

三维壳聚糖材料中水的状态与其性能的关系*

吕 佳 胡巧玲** 沈家骥

(浙江大学高分子复合材料研究所 杭州 310027)

摘 要 利用原位沉析法制备了具有层状结构的高强度三维壳聚糖(chitosan, CS)材料,由于 CS 分子结构中存在大量的亲水基团,容易吸附水分子.通过热分析(TGA, DSC)测试发现吸水后的 CS 材料中的水分是以 3 种不同的状态存在,结合水、中间态水和自由水.结合力学性能的方法分析不同状态的水对材料性能的影响.结果表明,结合水和 CS 以氢键紧密结合,有较好的热稳定性,对材料的力学性能有增强作用;CS 棒材在环境中吸附的中间态水相当于一种增塑剂,随着水含量的增加,材料力学性能的下降符合 Fermi 经验公式;中间态水达到饱和之后,自由水开始出现,自由水和 CS 之间的作用力很弱,温度较低时会结晶成冰.自由水的渗透与中间态水比对材料的力学性能没有明显的影响.

关键词 壳聚糖,水的状态,吸水过程,氢键作用

壳聚糖(CS)是一种天然的生物可降解的弱碱性多糖,其降解产物为氨基葡萄糖,对人体无毒、无害,且具有优异的生物相容性,因此 CS 在生物医学上已有广泛应用^[1,2].但由于在 CS 分子结构中存在大量的亲水基团,水分子很容易被吸附,对材料的结构和性能有很大的影响,所以对 CS 材料中水的状态研究很有必要.多糖类高分子中的水分子一般以 3 种状态存在,自由水、结合水(非冷冻水)、中间态水^[3-7].自由水在温度低于 0℃时就冷冻成冰.自由水只有在结合水和中间态水的吸附达到饱和之后才会出现;中间态水也会发生冷冻结晶,不过需要更低的温度.不同状态的水与高分子链段的作用存在差异,主要是影响了链段的间距和移动性.水分子渗透进入高分子材料的机理通常根据渗透和链段松弛的速度关系分为 3 类,Fickian 渗透、Case II 渗透、不规则渗透^[8,9].

传统方法制备的 CS 材料机械性能较低,限制了其在矫形外科、骨折内固定等方面的应用.胡巧玲等已经采用原位沉析法制备了高强度的三维 CS 棒材^[10,11],基本可以满足在这些方面的强度要求.当然,要作为一种生物材料在更多方面得到应用,必须考虑水的影响.本文研究了水扩散进入 CS 三维材料的过程;用热分析方法分辨了含水 CS 材料中水的各种状态;以及每种不同状态的水扩散对材料力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

壳聚糖(医用级,青岛海汇生物工程有限公司, $\bar{M}_n = 5.63 \times 10^4$,脱乙酰度 = 91%),乙酸(HAc 分析纯,宜兴市钮家化工助剂厂),凝固液(5 wt% NaOH 溶液).

1.2 CS 棒材的制备

称取一定量的 CS 粉末加入到体积分数为 2% HAc 溶液中制成 5 wt% 的 CS 溶液,通过原位沉析法制备 CS 棒材^[10].然后在 60℃的烘箱中烘 48 h 得到含水量约为 7.8% 的三维 CS 棒材.

1.3 吸水率测定

将直径为 7 mm,长 30 mm 的 CS 棒材放入温度为 37℃的去离子水中,每隔一段时间取出样品,用滤纸吸干棒材表面水分后称量,吸水率通过以下公式计算^[5]:

$$\text{Absorption ratio (\%)} = \frac{W_s \times W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

其中 W_d 代表干燥后样品的重量, W_s 则是样品浸入水一定时间后的重量.

1.4 接触角测试

在 DSA10-MK2 型接触角仪上,采用躺滴法,测定样品的动态水相接触角.

* 2005-07-28 收稿,2005-09-05 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50173023)、国家自然科学基金重点资助项目(基金号 50333020)和国家重点基础研究发展计划(973 计划)(项目号 2005CB623902)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: huql@zju.edu.cn

1.5 热分析

热分析测试使用的是 Thermo Analyses(TA)公司的 TG Q500 和 DSC Q100.热失重分析(TGA)是在 15 mL/min 的空气气氛,10 K/min 的升温速率下进行,从室温加热到 300℃.使用差示扫描量热计(DSC)测试其中可冷冻的水含量.快速冷却到 -50℃后,以 10 K/min 的速度加热到 20℃.冷冻水的含量通过以下公式计算^[3]:

$$W_c = \frac{Q}{\Delta H(g)} \quad (2)$$

其中 ΔH 是纯水结晶的相转变焓变 ($\Delta H = 333.5 \text{ J/g}$)^[3], Q 则是根据吸热峰的面积计算得到的相转变过程中吸收的热量.

1.6 弯曲性能测试

CS 棒材的弯曲性能测试在深圳 Regeer 的微机控制万能材料实验机上进行.弯曲测试采用三点弯曲法,设定跨距 40 mm,实验速度 2 mm/min,材料的弯曲强度 σ_b 、弯曲的弹性模量 E_b .根据文献[12]计算得到.

用费米经验公式^[13, 14]描述随着含水量的增加,CS 棒材的模量逐渐下降的过程,类似的公式同样可以模拟强度与含水量之间的关系.

$$E(w) = \frac{(E_0 - E_r)}{1 + \exp[(w - w_c)/b]} + E_r \quad (3)$$

其中 $E(w)$ 是弯曲模量, w 是样品中的含水量, E_0 是材料的起始模量(玻璃态), w_c 是 $E(w) = E_0/2$ 时水的含量, b 是描述模量下降速度的常数, E_r 是残余的材料模量.

1.7 衰减全反射傅立叶变换红外(ATR-FTIR)测试

采用德国 Bruker-vector22 傅立叶变换红外光谱仪对样品的结构进行表征.

2 结果与讨论

2.1 CS 棒材的吸水性

对含水量为 7.8% 的三维 CS 材料表面的动态接触角测试(图 1)中可以发现,三维 CS 材料表面有很好的疏水性,接触角可达 90°,不过其接触角迅速下降,这是由于水滴渗透逐渐被 CS 吸收之故.

重量分析法是确定水分子渗透进入 CS 的扩散机理最简便的方法,根据公式(4)^[9], M_t 是一定时间 t 内吸附的水的质量,而 M_∞ 则是扩散至平衡时吸附水的质量.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (4)$$

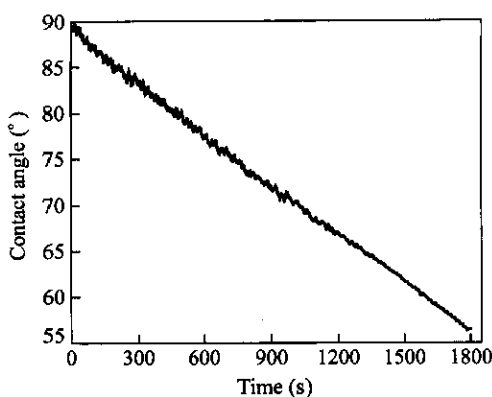


Fig. 1 Advancing dynamic contact angle test for the surface of the CS material

对于某一个体系, k 和 n 是常数.如果这个体系中 $n = 0.5$,表示水分子的扩散是一种 Fickian 扩散,链段松弛速度明显快于水分子扩散速度.从图 2 可以看出曲线的起始阶段, M_t/M_∞ 与 $t^{1/2}$ 呈线性关系,表明 $n = 0.5$,水分子在 CS 棒材中的扩散是一种 Fickian 扩散.

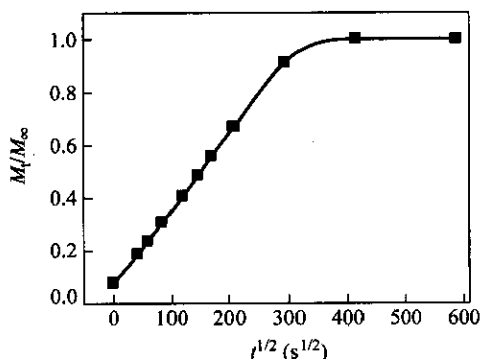


Fig. 2 Sorption curve for the diffusion of water at 37°C into CS rod

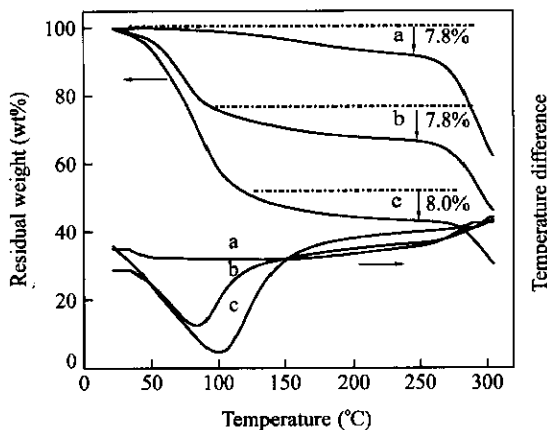


Fig. 3 TGA traces of different water content of CS rod
a) Original prepared, 7.8%; b) Semi-saturated, 32.8%; c) Saturated, 57.0%

2.2 热分析

将正常干燥制备的 CS 棒材进行热失重分析,从曲线(图 3a)可以看出材料在温度低于 100℃ 时重量基本没有变化,而在 100 ~ 250℃ 温度范围内有一个缓慢失重区,这是由于随着温度升高材料逐渐失去水分引起的,失水率为 7.8%. 温度高于 280℃ 时出现的第二个失重区由 CS 的热分解失重引起. 将吸水处理后的 CS 棒材进行热失重分析,

曲线(图 3b,3c)中出现 3 个失重区,100℃ 前多了一个失水转变峰,说明了两种不同状态水的存在;而且,同样在 100 ~ 250℃ 范围内有 7.8% 的失水. 由此推测至少存在两种热稳定性不同的水,(1)与 CS 链段之间存在强氢键作用的结合水,其热稳定性好,含量大约是 7.8%;(2)CS 棒材在环境中吸附的水,其热稳定性差,在 100℃ 之前就挥发了.

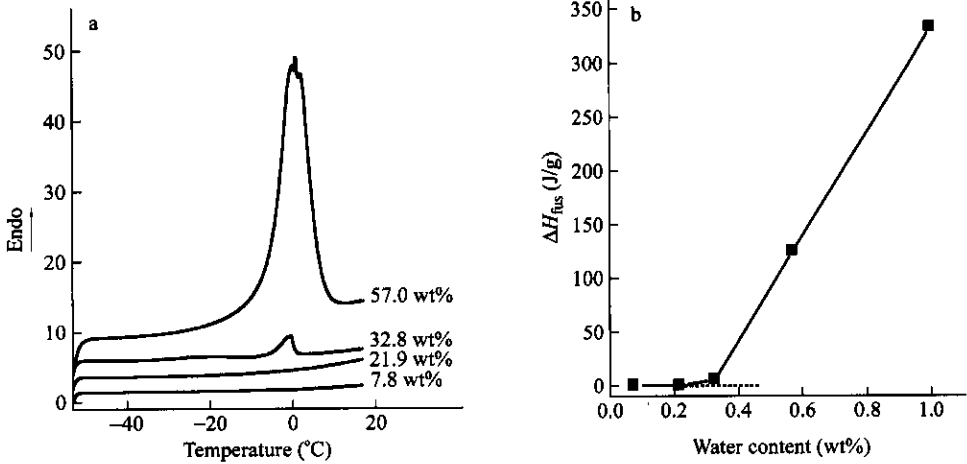


Fig. 4 (a) Representative DSC heat curves of water sorbed CS system as a function of temperature and (b) dependence of ΔH_{fus} per sample weight on water uptake

为了进一步证明 CS 棒材吸附的水分是否以多种状态存在,对含水 CS 样品进行低温 DSC 分析. 一般而言,高分子材料中可以存在一种可以冷冻的自由水,在低温下以冰的状态存在,升温过程中相变吸热会有热焓的变化^[6]. 从图 4(a)可以看出,含水量为 32.8% 和 57% (达到饱和) 的样品曲线中存在吸热峰,相转变温度在 0℃ 左右,说明有自由水的存在. 而含水量较低时,并没有出现吸热峰,只有热容的变化. 自由水一般只有当结合水和中间态水达到饱和之后才会出现. 每克样品的熔融焓 ΔH_{fus} 根据热补偿 ΔE , 消除基线的影响后计算得到. 发现 ΔH_{fus} 和含水量的变化呈线性关系, 见图 4(b), 通过外推法得出自由水出现的临界含水量为 31.5%. 因此,结合 TGA 的结果可以推断,

存在含量为 7.8% ~ 31.5% 的中间态水,不过与其他的高分子材料不同^[3, 5], CS 棒材中的中间态水在低温下没有冻结结晶,是非冷冻水. 而水渗透饱和后的 CS 棒材中存在 3 种不同状态的水.(1)存在于制备得到的 CS 棒材中的相对热稳定好的结合水,其含量大约 7.8%;(2)CS 棒材在环境中吸附的中间态水,不会发生冻结结晶,在 100℃ 下容易挥发;(3)含水量达到 31.5% 出现的会发生冻结结晶的自由水. 这 3 种状态的水与 CS 之间的作用存在差异,结合水和中间状态水与 CS 中的极性基团(-NH₂, -OH)形成氢键,结合力较强,其作用方式如图 5 所示;而自由水存在于 CS 分子链的自由体积中,与 CS 之间的作用力很小.

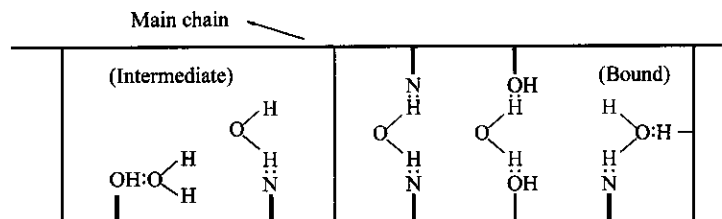


Fig. 5 Presumably bonding behavior of three different type of water hydrating with CS

2.3 不同含水量的 CS 棒材的红外分析

图 6 是不同含水量的 CS 棒材的红外谱图, 3200 ~ 3500, 1600 ~ 1750, 700 cm^{-1} 是水分子的 3 个特征峰^[16], 分别对应于—OH 的弯曲振动、整个水分子的旋转振动及 H—O—H 的角振动。随着 CS 中含水量的增加, 特征峰强度逐渐增强。而且, 对于水渗透饱和的样品(图 6a), 由于有自由水的存在, 水分子的 3 个特征峰的吸收强度明显增大, 1500 ~ 1600 cm^{-1} 酰胺 II 峰被掩盖、2850, 2922 cm^{-1} C—H 的两个伸缩振动峰因此被掩盖。

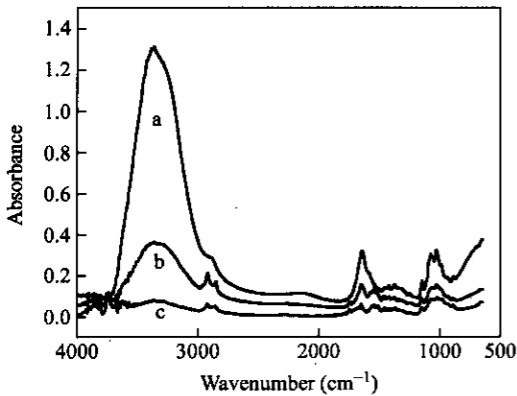


Fig. 6 ATR-FTIR spectra of different water content of CS rod
a) Original prepared, 7.8%; b) Semi-saturated, 32.8%; c) Saturated, 57.0%

2.4 水对 CS 棒材力学性能的影响

众所周知, 类似 CS 这样的多糖中含有大量亲水基团, 都有一部分难除去的结合水的存在。结合热分析的结果, CS 中结合水的含量约为 7.8%。从图 7 可以看出, 含水量为 7.8% 左右的 CS 棒材的弯曲强度达到 92.4 MPa, 是松质骨强度(大约 22 MPa)的 4 倍, 使这种可降解的 CS 材料成为一种潜在的骨折内固定材料。水在材料中一般被认为都是充当增塑剂, 把结合水除去并不会进一步的提高 CS 材料的强度。生物高分子材料在含水量特别低的时候, 会变得很脆, 失去其原有的强度^[16], 从图 8 中可以看出, 过长时间热处理后的 CS 棒材甚至出现了裂缝, 材料也因此失去了承受载荷的能力。结合水增强了高分子链段之间的相互作用, 对材料起到反增塑效果。随着 CS 在环境中吸附了中间态水, 水分子逐渐发挥其增塑效果^[14], 棒材的弯曲强度和模量逐渐下降, 而且从刚性材料转变为弹性材料; 当含水量为 31% 左右时, 中间态水饱和, 棒材的力学性能达到其最小值。随后渗透进入的自由水对棒材力学性能影响很小。用 Fermi

经验公式模拟在恒温条件下, CS 棒材弯曲模量和强度随着含水率的增加逐渐下降的过程^[13,14]。结果表明, 两者具有非常好的相似度($r^2 = 0.99$), 表明 Fermi 公式可以很好的描述棒材力学性能下降的过程。其中衰减常数 $w_0 = 14.5$, $b = 4.9$ 。

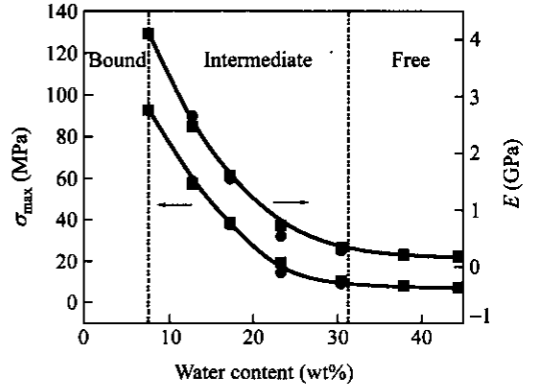


Fig. 7 Effect of water content on bending modulus and strength of CS rod
● Experimental point; ■ Calculated point by Fermi model

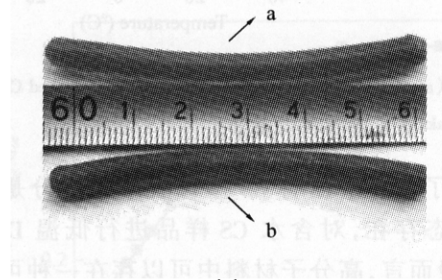


Fig. 8 Photos of (a) original prepared CS rod and (b) CS rod after 240 h heated at the temperature of 60°C

综上所述, 水在 CS 棒材中的扩散是一种 Fickian 扩散, 当 CS 吸水达到饱和之后, 其饱和含水量为 57%, 水在 CS 中以 3 种不同的状态存在, 分别是结合水、中间态水和自由水。其中结合水存在于制备得到的 CS 棒材中, 由于和 CS 之间存在紧密的氢键作用, 有较好的热稳定性, 对材料的力学性能有增强效果, 其含量约为 7.8%; CS 棒材在水中吸附的中间态水相当于一种增塑剂, 随着含水量的增加, 材料力学性能的下陷过程符合 Fermi 经验公式的描述; 当 CS 中含水量达到 31.5%, 自由水出现, 这种状态的水对 CS 材料的力学性能影响很小, 由于和 CS 之间的作用力较弱, 在温度低于 0°C 时自由水会冷冻结晶成冰。

REFERENCES

- 1 Kumar M N V R. *React Funct Polym*, 2000, 46: 1 ~ 27
- 2 Eugene K, Lee Y L. *Biomaterials*, 2003, 24: 2339 ~ 2349
- 3 Ping Z H, Nguyen Q T, Chen S M. *Polymer*, 2001, 42: 8461 ~ 8467
- 4 Khalid M N, Agnely F, Yagoubi N, Grossiord J L, Couarraze G, Eur J Pharm Sci, 2000, 15: 425 ~ 432
- 5 Cuan Y L, Shao L, Yao K D. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 2325 ~ 2335
- 6 Qu X, Wirse'n A, Albertsson A C. *Polymer*, 2000, 41: 4589 ~ 4598
- 7 Ratto J, Hatakeyama T, Blumstein R B. *Polymer*, 1995, 36: 2915 ~ 2919
- 8 Norbert J M K, Harry F V, Eize J S, Antonie A C M B. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 6068 ~ 6079
- 9 Karina A G, Edeline W B, David J, Hill T, Andrew K W. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1194 ~ 1199
- 10 Hu Qiaoling(胡巧玲), Qian Xiuzhen(钱秀珍), Li Baoqiang(李保强), Shen Jiacong(沈家骢). *Chinese J Chem Univ(高等学校化学学报)*, 2003, 24(3): 528 ~ 531
- 11 Li Baoqiang(李保强), Hu Qiaoling(胡巧玲), Qian Xiuzhen(钱秀珍), Fang Zhengping(方征平), Shen Jiacong(沈家骢). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6): 828 ~ 833
- 12 Backdrom S A, Pohjone T, Tormala P. *J Mater Sci*, 1999, 10: 1 ~ 8
- 13 Biliaderis C G, Lazaridou A, Arvanitoyanni L. *Carbohydr Polym*, 1999, 40: 29 ~ 47
- 14 Athina L, Biliaderis C G. *Carbohydr Polym*, 2000, 41: 197 ~ 205
- 15 Hatakeyama H, Hatakeyama T. *Thermochim Acta*, 1998, 308: 3 ~ 22
- 16 Anne-Mari O, Lennart S. *Carbohydr Res*, 2004, 339: 813 ~ 818

THE EFFECT OF WATER STATES ON MECHANICAL PROPERTIES OF 3-DIMENSIONAL CHITOSAN MATERIALS

LÜ Jia, HU Qiaoling, SHEN Jiacong

(*Institute of Polymer Composites, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract 3-Dimensional chitosan (CS) materials with high mechanical properties have been prepared via in-situ precipitated method. Owing to the existence of hydrophilic groups, the structure and properties of CS materials is easily affected by the hydrated water. Water sorption in the CS material is Fickian in nature. Thermal analyses revealed the existence of up to three energetically distinct states of water: bound water, intermediate water and free water in the water saturated CS rod, each type of water have different effects on the mechanical properties of the material. Initially, there exists thermal stable bound water that can not be easily removed. Interaction between water and CS results in a strengthening of the hydrogen bond network. Subsequent absorbed intermediate water of CS material in the water environment acts as a plasticizer, forming water-water bridges that loosen the hydrogen bonding network. Modeling of the modulus and strength of CS rods with the Fermi's equation for the fall in the modulus and strength as a function of water content under isothermal condition was fitted. Differ to other CS blends, this intermediate water is non-freezing. In the later stage of water sorption, water enters the CS and loosely adhered as free water which is freezing, undergoes no thermal phase transition over the range of temperatures normally associated with bulk water, having few effects on the mechanical properties of the CS rod.

Key words Chitosan, Water states, Water sorption, Hydrogen bonding