

戊二醛改性壳聚糖缓释膜的研究

孔 伟, 周浩然, 赵书言, 叶建栋

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 选取戊二醛为交联剂对壳聚糖进行改性研究, 采用溶液浇铸法制备壳聚糖膜, 采用傅立叶红外光谱仪和扫描电镜对改性薄膜进行表征, 进一步测定改性膜的溶胀性, 探索其最佳成膜工艺条件及交联剂用量. 结果表明, 壳聚糖和戊二醛反应生成交联结构, 改善膜的溶胀度.

关键词: 壳聚糖; 戊二醛; 致孔剂; 交联改性

中图分类号: O622.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2010)04-0042-03

Studying on Chitosan Cross-Linking with Glutaraldehyde

KONG Wei, ZHOU Hao-ran, ZHAO Shu-yan, YE Jian-dong

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In this paper Chitosan is modified by glutaraldehyde as cross-linking agent. Then Chitosan films are prepared by solution casting method. The modified films are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. And film swelling were determined. The effects of film-forming process and the cross-linking agent on films are studied. The results show that Chitosan films modified by glutaraldehyde have cross-linked structure, and the degree of film swelling has improved.

Key words: Chitosan; glutaraldehyde; porogen; cross-linking

0 引 言

肥料是农业生产最重要的生产要素之一. 全世界农作物产量增加的一半得益于化肥的使用, 因此从某种意义上说, 肥料问题就是粮食问题. 然而在农业生产中化肥施入土壤后容易流失、分解或固定, 使得养分利用率降低. 肥料的损耗不仅仅是经济上的损失, 而且给人类的生存环境造成巨大危害, 如水体污染, 温室效应等^[1-2]. 因此, 如何提高化肥的利用率, 减少资源的浪费, 保护生态环境, 成为摆在我们面前的一项重要任务.

壳聚糖是自然界中仅次于纤维素的第二大含量的天然多糖, 是甲壳素脱乙酰后的产物. 不溶于水和碱性溶液, 但可溶于大多数稀酸. 壳聚糖具有良好的生物相容性、生物可降解性、成膜性、抗菌性及安全无毒等优良性能, 近几年来已被广泛应用于食品、化工、药物控释体系等领域. 壳聚糖膜作为肥料和农药的缓释载体是应用中的一个重要方面, 但纯的壳聚糖膜柔韧性不好, 易溶解, 当其作为膜材料时需要加入一定的交联剂、增塑剂和致孔剂对其进行交联改性, 改善膜的性能^[3-4].

本文采用壳聚糖、戊二醛、正庚烷为原料, 制备多孔结构且有一定溶胀度和强度的壳聚糖缓释膜, 并对其进行结构表征和性能测试.

收稿日期: 2009-05-20

作者简介: 孔 伟(1983—), 女, 硕士研究生, E-mail: kongwei1983@163.com;

周浩然(1963—), 男, 教授, 硕士生导师.

1 壳聚糖缓释载体的释放机理及影响因素

本实验中制备的壳聚糖缓释载体的形态是壳聚糖膜。其膜的释放机制:①肥料扩散:位于壳聚糖膜表面或靠近膜表面的肥料溶解后扩散到周围介质中,在膜内的肥料溶解后从溶胀的膜的圆柱形管道中扩散出来。②壳聚糖的溶解:溶解速率取决于壳聚糖的性质、介质的组成、pH值、体积和温度等。③壳聚糖的降解:由于壳聚糖的半羧醛结构,自身有降解的性质,在环境中随着时间会慢慢降解。

壳聚糖膜剂缓释体系中,影响肥料缓释的因素主要有:①膜的厚度。缓释膜越厚,肥料缓释效果越好。②肥料的含量。在一定的缓释膜厚度下,含肥料量越高,肥料越易释放。③交联度。壳聚糖膜的交联度越大,越易形成致密的网状结构,对肥料的包裹越致密,缓释效果越好^[7-9]。

2 实验部分

2.1 主要原料

壳聚糖:济南海得贝海洋生物工程有限公司,脱乙酰度为85.17%,粘均分子量为 2.0×10^5 ;戊二醛:50%,天津市瑞金特化学品有限公司;冰乙酸:AR,天津恒兴化学试剂制造有限公司;丙三醇:AR,天津恒兴化学试剂制造有限公司;正庚烷:AR,沈阳化玻站经销;无水乙醇:AR,哈尔滨新春化工产品有限公司;其余试剂均为化学纯。

2.2 实验仪器

JJ-1型电动搅拌器,金坛市中大仪器厂;DK-98-1型电热恒温水浴锅,天津市泰斯特仪器有限公司;DHG-9246A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精密实验设备有限公司。

78HW-1恒温磁力搅拌器,杭州仪表电机厂;JY2002电子天平,上海精密科学仪器有限公司;EQUINOX 55傅立叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;FEI Sirion 200扫描电子显微镜,荷兰飞利浦公司。

2.3 膜的制备

分别称取5等份0.75g壳聚糖溶于50mL 2%(体积比)醋酸溶液中,加入0.3g甘油,将0.5mL、1mL、2mL、4mL、8mL正庚烷分别加入壳聚糖溶液中搅拌均匀,各加入一定量的戊二醛,搅拌均匀,除去杂质、气泡,在钢板上涂布流延成膜。烘干后,将钢板浸入乙醇中30min除去正庚烷,再将其烘干,然后揭

膜,以备待测。

2.4 壳聚糖膜的性能测试及表征

2.4.1 平衡溶胀度的测定

用干湿法测定:取 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 壳聚糖膜,将其烘干,称其重量,然后将膜浸入蒸馏水中,在室温下溶胀24h,用滤纸吸干其表面水分后称重。膜的溶胀性计算公式为

$$S_w = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

式中: W_1 为溶胀前壳聚糖膜的重量; W_2 为溶胀后壳聚糖膜的重量; S_w 为平衡溶胀度。

2.4.2 红外光谱的测定

本实验中使用薄膜法,采用德国Bruker公司生产的EQUINOX55傅立叶变换红外光谱仪测定壳聚糖膜IR吸收特征谱图。分辨率: 0.5cm^{-1} ,扫描次数:16次,测量范围: $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

2.4.3 扫描电镜的测试

用导电胶固定薄膜样品,并采用北京钢铁研究总院生产的KYKY SBC-12型离子喷镀仪进行喷金;采用荷兰飞利浦公司FEI Sirion 200扫描电镜测定样品表面和断面的微观形貌。工作电压20kV,表面扫描放大倍数为500倍,断面扫描放大倍数为5000倍。

3 结果与讨论

3.1 戊二醛的用量对壳聚糖浓度的影响

随着戊二醛加入量的增加,膜的刚性增强,韧性变差,戊二醛的最佳用量是 $0.03 \sim 0.05\text{mL}$ 。本实验中当壳聚糖的浓度小于 $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 时不能成膜,浓度大于 $2.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 时溶液很快就变成凝胶状,不能流延成膜。所以壳聚糖的浓度应在 $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/L} \sim 2.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 之间。本实验选择壳聚糖的浓度为 $1.5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ ^[8]。

3.2 红外光谱分析

图1为壳聚糖交联前后的红外光谱图。从图中e曲线可以看出,未交联的壳聚糖膜在 3366cm^{-1} 左右的宽峰为O-H的伸缩振动吸收峰和N-H的伸缩振动吸收峰重叠而成的宽峰; 1649cm^{-1} 和 1562cm^{-1} 分别为酰胺I和酰胺II的特征吸收峰; 1381cm^{-1} 左右是C=N的伸缩振动吸收峰; 1076cm^{-1} 左右是C=O的振动吸收峰。从a、b、c、d曲线可以看出,随着戊二醛的量的增多, 3366cm^{-1} 左右的宽峰逐渐变窄,氨基和醛基发生反应,氢键随之减少;而 1381cm^{-1} 和 1076cm^{-1} 左右的峰却逐渐变强,即C=O和C=N随之增多,说明两者之间形成新的化

学结构.从图中可以看出,壳聚糖与戊二醛反应良好.

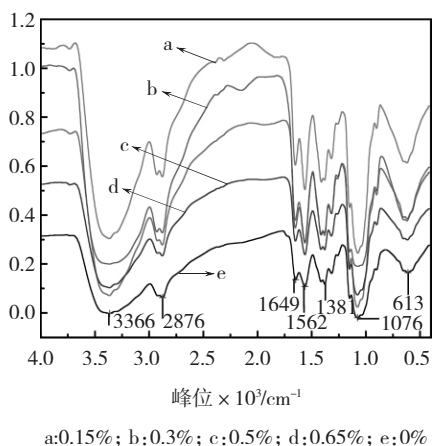


图1 改性壳聚糖薄膜的红外谱图

3.3 扫描电镜图分析

图2为加入致孔剂前后的壳聚糖膜扫描电镜图.由图2(a)可以看出未加致孔剂的壳聚糖膜表面比较均匀、致密,没有孔隙.从图2(b)可以看出加入正庚烷后的壳聚糖膜表面具有较均匀的孔隙结构,由图2(c)、(d)看出改性膜内部具有直径约为 $1\mu\text{m}$ 的均匀的孔隙结构.加入正庚烷后,得到了有均匀孔隙的膜结构,起到了致孔的作用,为肥料的释放提供条件.

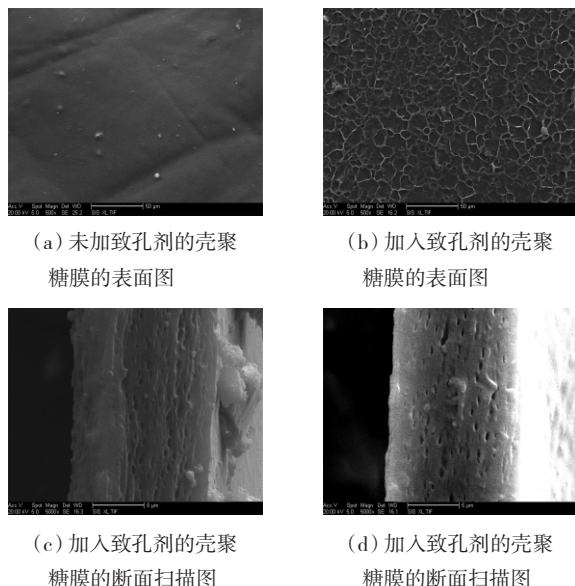


图2 改性壳聚糖膜前后的扫描电镜图

3.4 平衡溶胀度分析

平衡溶胀度随戊二醛浓度的变化如图3,由图可知,随着戊二醛的量的增加,膜的平衡溶胀度的变化趋势是越来越小.

膜的平衡溶胀度的变化主要是因为戊二醛与壳聚糖大分子链上的亲水性基团氨基和羟基反应,形成交联结构,膜内的管道被压缩,交联后的产物不易

溶胀,且氨基和羟基的数量减少,亲水性降低,最终导致膜的平衡溶胀度下降.当壳聚糖溶液中的戊二醛的量越多,二者反应越充分,所以溶胀度降低更快.但是随着交联剂用量的逐步增加,壳聚糖溶液中的氨基和羟基的数量下降,交联反应减弱,所以平衡溶胀度的变化也趋于平缓.作为肥料缓释载体,当膜的厚度一定、含肥料的量一定时,交联度的不同,其肥料释放速率也不同.

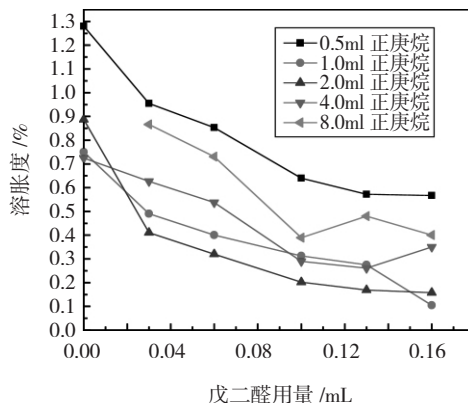


图3 壳聚糖膜的平衡溶胀度随戊二醛的变化

本实验用溶液浇铸法制备了壳聚糖缓释膜.从实验得出如下结论:

- 1) 室温条件下,壳聚糖的浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 之间,戊二醛的量在 $0.03 \sim 0.05 \text{ mL}$ 时为最佳成膜条件.
- 2) 通过红外光谱图可以看出,壳聚糖与戊二醛反应,生成新的结构,二者反应效果良好.
- 3) 通过平衡溶胀度的测试,壳聚糖膜的溶胀度随着戊二醛用量的增多而降低.
- 4) 壳聚糖溶液中加入正庚烷,壳聚糖膜形成无数孔径,可以起到缓释的作用.

4 结 语

壳聚糖具有安全无毒、抗菌抑菌、成膜性等诸多优良性能.用壳聚糖作为肥料和农药包膜材料,既可以起到缓释释放作用,提高肥料的利用率,减少资源的浪费,其本身又可以完全降解,保护生态环境,在未来农业领域将具有广阔的应用前景.当前,国内众多的科研院所、高校均在开展缓控释肥料的研制,但对此研究的还不够深入,没有形成完整的系统,未见大规模地生产和施用.因此,开展此项研究工作尤为重要.

(下转第48页)

的空间连接设计的,本文优点是减少了访问磁盘的次数、以及连接查询结果产生的时间,而且还可以用于表示点、线.同时,同样的算法可以用来评估包含这 2 种数据类型的连接谓词.将 4CDRS 用作查询处理中的过滤器.实验结果表明了 4CDRS 的效率,平均来说,与原始数据集相比,4CDRS 的磁盘访问次数降低了 44%,而整体的运行时间也降低了 38%.其查询的磁盘访问时间和磁盘访问次数比没有图像的查询处理有相应的降低^[10].

参 考 文 献:

- [1] ORENSTEIN J A. Spatial Query Processing in an Object Oriented Database System [C] //Proceedings of the 1986 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data. New York: ACM Press, 1986: 326 - 336.
- [2] NEWMAN W M, SPROULL R F. Principles of Interactive Computer Graphics [M]. 2th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1979.
- [3] BR INKHOFF T, KR IEGEL H P, SCHNEIDER R. Comparison of Approximations of Complex Objects Used for Approximation based Query Processing in Spatial Database Systems [C] //Proceeding International Conference on Data Engineering, Washington: IEEE Computer Society, 1993: 40 - 49.
- [4] BR INKHOFF T, KR IEGEL H P, SCHNEIDER R, et al. Multi-step Processing of Spatial Joins [C] //Proceedings of the 1994 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data, New York: ACM Press, 1994: 197 - 208.
- [5] LEONARDO GUERREIRO AZEVEDO, RODRIGO SALVADOR MONTEIRO. Polyline Spatial Join Evaluation Using Raster Approximation [C] //Kluwer Academic Publishers, 2003: 315 - 336.
- [6] ZIMBRAO G, SOUZA J M. A Raster Approximation for Processing of Spatial Joins [C] //Proceedings of the 24th International Conference on Very Large Databases Morgan Kaufmann Publishers Inc. San Francisco, CA, USA, 1998: 558 - 569.
- [7] KOTHUR IR K, RAVADA S. Efficient Processing of Large Spatial Queries Using Interior Approximations [C] //Proceedings of the 7th International Symposium on Spatial and Temporal Database, London: Springer-Verlag, 2001: 404 - 424.
- [8] 陈 琳,杜友福,王元珍. MBR: 基于 MBR 的空间关系模型 [J]. 计算机工程与应用, 2002, 18(5): 76 - 78.
- [9] 楚 放. 空间查询语言和查询优化 [D]. 北京: 北京大学, 2007: 57 - 63.
- [10] 王能斌. 数据库系统原理 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2004: 232 - 244.

(编辑: 温泽宇)

(上接第 44 页)

参 考 文 献:

- [1] 乌 兰. 缓释化肥的研究现状与进展 [J]. 西北民族大学学报: 自然科学版, 2004, 25(54): 64 - 67.
- [2] 李浙江,王金信,连玉朱,等. 壳聚糖在农药领域中的应用和前景 [J]. 农药研究, 2005, 26(6): 28 - 31.
- [3] 杨 郈,杨铁金. 多孔壳聚糖膜的制备研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2007, 23(1): 30 - 32.
- [4] 吴国杰,黎碧娜. 壳聚糖膜的研制 [J]. 现代化工, 2000, 20(6): 34 - 37.
- [5] 陈 强,吕伟娇,张文清. 醛交联剂对壳聚糖复合膜性能的影响 [J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2005, 31(3): 398 - 402.
- [6] 强志斌. 壳聚糖膜的制备与应用初步 [D]. 上海: 东华大学, 2006: 24 - 27.
- [7] 徐 蔚,曹 毅,张 纪. 壳聚糖微球释药机制的研究 [J]. 昆明医学院学报, 2002, 23(1): 7 - 10.
- [8] 朱华跃,肖 玲. 戊二醛交联对壳聚糖 PVA 共混膜结构和性能的影响 [J]. 浙江海洋学院学报: 自然科学版, 2005, 24(2): 126 - 129.
- [9] 陈 强,吕伟娇. 壳聚糖缓释肥料包膜的制备和结构表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 216 - 219.

(编辑: 温泽宇)