

超临界 CO₂ 制备壳聚糖 / 聚乙烯醇非对称膜及其性能研究

翟晴晴¹, 童欢², 曾静², 孙其勋¹, 陈嘉琪¹, 吴仲岩^{1*}

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 武汉市第三医院, 武汉 430070)

摘要: 非对称多孔膜类伤口敷料在治疗皮肤损伤方面有着非常重要的作用。目前, 大多数非对称膜是通过干/湿相转化法制备而成, 但该方法使用的溶剂和非溶剂大多具有细胞毒性, 后续的干燥过程可能导致多孔结构坍塌。针对以上问题, 此次研究以聚乙烯醇和壳聚糖为原料, 通过超临界 CO₂ 相转化技术制备了一种非对称膜, 并探究了不同质量分数铸膜液对膜的形貌结构和性能的影响规律。结果表明: 所制备膜都具有明显的非对称结构, 且非对称膜的力学性能(拉伸强度 6.07~14.3 MPa, 拉伸模量 3.17~9.82 MPa)和吸水率(177.8%~254.0%)均在理想伤口敷料的期望范围内。随着铸膜液质量分数的增大, 表层的致密程度和致密层厚度会相应增加, 吸水率随之减小, 拉伸强度随之增加。此外, 8%铸膜液所制得的非对称膜同时拥有微孔、介孔和大孔, 在伤口敷料领域有潜在的应用前景。

关键词: 非对称膜; 聚乙烯醇; 壳聚糖; 超临界 CO₂

中图分类号: **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0107-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.013

非对称膜具有致密的表层和多孔的内层结构, 满足气体交换和细胞增殖的要求, 被认为是最有前景的伤口敷料之一^[1]。目前用于伤口敷料的材料主要是一些天然聚合物, 其优异的生物降解性和生物相容性以及自身的理化性质使得它们具有极高的使用率, 常见的有海藻酸钠^[2]、壳聚糖、明胶^[3]和胶原蛋白^[4]等, 此外一些合成聚合物的应用也十分广泛, 如聚氨酯^[5]、聚乙烯醇、聚己内酯^[6]、聚丙烯腈^[7]、硅橡胶等^[8]。其中, 壳聚糖是天然的阳离子聚合物, 有着优秀的抗菌活性和生物相容性, 在生物技术^[9]、食品保鲜^[10]、制药^[11]及临床^[12]等方面的应用十分广泛, 在组织工程领域也有促进细胞增殖和组织再生

的作用^[13]。然而壳聚糖的机械性能较差, 需要和其他的聚合物结合形成新型材料来发挥其优势^[14]。聚乙烯醇也是一种具有应用前景的绿色生物材料, 有着较高的机械强度和韧性, 并且对皮肤无刺激性, 生物降解性优良^[15-16], 与壳聚糖相容性较高, 可用其对壳聚糖材料进行改性。

目前, 制备壳聚糖基非对称膜的方法主要有相转化法^[17]、静电纺丝^[18]、冷冻工艺^[19]和 3D 生物打印技术^[20]等。Mi 等^[21]于 2001 年使用干/湿相转化法制备了壳聚糖基非对称膜, 这项研究工作也成为了开发壳聚糖基非对称膜作为伤口敷料的起点。Figueira 等^[22]利用静电纺丝技术生产了一种基

收稿日期: 2024-04-26; 修改稿收到日期: 2024-07-29

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2022CFB888)

第一作者简介: 翟晴晴(1999-), 女, 河南焦作人, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子多孔膜。* 通讯作者, E-mail: zkwu@whut.edu.cn

引用本文: 翟晴晴, 童欢, 曾静, 等. 超临界 CO₂ 制备壳聚糖/聚乙烯醇非对称膜及其性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 107-114.

Citation: Zhai Q Q, Tong H, Zeng J, et al. Preparation and properties of chitosan/polyvinyl alcohol asymmetric membranes by supercritical CO₂ [J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(6): 107-114.

于壳聚糖的双层非对称膜,膜的上层由透明质酸和聚己内酯组成以提供机械支撑,壳聚糖和玉米醇溶蛋白被用来生产负载水杨酸的底层,以赋予该生物膜抗炎和抗菌活性.上述方法均存在一定的局限性,比如在相转化过程中使用的溶剂和非溶剂大多数有细胞毒性.有研究人员在膜中添加了磺胺嘧啶银^[23]和纳米 TiO₂ 颗粒^[24]等抗菌物质,以增强其抗菌性能,但这些物质只能通过额外的后处理步骤去除,容易造成多孔结构的变形.

为了规避传统相转化法制备壳聚糖基非对称膜过程中的不利影响,改善壳聚糖材料的韧性,笔者采用聚乙烯醇对壳聚糖进行改性,以乙酸水溶液为溶剂,以无细胞毒性的无水乙醇为非溶剂,通过超临界 CO₂ 辅助相分离技术(scCO₂ 相转化技术)制备了一种上下表面的孔结构呈现非对称分布的壳聚糖基生物膜;使用扫描电子显微镜观察膜截面的孔结构,通过红外光谱探究形成三维多孔结构所必需的分子间作用力;同时采用乙醇置换法表征膜材料的孔隙率,通过 N₂ 等温吸附-脱附测试表征孔径分布,最后对非对称膜的吸水性能、力学性能进行表征测试.

1 实验部分

1.1 原料

聚乙烯醇(PVA),分子量 1 700,醇解度 87.0 %~89.0%,国药集团化学试剂有限公司;壳聚糖(CS),脱乙酰度 90%,上海源叶生物科技有限公司;无水乙醇,分析纯 AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;冰乙酸(纯度>99%),天津市福晨化学试剂厂;所用水均为蒸馏水.

1.2 实验样品制备

1.2.1 不同质量分数壳聚糖/聚乙烯醇溶液的制备

根据表 1 分别称取对应质量的聚乙烯醇和壳聚糖,将二者均匀混合后溶解于体积分数为 1.5%的乙酸溶液中,在 95 ℃条件下机械搅拌 1 h 至完全溶解,搅拌速率为 500 r/min,配置成质量分数分别为 6%、7%、8%、9%的 4 种铸膜液.

1.2.2 非对称膜的制备

将铸膜液进行抽真空消泡处理后,浇铸在深度为 0.7 mm、直径为 52 mm 的圆形膜具中,铺展刮平后放入乙醇溶液中浸泡 45 min 以上,直至相分离完成.

随后将膜连同模具一起放入超临界 CO₂ 设备

的干燥釜中,打开压缩机使得温度降至 5.6 ℃,缓慢通入 CO₂,保持釜内温度为 55 ℃;待系统总压力上升且稳定至 4 MPa 以上时,开 CO₂ 泵总开关开始运行;设备运行过程中保持釜内压力在 10 MPa 以上.达到预计时间后,关掉阀门缓慢减压放气约 1 h,最终得到 CS/PVA 非对称膜.

表 1 不同质量分数壳聚糖/聚乙烯醇溶液的配方

Table 1 Formulation of CS/PVA solution with different mass fractions

铸膜液质量 分数/%	壳聚糖 质量/g	聚乙烯醇 质量/g	乙酸溶液 体积/mL
6	6	6	188
7	7	7	186
8	8	8	184
9	9	9	182

1.3 表征分析

1.3.1 扫描电子显微镜

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, 日本电子株式会社)在 5.0 kV 加速电压下观察非对称膜的横截面结构,将编号后的膜样品于液氮中迅速冷冻,沿截面脆断便于观察截面,样品导电性能较差,需要进行喷铂处理.调节放大倍数、对比度和亮度等参数,获得样品放大后的清晰截面形貌图.

1.3.2 吸水率

采用重量法测定非对称膜的吸水能力,配置 pH 值为 7.4 的 PBS 溶液模拟人体血液.磷酸缓冲盐溶液(PBS 缓冲液)的配置:称取 8.00 g NaCl、0.20 g KCl、1.44 g Na₂HPO₄、0.24 g KH₂PO₄ 溶于 800 mL 去离子水中,溶解完成后,用 HCl 或 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 7.4,最后转移到容量瓶加去离子水定容至 1 L,即可得到 PBS 缓冲液.

将每种样品裁剪为 3 个尺寸为 5 cm × 5 cm 的正方形试样,在 60 ℃的干燥箱中干燥 2 h,用电子天平称量干膜质量记为 W₁(g),然后在 PBS 溶液中室温浸泡 24 h,用滤纸除去表面液体并称量溶胀后的非对称膜质量,记为 W₂(g).

吸水率 W(%)通过公式(1)计算:

$$W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 机械性能

使用电子万能试验机分别测定干膜和湿膜的拉伸性能,湿膜是将样品膜在配制好的 PBS 溶液中浸

泡 12 h, 试样形状为哑铃状, 室温状态下以 10 mm/min 的速率测定非对称膜的拉伸性能, 测试样品的宽度为 2 mm, 标距为 25 mm, 在 5%~10% 应变范围内计算样品的拉伸模量, 其应力-应变关系呈线性. 样品进行 3 次重复测试取平均值.

1.3.4 孔隙率

使用乙醇置换法测定 4 种非对称膜的孔隙率, 在试管中盛放一定量的乙醇溶液, 天平称量质量, 记为 $Z_1(g)$. 把多孔膜裁剪为适当大小放置在其中静置下沉, 称量试管总质量, 记为 $Z_2(g)$. 浸泡一定时间使得多孔膜被无水乙醇浸透且表面没有小气泡, 取出多孔膜用滤纸擦干水分, 然后称量试管及剩余乙醇质量, 记为 $Z_3(g)$.

孔隙率 $\varphi(\%)$ 通过公式(2)计算:

$$\varphi = \frac{Z_1 - Z_3}{Z_2 - Z_3} \times 100\%$$

(2)

1.3.5 N₂ 等温吸附-脱附测试

用 ASAP 2460 比表面积测试仪 (Micromeritics, 美国) 测定样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布. 将样品装入样品管中, 加入样品管底部约 1/3 体积的样品. 称重, 脱气 24 h 后放入分析站进行吸附-脱附测试, 得到 N₂ 吸附-脱附等温线, 用 BJH 方法计算样品的孔径分布.

1.3.6 红外光谱

使用红外光谱仪 (Nicolet6700 型, 美国赛默飞世尔) 记录测试样品的傅里叶红外变换光谱

(FTR), 将制得的非对称膜置于仪器中开始测试, 先对背景进行扫描. 测试条件: 波数范围 4 000~500 cm⁻¹; 分辨率 8 cm⁻¹; 扫描次数 64 次; 室温.

2 结果讨论

2.1 非对称膜的微观形貌分析

基于 scCO₂ 相转化技术制备了具有非对称结构的 CS/PVA 薄膜, 非对称膜应该有着致密的表层和海绵状的多孔内层. 图 1 为不同质量分数非对称膜的 SEM 图像, 由图 1 (a) 和 (b) 可以观察到, 铸膜液质量分数为 6% 和 7% 的膜虽存在不同孔径的多孔层, 但上表面的致密层不明显; 由图 1 (c) 和 (d) 可以明显观察到, 质量分数为 8% 和 9% 的铸膜液制得的多孔膜同时存在相对致密的上层和海绵状的多孔内层, 具有较为理想的不对称结构.

随着铸膜液质量分数的增加, 致密层的厚度也随之增加, 由 6% 的 1 μm 增加至 9% 的 19 μm. 由图 1 (e)~(h) 可以看出, 铸膜液质量分数为 8% 和 9% 的孔径数目要比 6% 和 7% 的多, 其中质量分数为 8% 的孔径数目最多且分布较为均匀. 这是由于当铸膜液质量分数由 6% 提升至 9% 时, 溶液黏度明显增加, 在相转化的过程中溶剂与非溶剂之间的传质阻力会增大, 使得非溶剂扩散进入变得困难^[25], 最终对膜的结构产生影响, 因此质量分数高的溶液得到的非对称膜致密层增加, 海绵状多孔结构减少.

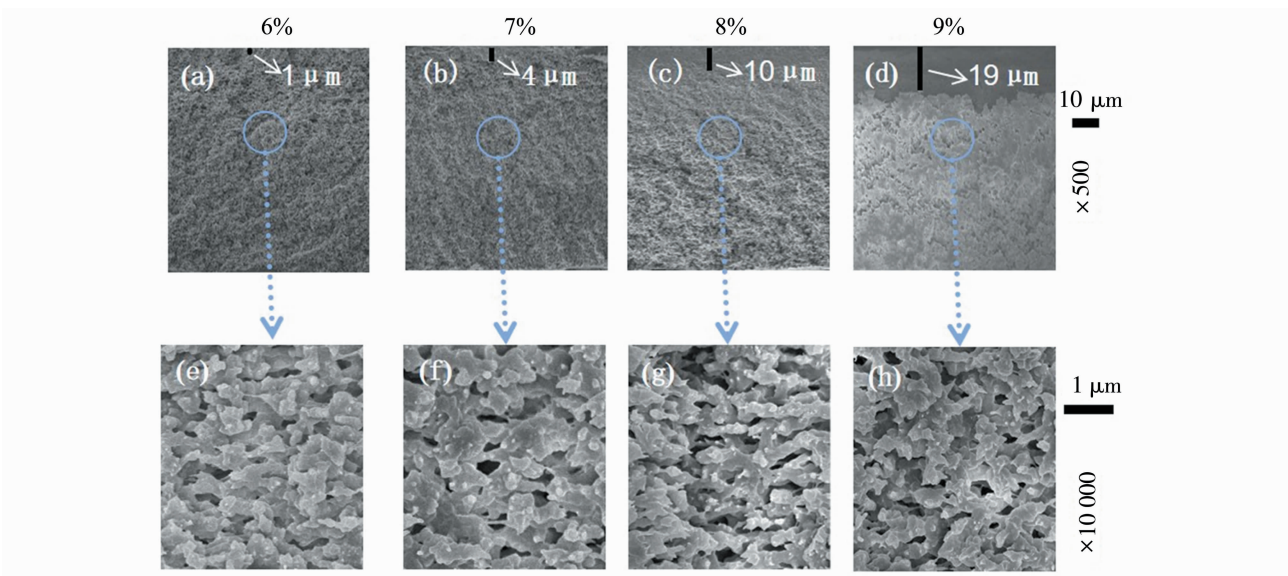


图 1 不同质量分数非对称膜的电镜扫描截图及放大的横截面图像

Fig. 1 Electron microscope scanning screenshots and enlarged cross-sectional images of asymmetric membranes with different mass fractions

2.2 机械性能分析

伤口敷料所用生物膜不仅要求材料具有一定的韧性和机械强度,可以配合伤口周围皮肤的舒张,从而最大限度地提高患者的舒适度和便利性,而且也要保证在外力作用下避免伤口发生二次受损,因此,对干膜和湿膜样品均进行了拉伸强度的测试.图2是所制得非对称膜的拉伸强度、弹性模量及断裂伸长率的测试结果.

可以看出,随着铸膜液质量分数由9%降低至6%,干膜的拉伸强度从14.3 MPa降至6.07 MPa,降低了57.6%;弹性模量从9.82 MPa降至3.17 MPa,降低了67.7%;断裂伸长率最大值为14.5%.此外,从图2中可以看出,随着铸膜液质量分数由9%降低至6%,湿膜也呈现出相应的下降趋势,湿膜的拉伸强度从11.7 MPa降至5.04 MPa,降低了56.9%;弹性模量从4.72 MPa降至1.71 MPa,降低了63.7%;断裂伸长率最大值为

72.4%.其断裂伸长率可以满足使用的要求,但和理想的范围还有一定差距,后续可能需要调整CS与PVA的质量比.

可能的原因是铸膜液质量分数增加,膜内部PVA和CS的交联程度增加导致机械性能增强;而且随着铸膜液质量分数降低,外层的致密程度和厚度降低,下层海绵状多孔结构增多,致使膜内部材料的连贯性降低,拉伸强度就会有所降低.同时,膜内部多孔结构越致密,吸水能力越低,因此从图2中可以看出,湿膜的弹性模量要比干膜低,且断裂伸长率均比干膜的要大,说明湿膜比干膜的弹性好,抵抗形变的能力强.这也就表明,在实际的使用中由于伤口处渗出液的润湿作用,不对称生物膜的弹性和韧性会表现得更加优异^[27-28].相关研究证明,人体表皮的弹性模量在3.5~500 MPa之间,拉伸强度为5~30 MPa^[26],因此所制得的生物膜在使用过程中能够为伤口提供足够的支撑性和黏弹性.

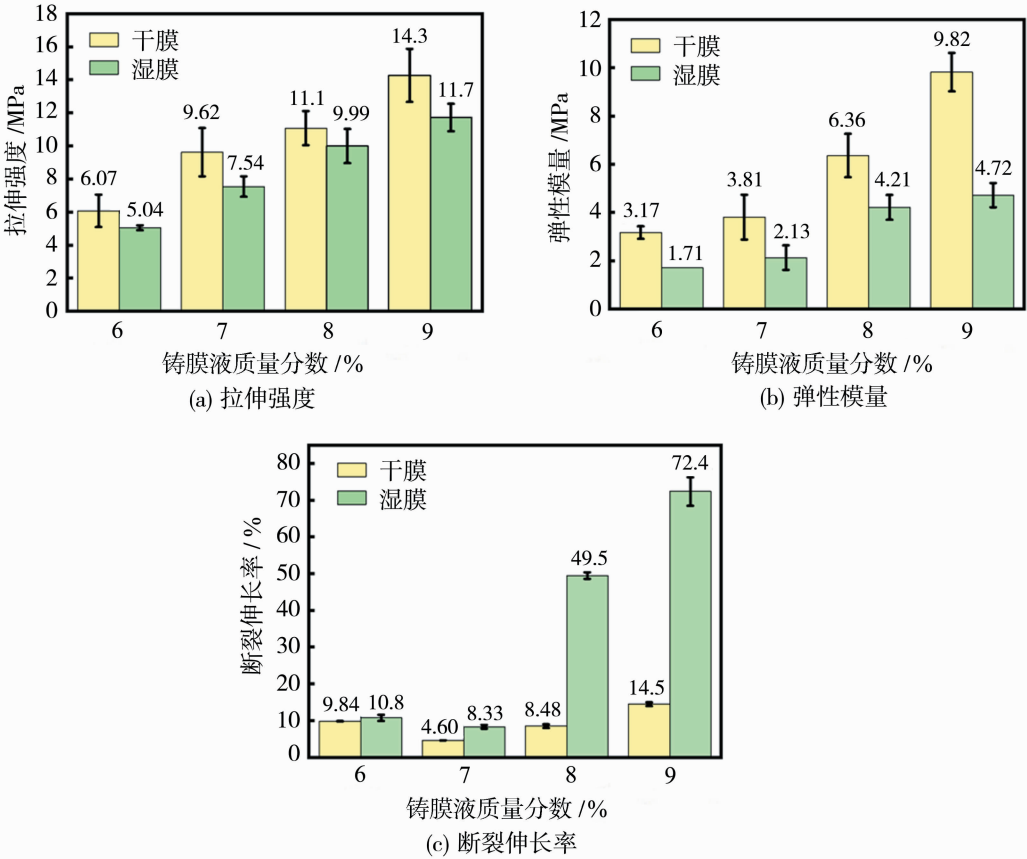


图 2 不同质量分数铸膜液非对称膜的机械性能

Fig. 2 Mechanical properties of asymmetric membranes with different mass fractions

2.3 吸水能力分析

吸水能力也是评估伤口敷料的一个重要指标,

较高的吸水能力可以防止渗出物在伤口处堆积,确保伤口快速愈合.图3是4种CS/PVA非对称膜在

PBS 缓冲液中吸水率的测试结果. 从图 3 可以看出, 随着铸膜液质量分数的增加, 非对称膜的吸水率呈现下降的趋势, 由 6% 的 254.0% 减小至 9% 的 177.8%, 总体降低了 30%. 该结果表明, 铸膜液质量分数对非对称膜的吸水率有着显著的影响, 由此可以合理推断: 在保证非对称膜多孔结构和理想机械性能使用要求的前提下, 适当降低铸膜液的质量分数可以有效提升非对称膜的吸水能力.

从膜的内部结构来解释, 这是由于铸膜液质量分数增加, 致密表层厚度增加, 孔隙分布变得致密, 阻碍了 PBS 溶液进入内部, 导致溶胀率降低. 此外, 理想伤口敷料的吸水率要求在 100%~900% 之间, 4 种生物膜均符合要求^[29].

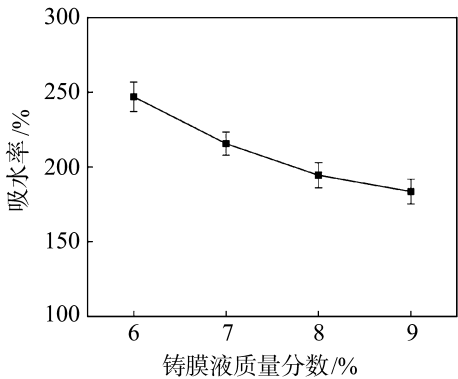


图 3 不同质量分数铸膜液非对称膜的吸水率
Fig. 3 Water absorption of asymmetric membranes with different mass fractions

2.4 孔隙率分析

非对称膜中孔隙的存在促进了伤口处与外部环境的气体交换及营养物质和代谢废物的传输, 理想敷料的孔隙率在 70%~90% 之间^[30-31]. 本次实验所制得非对称膜的孔隙率测试结果如图 4 所示.

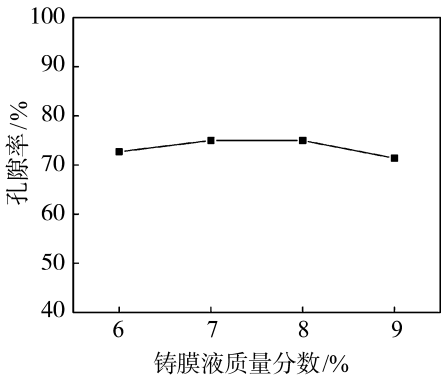


图 4 不同质量分数铸膜液非对称膜的孔隙率
Fig. 4 The porosity of asymmetric membranes with different mass fractions

由图 4 可知, 4 种非对称膜的孔隙率集中在 70%~80% 之间且差别不大, 均在理想范围内. 从图 1 扫描电镜截面可以直观比较孔径大小: 铸膜液质量分数 6% 和 7% 非对称膜的多孔层厚度占比大但孔径比较小; 而 8% 和 9% 的多孔层厚度占比小, 但具备更高的孔数目和更大的孔径. 其中, 铸膜液质量分数 8% 的非对称膜孔隙率最大, 这可能是因为它的多孔层孔径分布比较均匀, 这一点在图 1 也可以得出. Lan 等^[32]采用类似方法测定高孔隙水凝胶泡沫敷料的质量孔隙率, 结果表明敷料的孔隙率与内部孔径分布及孔径大小呈正相关的关系.

2.5 N₂ 等温吸附-脱附分析

由于 8% 铸膜液所制得的 CS/PVA 膜具有较为优良的结构和性能: 致密的上层和海绵状多孔下层, 一定的拉伸强度和良好的吸水性, 因此选择其单独进行吸脱附测试.

图 5(a)、(b) 分别是 8% 铸膜液所制得的 CS/PVA 非对称膜的氮气吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线. 其吸脱附等温线为 S 型等温线, 根据 IUPAC 分类属于 II 型反 S 型的吸附等温线, 该类曲线一般出现在材料孔径大于 20 nm 的材料吸附过程中, 在低 p/p_0 约 0.35 左右曲线向上凸有拐点, 表示单分子层的饱和吸附量; 随着相对压力的增加, 出现多分子层吸附, 吸附量再次提升.

由非对称膜的孔径分布曲线可以看出, 该非对称膜的孔径大部分集中在 1~50 nm 的区域内, 这也表明复合膜同时拥有微孔、介孔和大孔结构, 其中介孔和大孔结构的存在可以促进细胞、营养物质以及废物的扩散, 有利于伤口的快速恢复.

2.6 红外光谱分析

红外光谱常用来探究物质的结构和分子间作用力, 利用 FTIR 测试了 CS、PVA 2 种原料以及铸膜液质量分数 8% 的 CS/PVA 非对称膜的红外光谱, 结果如图 6 所示.

由图 6 可以看出, CS 的红外吸收曲线中, 3 325 cm^{-1} 处的宽峰对应于 N—H 和 O—H 的伸缩振动, 1 028 cm^{-1} 处的强峰对应 C—O—C 伸缩振动. PVA 红外吸收曲线中 3 268 cm^{-1} 的特征峰为 —OH 的伸缩振动峰, 1 170 cm^{-1} 处对应的是 C—O 拉伸振动峰.

相比于 PVA 和 CS, 成型后 8% 铸膜液的非对称膜在 3 260 cm^{-1} 处的一 OH 峰强度有所增加, 并且 C—O 键的振动峰也由 PVA 的 1 170 cm^{-1}

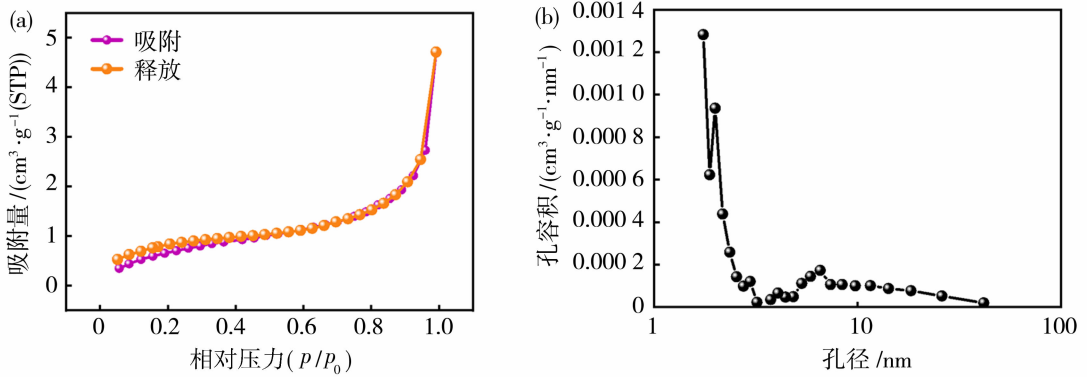


图 5 8%铸膜液非对称膜的吸脱附曲线及孔径分布图

Fig. 5 Absorption-desorption curve and pore size distribution of 8% asymmetric membrane

蓝移至 $1\,028\text{ cm}^{-1}$, 上述变化可能的原因为: PVA 与 CS 的化学结构中存在电负性较大的 O、N 原子, 使得 N—H 键和 O—H 键发生极化, 在静电力的作用下形成分子间氢键。

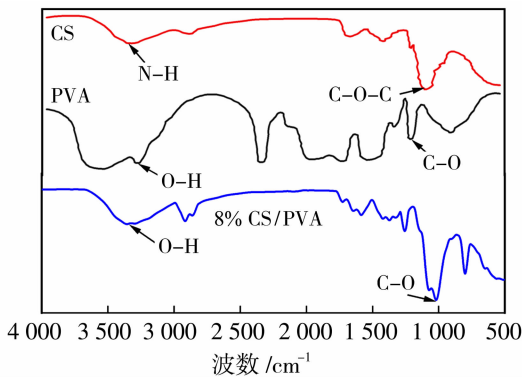


图 6 PVA、CS 及 8%铸膜液非对称膜的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of PVA、CS and 8% asymmetric membranes

3 结论

以壳聚糖和聚乙烯醇为主要原料, 使用乙酸水溶液作为溶剂配制 CS/PVA 铸膜液, 分别配制了 6%、7%、8% 和 9% 4 种质量分数的铸膜液, 通过 scCO_2 辅助相转化技术制备非对称膜。得到的非对称膜有着与天然皮肤相似的结构: 致密的上表层和多孔的内层, 具有一定的机械强度和良好的吸水性。4 种非对称膜的孔隙率集中在 70%~80% 之间, 满足理想伤口敷料的要求。其中质量分数为 8% 的铸膜液所制得的膜同时拥有微孔、介孔和大孔, 介孔和大孔结构的存在可以促进细胞、营养物质和废物的扩散, 有望作为伤口敷料, 加速伤口愈合, 修复和重塑皮肤组织。

参考文献:

- [1] Mousavi S M, Zarei M, Hashemi S A , *et al.* Asymmetric membranes: A potential scaffold for wound healing applications[J]. *Symmetry*, 2020, 12(7):1100.
- [2] Azam F, Ahmad F, Ahmad S, *et al.* Synthesis and characterization of natural fibers reinforced alginate hydrogel fibers loaded with diclofenac sodium for wound dressings[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 241:124623.
- [3] Li T, Sun M C, Wu S H. State-of-the-art review of electrospun gelatin-based nanofiber dressings for wound healing applications[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12 (5): 784.
- [4] Sun L L, Li L H, Wang Y Q, *et al.* A collagen-based bi-layered composite dressing for accelerated wound healing[J]. *J Tissue Viability*, 2022, 31(1):180—189.
- [5] Carayon I, Szarlej P, Gnatowski P, *et al.* Polyurethane based hybrid ciprofloxacin-releasing wound dressings designed for skin engineering purpose [J]. *Adv Medl Sci*, 2022, 67 (2) :269—282.
- [6] Yin J, Xu L. Batch preparation of electrospun polycaprolactone/chitosan/aloe vera blended nanofiber membranes for novel wound dressing[J]. *Int J of Biol Macromol*, 2020, 160:352—363.
- [7] Suarato G, Bertorelli R, Athanassiou A. Borrowing from nature: biopolymers and biocomposites as smart wound care materials[J]. *Front Bioeng Biotech*, 2018, 6:1—11.
- [8] Moeini A, Pedram P, Makvandi P, *et al.* Wound healing and antimicrobial effect of active secondary metabolites in chitosan-based wound dressings: a review[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 233: 115839.
- [9] Smets G, Rüdelsheim P. Biotechnologically produced chitosan for nanoscale products. A legal analysis[J].

- New Biotechnol, 2018, 42: 42—47.
- [10] Yu D W, Yu Z J, Zhao W Y, *et al.* Advances in the application of chitosan as a sustainable bioactive material in food preservation[J]. Crit Rev Food Sci, 2022, 62(14): 3782—3797.
- [11] Shariatinia Z. Pharmaceutical applications of chitosan [J]. Adv Colloid Interfac Sci, 2019, 263: 131—194.
- [12] Gao Y Y, Wu Y L. Recent advances of chitosan-based nanoparticles for biomedical and biotechnological applications[J]. Int J of Biol Macromol, 2022, 203: 379—388.
- [13] Zhao J, Qiu P, Wang Y, *et al.* Chitosan-based hydrogel wound dressing: from mechanism to applications, a review[J]. Int J of Biol Macromol, 2023, 244: 125250.
- [14] Yan T T, Li C P, Ouyang Q Q, *et al.* Synthesis of gentamicin-grafted-chitosan with improved solubility and antibacterial activity [J]. React Funct Polym, 2019, 137: 38—45.
- [15] Bakhsheshi-Rad H R, Fauzi I A, Aziz M, *et al.* Development of the PVA/CS nanofibers containing silk protein sericin as a wound dressing: In vitro and in vivo assessment[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 149: 513—521.
- [16] Lee S X, Lei Y N, Wang D, *et al.* The study of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) doped polyvinyl alcohol/starch/methyl cellulose blend film[J]. Polymers, 2019, 11: 1986.
- [17] Huang N Y, Wang C C, Chen C Y. Investigation of the gas permeation properties of a polyether sulfone asymmetric membrane via the phase inversion method [J]. J Appl Polym Sci, 2022, 139 (32): 52762.
- [18] Aragón J, Costa C, Coelho I, *et al.* Electrospun asymmetric membranes for wound dressing applications[J]. Biomaterials Adv, 2019, 103: 109822.
- [19] Genevro G M, Gomes N R J, Almeida P L, *et al.* Glucomannan asymmetric membranes for wound dressing[J]. J Mater Res, 2019, 34: 481—489.
- [20] Yang L, Hao D F, Feng G, *et al.* A hydrogel wound dressing ideally designed for chronic wound care[J]. Matter, 2023, 6: 1060—1062.
- [21] Mi F L, Shyu S S, Wu Y B, *et al.* Fabrication and characterization of a sponge-like asymmetric chitosan membrane as a wound dressing [J]. Biomaterials, 2001, 22(2): 165—173.
- [22] Figueira D R, Miguel S P, de Sá K D, *et al.* Production and characterization of polycaprolactone-hyaluronic acid/chitosan-zein electrospun bilayer nanofibrous membrane for tissue regeneration[J]. Int J Biol Macromol, 2016, 93: 1100—1110.
- [23] Morgado P I, Aguiar-Ricardo A, Correia I J. Asymmetric chitosan membranes prepared by dry/wet phase separation: a new type of wound dressing for controlled antibacterial release[J]. J Membr Sci, 2003, 212(1/2): 237—254.
- [24] Chen Y, Yan L, Yuan T, *et al.* Asymmetric polyurethane membrane with in situ-generated nano-TiO₂ as wound dressing[J]. J Appl Polym Sci, 2011, 119(3): 1532—1541.
- [25] 李 昕, 陈翠仙, 李继定. 草酸对非对称膜成膜过程中热力学、流变学和凝胶动力学的影响[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(1): 203—207.
- [26] Chen J M, Yang H M, Li J S, *et al.* The development of an artificial skin model and its frictional interaction with wound dressings [J]. J Mech Behav Biomed, 2019, 94: 308—316.
- [27] Bouwstra J, Gooris G, Ponc M. The skin barrier: a unique interplay between corneocytes and lipids[J]. J Cosmet Sci, 2003, 54(1): 102—1032.
- [28] Miguel S, Ribeiro M, Coutinho P, *et al.* Electrospun polycaprolactone/aloe vera_chitosan nanofibrous asymmetric membranes aimed for wound healing applications[J]. Polymers, 2017, 9(5): 183.
- [29] Miguel S P, Ribeiro M P, Brancal H, *et al.* Thermo-responsive chitosan-agarose hydrogel for skin regeneration[J]. Carbohydr Polym, 2014, 111: 366—373.
- [30] Sudheesh K P T, Lakshmanan V K, Anilkumar T V, *et al.* Flexible and microporous chitosan hydrogel/nano ZnO composite bandages for wound dressing: In vitro and in vivo evaluation[J]. ACS Appl Mater Interf, 2012, 4 (5): 2618—2629.
- [31] Martínez-Gómez F, Guerrero J, Matsuhiro B, *et al.* In vitro release of metformin hydrochloride from sodium alginate/polyvinyl alcohol hydrogels [J]. Carbohydr Polym, 2017, 155: 182—191.
- [32] Lan Z, Kar R, Chwatko M, *et al.* High porosity PEG-based hydrogel foams with self-tuning moisture balance as chronic wound dressings[J]. J Biomed Mater Res, 2023, 111(4): 465—477.

Preparation and properties of chitosan/polyvinyl alcohol asymmetric membranes by supercritical CO₂

ZHAI Qingqing¹, TONG Huan², ZENG Jing², SUN Qixun¹,
CHEN Jiaqi¹, WU Zhongkui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, China; 2. Wuhan Third Hospital, Wuhan 430070, China)

Abstract: Wound dressings with asymmetric porous membranes play an important role in the treatment of skin injuries. At present, most asymmetric membranes are prepared by dry/wet phase transformation, but most solvents and non-solvents used in this method are cytotoxic, and the prolonged drying process can lead to the collapse of the porous structure. In view of the above problems, an asymmetric membrane was prepared by supercritical CO₂ phase conversion using polyvinyl alcohol and chitosan as raw materials. The effects of different mass fractions of casting liquid (6%, 7%, 8%, 9%) on the morphology, structure and properties of the membrane were investigated. The results showed that all four membranes have obvious asymmetric structure, and the mechanical properties of the asymmetric films (tensile strength 6.07~14.3 MPa, tensile modulus 3.17~9.82 MPa) and water absorption (177.8%~254.0%) were within the desired range of ideal wound dressings. With the increase of the mass fraction of casting liquid, the density of the surface layer and the thickness of the dense layer increased correspondingly, the water absorption rate decreased, and the tensile strength increased. In addition, the asymmetric membrane produced by 8% casting liquid had micropores, mesoporous and macropores at the same time, which had a potential application prospect in the field of wound dressing.

Key words: asymmetric membrane; polyvinyl alcohol; chitosan; supercritical CO₂

北京工业大学安全福、王乃鑫教授团队 Science: 取向单层多面体芳烃/烷烃分离膜

节能减排是石化行业的重要发展方向. 轻烃作为石脑油蒸汽裂解的关键产物, 其生产过程中若能实现芳烃与烷烃的高效分离, 不仅能显著降低能源消耗水平, 还能获取高价值的芳烃, 从而实现流程再造, 达成减碳与增效的双重目标. 然而, 芳烃与烷烃(如苯与环己烷、甲苯与正庚烷)分子尺寸和物理化学性质相似, 实现芳烃与烷烃分离极具挑战. 针对这一难题, 北京工业大学安全福教授团队提出了一种取向单层多面体膜(Oriented Monolayer Polyhedral, OMP 膜)的构筑策略, 为高效分离芳烃和烷烃提供了一项创新的解决方案. 这项研究成果已在《Science》上发表, 论文题目为“Aromatic-aliphatic hydrocarbon separation with oriented monolayer polyhedral membrane”.

膜结构设计及调控 该研究以正八面体的多孔晶体颗粒作为纳米基元, 通过精确控制单层多面体的排列和密度, 成功构建了覆盖率达 85.6% 的取向单层膜结构. 膜中贯通的纳米通道为芳烃分子提供了高选择性和快速传输的理想路径. 通过低场核磁、分子模拟等手段深入探讨了芳烃分子的选择性传输机制, 证实了 OMP 膜的有序通道对芳烃分子的优先传输.

分子分离性能评价 OMP 膜在双组分芳烃/烷烃混合体系中展现出优异的选择性和超高通量, 成功实现了高选择性和高通量的平衡. 在石脑油模拟料液的分离测试中, 通过两级膜级联分离工艺, 将芳烃质量分数从 15% 提升至 97.5%, 成功实现了芳烃的高效分离, 这一创新技术为石脑油分离提供了低能耗、高效率的解决方案.

总结 该研究构建了具有芳烃优先透过的高效传质通道, 揭示了膜结构与分离性能之间的内在联系, 为分离膜的创新设计提供了理论依据. 这项技术有望推动石脑油分离领域的节能与高效生产, 为化工行业的绿色发展注入新的活力.

该研究的第一作者为北京工业大学在读博士生孙皓、王乃鑫教授和安全福教授为通讯作者. 北京工业大学在读博士生许莹莹、王丰恺, 以及澳大利亚莫纳什大学王煥庭教授、陆军教授为合作者.

北京工业大学 安全福团队