

·研究简报·

甲壳胺-明胶共混物的研究*

莫秀梅

(华东理工大学高分子材料系 上海 200237)

关键词 甲壳素, 明胶, 共混物, 红外光谱

甲壳胺是甲壳素的脱乙酰基产物,即将甲壳素 C_2 上的乙酰基脱去变成氨基,因此在甲壳胺分子侧链上增加了一个活泼氨基,从而易于化学改性或共混改性.近二十几年来,世界各国都对甲壳素和甲壳胺这一具有广泛来源而又无毒性材料的开发应用,给予极大的重视.特别是作为生物材料的应用,甲壳素/甲壳胺具有较好的力学性能和生物相容性,只能被溶菌酶降解,用作深度烧伤的皮肤代用品,要求具有一定的人体生物菌可降解性.蛋白质是一种蛋白酶可降解材料,如果将甲壳胺与蛋白质共混将期望得到一种既具有较好的力学性能,又具有一定生物可降解性的烧伤皮肤覆盖材料.本文选择变性蛋白质明胶与甲壳胺共混,研究了这一共混体系的相结构,相容性及相互作用.

1 共混物制备

将脱酰 74% 的甲壳胺样品继续脱乙酰化处理^[1]得到脱酰度为 82% 的甲壳胺样品,作为共混物制备的甲壳胺原料.用 2% 醋酸水溶液配制 2% 甲壳胺溶液,用 2% 醋酸水溶液配制 4% 明胶溶液.将甲壳胺与明胶按不同重量百分比混合均匀,于 3℃ 下放置 24 h,得到 CGB 共混溶液,或将此共混溶液涂在玻璃板上,室温风干后,浸入 5% NaOH 水溶液中,30 min 后取出,水洗呈中性,晾干,得 CGB 共混物膜.不同组分的 CGB 用代号 CGB-X 表示, X 代表共混物中明胶的重量百分含量.

2 共混体系的相容性及相结构

2.1 相互作用参数的推算 Kwoi^[2]首先利用共混物薄膜对气体吸附量的数据计算了 PS-PVME 的相互作用参数 χ_{23} ,并发现由此计算的 χ_{23} 值能很好地估价聚合物的相容性, χ_{23} 为负值,表明组成薄膜的两组分是互溶的.薄膜呈透明状,当 χ_{23} 为正值时,说明两聚合物不相容,且 χ_{23} 值越大,相容性越差,并随时间的延长薄膜变得不透明.

根据两组分体系吸收水蒸汽的性质,计算 CGB 共混体系的 χ_{23} 值,可用以下公式^[3]:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + (\chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3)(1 - \phi_1) - \chi_{23}\phi_2\phi_3 \quad (1)$$

式中,下标 1 指吸附剂即水蒸汽;2、3 分别表示两种聚合物,本文中 2 表示 Chitosan, 3 表示 gelation; a_1 为吸附剂的活度,可用测定条件的相对湿度代替; ϕ 为各组分在混合物中

* 1994-11-18 收稿;1995-06-22 修稿;自然科学基金资助

的体积分数; χ 表示两组分间的相互作用参数. 对式(1)还需知道 χ_{12} 、 χ_{13} 的值方可解方程, 求得 χ_{23} 值, χ_{12} 、 χ_{13} 的值仅需对(1)式作一简化($\phi_3=0$ 或 $\phi_2=0$)即可得:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (2)$$

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \phi_3 + \chi_{13} \phi_3^2 \quad (3)$$

通过测得甲壳胺膜, 明胶膜及 CGB-50 膜在相对湿度为 64% 时的吸湿率, 得到甲壳胺-明胶的相互作用参数为 $\chi_{23} = -0.0203$, 相互作用参数为负值, 说明甲壳胺与明胶共混体系是相容的, 这一计算结果与溶解度参数的计算结果相反, 以下将用更直观的方法, 来确定此共混体系的相容性问题.

2.2 可见光比色分析 仪器为 721 紫外可见分光光度计, 光源为钠灯波长为 580 nm 以 2% 醋酸溶液为参比, 测定甲壳胺-明胶共混溶液的吸光度值; 以光学玻璃为参比测定成膜在光学玻璃上的共混物薄膜的吸光度值.

两组分混合后, 如果不能达到均相混合, 有可能使其对可见光的吸收强度增加, 直观上表现为共混液变浑浊. 反之如果能达到均相混合, 可得到澄清的共混液, 两组分混合后的吸光度值将位于两单组分吸光度值之间. 图 1 给出了 CGB 共混溶液和 CGB 共混膜在波长为 580 nm 处的吸光度值. 可见无论是溶液状态或是固体状态, 甲壳胺-明胶共混物的吸光度都位于两单组分之间, 说明甲壳胺和明胶具有很好的相容性, 是均相结构.

2.3 相差显微镜观察 用西德 Liez 相差显微镜观察共混物的结构, 放大倍数为 1000 倍, 给出了 CGB 共混膜的相差显微镜照片. 发现共混物组成从低到高都得到了相同的相结构, 即均相结构. 这说明甲壳胺和明胶是完全相容的.

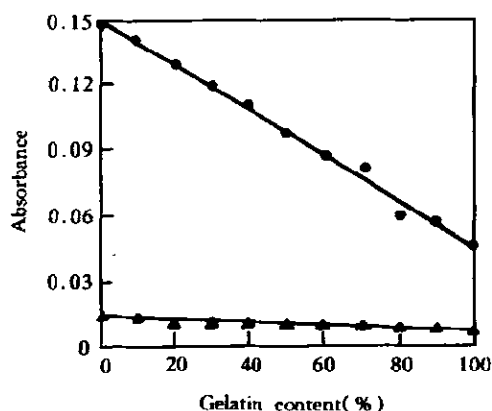


Fig. 1 The absorbance of CGB solution (●) and CGB film (▲) vs. gelatin content

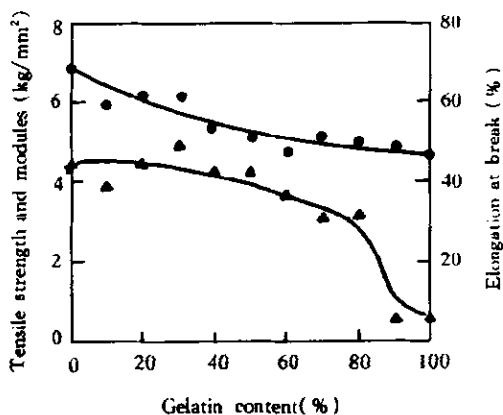


Fig. 2 The tensile strength (●) and elongation at break (▲) of CGB film vs. gelatin content in dry state

3 CGB 膜的力学性能

用岛津 AG-107A 型电子万能强力仪, 测定甲壳胺共混膜的应力应变性能, 将 CGB 薄膜切成 3×50 mm 长条, 夹距为 20 mm, 相对湿度为 75%, 拉伸速率为 10 mm/min 时, 最大负荷为 10 kg; 样品浸在水中时, 拉伸速率为 300 mm/min, 最大负荷为 0.1 kg.

3.1 干态膜的力学性能 在相对湿度为 75%, 温度为 25℃ 下, 测得 CGB 共混物的应力-应变关系曲线, 得到断裂应力, 断裂伸长以及屈服应力和抗张模量与共混组成的关系, 见图 2 和图 3. 由图 2 可见, 随着 CGB 共混物中明胶含量的增加, 其断裂应力, 断裂伸长呈下降的趋势, 但断裂伸长的变化不大, 但到明胶含量高于 80% 时, 急剧下降. 由图 3 可见, 随着 CGB 共混物中明胶含量的增加, 抗张模量和屈服应力都有所下降. 抗张模量开始下降的很多, 屈服应力只略有降低, 并且到明胶含量超过 80% 时, 已不存在屈服应力, 材料没有屈服即断裂.

3.2 湿态膜的力学性能 将 CGB 膜浸入 25℃ 水中 24 h 后, 测定其应力-应变性能, 得到湿态 CGB 膜的应力-应变曲线, 求得其断裂强度、断裂伸长和抗张模量见图 4. 由于明胶是可以溶于水的, 其湿态下的力学性能均为零. 图 4 中 CGB 的断裂强度和抗张模量都随明胶含量的增加而下降, 但断裂伸长是先随明胶含量的增加而增加, 大约在明胶含量大于 50% 后, 又开始下降.

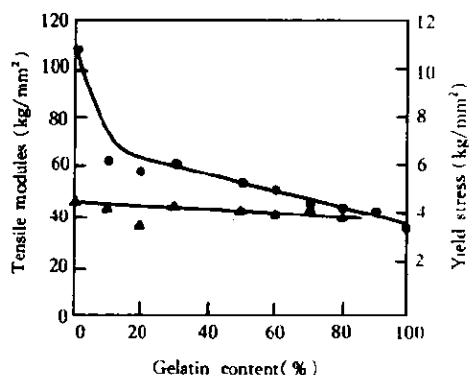


Fig. 3 The tensile modulus (●) and yield stress (▲) of CGB film vs. gelatin content in dry state

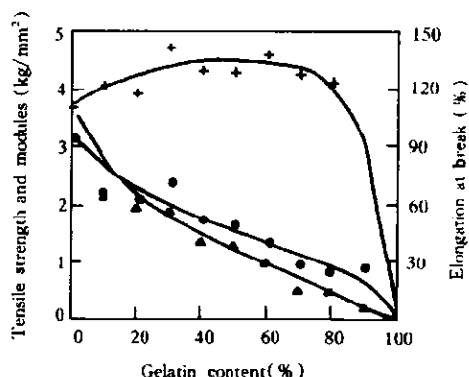
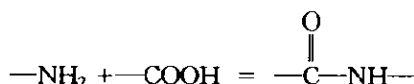


Fig. 4 The tensile strength (●) tensile modulus (▲) and elongation at break (+) vs. gelatin content in wet state

4 甲壳胺-明胶共混复合物

4.1 理论推测 在甲壳胺分子中有活泼基团-NH₂. 明胶是一种变性胶原蛋白, 胶原蛋白中含有天冬氨酸和谷氨酸的量为 15%^[4]. 这两种氨基酸中含有一COOH 侧基, 活泼的一NH₂ 和一COOH 在室温下即可以发生化学反应



因此 CGB 中甲壳胺易于与明胶发生化学反应, 得到复合物, 以下红外光谱法所得结果恰与此理论推测相符合.

4.2 红外光谱测试 仪器为 ZOS-XB 型, 用薄膜法测得不同组分 CGB 共混物的红外光谱. 图 6 给出波数在 1400~1700 cm⁻¹ 之间的红外光谱图, 由上至下甲壳胺的含量分别为 0%、10%、30%、50%、70%、90%、100%, 甲壳胺中小量 C=O 伸缩振动吸收在 1655

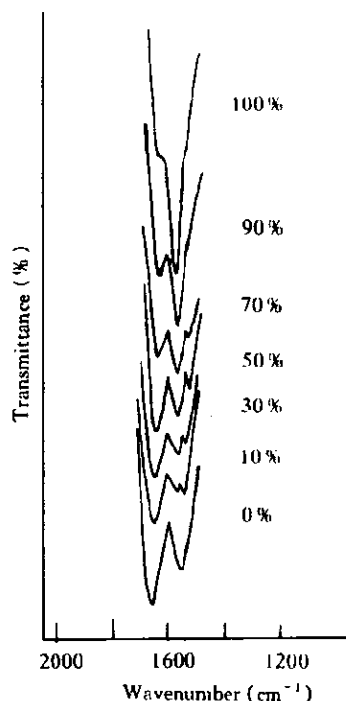


Fig. 5 The IR spectra of CGB with different gelatin contents

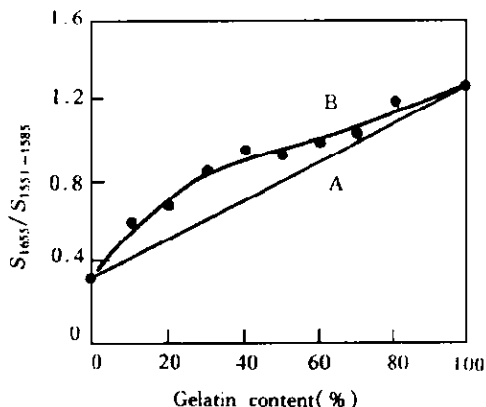


Fig. 6 The effects of gelatin content on $S_{1655}/S_{1551-1585}$ of CGB film

cm^{-1} 处, $-\text{NH}_2$ 面内变形振动吸收在 1585 cm^{-1} 处^[5]. 明胶的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收在 1655 cm^{-1} 处,

NH 面内变形振动吸收在 1551 cm^{-1} 处^[6]. 当甲

壳胺与明胶共混后, 各基团的吸收峰也相互叠加, $-\text{NH}_2$ 和 $>\text{NH}$ 的吸收在 $1551 \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ 处叠加成一个或两个吸收峰(视共混组成而变如图 6). 如果共

混物中不存在基团间的反应, $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰面积与 $-\text{NH}_2$ 和 NH 吸收峰面积比 ($S_{1655}/S_{1551-1585}$) 应与共混组成呈线性关系, 见图 6 中 A. 但通过红外测试得到的峰面积之比 ($S_{1655}/S_{1551-1585}$) 与组成之间不呈线性关系, 位于理论线之上, 见图 6 中 B. 这说明在共混物中一定存在某种基团间的反应.

$-\text{NH}_2$ 的面内变形振动在红外光谱上是一强吸收峰, 而 NH 面内变形振动是中强吸收峰^[7], 因为 $-\text{NH}_2$ 位于端基, 基团偶极矩大, 从而吸收振动强, NH 位于分子链中, 基团偶极矩小, 振动吸收也相应减弱. 当明胶与甲壳胺共混后甲壳胺中的一 NH_2 与明胶中的一 COOH 反应, 使 $-\text{NH}_2$ 基团变成 NH 基团, 在 $1551 \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ 处的红外吸收值也将减弱. 这一酰胺化反应, 对 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收没有影响, 所以 $S_{1655}/S_{1551-1585}$ 值将增加.

理论推测和实验结果都说明甲壳胺和明胶可形成共混复合物. 图 4 中甲壳胺-明胶共混物的断裂伸长高于两单组分的断裂伸长值, 这一实验结果中可以认为是由于形成了共混复合物所致.

REFERENCES

- 1 Mo Xiumei. Ph D Dissertation, Chinese Textile University, 1991
- 2 Kwei T K *Macromol*, 1974, 7(5):236
- 3 Scott R L. *J Chem Phys*, 1949, 17:279
- 4 Yannas I V. *J Macromol. Sci-Revs Macromol Chem*, 1972, 7(1):52
- 5 Robert J S. *J Polym sci, Polym Phys Ed*, 1981, 19:1081
- 6 Yannas I V. *J Macromol Sci-Revs Macromol Chem*, 1972, 7(1):68
- 7 Dong Qingnian(董庆年). *Infrared Spectrum Methods(红外光谱法)*. Chemical Industry Press, 1979, 137, 165

THE STUDY OF CHITOSAN AND GELATIN COMPLEX

MO Xiumei

(East China University of Science and Technology, Polymer Science and
Engineering Department, Shanghai 200237)

Abstract The chitosan and gelatin blends (CGB) were prepared with the gelatin content from 0% to 100%. The compatibility of the blends was discussed by calculating the interaction parameter and by detecting the phase structure with UV-VI spectrum and PCM microscopy. As a result the minus interaction parameter and the homogenous structure certified the compatibleness of chitosan and gelatin. The mechanical properties of CGB were also determined. CGB film showed a plastics like stress strain curve in dry state and a rubber like stress strain curve in wet state. The tensile stress of CGB decreased with the increasing of gelatin content; the elongation at break decreased with the increasing of gelatin content in dry state but they were higher than that of both chitosan and gelatin except from CGB-90 in wet state. Infrared spectra showed that chitosan and gelatin could form a complex by the reaction of —NH_2 in chitosan and —COOH in gelatin.

Key words Chitosan, Gelatin, Blends, Infrared spectrum