

# 光交联壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的制备与性能

刘文辉, 刘晓亚, 杨成, 陈明清

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036)

**摘要:**将壳聚糖与感光性物质混合制成感光性壳聚糖,再与聚乙烯醇按一定比例共混、成膜并进行光交联,制备了系列壳聚糖(CTS)/聚乙烯醇(PVA)光交联共混膜,并对共混膜的结构和性能进行比较.结果表明,重氮树脂系列CTS/PVA光交联共混膜性能优于CTS/PVA共混膜,且重氮树脂系列CTS/PVA光交联共混膜有其独特的表面形貌.孔结构的大小及形态与共混膜中CTS/PVA的比例、重氮树脂的含量有关.

**关键词:**光交联;壳聚糖;聚乙烯醇;共混膜

中图分类号:O 636

文献标识码:A

## Preparation and Properties of Photocrosslinked Chitosan/PVA Blend Films

LIU Wen-hui, LIU Xiao-ya, YANG Cheng, CHEN Ming-qing

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** This article mainly deals with a kind of novel photosensitive chitosan made from the mixture of photosensitive compounds and chitosan. Several series of photocrosslinked chitosan/poly vinyl alcohol (CTS/PVA) blend films were prepared and their structures were characterized. Mechanical experimental data indicated that the photocrosslinked films with diazoresin had exhibited better mechanical properties than the CTS/PVA blended films. Moreover, a kind of interesting surficial structure on the photocrosslinked CTS/PVA blend films with diazoresin was discovered. The pore size and morphology varied with the blend ratio and the content of diazoresin.

**Key words:** photocrosslinked; chitosan; poly(vinyl alcohol); blend films

壳聚糖(CTS)是一种天然亲水性高分子,具有良好的成膜性和生物相容性.壳聚糖膜物理化学性能较好,耐碱和有机溶剂,已经被广泛应用于反渗透<sup>[1]</sup>、渗透气化<sup>[2]</sup>和气体分离以及超滤<sup>[3]</sup>等过程的膜材料,也可用作酶固定<sup>[4]</sup>和细胞培养<sup>[5]</sup>等的基质.但纯壳聚糖膜在实际应用中的主要问题是膜的机械性能欠佳、脆性较大、抗水性较差以及不适用于酸性环境.

壳聚糖可制成不溶解、性质更稳定的膜材料.

通过交联剂如戊二醛、环氧氯丙烷<sup>[6]</sup>等在壳聚糖分子间和分子内的交联作用,可以改善膜材料的机械性能,获得较好的耐酸性和耐热性,并影响膜的分离和吸附性能.由感光性化合物与壳聚糖混合制得感光性壳聚糖,从而取得光化学反应的效应,有关可光联共混改性壳聚糖的研究目前尚未见报道.将壳聚糖与柔性聚合物如聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)或与其他水溶性高分子如聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)共混及通过光交联的互穿网络改性,有望制

收稿日期:2002-01-29; 修订日期:2002-03-01.

作者简介:刘文辉(1975-)男,江西余江人,应用化学硕士研究生.

万方数据

取新型的具独特结构和较好韧性的、部分保持天然高分子的生理活性并可以生物降解的各类型的膜、凝胶等高分子材料。将壳聚糖与聚乙烯醇按一定比例共混,以感光性化合物赋予感光性,制备了重氮树脂系列 CTS/PVA 光交联膜,探索 CTS/PVA 共混比例及感光性化合物的种类和用量对膜结构与性能的影响,表征了共混膜的结构并测试了膜材料的力学性能。

## 1 实验部分

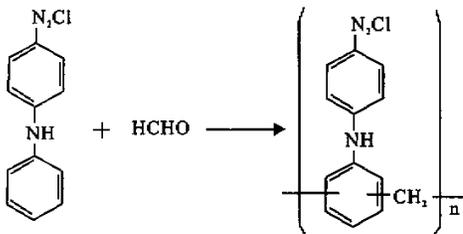
### 1.1 仪器与试剂

Instron1121 静力材料试验机;Necolet 170sx FT-IR 红外光谱仪;X1-30 Philips 扫描电子显微镜;1 000 W 紫外曝光机。

壳聚糖(CTS):脱乙酰度  $\geq 95\%$ ,浙江玉环澳兴甲壳素有限公司生产;聚乙烯醇(PVA):聚合度  $1\ 750 \pm 50$ ,醇解度  $88\%$ ,中国医药集团公司上海化学试剂公司生产;重铬酸铵:分析纯,中国医药集团公司上海化学试剂公司生产。

### 1.2 重氮光敏剂合成

加入浓硫酸 12.5 mL 于对重氮二苯胺氯化锌复盐 7.5 g 中,再加入进多聚甲醛 1 g,于  $10\ ^\circ\text{C}$  搅拌 3 h 后加入乙醇 100 mL,过滤所生成的沉淀后用乙醇充分洗涤,沉淀后置于阴凉处干燥,得约 5.8 g 的黄绿色粉末状的重氮树脂。反应式如下:



### 1.3 光交联共混膜的制备

聚乙烯醇溶于水制得  $10\%$  的水溶液分别加入感光化合物重氮树脂和重铬酸铵。壳聚糖溶于体积分数为  $2\%$  的醋酸溶液制得质量分数  $3\%$  的壳聚糖溶液。将上述两种溶液按不同比例混合均匀,过滤,减压脱泡,在洁净的玻璃板上涂膜,自然干燥。用紫外线辐照一定时间,浸入质量分数为  $5\%$  的 NaOH 凝固液中和残酸,揭膜,水洗至中性,晾干,得光交联共混膜,于一定湿度下保存。

### 1.4 性能测试

膜的抗张强度( $\sigma_b$ )及断裂伸长率( $\epsilon_b$ )按 GB/T4456-96 标准在  $25\ ^\circ\text{C}$  和一定湿度下进行测试。湿膜强度是先将试样在水里浸泡 1 h 后立即进行测

量。

将  $1\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$  的膜浸入 500 mL 水中溶胀 24 h 后测湿膜重,干膜由湿膜于  $60\ ^\circ\text{C}$  干燥 12 h 后获得。溶胀率值由下式计算:

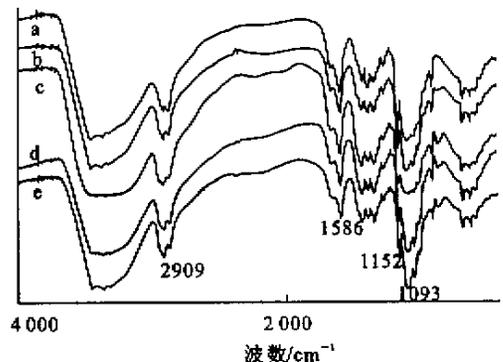
$$S_w = (m_w - m_d) / m_d$$

式中,  $m_w$  为湿膜质量,  $m_d$  为干膜质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混膜结构表征

**2.1.1 共混膜的红外光谱分析** 图 1 显示的是 CTS, PVA, CTS/PVA 共混膜以及光交联重氮树脂 CTS/PVA 共混膜的红外光谱图。纯 CTS 膜的红外光谱中,  $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于氨基的变形振动,  $2\ 909\ \text{cm}^{-1}$  是亚甲基伸缩振动峰,  $3\ 454\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 O-H 和 N-H 的伸缩振动。与纯 CTS 膜相比, CTS/PVA 共混膜的不同之处在于:位于  $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$  处氨基的变形振动吸收峰随着 PVA 质量分数的增加而相对  $2\ 909\ \text{cm}^{-1}$  峰逐渐减弱,而  $3\ 454\ \text{cm}^{-1}$  附近 O—H 和 N—H 的伸缩振动的吸收峰则逐渐变宽,但未发现波数移动。这表明共混膜中壳聚糖分子与 PVA 分子形成了氢键<sup>[7]</sup>。光交联 CTS/PVA 共混膜的红外光谱与未光交联 CTS/PVA 共混膜的不同之处有:  $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰有明显减弱,  $1\ 153\ \text{cm}^{-1}$  是不对称氧桥 C—O—C 的伸缩振动;与之相比,  $1\ 093\ \text{cm}^{-1}$  附近羟基特征峰由不可分的肩峰变为孤立可分峰,并且吸收峰的强度有所增强。据此推测,重氮树脂与大分子的交联主要作用在 CTS 的氨基和 PVA 的羟基,交联导致体系氢键的削弱。



(a)壳聚糖膜 (b) CTS/PVA 共混膜(8/2 wt) (c) CTS/PVA 共混膜(6/4 wt) (d)重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜(8/2 wt) (e)重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜(6/4 wt)。

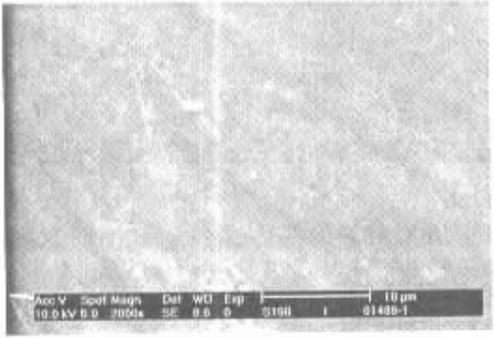
图 1 壳聚糖膜及其共混膜的红外光谱图谱

Fig. 1 FTIR spectra of chitosan film and its blend films

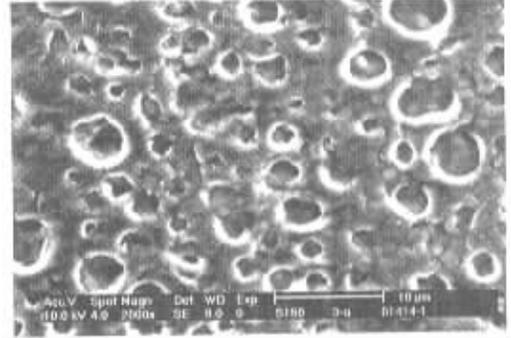
**2.1.2 共混膜的 SEM 分析** 用 SEM 观察纯 CTS 膜和不同类型共混膜,结果见图 2。纯 CTS 膜表面

光滑均匀且致密无孔隙,而 CTS 与 PVA 共混膜以及光交联共混膜均存在大小不等的微孔结构.这种多孔特征表明 CTS 和 PVA 混合的相容性不是很好,有微相分离存在.重氮树脂系列光交联 CTS/PVA 膜在成膜及光交联过程中结构发生了变化,光

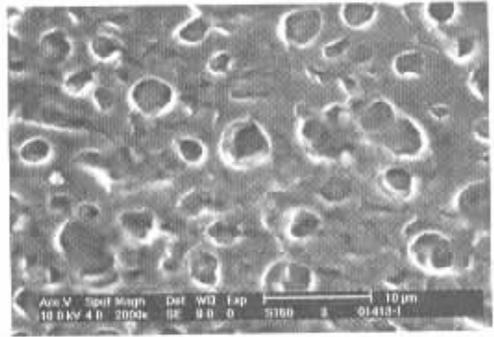
交联作用使膜表面结构变得致密,表面分布着大量的微孔孔径由微米级缩小至纳米级,交联反应使微孔缩小,因此不同共混比例的重氮树脂系列光交联 CTS/PVA 膜的平均抗张强度均有所提高,膜的抗水性也有所提高.



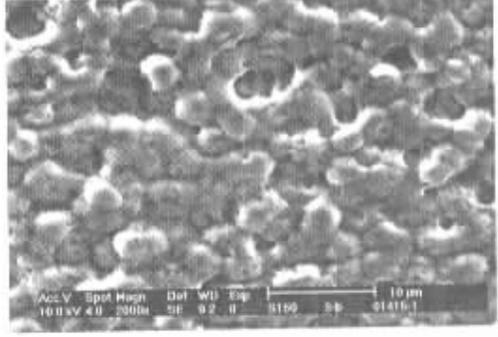
(a)



(c)



(b)



(d)

(a)壳聚糖膜; (b)CTS/PVA 共混膜(6/4 wt); (c)重铬酸钾光交联 CTS/PVA 共混膜(6/4 wt); (d)重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜(6/4 wt).

图 2 壳聚糖膜及其共混膜的扫描电镜图

Fig.2 SEM micrographs of chitosan film and CTS/PVA blend films

### 2.2 共混膜的性能

2.2.1 聚乙烯醇含量的影响 图 3 4 分别显示了未交联 CTS/PVA 共混膜以及光交联 CTS/PVA 共混膜的抗张强度和断裂伸长率随 PVA 质量分数的变化情况. PVA 分子链柔顺并且易于拉伸取向,在 CTS 膜中引入 PVA 有利于改善 CTS 膜的脆性,但 PVA 质量分数过大会使 CTS 膜具有的生理活性丧失,为保证 CTS/PVA 共混膜的生物相容性,共混膜中的 PVA 质量分数以不超过 50% 为好. CTS/PVA 共混膜的抗张强度随着 PVA 质量分数增加呈下降趋势,断裂伸长率则明显随着 PVA 质量分数的增加而增大. 经 365 nm 紫外线辐照后的重氮树脂(占共混膜总固形物 3%,曝光时间 1 min)光交联 CTS/PVA 共混膜,较未交联 CTS/PVA 共混膜的抗张强度有所提高,其中以 PVA 质量分数为 20% 的光交联 CTS/PVA 共混膜性能为佳. 断裂伸长率则随光

交联 CTS/PVA 共混膜交联度的增加略有下降. 交联使分子运动受阻,膜的刚性增加,柔性下降.

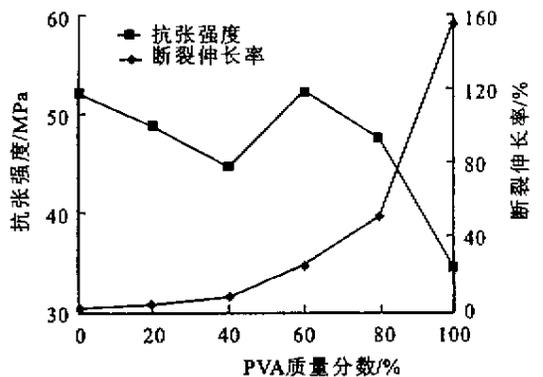


图 3 PVA 质量分数对干态 CTS/PVA 共混膜的抗张强度和断裂伸长率的影响

Fig.3 The tensile strength and elongation of CTS/PVA blend films vs. PVA content in dry state

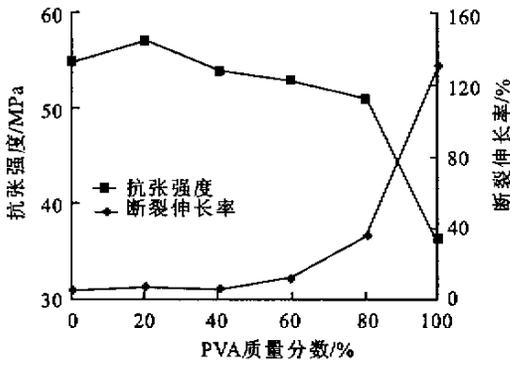


图 4 PVA 质量分数对干态重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜的抗张强度和断裂伸长率的影响

Fig.4 The tensile strength and elongation of diazorein-crosslinked chitosan/PVA blend films vs. PVA content in dry state

2.2.2 光辐照时间的影响 图 5 显示光辐照时间对重氮树脂(占共混膜总固形物 1%)光交联共混膜的影响.

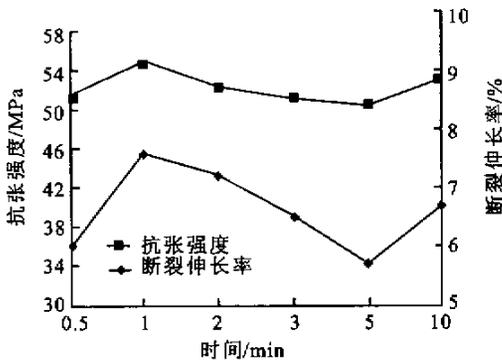


图 5 辐照时间对干态重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜(质量分数 8/2)的抗张强度和断裂伸长率的影响

Fig.5 The tensile strength and elongation of diazorein-crosslinked chitosan/PVA blend films(8/2 wt) vs. UV irradiation time in dry state

重氮基在紫外光照射下,分解产生活性物种,与大分子上的活泼氢反应,导致共混膜中大分子交联成体型结构.在本实验范围内,光交联辐照时间对重氮树脂光交联共混膜机械性能的影响不明显,辐照时间以 1 min 为宜.

2.2.3 感光化合物含量的影响 图 6 显示感光化合物重氮树脂的含量(占共混膜总固形物的百分数)对光交联共混膜的影响,辐照时间为 1 min.可以看出,在一定范围内,增加重氮树脂的用量,光交联作用有明显增强,抗张强度和断裂伸长率随之提

高,但超过一定用量后,反而下降.其原因是过量的重氮树脂自身及交联产物产生遮光效应所致,因此,重氮树脂用量在 1%~3% 为宜.

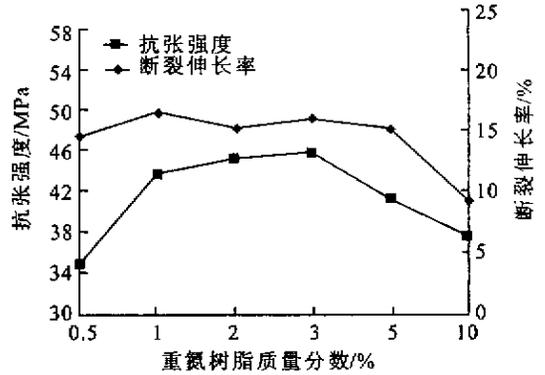


图 6 重氮树脂含量对干态重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜(质量分数 8/2)的抗张强度和断裂伸长率的影响

Fig.6 The tensile strength and elongation of diazorein-crosslinked CTS/PVA blend (8/2 wt) films vs. diazoresin content in dry state

2.2.4 感光化合物种类的影响 图 7 显示了不同感光化合物重铬酸铵和重氮树脂对光交联共混膜的影响,感光化合物的用量均为 1%,辐照时间 1 min.重铬酸铵系列光交联共混膜和重氮树脂系列光交联共混膜,较纯的 CTS 膜以及 CTS/PVA 共混膜的抗张强度都高,但重氮树脂系列光交联共混膜不论是从机械性能还是膜结构来看都比较好,而且质量分数为 3% 的重铬酸铵光交联共混膜极易碎裂.

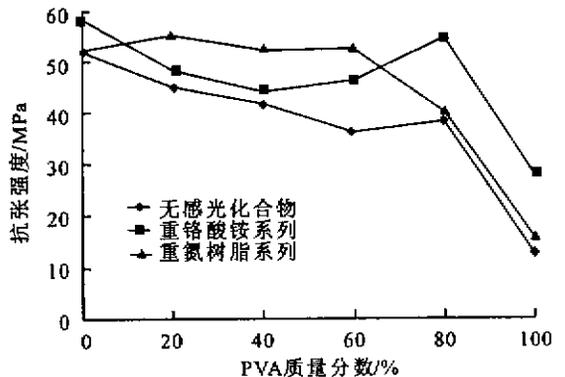


图 7 感光化合物种类对干态重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜的抗张强度和断裂伸长率的影响

Fig.7 The tensile strength of CTS/PVA blend films dichromate-crosslinked CTS/PVA blend films and diazoresin-crosslinked CTS/PVA blend films vs. PVA content in dry state

2.2.5 湿膜的力学性能 表 1,2 分别列出了

CTS/PVA 系列共混膜和重氮树脂系列光交联共混膜(3% 重氮树脂, 曝光时间 1 min)的湿态抗张强度、断裂伸长率和溶胀率的对比实验结果。

表 1 湿态 CTS/PVA 共混膜的抗张强度和断裂伸长率

Tab. 1 The tensile strength and elongation of CTS/PVA blend in wet state

PVA 质量 分数/%	抗张强度 $\sigma_b$ /MPa (干/湿)	断裂伸长率 $\epsilon_b$ /%	溶胀率 $S_w$ /%
0	52.1/32.2	2.6/14.4	66.7
20	48.6/24.0	3.6/23.8	78.8
40	44.6/20.0	9.0/35.6	90.0
60	52.5/17.2	25.0/64.0	122.6

重氮树脂系列光交联共混膜的湿态抗张强度要高于未光交联共混膜, 最高可达 80% 以上。断裂伸长率和溶胀率则较低, 这显然是由于光交联作用

引起, 膜的防水性和尺寸稳定性明显提高。

表 2 湿态重氮树脂光交联 CTS/PVA 共混膜的抗张强度和断裂伸长率

Tab. 2 The tensile strength and elongation of diazo-resin-crosslinked CTS/PVA blend in wet state

PVA 质量 分数/%	抗张强度 $\sigma_b$ (干/湿)/MPa	断裂伸长率 $\epsilon_b$ (干/湿)/%	溶胀率 $S_w$ /%
0	54.1/32.6	3.4/9.8	34.1
20	56.9/40.7	5.9/6.8	44.0
40	45.7/37.0	5.3/12.0	89.5

### 3 结 论

重氮树脂系列光交联共混膜不仅在结构上发生了变化, 表面分布大量微小孔隙, 在力学性能上也有改进; 光交联共混膜抗张强度有所提高, 抗水性能增强。光交联共混膜性能的变化以 PVA 含量为 20% 的膜较为理想。

### 参考文献:

- [1] YANG A T, ZALL R R. Chitosan membranes for reverse osmosis application[J]. *J Food Sci*, 1984, 49: 91-96.
- [2] JIJUN GE, YONGFANG CUI, YIN YAN, *et al.* The effect of pervaporation of chitosan membrane[J]. *J Membr Sci*, 2000, 165: 75-81.
- [3] DEEPAK A MUSALE, ASHWANI KUMAR. Effects of crosslinking on sieving characteristics of chitosan/poly(acrylonitrile) composite nanofiltration membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2000, 21: 27-38.
- [4] CHELLAPANDIAN M, KRISHNAN M R V. Chitosan-poly(glycidyl methacrylate) copolymer for immobilization of urease[J]. *Process Biochemistry*, 1998, 33(6): 595-600.
- [5] CHUANG WEN YUAN, YOUNG TAI HORNG, YAO CHUN HSU, *et al.* Properties of the poly(vinyl alcohol)/chitosan blend and its effect on the culture of fibroblast in vitro[J]. *Biomaterials*, 1999, 20: 1479-1487.
- [6] 郑化, 杜予民, 余家会等. 交联壳聚糖膜的制备及其性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(5): 808-812.
- [7] 郑化, 杜予民, 余家会. CTS/PVA 共混纤维的结构与性能[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 46(2): 187-190.

(责任编辑: 李春丽)