

阴离子型聚氨酯水分散液与明胶相互作用的研究*

魏德卿 夏 怡 旷文峰

(中国科学院成都有机化学所 成都 610041)

摘 要 将明胶作为皮蛋白的模型化合物与阴离子型聚氨酯水分散液(APU)反应,来探讨聚合物型助剂与皮革在分子水平上的相互作用机理.该文采用紫外-可见光谱、红外光谱研究了混合体系对 pH 值的依赖性,明胶/APU 配比、极性化合物对体系相互作用的影响.

关键词 明胶, 阴离子型聚氨酯, 相互作用

聚氨酯是一类重要的医用高分子材料,被广泛应用于医用器械,蛋白材料的改性及蛋白质的分离与鉴定等领域.聚氨酯分子链结构与天然蛋白质大分子的分子链十分相似,采用聚氨酯作为生物医用材料、皮革化工材料是十分理想的.为了更加有效地指导实际应用,从分子水平来探讨聚氨酯与蛋白质间的相互作用机理,无疑具有十分重要的意义.然而,迄今为止,除了聚电解质类聚合物与蛋白质间相互作用的零星报道^[1-4]外,这方面的工作几乎是一个空白.长期以来,人们利用 DSC、电子显微镜、光谱、光散射及中子散射等手段考察了许多共混体系的相容性^[5-9],紫外-可见光谱、FTIR 作为探测高分子共混体系分子水平相容性的灵敏手段,一直为人们所使用^[10-13].本文采用明胶作为生物蛋白的模型化合物,一方面应用紫外-可见光谱仪,从库仑相互作用的角度对 APU 与明胶在水溶液中的相互作用进行了初步的研究;另一方面用 FTIR 为测试手段,研究了 APU 与明胶共混体系的相容性.

1 实验部分

1.1 主要原料

1.1.1 APU 的合成 在配有搅拌、回流冷凝器的四颈瓶中,加入 TDI、聚醚二元醇和双羟甲基丙酸,于 85~90℃ 反应 4h,然后在加入了三乙胺的水中分散,得到略带黄色的透明聚氨酯水分散体,其固含量 20%,pH 6.5, $-\text{COO}^-$ 含量 0.04mol/100gAUC.

1.1.2 明胶 生化试剂,成都化学试剂厂, $-\text{NH}_3^+$ 含量 0.1mol/100g 明胶.

1.2 聚电解质复合物的制备

明胶(0.5% w/w)与 APU(1% w/w)各 10ml 混合(pH6.5),加入不同量的 HCl(3.3% w/w)水溶液,振荡,5min 后用 2D-2 型自动电位滴定计测定 pH 值.

取 10ml 明胶溶液分别与不同量 APU 混合,调节体系至相同 pH,用紫外-可见光谱仪测定混合体系的透光率.

取不同配比的明胶-APU 混合液,调节各体系至相同 pH,在真空干燥器内烘干

* 1996-01-30 收稿,1996-06-11 修稿;国家自然科学基金资助课题

($\text{H}_2\text{O}\% < 1\%$), 测定混合物的 FTIR 谱图.

1.3 分析测试

1.3.1 紫外-可见光谱分析 采用岛津 120-02 型紫外-可见光谱仪.

1.3.2 红外分析(FTIR) NICILET MX-1E 型傅立叶红外光谱仪. 复合物粉末, 溴化钾压片.

2 结果与讨论

2.1 明胶与 APU 的紫外吸收谱图

明胶与 APU 的等量混合溶液在不同 pH 值下于 220nm 处的紫外吸收谱图示于图 1. 由图可见混合溶液的吸收值并不是随 pH 的增加而单调增加, 而是在 pH4.4 时出现极值, 且吸收区域狭窄尖锐. 但纯明胶、APU 的紫外吸收值随 pH 的增加而增加. 与纯明胶、APU 的吸收值进行比较, 发现混合液的吸收值并非明胶与 APU 吸收值的叠加, 这说明了明胶与 APU 的混合不是简单地加和, 它们之间发生了一定的相互作用. 从变化趋势和体系分子结构推测, 明胶分子与 APU 分子上阴阳离子间的库仑作用可能是其主要的相互作用形式. 混合溶液的最大吸收值出现在明胶等电点($\text{pH} = 4.6$)附近. 这是由于在这一特定的 pH 值下, 明胶分子链上的正电荷之和恰好等于负电荷之和, 其所带的电荷为零. 在等电点附近的低电荷状态下, 明胶的可溶性对于外加的阴离子型聚电解质—APU 十分敏感, 能与其发生充分的作用.

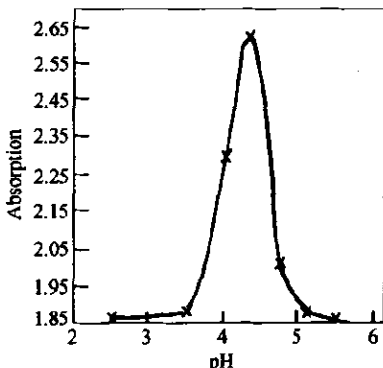
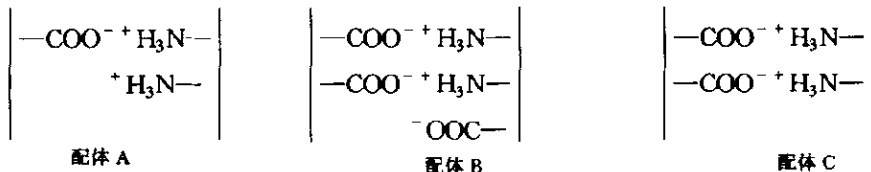


Fig. 1 The absorption at 220 nm of the mixed solutions vs. pH

2.2 明胶与 APU 在不同配比下的反应

在不同配比的情况下, 推测体系将出现羧酸阴离子与铵基正离子不同的配体形式, 其示意图如下:



即是当 $-\text{NH}_3^+$ 含量多时, 混合溶液将主要形成具有自由铵根离子的配体 A; 当 $-\text{COO}^-$ 含量多时, 混合溶液将主要形成具有羧酸根离子的配体 C; 当 $-\text{NH}_3^+$ 与 $-\text{COO}^-$ 配比相当时, 两者分子链上的离子基团通过库仑作用几乎形成了完全的配对, 即混合溶液主要形成溶解性能最差的配体 B.

在不同的配比下, 明胶与 APU 相互作用程度不同. 如图 2 所示, 在明胶/APU 为 50/50~40/60 之间透光率出现极小值, 明胶与 APU 相互作用程度最强. 这符合上述假设, 即当明胶/APU > 50/50 时, 混合溶液中铵根离子多于羧酸根离子, 明胶与 APU 主要形成配

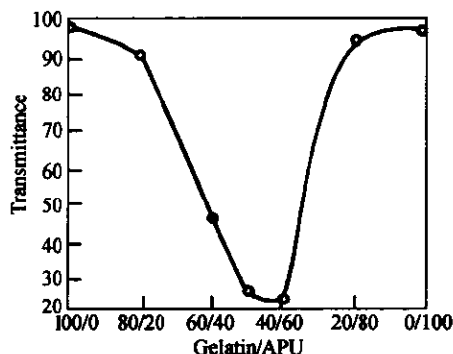


Fig. 2 The variation of transmittance vs. mixed ratio

体 A, 其具有铵根溶解性较好、透光率高; 当明胶/APU 在 50/50~40/60 间时, 混合溶液中阴阳离子含量相当, 混合溶液主要形成配体 B, 它没有自由离子存在, 溶解性差、透光率低; 当明胶/APU < 40/60 时, 混合溶液中铵根离子少于羧酸根离子, 明胶与 APU 主要形成配体 C, 因其具有羧酸根, 溶解性好、透光率高。

2.3 极性化合物对体系的影响

如前所述, 该体系的相互作用形式主要是库仑作用, pH 值对体系有较大影响。同样, 各种极性化合物对体系也应该有一定的影响。首先我们来考虑金属盐的作用, 本文以 NaCl 为例。当体系中明胶含量大于 APU 时, 二者作用将形成配体 A,

其中几乎含所有加入的 APU, 溶液中只有明胶自由存在。此时加入 Na^+ , 它不能与配体 A 上的铵根离子发生作用, 留在溶液中, 因此对体系配体的影响很小, 体系的透光率几乎没有变化。但在 APU 含量大于明胶时, 体系主要形成配体 C, 几乎含所有加入的明胶, 溶液中只有 APU 自由存在即有自由的羧酸根离子存在。此时加入 Na^+ , 体系会形成配体 D, 其溶解性较配体 C 差, 所以体系的透光率降低(图 3)。

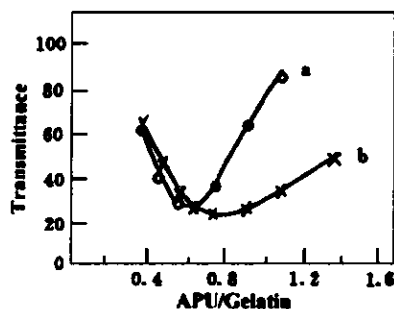


Fig. 3 The transmittance of the mixed solutions influenced by Na^+
a. Without Na^+ ; b. 2.5% Na^+

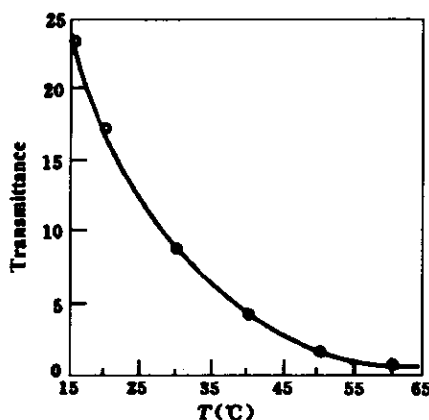
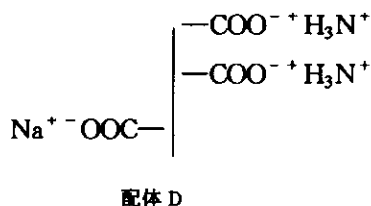


Fig. 4 Influence of temperature on the transmittance of mixed solution



当体系中只存在挥发性化合物时,情况又有所不同,由图 4 可见,随着混合体系温度的升高,体系的透光率明显下降.而且在混合体系降温后,其透光率不回升,改变体系的 pH 值,透光率也不回升.但在平行试验中,随着温度的改变纯明胶与纯 APU 的透光率无变化.这说明了在温度升高的情况下,体系形成了不可逆的配体沉淀.这是由于实验室合成 APU 的中和剂是挥发性的碱,在温度升高时三乙胺会挥发出来.而在此温度不太高的实验条件下单独加热 APU,因其分子链上的一 COO^- 与三乙胺配成了离子对,结合较牢,APU 不会沉淀出来.而当 APU 与明胶混合之后,明胶分子链上的一 NH_3^+ 将会部分取代三乙胺与 APU 分子链上的一 COO^- 结合,而使三乙胺游离出来.此时加热,三乙胺会挥发出来,导致明胶与 APU 形成的配体沉淀更多更完全,体系的透光率下降.再将温度降低,由于三乙胺已挥发,反应不可逆,所以体系透光率不变.而加入 Na^+ 升高温度不带来这些变化.这从一个侧面证明了我们前面推测的明胶与 APU 的相互作用形式.

2.4 FTIR 研究

FTIR 是探讨分子结构的有力手段,振动谱带的宽度、强度及峰的位置都对分子水平的聚合物构象及分子环境的改变很灵敏.当两种高聚物相溶时,两种高分子间便存在明显的化学相互作用.这一相互作用便在 FTIR 谱上明显地表现出来,使得共混物的 FTIR 谱有别于纯组分高聚物的 FTIR 谱,从而人们可以利用差谱等手段确定共混物组分间的相互作用的强弱,即体系的相容程度.由图 5 可以看出明胶的特征峰是 1654cm^{-1} 处的一 $\text{C}=\text{O}$ 收缩振动峰,APU 的特征峰是 1729cm^{-1} 处的一 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和很强的 1160cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰.因 APU 是阴离子型,所以在 1537cm^{-1} 处出现了

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{—C—} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ 不对称伸缩振动峰,在 1455cm^{-1} 处出现

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{—C—} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ 对称振动峰.当明胶与 APU 按不同配比混合时,红外光谱显现了不同的峰形.且随着

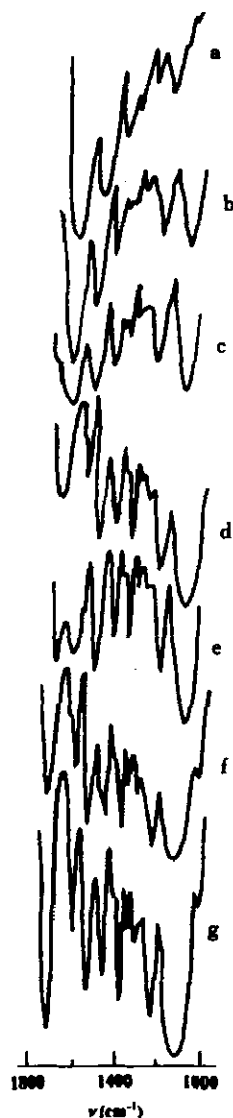


Fig. 5 FTIR spectra of the mixed solutions

(gelatin/APU)

- a. 100/0; b. 80/20; c. 60/40;
d. 50/50; e. 40/60; f. 02/80;
g. 0/100

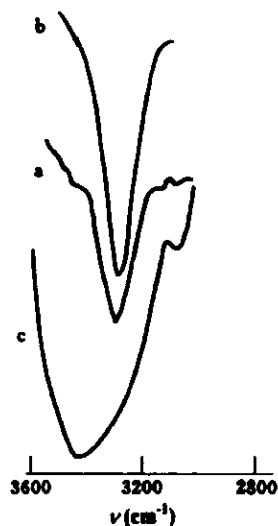


Fig. 6 FTIR spectra of gelatin, APU and mixed solution
a. gelatin; b. APU;
c. mixed solution

APU 含量的增加, 1650cm^{-1} 左右处的峰强逐渐减弱, 1100cm^{-1} 左右处的峰强逐渐增强. 并且出现

了 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \ominus$ 和 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \ominus$ 振动峰, 体系处于混溶

状态. 在明胶/APU 比率为 50/50 ~ 40/60 时

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \ominus$ 和 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \ominus$ 基团吸收占各种基团总吸收

的比率最大, 两种分子间形成了最完全的混溶, 混合体系在此时的相容性最好.

纯明胶、APU 及其混合物在 $3600\text{cm}^{-1} \sim 2800\text{cm}^{-1}$ 范围的 FTIR 谱如图 6 所示. 由图可以看出, 干燥的纯明胶和纯 APU 的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 都处于自由状态, 接近 3280cm^{-1} 的伸缩振动峰尖锐且强度较弱. 但干燥的共混物在此的伸缩振动峰红移到 3400cm^{-1} 处, 并且变宽变强, 充分说明了体系中氢键的存在. 这可能是因为离聚物

APU 的 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \ominus$ 和 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \ominus$ 处于强烈的缺电子

状态, 即使在干燥的情况下也能与明胶的 $-\text{NH}_2$ 形成氢键. 氢键的存在对共混体系起到了非常重要的增容作用.

REFERENCES

- 1 Chirta G. *Ind. Usara*, 1983, 30(4): 151~154
- 2 Vinkl rek Z, Vondruska M, Kupec J. *J Soc Leather Technol Chem.*
a. 1988, 72: 177~183; b. 1988, 72: 210~215; c. 1989, 73: 110~114; d. 1990, 74: 78~86; e. 1990, 74: 116~121; f. 1992, 76: 75~82; g. 1992, 76: 162~168
- 3 Wei Deqing(魏德卿), Zhang Rong(张嵘), Zhang Xinming(张新民), *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1995, 3: 84~89
- 4 Shi Bi(石碧), He Xianqi(何先祺). *Lether Science and Engineering(皮革科学与工程)*, 1994, 4(2): 4~8
- 5 Brauer G M, Newman S B. *Analytical Chemistry of Polymer*, 1962, 3, 141~145
- 6 McMaster L P. *Adv Chem Ser.* 1975, 142: 43~46
- 7 Bernstein R E, Cruz C A, Paul D R, et al. *Macromolecules*, 1977, 10: 681~685
- 8 Zernike F. *Arch. Neerl. Sci. Exactos Nat. Ser. 3A*, 1918, 4: 74~78
- 9 Zabrzewski G A. *Polymer*, 1973, 14: 374~351
- 10 Seymour R W, Estes G M, Cooper S L. *Macromolecules*, 1970, 3: 579~582
- 11 Sung C S P, Schneider N S. *Macromolecules*, 1975, 8: 68~70
- 12 Coleman M M, Zarian J, Varnell D F, et al. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1977, 15: 745~749
- 13 Wellinghoft S T, Koenig J L, Baer E, et al. *J Polym Sci, Polym Phy Ed*, 1977, 15: 1913~1916

STUDY ON THE INTERACTION BETWEEN GELATIN AND AQUEOUS DISPERSION OF ANIONIC POLYURETHANE

WEI Deqing, XIA Yi, KUANG Wenfeng

(*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041*)

Abstract Interaction between aqueous dispersion of anionic polyurethane and gelatin was investigated by UV and FTIR spectrometry. A complex formed by Coulomb forces was found in the solution around pH4.6. The influences of weight ratio, pH values, temperature and electrolyte on the mixed system were studied, and parameters (such as temperature, ionic strength) have a considerable impact on the formation of complexes as well. H-bond played a part role in the compatibility of the mixed system. The best compatibility was attained in the mixed system at weight ratio 50/50 ~ 40/60 (gelatin/APU).

Key words Gelatin, Anionic polyurethane, Interaction