

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2026025

载药聚合物原位改性竹材的尺寸稳定性与 pH 值响应释药特性

张浩良¹, 陈吉鑫¹, Nan Ohnmar Kyaw¹, 王慧^{1,2}, 武新星^{1,2},
张艳^{1,2}, 韩帅波^{1,2}, 谢小兵³, 马同华³, 孙芳利^{1,2}

(1. 浙江农林大学化学与材料工程学院, 浙江杭州 311300; 2. 浙江农林大学生物基材料菌虫防治研究所, 浙江杭州 311300;
3. 千年舟新材科技集团股份有限公司, 浙江杭州 311112)



摘要: 首先以壳聚糖 (chitosan, CS)、甲基丙烯酸羟乙酯 (2-Hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 和马来酸 (maleic acid, MA) 构建三元聚合物体系 CS/p (HEMA-co-MA) (简称为 CHM), 然后将防腐剂四水合八硼酸钠 (disodium octaborate tetrahydrate, DOT) 负载于 CHM 中得到载药聚合物 CHMD, 采用 CHMD 浸渍毛竹 (*Phyllostachys edulis*) 试样得到 CHMD-B, 以解决竹材尺寸稳定性差和 DOT 易流失等问题。采用响应面法优化聚合物 CHM 合成工艺, 确定最佳条件为: 反应温度 160 °C、HEMA 与 MA 物质的量比为 2:1、反应时间 2 h, 所得 CHM 的凝胶率为 98.9%, 溶胀率为 20.2%。多种表征方法表明 CHM 以氢键、酯键和酰胺键等键形成致密的三维网络结构, 加入的壳聚糖提高了聚合物的热稳定性和力学强度。载药聚合物 CHMD 表现出明显的 pH 值响应释药行为, 药物释放速率随 pH 值降低而增大, 符合一级动力学模型, 以扩散机制为主。CHMD 可有效渗透进入毛竹的细胞腔和细胞壁中, 在竹材内部原位固化。改性后竹材表面水接触角由未处理材的 22.8° 提高至 66.5°, 吸水体积湿胀率为 4.3%, 在 3 次吸水-干燥循环后抗湿胀率仍保持在 57.1%。处理竹材中 DOT 呈现“突释”后“缓释”的双阶段释放规律, 且具有 pH 值响应释药特性, 在酸性条件下释放加快, 在中性条件下释放受到抑制。与 DOT 单独处理材相比, CHMD-B 中 DOT 的 72 h 流失率降至 59.1%, 抗流失率提高 32.0%。CS/p (HEMA-co-MA) 载药体系通过物理填充、疏水交联与响应释药三重协同作用, 为竹材尺寸稳定性提升与 DOT 长效固着和响应释放提供一体化的解决方案。

关键词: 竹材; 载药聚合物; 原位聚合; 尺寸稳定性; 响应释药

中图分类号: S781.9; S781.7 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2026) 04-0022-15

In-Situ Formation of Drug-Loaded Polymers in Bamboo for Dimensional Stabilization and pH Value Responsive Drug Release Performance

Zhang Haoliang¹, Chen Jixin¹, Nan Ohnmar Kyaw¹, Wang Hui^{1,2}, Wu Xinxing^{1,2},
Zhang Yan^{1,2}, Han Shuaibo^{1,2}, Xie Xiaobing³, Ma Tonghua³, Sun Fangli^{1,2}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China;

2. Microbes and Insects Control Institute of Bio-Based Materials, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China;

3. Treezo New Material Science and Technology Group Co., Ltd, Hangzhou 311112, Zhejiang, China)

收稿日期: 2026-02-17; 修改日期: 2026-06-24

基金项目: 国家自然科学基金“活性聚合物/蒙脱土协同载释药体系在竹材中的可控构筑及抗老化增效防腐机理”(32471981)。

作者简介: 张浩良 (1999—), 男, 硕士研究生。Email: zhl@stu.zafu.edu.cn

通讯作者: 孙芳利, 女, 教授。Email: sun-fl@zafu.edu.cn

Abstract: In this paper, a ternary polymer system, CS/p (HEMA-co-MA) (CHM), was prepared from chitosan (CS), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and maleic acid (MA), and subsequently loaded with disodium octaborate tetrahydrate (DOT) to obtain a preservative-loaded polymer (CHMD). CHMD was then formed in situ within bamboo to improve its dimensional stability and reduce DOT leaching. Response surface methodology identified the optimal conditions as a reaction temperature of 160 °C, an HEMA/MA molar ratio of 2 : 1, and reaction time of 2 h, under which the resulting polymer exhibited a gel content of 98.9% and a swelling rate of 20.2%. Structural and physicochemical characterizations revealed that CHM formed a dense three-dimensional network structure via hydrogen bonds, ester bonds, and amide bonds. The incorporation of CS improved the thermal stability and mechanical strength of the polymer network. CHMD showed significant pH-responsive release behavior in vitro, with the release rate increasing as pH value decreased, following the first-order kinetic model and dominated by a diffusion mechanism. CHMD effectively penetrated into the bamboo cell lumens, cell walls, and intercellular spaces and was cured in situ. The modified bamboo showed enhanced surface hydrophobicity, with water contact angle increasing from 22.8° for untreated bamboo to 66.5°. The water absorption swelling rate of the treated bamboo remained below 4.3%, and the anti-swelling efficiency remained above 57.1% after three water absorption-drying cycles. The DOT release from the treated bamboo exhibited a “burst release” followed by a “sustained release” pattern, with pH-responsive behavior: release was suppressed under neutral conditions but accelerated under acidic conditions. Compared with DOT-only treated, the 72 h leaching rate of DOT in the treated bamboo decreased to 59.1%, and the anti-loss rate increased by 32.0%. In summary, the CS/p(HEMA-co-MA)-based system integrates physical filling, formation of a hydrophobic crosslinked network, and pH-responsive preservative release, providing an effective strategy for simultaneously improving the dimensional stability of bamboo, enhancing DOT retention, and enabling environmentally responsive release.

Key words: bamboo; drug-loaded polymer; in situ polymerization; dimensional stability; responsive release

竹材作为生物质材料, 在绿色建筑与家居领域应用广泛, 但其亲水性和丰富的营养物导致在潮湿环境中尺寸不稳定且易腐朽^[1], 使用寿命缩短^[2]。为解决竹材应用的这两大瓶颈问题, 学者们尝试了物理、机械、化学等多种改性方法。其中, 高温热处理是最常用的物理改性方法, 不仅能提高竹材的尺寸稳定性, 还能改变竹材颜色, 但往往伴随力学性能下降^[3]。采用醋酸酐对竹材乙酰化处理能提高其尺寸稳定性, 但影响竹材的力学性能, 还存在乙酸残留问题^[4]。传统的酚醛树脂等树脂浸渍改性^[5], 可通过细胞腔内物理填充和部分交联, 有效提升尺寸稳定性与耐腐蚀性, 但存在甲醛释放等问题。

不饱和单体因分子量小、对木材渗透能力强且可原位聚合, 被广泛用于木材改性。研究显示,

甲基丙烯酸羟乙酯 (2-Hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 与马来酸酐 (maleic anhydride, MAH) 或其水解产物马来酸 (maleic acid, MA) 可在竹材内部原位反应, 构建疏水聚合物网络, 该体系一方面通过物理屏障阻隔水分进出, 另一方面借助酯化反应消耗竹材亲水基团, 从而改善竹材的尺寸稳定性^[6]。还有的研究通过构建功能聚合物, 进一步实现多项性能的协同提升。如通过竹材内部原位构建壳聚糖/聚乙烯醇聚合物网络和 HEMA/N-异丙基丙烯酰胺共聚体系, 同步提升竹材的尺寸稳定性、防霉和防腐性能^[7-8]。但是, 这些功能聚合物的防霉和防腐效果有限, 难以满足较高生物危害等级要求。如果能将抗菌剂负载于聚合物网络中形成载药聚合物, 并将其原位构建于竹材内部, 则能进一步提高材料的性能。

响应释药聚合物是一类能感知pH值、温度和酶等环境刺激,通过改变自身结构释放药剂的智能高分子。负载于聚合物中的药剂可隔绝光照、水分和氧气等影响,避免药剂无效释放和分解,同时通过缓释和控释延长药剂的作用时间,提高作用效率。现阶段,响应释药聚合物相关研究多集中于生物医药领域,以壳聚糖、丙烯酸酯类单体构建的pH值响应聚合物载药体系为主^[9]。目前,针对竹材原位构建载药聚合物,同步实现竹材的尺寸稳定性、防腐剂负载和响应释药一体化的研究鲜见。

基于竹材长效综合防护需求,本研究构建壳聚糖(CS)/HEMA/MA三元响应释药聚合物体系。该聚合物体系可利用HEMA与MA的共聚及分子间氢键,形成交联网络,堵塞水分和真菌进出的通道,同时MA的羧基还可与竹材表面的羟基发生酯化反应,实现化学锚定,从而提高尺寸稳定性;此外,聚合物体系中的CS借助其丰富的氨基、羟基与MA的羧基发生反应,增强网络稳定性,并作为药物载体。负载防腐剂四水合八硼酸二钠(disodium octaborate tetrahydrate, DOT)的聚合物能利用CS氨基的pH值响应特性,赋予整个体系在潮湿酸性环境下响应释放防腐剂的功能,实现长效、按需防护。研究优化该三元聚合物的合成工艺,深入表征其结构与性能,通过浸渍与原位反应将响应释药聚合物构建于竹材内部,评估改性竹材的尺寸稳定性、DOT抗流失性能和响应释药行为,解析多功能协同提升效果与作用机制,以期开发高效、环保和多功能竹材一体化防护技术,提供新的解决方案和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

毛竹(*Phyllostachys edulis*):4年生,采自浙江杭州临安区,气干后平均含水率为16.2%,气干密度为0.65 g/cm³。选取无节、无裂纹且无霉变的部分,去青去黄后加工成规格为50 mm(L)×20 mm(T)×5 mm(R)的试样备用。

试剂:壳聚糖,脱乙酰度≥95%;甲基丙烯酸羟乙酯,质量分数>99%;马来酸,质量分数>

99%;过硫酸铵(ammonium persulphate, APS),质量分数≥98%;冰醋酸,质量分数≥99.5%;四水合八硼酸二钠,质量分数>98%。所有化学品均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器设备

傅里叶变换红外光谱仪(IR Prestige-21)、扫描电镜能谱仪(SU8010)、X射线衍射仪(XRD-6000)、热重分析仪(TG 209 F3 Tarsus)、万能材料试验机(YF-900)、电感耦合等离子发射光谱仪(Thermo Fisher ICA7400)、接触角测量仪(OCA 50 AF, Dataphysics)、纳米压痕仪(iMicro)、索氏提取器。

1.3 试验方法

1.3.1 载药聚合物的制备 以HEMA和MA为反应单体,APS为引发剂,加入CS制备聚合物。根据已有HEMA和MA二元聚合物改性竹材的报道^[6],以反应温度、HEMA与MA物质的量比以及反应时间为主要影响因素,3因素各设计5水平的单因素试验,来筛选和确定优化水平区间。考察反应温度(80、100、120、140和160℃)对聚合物凝胶率和溶胀率的影响时,固定HEMA与MA物质的量比为1:1,反应时间为2 h;考察HEMA与MA物质的量比(3:1、2:1、1:1、1:2和1:3)影响时,固定反应温度为120℃,反应时间为2 h;考察反应时间(1、1.5、2、2.5和3 h)影响时,固定反应温度为120℃,HEMA与MA物质的量比为1:1。

基于优化的单因素水平区间,设计3因素3水平的Box-Behnken响应面试验(表1),进一步优化聚合物的合成工艺。

表1 响应面试验因素和水平

Tab.1 Factors and levels used in the response surface design

因素	水平		
	1	2	3
A 反应温度/℃	120	140	160
B HEMA与MA物质的量比	2:1	1:1	1:2
C 反应时间/h	1	1.5	2

按照表1试验方案,称取相应量的MA单体溶于去离子水中,加入CS粉末,使CS的质量分数为0.5%;随后按照HEMA与MA物质的量比加入另

一单体 HEMA, 使两种单体在反应液中的质量分数为 40%; 最后加入总单体质量的 0.2% 的引发剂 APS, 得到反应液。将反应液超声处理 20 min 脱除气泡, 随后转移至聚四氟乙烯模具中, 置于烘箱内进行固化反应。反应结束后, 取出固体产物, 置于蒸馏水中浸泡 24 h 去除未反应的单体, 期间每隔 8 h 换水, 共换水 3 次, 之后将产物在 60 °C 真空干燥箱中干燥至质量恒定, 所得产物为 CS、HEMA 和 MA 三元共聚物 CS/p (HEMA-co-MA), 简称为 CHM。

在上述 CHM 反应液中加入占反应液总质量 2% 的四水合八硼酸二钠 (DOT), 反应所得产物为载药聚合物 CS/p (HEMA-co-MA) -DOT, 简称为 CHMD。

作为对照, 在相同反应条件下, 由质量分数 40% 的 HEMA 单体与引发剂反应所得聚合物记为 pHEMA; 由 40% 的 MA 单体和引发剂反应所得产物记为 M; 40% 的 HEMA 与 MA 混合 (物质的量比为 2:1) 并添加引发剂, 反应所得共聚物为 p (HEMA-co-MA), 记为 pHM。

1.3.2 载药聚合物在竹材中的构建 将竹材试样置于 (103±2) °C 干燥箱中干燥至绝干, 记录竹材质量为 m_0 、体积为 v_0 。在真空 (−0.09 MPa) 下, 将绝干试样分别放入聚合物反应液中 15 min, 在 0.8 MPa 下加压 30 min。浸渍完成后, 取出试样并用滤纸拭去表面残余液体, 随后立即转移至烘箱中反应, 使聚合物在竹材中充分交联固化, 记录质量为 m_1 , 体积为 v_1 。

试验设计不同对照组。其中, 未处理材作为空白对照; 仅经 160 °C 热处理的竹材为 160-B, 聚合物 CS/p (HEMA-co-MA) 改性竹材为 CHM-B, 负载 DOT 的聚合物改性竹材为 CHMD-B, DOT 改性竹材为 D-B。各试验组均设置 12 个重复样品。

1.4 性能测试和表征

1.4.1 聚合物 聚合物在水中的溶解性和水流失性可反映其结构的稳定性, 因此采用凝胶率 (gel content, GC) 作为评价指标之一。此外, 聚合物在竹材中的溶胀率 (swelling rate, SR) 越低, 其对竹材尺寸稳定性的改善作用越显著, 因此采用溶胀率作为另一评价指标。

1) 凝胶率和溶胀率。基于聚合物原料均为水溶性化合物, 采用去离子水抽提方式测试凝胶率。样品尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm (长×宽×厚), 于 60 °C 真空干燥箱中干燥至质量恒定, 称初始质量, 记为 m_2 。将其置于索氏提取器中, 采用蒸馏水连续提取 24 h, 以彻底去除未反应的单体及其他可溶性成分^[10]。将提取后的样品置于 60 °C 真空干燥箱中干燥至质量恒定, 再次称质量, 记为 m_3 。按式 (1) 计算 GC, 每组样品设置 6 个平行试样, 结果取平均值。

$$GC = \frac{m_3}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

取尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm 干燥样品, 精确称质量, 记为 m_4 。将其完全浸没于 25 °C 的蒸馏水中静置 24 h 直至溶胀平衡^[10]。取出样品, 用滤纸吸除表面附着的水分后立即称质量, 记为 m_5 。按式 (2) 计算 SR, 每组样品设置 6 个平行试样, 结果取平均值。

$$SR = \frac{m_5 - m_4}{m_4} \times 100\% \quad (2)$$

2) 结构表征。采用傅里叶变换红外光谱仪分析化学结构, 波数范围 4 000~400 cm^{−1}; 使用扫描电子显微镜, 观察样品微观形貌, 样品经真空喷金处理, 电压 10 kV; 采用 X 射线衍射仪分析晶体结构, CuKα 辐射源, 管压 40 kV, 扫描范围 2θ=10°~60°, 速度 3°/min; 采用热重分析仪在氮气气氛下以 10 °C/min 升温至 500 °C 测试热稳定性。

3) 拉伸性能。参照 GB/T 1040.2—2022 《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》, 测试样品的拉伸强度。样品制成哑铃形状, 以 3 mm/min 的速率进行拉伸测试, 记录拉伸强度和断裂应变, 每组样品设置 12 个平行试样, 结果取平均值。

4) 药物释放行为。在 28 °C 水浴条件下, 将充分干燥的载药聚合物 0.2 g 分别放入 100 mL、pH 值为 3.0、4.5、6.7 的缓冲溶液中, 避光振荡。前 12 h 每隔 1 h 取样, 之后每 2 h 取样, 每次取 5 mL 溶液并补充等量缓冲溶液使溶液总体积保持在 100 mL。测试时长为 55 h, 测定溶液中 B 元素质量浓度, 分析其释放动力学^[11]。每组设置 6 个平行样品。

1.4.2 改性竹材

1) 增重率、增容率和载药量。将尺寸为20 mm (L) × 20 mm (T) × 5 mm (R) 的毛竹试样在 (103±2) °C 条件下干燥至质量恒定, 记录处理前试样质量 (m_0) 和体积 (v_0)。经改性处理后, 再次测定试样质量 (m_1) 和体积 (v_1), 每组处理12个平行试样, 测试结果取平均值。按式 (3) 和 (4) 计算改性竹材的增重率 (weight percent gain, WPG) 和增容率 (volume percent gain, VPG)。载药处理材经干燥、粉碎、酸消解后, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定B元素质量分数 (m_B), 按式 (5) 计算四水合八硼酸二钠的载药量 R (其中, 4.77为换算值)。

$$\text{WPG} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{VPG} = \frac{v_1 - v_0}{v_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$R = \frac{4.77m_B}{v_1} \quad (5)$$

2) B元素的分布。试样尺寸为50 mm × 20 mm × 5 mm, 干燥至质量恒定后沿长度方向平均分成4段 喷金处理, 在SEM下观察各段表面, 并结合EDS对不同位置的B元素分布进行扫描。

3) 表面润湿性。试样尺寸为20 mm (L) × 20 mm (T) × 5 mm (R), 采用接触角测量仪测试各试样靠近竹青侧表面的静态水接触角。在试样表面滴加5 μL 去离子水, 记录液滴在试样表面的接触角。每组设置5个平行试样, 每组试样至少测定5个不同位置, 结果取平均值。

4) 尺寸稳定性。参照JG/T 199—2007《建筑用竹材物理力学性能试验方法》测试吸水性。20 mm (L) × 20 mm (T) × 5 mm (R) 试样于 (103±2) °C 下干燥至质量恒定, 测量其绝干状态下的体积 V_0 。随后, 将试样完全浸没于常温 (25 °C) 的蒸馏水中至尺寸稳定, 用滤纸吸干表面水分后测量其饱和尺寸 V_1 。上述干燥-浸水过程重复3次, 按式 (6) 分别计算未处理材和处理材3次循环的体积湿胀率 S_e 和 S_t 。按式 (7) 计算抗湿胀率 (anti-swelling efficiency, ASE), 每组样品设置12个平行试样, 取平均值作为最终结果。

$$S = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{ASE} = \frac{S_e - S_t}{S_e} \times 100\% \quad (7)$$

5) 力学性能。参照GB/T 15780—1995《竹材物理力学性质试验方法》测试弯曲强度。试样尺寸为150 mm (L) × 10 mm (T) × 5 mm (R), 采用中央单点加荷, 跨距120 mm, 在1±0.5 min内匀速加载至破坏, 记录破坏荷载, 计算弯曲强度。每组测试12个试样, 结果取平均值。

采用纳米压痕仪测试竹材纤维细胞壁微观力学性能。将改性竹材加工成规格为5 mm × 5 mm × 10 mm (T × R × L) 的标准试样, 选取试样顶端30 μm × 30 μm 区域, 布设30 × 30压痕点阵, 共900个压痕测试点。加载方式为载荷控制, 最大载荷为0.2 mN, 每个压痕测试点加载时长为1 s。依据Oliver-Pharr方法计算各测试点的弹性模量和硬度, 并进行统计分析^[12]。

6) 抗流失性能。根据GB/T 29905—2013《木材防腐剂流失率试验方法》, 将处理后载药量相近的6个竹材样品浸泡在蒸馏水中, 置于振荡器中持续振荡。在1 h、3 h、6 h以及之后每隔12 h收集滤液, 并用等量的蒸馏水置换, 共计3天。对收集的滤液进行测定, 获得竹材中B元素的流失量。

7) 竹材中药物释放行为。参照1.4.1中的方法, 选取载药量相近的竹材试样, 每组设置6个平行样品, 将载药聚合物改性竹材分别放入含有100 mL的pH值为3.0、4.5、6.7的缓冲溶液中, 避光振荡。每隔一定时间, 吸取5 mL溶液并补充等量缓冲溶液。测试时长为360 h, 测定溶液中B元素质量浓度, 计算DOT累计释药率。

2 结果与讨论

2.1 聚合物CHM的合成工艺优化

反应温度、HEMA与MA物质的量比和反应时间对聚合物CHM凝胶率和溶胀率的影响, 如图1所示。

图1a显示, 随着反应温度升高, 聚合物凝胶率呈增加趋势, 溶胀率降低。在80~100 °C时, 由于温度达到引发剂过硫酸铵的分解温度, 体系中单体聚合形成大分子, 同时壳聚糖贯穿其中, 网络结构较疏松, 游离的羟基、羧基和氨基含量较高, 材料亲水性强, 易吸水并伴随可溶性组分流

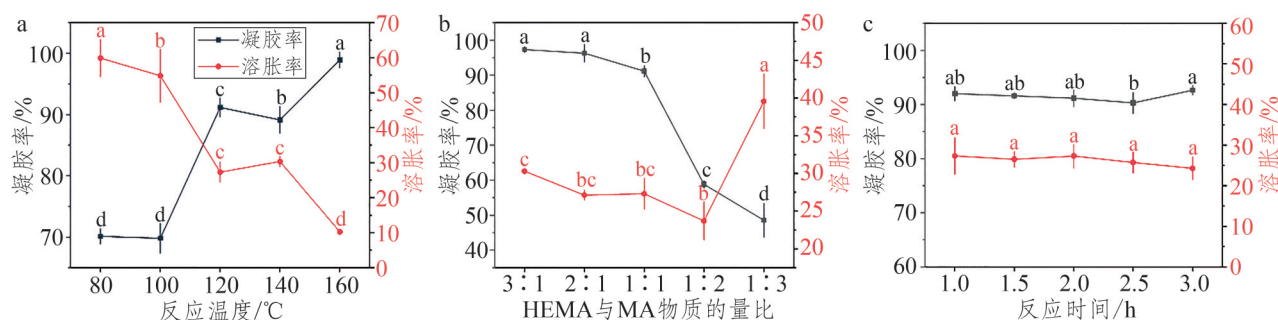


图1 反应温度、HEMA与MA物质的量比和反应时间对聚合物CHM凝胶率与溶胀率的影响

Fig.1 Effects of reaction temperature, HEMA/MA molar ratio, and reaction time on the gel content and swelling rate of CHM

失^[13]。温度升高至120 °C以上后, CHM的凝胶率超过90%, 溶胀率降至30%以下, 表明HEMA、MA与CS之间的共聚和交联反应更加充分。同时, MA所含羧基在一定条件下可能与壳聚糖或HEMA分子链上的羟基发生酯化反应^[6], 引入相对疏水的结构单元, 从而增强聚合物CHM的疏水性和抗流失性。

图1b为HEMA与MA物质的量比对聚合物CHM的凝胶率和溶胀率的影响。随着MA添加量增加, CHM的凝胶率先缓慢下降后急剧降低, 而吸水溶胀率先缓慢降低后急速增加。当HEMA与MA物质的量比介于3:1~1:1时, 体系中HEMA可均聚也可与MA共聚, MA占比较少, 二者以共聚为主; 同时, 共聚物及壳聚糖含有大量羟基、羧基和氨基等, 这些亲水基团在高温下可发生酯化或形成氢键, 从而降低聚合物CHM的溶胀性和水流失性, 凝胶率相对较高^[6]。随着MA占比继续增加, 部分MA未参与共聚, 而MA难以自聚且含有两个亲水羧基, 过多的亲水性基团削弱网络结构对水的稳定性。

图1c显示, 在所选时间范围内, 延长反应时间对CHM凝胶率和溶胀率的影响不明显。随着反应时间延长, 交联网络不断完善, CHM的凝胶率略有增加, 溶胀率相应降低。当反应时间达到一定值后, 凝胶率和溶胀率趋于平缓, 说明交联反应基本完成, 进一步延长反应时间对聚合物结构改善作用有限。

综上, 反应温度、HEMA与MA物质的量比及反应时间3因素对聚合物CHM的交联结构和溶胀行为产生影响, 但其影响程度和作用方式存在差

异。综合考虑聚合物凝胶率和溶胀率等因素, 选择反应温度为140 °C, HEMA与MA物质的量比为1:1, 反应时间1.5 h作为响应面试验优化的中心点。采用Box-Behnken响应面设计, 对合成工艺进行系统优化, 以聚合物CHM凝胶率(GC)与溶胀率(SR)作为响应值建立二次回归模型, 利用DesignExpert 13软件对试验数据进行统计与响应面分析, 模型如下:

$$GC = 100.14 - 0.40A + 41.53B - 2.5C - 0.04A*B + 0.04A*C - 0.07B*C + 0.001A^2 - 13.97B^2 - 0.84C^2$$

$$SR = 3.16 + 0.77A - 95.08B + 27.43C + 0.27A*B - 0.16A*C - 1.38B*C - 0.002A^2 + 29.49B^2 - 2.03C^2$$

表2为聚合物CHM凝胶率和溶胀率的方差分析结果。GC和SR模型均达到统计学显著水平, 前者 $p=0.000\ 41$, 后者 $p=0.036\ 46$ ($p<0.05$)。两者失拟项(其理想状态为不显著, $p>0.05$)均不显著, 前者 $p=0.942\ 04$, 后者 $p=0.757\ 73$, 说明模型能够较好地描述试验范围内因素变化对响应值的影响。拟合优度方面, GC模型 R^2 为0.96, SR模型 R^2 为0.84, 前者拟合度较高。比较各项效应可知, HEMA与MA物质的量比对凝胶率和溶胀率的影响最为显著。在凝胶率模型中, B 的一次项显著, $p=0.002\ 20$, 二次项 B^2 极显著, $p=0.000\ 22$, 说明凝胶率随单体比例变化呈明显的非线性特征, 而反应温度、反应时间及交互项的影响不显著。其原因可能在于所选温度为120~160 °C, 已能保证APS引发的聚合及伴随的酯化/酰胺化反应充分进行, 在反应时间1~2 h内, 单体聚合及交联反应已基本完成, 继续延长反应时间难以显著促进聚合物链增长或提高交联密度。

表 2 聚合物CHM凝胶率和溶胀率的方差分析

Tab.2 Analysis of variance for the regression models of polymer gel content and swelling ratio

方差来源	凝胶率					方差来源	溶胀率				
	平方和	自由度	均方	F值	p值		平方和	自由度	均方	F值	p值
Model	180.49	9	20.05	18.96	0.000 41**	Model	300.45	9	33.38	4.17	0.036 46*
A	1.29	1	1.29	1.22	0.305 72	A	4.80	1	4.80	0.60	0.463 75
B	23.41	1	23.41	22.13	0.002 20*	B	122.68	1	122.68	15.33	0.005 78*
C	0.07	1	0.07	0.07	0.801 97	C	8.58	1	8.58	1.07	0.334 74
AB	0.67	1	0.67	0.64	0.451 46	AB	29.27	1	29.27	3.66	0.097 39
AC	0.93	1	0.93	0.88	0.379 32	AC	11.32	1	11.32	1.42	0.272 98
BC	0.00	1	0.00	0.00	0.973 80	BC	0.48	1	0.48	0.06	0.814 28
A ²	1.28	1	1.28	1.21	0.307 17	A ²	5.71	1	5.71	0.71	0.426 27
B ²	51.37	1	51.37	48.57	0.000 22**	B ²	228.90	1	228.90	28.61	0.001 07**
C ²	0.19	1	0.19	0.18	0.687 08	C ²	1.09	1	1.09	0.14	0.722 74
残差	7.40	7	1.06			残差	56.01	7	8.00		
失拟项	0.62	3	0.21	0.12	0.942 04	失拟项	13.07	3	4.36	0.41	0.757 73
纯误差	6.78	4	1.70			纯误差	42.94	4	10.74		
总和	187.89	16				总和	356.46	16			

注：*表示显著,**表示极显著。

图 2a、2c 显示，随着 HEMA 与 MA 物质的量比的改变，CHM 的凝胶率发生显著变化，响应面曲率较大，表明该因素对聚合物凝胶率的影响较强。在 SR 模型中，HEMA 与 MA 物质的量比在调节聚合物的溶胀率中起主导作用，*B* 显著 ($p=0.005\ 78$)，*B*² 极显著 ($p=0.001\ 07$)，而 *A*、*C* 及其交互项整体贡献较小。

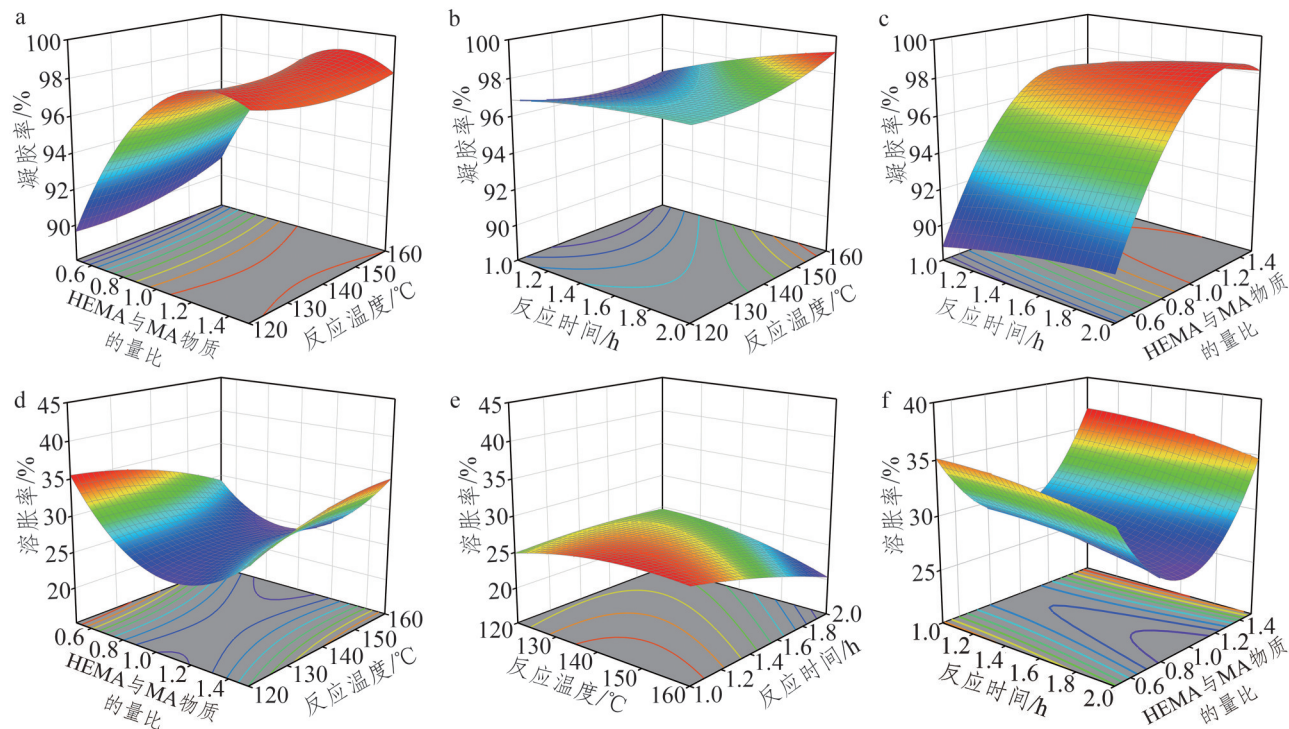


图 2 反应温度、HEMA 与 MA 物质的量比和反应时间对聚合物 CHM 凝胶率(a~c)和溶胀率(d~f)的响应曲面

Fig.2 Response surfaces for the gel content and swelling ratio of CHM: (a~c) interactive effects of reaction temperature, HEMA/MA molar ratio, and reaction time on gel content; (d~f) interactive effects of these factors on swelling ratio

图2d、2f显示, 沿B方向的曲面起伏更为明显, 而A-C平面相对平缓, 说明HEMA与MA物质的量比对聚合物CHM形成网络结构与溶胀行为的调节作用更为直接, 温度与时间更多体现为辅助调控。

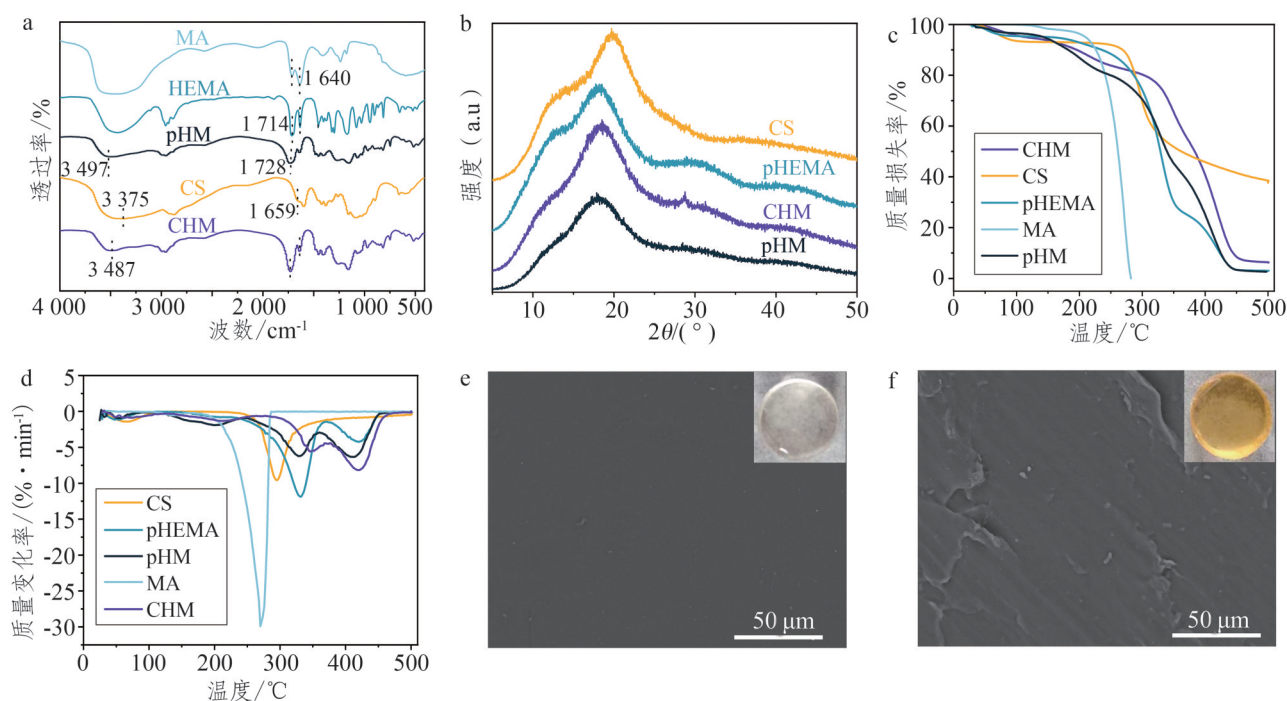
在提高凝胶率、降低溶胀率的综合目标下, 利用回归模型求解得到聚合物CHM的最优制备条件为: 反应温度160℃、HEMA与MA物质的量比2:1、反应时间2 h。该条件下模型预测CHM的凝

胶率为99.2%, 溶胀率为20.5%。进行3次平行验证试验后, 实测CHM的凝胶率为98.9%, 溶胀率为20.2%, 与预测值接近, 表明响应面优化结果具有较好的可重复性。

2.2 聚合物的结构与性能

2.2.1 聚合物的组成与结构

采用傅里叶变换红外光谱分析不同单体合成聚合物的化学结构, 结果如图3a所示。



a FT-IR 光谱; b XRD; c 和 d TGA 和 DTG; e 和 f pHM 和 CHM 的 SEM 图。

图3 聚合物的结构与形貌

Fig.3 Structural and morphological characterization of the polymers

MA 和 HEMA 单体在 1640 cm^{-1} 处可观察到明显的 C=C 伸缩振动吸收峰。该峰在 pHM 样品的光谱中明显减弱, 表明双键在聚合过程中被大量消耗, HEMA 与 MA 之间发生自由基聚合反应, 形成共聚物。 1714 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 HEMA 和 MA 单体上的 C=O 伸缩振动, 而 pHM 中羰基峰在 1728 cm^{-1} 处发生轻微蓝移, 表明羧基在反应过程中形成新的酯键^[6]。在 3375 cm^{-1} 处为 CS 的 —OH/—NH 伸缩振动, 1659 cm^{-1} 处对应酰胺 I 带。与 pHM 相比, CHM 在 1640 cm^{-1} 附近的吸收峰较 pHM 明显增强, 可能与 CS 发生酰胺化反应有关^[14]。据此推测, 在反应过程中, CS 分子中

的 —NH₂ 和 —OH 与 MA 提供的羧基和 HEMA 的羟基之间可能发生氢键作用, 并伴随一定程度的酯化和酰胺化反应。这些化学反应增强了聚合物的交联结构, 使聚合物内部既有物理交联又有化学交联, 可用于负载药剂, 同时借助其网络溶胀及扩散作用调控药剂释放, 如将其构建于竹材内部可实现抗菌剂的负载和控制释放。

进一步采用 X 射线衍射 (XRD) 对聚合物的结构特征进行表征 (图 3b), 在 $2\theta \approx 11^\circ$ 与 $2\theta \approx 20^\circ$ 为 CS 典型衍射信号, 反映其半结晶结构特征^[15]。相比之下, pHEMA 在 $2\theta \approx 18.5^\circ$ 处表现为宽弥散衍射峰, 这是无定形聚合物的典型特征^[16]。pHM 的

XRD 曲线同样主要由宽弥散峰构成, 未出现明显尖锐衍射峰, 表明 HEMA 与 MA 形成的共聚物主要为无定形态。引入 CS 后, CHM 样品的 XRD 谱图仍以无定形弥散峰为主, 但 CS 原有的低角度 ($2\theta \approx 11^\circ$) 的特征峰明显减弱且峰形趋于展宽, 表明原有晶区受到抑制, 体系有序度降低。这一变化可能与 CS 和共聚物形成的氢键及交联作用有关, 该作用限制了 CS 链段的规整排列, 从而削弱其结晶能力。已有研究表明壳聚糖半结晶结构依赖分子内/分子间氢键网络, 而氢键劣化会导致晶体结构破坏并在 XRD 中体现为峰强度下降^[15]。XRD 结果表明, pHM 和 CHM 均以无定形结构为主, 聚合物的引入并未产生新的晶型, 而是通过抑制壳聚糖原有晶区、增强非晶交联网络的方式调控材料结构。

不同单体合成聚合物的热稳定性测试结果如图 3c 和 3d 所示。在 30~150 °C 的低温区间, CHM 出现约 6% 的质量损失, 这主要归因于样品中物理吸附水及弱结合水的脱除。CHM 表现出优于二元共聚物 pHM 的热稳定性, 其起始分解温度提高至 300 °C。该阶段的失重主要源于聚合物网络中酯键、酰胺键及碳碳主链的热断裂^[17-18]。CHM 的最终残炭率 (6.3%) 高于 pHM (3.0%)。主要原因是三元聚合物体系自身形成的交联网络有效限制分子链的热运动。

对 pHM 与 CHM 样品进行扫描电子显微镜观察, 结果如图 3e、3f 所示。pHM 表面相对光滑、致密且连续, 几乎没有可辨识的相分离或孔隙, 表明 HEMA 与 MA 共聚后形成较为均一的聚合物。这种致密连续的表面形貌有利于降低水分渗入与扩散, 从而在一定程度上抑制聚合物的溶胀行为。引入 CS 后, 样品宏观颜色由无色/半透明转为黄色, 同时表面形貌发生改变, 表面为具有起伏和褶皱特征的粗糙结构, 同时呈现一定程度的非均一性。这种形貌变化表明壳聚糖的加入打破了 pHM 均相状态, 使体系在固化和干燥过程中产生局部结构差异。壳聚糖分子链与 pHM 之间可能通过氢键、酯键和酰胺键形成复合结构, 不同组分在固化与干燥过程中收缩行为不一致, 导致褶皱与起伏结构的形成。

以上分析表明 HEMA 与 MA 反应形成共聚物, 并与 CS 以化学键和分子间作用力形成稳定的交联网络结构。基于以上分析, 得到壳聚糖、HEMA 和 MA 三元聚合物 CHM 的形成机理 (图 4)。

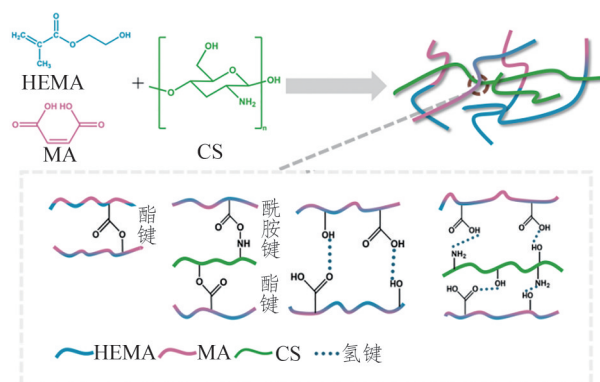


图 4 CS/p(HEMA-co-MA)三元聚合物的反应机理示意
Fig.4 Schematic illustration of the formation mechanism of the CS/p(HEMA-co-MA) ternary polymer network

该体系主要通过 HEMA 和 MA 共聚形成 p(HEMA-co-MA) 聚合物, 壳聚糖通过氢键与共聚物链段发生分子间相互作用, 增强各组份间的结合与网络稳定性; 同时, 在一定反应条件下, MA 的羧基可能与壳聚糖或 HEMA 链上的羟基发生酯化反应, 也可能与壳聚糖的氨基形成酰胺键, 从而引入共价交联点。该聚合物体系以无定形交联共聚物为主体, 壳聚糖的引入并未导致新晶型产生, 而是增强非晶网络的连续性, 最终形成结构稳定、以非晶交联为主的复合聚合物体系。CHM 体系是自由基聚合、分子间作用力、酯化等作用形成的交联网络。如果将这种交联聚合物构建于竹材内部, 不仅可以提高竹材在干湿交替环境中的尺寸稳定性, 还能负载防腐剂提高竹材的防腐性能。

2.2.2 聚合物的拉伸性能 聚合物的拉伸性能应力-应变曲线如图 5 所示。

图 5 显示, pHEMA 呈现出典型的脆性聚合物特征, 应力随应变增加而迅速上升并在较小变形下断裂, 抗拉强度为 25.4 MPa, 对应的断裂伸长率约为 0.8%。pHM 的抗拉强度提升至 32.1 MPa, 断裂伸长率接近 1.0%。引入 CS 后, CHM 的强度与抗变形能力进一步提高, 其抗拉强度可达 38.8 MPa, 断裂伸长率超过 1.2%。这说明加入 CS

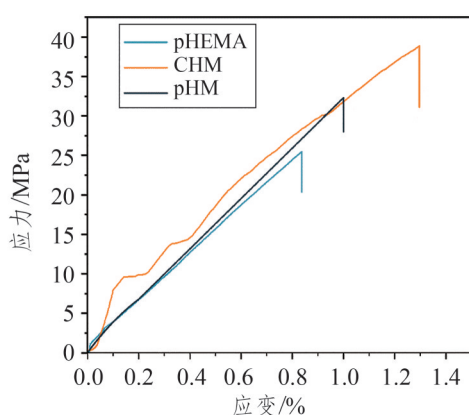


图5 聚合物的应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of the polymers

并未造成体系明显脆化,反而可能通过分子链间氢键作用及交联协同增强网络结构完整性,使材料在达到断裂前能够承受更大的伸长变形。这一趋势与前述结构表征中所反映的“组分间作用增强、网络结构更稳定”的结果一致。

2.2.3 聚合物的载释药性能 以上研究表明,CS/p(HEMA-co-MA) 包含有物理交联和化学交联,这一特性为载药与缓释提供结构基础。SEM结果显示(图6a),载药聚合物仍保持较为完整和连续的形貌,未发生明显相分离或团聚。EDS检测到样品表面分布的B元素信号(图6b),表明DOT已成功引入聚合物体系并具有一定的分散性。

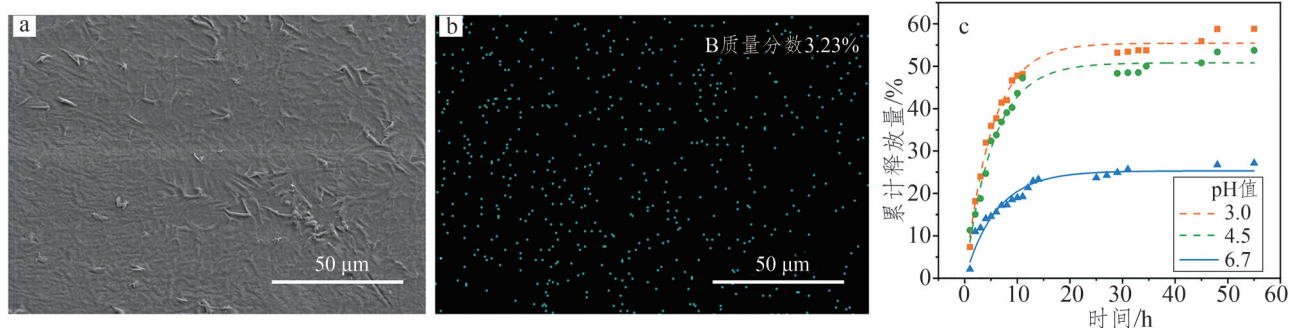


图6 CHMD的微观形貌(a)、B元素的分布(b)和不同pH值条件下DOT的累计释放曲线(c)

Fig.6 Characterization and pH-responsive DOT release of CHMD: SEM image (a); EDS mapping of B (b); and cumulative DOT release profiles at different pH values (c)

以pH值为3.0、4.5、6.7缓冲溶液模拟微环境变化,比较负载了DOT的CHM体系的释药规律,结果见图6c。载药体系在不同pH值条件下均表现出典型的双阶段释放特征,即初期快速释放与后期缓慢释放。在释放初期(约0~8 h),“突释”现象主要归因于聚合物表面弱结合的硼盐在溶液中快速溶解和扩散。随后进入缓释阶段,释放速率明显降低并逐渐趋于平缓,表明药物释放过程逐渐由交联网络内部的扩散行为所主导,体系进入稳定的缓释状态。这种“突释”后“缓释”的双阶段释放模式在交联型载药水凝胶体系中比较普遍^[19],有利于在应用初期迅速建立有效抑菌浓度,并在后期维持较长时间的释放抗菌效果。

载药聚合物(CHMD)还显示出良好的pH值响应释药特性。在pH值为3.0和4.5的酸性条件下,DOT累计释放量分别为58.8%和53.7%,明显高于近中性条件(pH值为6.7)时释放量

(25.3%)。这是由于壳聚糖分子链上存在大量的伯氨基,其在酸性环境中发生质子化,形成 $-\text{NH}_3^+$,分子链间静电斥力增强,从而促使聚合物交联网络发生溶胀^[20]。聚合物溶胀不仅增大了内部孔隙尺寸,还降低了药物扩散阻力,使硼盐更容易从聚合物内部向外迁移,表现为更高的释放速率。相比之下,在中性条件下,壳聚糖氨基质子化程度降低,分子链间以氢键作用为主,交联网络趋于收缩,药物扩散受限,释放受到抑制。共聚物p(HEMA-co-MA)中MA的羧基一方面与壳聚糖氨基和HEMA羟基可能发生酯化与酰胺化反应,构建稳定的化学交联点,限制聚合物过度溶胀;另一方面,羧基与质子化氨基之间的静电作用及氢键相互作用,使聚合物网络在酸性环境中表现出敏感的溶胀响应^[21],从而进一步放大pH值对释药行为的调节作用。

为阐明其动力学机制,采用零级模型、一级

模型、Higuchi 模型和 Korsmeyer-Peppas 模型^[22]进行拟合, 结果见表 3。其中, M_t 为释放时间 t 时 DOT 的累计释放量。一级模型拟合度最高 ($R^2>0.93$), 说明 DOT 的释放为非恒速过程, 释放速率主要受聚合物内部和外部药物的浓度梯度影响。Korsmeyer-Peppas 模型拟合所得释放指数 n 均小于 0.45, 说明 DOT 的释放主要遵循扩散控制机制, 即药剂从聚合物扩散到表面, 然后释放到溶液中,

而非聚合物骨架的降解。随着 pH 值由 6.7 降至 3.0, 载药聚合物累计释放量由 25.3% 增至 58.8%, 这说明 pH 值的作用不改变释放机制, 而在于调节壳聚糖网络的溶胀程度。酸性条件下, 氨基质子化引发网络溶胀与孔隙扩大, 降低了分子的扩散阻力, 进而提高了 DOT 的释放量; 而在中性条件下网络收缩致密, 扩散受阻, 药剂释放明显受到抑制^[23]。

表 3 载药聚合物药剂释放模型拟合参数
Tab.3 Kinetic model parameters for DOT release from the preservative-loaded polymer

pH 值	零级模型	一级模型	Higuchi 模型	Korsmeyer-Peppas 模型
3.0	$M_t=0.64t+30.48$ $R^2=0.60$	$M_t=55.43(1-e^{-0.19t})$ $R^2=0.98$	$M_t=6.13t^{1/2}+19.04$ $R^2=0.75$	$M_t=22.03t^{0.26}$ $R^2=0.83$
4.5	$M_t=0.59t+27.29$ $R^2=0.61$	$M_t=50.80(1-e^{-0.18t})$ $R^2=0.97$	$M_t=5.68t^{1/2}+16.74$ $R^2=0.76$	$M_t=19.60t^{0.27}$ $R^2=0.83$
6.7	$M_t=0.33t+13.74$ $R^2=0.60$	$M_t=25.31(1-e^{-0.17t})$ $R^2=0.94$	$M_t=3.18t^{1/2}+7.52$ $R^2=0.79$	$M_t=9.33t^{0.29}$ $R^2=0.87$

2.3 载药聚合物对竹材性能的影响

2.3.1 载药聚合物在竹材中的分布 载药聚合物改性竹材试样 (CHMD-B) 的增重率和增容率分别为 $(4.91\pm0.93)\%$ 和 $(3.54\pm0.55)\%$, 表明 CHMD 已渗透进入竹材内部, 并对细胞壁产生增容作用。

根据 B 元素的测试结果, 沿试样长度方向计算 P1~P4 中载药聚合物的载药量, 分别为 3.75、3.33、3.13 和 3.44 kg/m^3 (图 7)。P1 与 P3 之间的载药量存在显著差异 ($P<0.05$), 而 P2、P4 与其余各位置的载药量之间差异均不显著。尽管端部 (P1) 载药量略高于中部 (P3), 但各位置载药量变化幅度较小, 说明改性剂能够进入竹材内部形成相对均匀的分布。

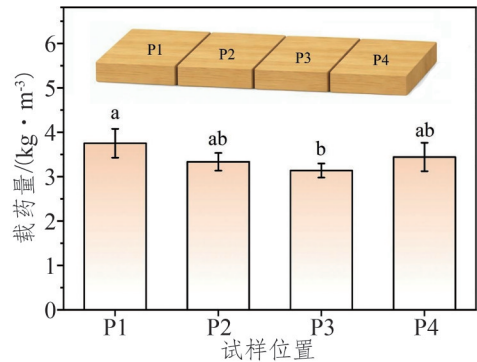
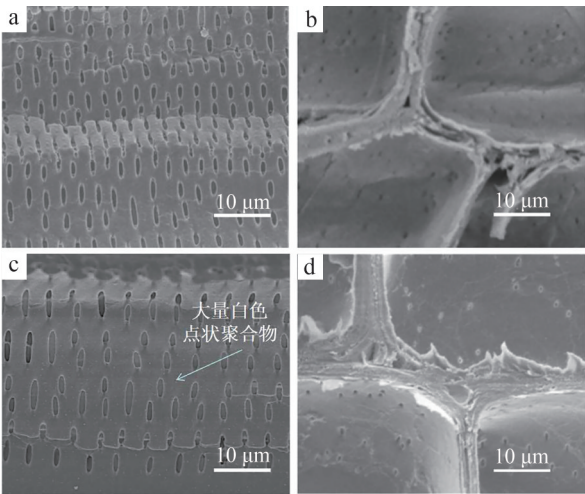


图 7 载药聚合物改性竹材不同位置的载药量
Fig.7 DOT loading at different longitudinal positions in bamboo modified with the preservative-loaded polymer

未处理材与改性材的 SEM 观察结果 (图 8) 显示, 未处理材导管壁光滑无异物, 纹孔清晰完整, 而处理材导管壁表面相对粗糙, 可见部分点状聚合物附着, 部分纹孔被堵塞。这一结果表明, 载药聚合物通过纹孔和细胞间隙渗透到竹材内部, 充胀细胞壁。



a、b 未改性试样;c、d 改性试样。
图 8 载药聚合物改性前后竹材的微观形貌
Fig.8 SEM images of bamboo before and after modification with the preservative-loaded polymer

SEM-EDS 扫描结果显示 (图 9), B 元素在靠近端部 P1、内部 P2 和 P3 均有分布, 含量从端部到内部递减, 表明载药聚合物反应液能渗透到竹材导管、纤维和薄壁细胞的细胞腔、细胞壁和细胞间隙并原位聚合^[24]。

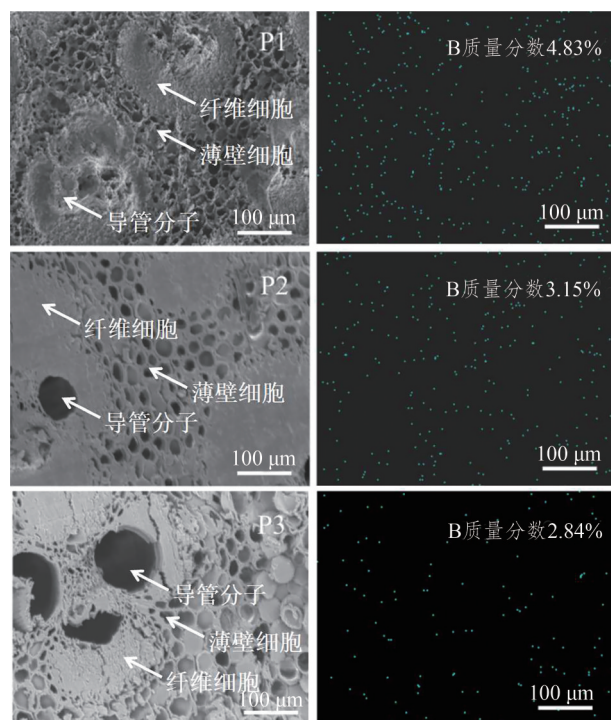


图9 载药聚合物改性竹材横截面的SEM-EDS图
Fig.9 SEM-EDS elemental mapping of B in the cross section of bamboo modified with the preservative-loaded polymer

2.3.2 改性竹材的表面润湿性 测试竹材表面的水接触角, 结果如图10所示。

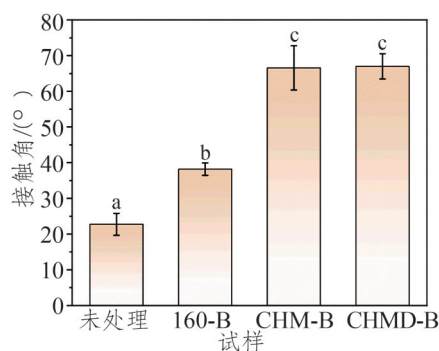


图10 未处理材、160-B、CHM-B和CHMD-B的水接触角
Fig.10 Water contact angles of untreated bamboo, 160-B, CHM-B, and CHMD-B

未处理材的接触角为 22.8° , 热处理材(160-B)的接触角为 38.2° , 热处理在一定程度上降低了竹材的亲水性。这主要是由于热处理减少了竹材中的游离羟基, 并使半纤维素发生一定程度降解^[25], 从而削弱竹材表面与水分子的相互作用。经CHM体系改性后竹材(CHM-B)接触角升至 66.5° , 升高 43.7° , 说明竹材表面的疏水性明显增

强。结合SEM结果可知, 该现象主要归因于热处理减少了部分亲水性基团, 聚合物CHM进一步通过物理填充和酯化作用, 阻塞部分水分传输通道^[6], 从而抑制水分在竹材表面的润湿和渗透。负载DOT的聚合物处理材(CHMD-B)与CHM-B接触角相当, 说明加入DOT对竹材表面水接触角的影响较小。

2.3.3 改性竹材的尺寸稳定性 3次吸水-干燥循环后测试竹材的体积湿胀率与抗湿胀率(ASE), 结果如图11所示。

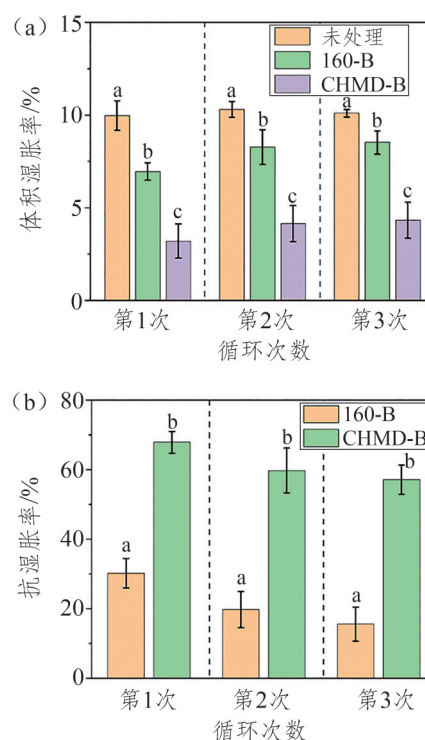


图11 3次吸水-干燥循环后竹材的体积湿胀率(a)和抗湿胀率(b)

Fig.11 Volume swelling (a) and anti-swelling efficiency (b) of bamboo during three water absorption-drying cycles

3次吸水-干燥循环后, 未处理竹材的体积湿胀率高于10%, 160-B体积湿胀率为8.5%, 热处理可在一定程度上降低竹材吸水膨胀。相同反应条件下, CHMD-B的体积湿胀率为4.3%, 抗湿胀率为57.1%。这一现象主要归因于聚合物反应液能有效渗透进入竹材细胞腔和细胞壁, 反应后在其内部形成致密的三维交联网络, 从而阻隔水分进出, 提高疏水性。另外, 聚合物与竹材组分之间可能形成的氢键或酯键增强了界面结合^[6, 26], 进一步抑

制水分引起的膨胀。综上, CHMD-B 处理材通过物理填充、化学键合等机制, 实现对竹材尺寸稳定性的显著提升^[26]。

2.3.4 改性竹材的力学性能 对不同处理竹材的弯曲强度进行测试, 结果如图 12 所示。未处理材的弯曲强度为 148.6 MPa, 160-B 的弯曲强度下降至 126.4 MPa。相比之下, 经 CHM 改性后, 竹材弯曲强度得到恢复和提升, 其中 CHM-B 的弯曲强度达到 153.6 MPa, 这是因为聚合物进入竹材内部后, 通过填充细胞腔和细胞壁, 对竹材的抗弯强度起到积极作用。然而, 加入 DOT 后, 竹材弯曲强度较 CHM-B 有所下降, 主要是因为 DOT 与聚合物 CHM 的相容性较低, 可能对聚合物结构有一定影响^[27], 在外力作用下易因应力集中而破坏, 因而弯曲强度下降。

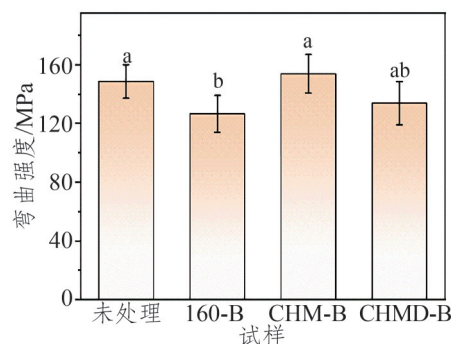


图 12 未处理材、160-B、CHM-B 和 CHMD-B 的弯曲强度

Fig.12 Bending strength of untreated bamboo, 160-B, CHM-B, and CHMD-B

为进一步揭示 CS/p (HEMA-co-MA) 载药交联聚合物在竹材细胞壁尺度上的增强作用, 采用纳米压痕分析不同处理竹材细胞壁区域的硬度和弹性模量, 结果如图 13 所示。

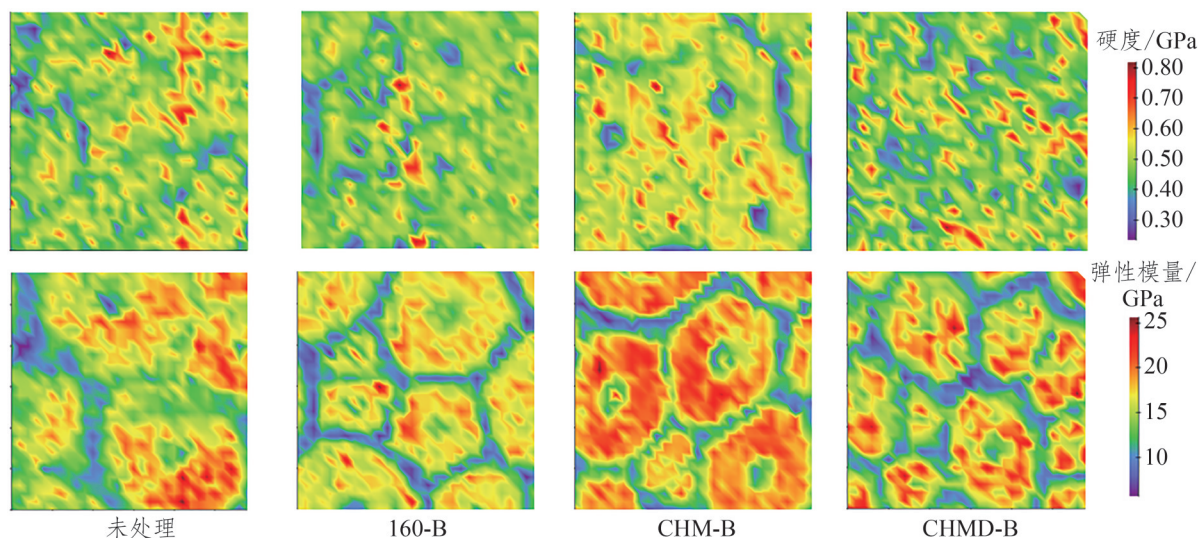


图 13 不同处理竹材细胞壁的纳米压痕硬度和弹性模量分布

Fig.13 Nanoindentation hardness and elastic modulus distribution maps of bamboo cell walls under different treatments

未处理竹材纤维细胞壁的硬度和弹性模量分别为 0.49 GPa 和 15.36 GPa。经 160 °C 热处理后, 硬度和弹性模量分别提高至 0.55 GPa 和 15.88 GPa, 其原因与半纤维素部分降解, 纤维素相对结晶度提高以及强化分子间氢键有关^[28]。相比之下, CHM-B 的硬度和弹性模量分别为 0.67 GPa 和 18.47 GPa, 较未处理材分别提高 36.7% 和 20.2%; CHMD-B 的硬度和弹性模量分别为 0.63 GPa 和 17.85 GPa, 较未处理材分别提高 28.6% 和 16.2%。载药聚合物能够有效渗入竹材的细胞壁, 并在竹材内部原位形成三维交联网络^[6]。该网络通过物理

填充细胞壁孔隙以及与竹材羟基之间形成氢键、酯键等界面作用^[6], 显著提升细胞壁的局部刚性和抗变形能力。

2.3.5 改性竹材中 DOT 的流失性能 相同处理工艺下, D-B 的载药量为 $5.86 \pm 0.41 \text{ kg/m}^3$, CHMD-B 的载药量为 $5.28 \pm 0.32 \text{ kg/m}^3$, 载药量相近。不同处理材中 DOT 的流失率测试结果显示 (图 14a), 浸渍 72 h 时, DOT 单独处理材中 DOT 的流失率高达 91.1%, 而 CHMD-B 中 DOT 的流失率为 59.1%, 抗流失性能提升 32.0%。这与载药聚合物的结构相关, 该聚合物设计为具有物理交联和化学交联的

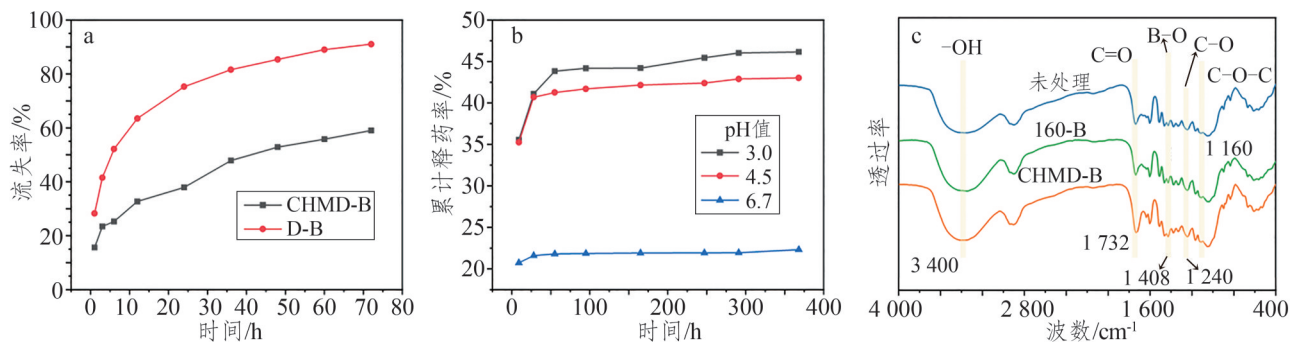


图14 DOT流失率(a), CHMD-B 累计释药率曲线(b)和FT-IR光谱图(c)

Fig.14 DOT loss rate (a), cumulative DOT release profiles from treated bamboo at different pH values (b), and FT-IR spectra of untreated bamboo, 160-B, and CHMD-B (c)

体系, 既能固定药剂, 又能借助水的适度溶胀释放药剂。

图14b展示了处理材在pH值为3.0、4.5和6.7时的累计释药曲线。处理材的释药行为呈现明显的pH值响应特征。在释放初期, pH值为3.0和4.5时释药率均达到35.5%, 而pH值为6.7时仅为20.7%, 表明酸性环境中聚合物网络迅速响应。随着释放时间延长至360 h, pH值为3.0和4.5时, 释药率分别缓慢上升至46.1%和42.6%, 而pH值为6.7时释药率始终维持在20.7%~22.8%之间。酸性环境触发并加速药物释放, 中性环境抑制释放, 药剂具有良好的pH值响应控释性能, 这与腐朽菌破坏竹材的pH值响应范围吻合, 腐朽菌侵染过程中会分泌草酸等有机酸, 使竹材局部环境逐渐酸化, 其中褐腐菌可使局部pH值从4.5降至约3.0, 而白腐菌侵染时pH值通常维持在约4.0^[29]。即在适合腐朽菌生存的pH值范围内释放药剂以快速抑制其生长与繁殖, 而在不适合腐朽菌生存的中性环境中药剂释放受限, 防止过度释药造成浪费和无效释药。处理材在不同pH值条件下的释药行为符合设计预期。

为进一步分析载药聚合物对竹材化学结构的影响, 并解释其对DOT固着作用的可能机制, 对未处理材、热处理材和改性竹材进行FT-IR分析, 结果如图14c所示。与未处理材相比, 160-B在3400 cm⁻¹处的峰宽而钝, 表明高温热处理使竹材中部分游离羟基缔合形成氢键, 1732 cm⁻¹附近与半纤维素中羰基相关的特征峰减弱, 说明半纤维素在热处理过程中发生部分降解。CHMD-B在

1732 cm⁻¹附近吸收峰增强并伴随1240 cm⁻¹及1160 cm⁻¹区域峰形变化, 说明改性后酯基相关结构及C—O/C—O—C振动吸收峰进一步改变^[30], 结合马来酸改性木材研究结果可知^[31], MA可能与竹材细胞壁中的羟基发生酯化反应。此外, CHMD-B在3400 cm⁻¹附近宽峰增强与展宽, 说明引入CHM改变了竹材氢键作用。1400 cm⁻¹附近的特征变化则表明DOT被引入竹材内部, 并可能通过B—O或B—O—C等相关作用与CHM或竹材中的多羟基位点发生结合^[32]。上述结果从化学结构角度进一步说明, 载药聚合物体系通过交联网络的形成和酯化等反应, 增强DOT在竹材中的固着。

3 结论

1) 利用响应面法研究CS/p (HEMA-co-MA) 最佳制备条件。当反应温度为160 °C、HEMA与MA物质的量比为2:1、反应时间为2 h, 所得聚合物CHM的凝胶率为98.9%, 溶胀率为20.2%。FT-IR、SEM、XRD及TGA等分析结果表明, HEMA和MA通过自由基聚合形成共聚物, 壳聚糖贯穿其中。聚合物中的羟基、氨基和羧基可形成分子内和分子间氢键, 羧基与羟基、氨基在反应温度下可生成酯键或酰胺键。聚合物体系以物理交联和化学交联共同形成三维网状结构。该聚合物结构具有载药和pH值响应释药功能。

2) 采用加压浸渍和原位聚合的方法, 在竹材内部成功构建壳聚糖/聚(甲基丙烯酸羟乙酯-马来酸)三元载药聚合物体系CS/p (HEMA-co-MA)-DOT, 处理竹材的增重率为(4.91±0.93)%。

SEM-EDS 分析表明, B 元素在竹材内部不同区域均有分布。CS/p (HEMA-co-MA) 聚合物通过物理填充、酯化反应和氢键作用等增加疏水性, 水接触角升高 43.7°。3 次吸水-干燥循环后改性竹材的抗湿胀率为 57.1%。同时, 力学性能测试表明, 载药聚合物处理未降低竹材的抗弯性能, 纳米压痕结果表明细胞壁弹性模量和硬度得到提高。

3) 载药聚合物 CHMD 网络能够有效负载和固定四水合八硼酸二钠, 增强其抗流失性。与单独 DOT 处理材相比, CHMD 处理材中 DOT 的 72 h 流失率由 91.1% 降至 59.1%。DOT 在聚合物中的释放表现出明显的 pH 值响应特性, 在酸性条件下释放速率较快, 而在中性条件下释放受到抑制。

CS/p (HEMA-co-MA) -DOT 聚合物体系针对竹材尺寸不稳定、药剂易流失、防护期短等共性问题提供了新的解决策略。然而, 当前研究结果建立在小尺寸竹材试样上, 改性体系在大尺寸竹材中的渗透均匀性和连续化处理工艺仍需进一步验证。此外, 实验室条件下的性能评价难以完全模拟户外复杂环境, 载药聚合物的释药性能可能受光、热和杂质等影响, 改性竹材在真实户外复杂环境下的耐久性有待深入系统研究。

参考文献:

- [1] 王世钧, 张玉霖, 陈琦. 毛竹干燥过程中水分变化对其纤维素结晶结构的影响[J]. 木材科学与技术, 2024, 38(5): 32-38, 67.
Wang Shijun, Zhang Yulin, Chen Qi. Effect of moisture content changes on cellulose crystal structure during moso bamboo drying[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2024, 38(5): 32-38, 67.
- [2] 董友明, 王吉安, 朱驹雅, 等. 糠醇树脂改性毛竹材增重率与物理力学性能的相关性[J]. 木材科学与技术, 2021, 35(4): 45-50.
Dong Youming, Wang Jian, Zhu Juya, et al. Relationship between weight percentage gain and physical-and-mechanical properties of moso bamboo modified with furfuryl alcohol resin[J]. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 2021, 35(4): 45-50.
- [3] Li Z Z, Luan Y, Hu J B, et al. Bamboo heat treatments and their effects on bamboo properties[J/OL]. Construction and Building Materials, 2022, 331: 127320. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127320>.
- [4] Huang S S, Ma Z Q, Nie Y J, et al. Comparative study of the performance of acetylated bamboo with different catalysts[J]. BioResources, 2019, 14(1): 44-58.
- [5] 周英豪, 陈海丽, 侯俊峰, 等. 圆竹酚醛树脂复合管材的制备及其性能[J]. 林业工程学报, 2024, 9(1): 67-74.
Zhou Yinghao, Chen Haili, Hou Junfeng, et al. Preparation and properties of round bamboo phenolic resin composite pipes[J]. Journal of Forestry Engineering, 2024, 9(1): 67-74.
- [6] Zhou J C, Jin L, Wu X X, et al. Exploration of optimal reaction conditions for constructing hydrophobic polymers with low deformation to facilitate the dimensional stability of laminated bamboo lumber[J/OL]. Polymers, 2023, 15(12): 2637. <https://doi.org/10.3390/polym15122637>.
- [7] 杨秀树, 吴华平, Nayebar Kakwara Prosper, 等. 交联壳聚糖/聚乙烯醇的制备及其在竹材中的构建[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 57-62.
Yang Xiushu, Wu Huaping, Nayebar Kakwara Prosper, et al. Preparation of crosslinked chitosan/poly (vinyl alcohol) and its construction in bamboo[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3): 57-62.
- [8] Liu T S, Zhang W H, Wang J, et al. Improved dimensional stability and mold resistance of bamboo via in situ growth of poly (hydroxyethyl methacrylate-N-isopropyl acrylamide) [J/OL]. Polymers, 2020, 12(7): 1584. DOI: 10.3390/polym12071584.
- [9] Wang D Y, Yao H C, Ye J S, et al. pH-responsive polymers: classification, response mode, properties and biomedical applications [J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2025: 168589. DOI: 10.1016/j.cej.2025.168589.
- [10] Vieira R P, Schutz G F, Parmentier L, et al. Bioactive limonene-derived oligomer in gelatin hydrogels: impact of cross-linking chemistry on physicochemical properties and wound healing performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2026, 18(1): 629-648.
- [11] Jin L, Ren X, Wang F, et al. Optimizing the boron-loaded pH/temperature dual responsive polymer for controlled release of boron from wood[J]. Wood Material Science & Engineering, 2025, 20(2): 350-360.
- [12] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [13] Elbarbary A M, Ghobashy M M. Phosphorylation of chitosan/HEMA interpenetrating polymer network prepared by γ -radiation for metal ions removal from aqueous solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 162: 16-27.
- [14] 李英, 李煦, 王洪玲, 等. pH 响应壳聚糖马来酸盐水凝胶制备及其缓释性能[J]. 食品工业科技, 2023, 44(20): 250-256.
Li Ying, Li Xun, Wang Hongling, et al. Preparation and sustained-release property of chitosan maleate hydrogel with pH response[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(20): 250-256.
- [15] Bezerra M C, Duarte G A, Talabi S I, et al. Microstructure and properties of thermomechanically processed chitosan citrate-based materials[J/OL]. Carbohydrate Polymers, 2022, 278: 118984. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118984>.
- [16] Siddiqui M N, Redhwi H H, Tsagkalias I, et al. Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/silver hydrogel nanocomposites prepared via in situ radical polymerization[J]. Thermochimica Acta, 2016, 643: 53-64.
- [17] Guo W, Leu W T, Hsiao S H, et al. Thermal degradation behaviour of aromatic poly(ester-amide) with pendant phosphorus groups investigated by pyrolysis-GC/MS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(1): 21-30.
- [18] Ferriol M, Gentilhomme A, Cochez M, et al. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(2): 271-281.
- [19] Pekkari A. Controlled drug-release from mesoporous hydrogels[D]. Gothenburg, Sweden: Chalmers University of Technology, 2015.
- [20] Hong F D, Qiu P, Wang Y F, et al. Chitosan-based hydrogels: From preparation to applications, a review[J/OL]. Food Chemistry: X, 2024, 21: 101095. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.101095>.

(下转第76页)