

纤维素和壳聚糖共混吸水材料的研究与发展

赵洪凯 张克含 陈 健

(吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118)

摘 要 共混是提高材料性能的一种有效、方便的方法, 结合近年来关于吸水材料的发展, 综述了国内外关于纤维素/壳聚糖共混吸水材料的分类和制备工艺。介绍了其共混的种类有纤维素/壳聚糖共混体系、改性纤维素/壳聚糖共混体系、纤维素/改性壳聚糖共混体系、改性纤维素/改性壳聚糖共混体系。还从物理法和化学法两个方面综述了纤维素/壳聚糖共混吸水材料的制备。

关键词 吸水, 纤维素, 壳聚糖, 共混, 改性, 制备

Research and development of cellulose/chitosan water-absorbing material

Zhao Hongkai Zhang Kehan Chen Jian

(School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118)

Abstract Blending is an effective and convenient method to improve the properties of materials. Combined with the development of water absorbing materials in recent years, the classification and preparation process of cellulose/chitosan mixed water absorbing materials at home and abroad were summarized. The blends of cellulose/chitosan, modified cellulose/chitosan, cellulose/modified chitosan and modified cellulose/modified chitosan were introduced. The preparation was also reviewed from physical and chemical method two aspects.

Key words water absorption, cellulose, chitosan, blending, modification, preparation

纤维素是自然界中最丰富的生物聚合物, 可以经过不同的途径获得纤维素及纤维素的衍生物, 但存在成膜性差等缺点^[1]。壳聚糖是在甲壳素的基础上通过碱化脱乙酰制备, 其众多优异性能使其在生物医学、水处理等众多领域得到广泛研究^[2-3]。共混聚合物可弥补单一组分的不足, 比起单一组分材料具有更多的优点。纤维素/壳聚糖共混材料兼具绿色环保与经济效益, 既保留了纤维素的吸水性能, 也提升了壳聚糖的吸湿及抗菌性, 成为研究热点。并且壳聚糖和纤维素是世界上来源于最丰富的两种生物物质资源, 符合可持续发展和环境友好发展等理念。

1 纤维素/壳聚糖共混材料的分类

对纤维素/壳聚糖进行一系列的改性能够有效改善二者的性能, 充分发挥其各自优势。通过酯化^[4]、醚化^[5]、交联^[6]和接枝^[7]等手段对其进行化学改性, 其吸水能力更是大大提高。按其改性方法不同分为纤维素/壳聚糖共混体系、改性纤维素/壳聚糖共混体系、纤维素/改性壳聚糖共混体系、改性纤

维素/改性壳聚糖共混体系。

1.1 纤维素与壳聚糖共混体系

纤维素和壳聚糖可通过研磨等方法进一步减小二者粒径尺寸, 然后经充分混合后形成复合物。与未经研磨的纤维素相比, 经研磨后的纤维素扩大了其表面积, 增加了与水的接触面积, 使其具有良好的吸水性能。吕芳兵等^[8]使用粉碎机对壳聚糖进行粉碎后, 经研磨过 200 目标准筛得到粒径小于 0.075mm 的粉状物, 与纤维素在室温下充分搅拌, 再将共混物在低温下冷冻, 合成一种发泡材料。当纤维素质量含量为 2% 时, 共混材料的吸水率可达到 31.9g/g, 被广泛用于医学领域。He 等^[9]通过在碱/尿素水溶液中直接溶解纤维素和壳聚糖, 在不同比例的冰浴中混合, 制备均相混合溶液, 接着在乙酸乙酯气相中采用温和的凝胶工艺, 制备了新型复合吸水凝胶。结果表明水凝胶表现出均匀的多孔结构, 总体上具有良好的混溶性, 吸水率能够达到 18g/g。共混材料在面膜、抗菌、水处理的未来市场中具有潜在的应用前景。接枝共聚是制备吸水材料

基金项目: “十三五”国家重点研发计划子课题(2016YFC0701002-02); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20170239KJ)

作者简介: 赵洪凯(1974-), 男, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事复合材料研究。

的一个重要手段,其中接枝率又是影响吸水性能的一个重要因素,随着接枝率的提高,其吸水效果也就越好。Essawy 等^[10]用丙烯酸作交联剂,对纤维素/壳聚糖进行接枝共聚反应,合成了一种土壤保水剂,当接枝率为 86.4% 时,可获得最大的吸水率。实验表明,其在蒸馏水中的饱和吸水率为 390g/g,在 NaCl(aq) 中也能够达到 39.5g/g,产品可用于农作物,能够改善对土壤的保水能力,在农业和园艺领域中已有广泛应用。此外,纤维素可经过加工形成纳米纤维素,这些纳米纤维素在水中具有优异的分散性,具有易于处理和塑造的优点^[11]。并且纳米纤维素能够在纳米颗粒之间形成相互作用,形成由氢键连接的渗透网络,提供他们在聚合物基体中的良好分散。Spagnol 等^[12]报道了以纤维素纳米纤维和壳聚糖为基体,丙烯酸为交联剂的高吸水性水凝胶复合材料,其吸水率能够达到 486g/g,吸水能力得到极大提升。吸水性能还与聚合物接触水溶液的温度、pH 和离子强度有关。Karaaslan 等^[13]用碱从白杨中分离得到半纤维素,以半纤维素和壳聚糖为原料,在戊二醛做交联剂的条件下,制备了一种新型 pH 敏感的半互穿网络水凝胶。水凝胶在酸性环境下,吸水率较高,且随着 pH 的增大,吸水率会有所降低。

1.2 改性纤维素与壳聚糖共混体系

纤维素的改性通常会涉及到羟基的酯化、醚化和磺酸化,是为了生产水溶性纤维素衍生物^[14]。其中微晶纤维素是纤维素经过纯化、部分解聚而形成的,可与壳聚糖结合形成一种吸水材料。据报道,把微晶纤维素和壳聚糖共混溶液暴露在氨气中,能够制备一种具有较高溶胀率的吸水膜,其吸水率可达 10.08g/g^[15]。而纤维素在一氯甲烷和环氧丙烷作醚化剂的条件下能够转化为羟丙基纤维素(HPC),进而与壳聚糖进行混合,利用其羟基和酰胺基团形成氢键来吸附水,可制得吸水能力达到自身数倍的凝胶材料。Rokhade 等^[16]以戊二醛为交联剂,采用乳化交联法合成了壳聚糖/HPC 半互穿聚合物水凝胶。经膨胀实验证明,最大膨胀率能够达到 319%,广泛应用于医学制药领域。纤维素可经羧甲基化(常用氯乙酸钠作醚化剂进行醚化)得羧甲基纤维素(CMC),由于 CMC 含有较多的羧基基团,所以比未改性的纤维素具有更高的吸水能力。CMC 的生产要比大多数纤维素醚的生产简单,并且 CMC 是目前最流行、最便宜的纤维素醚,是一种可持续降解的物质,安全级别可达到食品添加剂的标准。Qian

等^[17]研究指出,可采用粘胶人造纤维的二步羧甲基化,即碱化和醚化,制备羧甲基纤维素钠(Na-CMC),然后将壳聚糖和 Na-CMC 在盐酸中进行溶解,用溶液铸造法制备了一种均相的聚电解质共混吸水材料。由于羧基的电离作用,该材料表现出典型的聚电解质行为,并且具有良好的膨胀性。傅明连等^[18]以 CMC/壳聚糖为原料,用聚乙二醇做交联剂,在 25℃ 下,采用水溶液聚合法合成了一种高吸水性树脂,其交联产物的吸水率为 405g/g,并且具有良好的保水性能。此外,温度条件和交联剂的选择对吸水性能具有很大的影响,目前常用的交联剂有丙烯酸、丙烯酰胺、甲酸等。李勤奋等^[19]同样以 CMC/壳聚糖为原料,用甲酸做交联剂,在 -20℃ 下,对其进行冷冻干燥,从而获得了一种高吸水共混材料。结果表明,当 CMC 与壳聚糖的比例为 9/1 时其吸水率最高,为 6676.0% ± 50.2%,且具备优异的保水性能。与冷冻干燥法相比,盐浸渍法具有简单、高效、经济等优点而被广泛应用在吸水薄膜的制备。Kanimozhi 等^[20]将壳聚糖加入到乙酸中进行溶解,再将 CMC 和聚乙烯醇在水中进行搅拌溶解,后续添加 NaCl 恒温振荡,可制得一种仿生多孔支架。该支架具有均匀分布且相互连通的孔结构和平均孔径,并且具有很好的膨胀能力,通过低成本盐渍法制备的混合多孔支架在医学领域具有很大的潜力。Ferfera-Harrar 等^[21]以壳聚糖接枝聚丙烯酰胺为基质,引入 CMC,在氮气保护条件下,合成了高吸水性复合型半互穿网络,该产物能够吸收 62g/g 的蒸馏水,在盐水中的吸水率为 35g/g。当把共混材料放入 NaOH 溶液中进行水解后,吸水效果发生了巨大的变化,吸水率可高达 562g/g,且经过多次循环膨胀后,吸水率仍为 421g/g,在废水净化处理领域有着广泛的应用。Mitsumata 等^[22]在壳聚糖和羧甲基纤维素钠的基础上,加上 K-卡拉胶(是一种聚阴离子成分),合成了一种聚合物凝胶。该凝胶对 pH 具有依赖性,在纯水中,其吸水率能够达到 40g/g,当 pH 为 12~13 时,该聚合物表现出最大的吸水性,吸水率接近 80g/g。

1.3 纤维素与改性壳聚糖共混体系

壳聚糖具有游离氨基和羟基两大反应基团,可先对其进行改性,然后与纤维素进行混合,进一步提升其化学特性。壳聚糖季铵盐衍生物已被证明是完全水溶的,具有良好的抗菌性和成膜性能^[23]。其中,壳聚糖经改性可获得羟乙基壳聚糖(HECS)。Jin 等^[24]在 HECS 的基础上,通过加入盐酸氯己胺,

获得了已胺羟乙基壳聚糖(EHC),最后将 EHC/纤维素溶于 *N*-甲基吗啉水溶液中,制备了一种共混保水材料,能够很好地吸收水分。

1.4 改性纤维素与改性壳聚糖共混体系

对壳聚糖和纤维素分别改性可以对二者进行优势互补,制备吸水材料。羧甲基纤维素(CMC)和羧甲基壳聚糖(CMCts)可分别由纤维素和壳聚糖进行羧甲基化获得,当羧基电荷越高时,吸水性也就越好。据研究报道,壳聚糖可在氯乙酸的作用下转化为 CMCts,然后将 CMC 和 CMCts 的溶液合成一种具有三维网络结构的水凝胶,水凝胶表现出良好的液体吸收能力^[25]。Alam 等^[26]先用高碘酸盐对纤维素进行氧化和醛基化反应,然后与 CMC 混合,用希夫碱反应将化学改性后的纤维素与壳聚糖交联,研制了一种新型的无催化、生态友好的高吸水性共混材料。结果显示,在超纯水中,该材料的最大吸水率可达 610g/g,吸 0.9% 氯化钠溶液为 85g/g,这比商业凝胶的吸盐水倍率(40~50g/g)要高 1 倍左右,在农业领域具有广阔的应用远景。纤维素可通过对羟基进行氧化,获得一种氧化再生纤维素,而壳聚糖能够在氯乙酸为醚化剂的条件下生成其衍生物 N,O-羧甲基壳聚糖,在二氧化氮和四氯化碳为氧化还原剂的条件下,制备了一种吸水保水材料。该材料能够保持其原有的形态,具有良好的水溶性^[27]。肖海军等^[28]将 CMC 和 CMCts 进行混合,用戊二醛和硫酸铝铵做交联剂,制备了一种医学生物膜。结果表明,随着 CMC 含量的增加,吸水率有了显著提高,在理想工艺的前提下,吸水倍数能够达到数倍。随着纤维素/壳聚糖共混吸水材料的普及范畴越来越广,在吸水保水能力的基础上,对强度也提出了更为严格的标准。据文献报道,壳聚糖可与碘甲烷进行甲基化反应合成三甲基季铵盐,Wang 等^[29]用三甲基壳聚糖和 Na-CMC 为原料,在环氧丙基三甲基氯化铵作醚化剂的条件下制备了一种共混吸水材料,数据分析表明,两种大分子间具有良好的相容性,显著提高了产物的抗张拉强度。此外,加入一些无机物(如高岭石、黏土)不仅能够提高共混材料的吸水能力,也能够很好地改善其强度^[30]。

2 壳聚糖/纤维素共混物的制备

目前,制备壳聚糖/纤维素共混吸水材料的方法主要有自由基聚合、离子聚合和逐步聚合等,但随着大量建设性成果的不断涌现,促使其在制备方法上取得了长足进展。国内外学者从制备工艺出发,对

其进行了研究。根据交联方法的不同,共混物的制备可分为化学交联和物理交联^[31]。

2.1 化学交联制备共混材料

化学交联大部分是建立在交联剂存在的情况下,如丙烯酸、丙烯酰胺、戊二醛、过硫酸钾和三聚磷酸盐等^[32]。除了引入交联剂外,还可在光、高能辐射、超声波的作用下制备共混吸水材料。其中通过辐射交联能够有效地对纤维素和壳聚糖进行活化,与其他方法相比,辐射交联不需要其他的添加剂,最终产物只有聚合物本身。Zhao 等^[33]将壳聚糖溶解在醋酸溶液中,加入 CMC,采用扫描电子加速器进行辐照,从而制备了一种聚两性水凝胶。结果显示,该聚合物具有良好的吸水性和溶胀性,广泛应用在医学领域。随着我国盐碱地区的扩大,除了对吸水、保水有较高的要求外,越来越多的学者开始关注共混材料对盐的吸收能力。据报道,对 CMC/壳聚糖进行辐照,合成了一种吸水材料,该凝胶能够吸收近 20g/g 的氯化钠溶液,当纤维素与 CMC 的质量比为 1:2 时,吸氯化钙溶液可达 40g/g^[34]。这对于东北、西部盐碱地区来说,有着非常重要的意义。而电纺丝被认为是电喷雾过程中的一种衍生物,能够产生各种聚合物的纳米到微米大小的纤维。Park 等^[35]将壳聚糖和纤维素的复合纤维在乙醇共溶剂中直接进行电纺,制备了一种非衍生电纺壳聚糖/纤维素吸水性纤维状材料。该产物可以与其他吸收剂或纱布一起使用作为经常更换的伤口敷料,可用于生物医学领域,具有作为食品、抗菌材料的应用潜力。Yan 等^[36]用纤维素的衍生物羟乙基纤维素(常用异丙醇对纤维素进行活化,然后用环氧丙烷醚化)和壳聚糖在去离子水中溶解,在超声波的作用下对混合物进行超声处理,然后在室温下进行干燥,制备了一种水凝胶,该凝胶表现出非常好的相容性,具有优异的保水性能。

2.2 物理交联制备共混材料

传统的化学交联存在一些缺点,因为交联剂是必需的,而很多交联剂存在毒性、难降解的问题,会对环境造成严重的污染。由于相对简单的生产工艺和不使用交联剂等优点,人们对物理交联越来越感兴趣,利用多种物理彼此相互作用设计吸水材料,如立体复合物的形成、离子间相互作用等^[37]。由于壳聚糖和纤维素表面带相反电荷,二者间发生聚电解质作用,进而生成共混物^[38]。Hu 等^[39]在半合成聚合物羟丙基甲基纤维素(HPMC)和天然聚合物海藻酸钠(SA)的基础上,通过 Ca^{2+} 交联和聚电解质

与壳聚糖覆盖在水凝胶表面,制备了一种共混水凝胶。结果表明,该共混凝胶具有良好的吸水性和可降解性,最大溶胀时间可达到 50h,具有良好的保水性。据研究报道,Na-CMC 在氯化钙和乙醇作用下能够转化为羧甲基纤维素钙(Ca-CMC),进而采用湿法将 Na-CMC、Ca-CMC 和壳聚糖在甲醇的水溶液中进行过滤,在筛网上制得共混非织造布。该产物能够吸收自身质量数倍的水,吸水速度快,并且吸水后能够保持其结构的整体完整性,具有良好的商业应用前景^[40]。聚合物的物理交联还可通过浇筑-溶剂蒸发法和冻融技术来实现,以多糖为基础的吸水材料,如甲壳素、纤维素类衍生物、琼脂、海藻酸盐和卡拉胶,主要是通过冻融技术来生产。Barros 等^[41]将壳聚糖和 HPMC 溶解在乙酸中,在 48h 内将其冻结在-20℃下,然后升温至室温,制得了一类高吸水凝胶。该凝胶产物表现出高吸水凝胶的特性,能够吸收 70 多倍的蒸馏水。鉴于二者内部化学结构相对稳定,一般溶剂不能很好地进行溶解,但碱-冰混合物溶剂、碱/尿素或硫脲/水溶剂^[42]以及强极性质子溶剂可以溶解其内部氢键,达到壳聚糖/纤维素更好地混合。但存在溶解不完全、氧化性强以及产生有毒有害废液等弊端,浪费资源且极易造成二次污染。为了克服纤维素和壳聚糖在普通溶剂中溶解的困难,近年来,研究人员开始向绿色、无毒的溶剂发展。离子液体是能够溶解极性和非极性化合物的有机液体盐,有助于克服多糖在传统有机溶剂中溶解度差的问题^[43]。

3 结语

纤维素/壳聚糖共混物具有吸水量高、吸水饱和时间短等性能优势,且可重复利用、生产成本低、节能环保,在吸水领域具有高产品附加值和广袤的市场前景。但在制备混合材料的过程中还存在很多问题,实现混合材料的再生利用,使合成材料与生态的相互弥补,是我们义不容辞的任务。混相性(共混相容性)、性能和结构是研究共混物的关键因素,寻找合适的方法制备均匀分散的共混物仍存在挑战。针对壳聚糖、纤维素的改性以及采用新方法、新工艺的应用仍需进一步探究。

参考文献

[1] Sannino A, Madaghiele M, Lionetto M G, et al. A cellulose-based hydrogel as a potential bulking agent for hypocaloric diets: an in vitro biocompatibility study on rat intestine[J].

Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1524-1530.

[2] Jin Y, Zhou D, Yang H Y, et al. Effects of degree of quaternization on the preparation and characterization of insulin-loaded trimethyl chitosan polyelectrolyte complexes optimized by central composite design[J]. Pharmaceutical Development & Technology, 2012, 17(6): 719-729.

[3] Dutta P K, Tripathi S, Mehrotra G K, et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications[J]. Food Chemistry, 2009, 114(4): 1173-1182.

[4] Antova G, Vasvasova P, Zlatanov M. Studies upon the synthesis of cellulose stearate under microwave heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(2): 131-134.

[5] Kamel S, Kamel S. Pharmaceutical significance of cellulose: a review[J]. Express Polymer Letters, 2008, 2(11): 758-778.

[6] 刘晓晨, 陈康琰, 谈梦飞, 等. 戊二醛交联聚谷氨酸-普鲁兰多糖纳米纤维膜的条件优化[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(5): 811-814.

[7] Liu S, Sun G. Radical graft functional modification of cellulose with allyl monomers: chemistry and structure characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(4): 614-625.

[8] 吕芳兵, 张传杰, 王潮霞, 等. 壳聚糖/纤维素生物质发泡复合材料多孔结构的表征[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 632-639.

[9] He M, Chen H, Zhang X, et al. Construction of novel cellulose/chitosan composite hydrogels and films and their applications[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1-10.

[10] Essawy H A, Ghazy M B, Elhai F A, et al. Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89(4): 144-151.

[11] Liu K, Chen L, Huang L, et al. Evaluation of ethylenediamine-modified nanofibrillated cellulose/chitosan composites on adsorption of cationic and anionic dyes from aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151(4): 1115-1119.

[12] Spagnol C, Rodrigues F H A, Pereira A G B, et al. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid)[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3): 2038-2045.

[13] Karaaslan A M, Tshabalala M A, Buschlediger G. Wood hemicellulose/chitosan-based semi-interpenetrating network hydrogels: mechanical, swelling and controlled drug release properties[J]. Bioresources, 2010, 5(2): 1036-1054.

[14] Sannino A, Demitri C, Madaghiele M. Biodegradable cellulose-based hydrogels: design and applications[J]. Materials, 2009, 2(2): 353-373.

[15] Bajpai S K, Chand N, Ahuja S, et al. Curcumin/cellulose microcrystals/chitosan films: water absorption behavior and in vitro cytotoxicity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 75(5): 239-247.

[16] Rokhade A P, Kulkarni P V, Mallikarjuna N N, et al. Preparation and characterization of novel semi-interpenetrating poly-

- mer network hydrogel microspheres of chitosan and hydroxypropyl cellulose for controlled release of chlorothiazide[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2009, 26(1): 27-36.
- [17] Qian J, Zhao Q, An Q, et al. Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 333(1): 68-78.
- [18] 傅明连, 郑炳云, 陈彰旭, 等. 羧甲基纤维素/壳聚糖高吸水性树脂的制备与性能[J]. *莆田学院学报*, 2012, 19(5): 75-78.
- [19] 李勤奋, 黄棣, 王江, 等. 可生物降解羧甲基纤维素/壳聚糖吸水保水材料的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(12): 118-121.
- [20] Kanimozhi K, Basha S K, Kumari V S, et al. Development of biomimetic hybrid porous scaffold of chitosan/polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose by freeze-dried and salt leached technique[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2018, 18(7): 4916.
- [21] Ferfera-Harrar H, Aouaz N, Dairi N. Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/carboxymethylcellulose superabsorbent composites for wastewater purification I: synthesis and properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(3): 815-840.
- [22] Mitsumata T, Suemitsu Y, Fujii K, et al. pH-response of chitosan, k-carrageenan, carboxymethyl cellulose sodium salt complex hydrogels[J]. *Polymer*, 2003, 44(23): 7103-7111.
- [23] Hu D, Wang H, Wang L. Physical properties and antibacterial activity of quaternized chitosan/carboxymethyl cellulose blend films[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 65(8): 398-405.
- [24] Jin X, Liu X, Liu Q, et al. Manufacture and performance of ethylamine hydroxyethyl chitosan/cellulose fiber in *N*-methylmorpholine-*N*-oxide system[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2015, 91-92(7): 62-70.
- [25] Fan L, Chang T, Wang L, et al. Preparation, characterization and the effect of carboxymethylated chitosan-cellulose derivatives hydrogels on wound healing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(5): 2789-2796.
- [26] Alam M N, Christopher L P. Natural cellulose-chitosan crosslinked superabsorbent hydrogels with superior swelling properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, 6(7): 8736-8742.
- [27] Cheng F, He J, Yan T, et al. Antibacterial and hemostatic composite gauze of N,O-carboxymethyl chitosan/oxidized regenerated cellulose[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(97): 94429-94436.
- [28] 肖海军, 侯春林, 薛锋. 羧甲基壳聚糖-羧甲基纤维素防粘连膜的制备及其理化特性[J]. *中国组织工程研究*, 2010, 14(38): 7069-7074.
- [29] Wang B, Yang X, Qiao C, et al. Effects of chitosan quaternary ammonium salt on the physicochemical properties of sodium carboxymethyl cellulose-based films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 184(16): 37-46.
- [30] Cao Z, Shen Z, Luo X, et al. Citrate-modified maghemite enhanced binding of chitosan coating on cellulose porous membranes for potential application as wound dressing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 166(7): 320-328.
- [31] Cheng B, Pei B, Wang Z, et al. Advances in chitosan-based superabsorbent hydrogels[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(67): 42036-42046.
- [32] Ramachandran S, Nandhakumar S, Dhanaraju M D. Formulation and characterization of glutaraldehyde cross-linked chitosan biodegradable microspheres loaded with famotidine[J]. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 2011, 10(3): 309-316.
- [33] Zhao L, Mitomo H, Yosh F. Synthesis of pH-sensitive and biodegradable CM-cellulose/chitosan polyampholytic hydrogels with electron beam irradiation[J]. *Journal of Bioactive & Compatible Polymers*, 2008, 23(4): 319-333.
- [34] Yan L, Qian F, Zhu Q. Interpolymer complex polyampholytic hydrogel of chitosan and carboxymethyl cellulose (CMC): synthesis and ion effect[J]. *Polymer International*, 2001, 50(12): 1370-1374.
- [35] Park T J, Jung Y J, Choi S W, et al. Native chitosan/cellulose composite fibers from an ionic liquid via electrospinning[J]. *Macromolecular Research*, 2011, 19(3): 213-215.
- [36] Yan S, Yin J, Li T, et al. Novel physically crosslinked hydrogels of carboxymethyl chitosan and cellulose ethers: structure and controlled drug release behavior[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 119(4): 2350-2358.
- [37] Abdul K H P S, Saurabh C K, Adnan A S, et al. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: properties and their applications[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 150(14): 216-226.
- [38] Zhang Q, Wu Q, Lin D, et al. Effect and mechanism of sodium chloride on the formation of chitosan-cellulose sulfate-tripolyphosphate crosslinked beads[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(43): 10354-10363.
- [39] Hu Y, Zhang S, Han D, et al. Construction and evaluation of the hydroxypropyl methyl cellulose-sodium alginate composite hydrogel system for sustained drug release[J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(7): 148.
- [40] Kim G H, Im J N, Kim T H, et al. Preparation and characterization of calcium carboxymethyl cellulose/chitosan blend nonwovens for hemostatic agents[J]. *Textile Research Journal*, 2017, 28(3): 242-245.
- [41] Barros S C, Silva A A D, Costa D B, et al. Thermo-sensitive chitosan-cellulose derivative hydrogels: swelling behaviour and morphologic studies[J]. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4531-4544.
- [42] 朱平, 周晓东, 张建波, 等. 羧甲基壳聚糖/纤维素共混膜的制备及性能研究[J]. *化工新材料*, 2008, 36(5): 73-75.
- [43] Tran C D, Duri S, Delneri A, et al. Chitosan-cellulose composite materials: preparation, characterization and application for removal of microcystin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252-253(5): 355-366.