

壳聚糖/纤维素生物质发泡复合材料多孔结构的表征

吕芳兵^{1,2}, 张传杰², 王潮霞^{*1}, 朱平^{2,3}

(1. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 武汉纺织大学 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室, 武汉 430073;

3. 青岛大学 纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 青岛 266071)

摘要: 以壳聚糖微粒为增强体, 离子液体为纤维素溶剂, 采用冷冻干燥法成功制备了壳聚糖/纤维素生物质发泡复合材料。利用 SEM、XRD 和 TGA 表征多孔复合材料微观结构、结晶性能以及热稳定性, 测试了其孔隙率和吸水性能。实验结果表明: 壳聚糖/纤维素多孔复合材料具有三维相互贯通的微孔结构, 壳聚糖粉体有助于孔洞结构的形成, TGA 结果显示纤维素多孔材料的热稳定性得以提高。XRD 结果显示纤维素经离子液体溶解再生后晶型结构由纤维素 I 转化为纤维素 II。纤维素含量较低($\leq 4\text{wt}\%$)时, 随 $1\text{wt}\%$ 壳聚糖粉体的加入, 孔隙率明显提高。壳聚糖/纤维素多孔复合材料的力学性能随纤维素含量的增加而不断提高, 而吸水性能有所下降。壳聚糖与纤维素质量比为 $1:3$ 时, 壳聚糖/纤维素多孔复合材料孔隙率为 72.7% , 吸水率和相对保湿率分别为 28.0 g/g 和 17.6 g/g , 断裂强度和断裂伸长率分别为 0.32 MPa 和 25.4% , 能够作为一种优良的吸附材料用于制备高性能的医用敷料。

关键词: 发泡复合材料; 壳聚糖; 纤维素; 力学性能; 吸水性

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)03-0632-08

纤维素是自然界最丰富的天然高分子, 可用于制备生物可降解性、生物相容性以及可衍生化产品^[1-2]。随着对材料环境友好型和生物相容性需求的日益增长, 研究开发新型纤维素功能材料具有广阔的应用前景。其中纤维素多孔材料具有吸水快、保水性强、易风干及擦拭效果好等优点, 且在自然条件下很容易分解为 CO_2 和 H_2O , 对环境无污染, 目前纤维素多孔材料主要用于清洁用品、填充材料及医用敷料等^[3-7]。

壳聚糖是自然界中唯一带正电荷的碱性多糖^[8], 与纤维素分子结构相似, 在 C-2 位置上取代纤维素的羟基具有氨基基团, 具有促进伤口愈合和防腐抗菌等功能^[9-11]。壳聚糖与纤维素溶液可发生静电作用生成凝胶状物质, 构成无交联剂网状结构, 赋予纤维素多孔材料抗菌^[12]、吸湿以及良好的生物相容性等性能^[13-14]。将纤维素与壳聚糖粉体进行共混改性既能保证纤维素特有的优异性能, 又能得到其与壳聚糖复合的综合性能^[15-18]。壳聚糖可溶

于稀酸、甲酸和乙酸, 但不溶于水和绝大多数有机溶剂, 而水是绝大多数聚合物溶液的沉淀剂, 这极大限制了壳聚糖在共混溶液中的含量。

本文将壳聚糖超细粉体与纤维素/离子液体溶液进行物理共混, 选用无水硫酸钠作为致孔剂, 利用冷冻干燥法制备了壳聚糖/纤维素多孔复合材料, 研究其多孔结构及吸水性能, 并进一步研究其热稳定、结晶和力学等性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采用的实验材料为: 棉织物, 190 g/m^2 , 针织, 白色(武汉一棉集团有限公司); 壳聚糖, 脱乙酰度 84.5% , 相对分子量 1.1×10^6 (山东奥康生物科技有限公司); 无水硫酸钠, 分析纯(国药集团化学试剂有限公司); 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([AMIM]Cl, 纯度 99% , 上海成捷化学有限公司); 丙三醇, 分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

收稿日期: 2014-04-29; 录用日期: 2014-06-29; 网络出版时间: 2014-07-25 10:53

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140725.002.html

基金项目: 江苏省普通高校研究生创新计划(CXZZ1207246)

通讯作者: 王潮霞, 教授, 研究方向为生态纺织品加工理论与技术。

E-mail: wangchaoxia@sohu.com;

引用格式: 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.
Lyu F B, Zhang C J, Wang C X, et al. Porous structural characterization of chitosan/cellulose biomass foaming composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3): 632-639.

1.2 多孔复合材料的制备

将壳聚糖样品放入烘箱中在 80 ℃ 下烘干 24 h, 采用行星磨机进行粉碎, 粉碎条件为: 填充比 30%, 粉碎时间 6 h, 球磨机转速 300 r/min, 物料比 25 : 1, 取出后放入烘箱中在 60 ℃ 下干燥, 备用。

将一定量充分干燥的棉纤维加入到 30 g 离子液体中, 110 ℃ 下搅拌至完全溶解, 在得到的纤维素溶液中加入含量为 1wt% 的壳聚糖粉体后继续搅拌 1 h, 并加入 300wt% 无水硫酸钠作为成孔剂, 强力搅拌至成孔剂分散均匀, 随后注入模具中进行成型。经初步成型后, 放入 50 ℃ 温水中固化水洗 48 h, 待离子液体与成孔剂全部洗除后, 放入 -18 ℃

超低温冰箱中进行预冻 12 h, 然后采用冷冻干燥法制备壳聚糖/纤维素多孔复合材料(干燥温度: 20 ℃, 真空度: 10 Pa, 干燥时间: 24 h)。壳聚糖/纤维素发泡复合材料形成示意图如图 1 所示。[AMIM]Cl 中的阳离子与纤维素分子中羟基上的氧相互作用, 且 Cl⁻ 能够结合纤维素分子链中羟基上的氢^[19], 从而破坏纤维素分子间或分子内的氢键作用, 使其溶解。壳聚糖粉体在纤维素溶液中均匀分散, 其分子链上氨基与纤维素大分子链上羟基发生氢键作用^[20]。经水洗凝固再生后, 壳聚糖微粒镶嵌在纤维素大分子链间, 作为支点连接纤维素多孔结构, 从而起到增塑作用。

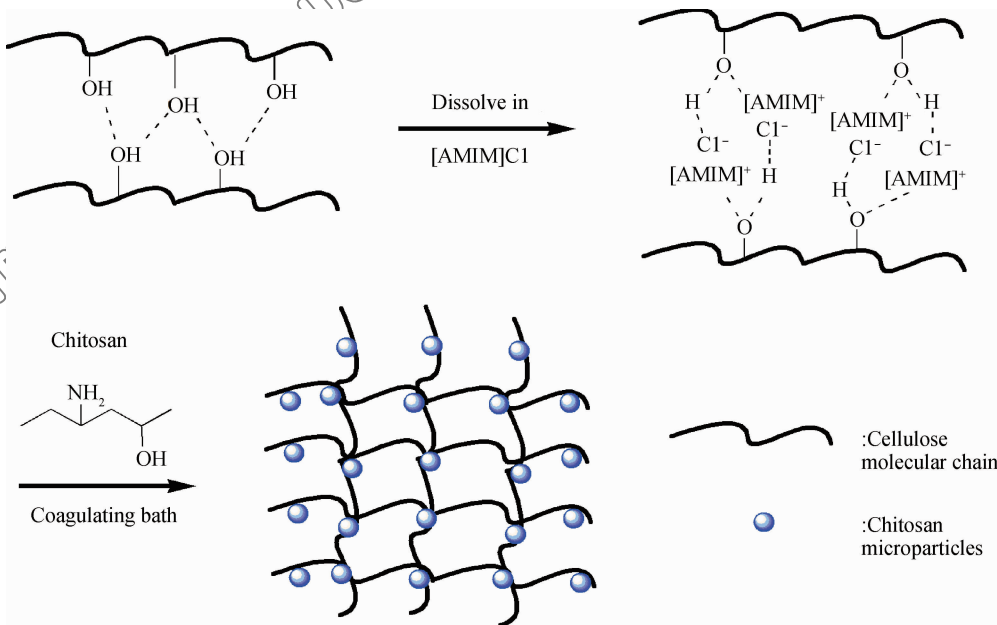


图 1 壳聚糖/纤维素发泡复合材料形成示意图

Fig. 1 Schematic of chitosan/cellulose foaming composites formation

1.3 多孔结构表征及性能测试

将壳聚糖/纤维素多孔复合材料裁成 3 mm × 3 mm × 3 mm 大小的小样, 并取拉伸断裂后多孔复合材料的断裂截面, 置于夹持器中, 表面喷金, 采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(JEOL 日本电子株式会社)观察样品的表面形貌与截面形貌。

采用西门子 D5000X 射线衍射仪发射功率为 0.8 kW, Cu K α 射线(波长 0.154 nm), 发射条件为 40 kV 及 300 mA, 扫描速度为 0.02 (°)/min, 扫描角度(2 θ)范围为 5°~45°, 分析壳聚糖/纤维素多孔复合材料结晶性能的变化。

称取一定量壳聚糖/纤维素多孔材料, 利用 NETZSCH 公司的 TG209 热重分析仪, 在 N₂ 保护下

以 10 ℃/min 的升温速率从 50 ℃ 升温至 600 ℃, 观察样品质量随温度的变化情况, 并将质量对温度求导, 得到质量变化率与温度的关系, 即 DTG 曲线。

选用一刻度瓶倒满水称重 m_1 , 把质量为 m_s 的发泡复合材料样品浸入蒸馏水中, 脱气, 使水分充盈于发泡复合材料的孔隙中。然后再加满水, 称重 m_2 , 把浸满了水的样品取出后, 称刻度瓶与剩余的水 m_3 , ρ 为测定温度下水的密度(g/cm³)。样品自身体积 $V_s = (m_1 - m_2 + m_s) / \rho$; 样品膜孔体积 $V_p = (m_2 - m_3 - m_s) / \rho$; 孔隙率 $\epsilon = V_p / (V_s + V_p) \times 100\%$ 。

将纤维素多孔复合材料剪裁为 2 cm × 2 cm 的样品, 精确称定(W_1), 浸入去离子水中室温静置至

吸水饱和，取出后用滤纸吸去表面水分，精确称定 (W_2)，计算吸水率：

$$Q = (W_2 - W_1) / W_1$$

然后将其在 500 r/min 转速下离心 3 min，精确称定 (W_3)，计算保湿率：

$$R = (W_1 - W_3) / W_1$$

将纤维素多孔复合材料切成 10 mm×50 mm 的小样条，采用 WDW 万能电子材料试验机(上海华龙测试仪器厂)进行拉伸断裂性能测试，夹距设置为 30 mm，拉伸速度设定为 5 mm/min。

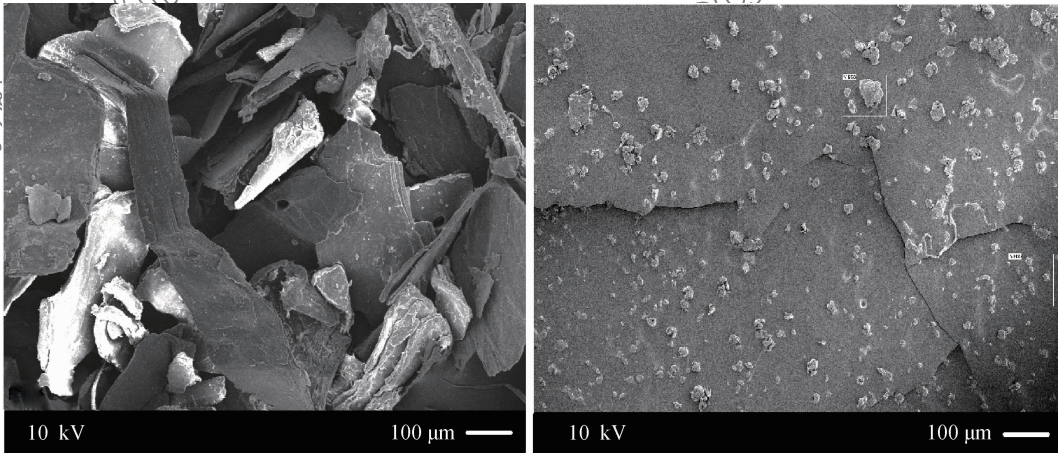
2 结果与讨论

2.1 微观结构

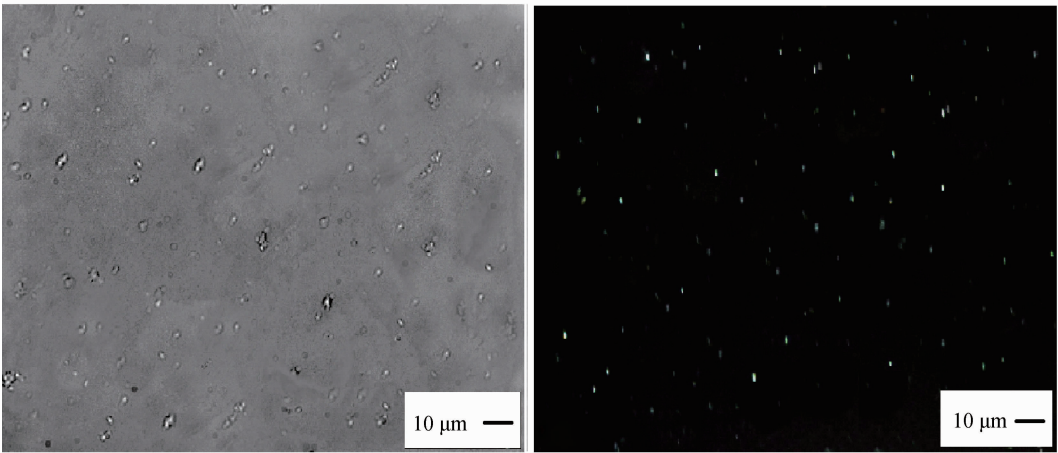
图 2 为研磨前后壳聚糖微粒的形貌及其在纤维素溶液中的分布图。可见，研磨后壳聚糖粉体微粒粒径明显减小，且大小分布较均匀。壳聚糖微粒可

均匀地分散在纤维素溶液中，未发现明显的团聚现象，表明壳聚糖微粒在纤维素发泡复合材料中分散较好，对壳聚糖/纤维素发泡复合材料具有一定的增塑作用。

图 3 为壳聚糖/纤维素多孔复合材料表面和截面 SEM 照片。离子液体法制备的壳聚糖/纤维素多孔复合材料具有三维相互贯通的微孔结构，孔洞结构清晰，孔洞壁光滑，孔洞大小分布在 100~150 μm，表明该多孔材料透气性较好，孔隙性较高。壳聚糖粉体作为支点连接孔洞结构，使得成孔结构更加稳定。该多孔复合材料表面具有致密的微孔结构，分布较均匀，且未发现壳聚糖粉体附着在表面。成孔剂加入到纤维素溶液中时占据一定的空间，经过水洗固化时，纤维素再生析出形成骨架，而成孔剂溶于水中，形成孔洞结构，壳聚糖粉体作为增强体有利于形成更加稳定的孔洞结构。



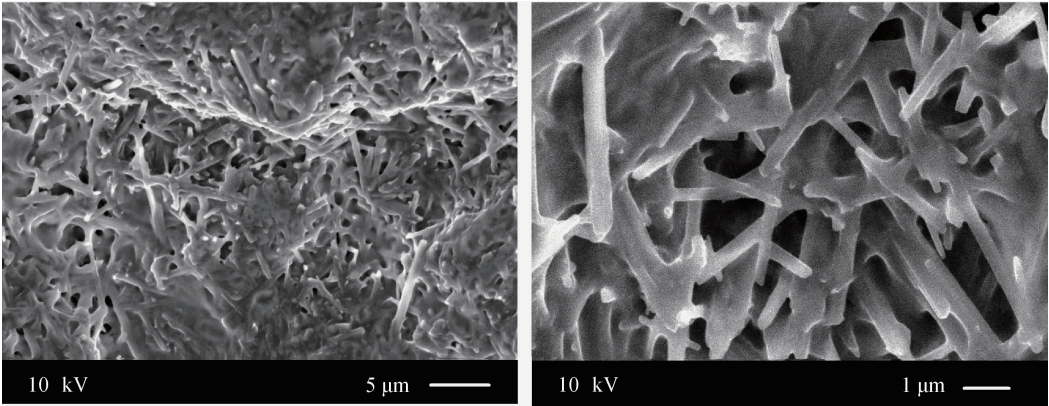
(a) SEM micrographs of chitosan particles before and after grind



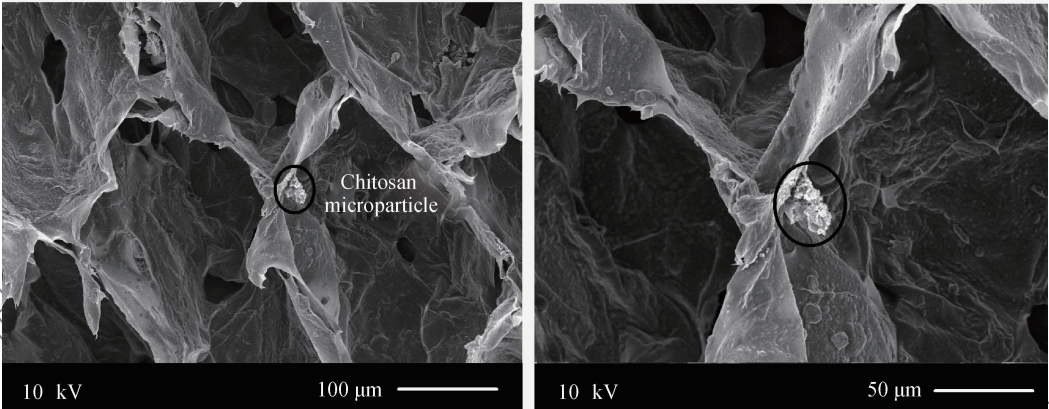
(b) Distribution of chitosan particles observed by optical and polarization microscope

图 2 研磨前后壳聚糖微粒的形貌及其在纤维素溶液中的分布图

Fig. 2 Morphologies and distribution diagrams in cellulose solution of chitosan microparticles before and after grind



(a) Surface of foaming composite material in the magnifications of $\times 3\,000$ and $\times 10\,000$



(b) Fracture of foaming composite material in the magnifications of $\times 250$ and $\times 500$

图 3 壳聚糖/纤维素发泡复合材料表面和截面 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of surface and fracture for chitosan/cellulose foaming composites

2.2 孔隙率

图 4 为纤维素含量对壳聚糖/纤维素多孔复合材料孔隙率的影响。可见, 当纤维素含量为 2wt% 时, 其孔隙率为 74.8%, 表明壳聚糖/纤维素多孔复合材料具有较高的孔隙率。成孔剂用量一定时, 孔隙率随纤维素含量的增加而不断降低。随着纤维素含量的增加, 多孔材料孔壁结构更加致密, 使单位体积内的孔洞结构减少, 孔隙间的连通性变差, 从而孔隙率降低。当纤维素含量较低 ($\leq 4\text{wt}\%$) 时, 孔隙率随 1wt% 壳聚糖粉体的加入而有所提高, 纤维素大分子链上羟基与壳聚糖粉体分子上羟基间形成氢键交联, 使分子间作用力增强, 提高了多孔材料孔洞结构的稳定性。且壳聚糖粉体作为支点连接孔洞结构, 使孔隙分布更加均匀, 从而提高壳聚糖/纤维素多孔复合材料的孔隙率。随纤维素含量的不断提高, 纤维素/离子液体溶液黏度明显增大, 壳聚糖粉体较难分散, 部分壳聚糖粉体发生聚集, 占据多孔材料的孔隙, 从而使孔隙率有所降低。

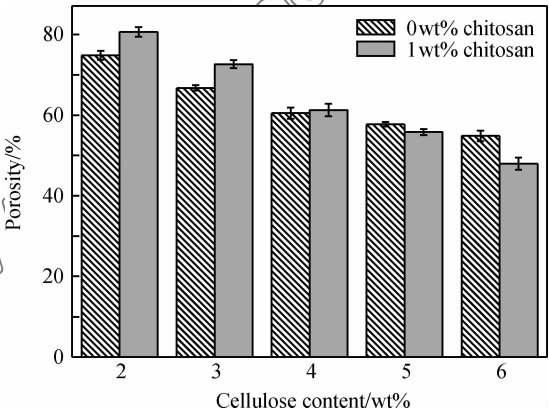


图 4 纤维素含量对壳聚糖/纤维素多孔复合材料孔隙率的影响

Fig. 4 Effects of chitosan content on porosity of chitosan/cellulose foaming composites

2.3 吸湿性能

图 5 为纤维素含量对壳聚糖/纤维素多孔复合材料吸湿性能的影响。壳聚糖/纤维素多孔复合材料吸水性和相对保湿性随纤维素含量的增大而呈不断降低的趋势。当纤维素含量为 2wt% 时, 壳聚

糖/纤维素多孔复合材料吸水性和相对保湿性可分别高达 31.9 g/g 和 18.5 g/g, 表明由离子液体作为溶剂制备的壳聚糖/纤维素多孔复合材料具有优良的吸水性和相对保湿性。纤维素分子链含有大量的羟基基团, 本身具有很强的吸水性能, 且壳聚糖/纤维素多孔复合材料由大量的孔隙结构组成, 能有效地吸收水分, 并具有一定的保湿性能。

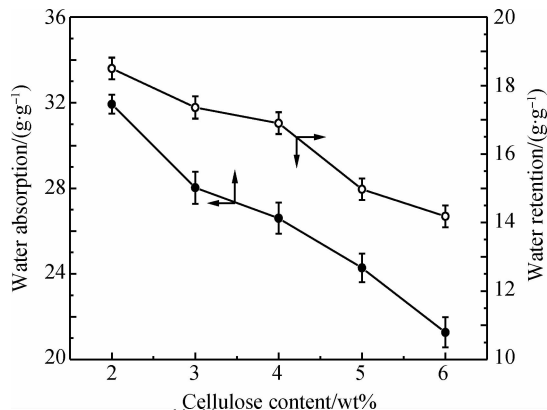


图5 纤维素含量对壳聚糖/纤维素发泡复合材料吸湿性能的影响

Fig. 5 Effects of chitosan content on water absorption ability of chitosan/cellulose foaming composites

成孔剂用量一定时, 随着纤维素含量的增大, 单位体积内壳聚糖/纤维素多孔复合材料中的孔隙数目减少, 纤维素大分子间平均距离减小, 分子链间形成氢键数目增多, 从而加大了纤维素大分子间作用力, 降低了纤维素与水分子间形成氢键的几率。另一方面, 纤维素含量的增加使壳聚糖/纤维素多孔复合材料内部孔洞结构内的微孔结构减小, 进一步降低了多孔复合材料的吸水性和相对保湿性。壳聚糖粉体具有带电基团, 溶液中存在的离子对电荷分子的静电屏蔽作用使分子的扩展减小, 因此, 壳聚糖粉体的加入使壳聚糖/纤维素发泡复合材料吸湿性能略有下降。

2.4 力学性能

图6为纤维素含量对壳聚糖/纤维素发泡复合材料力学性能的影响。可见, 壳聚糖/纤维素多孔复合材料断裂强度随纤维素含量的增大而不断提高, 当纤维素含量为 5wt% 时, 断裂强度达到最大值 0.56 MPa, 继续增加纤维素含量, 断裂强度略微下降。当成孔剂用量相同时, 随着纤维素含量的增加, 多孔复合材料单位体积内纤维素分子数目增多, 分子间分布较密集, 孔壁厚实, 纤维素大分子间产生更多氢键作用, 使壳聚糖/纤维素多孔复合材料结构更加稳定, 其断裂强度相应有所提高。而

当纤维素含量为 6wt%, 完全溶解后的纤维素溶液黏度较大, 加入壳聚糖粉体后不易分散均匀, 导致部分壳聚糖粉体发生聚集, 易成为拉伸断裂过程中的应力集中点, 使壳聚糖/纤维素多孔复合材料断裂强度下降。

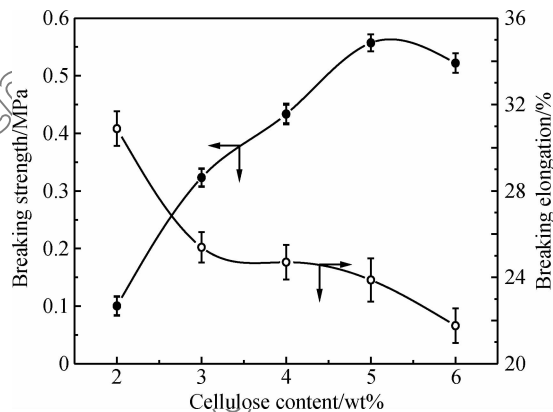


图6 纤维素含量对壳聚糖/纤维素发泡复合材料力学性能的影响

Fig. 6 Effects of chitosan content on mechanical properties of chitosan/cellulose foaming composites

壳聚糖/纤维素多孔复合材料断裂伸长率随纤维素含量的增加而呈不断降低的趋势。当纤维素含量较低时, 多孔复合材料单位截面积的固体含量较低, 孔隙间的壁厚减小, 软化了多孔复合材料的刚性结构, 增加了分子链间的相互移动性, 因此断裂伸长率较高。随纤维素含量增加, 多孔复合材料脆性增大, 断裂韧性降低, 纤维素大分子间存在较强的相互作用力, 阻碍了分子链间的滑移, 使断裂伸长率降低。

由于多孔结构的不稳定性, 纯纤维素发泡材料力学性能较差, 壳聚糖和纤维素大分子中的羟基间发生相互作用, 使作为填充体的壳聚糖粉体与作为基体的纤维素具有良好的界面相容性, 有助于提高发泡复合材料的断裂强度。然而, 过量的壳聚糖粉体会在纤维素/离子液体溶液发生聚集现象, 聚集的壳聚糖粉体成为壳聚糖/纤维素发泡复合材料拉伸断裂弱点, 导致其力学性能明显下降。

2.5 结晶性能

图7为原纤维素、再生纤维素及壳聚糖/纤维素多孔复合材料的 XRD 谱图。原纤维素在 $2\theta = 15.18^\circ(1\bar{1}0)$ 、 $16.76^\circ(110)$ 、 $23.08^\circ(200)$ 和 34.86° 处出现明显的衍射吸收峰, 为纤维素 I 晶型结构。纤维素在 [AMIM]Cl 中溶解再生后, 特征峰于 $2\theta = 12.05^\circ(1\bar{1}0)$ 和 $20.45^\circ(110)$ 处显示为纤维素 II 晶型结构, 表明经 [AMIM]Cl 溶解再生纤维素晶型

结构由纤维素 I 型转化为纤维素 II 型^[21], 纤维素 I 晶型为平行链结构, 大量羟基被封闭在晶胞内, 羟基间形成大量的氢键, 结构致密, 而纤维素 II 晶型为反平行堆砌结构, 氢键周期增加为纤维素 I 晶型的两倍, 结构较松散, 晶格常数增大。

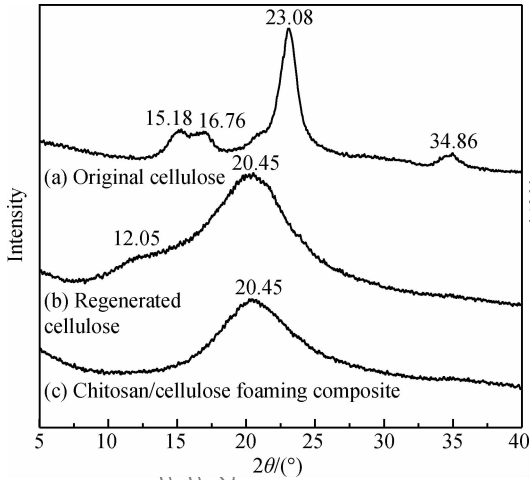


图 7 原纤维素、再生纤维素及壳聚糖/纤维素多孔复合材料的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of original celluloses, regenerated celluloses and chitosan/cellulose foaming composites

纤维素溶解再生后其结晶度下降, 其原因在于[AMIM]Cl 溶解纤维素过程中破坏了纤维素大分子间以及大分子内的氢键作用, 使其完全溶解, 且再生过程中形成不完整晶胞结构。壳聚糖/纤维素多孔复合材料(110)特征吸收峰依旧明显, 而(1 $\bar{1}$ 0)吸收峰明显减弱。(110)晶面反映了纤维素 II 晶型分子内氢键作用, XRD 谱图显示其未受溶剂明显影响。晶面(1 $\bar{1}$ 0)由葡萄糖吡喃环聚集引起的疏水性相互作用而形成, 并且(1 $\bar{1}$ 0)晶面分子间氢键作用主要发生在纤维素的 C-6 位上^[22]。壳聚糖的加入部分破坏了纤维素分子间的氢键作用从而使 $2\theta = 12.05^\circ$ 特征吸收峰强度减弱。

2.6 热稳定性

图 8 为原纤维素、再生纤维素以及壳聚糖/纤维素多孔复合材料的 TG 和 DTG 曲线。可见, 在 50~100 °C 之间存在一个轻微的失重, 这是由样品中所含微量水分蒸发引起的失重。对于原纤维素样品, 200~400 °C 温度范围内纤维素发生的热分解为主要裂解阶段, 失重率为 83.3%, 最大失重速率温度为 360 °C, 对应速率为 2.58%/min。对于再生纤维素多孔材料和壳聚糖/纤维素多孔复合材料, 125~400 °C 之间的失重分为 2 个裂解阶段, 第 1 个

阶段为 125~230 °C, 失重率分别为 71.4% 和 36.4%, 最大失重速率温度为 218 °C 和 205 °C, 第 2 阶段为 230~400 °C, 失重率分别为 25.8% 和 21.5%, 最大失重速率温度为 332 °C 和 345 °C, 2 个阶段主要为纤维素和壳聚糖的降解过程。

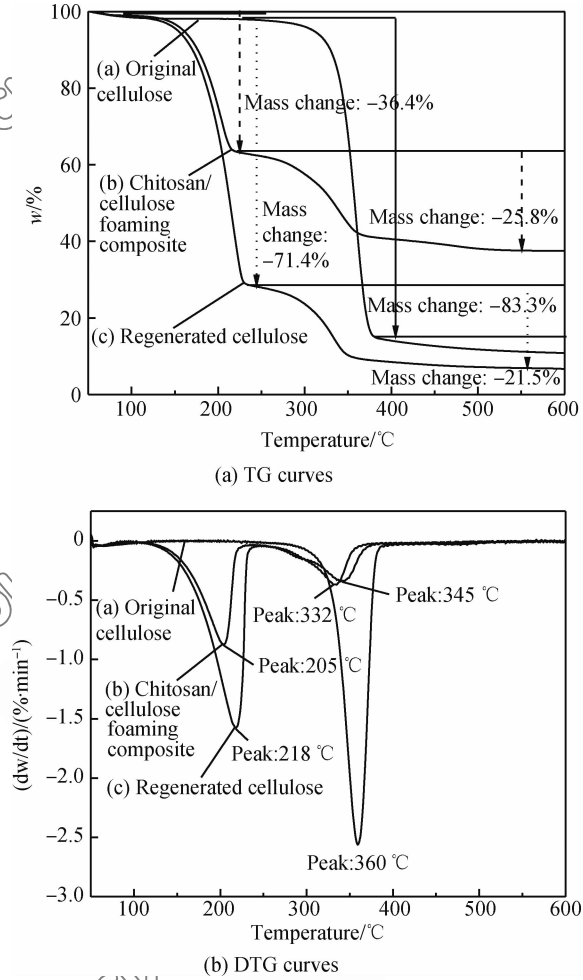


图 8 原纤维素、再生纤维素以及壳聚糖/纤维素多孔复合材料的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of original celluloses, regenerated celluloses and chitosan/cellulose foaming composites

与原纤维素的热失重过程相比, 再生纤维素多孔材料和壳聚糖/纤维素多孔复合材料开始降解温度较低, 降解温度范围较大, 且在 DTG 曲线上有 2 个明显分开的热解过程, 表明纤维素经[AMIM]Cl 溶解再生后其热稳定性有所下降, 分解-气化过程存在明显的差异, 再生纤维素具有与原纤维素不同的热性能。分析其原因可能有两方面: 一方面是[AMIM]Cl 溶解再生纤维素过程中, Cl⁻ 吸附在纤维素大分子表面, 很大程度上破坏了纤维素分子间的氢键作用, 且再生后纤维素结晶度明显降低, 从

而使得其热稳定性能降低^[23]。另一方面,纤维素多孔材料具有更大的比面积,利于热量扩散传递,接触面积增大,更加容易发生降解,从而降低了热稳定性能^[24]。

相对于纤维素多孔材料,壳聚糖/纤维素多孔复合材料最大失重速率温度和残渣剩余率较高,表明壳聚糖粉体的加入提高了纤维素多孔材料的热稳定性能,这是由于壳聚糖与纤维素大分子间形成氢键作用,增加了分子间相互作用力,使得结构更加稳定,另外壳聚糖粉体在纤维素基体间的均匀分布,阻碍热量从内部到表面的分散,从而降低了分解速率,提高了热稳定性能。

3 结 论

(1) 壳聚糖/纤维素发泡复合材料具有三维相互贯通的微孔结构,其中壳聚糖粉体作为支点连接孔洞结构,有助于提高多孔结构的稳定性。

(2) XRD 表明,经[AMIM]Cl 溶解再生纤维素晶型结构由纤维素 I 晶型转化为纤维素 II 晶型,壳聚糖的加入破坏了纤维素分子间的氢键作用。

(3) 随着纤维素含量的增加,壳聚糖/纤维素发泡复合材料断裂强度达到最大值 0.56 MPa,但孔隙率不断降低,随之吸水率和相对保湿率有所下降。

(4) 1wt%壳聚糖粉体的加入使得壳聚糖/纤维素发泡复合材料的孔隙率明显提高,且起始分解温度和最大分解速率温度均有所升高,表明其热稳定性能增强。

参考文献:

- [1] Mahmoudian S, Wahit M U, Ismail A F, et al. Preparation of regenerated cellulose/montmorillonite nanocomposite films via ionic liquids[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1251-1257.
- [2] Chen J, Zhang J M, Chen W W, et al. Homogeneous synthesis of cellulose naphthoate in an ionic liquid [J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(10): 1235-1240 (in Chinese).
陈婧, 张金明, 陈韦韦, 等. 纤维素萘甲酸酯在离子液体中的均相合成 [J]. 高分子学报, 2013(10): 1235-1240.
- [3] Deng M L, Zhou Q, Du A K, et al. Preparation of nanoporous cellulose foams from cellulose-ionic liquid solutions [J]. Materials Letters, 2009, 63(21): 1851-1854.
- [4] Tsiptsias C, Stefopoulos A, Kokkinomalis I, et al. Development of micro- and nano-porous composite materials by processing cellulose with ionic liquids and supercritical CO₂ [J]. Green Chemistry, 2008, 10: 965-971.
- [5] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [6] Pulkkinen H, Tiitu V, Lammintausta E, et al. Cellulose sponge as a scaffold for cartilage tissue engineering [J]. Biomedical Materials Engineering, 2006, 16: S29-S35.
- [7] Chang C Y, Zhang L N. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 40-53.
- [8] Jayakumar R, Prabakaran M, Sudheesh K P T, et al. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications[J]. Biotechnology Advances, 2011, 29: 322-337.
- [9] Xiao X F, Ding X H, Liu S Q, et al. Fabrication and characterization of chitosan/poly (ϵ -caprolactone)-poly (lactide) porous scaffolds [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 100-105 (in Chinese).
肖秀峰, 丁晓红, 刘淑琼, 等. 壳聚糖/聚己内酯-聚乳酸多孔支架制备和表征[J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 100-105.
- [10] Kofuji K, Ito T, Murata Y, et al. Biodegradation and drug release of chitosan gel beads in subcutaneous air pouches of mice[J]. Biological Pharmaceutical Bulletin, 2001, 24(2): 205-208.
- [11] Singla A K, Chawla M. Chitosan: Some pharmaceutical and biological aspects-an update [J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2001, 53(8): 1047-1067.
- [12] Raafat D, Barga K V, Haas A, et al. Insights of the mode of action of chitosan as an antibacterial compound[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(12): 3764-3773.
- [13] Kondo T, Kasai W, Brown R M. Formation of nematic ordered cellulose and chitin [J]. Cellulose, 2004, 11(3-4): 463-474.
- [14] Zhou D, Zhang L, Guo S. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads[J]. Water Research, 2005, 39(16): 3755-3762.
- [15] Chiaoprakobkij N, Sanchavanakit N, Subbalekha K, et al. Characterization and biocompatibility of bacterial cellulose/alginate composite sponges with human keratinocytes and gingival fibroblasts[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85: 548-553.
- [16] Pei Y, Yang J, Liu P, et al. Fabrication, properties and bio-applications of cellulose/collagen hydrolysate composite films [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 1752-1760.
- [17] Zhang L, Guo, J, Du Y. Morphology and properties of cellulose/chitin blends membranes from NaOH/thiourea aqueous solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(8): 2025-2032.
- [18] Takegawa A, Murakami M, Kaneko Y, et al. Preparation of chitin/cellulose composite gels and films with ionic liquids

- [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(1): 85-90.
- [19] Feng L, Chen Z. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids [J]. Journal of Molecular Liquid, 2008, 142(1-3): 1-5.
- [20] Luo K, Yin J, Khutoryanskaya O V, et al. Mucoadhesive and elastic films based on blends of chitosan and hydroxyethylcellulose [J]. Macromolecular Bioscience, 2008, 8(2): 184-192.
- [21] Quan S L, Kang S G, Chin, I J. Characterization of cellulose fibers electrospun using ionic liquid [J]. Cellulose, 2010, 17(2): 223-230.
- [22] Liang S M, Zhang L N, Xu J. Morphology and permeability of cellulose/chitin blend membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287(1): 19-28.
- [23] Kim D Y, Nishiyama Y, Wada M, et al. High-yield carbonization of cellulose by sulfuric acid impregnation [J]. Cellulose, 2001, 8(1): 29-33.
- [24] Lu P, Hsieh Y L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 329-336.

Porous structural characterization of chitosan/cellulose biomass foaming composites

LYV Fangbing^{1,2}, ZHANG Chuanjie², WANG Chaoxia^{*1}, ZHU Ping^{2,3}

(1. Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Key Laboratory of Biomass Fiber and Eco-Dyeing & Finishing in Hubei Province, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China; 3. State Key Laboratory of New Fiber Materials and Modern Textiles,

Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Chitosan/cellulose biomass foaming composites were successfully prepared by a freeze dry method using chitosan particles as reinforcement and ionic liquid as cellulose solvent. The microstructure, crystallization property and thermo-stability of porous composites were characterized by SEM, XRD and TGA, respectively. The porosity and water absorption ability were also analyzed. The results show that chitosan/cellulose porous composites exhibit 3-dimensional interconnected porous structure and chitosan particles facilitate the formation of pores. TGA demonstrates that the addition of chitosan particles improves the thermal stability of cellulose porous materials. XRD presents that the crystalline structure of cellulose is converted from cellulose I to cellulose II in original cellulose during dissolution and regeneration. When the cellulose content is relatively low ($\leq 4\text{wt}\%$), the incorporation of $1\text{wt}\%$ chitosan powders increases the porosity of the chitosan/cellulose porous composites. Mechanical properties of chitosan/cellulose porous composites increase with increasing cellulose contents, while water absorption ability decreases. The porosity of the chitosan/cellulose (mass ratio is 1 : 3) porous composites is 73.7%, the water absorption rate and relative retention rate are 28.0 g/g and 17.6 g/g, the breaking strength and breaking elongation are 0.32 MPa and 25.4%, respectively. This chitosan/cellulose porous composites as excellent absorption material can be used for medical dressing with high performances.

Keywords: foaming composites; chitosan; cellulose; mechanical properties; water absorption ability