

·研究简报·

丝素/褐藻糖胶共混膜的结构与热性能*

程忠玲^{1,2} 王松^{1**} 朱鹤孙¹

(¹ 北京理工大学材料科学研究中心 北京 100081)

(² 承德石油高等专科学校化工系 承德 067000)

关键词 丝素, 褐藻糖胶, 结构, 热性能

丝素是蚕丝的主要成分,是人类最早应用的天然蛋白质之一,作为性能优良的天然纤维一直用于纺织行业.近年来,丝素膜由于具有良好的透气透氧性和较少的炎症反应,尤其是对活体组织具有良好的生物相容性的特点,在生物工程和生物医学领域得到广泛地研究,被用作酶的固定化材料^[1]和哺乳动物细胞培养的基质、体外组织工程支架^[2,3]和抗凝血材料^[4]等.

由于丝素的构象对其性能有较大的影响^[5],因而此方面的研究已取得了许多进展.丝素在不同条件下有3种二级结构,即无规线团、 α -螺旋、 β -折叠构象^[6].丝素水溶液在常温下制备的丝素膜主要以无规线团为主,也有认为存在少量的 α -螺旋的结构,无规线团和 α -螺旋的结构是水溶性的而且不稳定,在热处理、应力作用等条件下会转变为更为稳定的 β -折叠构象^[7],这种构象上的转变被认为是不可逆的,而 β -折叠构象的丝素膜具有在水中难以溶解,对酸、碱、盐及热的抵抗力较强等性能^[8],拓展了其在生物材料领域的应用范围.目前,较为简便有效的方法是在丝素溶液中共混其它聚合物,例如,海藻酸钠^[9]、壳聚糖^[10]、纤维素^[11,12]等导致丝素膜的构象转变来制备 β 化结构丝素膜.

褐藻糖胶是从海洋褐藻中提取的一种天然高分子硫酸基多糖,具有良好的降血脂、抗病毒、抗凝血等多种生物学活性,在医药领域有广泛的应用^[13].将褐藻糖胶引入丝素膜中,褐藻糖胶分子中含有COOH和OH,与丝素分子极性基团之间可能形成分子间氢键,这些氢键有助于丝素从无规线团向更规整的 β -折叠构象转变,从而得到 β 化

结构丝素膜,此共混体系中丝素构象变化的研究却鲜见报道.

本文采用混合不同比例的丝素和褐藻糖胶的水溶液体系来制备丝素/褐藻糖胶共混膜.研究了共混膜中丝素的构象转变,同时对共混膜的热性能也有报道.共混膜中丝素的结构与热性能的特征采用FTIR、XRD、DSC和TGA.

1 主要原料

褐藻糖胶,从海带中提取,由青岛海洋大学提供;蚕丝,购于中国进出口公司;其余试剂均为分析纯.

2 丝素/褐藻糖胶共混膜的制备及表征

蚕丝用0.5% NaCO₃水溶液煮沸30 min,精练2次,精练后用蒸馏水充分洗净,自然干燥得到脱胶丝素纤维.然后用氯化钙:乙醇:水=1:2:8(摩尔比)的溶剂在80℃下溶解丝素纤维.将溶解得到的丝素溶液倒入纤维素透析膜中,分别在水、蒸馏水中透析72 h,滤去杂质,得丝素水溶液.用紫外吸收法确定浓度.将丝素溶液和褐藻糖胶的水溶液按一定比例混合,静置脱泡后,注入聚乙烯模具内,于25℃,相对湿度65%的环境干燥成膜,当褐藻糖胶含量 $\leq 20\%$ 时,共混膜成膜性较好,故研究共混膜的性能时,限定共混膜为完整膜.根据共混膜中褐藻糖胶和丝素的质量比0/100、5/95、10/90、20/80、100/0,将共混膜分别标记为a、b、c、d、e.

FTIR红外光谱用Tensor 27型红外光谱仪记录,KBr压片;XRD谱用D/max-2400型X射线衍射仪记录,扫描范围5~40°(2 θ),扫描速度8°/min,采用铜靶(40 kV,50 mA).DSC用Perkin-Elmer DSC-7

* 2003-09-28 收稿,2003-12-15 修稿;973 规划资助项目(项目号 G1999064705);** 通讯联系人

型热分析仪,测试温度范围由 50 ~ 350℃,升温速率 10 K/min,氮气气氛下测定;用 Dupont 2000 型热分析仪测试膜的 TGA 曲线,测试温度范围由 50 ~ 500℃,升温速率 10 K/min,氮气气氛。

3 红外光谱分析

红外光谱是表征丝素分子构象典型吸收带的一种十分灵敏的方法,在研究丝素构象时被广泛应用.图 1 为纯丝素、褐藻糖胶及其共混膜的 FTIR 光谱.纯丝素膜的红外光谱,在 3210 和 3460 cm^{-1} 的宽峰归属于 N—H 和 O—H 的伸缩振动,1658 cm^{-1} 、1542 cm^{-1} 和 1239 cm^{-1} 处的吸收带分别归属于丝素无规线团构象的酰胺 I、酰胺 II 和酰胺 III^[14].褐藻糖胶的红外光谱,在 3425 cm^{-1} 处的宽峰归属于多糖 O—H 的伸缩振动,1618 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 处的吸收峰属于糖醛酸的 C=O 和 C—O 的伸缩振动.共混膜 b、c、d 在 1633 cm^{-1} 和 1524 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于丝素的 β -折叠构象的酰胺 I 和酰胺 II 带.由于褐藻糖胶的引入,丝素的酰胺 I 和酰胺 II 带移向低波数且逐渐增强,这可以解释为丝素与褐藻糖胶之间形成的分子间氢键作用,牵引丝素分子由无规线团向更规整的 β -折叠构象转变.该结论还可从 XRD 分析中得到证实。

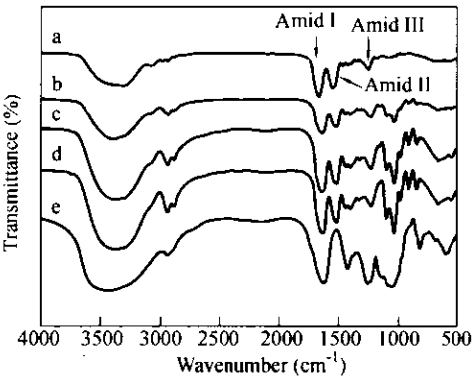


Fig. 1 FTIR spectra of silk fibroin (SF)/fucoidan blend films

4 X-衍射分析

图 2 为纯丝素、褐藻糖胶及其共混膜的 XRD 图谱.纯丝素膜出现弱而宽的馒头峰,为丝素典型的无定形结构衍射峰.褐藻糖胶的衍射曲线与纯丝素膜相似,说明褐藻糖胶也是一种无定形结构.相反,共混膜在 20.7°处显示出一个相对强的衍射结晶峰和 23.8°处显示出一个弱的衍射结晶峰,分别对应的晶格尺寸为 0.433 nm 和 0.38 nm,属于 β -折叠结晶结构的特征峰^[15].由于褐藻糖胶的引

入,使丝素由无定形结构转化为 β -折叠结晶结构. XRD 的结果进一步表明褐藻糖胶与丝素分子之间的相互作用使丝素的结构发生了改变。

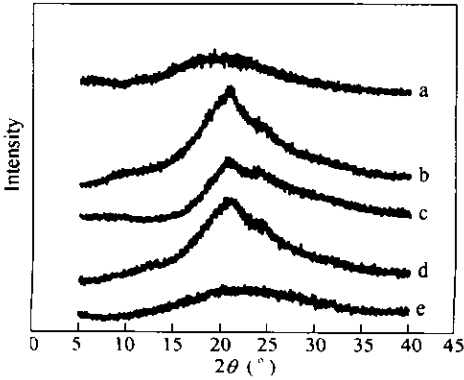


Fig. 2 X-ray diffraction curves of SF/fucoidan blend films

5 DSC 分析

用 DSC 表征丝素/共混膜的热力学行为,结果见图 3.在 < 100℃ 出现的弱吸热峰,是由于样品的脱水引起的.褐藻糖胶在 190℃ 和 225℃ 出现两个吸热峰,在 260℃ 左右出现强的放热峰.纯丝素膜由于分解在 285℃ 左右出现强的吸热峰^[15],在 230℃ 左右出现弱的放热峰,这个放热峰可以解释为:在加热过程中引起丝素构象从无规线团转变为 β -折叠结晶构象的过程中形成的^[16,17].纯丝素膜在 230℃ 出现放热峰说明纯丝素膜的构象主要为无规线团.共混膜 b、c、d 与纯丝素膜相比,没有出现褐藻糖胶与丝素的吸热或放热峰的简单叠加,同时,在 230℃ 没有出现丝素构象转化的放热

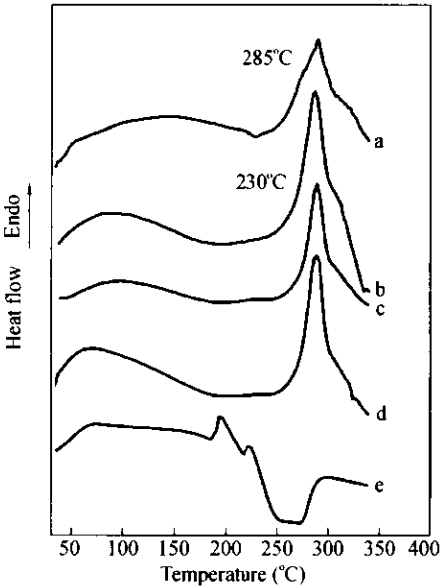


Fig. 3 DSC of thermograms of SF/fucoidan blend films

峰,因此,从膜的 DSC 结果也可以证明褐藻糖胶的引入,促使丝素从无规线团转变为 β -折叠构象.

褐藻糖胶的引入,导致共混膜中丝素 β -折叠构象的形成,该结论已被 FTIR、XRD、DSC 所证实.丝素是由极性和非极性氨基酸残基组成,褐藻糖胶的引入分散了丝素分子,褐藻糖胶与丝素的极性氨基酸之间的氢键作用,导致非极性氨基酸残基之间产生疏水作用,这些疏水作用有利于非极性氨基酸残基的聚集,导致了 β -折叠构象的形成^[15].

6 TGA 分析

图 4 显示了丝素、丝素/褐藻糖胶共混膜和褐藻糖胶的 TGA 曲线.最初的重量损失出现在 100℃ 左右,是由于水分的蒸发引起的.褐藻糖胶 220 ~ 280℃ 出现明显的重量损失,归于糖环间的脱水和链的断裂等引起的.共混膜 b、c、d 中表现出 3 个明显的热失重阶段,120 ~ 180℃,200 ~ 250℃,260 ~ 400℃,低温度下主要由于大分子侧链氨基酸

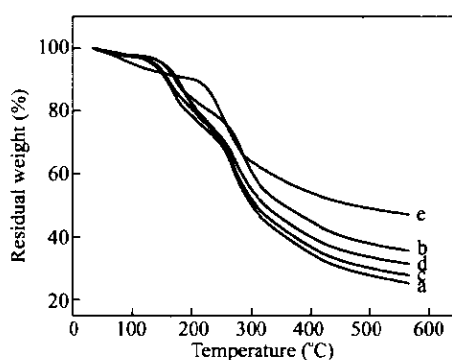


Fig. 4 Thermogravimetric curves of SF/fucoidan blend films

残基的断裂,高温下主要由于分子主链发生断裂或重排等复杂的反应^[18].从图 3 可以看出,无定形丝素膜显示出较快的降解速度,比具有 β -折叠结晶结构的丝素共混膜的热稳定性要低.因此,褐藻糖胶的加入使共混膜的热稳定性提高,说明具有 β -折叠结晶结构的丝素膜的热稳定性要比无定形丝素膜高.

REFERENCES

- 1 Kawahara Y. J. Seric Sci Jpn 1993, 62: 272 ~ 275
- 2 Kweon H Y, Um I C, Park Y H. Polymer, 2001, 42: 6651 ~ 6656
- 3 Freddi G, Romano M, Rosaria M, Tsukada M. J Appl Polym Sci, 1995, 56: 1537 ~ 1545
- 4 Gu J W, Yang X L, Zhu H S. Materials Science and Engineering C, 2002, 782: 229 ~ 232
- 5 Sun Y Y (孙玉宇), Liu Y C (刘永成), Ma M H (马明华), Shao Z Z (邵正中), Chen X (陈新), Yu T Y (于同隐). J Chinese Universities (高等学校化学学报), 1998, 19(1): 135 ~ 138
- 6 Kweon H Y, Park Y H. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 2887 ~ 2894
- 7 Liu Y C (刘永成), Shao Z Z (邵正中), Sun Y Y (孙玉宇), Yu T Y (于同隐). Polymer Bulletin (高分子通报), 1998, 3: 17 ~ 23
- 8 Li M Z (李明忠), Yan H J (严灏景). Silk (丝绸), 2000, 5: 37 ~ 39
- 9 Liang C X, Hirabayashi K. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1937 ~ 1943
- 10 Chen X, Li W J, Yu T Y. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1997, 35: 2293 ~ 2296
- 11 Zhang L, Yang G, Xiao L. J Membr Sci, 1995, 103: 65 ~ 71
- 12 Yang G, Zhang L, Liu Y. J Membr Sci, 2000, 177: 153 ~ 161
- 13 Frank C, James B M, Rita E T. J Bio Chem, 1989, 264: 3618 ~ 3623
- 14 Wang S, Wang Q H, Ying X L, Wang L Y, Zhu H S. Chinese J Polym Sci, 2003, 21(1): 87 ~ 91
- 15 Miniura N, Aiba S, Higuchi M. Biochem Biophys Res Commun, 1995, 208: 511 ~ 516
- 16 Um I C, Kweon H Y, Park Y H, Hudson S. Biological Macromolecules, 2001, 29: 91 ~ 97
- 17 Haris P I, Chapman D. Biopolymers, 1995, 37: 251 ~ 263
- 18 Asakura T. Bio Industry, 1987, 4: 878 ~ 886

STRUCTURAL AND THERMAL CHARACTERISTICS OF SILK FIBROIN/ FUCOIDAN BLEND FILMS

CHENG Zhongling^{1,2}, WANG Song¹, ZHU Hesun¹

(¹ *Research Center of Material Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

(² *Department of Chemical Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde 067000*)

Abstract Silk fibroin (SF)/fucoidan blend films with different blend ratios were prepared by mixing aqueous solutions of SF and fucoidan. The structural characteristics and thermal properties were examined through Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetry, and differential scanning calorimetry (DSC). The conformation of SF in blend films was revealed to be a β -sheet structure, according to the results of FTIR and XRD spectra. This result was also confirmed through DSC thermograms, the exotherm at around 230 °C, that was attributed to the random coil conformation of SF, was not observed in blend films. These results demonstrated that the conformation change of SF occurred from a random coil to a β -sheet structure due to the formation of intermolecular hydrogen bonds between fucoidan and SF in the blend films. The crystalline SF films showed higher thermal stability than the amorphous SF film.

Key words Silk fibroin, Fucoidan, Structure, Thermal characteristics