

2013 ,39(3) : 0593 – 0598
 ISSN 0257 – 4799; CN 32 – 1115 /S
 E-mail: CYKE@chinajournal.net.cn

壳聚糖/丝胶蛋白生物流体材料的制备及性能测试

严晨峰 刘琳 姚菊明

(浙江理工大学材料与纺织学院 教育部先进纺织材料与制备技术重点实验室 杭州 310018)

摘要 针对现有医用敷料吸收渗液能力不强等缺点,以海洋蟹虾外壳中提取的壳聚糖和蚕丝加工过程废弃的丝胶蛋白为主要原料,研制出一种新型生物流体材料。该材料为黄褐色半透明、半流动物质,能形成柔韧透明的薄膜从而起到防感染的天然屏障作用。通过改变壳聚糖与丝胶蛋白的配比,可以有效调控壳聚糖/丝胶蛋白生物流体材料膜的吸液能力和通透性等,其吸水量、水蒸汽透过率分别分布在 $2.33 \sim 23.73 \text{ g/g}$ 和 $2738 \sim 3752 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 之间,可以满足不同程度创面修复需要。虽然添加丝胶蛋白使生物流体材料膜的力学性能稍有降低,但仍具有医用敷料要求的较高柔韧性。体外抗菌试验表明,该流体材料膜的抑菌率随着丝胶蛋白含量增加而有所降低,但当壳聚糖与丝胶蛋白质量比为 $1:0.6$ 时,对金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)的抑制率仍高达83%,能有效预防创面感染,具有临床应用前景。

关键词 壳聚糖; 丝胶蛋白; 生物流体材料; 成膜性能; 抗菌性

中图分类号 TS149 文献标识码 A 文章编号 0257 – 4799(2013) 03 – 0593 – 06

Preparation and Property Characterization of Chitosan/Sericin Biological Fluid Material

YAN Chen-Feng LIU Lin YAO Ju-Ming *

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract To overcome the limitation of commercial wound dressings with poor fluid absorption capability, a novel chitosan-sericin biological fluid material was successfully prepared by using chitosan extracted from shells of sea crabs and sericin discarded as waste material in silk industry as the major materials. The unique biological material was tawny, semi-transparent and semi-fluid. It could form soft and transparent film, functioning as a natural barrier against infection. Its moist absorption capability and water vapor permeability was in the range of $2.33 \sim 23.73 \text{ g/g}$ and $2738 \sim 3752 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ respectively, being able to satisfy the needs in healing various wounds. The mechanical property of resultant film slightly reduced after addition of sericin, but it still kept excellent flexibility to satisfy clinical demand of wound dressing. *In vitro* antibacterial experiment indicated that, although the addition of sericin reduced antibacterial activity of the fluid material, its antibacterial rate was as high as 83% against *Staphylococcus aureus* when the mass ratio of chitosan to sericin was $1:0.6$, being able to prevent wound infection effectively. These results indicate that the novel chitosan-sericin biological fluid materials have good perspective in clinical application.

收稿日期: 2013 – 01 – 01 接受日期: 2013 – 02 – 06

资助项目: 国家自然科学基金项目(No. 51172207) 浙江省产业用纺织材料技术创新团队项目(No. 2011R50003) 浙江省大学生科技创新项目(No. 14530131661125)。

第一作者信息: 严晨峰(1990 –) 男 本科生。

通信作者信息: 姚菊明 教授 博士生导师。

Tel: 0571-86843251 E-mail: yaoj@zstu.edu.cn

* Corresponding author. Tel: 0571-86843251 E-mail: yaoj@zstu.edu.cn

Key words Chitosan; Sericin; Biological fluid material; Film-forming property; Antibacterial activity

医用敷料作为伤口覆盖物,在伤口愈合过程中可替代受损的皮肤起到暂时性屏障作用,提供有利于创面愈合的环境,加快伤口的愈合速度,改善伤口的愈合质量。近几十年来,随着创面修复“湿润愈

合”理论的实用化,一些具有优良性能的新型医用敷料展现出广阔的应用前景^[1-2]。其中,生物流体材料是一种半透明、半流动物质,用作临床敷料涂肤后能形成柔韧、透明薄膜。由于这类敷料为流体物质,能与皮肤创面紧密覆盖,其间不会形成空隙,细菌难以繁殖,因而能够更好地保护创面而加速其愈合,并且所形成的一层透明薄膜更方便观察创面愈合情况,是一类非常理想的新型医用材料^[1]。

壳聚糖(CS)为天然的生物活性物质,具有良好的生物相容性和天然抗菌活性^[3-4]。已有研究表明,壳聚糖能促进人体表皮细胞生成和局部免疫调节^[5],因此临床使用具有预防感染、保护创面、加速愈合等生物功效。但目前该类生物敷料的稳定性和吸收渗液的能力仍需要进一步提高^[6-7]。

丝胶蛋白(SS)同样是一种生物相容性优良的天然高分子材料。丝胶蛋白富含丝氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、苏氨酸等极性氨基酸,约占丝胶蛋白氨基酸总量的70%,与人体皮肤角质层中天然保湿因子的氨基酸组成及比例相似^[9-10]。此外,丝胶蛋白还具有良好的生物可降解性,促进细胞粘附分化和伤口愈合等功能特性,是一种优异的生物医用材料^[11-12]。丝胶包覆在蚕丝丝素的外围而起到保护和胶粘作用,占蚕丝总量的20%~30%。在蚕丝的加工利用过程中,由于制丝及纺织工艺的需要,丝胶往往作为废弃物被脱除并随脱胶废水排入周边环境,既造成丝胶蛋白的巨大浪费,又增加水体的化学耗氧量(COD)。因此,对丝胶蛋白的回收及开发利用不仅可以减少制丝工业对环境的污染,还有利于蚕丝资源的高效利用。

针对现有医用敷料稳定性较差和吸收渗液能力不强等缺点,本研究以壳聚糖、丝胶蛋白为原料,制备一种生物相容性好,具有天然抗菌活性,能加速创面愈合的新型生物流体材料,并通过调节材料中壳聚糖与丝胶蛋白的配比,调控材料成膜的形态及其吸收渗液的能力,以满足不同类型创伤的护理修复需要。

1 材料与方法

1.1 材料和主要试剂

丝胶蛋白(相对分子质量 1×10^5)购自湖州澳特丝生物科技有限公司;壳聚糖(相对分子质量 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$,脱乙酰度 $\geq 95.0\%$)购自上海阿拉丁试剂有限公司。大肠杆菌(*E. coli*) ATCC25922、金黄

色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*) ATCC6538为实验室保存菌株。稀盐酸、NaHCO₃、甘油等化学药品购自杭州汇普化工仪器有限公司,均为分析纯;蛋白胨、酵母提取物、琼脂购自杭州捷程生物科技有限公司。

1.2 CS/SS 生物流体材料的制备

将壳聚糖分散于适量去离子水中,室温下边搅拌边滴加稀盐酸直至壳聚糖完全溶解,得到质量浓度为20 g/L的壳聚糖溶液。将丝胶蛋白粉末加入到去离子水中,置于60℃水浴中搅拌溶解,得到质量浓度为33 g/L的丝胶蛋白溶液。按照CS与SS质量比为1:0.2~1:0.6,间隔步长为0.1的比例,将上述制备的壳聚糖溶液与丝胶蛋白溶液相混合,搅拌均匀,同时滴加5 g/L NaHCO₃溶液调节混合液pH至6.3左右,并加入终浓度为5 g/L的甘油,搅拌15 min混合均匀,即得不同组分配比的壳聚糖/丝胶蛋白(CS/SS)生物流体材料。为进一步研究不同组分配比CS/SS流体材料的理化性能,采用流延法铺膜,将CS/SS半流体涂布于辛格拉纸上,铺膜厚度为0.2 mm,室温干燥制得CS/SS流体材料膜用于理化性能测试。

1.3 CS/SS 流体材料膜的理化性能测试

1.3.1 成膜状态及其基本性质观察 目视观察不同组分配比CS/SS流体材料的外观、流动性、涂展性、成膜性、成膜时间及室温保存周期。

1.3.2 表面形貌与化学结构观测 干燥后CS/SS流体敷料膜经液氮冷冻脆断,真空镀金,采用JSM-5610扫描电子显微镜(日本JEOL公司)观察其表面形貌,加速电压5 kV;采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR,美国Thermo Electron公司)测定试样的化学结构,扫描范围400~4 000 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹。

1.3.3 吸水量和水蒸汽透过率测算 将大小为2 cm×2 cm薄膜样品浸入去离子水中,置于37℃±1℃恒温箱中过夜。取出薄膜,用滤纸吸干表面水分后称量(W_s),然后将薄膜置于烘箱烘至恒重后称量(W_d),根据吸水前后薄膜质量变化计算其吸水量。每组均为3个平行样,取其平均值。计算公式如下:吸水量(g/g)=($W_s - W_d$)/ W_d 。按照中华人民共和国医药行业标准YY/T 0471.2—2004《接触性创面敷料试验方法第二部分:水蒸汽透过率》测试方法,测定薄膜的水蒸汽透过率(WVTR)。将待测样品膜(厚约0.05 mm)封裱于装有去离子水的透湿杯

杯口 样品膜下表面与杯口接触。然后置于 $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、RH = 40% 的恒温恒湿箱中 放置一段时间后取出称量,计算其透湿性。每组均为 3 个平行试样,取其平均值。计算公式如下: WVTR [g/(m²·d)] = ($W_1 - W_2$) / (A × t)。式中: W_1 为测试前样品膜质量(g); W_2 为测试后样品膜质量(g); A 为透湿杯有效面积(m²); t 为测试时间(d)。

1.3.4 透光性测试 采用 S-4100 紫外可见分光光度计(上海新科有限公司) 测定材料膜在 200 ~ 600 nm 范围内的透光率。

1.3.5 力学性能测试 采用万能强力仪(日本 Kato-Tech 公司) 测定样品抗张强度和断裂伸长率,夹距 40 mm,拉伸速度 10 mm/min,用测厚仪测量样品厚度,测试前样品置于 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、RH = 65% 的恒温恒湿室保存过夜。每组均为 3 个平行试样,取其平均值。

1.4 CS/SS 流体敷料膜的抗菌性能测试

分别以革兰阴性菌 *E. coli* ATCC25922 和革兰阳性菌 *S. aureus* ATCC6538 作为供试菌,测试不同组分配比 CS/SS 流体敷料膜的抗菌效果。参照琼脂平皿扩散法(ISO 20645: 2004),将剪裁成直径为 1 cm 的圆形样品紧贴于均匀涂有菌液的琼脂培养基上, $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温培养 18 h, 观察抑菌圈直径大小; 参照振荡培养法(ASTM E 2149: 2001),将样品

置于浓度为 $10^5 \sim 10^6$ cfu/mL 的菌悬液中 $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下振荡培养,从而保证细菌与试样充分接触, 经过 12 h 培养后, 将悬液稀释一定倍数后涂布于琼脂培养基上并测得存活细菌数, 计算抑菌率(Y): $Y = (W_t - Q_t) / W_t \times 100\%$ 。式中: W_t 为空白组菌落数; Q_t 为试样组菌落数。

2 结果与讨论

2.1 CS/SS 流体材料的成膜性能

表 1 列出不同组分配比 CS/SS 混合流体的基本性质。6 种配比的 CS/SS 混合物均为淡黄褐色半透明半流动物质, 无臭无味, 在空气中放置较短时间即可快速在流体表面形成一层透明的韧性薄膜, 说明所制得的流体材料具有良好的流延性和成膜性能。相对于较粘稠的纯 CS 流体材料来说, 添加了丝胶蛋白的 CS/SS 混合材料的流动性增强, 更加容易涂覆。由于丝胶蛋白的加入, 一定程度上降低了混合流体的粘度, 使得 CS/SS 混合流体的成膜时间延长。当 CS 与 SS 的质量比为 1:0.6 时, 混合流体成膜时间由纯 CS 的 3 ~ 5 min 增加至 10 ~ 12 min。此外, 当丝胶蛋白含量较少时(CS 与 SS 的质量比为 1:0.4、1:0.3、1:0.2), 室温下放置 10 d 后 CS/SS 流体材料仍具有优良的流延性和成膜性, 说明其具有良好的稳定性。

表 1 壳聚糖与丝胶蛋白不同配比制备流体材料的成膜性能

Table 1 Film forming property of fluid materials prepared with different ratios of chitosan to sericin

$m(\text{CS}) : m(\text{SS})$	外观 Appearance	流动性 Fluidity	涂展性 Spreadability	成膜性 Film-forming ability	成膜时间 / min Film-forming time	保存时间 / d Storage time
1:0		较粘稠 Quite sticky	不易涂开 Not easy to spread	能成膜 Can form film	3 ~ 5	>20
1:0.2	淡黄褐色 半透明流体 Tawny translucent fluid	适中 Moderate	可涂开 Spreadable	好 Good	3 ~ 5	20
1:0.3		较稀 Quite thin	可涂开 Spreadable	好 Good	5 ~ 8	12
1:0.4		稀 Thin	易涂开 Easy to spread	好 Good	5 ~ 8	10
1:0.5		稀 Thin	易涂开 Easy to spread	好 Good	8 ~ 10	7
1:0.6		稀 Thin	易涂开 Easy to spread	好 Good	10 ~ 12	5

2.2 CS/SS 流体材料膜的表面形貌与化学结构

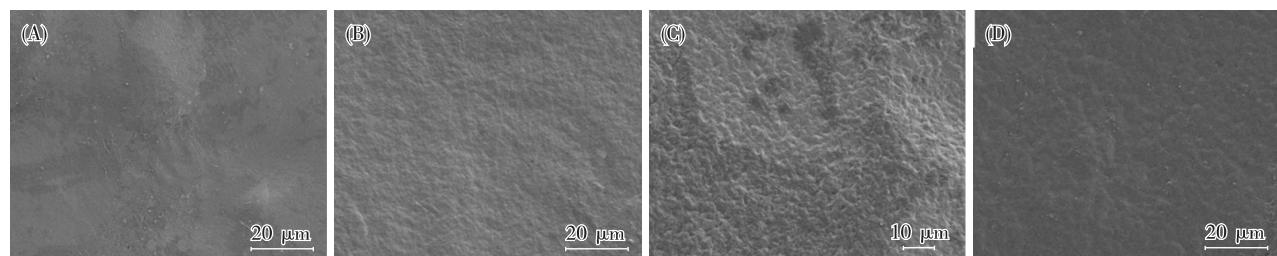
图 1 为纯 CS 及 3 种组分配比制备 CS/SS 流体材料膜表面形貌的 SEM 照片。可以看出纯 CS 薄膜表面较光滑平整, 加入丝胶蛋白后 CS/SS 材料膜的表面略显粗糙, 但依然非常致密、均匀, 无相分离现象出现, 说明 CS/SS 流体材料膜中壳聚糖与丝胶蛋

白达到分子水平的分散, 具有很好的相容性。

进一步采用 ATR-FTIR 分析纯 CS 薄膜、纯 SS 薄膜和 CS/SS 材料膜(CS 与 SS 的质量比为 1:0.6) 的化学结构。图 2-a 为纯 CS 薄膜的 FTIR 光谱曲线, 在 1079 cm^{-1} 和 896 cm^{-1} 处的吸收峰归属于壳聚糖骨架的伸缩振动, 1639 cm^{-1} 与 1598 cm^{-1} 处的

吸收峰分别归属于壳聚糖分子酰胺 I 和酰胺 II 的特征吸收。图 2-c 为纯 SS 薄膜的 FTIR 光谱曲线,丝胶蛋白酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III 的特征吸收峰分别位于 1654 cm^{-1} 、 1540 cm^{-1} 和 1242 cm^{-1} 处,说明丝胶蛋白构象呈无规卷曲结构。当丝胶蛋白和壳聚糖

混合后,其酰胺 I 和酰胺 II 的特征吸收峰分裂开来,分别位于 1647 cm^{-1} 和 1538 cm^{-1} 处,且在 CS/SS 材料膜中酰胺 I 及酰胺 II 的特征吸收峰位置相对于纯 CS 薄膜和纯 SS 薄膜都略有偏移,这可能是由于二者的混合所引起的。



A ~ D 依次为 CS 与 SS 质量比为 1:0、1:0.2、1:0.4 和 1:0.6 的材料膜。图 7 同。

A to D is fluid film prepared with 1:0, 1:0.2, 1:0.4 and 1:0.6 ratios of chitosan to sericin respectively. The same in Fig. 7.

图 1 壳聚糖与丝胶蛋白不同配比制备流体材料膜的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 Scanning electron microscopic photos of the fluid films prepared with different ratios of chitosan to sericin

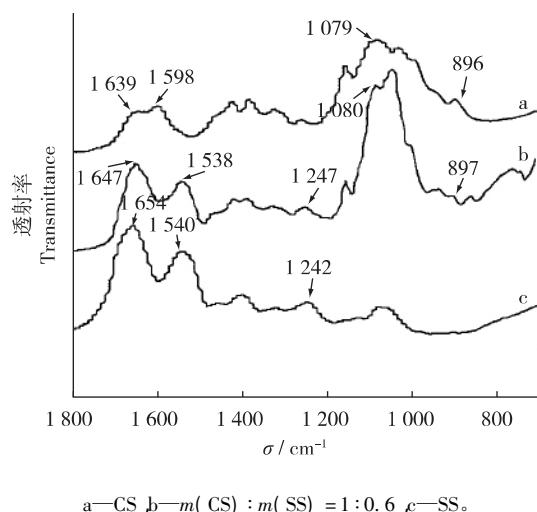


图 2 壳聚糖/丝胶蛋白流体材料膜的红外光谱变化

Fig. 2 Infrared spectrum variation of chitosan/sericin fluid films

2.3 CS/SS 流体材料膜的吸水量和水蒸汽透过性

理想的医用敷料既要能够有效吸收创面渗出液,又同时能够调控水蒸汽的透过从而避免创面的过度脱水或渗出液的积聚^[2]。

从图 3 中可以看出,纯 CS 薄膜具有一定的吸水能力,其吸水量能够达到 2.33 g/g ,而含有大量亲水基团丝胶蛋白的添加,显著提高了流体材料膜的吸水性能。当 CS 与 SS 的质量比为 1:0.3 时,混合膜

吸水量达到 8.93 g/g ;增加丝胶蛋白含量至 CS 与 SS 的质量比为 1:0.6 时,混合膜吸水量达到 23.73 g/g ,其吸水量为自身质量的 20 多倍。说明通过改变丝胶蛋白添加量可以调节 CS/SS 材料膜吸收渗出液的能力,进而满足不同程度创面的修复需要。

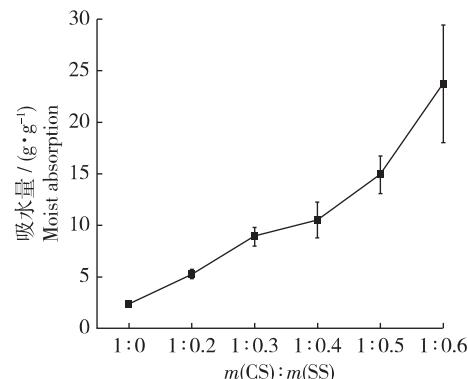


图 3 壳聚糖与丝胶蛋白不同配比制备流体材料膜的吸水量

Fig. 3 Moist absorption of fluid films prepared with different ratios of chitosan to sericin

图 4 显示了丝胶蛋白含量对 CS/SS 材料膜水蒸汽透过率的影响。可以看出,随着丝胶蛋白添加量的增加,CS/SS 材料膜的 WVTR 随之增大,当 CS 与 SS 的质量比为 1:0.3 时,其 WVTR 达到最大,为 $3.752\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。此后,进一步增加丝胶蛋白含量,材料膜

透湿性开始下降。这可能是由于丝胶蛋白分子表面亲水基团吸附大量的水分子,使其难以解吸附并迅速挥发扩散,从而引起材料膜水蒸气透过率下降^[13~14]。

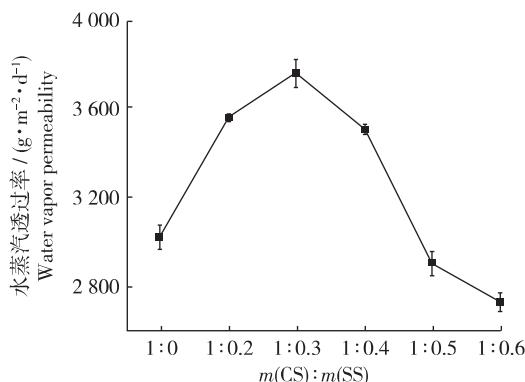


图4 壳聚糖与丝胶蛋白不同配比制备流体材料膜的水蒸汽透过率

Fig. 4 Water vapor permeability of fluid films prepared with different ratios of chitosan to sericin

2.4 CS/SS 流体材料膜的透光性

丝胶蛋白含量对CS/SS材料膜透光率的影响如图5所示。纯CS薄膜透光性较差,其透光率仅为19%。添加丝胶蛋白后,CS/SS材料膜的透光率增大,当CS与SS的质量比为1:0.3时,透光率达到56.34%。材料膜呈半透明状。而随着丝胶蛋白含量的进一步增加,CS/SS材料膜的透光率开始下降,当CS与SS的质量比为1:0.6时,材料膜的透光率降至26.81%,说明此配比材料膜中存在较多的两相界面,使得膜的透光性有所降低^[15]。

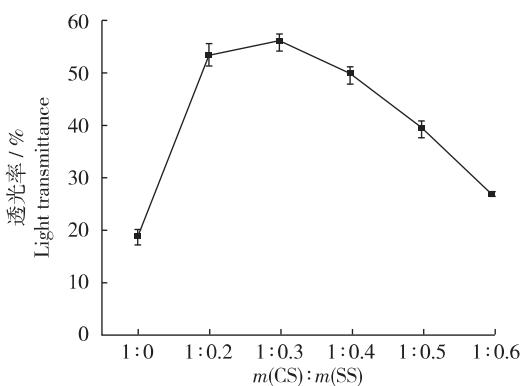


图5 壳聚糖与丝胶蛋白不同配比制备流体材料膜的透光率

Fig. 5 Light transmittance of fluid films prepared with different ratios of chitosan to sericin

2.5 CS/SS 流体材料膜的力学性能

制备的CS/SS材料膜为流体物质,涂肤后能与创面紧密复合,其间不会形成空隙,为伤口提供一道物理屏障,从而阻止细菌和尘粒进入。在临床应用中,薄膜适宜的强度和柔韧性可以确保其粘附于皮肤表面,不易破损。图6为不同配比CS/SS材料膜的抗张强度和断裂伸长率变化曲线。可以看出,纯CS薄膜具有较好的力学性能,其抗张强度和断裂伸长率分别为(8.12±0.12) MPa和56.42%±0.13%。添加丝胶蛋白后,材料膜的力学性能呈现出下降趋势。当SS的含量增加(CS与SS的质量比为1:0.3)后,下降幅度减弱,此时其抗张强度与断裂伸长率分别保持在(5.45±0.27) MPa和45.53%±1.9%,仍可以满足医用敷料要求的良好韧性和一定的力学强度。

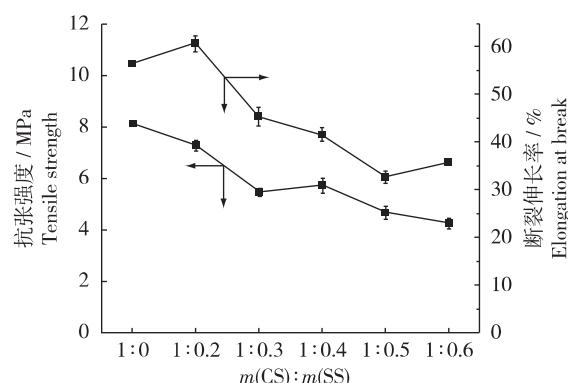


图6 壳聚糖与丝胶蛋白不同配比制备流体材料膜的抗张强度和断裂伸长率

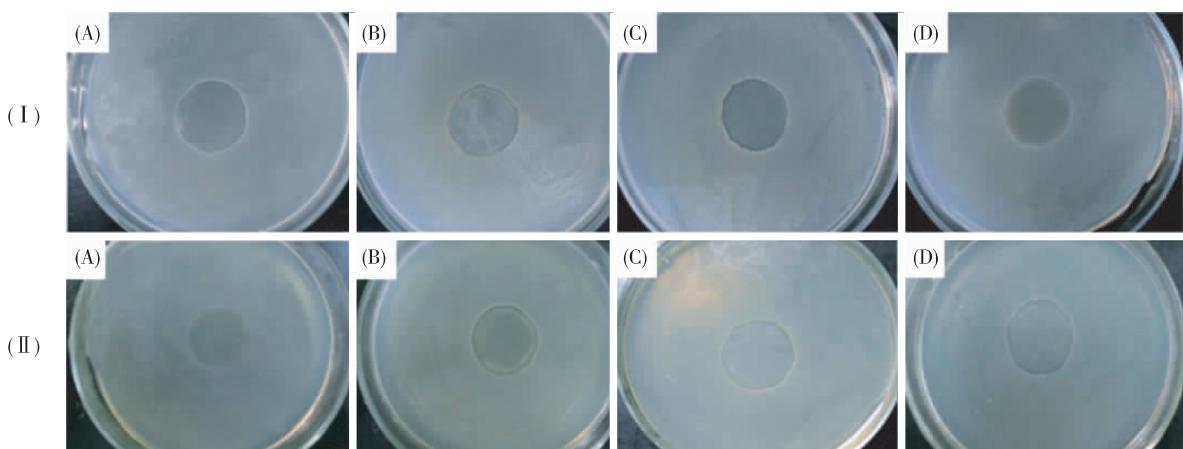
Fig. 6 Tensile strength and elongation at break of fluid films prepared with different ratios of chitosan to sericin

2.6 CS/SS 流体材料膜的抗菌效果

通过抑菌圈与抑菌率分别对不同配比CS/SS材料膜的抑菌效果进行定性和定量评价。从图7看出,4种配比CS/SS流体材料对2种细菌均有较强的抑制作用。抑菌试验结果表明,4种配比CS/SS流体材料对E. coli的抑制率分别为72.44%±1.00%、66.38%±1.09%、55.84%±3.47%、40.40%±2.94%;对S. aureus的抑制作用更明显,抑制率分别为92.86%±0.66%、88.43%±0.96%、84.92%±0.20%、83.02%±0.81%。说明制备的CS/SS材料膜可以保持壳聚糖的天然抗菌活性。此外,试验结果也表明丝胶蛋白的添加在一定程度上降低了CS/SS

材料膜的抑菌能力,但即使 CS 与 SS 的质量比为

1:0.6 时 材料膜对 *S. aureus* 的抑制率仍高达 83%。



I 为大肠杆菌试验组, II 为金黄色葡萄球菌试验组。

I—Test group of *E. coli*, II—Test group of *Staphylococcus aureus*.

图 7 壳聚糖与丝胶蛋白不同配比制备材料膜的抑菌效果

Fig. 7 Antibacterial effect of fluid films prepared with different ratios of chitosan to sericin

3 结论

采用壳聚糖、丝胶蛋白等生物材料为主要原料,经简单工艺将其溶为一体,获得一种新型 CS/SS 生物流体材料。该材料为黄褐色半透明半流动混合物,能形成柔韧透明的薄膜。理化性能测试表明,该生物流体材料膜吸收渗液能力强,并能有效调控创面水蒸汽挥发速率,其最大吸水量和水蒸汽透过率分别为 23.73 g/g 和 3 752 g/(m²·d),有利于创面保持一定的湿度。体外抗菌试验表明,该流体材料膜具有较好的天然抗菌活性。该流体材料有望用于人体皮肤创伤、烧伤及体表溃疡等不同程度创伤的修复护理。

参考文献 (References)

- [1] Boateng J S ,Matthews K H ,Stevens H N ,et al. Wound healing dressings and drug delivery systems: a review [J]. *J Pharm Sci* , 2008, 97(8) :2892 – 2923
- [2] 秦益民. 功能性医用敷料 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007: 1 – 23
- [3] Ong S Y ,Wu J ,Moochhala S M ,et al. Development of a chitosan-based wound dressing with improved hemostatic and antimicrobial properties [J]. *Biomaterials* 2008, 29(32) :4323 – 4332
- [4] Jayakumar R ,Prabaharan M ,Kumar P T S ,et al. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications [J]. *Biotechnol Adv* 2011, 29(3) :322 – 337
- [5] 宋淑华,高春刚. 壳聚糖研究进展 [J]. *辽宁体育科技* 2004, 26(5) :50 – 51
- [6] 蒋玉燕,毕忆群,蒋建国. 壳聚糖生物流体敷料膜对各类创面愈合的临床效应 [J]. *中国组织工程研究与临床康复杂志* 2007, 11(1) :164 – 166
- [7] 薛豪杰,刘琳,胡丹丹,等. 低溶胀壳聚糖/丝素蛋白复合膜的制备及其性能测试 [J]. *蚕业科学* 2011, 37(6) :1073 – 1078
- [8] Meng X ,Tian F ,Yang J ,et al. Chitosan and alginate polyelectrolyte complex membranes and their properties for wound dressing application [J]. *J Mater Sci Mater Med* 2010, 21(5) :1751 – 1759
- [9] 张雨青. 丝胶蛋白的护肤、美容、营养与保健功能 [J]. *纺织学报* 2002, 23(2) :150 – 152
- [10] 叶建州,白兴荣,马伟光,等. 丝胶及其水解物的生物活性和药理作用研究进展 [J]. *云南中医学院学报* 2005, 28(1) :64 – 67
- [11] Aramwit P ,Siritientong T ,Srichana T. Potential applications of silk sericin, a natural protein from textile industry by-products [J]. *Waste Manage Res* 2012, 30(3) :217 – 224
- [12] Akturk O ,Tezcaner A ,Bilgili H ,et al. Evaluation of sericin/collagen membranes as prospective wound dressing biomaterial [J]. *J Biosci Bioeng* 2011, 112(3) :279 – 288
- [13] Liu X ,Xu W ,Li W B ,et al. Mechanical and water vapor transport properties of polyurethane/superfine down powder composite membranes [J]. *Polym Eng Sci* 2010, 50(12) :2400 – 2407
- [14] Liu L ,Hu D D ,Xu G K ,et al. Fabrication and evaluation of polyurethane-based asymmetric membranes [J]. *J Mater Sci* ,2013, 48(1) :1902 – 1910
- [15] 章汝平,丁马太. 聚乙烯醇/壳聚糖共混膜的制备及表征 [J]. *功能材料* 2007, 38(12) :2004 – 2007