

# 光学透明、低热膨胀性的甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合薄膜

邓巧云,李大纲,邵旭,胡琴琴,李晶,陈楚楚

南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037

**摘要** 通过化学预处理和机械处理的方法制备出甲壳素纳米纤维,再利用真空抽滤的方法制备出甲壳素纳米纤维膜,将所得的纳米纤维素浸渍到聚醚砜树脂中,制备了甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合薄膜。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)对机械处理的甲壳素纳米纤维的形态特征进行表征。采用紫外光分光光度计、热机械分析仪(TMA)分别对甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜的透光性、热膨胀性做分析,用万能力学试验机测试甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜的拉伸性能。结果表明,机械处理后,甲壳素纤维达到纳米级别,随机械处理手段增加,甲壳素纳米纤维直径逐步变小。甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合薄膜保持了较高的透光率,对比树脂材料,热稳定性和力学强度明显增强,是一种具有高透光性、低热膨胀性的复合膜,在光学基底材料、显示器等方面具有较大的应用潜力。

**关键词** 甲壳素纳米纤维;聚醚砜;复合薄膜;机械处理;透光率;拉伸强度

**中图分类号** TB332

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.006

## Chitin Nanofiber/Polyether Sulfone Composite Films with High Transparent and Low Coefficient of Thermal Expansion

DENG Qiaoyun, LI Dagang, SHAO Xu, HU Qinqin, LI Jing, CHEN Chuchu

College of Materials Science & Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

**Abstract** Chitin nanofibers were prepared by chemical pretreatment and mechanical treatments. The obtained nanofiber solution formed films through vacuum filtration, and then they were impregnated into polyether sulfone (PES) resin to prepare the chitin nanofibers/PES composite films. The morphology of the nanofibers was characterized by field emission electron microscopy (FE-SEM). The light transmittance and thermal expansion properties of the chitin nanofiber/PES composite film were investigated by UV-visible spectrometer and thermomechanical analysis. The tension properties of the chitin nanofiber/PES composite film were tested by a universal materials mechanical testing machine. The results showed that the diameter of the chitin fibers reached the nanometer level, and with the combination of the mechanical processing method, the diameter of the chitin nanofibers gradually decreased. Chitin nanofiber composite films maintained high light transmittance, and compared with the resin matrix, their thermal stability and mechanical strength were apparently enhanced. Chitin nanofiber composite films possess high light transmittance and low thermal expansion, which have potential applications in optical substrates and displays.

**Keywords** chitin nanofiber; polyether sulfone; composite film; mechanical treatment; light transmittance; tension strength

近年来,纳米技术得到快速发展并日趋成熟,纳米材料表现出许多奇异特性,人们对生物质材料的研究已经延伸到纳米尺度<sup>[1-5]</sup>。结合废弃生物质资源和纳米技术,开发出性能

优异、环境友好、用途广泛的功能产品,以提高废弃生物质材料的利用率和附加值,日益受到人们的关注,逐渐成为生物质材料开发应用领域的研究热点之一<sup>[6-9]</sup>。

收稿日期:2013-12-16;修回日期:2014-01-15

基金项目:国家自然科学基金项目(31170514,31370557);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20113204110011);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ11\_0525);南京林业大学优博基金项目(2011YB014)

作者简介:邓巧云,博士研究生,研究方向为生物质复合材料与包装材料,电子信箱:dengqiaoyun01@163.com;李大纲(通信作者),教授,研究方向为新型生物质材料与纳米复合材料,电子信箱:njfuldg@163.com

引用格式:邓巧云,李大纲,邵旭,等. 光学透明、低热膨胀性的甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合薄膜[J]. 科技导报, 2014, 32(4/5): 45-50.

甲壳素是自然界中仅次于纤维素的第二大类生物材料, 它也是地球上除蛋白质以外含量最多的含氮天然有机物, 广泛存在于蟹虾、金龟子、蚱蜢等甲壳类动物的硬壳中以及香菇等菌类的细胞壁中<sup>[10,11]</sup>。自然界每年生物合成甲壳素的质量高达数十亿吨<sup>[12]</sup>, 远远超过其他氨基多糖, 是一种取之不尽用之不竭的绿色可再生资源。仅每年丢弃的蟹壳废料中就含有大量的甲壳素, 有效的利用这类废弃的生物质资源, 一方面可以减轻这些废弃物给环境带来的压力, 另一方面可以为新型环保材料的开发提供新的途径。

国内外已有大量关于甲壳素纳米纤维制备的报道。Min 等<sup>[13]</sup>采用六氟异丙醇(HFIP)为溶剂, 通过静电纺丝法制备甲壳素纳米纤维, 平均直约为 110 nm, 纤维能用作伤口敷料。Fan 等<sup>[14]</sup>通过超声的方法以鱿鱼软骨为原料制备直径为 3~4 nm, 长度为数微米的 $\beta$ -甲壳素纳米纤维, 超声过程中没有发生脱乙酰反应, 纤维保持原来的结构。Ifuku 等<sup>[15]</sup>在酸性条件下通过简单研磨将干燥的甲壳素原纤化成 10~20 nm 的纳米纤维。Yano 等<sup>[16,17]</sup>通过酸碱处理脱除蟹壳、虾壳中的碳酸钙、蛋白质、脂类、色素等物质, 分别在中性条件、酸性条件下利用高速搅拌和研磨的简单方法制备直径为 10~20 nm 的甲壳素纳米纤维。董炎明等<sup>[18]</sup>参考纳米微晶纤维素的制备方法, 采用物理和化学方法结合制备了纳米尺寸的 $\beta$ -甲壳素和 $\beta$ -壳聚糖微粒, 利用透射电镜(TEM)研究其微观形貌, 结果表明: 该微粒的形状为直径为 10~100 nm 的圆形颗粒。菅瑞娟<sup>[19]</sup>以甲壳素为原料, 经水解、超声、离心、机械处理及常温干燥等步骤制备出纳米甲壳素。

与木质纤维素纤维类似, 甲壳素纤维具有纳米级精细尺度、高强度、高比表面积、高长径比等优点, 可用作聚合物的增强材料。杨安乐等<sup>[20]</sup>用短切甲壳素纤维增强聚( $\epsilon$ -2 己内酯)制备出新型生物可吸收复合材料, 当纤维的含量约为 45% 时, 复合材料的拉伸强度提高近 20%; 通过静电纺丝制备的甲壳素纳米晶须增强聚乳酸(PLA)复合纤维膜, 当纳米晶须含量为 3% 时, 复合膜的拉伸强度提高约 64%<sup>[21]</sup>。甲壳素纳米纤维与四氢双环戊二烯二甲基丙烯酸酯(TCDDMA)树脂复合后, 其热膨胀系数(CTE)从  $6.4 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  降到  $2.3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ <sup>[15]</sup>。聚醚砜(PES)是一种综合性能优良的聚合物膜材料, 其玻璃化温度较高, 具有优异的耐热、耐碱、耐压力, 耐腐蚀以及血液相容性等性能, 常作为超滤、纳滤膜的成膜材料, 目前 PES 超滤膜已经实现工业化生产。但 PES 由于机械强度较低, 热膨胀性较高, 在某些方面不能很好应用, 使用甲壳素纳米纤维与 PES 制备新型复合材料, 可以使 PES 性能得到改善, 扩大其应用范围。

本研究首先采用化学预处理的方法使甲壳素纯化, 再采取几种机械处理相结合的方法制备甲壳素纳米纤维, 通过逐渐增加不同的机械处理手段制备不同形态的纳米纤维, 最后通过真空抽滤的方法制备甲壳素纳米纤维膜, 将其浸渍到聚醚砜树脂中制备甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜。本研究得到的高透明性、低热膨胀性的甲壳素纳米纤维复合膜, 为可

折叠透明显示器、阻隔性包装材料、太阳能电池、导电纸等应用提供一种新型的纳米材料基体。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

甲壳素粉末购自浙江金壳生物化学有限公司, 60 目。聚醚砜树脂(东莞市吉鸿塑胶原料有限公司)。试验中所用乙醇、盐酸、氢氧化钠、N,N-二甲基乙酰胺均为分析纯(南京化学试剂有限公司)。去离子水采用高纯水机自制(EPED-S1-D, 南京易普易达科技发展有限公司)。

### 1.2 甲壳素纳米纤维的制备

甲壳素的化学纯化与制备过程如图 1 所示。将纯化后的湿态甲壳素纤维分散在水中, 配成质量分数为 0.2% 的溶液, 通过研磨机(MKCA6-2, Masuko 公司, 日本)处理, 研磨机转速为 1500 r/min, 间距为 -1.5 mm, 获得甲壳素纳米纤维溶液。取适量该甲壳素纳米纤维溶液放入超声波细胞粉碎机(XO-1200, 南京先欧生物科技有限公司)900 W 处理 30 min, 整个过程在冰水浴中进行。得到的甲壳素水分散液再经高压均质仪(EmulsiFlex-C3, Avestin 公司, 加拿大)处理, 最后通过转速为 10000 r/min 高速离心机(H-1650, 湖南湘仪实验室仪器有限公司)离心处理 10 min 后取上清液。

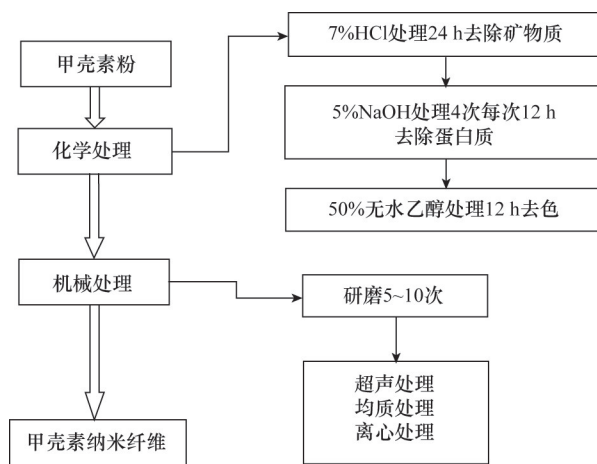


图 1 甲壳素纳米纤维的制备流程示意

Fig. 1 Experimental process of chitin nanofibers preparation

### 1.3 甲壳素纳米纤维复合膜的制备

将各阶段机械处理所制得的甲壳素纳米纤维溶液配成纤维浓度大约为 0.2% 的悬浮液, 搅拌均匀后倒入布氏漏斗, 真空抽滤, 获得湿态甲壳素纳米纤维膜。将其放入鼓风干燥箱中烘干 24~48 h 取出, 得到甲壳素纳米纤维膜。将聚醚砜树脂置于 N,N-二甲基乙酰胺溶液中, 配置成 5% 浓度的聚醚砜树脂溶液, 在集热式磁力加热搅拌器中搅拌 60 min 后, 放置在干燥的环境中。在培养皿中加入聚醚砜树脂, 将纳米纤维薄膜在树脂溶液中浸渍 12 h, 真空干燥之后取出, 得到甲壳素纳米纤维/聚醚砜树脂复合薄膜。

## 1.4 性能表征

利用场发射扫描电镜(FE-SEM)对制备的纳米纤维的微观形貌特征进行表征,利用紫外分光光度计(U-4100, Hitachi公司,日本)测试制备的膜材料的透光性,用热机械分析仪(TMA 402 F1, Netzsch公司,德国)对制备样品的热膨胀性能进行测试,利用万能力学试验机(CMT4204,深圳新三思材料检测有限公司)对材料的拉伸性能进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲壳素纳米纤维的形貌分析

不同机械处理得到的甲壳素溶液及纳米纤维的微观形貌如图2所示。

由图2(a)试样瓶中样品的变化可以看出,从蟹壳中制备的甲壳素粉末沉淀在试样瓶底部,不溶于水。研磨处理后,原本沉淀在瓶底的甲壳素粉末形成悬浮液,呈白色胶体状。研磨和高压均质共同处理后,纤维的分散度更高,混合液体的透明度也提高;研磨和超声处理后的甲壳素溶液分

散性和透明性更好;研磨超声后并经过离心处理的甲壳素溶液呈现完全透明状态。从场发射电镜图中可以看出,图2(b)显示,经研磨处理后,通过磨盘的剪切作用力,甲壳素大部分纤维的直径已经达到了纳米级别,分离出的纳米纤维长径比较大,纳米纤维缠绕在一起,主要是由于纳米纤维表面存在大量的羟基,使得纳米纤维之间发生氢键缔合从而缠绕在一起,以簇状聚集体的形式存在;图2(c)显示,研磨后高压均质处理的甲壳素纳米纤维的分散性提高,聚集在一起的纳米纤维基本上被打开,并且纤维之间具有一定间隙,缠结现象得到很大改善,但纤维的直径差异较大;图2(d)显示,研磨加超声处理后的甲壳素纤维在磨盘的剪切作用和超声波的空化作用下完全分离,聚集体非常少,优于研磨和均质处理的效果,得到了高长径比的纳米纤维,纤维的直径也较为均匀;图2(e)显示,研磨超声处理后再离心处理的甲壳素纳米纤维呈网状结构,由于沉淀了较大的纤维,甲壳素纤维没有以簇状聚集在一起,单根纤维较长,直径比较均匀。

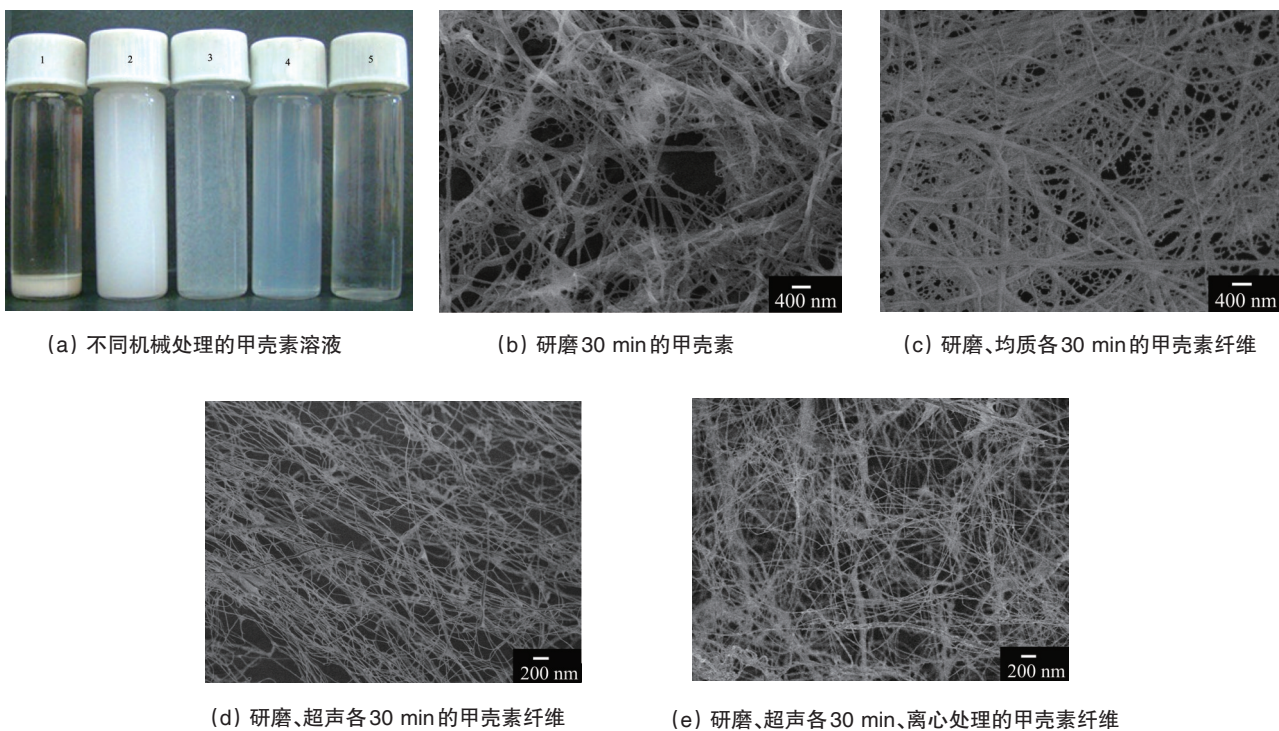


图2 不同机械处理的甲壳素溶液及纤维形貌

Fig. 2 The outward appearance of chitin solution and FE-SEM images of chitin nanofibers from different treatments

注:图2(a)1,2,3,4,5分别为未处理的甲壳素粉,研磨处理,研磨、均质处理,研磨、超声处理,研磨、超声、离心处理

用IPP(Image-Pro Plus)软件对制备的不同甲壳素纳米纤维直径分布做了统计,如图3所示。

图3(a)为研磨后的甲壳素纤维分布图,纤维的直径大部分集中在100~200 nm,占总纤维的46%;图3(b)显示研磨、均质处理的甲壳素纤维的直径大部分集中在80~100 nm,占纤

维总数的50%;图3(c)显示研磨、超声的纳米纤维的直径更多地集中在50~80 nm;图3(d)显示研磨、超声、离心处理的纳米纤维直径大部分集中在30~50 nm。在逐步增加机械处理手段后,甲壳素纤维的直径分布范围也逐渐变小。因此,可以根据不同的直径需求采用相应的机械处理组合方式。

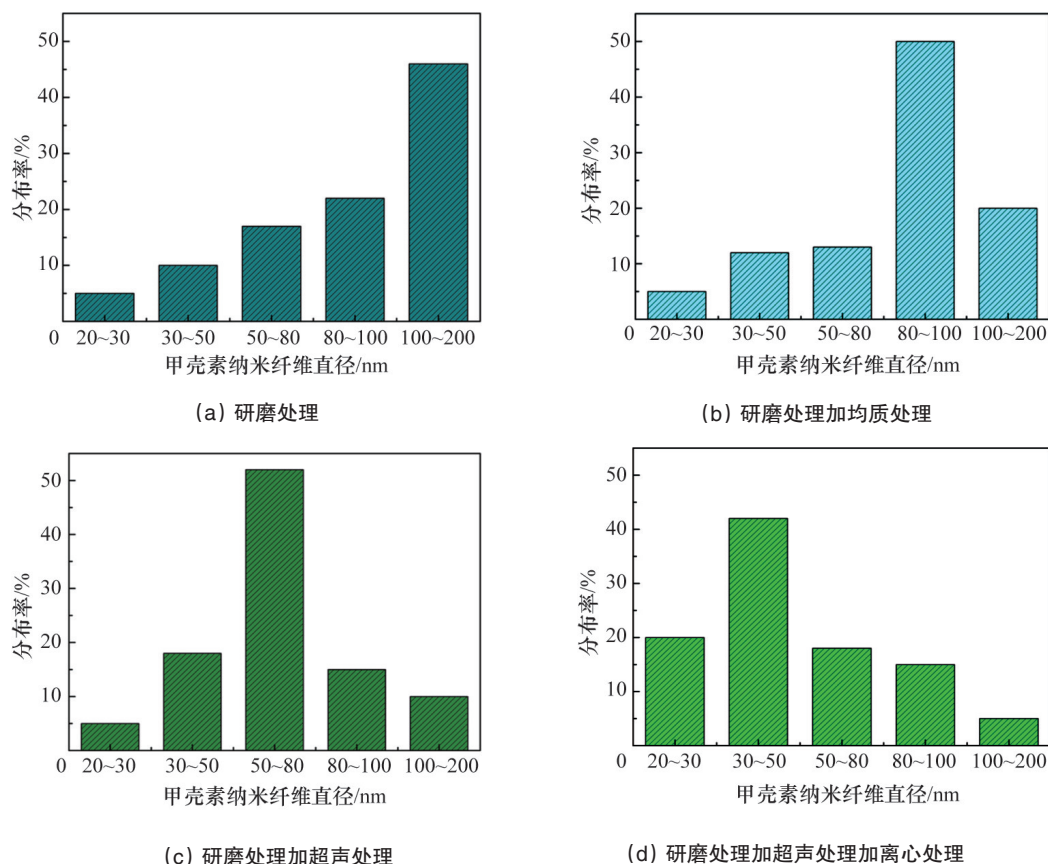


图3 不同机械处理后甲壳素纳米纤维范围分布

Fig. 3 Diameter distributions of chitin nanofibers from different mechanical treatments

## 2.2 甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜的透光性能和热膨胀性能分析

甲壳素纤维膜及复合膜的外观以及透光性能、热膨胀性能如图4所示。图4(a)为研磨处理制备的甲壳素纳米纤维膜,可以看出,薄膜呈不透明状态,与聚醚砜复合后,透明效果增强(图4(b)),复合材料的透明度介于纯甲壳素膜和纯聚醚砜膜(图4(c))之间。利用紫外分光光度计测得薄膜透光率(图4(d))发现,其他几种复合薄膜相对于研磨处理的甲壳素纳米纤维膜的透明度均有所提高,认为机械处理手段的增加,大大提高了复合膜的透光率。研磨、超声和离心共同处理的复合膜的透光率接近于纯聚醚砜树脂,在600 nm处的透光率为88.7%,比纯聚醚砜树脂低1.3%。仅采用研磨处理的纳米纤维复合薄膜的透明度最低,600 nm处的透光率为71.6%,研磨处理使甲壳素纤维达到纳米级别,但其纤维的直径仍较大,造成严重的光散射,光的透过率比较低,透明度相对较低。当透明的聚醚砜树脂与甲壳素纳米纤维薄膜复合后,由于高分子链与纳米纤维之间的相互缠绕,会增加光的透过率,减小光的散射,增加复合薄膜的透明度。研磨、均质

处理和研磨、超声处理获得的复合膜的透光率介于仅研磨和研磨、超声、离心处理的复合膜中间,两种机械处理的光透过率值也较为接近,一个为86.2%,另一个为87%。由于甲壳素在不同机械处理后获得的纳米纤维直径不同,即使与聚醚砜树脂复合,甲壳素纳米纤维中直径较大的纤维还会产生较大光散射,因此透明度较低。当纤维直径较小时,对光的散射也会随之降低,提高透明度。

利用热机械分析仪测试了薄膜在20~140℃的热膨胀系数,如图4(e)所示,聚醚砜树脂是一种热塑性高分子材料,受热易变形,其热膨胀系数为 $125.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,可以看出,复合后薄膜的CTE值远低于纯聚醚砜树脂,经过研磨处理制备的复合薄膜,研磨加均质的复合薄膜,研磨加超声的复合薄膜以及研磨加超声加离心制备的复合薄膜在20~140℃内的CTE分别为 $24.5 \times 10^{-6}$ 、 $23.2 \times 10^{-6}$ 、 $20.8 \times 10^{-6}$ 、 $18.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。结果表明,聚醚砜与甲壳素薄膜的复合显著增强了聚醚砜树脂薄膜的热稳定性,这是由于甲壳素纳米纤维较高的分子链间强度使得复合薄膜在高温下不容易变形,降低其CTE,产生较好的热稳定性。

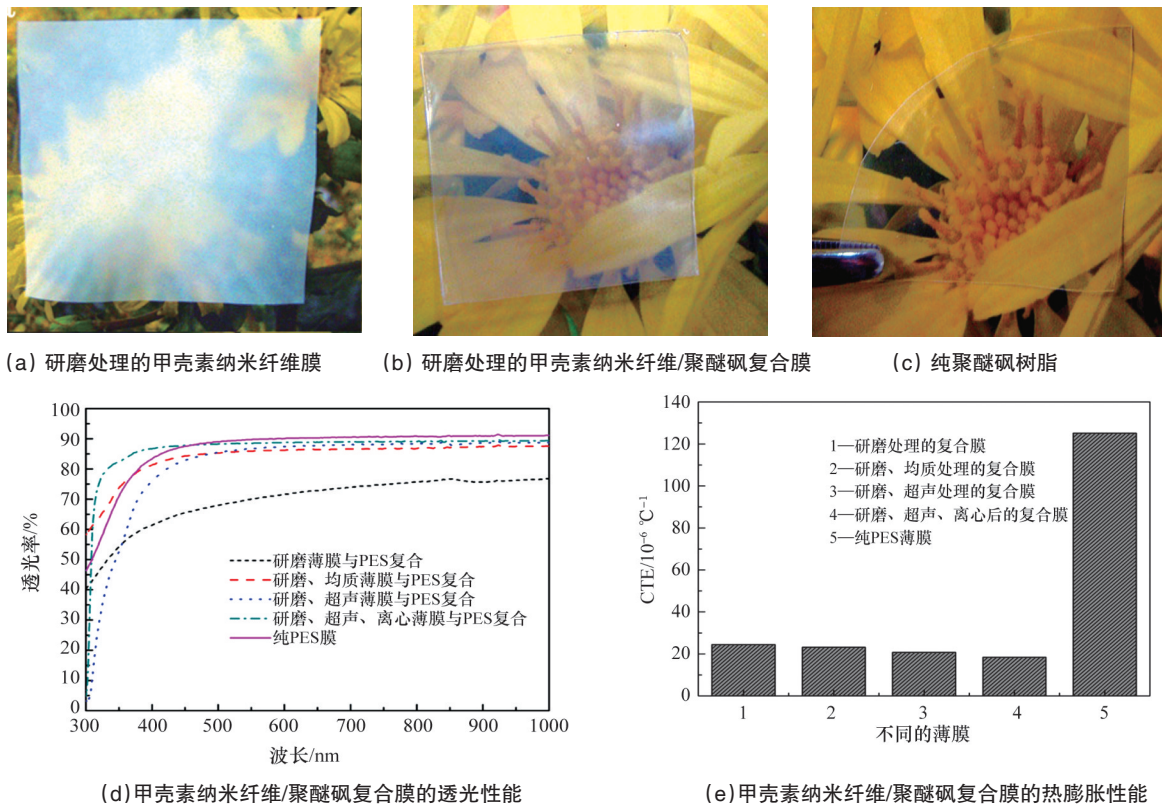


图4 甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜的外观及透光、热膨胀性能分析

Fig. 4 Appearance, light transmittance and CTE properties of chitin nanofibers/PES composite film

### 2.3 甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜的力学性能分析

表1比较了纯PES薄膜和不同机械处理制备的甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合薄膜的力学性能。从表1可以看出,纯PES薄膜的拉伸强度和杨氏模量值分别是23.65 MPa和1.126 GPa,经过甲壳素纳米纤维填充的聚醚砜树脂材料,其拉伸强度比纯聚醚砜树脂提高很多,尤其是经过研磨、超声、离心处理后纳米纤维与聚醚砜树脂复合的薄膜,其拉伸强度和杨氏模量值分别为49.50 MPa和2.542 GPa,比纯聚醚砜树脂分别提高了109.3%和125.8%。仅研磨处理后的纳米纤维/聚醚砜树脂复合后薄膜的力学强度最低,但是对比纯聚醚砜树脂也有较大幅度的提高,其中,拉伸强度提高了58.6%,杨氏模量提高了59.5%,说明甲壳素纳米纤维对聚醚砜树脂起

到了很好的增强作用。

甲壳素纳米纤维对聚醚砜树脂的增强作用与机械处理效果有关系,研磨、均质处理和研磨、超声处理的复合膜力学性能要好于仅研磨处理的复合膜,研磨、超声、离心3种机械处理相结合的复合膜的力学性能最高。随机处理手段的增加,甲壳素纳米纤维的直径逐步变小,具有高的长径比和比表面积,这是材料具有高机械强度的基础,甲壳素纳米纤维在聚醚砜树脂中的三维网状结构使基体材料在每个方向上受力的能力大大增加,阻碍纯树脂分子链的运动,提高复合材料的力学强度。机械处理的纳米纤维化程度越高,纯纳米纤维薄膜的力学强度越高,复合后的薄膜的力学强度也越高。

表1 不同机械处理制备的甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合薄膜的力学性能

Table 1 The mechanical properties of chitin nanofibers/PES composite film by different mechanical treatments

薄膜样品	拉伸强度/MPa	杨氏模量/GPa
研磨后纳米纤维与PES复合薄膜	37.51	1.796
研磨、均质后纳米纤维与PES复合薄膜	39.82	1.987
研磨、超声后纳米纤维与PES复合薄膜	40.67	2.256
研磨、超声、离心后纳米纤维与PES复合薄膜	49.50	2.542
纯PES薄膜	23.65	1.126

### 3 结论

1) 采用化学预处理甲壳素,通过不同机械处理方法制备了甲壳素纳米纤维,通过真空抽滤成膜,将甲壳素纳米纤维膜与聚醚砜树脂复合制备甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合薄膜。

2) 在逐步增加机械处理手段后,甲壳素纤维的直径分布范围也逐渐变小。研磨后的纳米纤维中直径集中在100~200 nm;研磨后均质的纳米纤维的直径集中在80~100 nm;研磨超声后的纳米纤维的直径更多集中在50~80 nm;离心后的纳米纤维直径大部分集中在30~50 nm。

3) 甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜保持较高的透光率,热膨胀系数相比聚醚砜树脂大幅下降,热稳定性显著增强。甲壳素纳米纤维/聚醚砜复合膜的力学性能比纯聚醚砜膜大幅提高,研磨、超声、离心3种机械处理后的复合膜的拉伸强度和杨氏模量比纯聚醚砜树脂分别提高109.3%和125.8%。

#### 参考文献(References)

- [1] Abe K, Iwamoto S, and Yano H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(10): 3276-3278.
- [2] Hubbe M A, Rojas O J, Lucia L A, et al. Cellulosic nanocomposites: A review[J]. *Bioresources*, 2008, 3(3): 929-980.
- [3] Zeng J, He Y, Li S, et al. Chitin whiskers: An overview[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(1): 1-11.
- [4] Wang B, Sain M, & Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale[J]. *Applied Composite Materials*, 2007, 14(2): 89-103.
- [5] Chen W, Yu H, Liu Y, et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4): 1804-1811.
- [6] Abe K, Yano H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber[J]. *Cellulose*, 2009, 16(6): 1017-1023.
- [7] Eichhorn S J, Dufresne A, Aranguren M, et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(1): 1-33.
- [8] Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, et al. Optically transparent nanofiber paper[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1595-1598.
- [9] Uddin A J, Fujie M, Sembo S, et al. Outstanding reinforcing effect of highly oriented chitin whiskers in PVA nanocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 799-805.
- [10] Chen J, Loo L S, Wang K. Enhanced mechanical properties of novel chitosan nanocomposite fibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(3): 1151-1156.
- [11] Liu T, Qian L, Li J, et al. Homogeneous synthesis of chitin-based acrylate superabsorbents in NaOH/urea solution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 261-271.
- [12] Gopalan N K, Dufresne A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 657-665.
- [13] Noh H K, Lee S W, Kim J M, et al. Electrospinning of chitinnanofibers: Degradation behavior and cellular response to normal human keratinocytes and fibroblasts[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(21): 3934-3944.
- [14] Fan Y, Saito T, Isogai A. Preparation of chitin nanofibers from squid pen  $\beta$ -chitin by simple mechanical treatment under acid conditions[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7): 1919-1923.
- [15] Ifuku S, Nogi M, Yoshioka M, et al. Fibrillation of dried chitin into 10-20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic conditions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(1): 134-139.
- [16] Shams M I, Ifuku S, Nogi M, et al. Fabrication of optically transparent chitin nanocomposites[J]. *Applied Physics A*, 2011, 102(2): 325-331.
- [17] Ifuku S, Nogi M, Abe K, et al. Preparation of chitin nanofibers with a uniform width as  $\alpha$ -chitin from crab shells[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(6): 1584-1588.
- [18] 董炎明, 阮永红, 王锦山, 等.  $\beta$ -甲壳素/壳聚糖纳米级微粒的制备初步研究[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2003, 42(1): 128-129.  
Dong Yanming, Ruan Yonghong, Wang Jinshan, et al. Studies on nano-crystal particles of  $\beta$ -chitin/chitosan[J]. *Journal of Xiamen University: Natural Science*, 2003, 42(1): 128-129.
- [19] 菅瑞娟. 甲壳素及其衍生物-淀粉复合材料制备与应用[D]. 天津: 天津大学, 2011.  
Jian Ruijuan. Preparation and application of chitin and its derivative - starch composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011.
- [20] Yang A, Wu R. Mechanical properties and interfacial interaction of a novel bioabsorbable chitin fiber reinforced poly( $\epsilon$ -caprolactone) composite[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20(11): 977-979.
- [21] 魏静, 万玉芹, 王鸿博. 甲壳素纳米晶须/聚乳酸复合纤维膜的制备及表征[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(11): 68-70.  
Wei Jing, Wan Yuqin, Wang Hongbo. Preparation and characterization of chitin nano-whisker/poly (lactic acid) composite fiber membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(11): 68-70.

(编辑 田恬)

#### 《科技导报》征集“封面文章”

为快速反映中国最新科技研究成果,《科技导报》拟利用刊物最显著位置——封面将最新科研成果第一时间予以突出报道。来稿要求:研究成果具创新性或新颖性;反映该领域中国乃至世界前沿研究水平;可以图片形式予以反映,图片美观、清晰、分辨率超过300dpi;文章篇幅不限,要说明研究的背景、方法、取得的结果,以及结论。在线投稿:www.kjdb.org。