

锌离子对壳聚糖复合膜结构和性能的影响*

宋 锐** 何领好 薛 瑞 刘 莹

(郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室 郑州 450002)

摘 要 通过在壳聚糖溶液里加入乙酸锌制备 Zn^{2+} /壳聚糖复合膜,并利用 FTIR、XRD、DSC、DMA 和 AFM 考察了加入不同量 Zn^{2+} 对壳聚糖复合膜微观结构、表面形貌、结晶性能以及热行为的影响.结果表明,壳聚糖分子中的 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-NHCO$ —活性基团和 Zn^{2+} 发生了配位反应,且随着 Zn^{2+} 量的增加,有关复合膜表面的粗糙度明显增大. Zn^{2+} 的量增加到一定程度后会导致发生明显的相分离,复合膜的储能模量也随之明显下降.

关键词 壳聚糖, Zn^{2+} , 复合膜

壳聚糖(简称 CS)是甲壳素脱乙酰后得到的一种天然生物多聚物,而甲壳素亦是地球上除了蛋白质外数量最大的含氮天然有机化合物^[1-3].由于其分子链中存在有大量羟基、氨基及 *N*-乙酰氨基,使壳聚糖可与许多金属离子(如 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ag^+ 等)能形成稳定的螯合物,从而可用于治理含重金属废水、净化自来水以及在湿法冶金中分离金属离子等场合^[4-8].尤其是壳聚糖与过渡金属和稀土离子配位反应后,具有模拟酶的功能,并可催化聚合反应,故这类高分子配合物引起了人们的广泛关注^[9,10].本文通过在壳聚糖溶液里加入乙酸锌制备了 Zn^{2+} /壳聚糖复合膜,通过 FTIR、XRD、DSC、DMA 和 AFM 考察了加入不同量的 Zn^{2+} 对壳聚糖复合膜微观结构,表面形貌,结晶性能以及热行为的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和样品的制备

壳聚糖 脱乙酰度 > 92%,上海华硕精细化学品有限公司;乙酸锌,分析纯,天津市化学试剂三厂.称取一定质量的壳聚糖,加入到 40 mL 2% 冰醋酸溶液中,室温下搅拌溶解.将溶液倒入培养皿中,60℃ 下真空干燥 60 h,制得 1% 的壳聚糖膜.依照以上方法,在相同一条件下,向相同壳聚糖浓度的溶液中加入两种不同质量的乙酸锌,使 Zn^{2+} 浓度分别为 0.05 mol/L 和 0.1 mol/L,干燥后得到复合膜.以下分别用 a, b 和 c 代表纯 CS、0.05 mol/L

Zn^{2+} /CS 和 0.1 mol/L Zn^{2+} /CS 3 种样品.

1.2 样品的表征

采用 Bruker 公司的 TENSOR 27 型傅立叶变换红外光谱仪对样品的化学结构进行表征.测试模式为单次反射,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次.采用 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射测试仪对样品进行分析.X 射线衍射仪以 Cu 靶 $K\alpha$ (40 kV、30 mA) 作为 X 射线源,发射狭缝 1.0 mm,防散射狭缝 1.0 mm,接收狭缝 0.1 mm,扫描速度为 0.5 ($^\circ$)s.热分析采用 TA 公司 Q100 型 DSC 对样品进行测试.氮气流率为 20 mL/min,加热速率 10 K/min ,扫描温度范围 $30\sim 300^\circ\text{C}$.动态机械性能采用 TA 公司 Q800 型 DMA 对样品进行测试.升温速率 3 K/min ,频率 1 Hz,温度范围 $30\sim 300^\circ\text{C}$,样品尺寸为 $30\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.15\text{ mm}$.采用 DI 公司 Nanoscope IIIA 型 AFM 分析样品的表面形貌.单晶硅微悬臂探针,针尖直径约为 10 nm,弹性常数约 42 N/m ,振动频率为约 30 Hz,轻敲模式.样品粗糙度用系统有关软件进行计算,即 $R_{ms} = R_q = \sqrt{\sum Z_i^2/n}$,其中, Z_i 为高度偏差; n 为取点数.

2 结果与讨论

2.1 化学结构

图 1 是纯 CS 膜、纯乙酸锌和不同配比的 Zn^{2+} /CS 复合膜的 FTIR 谱图,其中(a)是纯 1% CS 膜,(b)和(c)分别是在 1% 的 CS 溶液中加入 0.05 mol/L、0.1 mol/L 的乙酸锌所制得的复合膜.由图

* 2007-07-16 收稿, 2007-11-20 修稿, 河南省高校杰出科研人才创新工程(项目号 HAIPURT)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: rsong@gucas.ac.cn

可以看出随着 Zn^{2+} 的增加,位于 1546 cm^{-1} 和 646 cm^{-1} 处的 $\alpha\text{-NH}_2$ 吸收峰向高波数偏移,并且明显增强.同时在 610 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰,其峰值也随着 Zn^{2+} 的增加而向高波数移动并增强,说明 CS 分子中的 -NH_2 和 Zn^{2+} 发生了配位反应.位于 1630 cm^{-1} 处的乙酰氨基 (-NHCO-) 吸收峰在配位后消失,位于 1332 cm^{-1} 处的 $\nu(\text{C-N})$ 吸收峰向高波数位移,这些都说明 CS 分子中的乙酰氨基与 Zn^{2+} 发生了配位反应.位于 1066 cm^{-1} 和 1025 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{as}}(\text{C-OH})$ 吸收峰向低波数位移,说明 CS 分子中的 -OH 也参与了配位反应.但位于 1066 cm^{-1} 的伯羟基吸收峰位移较小,而仲羟基的 1025 cm^{-1} 吸收峰向低频位移较大,说明伯羟基主要参与了配位反应^[9,11].另外在制备复合膜过程中加入的是乙酸锌,溶剂是醋酸,所以 CS 膜和复合膜中都有残余的 CH_3COO^- 存在,故因 COO^- 的引入所引起的变化不明显.由于 Zn^{2+} 和 CS 分子发生了配位反应,对 CS 的六元环的伸缩振动也产生了影响,随着复合膜中 Zn^{2+} 增加,其伸缩振动峰向低频位移.纯 CS 膜和不同配比复合膜的红外谱图中各吸收峰的变化如表 1.

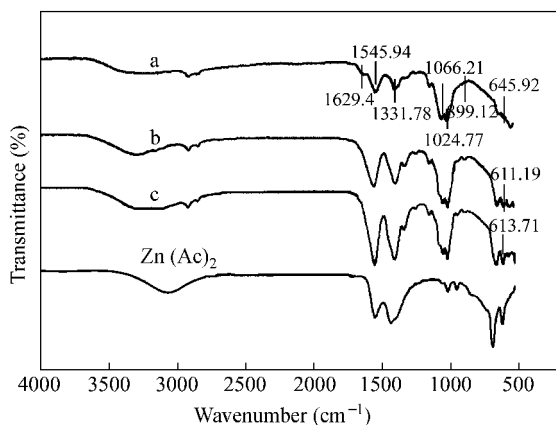


Fig. 1 FTIR spectra of membranes

Table 1 Main IR spectra of pure chitosan and blend membranes (cm^{-1})

a	b	c	Attribution
1629.94	—	—	-NHCO-
1545.94	1558.43	1560.87	$\delta(\text{N-H})$
1331.78	1333.51	1336.82	$\nu(\text{C-N})$
1066.21	1053.76	1053.42	$\nu_{\text{as}}(\text{C-OH})$
1024.77	1019.36	1019.78	$\nu_{\text{as}}(\text{C-OH})$
899.12	896.07	894.74	Ring stretching
645.92	657.49	662.20	$\delta(\text{N-H})$
—	611.19	613.71	—

2.2 XRD 分析

图 2 是纯 CS 膜、纯乙酸锌和不同配比复合膜的 XRD 衍射谱图.由于纯乙酸锌在 13° 的峰特别强,如全部显示则其它峰值将非常弱,为更好地进行对比,将该峰上半部隐去.由图可以看出纯 CS 膜的衍射峰在 8.6° 、 11.8° 、 18.5° 、 23.1° 附近且峰形较宽.加入 0.05 mol/L 乙酸锌的复合膜和纯 CS 膜相比,衍射峰变宽并发生偏移,主要出现在 6.6° 、 11.8° 、 21.8° 附近,在 18.5° 附近的峰消失(图 2b),由此断定 CS 溶液在加入了乙酸锌后由于 CS 和 Zn^{2+} 发生配位反应从而导致了晶型的变化.加入 0.1 mol/L 乙酸锌的复合膜主要在 12.6° 和 16.6° 处出现了两个明显而尖锐的乙酸锌的衍射峰,而 CS 的衍射峰不明显(图 2c),这是由于 CS 中加入了大量的乙酸锌,在 Zn^{2+} 和 CS 发生配位反应的同时产生了相分离.同时乙酸锌的结晶度高,衍射峰尖锐,从而掩盖了 CS 的衍射峰.由于乙酸锌在重结晶过程中晶体取向发生了变化, 12.6° 处的衍射峰降低, 16.6° 处的衍射峰增强.

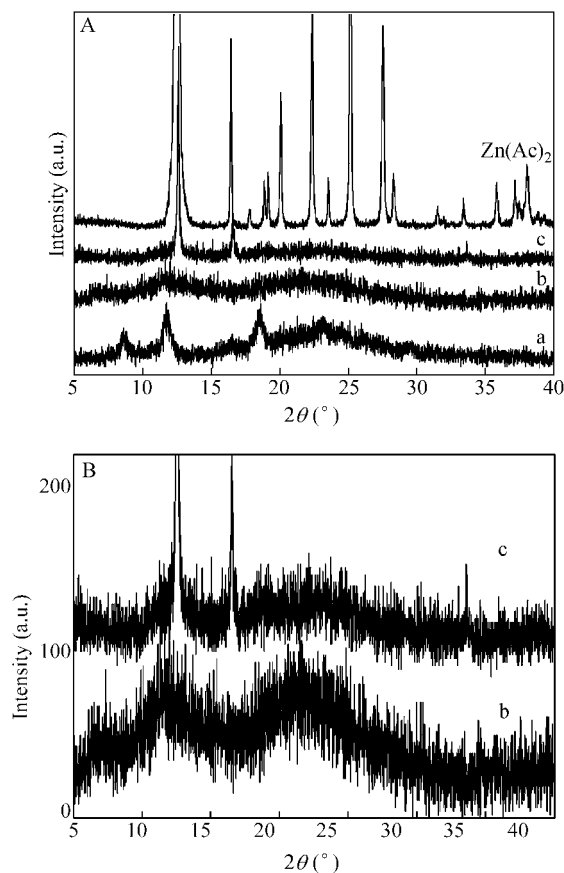


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of membranes (A) and partial amplification drawings (B)

为了更清楚地比较 Zn^{2+} 量对 CS 膜结晶性能的影响, 将膜 c 的谱图中与乙酸锌有关的两个衍射峰忽略, 并将膜 b 的 XRD 谱图放在一起对比 (如图 2B). 可以发现两个谱图的形状基本相同, 说明只是乙酸锌的特征峰相对于 CS 的特征峰要强烈得多, 故 CS 的特征峰未显示. 另外 c 中 CS 的特征峰变弱, 从而可以认为大量 Zn^{2+} 的加入会导致体系发生相分离并对 CS 的结晶能力产生影响.

2.3 DSC 分析

图 3 是纯 CS 膜、乙酸锌和不同配比复合膜的 DSC 升温扫描曲线. 由 (a) 曲线可以发现纯 CS 膜的 DSC 曲线在 $50 \sim 105^\circ\text{C}$ 之间出现一系列的台阶, 并在 120°C 附近有一个明显的吸热峰. 这一温度区和文献中报道的壳聚糖的玻璃化转变相差较大, 而且在后续的 DMA 表征中此温度范围内样品动力学性能也无明显变化, 故将该吸热峰归结为由膜中残留乙酸、自由水及结合水逸失所造成^[12]. 另外在约 270°C 处有一个明显的放热峰, 但在降温曲线中没有看到相应的变化, 可以认为是壳聚糖在此温度下发生了降解^[13]. 通过比较图 3 中 (b) (c) 两条曲线可发现在 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 这一温度区, 残留的乙酸、自由水和极少量结合水的影响减弱, 但加入 0.05 mol/L 乙酸锌后在约 235°C 出现一尖锐的吸热峰, 而加入 0.1 mol/L 乙酸锌后在 $220 \sim 230^\circ\text{C}$ 出现了一系列尖锐而明显的吸热峰, 而在与图 3 对应的降温曲线中无放热峰, 本文认为这极可能是由于乙酸锌晶体的熔融分解造成的. 随着乙酸锌量的增加, CS 也影响到乙酸锌的结晶熔融.

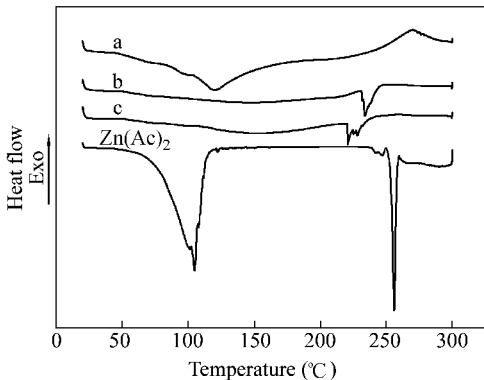


Fig. 3 DSC thermograms of membranes

2.4 DMA 分析

通过 DMA 进一步测定了纯 CS 膜及不同配比复合膜的温度-储能模量 (图 4A) 和温度-损耗因子

($\tan\delta$) (图 4B) 的变化关系. 从图 4(A) 中可以看出, 纯 CS 膜有较高的储能模量, 这和 CS 具有较高的玻璃化转变温度和结晶性有关. 在约 130°C 和约 215°C 附近出现了两个明显的变化峰, 这可能是在升温的过程中随着膜中残余乙酸、自由水和结合水的挥发以及 CS 发生玻璃化转变和分解共同作用的结果^[11]. 乙酸锌的加入对 CS 的影响和膜中 Zn^{2+} 含量有关, 在 1% CS 溶液中加入 0.05 mol/L 乙酸锌后, 略微降低了 CS 的脆性, 开始部分储能模量比纯 CS 低. 由于 CS 分子中的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NHCO}-$ 活性基团和 Zn^{2+} 发生配位, 影响了 CS 的玻璃化转变, 并降低了 CS 与自由水和结合水的结合, 从而减少了水的含量, 故复合膜的储能模量在 180°C 附近出现较大的回升. 而当在 1% 的 CS 溶液中加入 0.1 mol/L 的乙酸锌后, 除了 CS 分子和 Zn^{2+} 发生配位外, 乙酸锌和 CS 之间会产生明显的相分离, 导致膜的储能模量有明显下降.

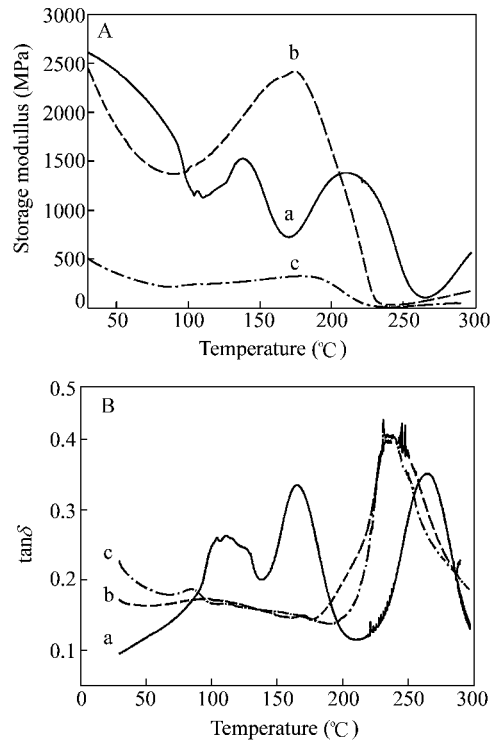


Fig. 4 Dynamic mechanical properties (storage modulus (A) and $\tan\delta$ (B) as a function of temperature) of membranes

对应地, 在图 4(B) 中, 纯 CS 膜的 $\tan\delta$ 值出现了 3 个明显的峰, 分别出现在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 、约 170°C 和约 270°C . 有关 CS 的 T_g 温度的报道值非常不一致, 主要集中在 $130 \sim 203^\circ\text{C}$, 这可能是由于采用 CS 的脱乙酰度和分子量不同, 从而得出的不

同结论^[13-16]. 本文将在 170°C 左右的峰归结为 CS 的 α 转变, 与 CS 的 T_g 温度对应. 另一个明显的 $\tan\delta$ 峰值在 100 ~ 130°C (β -转变) 可能是由在 CS 骨架上 C-2 位置的乙酰胺基团引起的^[17]. 而在 270°C 附近的转变对应于纯 CS 膜 DSC 曲线上在 270°C 附近、与 CS 分解有关的吸热峰. 由于复合

膜中的自由水和结合水比纯 CS 膜少得多(仅有少量的乙酸存在), 故在加热的过程中, 复合膜的转变情况比纯 CS 要简单许多. 其 $\tan\delta$ 值只在 230 ~ 250°C 出现了一个峰, 对应于复合膜 DSC 曲线上 225 ~ 250°C 的放热峰, 这是由于乙酸锌相的熔融和分解造成的.

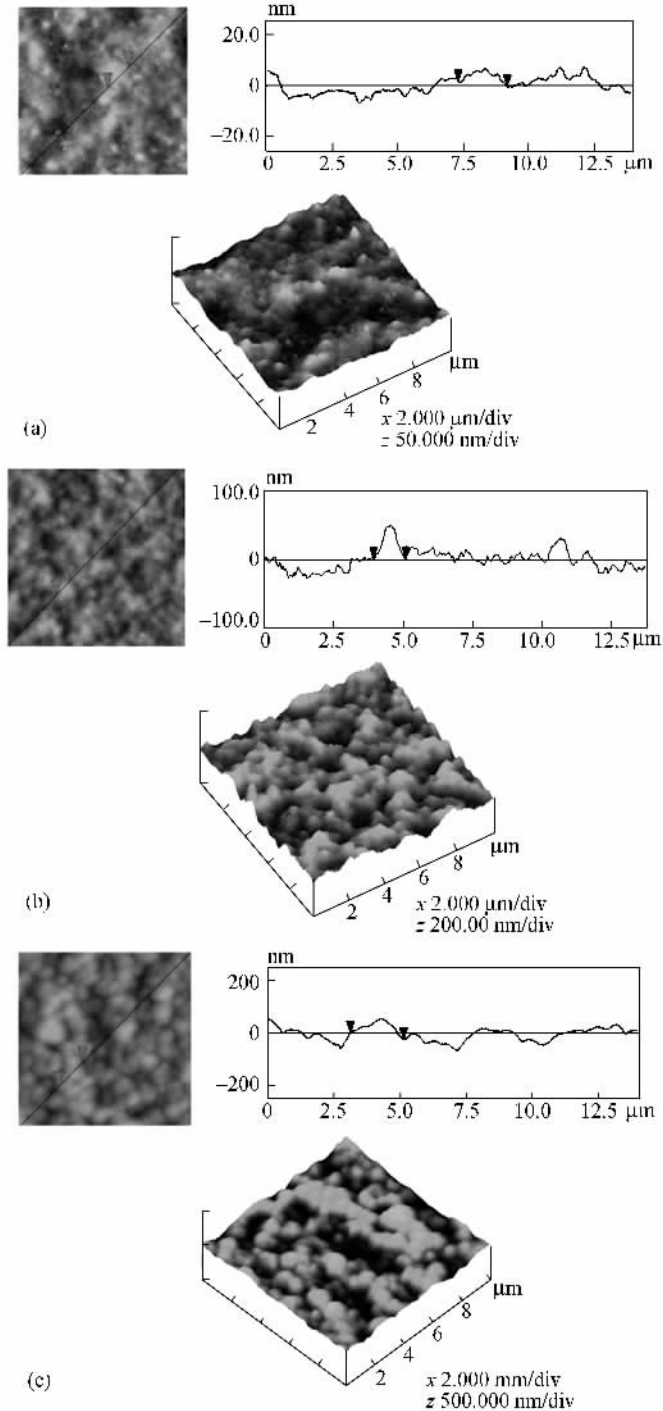


Fig. 5 AFM images of the surface morphologies of membranes

a) 0.2% CS ; b) 0.01 mol/L Zn^{2+} / 0.2% CS ; c) 0.02 mol/L Zn^{2+} / 0.2% CS

2.5 AFM 分析

图 5 是纯 CS 膜和不同配比复合膜的 AFM 结果. 为满足 AFM 的测试要求, 在制备样品时保持配比不变的情况下有意降低膜液中 CS 和 Zn^{2+} 的浓度, 其中图 5(a) 对应的是纯 0.2% CS, 图 5(b) 和图 5(c) 则分别对应的是在 0.2% 的 CS 溶液中加入 0.01 mol/L、0.02 mol/L 的乙酸锌后所得到的复合膜. 图 5(a) 中有少许尖锥状凸起^[18], 测得纯 CS 膜的表面粗糙度 R_{ms} 为 2.9 nm. 当在 0.2% 的 CS 溶液中加入 0.01 mol/L 的 Zn^{2+} 后, 纯 CS 膜的尖锥状结构变成了较大且不规则的凸起, R_{ms} 值增至 16.6 nm, 且其表面有微小的粒状结构存在, 说明 CS 在和 Zn^{2+} 配位后膜表面的晶体结构可能产生了一定变化, 且有粒径很小的乙酸锌相存在并被 CS 分子包裹(图 5b). 由于其粒径很小, 未对膜的机械性能产生明显的影响. 而当加入 0.02 mol/L

的 Zn^{2+} 后, CS 的晶粒明显变大, 表面粗糙度更加显著增大, R_{ms} 为 27.3 nm(图 5c), 而乙酸锌相也明显增大. 由于晶粒明显的增大, 导致膜的力学性能降低.

综上所述, 通过 FTIR、XRD、DSC、DMA 和 AFM 表征对不同配比复合膜的微观结构、结晶性能、热行为及表面形貌进行了分析研究, 得出在 Zn^{2+} / CS 复合膜中由于 Zn^{2+} 的存在, CS 分子中的一 NH_2 、一 OH 、一 $NHCO$ —活性基团的红外吸收峰发生了偏移和强弱变化, 这些基团和 Zn^{2+} 发生了配位反应, 致使 CS 的分子间相互作用和结晶性等都发生了改变, 从而影响了复合膜的储能模量以及膜的表面形貌. 随着 Zn^{2+} 含量的增加, 样品膜表面粗糙度进一步增大; 当 Zn^{2+} 的量增加到一定程度后会导致体系有明显的相分离发生, 复合膜的储能模量也随之下降.

REFERENCES

- Jiang Tingda(蒋挺大). Chitosan(壳聚糖). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 1 ~ 32
- Montemhauh H, Viton C. Biomaterials, 2005, 26: 933 ~ 943
- Lu Y H, Wei G S, Peng J. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(5): 439 ~ 444
- Yan J L. Chinese J Polym Sci, 2006, 24(5): 497 ~ 502
- Lu Conghua(鲁从华), Luo Chuanqiu(罗传秋), Cao Weixia(曹维孝). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002(1): 116 ~ 119
- Chen Fei(陈飞), Luo Guangsheng(骆广生), Wang Yujun(王玉军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005(1): 53 ~ 59
- Cai Hong(蔡红), Zhang Zhengpu(张政朴), Sun Pingchuan(孙平川), Zhang Yangeng(张砚耕), He Binglin(何炳林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005(5): 709 ~ 713
- Chen Shiqing(陈世清). Industrial Water Treatment(工业水处理), 1996, 16(2): 1 ~ 2
- Wang Aiqin(王爱勤), Zhao Peiqing(赵培庆), Gao Xiaojun(高小军). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 817 ~ 820
- Wang Aiqin(王爱勤), Zhou Jinfang(周金芳), Yu Xianda(俞贤达). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000(6): 688 ~ 691
- Shen Deyan(沈德言). Infrared Method in the Polymer Research(红外光谱法在聚合物研究中的应用). Beijing(北京): Science Publication(科学出版社), 1982. 48 ~ 103
- Nugraha E, Suyatna T, Tighertz L J. Agric Food Chem, 2005, 53: 3950 ~ 3957
- Sakurai K, Maegawa T, Takahashi T. Polymer, 2000, 41(19): 7051 ~ 7056
- Ratto J, Hatakeyama T, Blumstein R B. Polymer, 1995, 36(15): 2915 ~ 2919
- Lazaridou A, Biliaderis C G. Carbohydrate Polymers, 2002, 48(2): 179 ~ 190
- Kittur F S, Prashanth K V H, Udaya S K, Tharanathan R N. Carbohydrate Polymers, 2002, 49(2): 185 ~ 193
- Wan Y, Wu H, Yu A, Wen D. Biomacromolecules, 2006, 7: 1362 ~ 1372
- Dong Yanming(董炎明), Sakurai Kensuke(樱井谦资), Wu Yusong(吴玉松), Kondo Yukio(近藤幸江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002(5): 662 ~ 666

EFFECT OF Zn^{2+} ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHITOSAN FILMS

SONG Rui , HE Linghao , XUE Rui , LIU Ying

(Zhengzhou University of Light Industry , Henan Provincial Key Laboratory of Surface and Interface Science , Zhengzhou 450002)

Abstract The Zn^{2+} /chitosan blending system was investigated by tuning the Zn^{2+} /chitosan ratios. First ,the Zn^{2+} /chitosan composite films were prepared by adding $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ into chitosan solutions. Then the structure ,surface morphology ,crystallization and thermal stability of the films were characterized with FTIR ,XRD ,DSC ,DMA and AFM measurements .

The FTIR results showed that coordination reaction occurred among the groups of $-NH_2$, $-OH$, $-NHCO-$ in chitosan and Zn^{2+} ,and this coordination reaction would play a crucial role in the subsequent characterizations. The coordination reaction occurred among the Zn^{2+} , $-NH_2$ and $-OH$ groups was corroborated strongly by the FTIR measurements. The action between Zn^{2+} and $-NH_2$ was evidenced by the disappearance of the 1630 cm^{-1} band (assigned to $-NHCO-$) and meanwhile the shift of the 1332 cm^{-1} band(assigned to $\nu(C-N)$); and the action between Zn^{2+} and $-OH$ was reflected by the shift of 1066 and 1025 cm^{-1} bands (all are assigned to $\nu_{as}(C-OH)$).

The subsequent XRD and DSC results indicate further that the coordination would lead not only to the decrease in CS crystallization degree but also to the variation in the orientation of zinc acetic(ZnO) crystals. In addition ,with more zinc acetic added ,phase separation in solutions may take place also influence the CS crystallization. As the DMA revealed ,that the tremendous phase separation would result in the significant decrease in the storage modulus .

The size of chitosan crystal particles and the surface roughness of Zn^{2+} /chitosan composite films increased with the content of Zn^{2+} . Phase separation occurred between the chitosan and zinc acetate when the content of Zn^{2+} reached a certain level ,which led to obvious reduction of storage modulus of the composite film.

Keywords Chitosan , Zn^{2+} , Composite film