

水溶性壳聚糖改性天然胶乳的性能研究

高徐必, 田晓慧, 孙金煜, 元以中

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要:采用乙酰化反应制备的水溶性壳聚糖改性天然胶乳(NRL), 并对其性能和结构进行研究。结果表明: 当 pH 值小于 11 时, 水溶性壳聚糖在水中能够获得最佳溶解度。水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的表面平整, 致密性和耐溶剂性能优于纯 NRL 胶膜。当水溶性壳聚糖用量为 1.5 份时, NRL 胶膜的综合物理性能最佳。水溶性壳聚糖赋予了 NRL 胶膜良好的生物相容性, 达到了改善过敏性的目的, 在医疗卫生领域具有广阔的应用前景。

关键词:水溶性壳聚糖; 天然胶乳; 改性

中图分类号: TQ331.2; TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)11-0659-06

天然胶乳(NRL)产自三叶橡胶树, 是一种天然可再生的水基型分散体系^[1], 其制品具有优异的综合性能和不可替代性, 已广泛应用于医疗卫生领域, 如医用导管、医用手套和避孕套等。但与此同时, NRL 制品所存在的一些问题也逐渐暴露出来, 如致密性不佳, 某些病毒和细菌有可能穿透医用手套, 给医护人员带来伤害。另外 NRL 中含有一些致敏的蛋白质, 易诱发接触性皮炎、荨麻疹、过敏性哮喘等速发性过敏反应, 严重时会引起过敏性休克, 乃至死亡。

壳聚糖为自然界中唯一的碱性多糖, 与人体的组织器官及细胞有良好的生物相容性, 且具有抗菌消炎的特殊功能^[2-4]。但是, 由于壳聚糖水溶性差、架桥能力差等缺点极大地限制了其直接应用, 这使得改善壳聚糖的水溶性成为了研究热点^[5-8]。通过一种工艺简单的乙酰化反应, 可制得水溶性壳聚糖。利用水溶性壳聚糖和 NR 胶粒的静电作用, 通过杂凝聚^[9-10]技术, 可成功将水溶性壳聚糖包覆在 NRL 胶粒外表面, 以达到改性目的, 从而拓宽了壳聚糖的应用和发展空间, 成为一种改性 NRL 的新方法。

本工作采用水溶性壳聚糖通过杂凝聚技术改性 NRL, 并对其性能和结构进行研究。

基金项目:上海市基础研究重点项目(09JC1404300); 国家“863”计划项目(2009AA035002)

作者简介:高徐必(1987—), 男, 江西丰城人, 华东理工大学在读硕士研究生, 主要从事天然高分子的改性与应用研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NRL, 海南美联祥顺橡胶有限公司产品; 壳聚糖, 脱乙酰度为 85%, 相对分子质量为 10 万~20 万, 上海晶纯化学试剂有限公司产品; 冰醋酸、乙酸酐、氢氧化钠、碳酸氢钠、盐酸、乙醇和磷钨酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供; 石油醚 60-90, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司产品。

1.2 试验配方

NRL 100(以干胶计), 水溶性壳聚糖 变量。

1.3 设备和仪器

Instron 4201 型拉力试验机, 江都市精艺试验机械有限公司产品; FD-1A-50 型冷冻干燥机, 北京博医康实验仪器有限公司产品; FE-20 型 pH 计, 瑞士 Mettler Toledo 公司产品; SGZ-2 型数显浊度仪, 上海悦丰仪器仪表有限公司产品; UV-2102 PCS 型紫外可见光分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司产品; HY-2 型调速多用振荡器, 上海比朗仪器有限公司产品; Magna-IR 550 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析仪, 美国 Nicolet 公司产品; ZETASIZER 3000 型纳米粒度分析仪, 英国 Malvern 公司产品; JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司产品; S-4800 型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 水溶性壳聚糖的合成

将 1.5 g 高脱乙酰化壳聚糖溶于含 2.25 g 冰醋酸的 75 g 水溶液中,室温搅拌,待完全溶解后,静置至体系澄清、无气泡,缓慢滴加含有乙酸酐(乙酸酐与壳聚糖氨基摩尔比为 1:1)的乙醇溶液 37.5 mL,控制滴加速度,始终保持溶液清亮,同时密封反应器。反应 5 h 后,加入碳酸氢钠粉末,调节溶液 pH 值至 8~9。将溶液置于透析袋中透析 3 d,每 12 h 换一次去离子水,冷冻干燥即得水溶性壳聚糖。

1.4.2 水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜

将水溶性壳聚糖振荡溶解于去离子水中,配成质量分数为 0.01 的溶液。采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸先将壳聚糖溶液和 NRL 的 pH 值调至 9 左右,然后按不同用量比将壳聚糖溶液缓慢滴加至 NRL 中,磁力搅拌 2 h。取一定质量的共混乳液涂覆于玻璃培养皿中,于 70°C 下干燥 12 h 凝聚成膜。

1.5 测试分析

1.5.1 水溶性壳聚糖的结构表征和水溶性

将壳聚糖、水溶性壳聚糖与溴化钾充分研磨后压片,然后采用 FTIR 仪进行分析,波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用数显浊度仪和紫外可见光分光光度计表征水溶性壳聚糖的水溶性。将去离子水对波长 600 nm 光的透过率定为 100%,测得不同 pH 值下溶液的浊度和透光率。

1.5.2 乳液粒径分布

采用纳米粒度分析仪对 NRL/水溶性壳聚糖共混乳液进行粒径和 ζ 电位测试。

1.5.3 TEM 分析

采用 TEM 分别对 NRL 和 NRL/水溶性壳聚糖共混乳液进行观察。将 NRL 和共混乳液稀释,滴在铜网上,室温干燥。共混乳液采用质量分数为 0.02 的磷钨酸染色。

1.5.4 SEM 分析

采用 SEM 观察 NRL 胶膜和水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的表面和断面形貌,胶膜断面经液氮淬断处理,放大倍数为 500。

1.5.5 耐油性

将胶膜(试样尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 4$

mm)悬置于石油醚中,于 25°C 下浸泡 48 h,浸泡前后的试样在分析天平上称取质量。用质量变化率表征耐油性能。

1.5.6 物理性能

拉伸性能采用电子万能拉伸试验机按照 GB 7543—2006《一次性使用灭菌橡胶外科手套》进行测试,测试温度为 25°C ,拉伸速率为 $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,每个试样测试 5 次后取平均值。

1.5.7 过敏性皮肤试验和可溶性蛋白测试

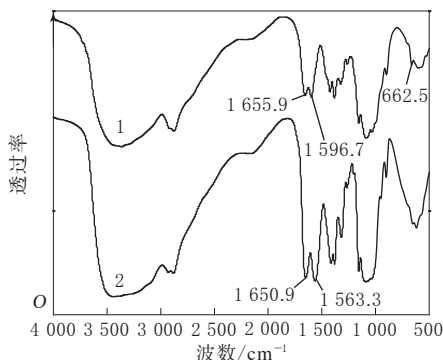
将 NRL 胶膜和水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜分别敷贴于小白兔皮肤上,观察皮肤变化,每隔 2~3 d 观察 1 次,共 45 d,记录皮肤发生的变化^[11]。

NRL 胶膜和水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的可溶性蛋白溢出量采用紫外可见光分光光度计按照 ASTM D 5712—2005《用改进半空细胞法分析天然橡胶及其制品中水可萃取蛋白质的标准试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 水溶性壳聚糖的表征

壳聚糖和水溶性壳聚糖的 FTIR 谱如图 1 所示。



1—壳聚糖;2—水溶性壳聚糖。

图 1 壳聚糖和水溶性壳聚糖的 FTIR 谱

从图 1 可以看出:壳聚糖的 FTIR 谱图中, 1655.9 cm^{-1} 是酰胺 I 谱带的特征峰, 1560 cm^{-1} 附近的酰胺 II 谱带被 1596.7 cm^{-1} 的氨基面外弯曲振动峰掩盖。水溶性壳聚糖在 1563.3 cm^{-1} 处出现酰胺 II 谱带,而没有出现氨基面外弯曲振动峰,说明了乙酰化反应的发生。在 $890 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 之间,壳聚糖和水溶性壳聚糖中均出现多糖的 β 构型糖苷键的特征峰,这表明乙酰化反

应并没有破坏壳聚糖糖苷键的构型。指纹区 660 cm^{-1} 左右出现的峰跟壳聚糖的结晶有关,其强弱代表结晶度的高低。壳聚糖在 662.5 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰,而水溶性壳聚糖在该处基本没有吸收峰,说明水溶性壳聚糖结晶度很低,几乎为无定形态。

不同 pH 值下水溶性壳聚糖的浊度和透光率如图 2 所示。

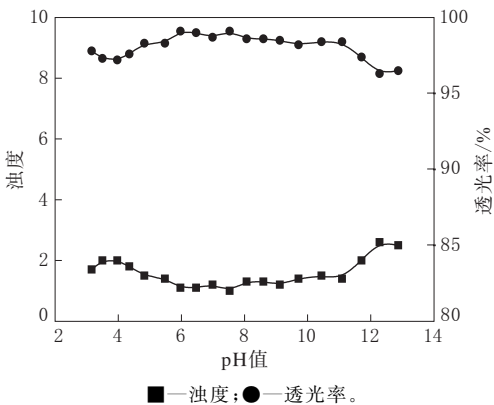


图 2 不同 pH 值下水溶性壳聚糖的浊度和透光率

从图 2 可以看出:当 pH 值小于 6 时,水溶性壳聚糖完全溶解,溶液浓度较大,浊度稍大,透光率保持在 95% 以上,表明溶解性很好;当 pH 值为 6~11 时,溶液一直保持澄清,说明水溶性壳聚糖能够在碱性条件下溶解;当 pH 值大于 11 时,尽管溶液仍然透明,但是开始产生微量絮状物。综上所述,当 pH 值小于 11 时,水溶性壳聚糖能够获得最佳溶解度。

2.2 NRL/水溶性壳聚糖共混乳液

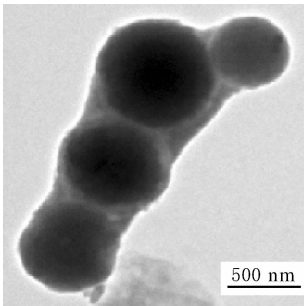
NRL/水溶性壳聚糖共混乳液 ζ 电位和粒径分析如表 1 所示。

NR 中含有质量分数为 0.06 的非橡胶成分,如蛋白质、类脂类、糖类及灰分。研究表明,橡胶

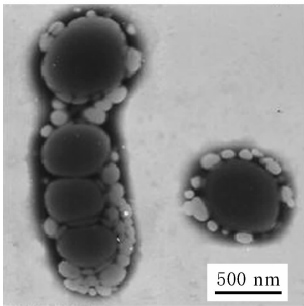
粒子表面的蛋白质起着稳定 NRL 的表面活性剂作用。NRL 的等电点(IEP)在 4.7 左右^[10],当 pH 值小于 IEP 时,NRL 粒子带正电;当 pH 值大于 IEP 时,则带负电。高氨浓缩 NRL 的 pH 值为 10~11。从表 1 可以看出,NR 的 ζ 电位为 -42.9 mV ,NRL 粒子带大量负电。壳聚糖不能直接溶于水而只能溶解于乙酸、盐酸等溶液中。壳聚糖乙酸溶液的 ζ 电位达到 64.4 mV ,这是因为壳聚糖分子链中含有大量反应性基团 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$,在酸性溶液中会形成高电荷密度的阳离子聚电解质。如果将壳聚糖酸溶液与 NRL 共混,由于两者之间的静电作用太强烈,将会导致严重破乳。水溶性壳聚糖不但能溶解在纯水中(在碱性条件下也很稳定),而且它带的正电荷较少,因此可以实现 NRL 与水溶性壳聚糖的杂凝聚共混。

NRL 和 NRL/水溶性壳聚糖共混乳液的 TEM 照片如图 3 所示。

从图 3(a)可以看出,NR 粒子具有规整的球形结构,磷脂、蛋白与水相互作用在其表面形成了一层水化层。从图 3(b)可以看出,水溶性壳聚糖包覆在 NRL 粒子外表面,粒子的粒径从 561.4 nm



(a)NRL



(b)NRL/水溶性壳聚糖乳液

图 3 NRL 和 NRL/水溶性壳聚糖共混乳液的 TEM 照片

表 1 NRL/水溶性壳聚糖共混乳液 ζ 电位和粒径分析

项 目	A	B	C	D
粒径/nm	—	79.8	561.4	717.7
分散度	—	0.22	0.38	0.35
ζ 电位/mV	64.4	3.1	-42.9	14.9
pH 值	2.46	9.29	9.22	9.38

注:A—乙酸质量分数为 0.02 的壳聚糖乙酸溶液;B—水溶性壳聚糖;C—NRL;D—NRL/水溶性壳聚糖共混乳液。

增至 717.7 nm, 且 ζ 电位也变成了 14.9 mV。壳聚糖粒子在 NRL 粒子表面分布不均匀, 这是因为蛋白质在橡胶粒子中并不是理想的均匀分布。

2.3 水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜

2.3.1 微观结构

NRL 胶膜和水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的 SEM 照片如图 4 所示。

从图 4 可以看出, NRL 胶膜外表面存在很多明显的孔洞, 而改性胶膜外表面几乎没有孔洞, 显得很致密, 这可能是杂凝聚共混所形成的“小球包大球”微粒在外表面聚集成一致密层。水溶性壳聚糖通过静电作用在橡胶粒子之间架起了桥梁, 同时由于壳聚糖微球比 NRL 粒子小得多, 水溶性壳聚糖微球填充了橡胶粒子间的缝隙, 提高了改性胶膜的致密性。NRL 胶膜断面呈现明显的孔洞, 而改性胶膜的断面很致密, 无孔洞产生, 这也与改性胶膜的致密性有关。

2.3.2 物理性能

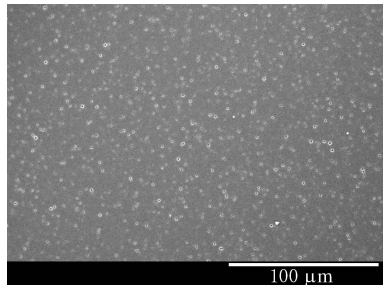
水溶性壳聚糖用量对 NRL 胶膜物理性能的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着水溶性壳聚糖用量的增大, NRL 胶膜的拉伸强度呈先增大后减小趋势, 且当水溶性壳聚糖用量为 1.5 份时, 拉伸强度达到最大值, 这是因为水溶性壳聚糖与 NRL 粒子之间的静电作用使胶膜更加紧密, 并且对 NRL 来说水溶性壳聚糖是刚性组分, 故导致拉伸强度增大。NRL 胶膜的拉断伸长率一直在 1 800% 左右, 加入水溶性壳聚糖对 NRL 的拉断伸长率几乎没有影响。综上可知, 当水溶性壳聚糖用量为 1.5 份时, 水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的综合物理性能最佳。

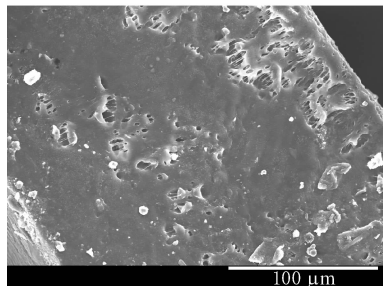
2.3.3 耐溶剂性能

水溶性壳聚糖用量对 NRL 胶膜耐溶剂性能的影响如图 6 所示。

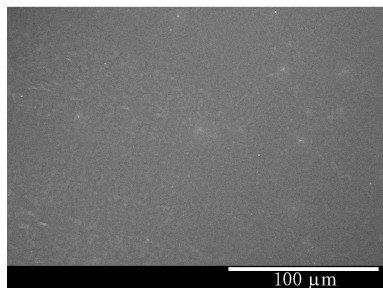
从图 6 可以看出, 随着水溶性壳聚糖用量的增大, NRL 胶膜的质量变化率减小, 耐溶剂性能大幅提高。这是因为水溶性壳聚糖有较多的极性基团, 有较好的耐有机溶剂性能, 杂凝聚形成的核壳结构使其包裹在胶膜外表面, 有效阻碍了溶剂渗透溶胀橡胶粒子, 胶膜的耐溶剂性能得到提高。当水溶性壳聚糖用量小于 1.5 份时, 胶膜的质量



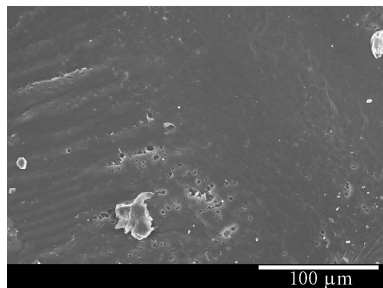
(a) NRL 胶膜外表面



(b) NRL 胶膜断面



(c) 水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜外表面



(d) 水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜断面

图 4 NRL 胶膜和水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的

SEM 照片

变化率几乎与水溶性壳聚糖用量成反比, 当水溶性壳聚糖用量大于 1.5 份时, 胶膜的耐溶剂性能变化不大, 这表明当水溶性壳聚糖用量为 1.5 份时, NRL 粒子表面水溶性壳聚糖基本达到饱和紧密堆积。

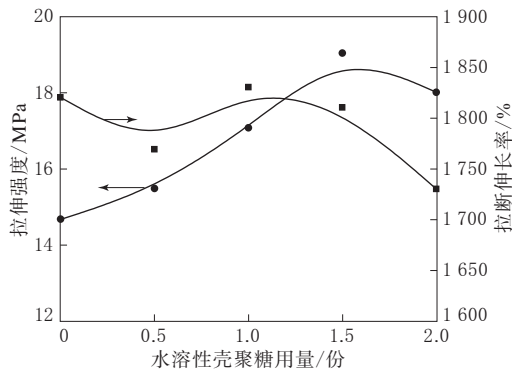


图 5 水溶性壳聚糖用量对 NRL 胶膜物理性能的影响

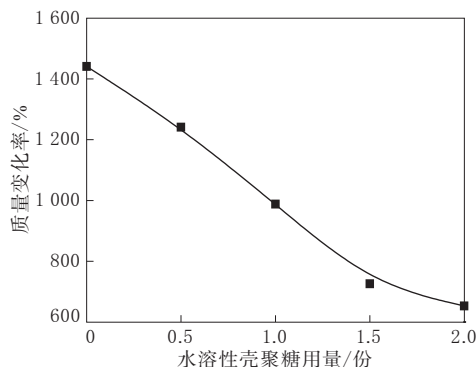


图 6 水溶性壳聚糖用量对 NRL 胶膜耐溶剂性能的影响

2.3.4 致敏性

过敏性皮肤试验表明:纯 NRL 胶膜敷于皮肤上,会出现明显的发红、干燥、瘙痒等症状;水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜敷于皮肤上,未出现明显的发红和瘙痒现象,而且对皮肤的保湿性非常好。这主要是由于水溶性壳聚糖具有优异的生物相容性和亲水保湿性。由此可见,水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的过敏性大大降低,而且对皮肤的保水很有帮助。

研究表明,当 NRL 中残留的可溶性蛋白质质量分数低于 1.10×10^{-4} 时,基本上不发生蛋白质过敏反应^[12]。可溶性蛋白质测试结果表明:NRL 胶膜的可溶性蛋白质质量分数为 1.53×10^{-3} ,而水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜(水溶性壳聚糖用量为 1.5 份)的可溶性蛋白质质量分数为 5.48×10^{-5} ,远远小于 NRL 胶膜可溶性蛋白质质量分数和引起过敏反应的最低质量分数。这不仅是因为壳聚糖本身具有螯合蛋白质的功能,还因为水溶性壳聚糖粒子包裹住了 NRL 粒子表面

的蛋白质,故改性胶膜的可溶性蛋白质质量分数很小,大大降低了致敏性。

3 结论

(1)采用简单的一步乙酰化反应合成水溶性壳聚糖,当 pH 值小于 11 时,水溶性壳聚糖在水中能够获得最佳溶解度。

(2)水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的表面平整,致密性和耐溶剂性能优于纯 NRL 胶膜。当水溶性壳聚糖用量为 1.5 份时,水溶性壳聚糖改性 NRL 胶膜的综合物理性能最佳。

(3)水溶性壳聚糖赋予了 NRL 胶膜良好的生物相容性,具有很好的保湿效果,达到了改善过敏性的目的,在医疗卫生领域有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 古山种俊. 生物高分子(第 2 卷)——类聚异戊二烯 [M]. 刘燕刚, 薛敏钊, 张永明, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 杨东芝, 刘晓非, 李治, 等. 壳聚糖抗菌活性的影响因素[J]. 应用化学, 2000, 17(6): 598-602.
- [3] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [4] Marguerite Rinaudo. Chitin and Chitosan: Properties and Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(7): 603-632.
- [5] Keisuke Kurita, Mami Kamiya, Shin-Ichiro Nishimura. Solubilization of a Rigid Polysaccharide: Controlled Partial N-Acetylation of Chitosan to Develop Solubility[J]. Carbohydrate Polymers, 1991, 16(1): 83-92.
- [6] Qin C Q, Li H R, Xiao Q, et al. Water-solubility of Chitosan and Its Antimicrobial Activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63(3): 367-374.
- [7] Naoji Kubota, Nobuhide Tatsumoto, Takayuki Sano, et al. A Simple Preparation of Half N-Acetylated Chitosan Highly Soluble in Water and Aqueous Organic Solvents[J]. Carbohydrate Research, 2000, 324(4): 268-274.
- [8] Ioannis A Sogias, Vitaliy V Khutoryanskiy, Adrian C Williams. Exploring the Factors Affecting the Solubility of Chitosan in Water[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2010, 211(4): 426-433.
- [9] Tangboriboonrat P, Buranabunya U. Composite Natural Rubber-Polychloroprene Latex Particles Produced by the Heterocoagulation Technique[J]. Colloid & Polymer Science, 2001, 279(6): 615-620.
- [10] Sanguansap K, Suteewong T, Saendee P. Composite Natural Rubber Based Latex Particles: a Novel Approach[J]. Poly-

mer, 2005, 46(4): 1373-1378.

[11] 曾晓会, 杜铁良, 陈玉兴, 等. 白斑膏的皮肤刺激性和过敏性实验研究[J]. 中国中医药咨讯, 2010(10): 58.

[12] 刘兴衡. 低蛋白质天然乳胶的研究开发和市场前景[J]. 中国橡胶, 2004, 20(6): 5-7.

收稿日期: 2012-05-17

Properties of Water-soluble Chitosan Modified Natural Rubber Latex

GAO Xu-bi, TIAN Xiao-hui, SUN Jin-yu, YUAN Yi-zhong

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

Abstract: The water-soluble chitosan prepared by acetylation was used to modify natural rubber latex(NRL), and the properties and structure of the modified NRL were investigated. The results showed that, the optimal pH value to dissolve water-soluble chitosan in water was less than 11. The surface of modified NRL film was smooth, and the film compactness and solvent resistance were better than those of unmodified NRL film. When the addition level of water-soluble chitosan was 1.5 phr, the optimum comprehensive physical properties of the NRL film were obtained. The modified NRL film possessed better biocompatibility, caused fewer allergies and had more application prospects in medical service domain.

Key words: water-soluble chitosan; NRL; modification

自主研发丁基橡胶后处理装备投运

中图分类号: TQ333.6; TQ340.5 文献标志码: D

2012年8月10日, 软控大连天晟通用机械有限公司(以下简称大连天晟公司)的我国首套拥有自主知识产权的丁基橡胶(IIR)后处理装备已成功实现连续稳定运行110 h。据介绍, 该套装备较国外产品不仅能更好地保护胶料的物理性能, 降低生产能耗, 而且价格仅为进口装备的1/3, 并能节约大量工程投资。

中国合成橡胶工业协会秘书长齐润通指出, 该装备填补了国内空白, 经其处理的橡胶在产量、质量方面都达到了国家标准要求。

该套装备包括近30台大小设备, 采用“两机”(挤压脱水机、膨胀干燥机)技术, 与国外采用“三机”(挤压脱水机、预膨胀干燥机、双螺杆干燥机)技术的装备相比优势明显。首先, “三机”技术装备对橡胶剪切次数多, 所采用的高温传热方式对橡胶高分子破坏较大, 不利于保护橡胶原料的物理性能; 而该装备采用机头回流发热技术, 使生胶内摩擦发热, 能更好地保护橡胶的物理性能。同时, 该装备的功率和能耗也均低于国外产品。

该套装备的价格仅为进口产品的1/3, 加之“两机”技术的生产线在厂房布置上比“三机”技术

少一层楼板, 也节约了土建方面的大量投资。

大连天晟公司的相关负责人表示, 该套装备集合了多项创新。在研发过程中, 共获得了快速开合模板机构、挤压机游离水分离装置、带补充脱水的挤压机直筒体、自洁式超细脱水筛、12把切刀夹持机构、补充干燥用热箱、悬挂式切刀机构、零积胶式缓冲槽等8项创新专利技术。

长期以来, 我国的合成橡胶后处理装备国产率很低, 其中作为世界第四大胶种的IIR的后处理装备几乎全部依赖进口。IIR具有优良的气密性、水密性, 大量用于轮胎内胎、医用橡胶, 但也正因如此, IIR对热量反应迟钝, 水很难汽化、挥发。因此, 脱水与干燥这两项后处理技术装备是业内公认的难题, 并一直被国外公司垄断。高企的价格、漫长的供货周期、迟滞的服务, 均非一般企业所能承受。

大连天晟公司结合橡胶生产工艺, 在浙江信汇合成新材料有限公司的支持配合下, 终于研发出拥有自主知识产权的IIR后处理技术装备。这标志着中国的合成橡胶后处理装备由最初单纯模仿的“中国制造”迈向理论、工艺、技术与机械加工相结合的“中国智造”。

(摘自《中国化工报》, 2012-08-13)