

聚乳酸接枝丙烯酸纳米孔纤维膜制备及其细胞相容性研究

林皓¹, 胡家朋¹, 刘瑞来^{1,2*}, 赵璠云¹, 饶瑞晔¹

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建 武夷山 354300; 2. 福建师范大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350007)

摘要:以 $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{N,N-二甲基甲酰胺})=4:1$ 为溶剂, 通过电纺制备直径为 (650 ± 60) nm, 孔径为 $96\text{ nm}\times 72\text{ nm}$ 聚乳酸 (PLLA) 纳米孔纤维膜。利用氧等离子体处理将亲水性单体丙烯酸 (AA) 接枝到纤维表面制备聚乳酸接枝丙烯酸 (PLLA-g-PAA) 纳米孔纤维膜。与 PLLA 纳米孔纤维膜相比, PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜的水接触角从 $(119.4\pm 1.2)^\circ$ 降低到 $(42.3\pm 0.6)^\circ$, 拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率略有降低。将牙髓干细胞 (DPSCs) 在纤维膜支架上培养, 细胞生长密度顺序为 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜 > PLLA 纳米孔纤维膜 > PLLA 纤维膜。由于 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜表面粗糙, 比表面积大, 孔隙率高和表面亲水性好, 更有利于细胞的粘附、迁移、分化和增殖。PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜有望成为优良的组织工程支架材料。

关键词: 聚乳酸; 接枝; 纳米孔纤维膜; 组织工程

中图分类号: TQ323.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0094-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.022

Preparation and cytocompatibility of nanoporous PLLA grafting acrylate acid fibrous membrane

LIN Hao¹, HU Jia-peng¹, LIU Rui-lai^{1,2*}, ZHAO Jin-yun¹, RAO Rui-ye¹

(1. College of Ecological and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;

2. College of Material Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Poly(L-lactic acid) (PLLA) based nanoporous fibrous membrane with diameter of 650 ± 60 nm and aperture of 96×72 nm is prepared by electrospun method using solvent of $v(\text{dichloromethane}):v(\text{DMF})=4:1$. Then the prepared nanoporous PLLA fiber membrane is treated with oxygen plasma and in situ grafted with hydrophilic acrylic acid (AA) to obtain nanoporous poly(L-lactic-g-acrylate acid) (PLLA-g-PAA) fibrous membrane. Compared with nanoporous PLLA fibrous membrane, the water contact angle of PLLA-g-PAA decreases from $119.4\pm 1.2^\circ$ to $42.3\pm 0.6^\circ$. Moreover, the tensile strength, Young's modulus and breaking elongation rate of PLLA-g-PAA decrease slightly. When DPSCs is cultivated on different fibrous membrane scaffolds, the cell growing density order is nanoporous PLLA-g-PAA fibrous membrane > nanoporous PLLA fiber membrane > PLLA fibrous membrane. This is contributed to nanoporous PLLA-g-PAA fibrous membrane with rough surface, large specific surface area, porosity and good surface hydrophilicity, which are favor for cell to adhere, migrate, differentiate and proliferate. The nanoporous PLLA-g-PAA fibrous membrane is expected to become excellent scaffold materials for tissue engineering.

Key words: poly(L-lactic acid); grafting; nanoporous fibrous membrane; tissue engineering

模拟天然胞外基质 (ECM) 的形态构建 3D 支架是生物组织工程的重要课题之一。为了满足细胞的粘附、迁移、分化和增殖, 以及营养物质和新陈代谢的传输等需求, 人工支架除需具有生物相容性、机械强度、人体可吸收等特征外, 还必须具有多孔结构及较高的孔隙率^[1]。理想的组织工程多孔支架的孔结构应具有互相连通的大孔 (尺寸 $100\sim 500\ \mu\text{m}$)、小孔 (几百纳米至几十微米) 以及介孔 ($2\sim 50\ \text{nm}$) 多级孔径结构。只有如此, 不同功能、大小的细胞才能在支架内共同生长, 并最终生成理想的组织^[2]。

电纺纳米纤维具有超细直径、大比表面积、电纺纳米纤维膜的连通多孔结构 (此孔多指纤维之间的

孔) 及高孔隙率的特征, 与细胞赖以生存的骨架 ECM 的结构极为相似, 使其迅速发展成为一种前景非常广阔的组织工程支架材料^[3-4]。

具有可生物降解的合成高分子材料如聚乳酸 (PLLA)、聚乙醇酸 (PGA)、聚乳酸-羟基乙酸共聚物 (PLGA)、聚己内酯 (PCL) 及天然高分子材料如明胶蛋白、纤维蛋白均可通过电纺制备纤维膜^[3], 广泛应用于软骨、骨、皮肤和神经等组织工程^[4-5]。Boland 等^[6] 将电纺 PGA 纤维膜支架浸泡 NaOH 后细胞在支架上的增殖密度明显增加; Gao 等^[7] 利用 HCl 处理 PGA 也可明显提高细胞在其表面上的粘附与生长。此外, 也可通过电子束、紫外光或等离子

收稿日期: 2016-12-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51406141); 福建省教育厅 (JK2014052, JZ160333); 南平市科技局 (2011DJ10)

作者简介: 林皓 (1979-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事天然高分子材料研究, 48717294@qq.com; 刘瑞来 (1984-), 男, 博士, 副教授, 主要从事天然高分子研究, 通讯联系人, nulilai@163.com。

体等方法处理纤维膜^[8-9]。酸碱处理虽能提高细胞的粘附,但处理后纤维膜的机械性能明显降低。

笔者通过等离子体方法将亲水性的丙烯酸接枝到电纺 PLLA 纳米孔纤维膜制备 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜,接枝后纳米孔纤维膜表面亲水性提高,有利于细胞的粘附和繁殖。

1 实验部分

1.1 原料与实验仪器

聚乳酸(PLLA, $M_w = 1.0 \times 10^5$, $T_g = 57.9^\circ\text{C}$),深圳光华伟业实业有限公司生产;丙烯酸(AA),使用前减压蒸馏提纯,上海国药试剂厂生产;二氯甲烷(DCM)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,上海国药试剂厂生产;其他试剂均为市售分析纯。

注射泵(TS2-60),保定兰格恒流泵有限公司生产;直流高压电源(DW-P303-IAC),天津东文高压电源厂生产;真空干燥箱(DZF-6020),上海恒一科技有限公司生产。

1.2 PLLA 纳米孔纤维膜的制备

将 1.0 g PLLA 溶解在 11.1 g $V(\text{DCM})/V(\text{DMF}) = 4:1$ 混合溶剂中,常温下磁力搅拌 6 h 使其充分溶解形成均一透明纺丝溶液。将纺丝液装入 10 mL 带有金属针头(规格为 16 号)玻璃针管内,然后将针管固定在微量注射泵上。针头与高压电源正极相连接,具体纺丝条件如下:电压为 10 kV,收集板距离为 10 cm,供料速度为 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。纤维无规收集在收集板上,制得的 PLLA 纳米孔纤维膜于 50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h,放入真空干燥器中备用。为了形成对照实验,制备 PLLA 无孔纤维膜,将溶剂 $V(\text{DCM})/V(\text{DMF}) = 4:1$ 替换为 DMF。后采用相同方法制备 PLLA 无孔纤维膜。

1.3 聚乳酸接枝丙烯酸纳米孔纤维膜的制备

将电纺 PLLA 纳米孔纤维膜放入射频辉光放电设备中(VTC-FSN-200 型,日本生产,13.56 MHz)。将阀门关闭,当腔体内压力达到 3 Pa 时,氧气流喷射到纤维膜表面,接着腔体内压力为 20 Pa 时,单体 AA 喷出。放电功率为 50 W,处理时间为 30 s。处理后将纤维膜用乙醇洗涤,50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h,放入干燥器中备用,标记为 PLLA-g-PAA 纳米纤维膜。

1.4 测试与表征

利用 JEOL-7500LV 型(日本 JEOL 公司生产)冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌。所有样品都经喷金处理,喷金条件为 30 mA,40 s。利用仪器配套软件 Smile-View(version 2.0)测量直

径,求统计平均值。

将 2 μL 蒸馏水滴在纳米孔纤维膜表面(停滴法),利用 SL2008 型接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司生产)测量其静态接触角,测试温度为 23 $^\circ\text{C}$ 。

利用日本 Belsorp-Max 分析仪测定液氮温度下样品的 N_2 吸附-脱附等温线,用 BET 方法计算比表面积。

纳米孔纤维膜孔隙率的测定方法:将装满乙醇的比重瓶称重为 W_1 ;把重 W_s 的纤维膜浸入乙醇中,抽真空脱气,务必使乙醇充盈于纤维膜的孔中,然后再加满乙醇,称重为 W_2 ;把浸满乙醇的纤维膜取出后,剩余的乙醇与比重瓶称重为 W_3 。纤维膜本身体积 $V_s = (W_1 - W_2 + W_s)/\rho$ (乙醇密度),纤维膜中孔体积 $V_p = (W_2 - W_3 - W_s)/\rho$,纤维膜的孔隙率为:

$$\varepsilon = V_p / (V_p + V_s) = [(W_2 - W_3 - W_s) / (W_1 - W_3)] \times 100\% \quad (1)$$

用英国 LLOYD 公司的 LR5K 双立柱 5 kN 万能材料试验机测试其拉伸性能。室温下进行,拉伸速度为 10 mm/min,样条尺寸为长 60 mm,宽 10 mm,两夹板间距为 20 mm。杨氏模量(E)的计算式为:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (2)$$

式中: σ 为拉伸强度; ε 为断裂伸长率。

测量结果取 8 次测试平均值。

纳米孔纤维膜的接枝率(G)计算式为:

$$G = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\% \quad (3)$$

式中: W_1 为接枝前纳米孔纤维膜的质量,g; W_2 为接枝后纳米孔纤维膜的质量,g。

1.5 细胞相容性研究

将 1 cm \times 1 cm 的纤维膜浸泡于无水乙醇中 48 h,用磷酸盐缓冲液洗涤 3 遍,紫外灯杀菌消毒 1 h。加入改良 Eagle 培养基培养液,37 $^\circ\text{C}$ 放置 12 h。将 30 μL 骨髓干细胞(DPSCs)接种于纤维膜上,4 h 后加入 1 mL 培养基,于 37 $^\circ\text{C}$ 、5% CO_2 培养箱中培养 3 d,观察现象。接种 DPSCs 的纤维膜先用 2.5% 戊二醛固定液于 4 $^\circ\text{C}$ 浸泡 2 h,后用一系列乙醇/水溶液脱水,再用 $V(\text{乙醇})/V(\text{醋酸戊二酯})$ 浸泡 15 min,最后用醋酸戊二酯浸泡 15 min,冷冻干燥,用 SEM 观察形貌。

2 结果与讨论

以 DMF 为溶剂,质量分数为 9% 的 PLLA 溶液电纺制备的 PLLA 纤维膜如图 1(a)、图 1(b)所示。由图 1(a)、图 1(b)可以看出,纤维表面光滑,直径

为 (421 ± 56) nm。而改用 $V(\text{DCM})/V(\text{DMF}) = 4:1$ 为溶剂,制备得到 PLLA 纤维膜如图 1(c)和图 1(d)所示。与图 1(a)、图 1(b)相比,以 DCM/DMF 为溶剂的纤维直径增加到 (650 ± 60) nm。而且纤维表面布满了尺寸为 $96 \text{ nm} \times 72 \text{ nm}$ 的纳米孔。纤维直径的增加主要因为 DCM/DMF 溶剂沸点低,在喷射流到达收集板之前,溶剂快速挥发,使喷射流黏度增加,不利于拉伸变细,因此纤维直径增加。纳米孔的出现主要是混合溶剂中 DCM 沸点 ($T_b = 39.8^\circ\text{C}$) 低,在喷射流运动到达收集板之前 DCM 快速挥发,使喷射流温度急剧降低,发生了一定程度的相分离,形成聚合物富集相和溶剂富集相。到达收集板后,溶剂大部分挥发,溶剂富集相即形成了纳米孔结构^[10-11]。

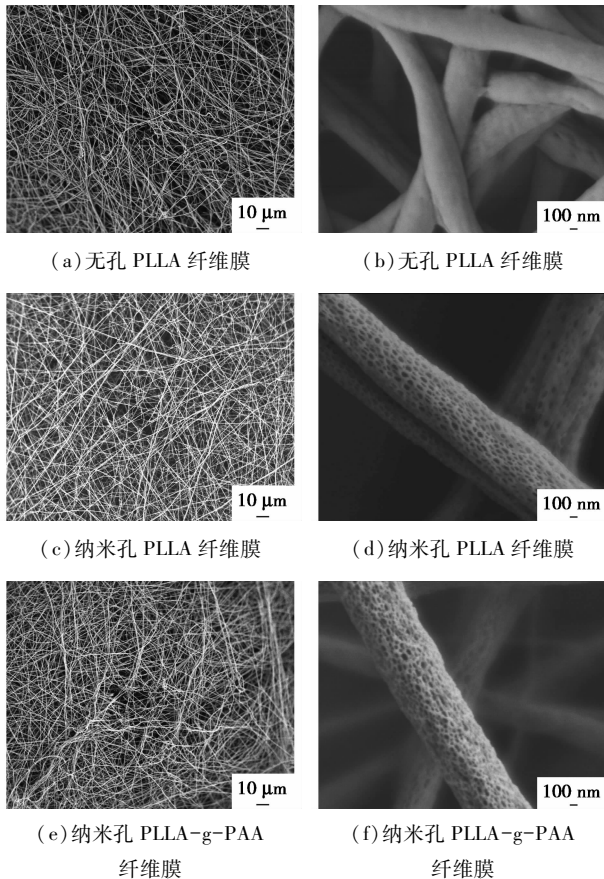


图 1 纤维膜的扫描电镜图

纤维膜材料的比表面积、水接触角、孔隙率和机械性能如表 1 所示。从表 1 可以看出,相比 PLLA 无孔纤维膜,PLLA 纳米孔纤维膜的比表面积和孔隙率分别从 $2.86 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 82.4% 增加到 $21.86 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 96.3% 。比表面积和孔隙率的大幅增加主要是因为纳米孔的形成。纳米孔的形成除了比表面积和孔隙率的增加外,纤维膜的表面粗糙度也增加。这

些因素都可以使细胞在膜表面更好地粘附、分化和增殖。水接触角(WCA)是反应材料亲-疏水性的指标,WCA 大小不仅与材料分子链结构有关,还与材料表面形貌有关^[12]。PLLA 是一种普通的疏水性材料, $WCA = 66.6 \sim 101.0^\circ$,WCA 与其制备方法、原材料物理性质、分子质量和结晶度有关^[13]。与 PLLA 无孔纤维膜相比,PLLA 纳米孔纤维膜的 WCA 从 $(101.3 \pm 0.9)^\circ$ 增加到 $(119.4 \pm 1.2)^\circ$,主要因为形成的纳米孔孔隙由空气填充,此结构类似许多微/纳粗糙表面的超疏水性材料^[14]。WCA 的增加不利于细胞在纤维膜表面的粘附。

表 1 纤维膜材料的比表面积、水接触角、孔隙率和机械性能

样品	无孔 PLLA	纳米孔 PLLA	纳米孔 PLLA-g-PAA
BET 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	2.86	21.86	21.23
水接触角/ $(^\circ)$	101.3 ± 0.9	119.4 ± 1.2	42.3 ± 0.6
孔隙率/%	82.4	96.3	95.5
拉伸强度/MPa	2.10 ± 0.68	1.54 ± 0.40	1.30 ± 0.41
断裂伸长率/%	136 ± 15	202 ± 18	184 ± 17
杨氏模量/MPa	2.78 ± 0.73	1.48 ± 0.43	1.24 ± 0.44

PLLA 纳米孔纤维膜采用氧等离子体处理将 AA 接枝到 PLLA 纤维表面制备得到 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜如图 1(e)、图 1(f)所示。与接枝前相比[图 1(c)和图 1(d)],纤维直径和孔大小并未发生明显变化,只是纤维膜表面变得更加粗糙。根据式(3)计算 PLLA-g-PAA 纳米纤维膜的接枝率为 11.23% 。

从表 1 可知,比表面积和孔隙率并未发生明显

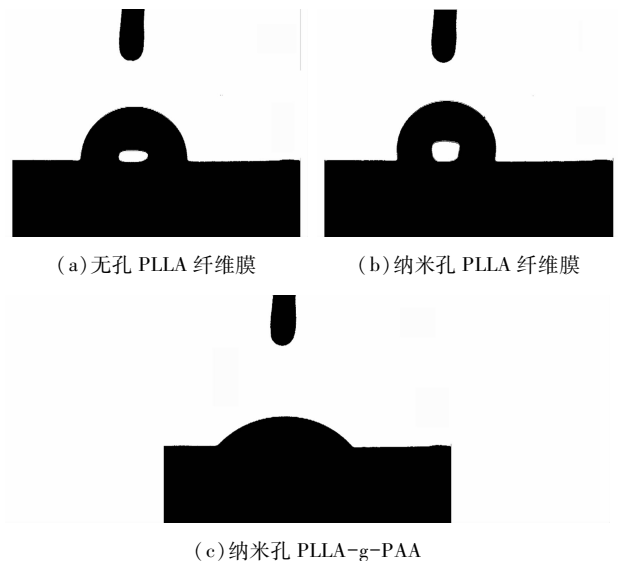
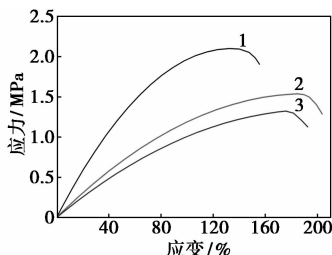


图 2 纤维膜材料的水接触角

变化。而与 PLLA 纳米孔纤维膜相比, PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜的 WCA 从 $(119.4 \pm 1.2)^\circ$ 减少到 $(42.3 \pm 0.6)^\circ$, 如图 2(b)、图 2(c) 所示。主要因为接枝上的丙烯酸表面含有大量羧基(亲水性基团), 因此 WCA 大幅度降低。WCA 的降低非常有利于细胞的粘附、生长和增殖^[15]。

PLLA 纤维膜、PLLA 纳米孔纤维膜和 PLLA-g-PAA 纳米纤维膜的应力-应变曲线如图 3 所示, 其对应的拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量如表 1 所示。与 PLLA 纤维膜相比, PLLA 多孔纤维膜的拉伸强度和杨氏模量分别从 (2.10 ± 0.68) MPa 和 (2.78 ± 0.73) MPa 减小到 (1.54 ± 0.40) MPa 和 (1.48 ± 0.43) MPa。拉伸强度和杨氏模量的降低主要因为纤维膜孔的形成造成应力集中, 强度降低。然而断裂伸长率却从 $(136 \pm 15)\%$ 增加到 $(184 \pm 17)\%$ 。与 PLLA 纤维膜相比, 接枝后 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率都略有降低, 如表 1 所示。因此, 接枝丙烯酸后, 纳米孔纤维膜的比表面积和孔隙率并无变化, 而 WCA 大幅度降低, 拉伸强度和杨氏模量略有降低。

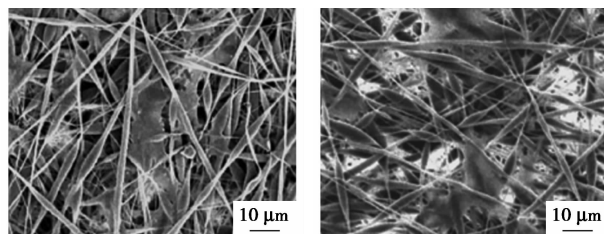


1—无孔 PLLA 纤维膜; 2—纳米孔 PLLA 纤维膜;
3—纳米孔 PLLA-g-PAA

图 3 纤维膜材料的应力-应变曲线

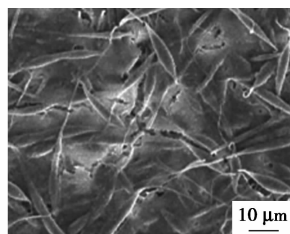
DPSCs 细胞在 PLLA 无孔纤维膜上生长情况如图 4(a) 所示, 细胞在其表面上生长密度不高, 只有部分纤维上有细胞生长。细胞在 PLLA 纳米孔纤维膜上生长情况如图 4(b) 所示, 细胞生长密度增大, 大部分纤维已被细胞所覆盖, 但仍有部分空间生长。PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜已被细胞全部覆盖, 如图 4(c) 所示。细胞生长密度最大的为 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜, PLLA 纳米孔纤维膜次之, PLLA 无孔纤维膜最低。主要因为无孔纤维膜比表面积小, 表面光滑不利于细胞的粘附。而纳米孔纤维膜比表面积和孔隙率增大, 表面粗糙度也增加, 这些因素有利于细胞的粘附和增殖。而接枝后的纳米纤维膜(PLLA-g-PAA) 表面亲水性增强, 更利于细胞在其表面的粘附, 因此, PLLA-g-PAA 纳米孔纤

维膜细胞生长密度最大, 生长最好。



(a) 无孔 PLLA 纤维膜

(b) 纳米孔 PLLA 纤维膜



(c) 纳米孔 PLLA-g-PAA

图 4 骨髓干细胞在纤维膜表面生长的扫描电镜图

3 结论

将电纺 PLLA 纳米孔纤维膜通过氧等离子处理, 在其表面原位接枝丙烯酸, 制备 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜。接枝后纳米孔纤维膜的表面亲水性大幅度降低, 而比表面积、孔隙率和机械性能却无明显变化。DPSCs 能在 PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜上更好地粘附、迁移、分化和增殖。PLLA-g-PAA 纳米孔纤维膜有望成为理想的三维组织工程支架材料。

参考文献

- [1] Oates M, Chen R, Duncan M, *et al.* The angiogenic potential of three-dimensional open porous synthetic matrix materials[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(25): 3679-3686.
- [2] Karageorgiou V, Kaplan D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(27): 5474-5491.
- [3] Chen V J, Smith L A, Ma P X. Bone regeneration on computer-designed nano-fibrous scaffolds[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(21): 3973-3979.
- [4] Jaiswal A K, Kadam S S, Soni V P, *et al.* Improved functionalization of electrospun PLLA/gelatin scaffold by alternate soaking method for bone tissue engineering[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 477-488.
- [5] Liang D, Hsiao B S, Chu B. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59(14): 1392-1412.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

环糊精糖基转移酶(CGTase),日本天野酶制剂公司生产;壳聚糖(CS,脱乙酰度为80%~95%)、冰醋酸(分析纯)、25%(体积分数)戊二醛等均购于国药集团化学试剂有限公司; α -环糊精(α -CD)、三聚磷酸钠(TPP)、 Fe_3O_4 (20 nm,99.5%)购于上海阿拉丁生化科技公司。

1.2 固定化载体的制备

1.2.1 壳聚糖凝胶颗粒的制备

CS溶液中质子化氨基与TPP中的磷酸基团间通过静电作用相互吸引,使壳聚糖分子长链折叠团聚呈小微粒,形成壳聚糖凝胶微球^[10]。通过优化,以体积分数为1%的醋酸溶液溶解和配制成质量浓度为4 mg/mL CS溶液,用2 mol/L NaOH溶液调节pH为4.5。恒温磁力搅拌下(600 r/min),用5 mL注射器缓慢将2 mg/mL TPP溶液逐滴加入CS溶液 $[V(\text{CS})/V(\text{TPP})=2:1]$,保持搅拌20 min,形成稳定凝胶微球乳悬液。

1.2.2 磁性壳聚糖微球的制备

取适量 Fe_3O_4 先超声分散于TPP溶液中,再逐滴加入CS溶液。随着CS与TPP形成凝胶微球,纳米 Fe_3O_4 被包裹其中,从而形成壳聚糖包裹的磁性微球。用强磁铁块进行收集、洗涤3次,并冷冻干燥。

1.3 固定化酶方法

根据1.2.2中所述的方法制备磁性壳聚糖微球,并用去离子水重复收集、洗涤、收集3次,去除多余CS及TPP溶液。取一定量的磁性壳聚糖微球水重悬液作为固定化酶的载体。根据不同优化条件,加入一定体积的戊二醛,避光置于25℃,120 r/min条件下进行交联。交联结束后,用去离子水洗涤3次,去除多余戊二醛。之后,加入5 mL pH为6.0的0.1 mol/L的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液重悬载体,并加入一定量的游离CGTase,25℃,120 r/min条件下进行酶的固定化。

1.4 蛋白浓度测定

采用考马斯亮蓝法(Bradford)测定蛋白浓度^[11]。

1.5 α -熊果苷浓度测定

利用高效液相色谱仪(岛津LC2010)测定 α -熊果苷浓度。取4 mL反应液,加入1 mL甲醇(HPLC纯),混匀后于8 000 r/min条件下离心10 min,取少量上清液过滤后利用高效液相色谱测定 α -熊果苷浓度。色谱条件为:色谱柱为C18柱,柱温箱温度为30℃;流动相为20%甲醇,流速为0.6 mL/min;紫外检测器,检测波长为280 nm,进样量为10 μL 。

1.6 酶活力测定

根据文献[12]中所述的方法测定游离酶活力,仅稍作改动:试管中依次加入0.6 mL体积分数为1%淀粉溶液,2.3 mL pH 6.0,0.1 mol/L的柠檬酸-

(上接第97页)

- [6] Boland E D, Telemeco T A, Simpson D G, *et al.* Utilizing acid pretreatment and electrospinning to improve biocompatibility of poly(glycolic acid) for tissue engineering[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 2004, 71B(1): 144-152.
- [7] Gao J M, Niklason L, Langer R. Surface hydrolysis of poly(glycolic acid) meshes increases the seeding density of vascular smooth muscle cells[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998, 42(3): 417-424.
- [8] Ma Z W, Gao C Y, Gong Y H, *et al.* Chondrocyte behaviors on poly-L-lactic acid (PLLA) membranes containing hydroxyl, amide or carboxyl groups[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(21): 3725-3730.
- [9] Chim H, Ong J L, Schantz J T, *et al.* Efficacy of glow discharge gas plasma treatment as a surface modification process for three-dimensional poly(D,L-lactide) scaffolds[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2003, 65A(3): 327-335.
- [10] 刘瑞来, 刘俊劭, 刘海清. 聚乳酸/醋酸纤维素复合多孔超细纤维的制备[J]. *高分子学报*, 2013, (10): 1312-1318.
- [11] 王江南, 刘海清. 静电纺丝制备多孔醋酸纤维素超细纤维[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 27(5): 133-136.
- [12] Li A, Sun H X, Tan D Z, *et al.* Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(6): 2062-2065.
- [13] Zhao J H, Han W Q, Tang M J, *et al.* Structure, morphology and cell affinity of poly(L-lactide) films surface-functionalized with chitosan nanofibers via a solid-liquid phase separation technique[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(3): 1546-1553.
- [14] Zhang W B, Shi Z, Zhang F, *et al.* Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(14): 2071-2076.
- [15] Park K, Jung H J, Kim J J, *et al.* Acrylic acid-grafted hydrophilic electrospun nanofibrous poly(L-lactic acid) scaffold[J]. *Macromolecular Research*, 2006, 14(5): 552-558. ■