

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.007

细菌纤维素-聚乙二醇复合膜的制备与性能

于冬云,陈袁曦,周晓东

(上海市多相结构材料化学工程重点实验室,上海 200237)

摘要:通过原位法将细菌纤维素(BC)与聚乙二醇(PEG)20000复合,获得BC-PEG复合膜材料,制备了具有生物可降解性和优良力学性能、光学性能的新型复合膜材料。通过扫描电子显微镜(SEM)、紫外可见分光光度计、拉伸强度测试等分别对获得的复合膜材料的表观形貌、透光性能、力学性能等进行表征测试。结果显示,添加PEG20000到BC培养基中,其浓度为3.0 g/mL时可以促进BC的生长,SEM分析结果显示,PEG有效渗入BC微纤维中,与BC形成更为致密均匀的网络结构。获得的复合膜具有良好的力学性能,拉伸强度从纯BC的118.09 MPa提高到174.44 MPa。BC-PEG复合膜材料的透光性能极大提高,对紫外光有一定的吸收作用。

关键词:细菌纤维素;聚乙二醇;复合材料

中图分类号: TQ 321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0030-05

Preparation and Characterization of Bacterial Cellulose-Polyethylene Glycol Composites Membrane

Yu Dongyun, Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Bacterial cellulose (BC)-polyethylene glycol (PEG20000) composites were prepared by in-situ method, which was intended for bio-degradable materials with excellent mechanical property and high transparency. The morphology, optical transparency and mechanical properties of the obtained composites were characterized in proportion by scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectrophotometry, and tensile strength testing. The results show that adding polyethylene glycol 20000 into medium can promote the growth of bacterial cellulose at the concentration of 3.0 g/mL. The obtained composite membrane has good mechanical property, SEM analysis shows that PEG can effectively penetrated into the BC microfibrils, forming a dense and uniform network structure. The tensile strength can reach to 174.44 MPa, the level of pure BC is 118.09 MPa. Translucent performance of composite is greatly improved, the composite material can absorb UV at a certain level.

Keywords: bacterial cellulose; polyethylene glycol; composite

细菌纤维素(BC)是一种由生物细菌通过发酵方法合成的生物膜材料,与常见的植物纤维相比,所合成的薄膜由超细的纳米尺度的丝状纤维组成。同时它纯度极高。BC干膜结晶度在80%以上,同时具有良好的力学强度,拉伸强度在120 MPa左右^[1-5]。BC的形状和厚度在生产培养中具有可调控性,可以通过物理或者化学改性方法获得具有更优良性能的生物材料,有望在包装、食品、生物医用材料、液晶光电材料等多种领域获得应用^[6-11]。

聚乙二醇(PEG)是一种水溶性极好的聚醚类

高聚物,其由乙二醇聚合或者环氧乙烷逐步加成获得^[8-9]。PEG根据不同工艺,可具有不同分子量的高聚物。PEG的结构式为 $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})-\text{H}$, PEG不仅溶于水,而且可以溶解于大部分有机溶剂。PEG及其溶液没有毒性,无刺激性,在人体相容性上免疫原性低,PEG在人体中可以通过肾系统排除体外,从而不会在人体内积累,具备优良的生物相容性,在生物材料领域具有良好的应用前景,已被美国食品与医疗协会证实可应用于医用材料等多个领域^[11-15]。

通讯作者: 周晓东,教授,主要从事聚合物基复合材料制备及成型技术、聚合物物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料研究

E-mail: 252254603@qq.com

收稿日期: 2018-03-14

引用格式: 于冬云,陈袁曦,周晓东. 细菌纤维素-聚乙二醇复合膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(6):30-34.

Yu Dongyun, Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong. Preparation and characterization of bacterial cellulose-polyethylene glycol composites membrane [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):30-34.

通过将 BC 与 PEG 20000 复合,制备 BC-PEG 复合材料,对其微观结构、力学性能、光学性能等进行测试表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

木醋杆菌:菌种型号 A.xylinum 1.1812,中科院微生物研究所;

PEG20000、酵母浸膏:生物纯,上海天莲化工有限公司;

无水葡萄糖、乙醇、氢氧化钠:分析纯,国药试剂集团。

1.2 仪器与设备

恒温恒湿培养箱:LHS-150HC 型,上海一恒科技有限公司;

高压灭菌锅:YXQ-LS-18SI 型,上海博迅实业有限公司;

紫外可见分光光度计:TU-18010 型,北京普析通用仪器有限责任公司;

桌上型垂直洁净工作台:VD-850 型,苏净安泰仪器;

微机控制电子拉伸机:UH2502 型,优鸿测控技术(上海)有限公司;

恒温振荡器:THZ-98AB 型,上海一恒科学仪器有限公司;

真空扫描电子显微镜(SEM):S-4800 型,日本 Hitachi 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Thermo Nicolet 5700 型,美国 Nicolet 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:ESCALAB 250Xi 型,英国 Thermo Fisher 公司。

1.3 培养基的制备

(1) 发酵培养基。

分别取 7 g 葡萄糖,1.5 g 酵母浸膏,将称量好的药品放置于烧杯中,加入 1 mL 无水乙醇,用玻璃棒搅拌使其溶解于去离子水中,倒入量筒中加水配置成水溶液至需要的体积,置于 250 mL 锥形瓶中,用 1.0 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值为 6.8,报纸密封,置于高压灭菌锅中,121℃条件下灭菌 20 min。

(2) 种子培养基。

分别取 10 g 无水葡萄糖,1 g 酵母浸膏,称量好药品后置于烧杯中,加去离子水用玻璃棒搅拌溶解,用量筒定容至 100 mL 后转移至 250 mL 锥形瓶中,用 1.0 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值为 6.8,

报纸密封,置于高压灭菌锅中,121℃条件下灭菌 20 min。

(3) 接种。种子培养基在紫外灯下灭菌 15 min,接入先前已经于 30℃培养过 24 h 的种子培养基 10 mL,置于恒温振荡器中,于 30℃,150 r/min 培养 25 h。将发酵培养基和种子培养基置于洁净工作台,紫外灯下灭菌 15 min,每个培养基接种 10 mL 种子培养基。

(4) 放于恒温恒湿培养箱中,静置培养,BC 膜以及 BC-PEG 复合膜的厚度通过控制培养箱中细菌的生长时间来控制。

1.4 BC-PEG 复合膜的制备

(1) 原位复合。

在烧杯中配制不同浓度的 PEG 水溶液,分别称取 PEG 20000 质量为 1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 g,同步步骤 1.3,配置发酵培养基,分别定容至 100 mL,命名为 PEG1.0,PEG 2.0,PEG3.0,PEG4.0,PEG5.0,形成均相溶液,调节 pH 值为 6.8。分装入 250 mL 锥形瓶中,在高压锅中经过高温灭菌 20 min,接种后,置于 25℃恒温恒湿培养箱中,生长发酵 10 d。制备得到原位 BC-PEG 复合膜。

(2) 浸渍复合。

分别取 PEG 20000 为 1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 g 溶解于 100 mL 去离子水中搅拌溶解形成 PEG 溶液,将纯化后的纯 BC 浸渍于配置好的不同浓度的 PEG 溶液中:PEG1.0,PEG 2.0,PEG3.0,PEG4.0,PEG5.0,加热搅拌,80℃,500 r/min,搅拌 1 h。后用去离子水清洗 3 次,置于 45℃热烘箱中烘干。制备获得浸渍 BC-PEG 复合膜。

1.5 BC 以及 BC-PEG 复合膜的纯化与干燥

取出培养基中的纯 BC 膜或 BC-PEG 复合膜,置于清水中冲洗 24 h,后浸渍于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中 24 h,除去 BC 膜或 BC-PEG 复合膜表面的菌体等杂质,后再用去离子水冲洗 24 h,将膜置于 45℃烘箱中热风鼓风干燥获得干膜。用于 SEM 的 BC 或 BC-PEG 膜,先置于冰箱中冷冻 24 h,后通过冷冻干燥机在真空 -70℃条件下冻干。

1.6 性能测试与表征

(1) 培养基中 pH 以及残糖量测定。

取不同发酵时间的培养液,测定 pH 后用 DNS 溶液,通过紫外可见分光光度计,在 540 nm 波长下测定吸光度,并对比标准曲线得出发酵液中葡萄糖的含量即残糖量。

(2) FTIR 分析。

采用 KBr 压片后,将待测样品制成试样,在 FTIR 仪上进行测定,测试条件为:波长扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(3) SEM 分析。

将 BC 膜与 BC-PEG 复合膜冷冻干燥 24 h,用导电胶将薄膜粘于样品台上,经过真空喷金,10 kV 在 SEM 下观察材料表面和断面的形貌。

(4) 拉伸性能测试。

制备纤维素干膜样品尺寸为 $25 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,量其厚度,然后将样品放于微机控制电子拉伸机上待测,测量时的夹持长度为 15 mm,拉伸速率为 5 mm/min ,每一个数据为 12 个样品的拉伸强度平均值。根据式 (1) 求其平均值以及标准偏差。

$$\sigma_t = \frac{F_t}{b \times d} \quad (1)$$

式中: σ_t ——拉伸强度;

F_t ——拉伸最大载荷;

b ——试样原始宽度;

d ——试样原始厚度。

(5) XRD 分析。

将一定厚度经干燥后的 BC 及 BC-PEG 平整薄膜固定在框架上,使用 XRD 仪进行分析。Cu 靶,管流 40 mA,40 kV 高压,在 $2\theta=3^\circ \sim 75^\circ$ 范围内扫描,测试 BC 膜和复合膜的结晶度以及晶粒尺寸,材料结晶度 (Crl) 根据式 (2) 计算得出。

$$Crl = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: I_{200} —— $2\theta=22^\circ$ 的最大衍射强度;

I_{am} —— $2\theta=18^\circ$ 的衍射强度。

(6) 透光性能测试。

将经干燥后的 BC 以及 BC-PEG 平整薄膜剪成 $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的大小,测试前浸泡于 25°C 去离子水中,浸泡时间 24 h;样品置于固体样品池,使用紫外可见分光光度计,在 $300 \sim 900 \text{ nm}$ 波长范围内,测量其透光性能。光谱带宽 2 nm,响应时间 0.2 s,光源为氙灯和钨灯,设置中速波长,扫描步长 2.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 原位复合中残糖量的变化曲线

图 1 为原位复合 BC-PEG 培养过程中残糖量变化曲线。由图 1 可以看出,随着发酵时间的增加,初始两天,残糖量有轻微的上升波动,第 3 天后残糖

量快速下降,木醋杆菌大量消耗培养基中的葡萄糖。向培养基中加入不同浓度的 PEG,发现 PEG 3.0 残糖量下降趋势最剧烈,PEG 不能作为 BC 发酵过程中木醋杆菌的能量物质,PEG 的水溶液随着浓度增加黏度逐渐增大,木醋杆菌是严格的好氧菌,一定浓度的 PEG 可以提高 BC 的透气性,为木醋杆菌的生长提供氧气,促进 BC 的生成^[3-4]。但是 PEG 浓度继续增加时,培养液中黏度过大,阻碍木醋杆菌代谢养料的输送,生成 BC 能力下降。

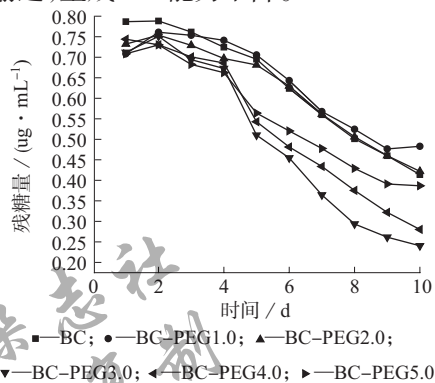


图 1 原位复合 BC-PEG 培养过程中残糖量变化曲线

2.2 BC-PEG 复合膜的 FTIR 分析

图 2 是 BC, PEG20000 和原位复合 PEG 的 BC-PEG 复合膜的 FTIR 谱图。

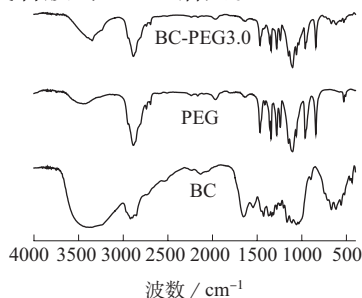


图 2 BC, PEG20000 和原位复合的 BC-PEG 复合膜的 FTIR 谱图

从图 2 可以看出,BC 在 3350 cm^{-1} 处有羟基—OH 的伸缩振动峰,高分子量的 PEG 含有的羟基数远低于低分子量 PEG 所含有羟基数,含有大量的—CH₂—,原位复合 PEG 的复合膜在 2850 cm^{-1} 附近的吸收峰与纯 BC 相比明显变宽,出现尖峰。在 1100 cm^{-1} 附近出现 C—O 键的伸缩振动特征峰,在 3400 cm^{-1} 附近有缔合—OH 的尖而宽的伸缩振动特征峰。FTIR 谱图中振动特征峰的差异显示出经过原位复合,PEG 和 BC 之间可以通过氢键以及范德华力相互作用,形成更致密均匀的纤维立体网络结构。

2.3 BC-PEG 复合膜的 SEM 形貌观察

图 3 为 BC 以及不同方式制备的 BC-PEG 膜

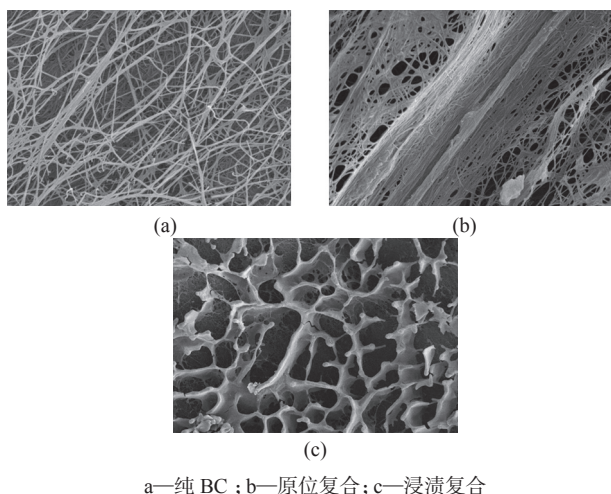


图3 BC以及不同方式制备的BC-PEG膜的SEM照片

的SEM照片。

由图3可以看出,BC中存在由纤维微纤丝经过立体结构相互缠绕连成的纤维网状结构,纯BC纤维光滑,没有其它附着物,丝带宽度大约为50~70 nm,纤维微纤丝排列较为杂乱,多孔结构,纤维微纤丝孔径宽度大约为5~30 μm ,孔径大小不均。向培养基中加入分子量较大的PEG20000后,PEG可以作为支架渗透到微纤丝中,形成更为致密均匀的立体网络结构,同时PEG20000还充当了类似结构支架的作用,与纤维微丝相互缠结,因此BC-PEG3.0的结构更加规整,致密均匀。比较图3a和图3c可以看出,浸渍PEG20000,PEG通过渗透逐渐进入BC微纤丝网络结构中,从外表面逐步渗透到内部空间,SEM图显示经过浸渍,PEG主要沿着外部纤维,干燥后形成蜂窝状多孔结构,孔径约30~50 μm ,浸渍PEG后,BC纤维变大,PEG可以逐步填充到BC原纤维的空白区域,渗透入BC,并彼此连结构成立体网络结构。

2.4 BC-PEG的力学性能

图4为不同复合方式获得的BC-PEG复合膜拉伸强度。由图4可以看出,随着加入培养基中PEG溶液浓度的增加,复合薄膜的拉伸强度与纯BC相比先增大后减小,在PEG3.0时拉伸强度最大,为174.44 MPa,与纯BC膜118.09 MPa相比,拉伸强度增加56.35 MPa,增加了47.72%。由图4b可见,随着PEG水溶液浓度的增加,浸渍复合薄膜的拉伸强度逐步降低。原位复合中PEG大分子与BC微纤相互缠结,形成更为致密均匀的立体网络结构;浸渍复合中,PEG由外表层逐渐渗透入内表层,PEG在BC表面聚集结晶,大大增加了复合薄膜材

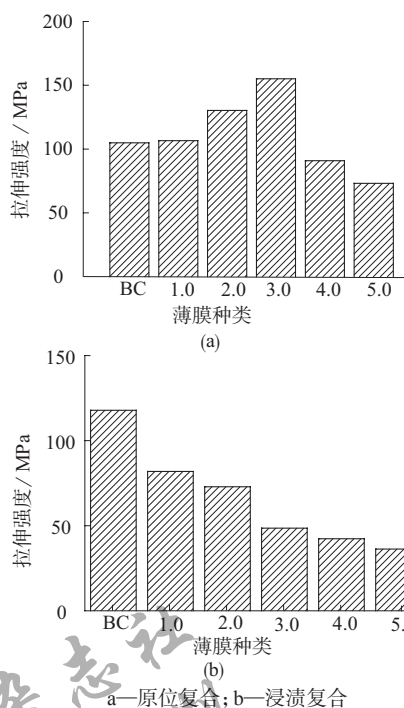


图4 不同复合方式获得的BC-PEG20000薄膜拉伸强度

2.5 XRD分析

图5是纯BC及BC-PEG复合膜的XRD图谱。纯BC的结晶度为88.13%,在 2θ 为 14.7° , 16.2° 和 22.6° 处出现衍射特征峰,对应于 $(\bar{1}10)$ (110) (200) 反射平面,干燥结晶过程期间 $(\bar{1}10)$ 面具有单向取向的选择性。经过分析计算,纯BC的结晶度为88.13%,原位复合获得的原位复合BC-PEG3.0的结晶度为93.21%,PEG加入培养基中,对BC的高结晶性没有明显影响。浸渍复合获得的浸渍复合BC-PEG 3.0结晶度为76.49%。浸渍复合BC-PEG后复合膜结晶度下降。

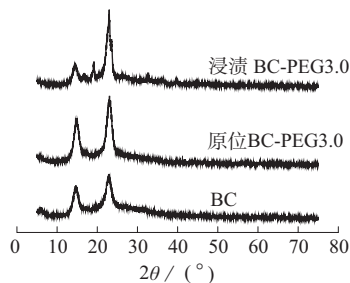


图5 BC和BC-PEG复合膜的XRD图

2.6 透光性能测试

图6是不同复合方法获得的BC-PEG膜的透光性能。图6a是原位培养10 d获得的BC-PEG膜材料经过热干风燥后在去离子水中浸泡24 h后在紫外可见分光光度计下所测的透光性能,从图6a

可以看出,复合 PEG 后的 BC-PEG 膜,相对纯 BC,透光性能都得到一定程度的提高,其中 BC-PEG 3.0 的透光性能最高,比纯 BC 提高了 44.04%,BC-PEG 5.0 复合膜的透光性能有所下降。BC 以及 BC-PEG 复合膜在紫外区 (300~400 nm) 透光性能迅速降低,表明复合膜可以吸收紫外光。图 6b 是通过浸渍法获得的 BC-PEG 复合膜的透光率随 PEG 浓度的增加呈现先增大后减小的趋势,PEG 浓度较低时,PEG 填充到 BC 纤维网络的孔隙中可以减少光的折射,膜的透光性能增加,当 PEG 浓度较大时,PEG 本身容易在 BC 表面结晶,PEG 结构与 BC 不同,阻碍了光路的传播,复合膜的透光性能下降。

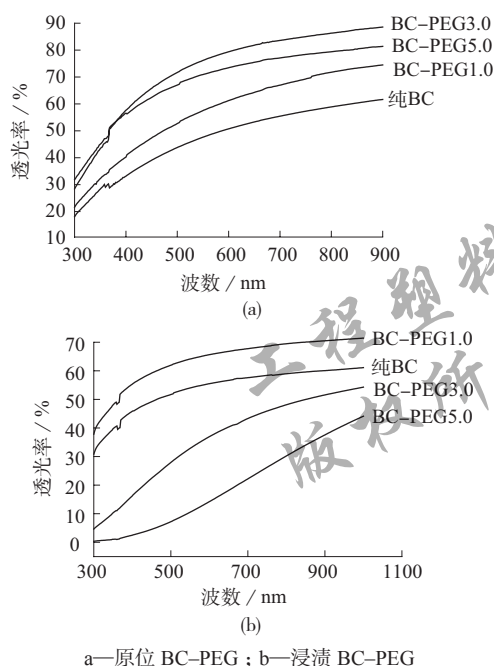


图 6 不同复合方法获得的 BC-PEG 膜的透光性能

3 结论

(1) 采用原位复合方法获得的复合膜具有更致密的空间网络结构,PEG 与 BC 相互缠结,PEG 填充到 BC 的空穴里,形成更加致密均匀的微观结构,BC-PEG 复合膜的拉伸强度,最高达到 174 MPa,相比纯 BC 膜最高提高 47.72%。浸渍法获得的 BC-PEG 复合膜材料,拉伸强度下降明显。

(2) 原位法制备的 BC-PEG 复合膜的透光性能明显提高,透光率较纯 BC 最高提高 44.04%,复合膜对于紫外光具有一定的吸收作用。浸渍法制备的 BC-PEG 复合膜透光性能没有明显的提高,总体随 PEG 浓度的下降而下降。

(3) 通过原位法,将 BC 与 PEG 20000 复合,可

以制备力学性能和透光性能更优良的 BC-PEG 复合膜材料。

参考文献

- [1] Cai Zhijiang, Kim J. Bacterial cellulose / poly(ethylene glycol) composite: Characterization and first evaluation of biocompatibility[J]. Cellulose, 2010, 17(1):83-91.
- [2] Khandelwal M, Windle A H, Hessler N. In situ tunability of bacteria produced cellulose by additives in the culture media[J]. J Master Sci, 2016, 51(10):4 839-4 844.
- [3] 张子扬,程斐,李若云,等. 醇类对木醋杆菌 JMCW-1 合成细菌纤维素的影响 [J]. 中国酿造, 2016, 35(7):99-101.
Zhang Ziyang, Cheng Fei, Li Ruoyun, et al. Effects of alcohols on the production of bacterial cellulose by acetobacter xylinus JMCW-1[J]. China Brewing, 2016, 35(7):99-101.
- [4] Numata Y, Sakata T, Furukawa H, et al. Bacterial cellulose gels with high mechanical strength[J]. Material Science and Engineering C, 2015, 47:57-62.
- [5] Castro C, Zuluaga R, Putaux J L, et al. Structural characterization of bacterial cellulose produced by gluconacetobacter swingsii. sp. from colombian agroindustrial waste[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84:96-102.
- [6] 杜倩雯,陈琳,钟春燕,等. BC/PVA/PEG 增强型复合水凝胶的制备及其表征 [J]. 广东化工, 2014, 41(16):17-18.
Du Qianwen, Chen Lin, Zhong Chunyan, et al. Production and characterization of bacterial cellulose-poly(vinyl alcohol)-poly(ethylene glycol) enhanced nanocomposite hydrogel[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(16):17-18.
- [7] Lin S P, Calvar I L, Jeffrey M. Biosynthesis, production and application of bacterial cellulose[J]. Cellulose, 2013, 20:2 191-2 219.
- [8] Shi Zhijun, Zhang Yue, Phillips G O, et al. Utilization of bacterial cellulose in food[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35(1):539-545.
- [9] Chiulun I, Frone A N, Panaitescu D M, et al. Surface properties, thermal, and mechanical characteristics of poly(vinyl alcohol)-starch-bacterial cellulose composite films[J]. Applied Polymer, 2018. DOI:10.1002 / APP.45800.
- [10] 杨眉,陈袁曦,于冬云,等. 细菌纤维素 / 聚乙烯醇复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(8):20-24.
Yang Mei, Chen Yuanxi, Yu Dongyun, et al. Preparation and characterization of bacterial cellulose / poly(vinyl alcohol) composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8):20-24.
- [11] Alexandre F, Lei Tao. Production and characterization of a new Bacterial cellulose / poly(vinyl alcohol) nanocomposite[J]. Materials, 2013, 6(5):1 956-1 966.
- [12] 何丽红,李文虎,李菁若,等. 聚乙二醇复合相变材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2014(1):71-74.

(4) BF / CF / TiO₂ 复合材料的力学性能最好, BF / CF 复合材料其次, BF / HSGF 复合材料最差。由于纳米 TiO₂ 粒子尺寸小,比表面积大,表面非配对原子多,活性高,易于与树脂形成化学或物理结合,界面结合较强,因此其改性的 BF / 纤维复合材料在力学性能方面明显好于未改性 BF / 纤维复合材料。BF / CF / TiO₂ 复合材料耐烧蚀性能最好。

(5) 纳米 TiO₂ 粒子改性 BF / 纤维复合材料的烧蚀形貌较好,烧蚀面较为均匀,烧蚀坑槽较浅,尤其是 BF / HSGF / TiO₂ 复合材料比 BF / HSGF 复合材料的烧蚀形貌明显变好。

参考文献

- [1] Hanu L G, Simon G P, Mansouri J, et al. Development of polymer-ceramic composites for improved fire resistance[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153(1):401-407.
 - [2] Hu Hong, Wan Shui, Zhou Rongxing. Prediction of the thermo-elastic properties of knitted structural composites using FEM[J]. Journal of Southeast University: English Edition, 2003, 19(3):280-282.
 - [3] Hamdani-Devarenes S, Pommier A, Longuet C, et al. Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices II. Analyses on composite residues from an industrial-based pyrolysis test[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9):1 562-1 572.
 - [4] Qin Yan, Ding Jie, Huang Zhixiong, et al. Microstructure and oxidation resistance of muscovite-glass frits loaded high silica cloth / boron-containing phenol-formaldehyde resin-based ceramifying composites[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 319:34-38.
 - [5] Chao C K, Tan C J. On the general solutions for annular problems with a point heat source[J]. Journal of Applied Mechanics, 2000, 67:2 501-2 519.
 - [6] Xu Wang, Shen Yapeng. A solution of the elliptic piezoelectric inclusion problem under uniform heat flux[J]. Int J Solids Structures, 2001, 38:2 503-2 516.
 - [7] Chen Tungyang, Shen H. Thermal conduction of a circular inclusion with variable interface parameter[J]. Int J Solids Structures, 2001, 38:3 081-3 097.
 - [8] 范真祥,程海峰,张长瑞,等. 热防护材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(1):13-16.
Fan Zhenxiang, Cheng Haifeng, Zhang Changrui, et al. Development of thermal protection materials[J]. Materials Review, 2005, 19(1):13-16.
 - [9] 钱春香,赵洪凯,熊佑明,等. 纳米 TiO₂ 粒子改性硼酚醛树脂的热性能分析 [J]. 功能材料, 2006, 37(7):1 114-1 117.
Qian Chunxiang, Zhao Hongkai, Xiong Youming, et al. The heat performance analysis of boron modified phenolic resin improved by nano-TiO₂[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(7):1 114-1 117.
 - [10] 柳洪超,吴立军. 硼酚醛树脂固化过程的红外表征 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(7):51-54.
Liu Hongchao, Wu Lijun. Infrared characterization of curing process of boron modified phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(7):51-54.
 - [11] 石敏先,黄志雄,秦岩,等. 一种低密度耐烧蚀聚合物基组合物. CN103319850A[P]. 2013-09-25.
Shi Minxian, Huang Zhixiong, Qin Yan, et al. Low density ablation resistant polymer base composites. CN103319850A[P]. 2013-09-25.
 - [12] Allen N S, Edge M, Corrales T, et al. Ageing and stabilisation of filled polymers: An overview[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 61(2):183-199.
 - [13] Gao Jungang, Liu Yanfang, Yang Liting. Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 63(1):19-22.
 - [14] Hamdani S, Longuet C, Perrin D, et al. Flame retardancy of silicone-based materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4):465-495.
 - [15] 黄赤,秦岩,黄志雄,等. 酚醛基烧蚀材料改性研究进展 [J]. 武汉理工大学学报, 2014(8):37-43.
Huang Chi, Qin Yan, Huang Zhixiong, et al. Recent modification research progress of phenolic-based ablative materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014(8):37-43.
-
- (上接第 34 页)
- He Lihong, Li Wenhui, Li Jingruo, et al. Research progress of polyethylene glycol composite phase change materials[J]. Materials Review, 2014(1):71-74.
- [13] 胡小洋,陈红,张艳霞,等. 聚乙二醇及其衍生物改性生物医用材料表面的血液相容性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 23(6):127-131.
Hu Xiaoyang, Chen Hong, Zhang Yanxia, et al. Blood compatibility of polyethylene glycol and its derivatives modified biomedical materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 23(6):127-131.
- [14] 严涵,杨延慧,崔园园,等. 聚乙二醇在生物材料中的应用研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(25):15 189-15 191, 15 197.
Yan Han, Yang Yanhui, Cui Yuanyuan, et al. The research and application of polyethylene glycol as biomaterial[J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2011, 39(25):15 189-15 191, 15 197.
- [15] Lu Yang, Li Juan, Wang Guangji. In vitro and in vivo evaluation of mPEG-PLA modified liposomes loaded glycyrrhetic acid[J]. Int J Pharm, 2008, 356(1):274-281.