

聚乳酸基抗菌材料的制备与性能表征

苟孝斌 彭龙贵* 朱江花 程焕全 张 新

(西安科技大学材料学院, 西安 710054)

摘 要 采用静电纺丝法在乳液聚合条件下制备了聚乳酸(PLA)基负载有机改性膨润土[O-MMT-P(2,3-DMA)]吸附有金属离子的抗菌材料,分别为:Ag⁺/O-MMT-P(2,3-DMA)负载 PLA、Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA)负载 PLA、Ag⁺/Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA)负载 PLA 这 3 种抗菌材料,并通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、热重(TG)和扫描电镜(SEM)等手段表征了所制抗菌材料的结构与组成。结果表明:通过乳液聚合成功合成了 O-MMT-P(2,3-DMA);改性有机物已经插入膨润土层间,聚合反应未曾改变有机改性膨润土的化学组成与层间结构;抗菌功能填料最佳量为 0.5%。Ag⁺/Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA)负载 PLA 抗菌材料对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌的抗菌率达到了 92.9%和 92.2%,Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA)负载 PLA 抗菌材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率为 21.9%和 23.6%,Ag⁺/O-MMT-P(2,3-DMA)负载 PLA 抗菌材料对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌的抗菌率达 77.7%和 73.7%。

关键词 有机改性,膨润土,聚乳酸,抗菌,乳液聚合

中图分类号 TQ342.94

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0217-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.049

Synthesis and characterization of PLA-based antibacterial material

Gou Xiaobin Peng Longgui Zhu Jianghua Cheng Huanquan Zhang Xin

(Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract An antibacterial material containing polylactic acid(PLA)-based organically modified bentonite (O-MMT-P(2,3-DMA) adsorbed with metal ions was prepared by electrospinning method under emulsion polymerization condition. The three kinds of antibacterial materials were Ag⁺/O-MMT-P(2,3-DMA) load PLA, Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA) load PLA, Ag⁺/Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA) Load PLA respectively. The structure and composition of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEM). The results shown that: O-MMT-P(2,3-DMA) was successfully synthesized by emulsion polymerization. The modified organic matter was inserted between the layers of bentonite, and the polymerization reaction was not changed the chemical composition and interlayer structure of the organic modified bentonite. The optimal amount of filler was 0.5%. The antibacterial rate of Ag⁺/Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA) loaded PLA against Escherichia coli and Staphylococcus aureus reached 92.9% and 92.2%, the antibacterial rate of Ni²⁺/O-MMT-P(2,3-DMA) loaded PLA on E.coli and Staphylococcus aureus was 21.9% and 23.6%, the antibacterial rate of Ag⁺/O-MMT-P(2,3-DMA) loaded PLA on E.coli and Staphylococcus aureus reached 77.7% and 73.7% respectively.

Key words organic modification, bentonite, polylactic acid, antibacterial, emulsion polymerization

近年来,细菌与病毒造成的疾病越来越多,威胁着人们的健康^[1-2],只能依靠层出不穷的抗菌剂来抗菌与杀菌^[3-5]。但目前抗菌剂多数以吸附银离子进行抗菌^[6],虽然抗菌机体具有抗菌性,但是载体的可

降解性能差^[7]、安全性能差^[8]、污染环境^[9],再加上抗生素的滥用,久而久之就会产生耐药菌等超级细菌^[10-11],威胁着人们的身体健康。诸多问题亟待解决,因此研发无毒、绿色环保、可降解型抗菌剂的需

收稿日期:2019-12-07;修回日期:2021-02-16

作者简介:苟孝斌(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为抗菌材料、吸附材料等功能高分子材料,E-mail:1158319786@qq.com

通讯作者:彭龙贵,E-mail:penglonggui@163.com。

求愈发迫切^[12-15]。

故而针对这一问题,国内外专家学者进行了广泛研究。Fei 等^[16]利用聚乳酸(PLA)与茶多酚(TP)复合制备纳米纤维膜,表明该复合膜的抗菌效果较好;Zhang 等^[17]以白炭黑为载体,采用溶胶-凝胶法制备了无机铜镧抗菌材料,测试显示该材料抗菌率较为优异;基于绿色环保的研究理念,聚乳酸以其优异的生物相容性^[18]、较好的机械强度与刚度、可加工性能、可降解性能以及环境友好型的特性,引起了科研工作者的注意^[19-20]。以聚乳酸基为载体的抗菌材料逐渐被人们所关注,但是目前以聚乳酸为载体制备抗菌材料的研究较少。

本研究以聚乳酸为载体,采用静电纺丝法,利用有机改性膨润土后乳液聚合法制备抗菌材料作为功能填料,再聚合具有抗菌性能的纤维丝;并考察了该材料的结构、性能及其抗菌性能之间的联系,以期对构建有机-无机-金属离子相互掺杂的新材料在抗菌领域的应用有一定的探索作用。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

钙基膨润土(Ca-MMT),河北石家庄;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯),西安天茂化工有限公司;2,3-二甲基苯胺(2,3-DMA,分析纯)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯),湖北鸿鑫瑞宇精细化工有限公司;硝酸银(分析纯),上海鳌鑫实业有限公司;硫酸镍(分析纯),上海凇恩科技发展有限公司;过硫酸铵(APS,分析纯),常州市弘裕化工有限公司;营养琼脂,上海斯凰生物科技有限公司;氯化钠(分析纯),南京甲乙信维化工有限公司;聚乳酸(PLA,分子量 10 万),上海户实医药科技有限公司;二氯甲烷(DCM,分析纯),浙江海蓝化工集团有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),南京化学试剂股份有限公司;胰蛋白胨(分析纯),山东英朗生物科技有限公司;牛肉膏(分析纯),沈阳化学试剂厂。

红外光谱仪(FT-IR, Nicolet is10 型),美国尼高力仪器公司;X 射线衍射仪(XRD, XRD-7000 型),日本岛津公司;热重分析仪(TG, 200PC 型),德国 NETZSCH 公司;立式高温蒸汽灭菌器(LDZX-75KBS 型),上海申安医疗器械厂;恒温培养箱(GSP-9050MBE 型),上海博迅医疗设备厂。

1.2 实验步骤

钙基膨润土的制备:按 1:10 的质量比称取矿石

膨润土、水,将二者完全混合。待混合物完全沉淀时,把上层悬浮液倒出,进行过滤干燥,即得钙基膨润土。

有机改性膨润土的制备:称取钙基膨润土制成泥浆,按钙基膨润土质量的 4% 称取 Na_2CO_3 ,在恒温水浴中搅拌,反应 2h。待钠化后,将 CTAB 加入浆料中,置于 70℃ 水浴,搅拌 2h,取悬浮液离心,在 80℃ 环境下烘 24h,研磨后即得有机改性膨润土(O-MMT)。

O-MMT-P(2,3-DMA)的制备:将 SDBS 与 100mL 水以一定比例混合,滴入 1mol/L 盐酸搅拌至完全溶解。搅拌下滴入 2,3-DMA,使溶液呈白色。超声条件下,加入有机改性膨润土,反应 15min。室温下,在三口烧瓶中加入混合溶液,将 APS 溶于一定的去离子水中,在 30min 内滴入混合溶液体系中。最后,用 30mL 饱和 NaCl 溶液进行破乳、水洗、干燥。

抗菌微球的制备:配备 40mg/L Ag^+ 溶液和 200mg/L Ni^{2+} 溶液,将 O-MMT-P(2,3-DMA)分批加入并震荡。在 8000r/min 转速下离心后,测定 Ag^+ 和 Ni^{2+} 的平衡浓度,通过干燥制备 $\text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 、 $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 。

聚乳酸负载抗菌微球的制备:DCM 和 DMF 按 7:3 的体积比称量作为纺丝溶剂,称取占混合溶剂质量 10% 的聚乳酸进行混合并密封,磁力搅拌下,至 PLA 完全溶解,再加入 0.5% 的 $\text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 和 $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 抗菌微球,复合后即得纺丝原液。

准备纺丝:注射器内注入纺丝原液,用 9mm 针作为静电纺丝毛细管,高压电源正极与毛细管连接,高压电源负极与接收板连接,电压 18kV,接收板中心和毛细管处于水平线上,纺丝距离为 17cm,纺丝流速为 1.0mL/h,以铝箔涂布板为接收板,收集聚乳酸纺丝纤维。

培养细菌:称取 33g 营养琼脂与 1000mL 去离子水,并进行混合,灭菌 30min 作为培养液。按比例称取培养基成分,溶于蒸馏水中,完全溶解后,分别置于锥形瓶和试管中。随后,将已灭菌、未固化的培养液倒入无菌培养皿中,每个培养皿倒入 10mL,水平放置使之固化。最后进行细菌接种,37℃ 下培养 18h,可得 108cells/mL 细菌浓度。

抗菌测试:将细菌稀释液移入平板培养基中,并

用干净玻璃棒,均匀涂抹稀释液,在细菌培养基中放置制备的抗菌纤维,涂抹均匀。在培养箱中,倒置平板培养基,37℃培养 24h,测试抗菌效果。抗菌率按照式(1)计算。

$$R(\%) = \left(\frac{A - B}{A \times 100} \right) \quad (1)$$

式中, R 为抗菌率/%; A 为样本振荡前平均菌落数; B 为样本振荡后平均菌落数。

1.3 表征与分析

采用 XRD 测试试样的物相组成并进行分析,管压 40kV,管电流 30mA,以 Cu 靶 $K\alpha$ 为射线,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 2θ 为 $0 \sim 60^\circ$;采用 FT-IR 分析试样的结构,KBr 压片,扫描范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$;采用 TG 对试样进行热性能分析,温度范围 $3 \sim 800^\circ\text{C}$;采用 SEM 测试试样的微观形貌,将纤维从铝箔上剥离下来,对纤维进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 O-MMT-P(2,3-DMA)表征分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 O-MMT 和 O-MMT-P(2,3-DMA)的 XRD 谱图。

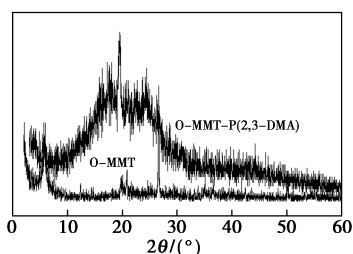


图 1 O-MMT 和 O-MMT-P(2,3-DMA)的 XRD 谱图

由图可见,用 CTAB 对膨润土进行有机改性,在 $2\theta = 5 \sim 5.5^\circ$ 范围内有一个衍射峰,O-MMT-P(2,3-DMA)的 XRD 谱图中也出现了相应的峰;在 $2\theta = 15^\circ$ 、 25.8° 附近时,O-MMT-P(2,3-DMA)的 XRD 射线衍射扫描在 $2\theta = 15^\circ$ 、 25.8° 附近有衍射峰,表明出现了类似的聚苯胺结构。进一步判断 O-MMT-P(2,3-DMA)的制备比较成功。

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为 O-MMT 和 O-MMT-P(2,3-DMA)的 FT-IR 谱图。由图可见, $1400 \sim 1380\text{cm}^{-1}$ 范围内有变形振动的特征吸收峰,表明该结构存在甲基; 1320cm^{-1} 处的 C—N 拉伸振动特征峰表明存在醌环结构; 1270cm^{-1} 处特征峰在一定程度上证明了 P(2,3-DMA)中存在苯环结构和胺单元。O-MMT

在 2360cm^{-1} 附近有显著的伸展振动吸收峰,表明膨润土层已成功被 CTAB 插层成功。

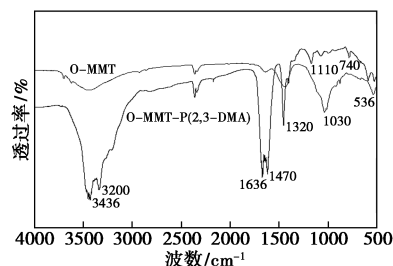


图 2 O-MMT 和 O-MMT-P(2,3-DMA)的 FT-IR 谱图

2.1.3 TG 分析

O-MMT-P(2,3-DMA)的 TG 曲线见图 3。

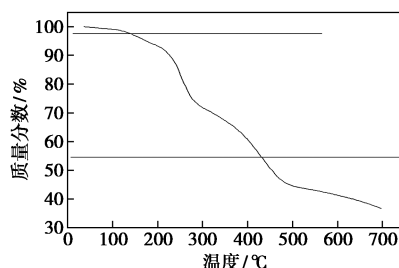


图 3 O-MMT-P(2,3-DMA)的 TG 曲线图

由图可见,O-MMT-P(2,3-DMA)有 3 个失重梯度,第一个梯度对应于 P(2,3DMA)的水分,是由高温蒸发引起的;第二个梯度是由于 P(2,3DMA)中剩余单体 2,3-DMA 在 240°C 附近的损失造成的,即 2,3-DMA 分解的温度;第三梯度的质量损失是由分子链的热降解引起的。

2.2 O-MMT-P(2,3-DMA)吸附 Ag^+ 、 Ni^{2+} 测试

通过考察 O-MMT-P(2,3-DMA)对 Ag^+ 、 Ni^{2+} 的吸附性能,进而制备抗菌材料,结果见图 4。

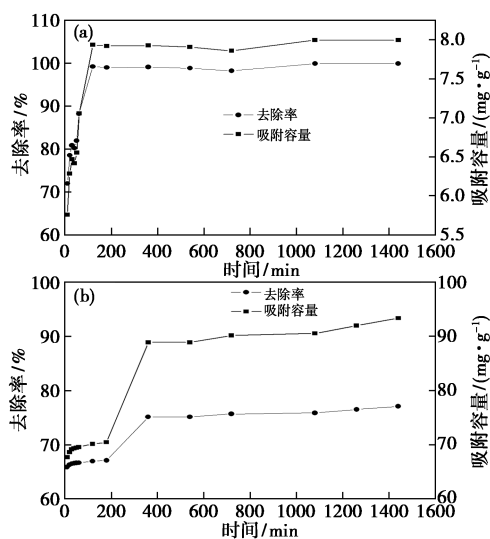


图 4 时间对 O-MMT-P(2,3-DMA)吸附 Ag^+ (a) 和 Ni^{2+} (b) 的影响

由图可见, O-MMT-P(2,3-DMA)对 Ag^+ 的吸附容量随着时间的推移逐渐增大, 60min 后, 吸附速率变慢, 120min 后吸附量不变。这是由于 Ag^+ 的吸附达到饱和, 24h 后去除率达 99.2%, 平衡时的吸附容量为 7.99mg/g。

另外, O-MMT-P(2,3-DMA)对 Ni^{2+} 的吸附容量也随时间延长而增加, 前 180min 几乎处于一个缓慢的吸附阶段, 360min 出现拐点, 吸附速率加快, 360min 后, Ni^{2+} 的吸附速率出现一个平台阶段, 达到吸附平衡。24h 后吸附容量为 30.835mg/g, 对 Ni^{2+} 的去除率为 77.09%。

2.3 SEM 分析

按照聚乳酸 10%, 静电纺丝电压 18kV, 距离 17cm, 毛细管流速 1.0mL/h, 分别添加 0、0.25%、0.5%、0.75% 的抗菌功能填料, 制备系列抗菌纤维, 通过 SEM 观察它们的微观形貌, 结果见图 5。

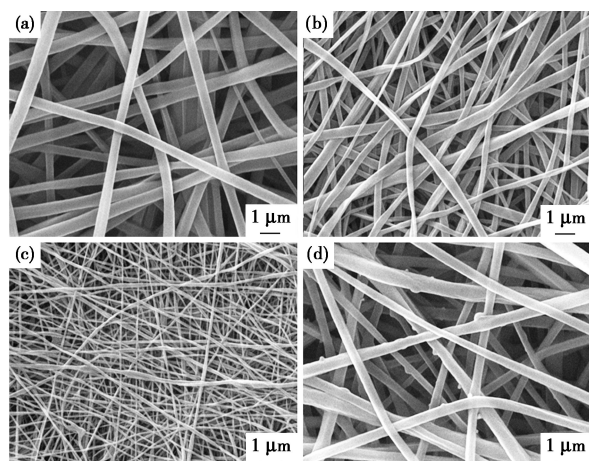


图 5 抗菌功能填料对抗菌纤维微观形貌的影响
[(a)0%;(b)0.25%;(c)0.5%;(d)0.75%]

由图可见, 当抗菌填料含量不同时, PLA 负载抗菌材料纺丝原液都能制备出连续的抗菌纤维, 但是随着抗菌功能填料含量的增加, 纤维出现直径不均匀的现象, 当添加量为 0.75% 时, 纤维直径越来越不均匀, 并且在纤维表面出现白色颗粒物。出现这种现象的原因是, 抗菌功能填料的添加, 使纺丝原液浓度增加, 增加了纺丝难度, 纤维直径变细, 出现白色颗粒。因而最佳的抗菌功能填料添加量为 0.5%, 进而制备出其他两种抗菌纤维。

2.4 负载 PLA 抗菌材料的抗菌纤维的抗菌性能分析

通过静电纺丝法制备 $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 负载聚乳酸的纤维材料, 并对其进行抗菌测试, 经抗菌率计算可直接看出 3 种负载 PLA 抗

菌纤维材料抗菌率的大小, 见表 1。

表 1 3 种 PLA 负载抗菌纤维丝的抗菌数据

抗菌剂种类 (含量为 0.5%)	对大肠杆菌的 抗菌率/%	对金黄色 葡萄球菌的 抗菌率/%
PLA	0	0
$\text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$	77.7	73.7
$\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$	21.9	23.6
$\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$	92.9	92.2

从表 1 可见, 3 种抗菌纤维的抗菌能力排序为 $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA}) > \text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA}) > \text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 。其中, $\text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 与 $\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 对大肠杆菌的抗菌率分别为 77.7% 和 21.9%。而 $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 对大肠杆菌的抗菌率为 92.9%, 其对金黄色葡萄球菌也有类似的抗菌效果, 抗菌率为 92.2%。结果表明, 在抗菌纤维中同时存在 Ag^+ 和 Ni^{2+} 时, 抗菌纤维的抗菌性能有了很大的提高。这是因为在抗菌过程中, CTAB 与 2,3-DMA 的单一存在, 可能有一定的抗菌效果, 但两者共存时, 两者也有协同抗菌作用。另外, $\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能最差, 抗菌率分别为 21.9% 和 23.6%。 $\text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 负载 PLA 抗菌材料对大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 77.7% 和 73.7%, 抗菌效果居中。

3 结论

(1) XRD 分析表明, 合成了 O-MMT-P(2,3-DMA); FT-IR 分析表明, 该聚合物的合成没有改变有机改性膨润土的功能官能团; TG 测试显示失重分为 3 个阶段, 结合 FT-IR 分析, 本实验合成了 O-MMT-P(2,3-DMA)。

(2) 抗菌纤维长丝的 SEM 分析表明, 随着抗菌功能填料含量的增加, 抗菌纤维长丝的直径逐渐变细, 并会出现白色颗粒。进一步分析得出, 抗菌功能填料的最佳添加量为 0.5%。

(3) 根据抗菌实验的抗菌率数据分析, 3 种抗菌纤维的抗菌强弱特性为: $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA}) > \text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA}) > \text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 。 $\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别

为 92.9% 和 92.2%, $\text{Ag}^+/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 77.7% 和 73.7%。 $\text{Ni}^{2+}/\text{O-MMT-P}(2,3\text{-DMA})$ 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能最差, 抗菌率分别为 21.9% 和 23.6%。

参考文献

- [1] Cheng W, Zhang Z, Xu R, et al. Incorporation of bacteriophages in polycaprolactone/collagen fibers for antibacterial hemostatic dual-function [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2018, 106(7): 2588-2595.
- [2] 韩瑞涛, 赵磊, 唐二军, 等. ATRP 法接枝卤胺分子制备纤维素共聚物抗菌材料[J]. *化工学报*, 2018, 69(S1): 162-167.
- [3] Davies D. Understanding biofilm resistance to antibacterial agents [J]. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2003, 2(2): 114-122.
- [4] Shi H, Xue L, Gao A, et al. Dual layer hollow fiber PVDF ultra-filtration membranes containing Ag nano-particle loaded zeolite with longer term anti-bacterial capacity in salt water [J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(9): 2159-2167.
- [5] Kamonthip S, Kanjana M, Penwisa P, et al. Preparation of Cu-BTC/PVA fibers with antibacterial applications [J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(7): 1373-1378.
- [6] 姜苗苗. Ag-Zn 复合抗菌材料的制备及其应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [7] Lin L, Gong W, Wang X, et al. Preparation and characterizations of antibacterial PET-based hollow fibers containing silver particles [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(9): 1375-1377.
- [8] 马占芳, 隋铭皓, 袁博杰, 等. 季铵盐/纳米银灭活水中细菌效能研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2019, 51(8): 29-36.
- [9] 蒙景茹, 段超, 孟欣, 等. 银系金属有机框架物与纤维素纤维复合抗菌材料的制备及性能研究[J]. *中国造纸*, 2018, 37(5): 14-19.
- [10] 秦静. 阳离子抗菌聚合物分子设计与性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018.
- [11] 屈磊磊. 不同环境下携带耐药基因的细菌传播动力学研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [12] 陈锐. 季铵盐类接触型抗菌材料的制备及其性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [13] 徐汝珍. 可降解纳米抗菌 PE 膜的制备及应用[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2019.
- [14] 何臣臣, 刘源森, 徐长安, 等. 微波辅助合成载银蒙脱土/水性聚氨酯纳米复合抗菌材料的制备及表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(7): 167-171.
- [15] 赵宇翔, 王静, 冀志江, 等. 硅藻土负载石榴皮提取物抗菌复合材料的制备与研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(8): 2593-2600.
- [16] Fei Yanna, Gao Weidong, Wang Hongbo, et al. Antibacterial mechanism and performance of PLA/TP composed nanofiber membrane [J]. *Journal of Textile Research*, 2013, 34(8): 6.
- [17] Zhang Bin, Lin Yan, Tang Xiaoning, et al. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of Cu-inorganic antibacterial material containing lanthanum [J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(S1): 451-455.
- [18] Munteanu B S, Aytac Z, Priope G M, et al. Poly(lactic acid (PLA)/silver-NP/vitamin E bionanocomposite electrospun nanofibers with antibacterial and antioxidant activity [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(10): 2643.
- [19] Cai S, Pourdeyhyimi B, Lobo E G. Industrial-scale fabrication of an osteogenic and antibacterial PLA/silver-loaded calcium phosphate composite with significantly reduced cytotoxicity [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2018, 000B: 1-11.
- [20] Toncheva A, Mincheva R, Kancheva M, et al. Antibacterial PLA/PEG electrospun fibers: comparative study between grafting and blending PEG [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 75: 223-233.
- [20] Lou T, Yan X, Wang X. Chitosan coated polyacrylonitrile nanofibrous mat for dye adsorption [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135: 919-925.
- [21] 岳甜甜, 龙云泽. 静电纺羧甲基壳聚糖纤维膜对延长圣女果货架期的影响, 第三届“中国国际复合材料科技大会”会议论文集[C]. 杭州: 中国复合材料学会, 2017.
- [22] 韦何雯, 徐广伟. 壳聚糖纳米纤维膜在肉品保鲜中的应用前景[J]. *食品安全导刊*, 2018(6): 109.
- [23] Katayoon, Kalantari M, Afifi A H, et al. Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer-Review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 12(11): 14365.
- [24] Yue T, Li X, Wang X, et al. Electrospinning of carboxymethyl chitosan/polyoxyethylene oxide nanofibers for fruit fresh-keeping [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 239.
- [25] 李硕. 静电纺聚乙烯醇/壳聚糖纳米纤维膜及其结构与性能[D]. 江苏: 苏州大学, 2017.
- [26] 崔书健. 抑菌又养颜的壳聚糖纤维[J]. *纺织科学研究*, 2019(5): 66-67.
- [15] Jin S, Li J D, Wang J, et al. Electrospun silver ion-loaded calcium phosphate/chitosan antibacterial composite fibrous membranes for guided bone regeneration [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2018, 13: 4591-4605.
- [16] Shrestha B K, Mousa H M, Tiwari A P, et al. Development of polyamide-6,6/chitosan electrospun hybrid nanofibrous scaffolds for tissue engineering application [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 94(3): 148.
- [17] Fiqrianti I A, Prihartini W, Manaf M A, et al. Poly-L-lactic acid (PLLA)-chitosan-collagen electrospun tube for vascular graft application [J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2018, 9(2): 32-44.
- [18] 林燕萍, 杨陈. 羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜的制备及对铜离子的吸附性能研究[J]. *毛纺科技*, 2018, 46(2): 30-33.
- [19] Li Z, Li T, An L, et al. Highly efficient chromium(VI) adsorption with nanofibrous filter paper prepared through electrospinning chitosan/polymethylmethacrylate composite [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 59(10): 119-1262.

(上接第 216 页)