,铸膜液浓度越高,其透光率越低。这是由于在成膜过程中,随着铸膜液浓度的增加,膜的厚度也会随之加大,导致透光率减小,因此减弱了膜的透光性能。



接枝率: □—16%; ○—28.2%; ▲—42.4%; ▼—61.2%

图 3 不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的光学性能

(3) 接枝率对光学性能的影响。

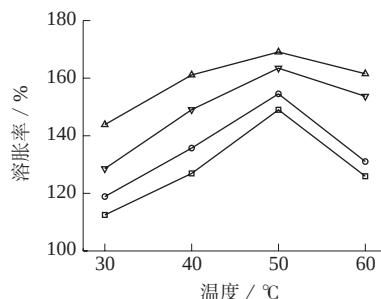
由图 2 和图 3 可知,薄膜的光学性能随着接枝率的增加而减弱。薄膜具有较高的透光率,这是由于薄膜内部分子之间具有强的相互作用力,接枝率越高,其两组分之间存在的化学作用力越强,并且形成致密的交联网络结构使透光率降低。

2.3 溶胀性能分析

溶胀性能主要用于表征膜材料对水及伤口渗出物的吸收能力。对于伤口敷料,当膜的溶胀性能提升,其吸收伤口渗出物的能力越强,使伤口表面始终处于湿润的状态,避免感染细菌同时抑制了微生物的成长,加快了伤口愈合的速度。由此可见,衡量膜是否可以用作伤口敷料的一项重要指标是判断其溶胀性能的好坏。

(1) 成膜温度对溶胀性能的影响。

图 4 为当铸膜液浓度为 40 g/L 时,不同成膜温度接枝共聚薄膜的溶胀性能。由图 4 可知,随着成膜温度升高,溶胀率先升高后降低,在 50℃时达到最高值。造成这种现象的主要原因是溶剂蒸发过程中,温度越低,其分子间的扩散速度越缓,分子之间的相互作用也减弱了,在成膜时会一定程度地影响膜结构的形成,会使薄膜表面结构不平整,膜的厚度不均匀,溶胀率降低;在一定范围内,随着成膜



接枝率: □—16%; ○—28.2%; ▲—42.4%; ▼—61.2%

图 4 不同成膜温度接枝共聚薄膜的溶胀性能

温度升高,分子的作用增强,而且溶剂蒸发的速率加快,在一定程度上提高了膜的溶胀性能;但是当温度过高时,加快了成膜的速度,导致聚合物分子过早地被沉淀下来,未来得及形成聚集态结构,影响薄膜的结构形成,使其厚薄不均,从而导致溶胀率降低。由检测结果可知,成膜温度为 50℃时,其薄膜结构规整致密,表面平整光滑,厚薄均匀一致,溶胀率最高。

(2) 铸膜液浓度对溶胀性能的影响。

图 5 为成膜温度为 50℃时,不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的溶胀性能。由图 5 可知,随着铸膜液浓度升高,溶胀率先升高后降低,在铸膜液浓度为 40 g/L 时达到最高值。铸膜液中聚合物的浓度要适当。如果铸膜液浓度太稀,则膜液流动性过大,成膜较薄且不利于膜的剥离,同时膜强度较弱,溶胀性能差;当浓度太高时,膜中液体的黏度过大,形成膜的液体不容易脱气,当干燥时,薄膜的厚度趋于不均匀或难以形成薄膜,并且重复性差,溶胀性能不好。由此推测采用铸膜液浓度为 40 g/L 的氧化微晶纤维素-壳聚糖作为医用敷料更有利于伤口创面愈合。

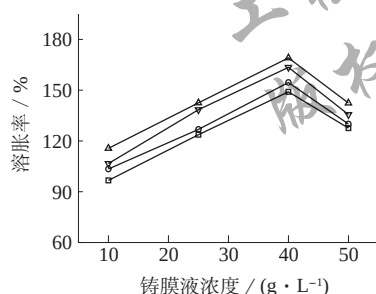


图 5 铸膜液浓度对接枝共聚薄膜的溶胀性能的影响

(3) 接枝率对溶胀性能的影响。

由图 4、图 5 可知,接枝率为 42.4% 的氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝物所成膜的溶胀性能比较好,这是因为氧化微晶纤维素本身含有大量亲水基团,对水具有吸附性,溶于水,壳聚糖自身也有较多的羟基和氨基,具有一定的亲水性,当两者接枝后,与水结合的能力上升,溶胀率增大,但当氧化微晶纤维素接枝率过大,壳聚糖和氧化微晶纤维素分子间作用就会增强,分子内及分子间氢键也会增强,结合紧密,减小了分子间间隙,使溶胀率降低。由此可发现,接枝率为 42.4% 的氧化微晶纤维素-壳聚糖其溶胀性能更好,满足伤口创面愈合的医用敷料的要求。

因此,通过将氧化微晶纤维素与壳聚糖接枝共聚改性,可以通过控制其接枝率优化材料溶胀性能,从而获得溶胀性能更加优异的新型医用生物敷料。

2.4 溶失性能分析

测量膜的溶失率可以用来判断膜的耐水性能。溶失率越小,其膜结构越稳定,在溶胀过程中膜不会疏散分离,粘连伤口,引起细菌感染,造成二次伤害。膜材料的结晶性、溶解性及分子内与分子间物理交联的网络结构都对其膜的溶失率有较大的影响。

(1) 成膜温度对溶失率的影响。

图 6 示出当铸膜液浓度为 40 g/L 时,不同成膜温度时接枝共聚薄膜的溶失性能。由图 6 可知,随着成膜温度升高,溶失率先减小后增大,当温度为 50℃时,膜的溶失率达到最小值。这可能是因为随着成膜温度的升高,加快了溶剂的蒸发,分子之间的移动速度也因此加快,并且增强了分子间相互作用,利于有序结构的形成,使薄膜表面结构平整,致密稳定,溶失率减小;但当成膜温度过高,溶剂挥发过快,形成膜的速度增加,导致聚合物分子过早地被沉淀下来未来得及形成聚集态结构,影响薄膜的结构形成,使厚薄不均,稳定性减弱,导致溶失率升高。

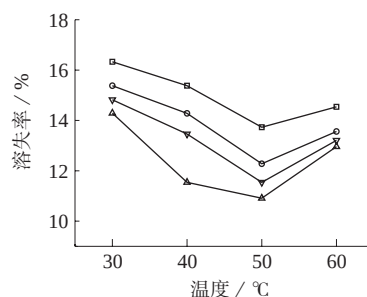


图 6 不同成膜温度时接枝共聚薄膜的溶失性能

(2) 铸膜液浓度对溶失率的影响。

图 7 为当成膜温度为 50℃时,不同铸膜液浓度下接枝共聚薄膜的溶失性能。由图 7 可知,随着铸膜液浓度增加,溶失率先降低后提高,当铸膜液浓度为 40 g/L 时,其溶失率最小。铸膜液浓度太稀或太浓时,都会影响膜的溶失率,因此铸膜液中聚合物的浓度要适当。铸膜液浓度太稀时,膜液黏度下降,流动性增大,成膜较薄且不易从模具上剥离,膜强度较弱,溶失率大;当浓度太强时,膜中液体的黏度过大,形成膜的液体不易脱气,当干燥时,薄膜的厚度趋于不均匀或难以形成薄膜,并且重复性差,薄膜结构不稳定,导致溶失率升高。

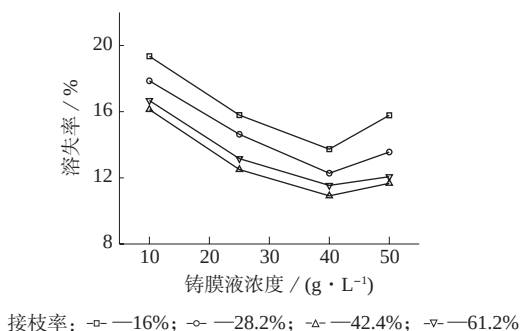


图7 不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的溶失性能

(3) 接枝率对溶失率的影响

由图6和图7可知,接枝率为42.4%的氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝物所制备的膜溶失率较低,这是因为氧化微晶纤维素和壳聚糖本身都含有许多亲水的基团,都具有一定程度的亲水性,当两者通过酰胺键结合起来,亲水性也得到一定改善,溶失率减弱;但当接枝率过高时,壳聚糖和氧化微晶纤维素分子间作用力增强,形成氢键,因此对水的抵抗性减弱,溶失率有所增大。

2.5 孔隙率分析

孔隙率是判断膜能否用作医用敷料的一个重要物理参数。作为生物医用敷料,复合膜贴在人体皮肤表面,应具备良好的吸湿、透湿、透气等性能,有助于创面新陈代谢,促进组织修复及愈合^[16]。膜的孔隙率越大,其吸湿、透湿、透气等性能会得到增强,有利于物质扩散传输以及代谢物的排放,对细胞生长因子的成长有很大的促进作用,为伤口提供了良好的愈合环境,加快了伤口愈合。因此对孔隙率大小的测量对于鉴别膜的性能好坏具有很大的作用。

(1) 成膜温度对孔隙率的影响。

图8为当铸膜液浓度为40 g/L时,不同成膜温度时接枝共聚薄膜的孔隙率。由图8可知,当成膜温度升高,薄膜的孔隙率会先升高后降低,这可能

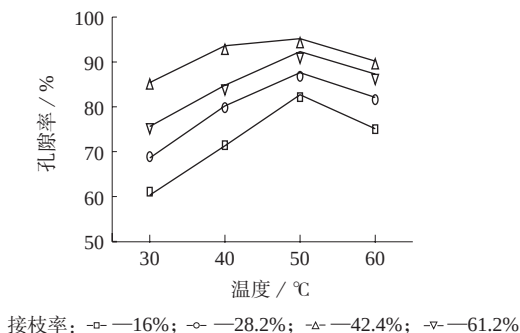


图8 不同成膜温度接枝共聚薄膜的孔隙率

是由于在形成膜的途径中,温度升高,氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝物中的分子运动速率加快,成膜速度加快,成膜效果更好,但当成膜温度过高,膜的流延速度过快,影响薄膜的结构形成,使其成膜不均匀,从而造成膜孔径降低,孔隙率减少。

(2) 铸膜液浓度对孔隙率的影响。

图9为当成膜温度为50℃时,不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的孔隙率。由图9可知,随着铸膜液浓度提高,薄膜的孔隙率先基本保持不变随后降低,这是由于铸膜液浓度变大时,聚合物易形成致密的薄膜,致使其孔隙率降低。当铸膜液浓度为40 g/L时,其薄膜结构规整致密,表面平整光滑,厚薄均匀一致,且孔隙率较大。

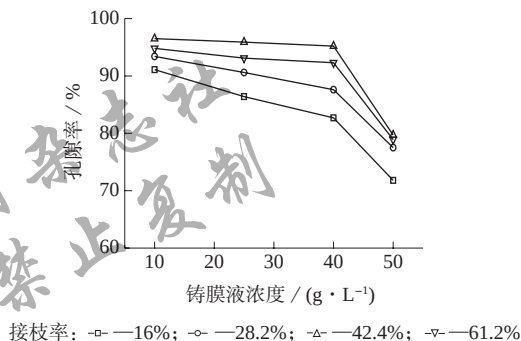


图9 不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的孔隙率

(3) 接枝率对孔隙率的影响。

由图8和图9可知,随着接枝率的增大,孔隙率先升高后降低,在接枝率为42.4%时,其孔隙率达到最大。这可能是因为壳聚糖本身黏度大,当接枝率过大时,其壳聚糖占主要成分,使之体系黏度增大,所形成的膜材料紧密,孔隙率有所减小。

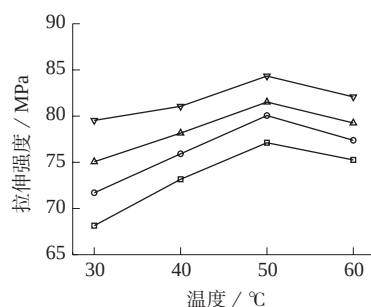
2.6 力学性能分析

作为医用敷料,应具备较高的强度及韧性。拉伸强度是衡量膜材料破裂时可承受的最大力,可以用来表明膜的强度;断裂伸长率可用来衡量膜未断裂时其延伸能力,表明膜的韧性。

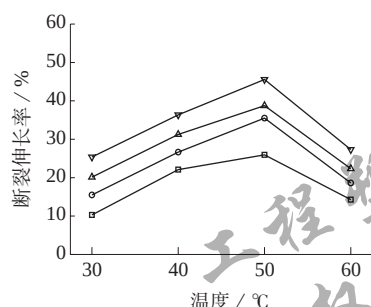
(1) 成膜温度对薄膜拉伸性能的影响。

图10为当铸膜液浓度为40 g/L时,不同成膜温度下接枝共聚薄膜的拉伸性能。由图10可知,随着成膜温度升高,薄膜拉伸强度及断裂伸长率先升高后降低,当成膜温度为50℃时达到最大值。这可能是由于成膜温度对水分蒸发速率和分子扩散产生影响所致。成膜温度低,其溶剂蒸发速率慢,分子间的运动速度慢,使其薄膜表面结构不平整,厚薄不均,因而薄膜的力学性能较差。随着成膜温度升高,

成膜效果增强,力学性能也得到一定改善。而当成膜温度超过 50℃时,其溶剂蒸发速度过快,铸膜液的黏度降低,流动性增大,分子过早地沉积下来,还未形成较有序规整的结构,分子链也未能舒展,导致薄膜的致密度降低,更容易形成如表面结构不平整、产生气泡等膜缺陷,破坏了膜的性能,从而使薄膜的拉伸强度及断裂伸长率下降。



(a)



(b)

接枝率: $\square$ —61.2%; $\circ$ —42.4%; $\triangle$ —28.2%; ∇ —16%

a—拉伸强度; b—断裂伸长率

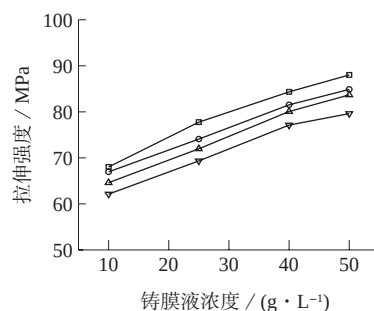
图 10 不同成膜温度时接枝共聚薄膜的拉伸性能

(2) 铸膜液浓度对薄膜拉伸性能的影响。

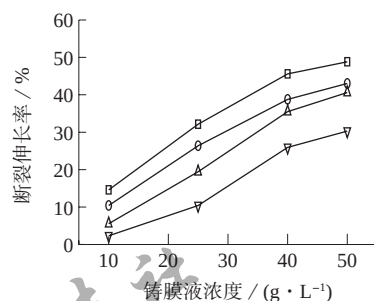
图 11 为当成膜温度为 50℃时,不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的拉伸性能。由图 11 可知,铸膜液的浓度越大,其薄膜的拉伸强度与断裂伸长率越高。这是因为聚合物膜的形成需要三个过程,首先是浇铸聚合物溶液,并且分子间力形成键能;其次是有足够的键能,聚合物分子相互扩散与结合形成连续表面;最后是水分蒸发,形成凝胶,分子间相互排列,并沉积在原始聚合物上以形成薄膜。因此,随着铸膜液浓度的增大,其流延和扩散能力降低,但聚合物之间的缠结点增多,因此膜所承受的断裂负荷力增大,最大变形能力增强。

(3) 接枝率对薄膜拉伸性能的影响。

从图 10、图 11 可以看出,当接枝率增大时,薄膜在断裂时其拉伸强度和断裂伸长率都会降低,



(a)



(b)

接枝率: $\square$ —16%; $\circ$ —28.2%; $\triangle$ —42.4%; ∇ —61.2%

a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图 11 不同铸膜液浓度时接枝共聚薄膜的拉伸性能

也就是说薄膜的刚度与强度减弱。在氧化微晶纤维素/壳聚糖接枝复合膜中,氧化微晶纤维素是主要的外力受体,并赋予复合膜韧性且减弱了膜的脆性。因此,随着壳聚糖含量增加,复合膜的拉伸强度也相应降低,断裂伸长率也减小。但是壳聚糖与氧化微晶纤维素之间存在一定的氢键作用,它们之间的界面粘结力较强,因此也表现出较强的拉伸强度及较高的断裂伸长率。

2.7 正交实验结果分析

设计三因素四水平正交实验,考察接枝率、铸膜液浓度、成膜温度对膜的光学性能、溶胀率、溶失率、孔隙率、拉伸强度和断裂伸长率的影响。表 1 为正交实验方案,表 2 为正交实验结果,表 3 为极差分析结果,其中 K_i 为均值, i 为水平, R 为极差。

通过极差分析发现,对于膜的光学性能、溶胀率、拉伸强度和断裂伸长率,各因素影响程度大小依次为铸膜液浓度 > 接枝率 > 成膜温度;对于溶失率和孔隙率,各因素影响程度大小依次为接枝率 > 铸膜液浓度 > 成膜温度。又通过均值分析发现,有三种较优组合方案,分别为接枝率为 16%,浓度为 10 g/L,温度为 30℃;接枝率为 42.4%,浓度为 40 g/L,温度为 50℃;接枝率为 16%,浓度为

表1 正交实验方案

实验号	接枝率/%	铸膜液/(g·L ⁻¹)	温度/℃
1	61.2	10	30
2	61.2	25	40
3	61.2	40	50
4	61.2	50	60
5	28.2	10	40
6	28.2	25	30
7	28.2	40	60
8	28.2	50	50
9	42.4	10	50
10	42.4	25	60
11	42.4	40	30
12	42.4	50	40
13	16	10	60
14	16	25	50
15	16	40	40
16	16	50	30

表2 正交实验结果

实验号	透光率/%	溶胀率/%	溶失率/%	孔隙率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1	81.2	80.02	15.62	92.4	53.41	4.27
2	74	115.52	12.82	87.8	60.32	16.42
3	70.2	148.89	11.32	85	77.12	25.95
4	67.5	129.41	11.94	76.1	78.38	24.26
5	81	87.8	16.67	88.6	60.62	15.89
6	79.3	90.74	15.09	71.9	74.6	23.46
7	76.2	119.09	12.31	73.8	70.38	29.58
8	67.7	130.67	11.84	80.8	73.3	39.87
9	82.1	102.56	13.16	96.9	60.36	17.66
10	76	117.39	11.36	89.1	64.64	19.14
11	75.3	151.85	9.09	92.4	65.88	25.54
12	65.3	132.39	11.11	80.4	69.8	33.35
13	85.8	50.52	17.86	74.3	64.12	17.98
14	83.9	80.46	16.28	83.8	71.08	35.96
15	79.8	120.05	13.79	75	73.84	40.87
16	70.3	116.44	14.86	71.9	75.12	42.09

表3 极差分析结果¹⁾

项目	透光率/%			溶胀率/%			溶失率/%			孔隙率/%			拉伸强度/MPa			断裂伸长率/%		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
K ₁	0.732	0.83	0.787	118.5	80.23	109.8	12.93	15.83	13.67	0.853	0.881	0.821	67.31	59.63	67.25	17.73	13.95	23.84
K ₂	0.76	0.782	0.75	104.6	101.1	113.9	13.98	13.89	13.6	0.788	0.832	0.830	69.23	67.66	66.15	27.2	23.75	26.63
K ₃	0.747	0.754	0.765	126.1	132.5	115.7	11.18	11.63	13.15	0.897	0.816	0.866	65.17	71.81	70.47	23.92	30.49	29.86
K ₄	0.799	0.727	0.764	91.87	127.2	101.6	15.7	12.44	13.37	0.763	0.773	0.783	71.04	74.15	69.38	34.23	34.89	22.74
R	0.067	0.103	0.037	34.18	52.24	14.05	4.52	4.2	0.52	0.134	0.108	0.083	5.87	14.52	4.32	16.5	20.94	7.12
最优组合	A ₄	B ₁	C ₁	A ₃	B ₃	C ₃	A ₃	B ₃	C ₃	A ₃	B ₃	C ₃	A ₄	B ₄	C ₃	A ₄	B ₄	C ₃

注:1) A, B, C 分别代表接枝率、铸膜液浓度、成膜温度。

50 g/L, 温度为 50℃, 其中第二种方案能兼顾较多性能, 所以确定制备薄膜的最优条件是接枝率为 42.4%, 浓度为 40 g/L, 温度为 50℃, 此时膜的透光率、溶胀率、溶失率、孔隙率、力学性能相对较好。

3 结论

通过流延成膜法, 以氧化微晶纤维素-壳聚糖接枝物为原料, 考察不同铸膜液浓度、成膜温度和接枝率对氧化微晶纤维素-壳聚糖生物膜性能的影响。由 SEM 检测发现, 其薄膜表面有一定的孔洞和明显的界面层, 利于营养物质的良好流动和废物的交换; 光学性能分析表明壳聚糖和氧化微晶纤维素具有较好的相容性。在接枝率为 42.4% 时, 孔隙率达到最大值 95.2%, 有助于维持湿润的伤口环境, 加速组织再生。当成膜温度为 50℃, 接枝率为 42.4%, 铸膜液浓度为 40 g/L 时, 其性能比较优异, 光透过率为 75.7%, 使膜具备合适的透光性, 便于观察伤口情况; 溶胀率为 169.09%, 有利于伤口渗出物的吸收; 溶失率为 10.91%, 不易与伤口连接, 造成二次伤害; 拉伸强度为 80.06 MPa, 断裂伸长率为 35.5%, 使膜具有一定的强度和韧性。

参考文献

- [1] Wang Liang, Wang Wenping, Liao Jianguai, et al. Novel bilayer wound dressing composed of SIS membrane with SIS cryogel enhanced wound healing process[J]. Materials Science & Engineering C, 2018, 85:162-169.
- [2] Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24(2):221-274.
- [3] Boateng J S, Matthews K H, Stevens H N E, et al. Wound healing dressings and drug delivery systems: A review[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008, 97(8):2892-2893.
- [4] Purna S K, Babu M. Collagen based dressings—A review[J]. Journal of the International Society for Burn Injuries, 2000, 26(1):54-62.
- [5] Sun Wei, Huang Liangliang, Zhang Peihua. Preparation and properties of chitosan / polyvinyl alcohol blended fiber membrane for medical dressing[J]. Journal of Donghua University: English Edition, 2019, 36(5):466-470.
- [6] Nashchekina Y A, Zorin I M, Fetin P A, et al. Composite film materials based on poly(D, L-lactide) and acexamic acid[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, 87(8):1146-1150.
- [7] Vowden K, Vowden P. Wound dressings: Principles and practice[J]. Surgery, 2014, 32(9):462-467.

- [8] 卢亢,陈泽楚,李婷,等.壳聚糖的制备及其抑菌性能的研究[J].离子交换与吸附,2015,31(2):178-186.
Lu Kang, Chen Zechu, Li Ting, et al. Preparation and antibacterial properties of chitosan[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2015, 31(2):178-186.
- [9] 王浩.壳聚糖的改性研究进展及其应用[J].成都纺织高等专科学校学报,2017,34(1):187-194.
Wang Hao. Chitosan modification research progress and application[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2017, 34(1):187-194.
- [10] 蔚鑫鑫,刘艳,吴光旭.小龙虾壳中甲壳素的提取及壳聚糖的制备[J].湖北农业科学,2013,52(13):3120-3123.
Wei Xinxin, Liu Yan, Wu Guangxu. Extraction of chitin and preparation of chitosan from *Procambarus clarkii* shell[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2013, 52(13):3120-3123.
- [11] Xiao Z, Tian T, Hu J, et al. Preparation and characterization of chitosan nanoparticles as the delivery system for tuberose fragrance[J]. Flavour & Fragrance Journal, 2014, 29(1):22-34.
- [12] Shimotoyodome A, Suzuki J, Kumamoto Y, et al. Regulation of postprandial blood metabolic variables by TEMPO-oxidized cellulose nanofibers[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(10):3812-3818.
- [13] Luo H L, Xiong G Y, Hu D, et al. Characterization of TEMPO-oxidized bacterial cellulose scaffolds for tissue engineering applications[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 143(1):373-379.
- [14] Gazzeri R, Neroni M, Pischedda M, et al. A clinico-pathologic study of oxidized cellulose as topical hemostatic agent in neurosurgery[J]. Surgical Technology International, 2015, 26:376-381.
- [15] 何鹏,张玉忠,祝杰,等.亲水性乙烯-乙醇共聚物分离膜的制备与性能表征[J].天津工业大学学报,2005,24(5):22-27.
He Peng, Zhang Yuzhong, Zhu Jie, et al. Preparation and characterization of hydrophilic ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVAL) membrane[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2005, 24(5):22-27.
- [16] 王军.组织工程化皮肤支架与创面敷料的研究[D].南京:东南大学,2004.
Wang Jun. Studies on scaffold for skin tissue engineered and dressing[D]. Nanjing:Southeast University, 2004.

欢迎订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020 年定价 20 元/期,全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020 年定价 20 元/期,全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2019 年底共 47 卷 362 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2019 年底

共 28 卷 134 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 260 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>