

# 丝素/明胶共混膜的结构和性能

李明忠 卢神州 张 练

(苏州大学材料学院,苏州,215021)

**摘 要:**采用热风干燥法制备丝素/明胶共混蛋白膜,探讨了共混比例、交联剂对共混膜的性能和结构的影响。共混比例为50/50左右时,膜的断裂伸长率和伸长弹性率都较大。

**关键词:**丝素 明胶 共混膜 结构 性能

**中图分类号:**TS 143.1

再生丝素膜无毒性、无刺激作用,对细胞的粘附作用较强,具有良好的血液相容性和组织相容性<sup>[1-3]</sup>,用作硬脑膜修复、人工皮肤等生物医学材料时有其独特的优势。本文用明胶与丝素共混,制备复合组分的蛋白膜。试图通过适当的交联和调节膜中不同组分之间的关系,使这样的共混膜具备比单种蛋白的丝素膜或明胶膜更优良的性能,从而更好地满足用作某些生物医学材料的要求。

## 1 材料与方法

### 1.1 溶液的制备

家蚕丝用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  脱胶、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  三元溶剂溶解,经透析、过滤后得到丝素水溶液<sup>[6]</sup>,用重量法测浓度,以  $60^\circ\text{C}$  去离子水浴搅拌溶

解明胶,得到质量分数为 10% 的明胶水溶液。

### 1.2 共混膜的制备

用戊二醛交联的共混膜:丝素与明胶按两者质量比为 0/100、20/80、40/60、50/50、60/40、80/20、0/100 混合成水溶液,添加占溶液中蛋白总含量 1% 的交联剂戊二醛,充分搅拌后,注入铸膜模具内,  $50^\circ\text{C}$  烘干制膜。

复合交联的共混膜:在明胶水溶液中添加 1% 的交联剂戊二醛,立即搅拌;在丝素水溶液中添加 SD-1 型交联剂,搅拌:将两者按质量比为 0/100、20/80/40/60、50/50、60/40、80/20、0/100 混合,充分搅拌后,注入铸膜模具内,  $50^\circ\text{C}$  烘干制膜。

### 1.3 膜性能的测定

含水率:经充分平衡后的膜,称重后于 105℃ 烘至衡量,计算其中所含水分占膜原量的百分比。  
 热水溶失率:取 250mg 的膜样,切割成长×宽约 4cm×4cm 的小片,置于已预热至 37℃ 的 100ml 去

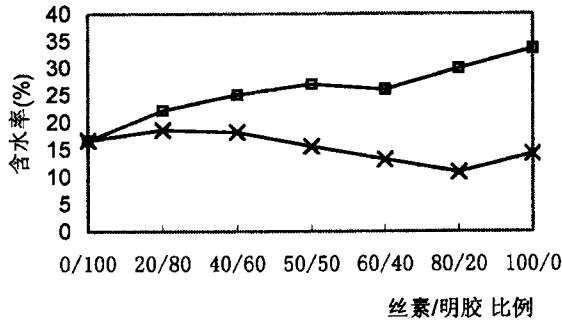


图 1 丝素/明胶比例对共混膜含水率的影响 (×戊二醛交联膜, □复合交联膜)

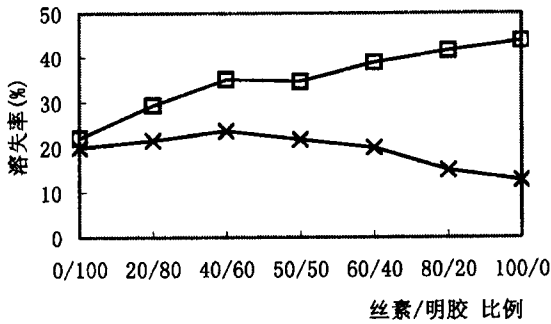


图 2 丝素/明胶比例对共混膜溶失率的影响 (×戊二醛交联膜, □复合交联膜)

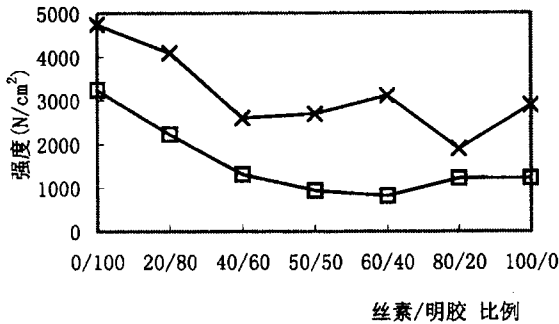


图 3 丝素/明胶比例对共混膜拉伸断裂强度的影响 (×戊二醛交联膜, □复合交联膜)

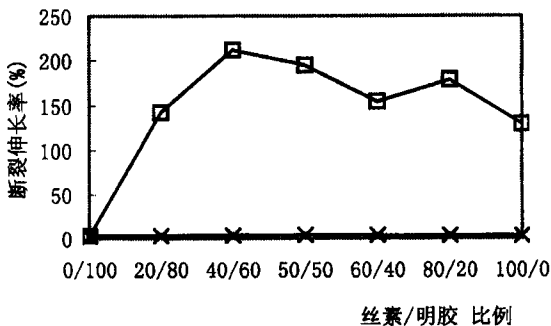


图 4 丝素/明胶比例对共混膜断裂伸长率的影响 (×戊二醛交联膜, □复合交联膜)

离子水中,于 37 ± 1℃ 振荡溶解 1h,滤出膜样后于 105℃ 烘至衡量,计算溶解前、后膜的质量差对原量的百分比而得强伸度:使用 Y501—250 型织物强力机,样品宽度 10mm,夹持长度 40mm。拉伸弹性:使用 Y391 型纱线弹性仪,截取 70mm×5mm 的膜样品,夹持长度  $L_0 = 50\text{mm}$ ,轻负荷为 0.2N,重负荷为 2.5N。在限定伸长率为 5% (限定伸长值  $L_R = L_0 \times 5\%$ ) 的条件下,将试样在 2.5N 下拉伸 3min,再松弛 2min,测定此时试样在 0.2N 下的伸长值  $L_z$ 。依下式计算伸长弹性率  $R_E$ :

$$R_E = \left(1 - \frac{L_z}{L_R}\right) \times 100$$

式中:  $R_E$  为伸长弹性率(%);  $L_R$  为限定伸长值(mm);  $L_z$  为拉伸—松弛后,在轻负荷作用下的伸长值(mm)。

#### 1.4 膜结构的测试

X-射线衍射法:使用 D/max—3C 型全自动 X-射线衍射仪,在管电压 40KV、管电流 40mA、扫描速度 2°/min 的条件下,得到  $2\theta = 5 \sim 40^\circ$  间的衍射强度曲线。差示扫描量热法(DSC):使用 Perkin-Elmer DSC-7 分析系统,将膜样切割成粒径小于 40μm 的微粒,在升温速度 20℃/min、氮气气氛下测定膜的 DSC 曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丝素/明胶共混膜的物理性能

丝素/明胶共混膜的外观均匀,呈淡黄色,无相分离现象。由图 1 可见,若采用戊二醛作为交联剂制备丝素/明胶共混膜,则随着丝素比例的提高,共混膜的含水率有减小的趋势。这与丝素蛋白质中带极性侧基的氨基酸含量比明胶少,亲水性比明胶差有关。丝素用 SD-1 交联时,由于交联剂中含有较多的亲水性极性基团,使得丝素/明胶共混膜的含水率有所增大。

由图 2 可见,戊二醛或 SD-1,都能使丝素、明胶在很大程度上得到交联,使共混膜难溶于水。当二者都使用戊二醛交联时,共混膜的溶失率随丝素含量的增加而减小,说明戊二醛对丝素的交联作用比

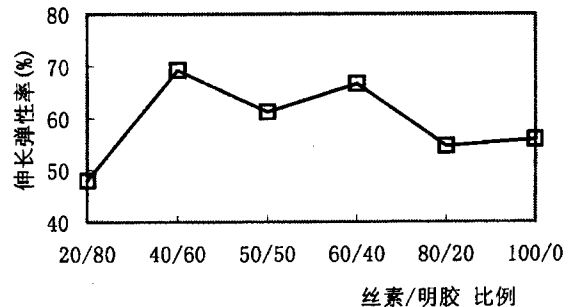


图 5 丝素/明胶比例对复合交联共混膜伸长弹性率的影响

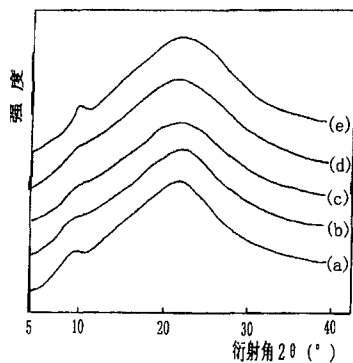


图6 丝素/明胶共混膜的X—射线衍射曲线丝素/明胶比例:(a)0/100,(b)20/80,(c)50/50,(d)80/20,(e)100/0

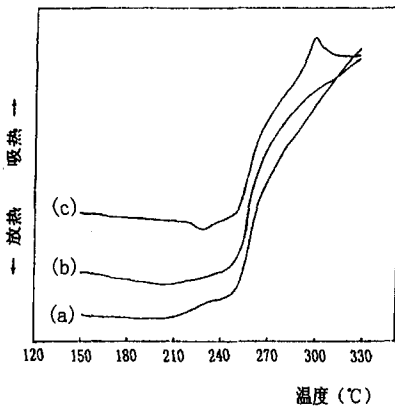


图7 丝素/明胶共混膜的DSC曲线丝素/明胶比例:(a)0/100,(b)50/50,(c)100/0

对明胶的交联作用更强。当丝素使用SD-1交联时,随着共混膜中丝素比例的提高,由于未反应的过量添加剂的溶失,共混膜的溶失率有所增大。

组成丝素或明胶蛋白质的氨基酸中多数具有活性侧基,如酪氨酸的酚羟基、丝氨酸的醇羟基、天门冬氨酸和谷氨酸的侧链羧基、赖氨酸和组氨酸的ε—酰胺基、咪唑基、胍基等,它们能发生许多化学反应。戊二醛等交联剂两端的羰基较活泼,在一定条件下,可与丝素、明胶中的赖氨酸、组氨酸

等碱性氨基酸残基中的氨基或亚氨基发生加成反应,将蛋白质大分子交联,从而使丝素或明胶膜难溶于水。

由图3、4可见,明胶膜的拉伸断裂强度较高,伸长率很小,表现出脆性材料特征。用戊二醛交联,对丝素膜或丝素/明胶共混膜,伸长率都很小,膜较硬而脆,难以实际利用。用SD-1交联时,只要在明胶中混入少量丝素,就能使膜的伸长率得到大幅度的提高,当丝素/明胶比例为40/60时,共混膜的伸长率达212%。

明胶膜的弹性很差,弹性变形很小,以至于难以测出其具体数值。见图5,当丝素/明胶比例在40/60~60/40之间时,丝素/明胶共混膜的弹性伸长率,比丝素膜或明胶膜都大,尤其比明胶膜大得多,共混膜显示出较好的弹性。

在丝素或明胶的蛋白质大分子中,一个肽键上的>NH的H与另一个肽键上=CO的O因静电引力作用而形成氢键>C=O...H—N<。未交联的丝素或明胶膜中,大分子间或大分子的链段间主要依靠氢键和范德瓦耳引力结合。用戊二醛交联时,小分子戊二醛将丝素/明胶膜中大分子链段紧密连接,膜受到外力作用时,难以通过膜内大分子链段间的相互滑移吸收能量,只能通过裂纹增长、膜破坏的方式断裂,强度较大而伸长率很小,表现出脆性材料的特征。通过丝素

与明胶共混,减少了丝素大分子之间或明胶分子自身之间结合力的密度。再配以一定分子量的SD-1后,交联剂的官能团能与蛋白质大分子的某些极性基团反应,将这些极性基团屏蔽,在一定程度上减小了大分子链段间的相互作用力;交联剂的非极性链段将蛋白质大分子链段间相互隔离,使链段间可以相互滑移,当膜受到外力作用时,可以通过链段间相互滑移引起宏观上膜的变形吸收能量,从而显示出较高的断裂伸长率。交联剂使膜内的蛋白质大分子形成网络结构,提高了链段滑移后的可恢复程度,使蛋白膜显示出较好的弹性。

### 2.2 丝素/明胶共混膜的结构

由图6可见,经热干燥所制得的丝素膜,在9.1°和12.2°附近分别有小的衍射峰,说明丝素膜的结构以无定形为主,含少量的silk II结晶。明胶膜的X—射线衍射曲线与丝素膜很相似,也以无定形为主,含少量结晶。丝素/明胶共混膜的结构基本是无定形,几乎没有结晶。

J. Magoshi<sup>[7]</sup>对无定形丝素膜的热性能研究,指出丝素在207~231°C的放热是无定型结构转化为Silk II所造成的,而290~300°C则是无定型丝素膜的热分解吸热温度。用甲醇处理无定型丝素膜时,随着处理时间的延长,丝素结晶度的提高,在热分解之前的吸、放热峰逐步消失<sup>[8]</sup>。根据实验结果,用冷冻干燥法所制得的多孔丝素材料,其无定型向Silk II转化的温度发生在226~231°C,热分解吸热的位置为300~305°C。由图7所见,在混合比例为50/50的丝素/明胶共混膜的DSC曲线上,丝素的结晶峰和热分解峰都消失,说明此时丝素与明胶达到了较好的共混状态。

### 3 结论

1. 丝素与明胶水溶液,经戊二醛或SD-1交联,可以制备丝素/明胶共混膜,共混膜中丝素与明胶表现出良好的相容性,无相分离现象。
2. 丝素/明胶混合比例为50/50左右时,共混膜的断裂伸长率和伸长弹性率都比明胶膜或丝膜大得多,是一种具备较好弹性和韧性的蛋白质膜。
3. 丝素/明胶共混膜中,蛋白质的结构以无定形为主。

#### 参考文献

- [1] C. Wu, B. Tian et al, Properties and applications of wound protective membrane made from fibroin, Third International Silk Conference, China, Suzhou, 1996(19):41
- [2] N. Minoura, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993, 117~142
- [3] Y. Gotoh, M. Tsukada and N. Minoura, International Journal of Biological Macromolecules, 1996(19):41
- [4] R. Langer and J. P. Vacanti, Science, 1993, 260:920~926
- [5] 徐润等:《明胶的生产及应用技术》,北京:轻工业出版社, 2000, 3:1~31
- [6] 李明忠等:多孔丝素膜的制备及其形态结构,《纺织学报》,2000(5):4~7
- [7] J. Magoshi, J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed, 15, 1675(1977)
- [8] 马越淳:有机溶剂处理后丝素的热性质,《高分子论文集》,1974(10):648~653