

静电纺丝羽毛角蛋白纳米纤维膜的交联改性研究

陈 曼 何 明 郭妍婷 尹国强*

(仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

摘 要 将羽毛角蛋白(FK)、聚乙烯醇(PVA)及聚氧化乙烯(PEO)共混,利用静电纺丝加工技术制备 FK 纳米纤维膜,并使用戊二醛对其进行交联改性。利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪、接触角测量仪及电子万能试验机对交联前后纤维膜的形貌、结构、热稳定性、抗水性以及力学性能进行了测试和表征。结果表明:交联前纳米纤维膜的纤维结构均匀且光滑;随着交联剂戊二醛含量的增加,纤维膜形貌变化不大,热稳定性有所提高,接触角及力学性能增加较明显。当戊二醛质量占纺丝液溶质质量的 15% 时,纳米纤维膜的接触角大约是交联前的 4 倍,抗拉强度增至交联前的 2.8 倍。

关键词 鸡毛角蛋白,静电纺丝,交联改性

Study on the crosslinking of feather keratin blend nanofiber by electrospinning

Chen Man He Ming Guo Yanting Yin Guoqiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract Feather keratin (FK) was successfully blended with poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(ethylene oxide) (PEO). Then FK/PVA/PEO blend nanofibers were fabricated through electrospinning process. The glutaraldehyde was used as a crosslinker to improve the performance of blend nanofibers. The crosslinked nanofibers were characterized using scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), water contact angle and universal testing machine. The results indicated that when the content of glutaraldehyde increased, the fiber morphology did not show any significant differences, whereas the fiber diameters were bigger than the uncrosslinked nanofibers. When the content of glutaraldehyde increased, the thermal stability increased, the contact angle and mechanical properties increased more obviously. The blend nanofibers with 15%-glutaraldehyde showed good water resistance properties and mechanical properties. The contact angle and tensile strength of nanofiber membrane were about 4 times and 2.8 times than the uncrosslinked nanofibers, respectively.

Key words feather keratin, electrospinning technology, crosslinking modification

据统计我国每年被废弃的鸡毛高达百万吨以上,除了极少量用于动物饲料添加剂^[1]、皮革纺织品^[2]、高吸水性树脂^[3]等领域外,大部分通过焚烧和填埋等方法处理,浪费蛋白资源的同时严重污染环境。因此加强对鸡毛的开发利用迫在眉睫。鸡毛中含有丰富的羽毛角蛋白(FK),FK 具有良好的生物相容性、无免疫原性、可促进伤口愈合等生物学功能,为其应用于生物医用材料领域奠定了基础^[4]。

静电纺丝是制备纳米材料的加工方法,其工作

原理是在高压电场作用下克服高分子溶液的表面张力,产生“泰勒锥”,随着溶剂的挥发,薄膜最终在接收器表面沉积^[5]。利用静电纺丝技术单独纺丝时角蛋白成膜困难,制备的膜材料力学性能差^[6]。而利用合成高分子材料制备纳米纤维膜虽然力学性能、可纺性好,但是应用到生物医用材料中,其细胞识别信号能力差,细胞难以在膜材料上附着、迁移和增殖^[7]。将 FK 与高分子聚合物混纺可取长补短,从而制备出性能优良的膜材料。

基金项目:广东省科技计划项目(2013B010403029);广东省自然科学基金项目(2016A030313371)

作者简介:陈曼(1992-),女,研究生,主要从事功能高分子材料研究。

联系人:尹国强(1967-),男,教授,主要从事功能高分子材料研究。

目前与 FK 相容性良好的高分子材料有聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)等。李佳^[8]研究了人发角蛋白/PEO 纳米纤维膜中 2 个组分质量比对膜形貌的影响。研究表明,当组分质量比为 70:30~30:70 时可得到纤维均匀、光滑、无珠节的纳米纤维膜。李帅^[9]研究了羊毛角蛋白/PVA 纳米纤维膜的力学性能。研究发现随着 PVA 含量增加,纤维膜力学性能得到明显改善。虽然共混改性可在一定程度上改善膜材料的力学性能,但是依然无法满足理想医用材料的要求,而且 PVA 与 PEO 的强亲水性使得膜材料抗水性能极差,所以进行交联改性十分必要。

醛类交联剂常被用于蛋白质材料的交联改性,同型双功能交联剂戊二醛的 2 个醛基可与角蛋白的伯氨基形成席夫碱,从而形成三维网状结构。另外,戊二醛也能与 PVA 的羟基发生交联反应^[10-11],从而提高角蛋白纳米纤维膜的稳定性。

国内外多采用 FK 与 PVA 共混或 FK 与 PEO 共混的方式制备 FK 纳米纤维膜,而静电纺丝法制备的 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜却鲜有文献报道。本研究制备了三元共混膜并考察了在纺丝液中加入不同含量戊二醛对三元共混膜综合性能的影响,以期制备出性能优良的 FK 纳米纤维膜。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

羽毛粉,市场收集的新鲜鸡毛,经清洗、烘干,用粉碎机粉碎成粉末。过氧乙酸(分析纯),天津福晨化学试剂厂;戊二醛(纯度 50%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;PVA(醇解度为 87.0%~89.0%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;PEO(相对分子质量 4×10^5),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;溴化钠(分析纯),天津福晨化学试剂厂。

静电纺丝机(ET-2535DC 型),北京永康乐业科技发展有限公司;扫描电子显微镜(SEM, EVO18 型),德国蔡司公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum 100 型),美国 PE 公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司);热重分析仪(TG, TG209F1 型),德国 NETZSCH 公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC214 型),德国 NETZSCH 公司;接触角测量仪(DSA100 型),德国 KRÜSS 公司;电子万能试验机(CMT6503 型),美特斯深圳工业有限公司。

1.2 FK 的提取

将过氧乙酸 1、过氧乙酸 2 的溶液混合,静置 24h 后备用。将鸡毛放入配制好的过氧乙酸混合液中,于 60℃ 水浴搅拌 80min。用滤布过滤,滤液装入透析袋(截留相对分子质量 12000~14000),在去离子水中进行透析。每隔 12h 换一次去离子水,透析 72h 即可抽滤,将抽滤所得固体放入烘箱,于 50℃ 干燥处理,最终得到淡黄色 FK 固体,将 FK 固体用研钵磨成粉末待用。

1.3 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜的制备

1.3.1 纺丝液的制备

将 FK 粉末溶于去离子水中,加入少量 NaOH 溶液至 pH=8~9,于 50℃ 水浴搅拌 30min,制成 FK 溶液以备用。称取一定量 PVA 粉末,加入去离子水,80℃ 水浴加热 8h,溶解得无色透明 PVA 溶液以备用。取一定量 PEO 粉末,加入去离子水,于 50℃ 水浴搅拌 5h,制成 PEO 水溶液以备用。取 5 份 11.2g PVA 溶液,4.8g PEO 溶液,4g FK 溶液于 5 个烧杯中,分别取占纺丝液溶质质量 0%、6%、9%、12% 和 15% 的戊二醛于纺丝液中,搅拌均匀后放入超声清洗仪中超声去泡,以备后续静电纺丝使用。根据戊二醛含量,制备的共混膜分别命名为 FK/PVA/PEO、6%-G、9%-G、12%-G 和 15%-G。

1.3.2 静电纺丝

采用 ET-2535DC 型静电纺丝机制备纳米纤维膜。取一定量纺丝液于注射器中,固定在恒流泵上,在接收器上铺一层铝箔纸,用于接收静电纺丝膜。设定流速为 0.05mL/h,距离为 12cm,电压为 17kV。纺丝完成后,将铝箔纸取下,干燥条件下保存以备后续测试分析使用。

1.4 测试与表征

将样品放入喷金室喷金,采用扫描电子显微镜对样品表面形态进行表征,加速电压为 15kV。利用 Image Pro plus 软件对扫描电镜照片中纤维的直径进行统计,每张照片随机选取 100 根纤维。采用傅里叶变换红外光谱仪对样品结构进行表征。测试条件:扫描范围 $500 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 4 次。采用 X 射线衍射仪在氮气保护条件下对样品进行测试。测试条件:Cu 靶 $K\alpha$ 射线,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描范围 $5 \sim 50^\circ$ 。采用热重分析仪对样品热稳定性进行表征,升温速率 $10^\circ \text{C}/\text{min}$,氮气保护,测量温度范围 $40 \sim 700^\circ \text{C}$ 。采用差示扫描量热仪对样品进行表征,升温速率为 $10^\circ \text{C}/\text{min}$,氮气保护,测量温度范围 $20 \sim 300^\circ \text{C}$ 。室

温下采用接触角测量仪对交联前后三元共混膜的亲疏水性进行表征。

采用电子万能试验机对交联前后样品的力学性能进行测试。将试样放在装有饱和溴化钠溶液的密闭容器中(温度 25℃,相对湿度为 57%)^[12],平衡 76h 后进行测试。用测厚规测量纳米纤维膜厚度,每个样品选取 5 个点测厚度,所得平均值即为膜厚度。试样尺寸为 1cm×7cm,拉伸速度设定为 10mm/min,夹距为 40mm。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为戊二醛含量不同的 FK 纳米纤维膜 SEM 图,图 2 为通过 Image Pro plus 软件得到的纤维直径分布图。结合图 1 和图 2 可以看出,未经戊二醛交联的 FK 纳米纤维膜纤维结构均匀且光滑,平均直径基本在 160~340nm。与未交联的 FK 纳米纤维膜相比,不断增加戊二醛含量,FK 纳米纤维膜形貌未发生太大变化,仍保持良好的纤维结构,但是纤维平均直径有所增大,空隙率降低。这可能是因为戊二醛中的醛基与 FK 的伯氨基以及 PVA 中的羟基发生交联反应,使分子链增大,导致纤维直径增大。而纤维间空隙率逐渐降低可能是大分子间形

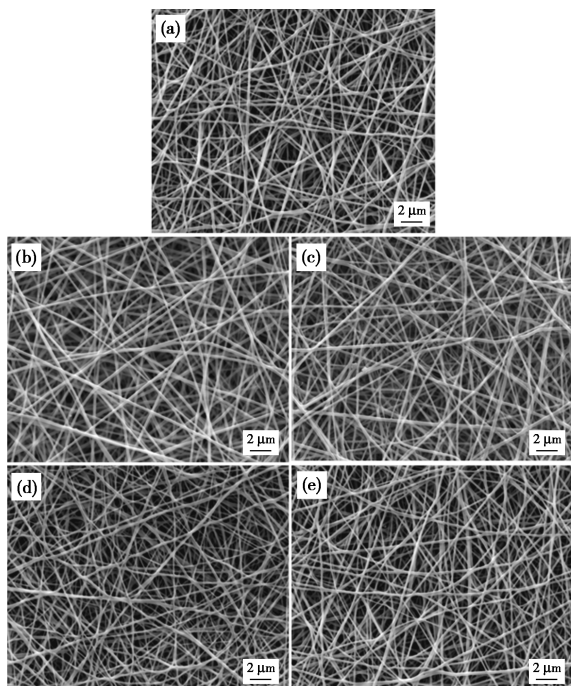


图 1 戊二醛含量不同的 FK 纳米纤维膜纤维 SEM 图

(a)FK/PVA/PEO;(b)6%-G;(c)9%-G;(d)12%-G;
(e)15%-G

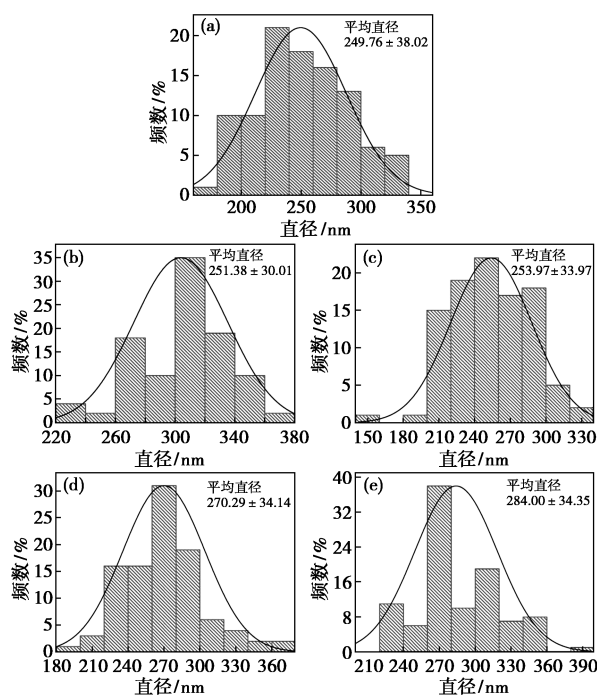


图 2 戊二醛含量不同的 FK 纳米纤维膜纤维直径分布图

[(a)FK/PVA/PEO;(b)6%-G;(c)9%-G;(d)12%-G;
(e)15%-G]

成交联网络结构后,纤维之间的堆积更加紧密造成的^[13]。

2.2 FT-IR 分析

图 3 为戊二醛含量不同的 FK 纳米纤维膜 FT-IR 谱图。从 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜 FT-IR 谱图可以看出:1652cm⁻¹、1541cm⁻¹和 1243cm⁻¹附近有明显吸收峰,分别对应 FK 酰胺 I、II、III 带的特征吸收峰^[14]。FK 酰胺 I 带的特征吸收峰是 C=O 伸缩振动引起的;FK 酰胺 II 带的特征吸收峰是由 N—H 弯曲振动引起的;FK 酰胺 III 带的特征吸收峰是 N—H 的弯曲振动和 C—N 伸缩振动引起的^[15]。1427cm⁻¹附近的吸收峰是 PVA 的 O—H 和 C—H 弯曲振动峰及 CH₂ 的弯曲振动峰^[9]。2900cm⁻¹附近的吸收峰是 PEO 的 CH₂ 伸缩振动吸收峰,1102cm⁻¹是 C—O—C 的吸收峰^[16],且此

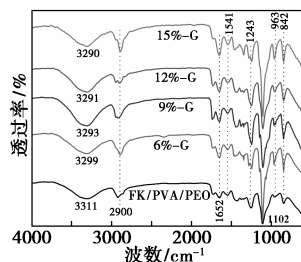


图 3 戊二醛含量不同的 FK 纳米纤维膜 FT-IR 谱图

处的吸收峰强度大。 963cm^{-1} 和 842cm^{-1} 附近的吸收峰与PEO的平面结构有关^[15]。上述分析表明FK、PVA及PEO相容性良好,成功制备出三元共混膜。

戊二醛能与FK中赖氨酸上的游离氨基发生缩醛反应,生成席夫碱,席夫碱中的亚胺键伸缩振动吸收峰在 1652cm^{-1} 附近。而FK酰胺I带即 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰也在此附近,这会掩盖亚胺键的吸收峰,所以FT-IR不能明显地显示出交联改性引起的分子结构的变化^[17]。 3302cm^{-1} 是FK的 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 缔合峰,与未交联复合膜相比,交联复合膜随着交联剂含量的增加,在此处的峰向低波数移动,且随着戊二醛含量的增多峰宽变窄,说明交联改性能够增强复合膜分子间的相互作用力^[18],提高FK、PVA和PEO之间的相容性,从而提高三元共混膜的可纺性。

2.3 XRD 分析

据文献报道^[19],FK在衍射角 $2\theta=9.0^\circ$ 和 $2\theta=19^\circ$ 附近有明显衍射峰,分别对应FK的 α -螺旋结构和 β -折叠结构。PVA在 $2\theta=19^\circ$ 附近出现一个明显特征衍射峰^[20]。PEO在 $2\theta=23^\circ$ 和 $2\theta=19^\circ$ 出现2个极强的特征衍射峰^[15]。戊二醛含量不同的FK纳米纤维膜XRD谱图见图4。从图可以看出:未交联的FK/PVA/PEO纳米纤维膜在 $2\theta=19^\circ$ 和 $2\theta=23^\circ$ 附近有明显衍射峰,FK的 α -螺旋结构消失证明了FK、PVA及PEO之间并非简单混合,分子间确实发生了强烈的相互作用。随着交联剂含量的增加, $2\theta=19^\circ$ 和 $2\theta=23^\circ$ 附近的衍射峰逐渐变尖锐,且强度逐渐增强,这可能是FK/PVA/PEO纳米纤维膜与戊二醛发生化学反应,造成晶体结构的变化^[21-22]引起的。此外,在 $2\theta=19^\circ$ 和 $2\theta=23^\circ$ 附近的衍射峰面积也随着交联剂含量的增加而增大,说明结晶度在增大。

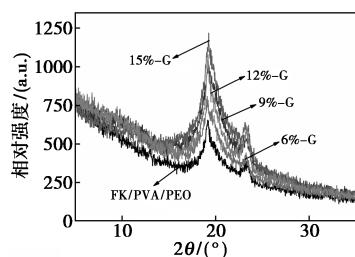


图4 戊二醛含量不同的FK纳米纤维膜XRD谱图

2.4 TG 分析

图5(a)为戊二醛含量不同的FK纳米纤维膜TG曲线,图5(b)为热失重速率(DTG)曲线。结合

图5(a)和图5(b)可以明显看出:FK/PVA/PEO纳米纤维膜的热分解分为3个阶段。第一阶段热分解温度在 100°C 以下,这是水蒸汽蒸发引起的,失重率为2%左右。第二阶段热分解温度在 $200\sim 380^\circ\text{C}$ 之间,失重率在53%左右。前期研究发现FK和PVA的分解温度在 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 之间,因此造成第二阶段热分解的原因可能是FK和PVA发生了分解。第三阶段热分解温度在 $350\sim 450^\circ\text{C}$,失重率约为83%,PEO分解温度为 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 。所以第三阶段热分解可能是共混膜中PEO及共混体系的热降解引起的。随着戊二醛含量的增加,第二阶段和第三阶段分解速率最快处的温度有所提高,说明经交联后FK/PVA/PEO纳米纤维膜的热稳定性有所增强。

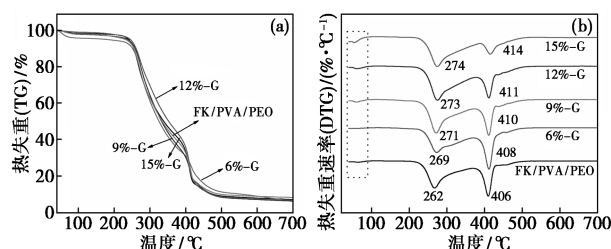


图5 戊二醛含量不同的FK纳米纤维膜TG、DTG曲线图
[(a)TG曲线;(b)DTG曲线]

2.5 DSC 分析

图6为交联前后FK纳米纤维膜的DSC曲线图。从图可知:吸热峰在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 之间发生重叠,其中FK/PVA/PEO纳米纤维膜在 60°C 附近的吸热峰,对应PEO结晶相的熔融峰^[23];纤维膜在 80°C 附近的吸热峰是水的蒸发引起的; 200°C 左右的吸收峰为PVA的分解吸热峰^[24],经交联处理后在此处的吸收峰向高温方向移动; 270°C 附近的吸热峰为FK的变性吸热峰^[25],采用戊二醛交联的FK/PVA/PEO纳米纤维膜在此处的吸热峰也向高温方向移动,所以经交联处理后FK/PVA/PEO纳米纤维膜热稳定性有所提升。

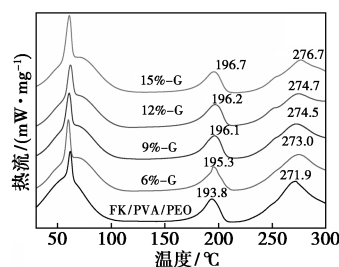


图6 戊二醛含量不同的FK纳米纤维膜的DSC曲线图

2.6 亲疏水性分析

图 7 为交联前后 FK 纳米纤维膜的接触角测量图。从图可知:FK/PVA/PEO 纳米纤维膜交联前的接触角为 21.53° ,随着戊二醛含量的增加,接触角逐渐增大,样品 15%-G 的接触角达到 86.26° ,大约是交联前 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜的 4 倍左右,这可能是戊二醛中的醛基与 FK 中氨基以及 PVA 中的羟基发生缩醛反应,生成了抗水性物质,从而提高了 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜的耐水性。

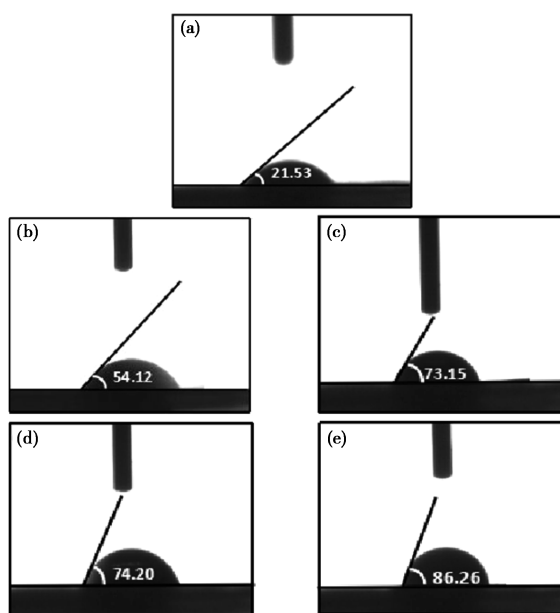


图 7 戊二醛含量不同的 FK 纳米纤维膜接触角测量图
[(a)FK/PVA/PEO;(b)6%-G;(c)9%-G;(d)12%-G;
(e)15%-G]

2.7 力学性能分析

戊二醛含量不同的 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜力学性能如图 8 所示。从图可以发现:交联改性前 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜抗拉强度为 (2.62 ± 0.51) MPa,加入戊二醛后,纤维膜抗拉强度明显提高;当戊二醛含量为 12%(wt,质量分数,下同)时,纤维膜抗拉强度增加为 (6.51 ± 0.47) MPa;当戊二醛含量为 15%时,纤维膜抗拉强度为 (7.28 ± 0.33) MPa。随着交联剂戊二醛含量增加,纤维膜断裂伸

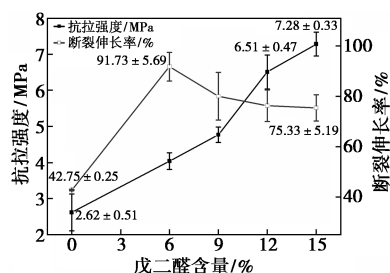


图 8 戊二醛含量不同的 FK 纳米纤维膜力学性能

长率呈现先增加后下降趋势,戊二醛含量为 6%时,纤维膜断裂伸长率最大,达到 $(91.73 \pm 5.69)\%$ 。纤维膜断裂伸长率先增加后下降可能是因为戊二醛中的醛基与 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜中的 FK 和 PVA 发生交联反应,形成了大量的交联链,提高了大分子链强度,随着交联程度加强,纤维之间的堆积更加紧密,断裂伸长率就会降低。

3 结论

(1)采用戊二醛对 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜进行交联改性,研究了戊二醛含量对纤维膜形貌、结构、热稳定性、抗水性以及力学性能的影响。

(2)交联改性前 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜中纤维结构均匀、光滑,平均直径为 (249.76 ± 38.02) nm,经戊二醛交联处理后,纤维平均直径逐渐增大。

(3)XRD 分析表明,纯 FK、PVA 和 PEO 经共混纺丝后,其分子间发生了强烈的作用,而非简单的物理混合。随着戊二醛含量的增加,结晶度逐渐增强。

(4)TG-DTG 以及 DSC 分析结果均显示:经戊二醛交联后的 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜热稳定性有所提升。

(5)随着戊二醛含量的增加,FK/PVA/PEO 纳米纤维膜抗水性明显提高,当戊二醛含量为 15%时,接触角由 21.53° 增至 86.26° 。

(6)未经交联改性的 FK/PVA/PEO 纳米纤维膜抗拉强度和断裂伸长率为 (2.62 ± 0.51) MPa 和 $(42.75 \pm 0.25)\%$,戊二醛含量为 15%时纤维膜抗拉强度增至 (7.28 ± 0.33) MPa,而断裂伸长率呈先增大后减小趋势。

参考文献

- [1] 陈循军,尹国强,崔英德.羽毛角蛋白综合开发利用新进展[J].化工进展,2008,27(9):1390-1392.
- [2] 王海洋.羽毛角蛋白/羧甲基纤维素钠共混薄膜的性能及应用研究[D].广州:仲恺农业工程学院,2014.
- [3] 何明,尹国强,王品,等.羽毛蛋白接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂的吸附性能[J].化工新型材料,2010,38(8):69-72.
- [4] Na Ayutthaya S I, Wootthikanokkhan J. Extraction of keratin from chicken feather and electrospinning of the keratin/PLA blends[J]. Advanced Materials Research, 2013, 747: 711-714.
- [5] 黄睿,朱静.静电纺丝参数对聚乙酸乙烯酯纤维形貌的影响[J].材料导报,2010,24(12):1-4.
- [6] Zhang Y, Ouyang H, Lim C T, et al. Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2005, 72(1):156-165.
- [7] 徐晓红.纤维蛋白基纳米纤维的交联、表征及生物相容性研究[D].上海:东华大学,2010.

- [8] 李佳.静电纺人发角蛋白-PEO 纳米纤维支架制备与性能研究[D].天津:天津工业大学,2015.
- [9] 李帅.羊毛角蛋白/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备与表征[D].苏州:苏州大学,2014.
- [10] 王雪娟,唐屹,吴炜誉,等.戊二醛交联胶原蛋白/PVA 复合纤维的结构与性能[J].纺织学报,2007,28(11):13-16.
- [11] 李春利,萨莎.戊二醛交联聚乙烯醇膜在醇/水介质中溶胀性能的研究[J].河北工业大学学报,2005,34(6):35-38.
- [12] Rockland L B.Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40 °C[J].Analytical Chemistry, 1960,32(10):1375-1376.
- [13] 朱永号,王闻宇,金欣,等.静电纺淀粉纳米纤维的交联改性研究[J].功能材料,2015,46(5):5048-5051.
- [14] 张恒.角蛋白纳米复合功能纤维制备及其应用[D].上海:东华大学,2015.
- [15] 刘雍,翟培羽,雷通达,等.高角蛋白含量的角蛋白/PEO 纳米纤维的制备及其性能表征[J].天津工业大学学报,2016,35(6):1-7.
- [16] Fan J, Lei T, Li J, et al. High protein content keratin/poly (ethylene oxide) nanofibers crosslinked in oxygen atmosphere and its cell culture[J].Materials & Design,2016,104:60-67.
- [17] 邓湘文.羽毛角蛋白膜的制备及其交联改性研究[D].广州:仲恺农业工程学院,2014.
- [18] 关曼.壳聚糖/大豆分离蛋白复合膜的制备、性能及应用[D].上海:上海海洋大学,2016.
- [19] Li S, Yang X. Fabrication and characterization of electrospun wool keratin/poly (vinyl alcohol) blend nanofibers [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 2014: 1-7.
- [20] Choi J, Panthi G, Liu Y, et al. Keratin/poly (vinyl alcohol) blended nanofibers with high optical transmittance[J]. Polymer, 2015, 58: 146-152.
- [21] Park M, Shin H K, Panthi G, et al. Novel preparation and characterization of human hair-based nanofibers using electrospinning process [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 76: 45-48.
- [22] Liu Y, Yu X, Li J, et al. Fabrication and properties of high-content keratin/poly (ethylene oxide) blend nanofibers using two-step cross-linking process[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015(11): 1-7.
- [23] Liu Y, Li J, Fan J, et al. Preparation and characterization of electrospun human hair keratin/poly (ethylene oxide) composite nanofibers[J]. Revista Materia, 2014, 19(4): 382-388.
- [24] 吕梦青,曹鼎,石艳,等.静电纺丝 PET/PVA 复合纳米纤维膜的制备及性能[J].化工进展,2012,31(11):2531-2534.
- [25] Spei M, Holzem R. Thermoanalytical investigations of extended and annealed keratins [J]. Colloid & Polymer Science, 1987, 265(11): 965-970.

收稿日期:2017-09-16

修稿日期:2018-10-01

(上接第 155 页)

- [5] Bartone F F, Adickes E D. Chitosan: effects on wound healing in urogenital tissue: preliminary report[J]. Journal of Urology, 1988, 140(5): 1134-1137.
- [6] 成立萍,商庆新.高膨胀止血壳聚糖纤维的制备与性能研究[J].上海化工,2013,38(6):14-17.
- [7] 樊李红,杜予民,张宝忠,等.海藻酸盐/壳聚糖衍生物复合抗菌纤维[J].功能高分子学报,2005(3):488-492.
- [8] 郝志清,沈新元,赵炯心,等.壳聚糖纤维的制备及应用[J].纺织工业,2002(4):44-46.
- [9] 颜晓莱.交联壳聚糖的干湿法纺丝工艺研究[D].重庆:西南大学,2013.
- [10] 张如心.壳聚糖改性聚丙烯纤维的制备及性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.
- [11] Taghizadeh M T, Bahadori A. Preparation, characterization and toxicology properties of α - and β -chitosan maillard reaction products nanoparticles [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(4): 649-659.
- [12] Chen Z H, Tian F, Guan J, et al. Blood coagulation evaluation of N-alkylated chitosan [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 173(3): 259-268.
- [13] 程瑞华.壳聚糖与聚乙烯醇共混膜和共混纤维的制备及结构与性能研究[D].青岛:青岛大学,2012.
- [14] 杨庆.高强度壳聚糖纤维的制备及结构性能研究[D].上海:东华大学,2005.
- [15] Dowling M B, Duggan M J, King D R, et al. Sprayable foams based on an amphiphilic biopolymer for control of hemorrhage without compression [J]. ACS Biomater Sci Eng, 2015, 1(6): 440-447.
- [16] Dowling M B, Smith W, Balogh P, et al. Hydrophobically-modified chitosan foam: description and hemostatic efficacy [J]. Journal of Surgical Research, 2015, 193(1): 316-323.

收稿日期:2017-09-08

修稿日期:2018-10-30

(上接第 159 页)

- [6] 谭易明,邵慧萍,季业,等.稳定性油基纳米 Fe_3O_4 磁性流体的制备与性能研究[J].粉末冶金技术,2012,30(3):163-166.
- [7] 王秀宇.纳米磁性粉体材料及磁流体的制备[D].天津:天津大学,2003.
- [8] 何敏博.油基磁流体的制备工艺研究及功能高分子磁性微球的制备[D].武汉:武汉理工大学,2008.
- [9] 熊隆荣.油酸钠包覆 Fe_3O_4 磁流体的制备及其包覆结构研究[D].成都:四川大学,2007.
- [10] 孙维民,石明浩,张毅,等.全氟聚醚油基磁性液体的制备及耐腐蚀性能研究[J].润滑与密封,2009,34(3):32-35.
- [11] 徐源涛,熊兴泉.疏基-烯点击化学[J].化学发展,2012,24(2/3):387-392.
- [12] Zolfigol M A, Yarie M. Synthesis and characterization of novel silica-coated magnetic nanoparticles with tags of ionic liquid. application in the synthesis of polyhydroquinolines [J]. RSC Advances, 2015, 5(125): 103617-103624.
- [13] Lu Y, Yin Y, Mayers B T, et al. Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach [J]. Nano Letters, 2002, 2(3): 183-186.
- [14] 马啸华,刘瑛.新型纳米级油酸改性铁氧磁流体磁性粒子的制备及表征[J].化学时刊,2006,20(1):1-8.
- [15] 刘传勇.磁性四氧化三铁微球的溶剂热法制备及其二氧化硅包覆研究[D].青岛:青岛大学,2014.
- [16] 赵静.磁流体制备中表面活性剂的选择及其包裹条件的影响[J].应用化工,2008,37(2):198.
- [17] 张效岩,王英.磁性纳米粒子的制备与应用[J].磁性材料及器件,2004,35(6):14-16.

收稿日期:2017-08-11