

丝素/PEG 复合膜的制备与表征

王青华 王松 孙化鑫 朱鹤孙

(北京理工大学材料研究中心,北京,100081)

摘要:在丝素溶液中加入少量 PEG400,制备一种力学性能良好,具有抗水性的丝素/PEG 复合膜材料,并对其力学性能、表面接触角、水溶性进行了表征,通过 X 射线衍射图谱和红外图谱的测定对复合膜性能改善的机理作了初步探讨。

关键词:丝素 PEG 复合膜 构象

中图分类号:TS 143 文献标识码:A 文章编号:0253-9721(2004)06-0010-02

丝素作为一种天然生物高分子有着优良的生物相容性^[1],近年来,丝素以膜形式的利用,尤其是在生物材料领域的应用日渐扩大。因此研究丝素膜的理化性质非常重要。N. Minoura^[2]提出丝素膜经甲醇溶液处理后,随着结晶度的提高和丝素蛋白构象由无规线团向 β 折叠结构转化,膜的溶失率有所降低,湿态拉伸强度提高,但干态膜柔韧性差。A. Tsukada 等人尝试了将丝素与 PVA、纤维素、海藻酸钠、壳聚糖等其它合成高分子或天然高分子共混制备各种丝素复合膜材料,其理化性能虽有所改善,但力学性能仍不够理想^[3]。PEG 是一种具有良好生物相容性的亲水高分子,用化学接枝的方法将 PEG 引入丝素分子已有文献报道^[4],但化学法操作繁琐。本文将尝试用物理共混方法制备丝素/PEG 复合膜,通过 PEG 的引入诱导丝素蛋白构象向 β 折叠结构转化,从而明显改善其力学性能。并通过 X 射线衍射图谱和红外图谱的测定对复合膜性能改善的机理作了初步探讨。

1 实验

1.1 丝素溶液的制备

取家蚕丝在 1% NaHCO_3 溶液中煮沸脱胶,溶于 80 °C 的 $n(\text{CaCl}_2):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:2:8$ (物质的量比) 溶液中,经透析过滤得到丝素溶液。使用 752 型分光光度计测溶液浓度。

1.2 丝素/PEG 膜的制备

将质量浓度为 10 mg/mL 的丝素溶液与 PEG400 按体积比 200:1 混合,50 °C 下干燥过夜成膜,膜厚度约为 0.03 mm。

1.3 丝素/PEG 膜的表征

1.3.1 力学性能测试 使用 TOM 500J 型万能引张压缩试验机测试干态和湿态的力学性能。干燥样条 (60 mm × 8 mm × 0.03 mm) 在 20 °C 的温度,30% 的相对湿度条件下放置 24 h 后测定干态拉伸性能,样条

在 20 °C 去离子水中溶胀平衡后擦除表面水分测其湿态拉伸性能,拉伸速度为 20 mm/min。

1.3.2 表面接触角的测定 使用 JY-82 型接触角测定仪(承德试验机厂制造)测定丝素/PEG 膜与去离子水的静态接触角。

1.3.3 热水溶失率的测定 分别将 2 组质量为 190 ~ 220 mg 的丝素/PEG 膜和丝素膜浸泡在 10 mL、37 °C 去离子水中,3 天后取出样品,真空干燥,称重,测其失重率;同时用 752 型紫外光栅分光光度计测定浸膜溶液的丝素浓度。

1.3.4 X 射线衍射分析(WAXD) 使用日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪测试丝素/PEG 膜和丝素膜的 X 射线谱图,X 射线源($\lambda=0.154$ nm)。

1.3.5 红外光谱分析(FTIR) 使用 EQINOX55 型红外光谱仪,测定丝素/PEG 膜和丝素膜特征基团的吸收。

2 结果与讨论

2.1 丝素/PEG 膜的力学性能

由纯丝素溶液制备的膜极脆,按文献[2]提供的制膜条件制备了由甲醇处理的丝素膜、丝素/甘油、丝素/海藻酸钠、丝素/壳聚糖、丝素/PVA 等复合膜,并与丝素/PEG 复合膜进行力学性能比较,发现丝素/海藻酸钠复合膜很脆,而丝素/壳聚糖、丝素/PVA 复合膜的干态力学性能有所改善,但湿态下这些复合膜的强度均不理想,甲醇处理的丝素膜湿态下力学性能较好,但干态下较脆。而相同条件下添加 PEG400 制备的丝素/PEG 复合膜则有较好的力学性能,几种不同处理方法制备的丝素膜及复合膜的力学性能列于表 1。

2.2 丝素/PEG 膜的表面亲水性

纯丝素膜在水中溶胀,无法测定其对水的表面

接触角。表 2 是丝素/PEG 膜与其它复合膜表面接触角的比较。

表 1 几种丝素共混膜的力学性能比较

样品 (m/m)	拉伸强度 (MPa)		伸长率 (%)	
	干态	湿态	干态	湿态
丝素/壳聚糖(1/1)	30.8	0.12	2.5	8
丝素/甘油(2/1)	12.3	1.36	24	34
丝素/PEG400(2/1)	16.5	2.90	10	50
丝素膜(50%甲醇浸泡 60 min) ^[2]	47	8.5	1.2	60

表 2 几种丝素复合膜的表面接触角比较

样品 (m/m)	丝素/壳聚糖 (1/1)	丝素/甘油 (2/1)	丝素/PEG400 (2/1)
表面接触角 $\alpha(^{\circ})$	90	36	26

表 2 说明 3 种复合材料中,丝素/PEG 的表面亲水性最好。

2.3 丝素/PEG 膜的热溶失率

纯丝素溶液制得的膜在水中很快溶胀,呈白色胶状,并伴有部分溶解。而相同条件制备的丝素/PEG 膜基本不溶胀。通过紫外法测定热水中丝素蛋白浓度从而计算出的丝素蛋白溶失率列于表 3。结果表明浸泡 3 天后,丝素/PEG 膜中丝素蛋白的热水溶失率约为 0.804%,远小于其在纯丝素膜中的溶失率 7.05%。

表 3 丝素膜与丝素/PEG 膜浸泡 3 天后热水溶失率比较

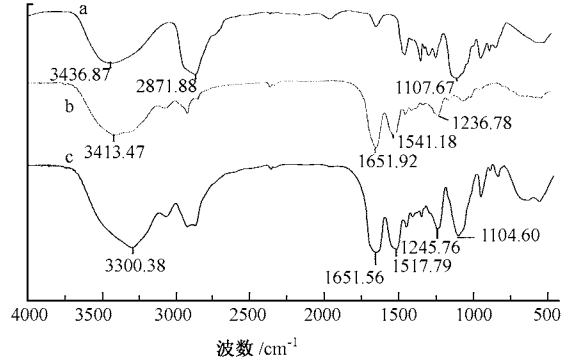
样品	浸泡前	浸泡后	膜溶失率 (%)	溶液浓度 b ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	丝素蛋白溶失率 (%)
	质量 m_0 (mg)	质量 m_1 (mg)			
丝素膜	219.0	200.1	8.63	1.545	7.05
丝素/PEG 膜	196.4	176.0	10.4	0.158	0.804

注:丝素膜溶失率 = $(m_0 - m_1) / m_0 \times 100\%$,丝素蛋白溶失率 = $10b / m_0$ 。

2.4 丝素/PEG 膜的红外光谱分析和 X 射线衍射分析

图 1 中 a 是 PEG 的红外光谱,其中 $3300 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 是 O-H 的伸缩振动峰, 1100 cm^{-1} 是 C-O-C 的伸缩振动峰。图 1 中 b 位于 1652 cm^{-1} , 1541 cm^{-1} , 1237 cm^{-1} 的谱峰分别是以无规线团构象为主的丝素蛋白分子中酰胺 I, 酰胺 II 和酰胺 III 的特征吸收峰^[5,6]。图 1 中 c 是丝素/PEG 复合膜的红外光谱,与 b 对比发现,酰胺 I 谱峰形态明显变化;而酰胺 II 下移至 1518 cm^{-1} ;酰胺 III 上移至 1246 cm^{-1} 。这表明丝素蛋白的构象发生了变化,由无规线团构象转化为反平行 β 折叠构象^[7,8]。

图 2 中 a、b 分别是纯丝素膜与丝素/PEG 膜的 X 射线衍射图谱,曲线未见结晶衍射峰,表明在本实验条件下所制的纯丝素膜与丝素/PEG 膜均为无定型结构。红外分析表明丝素/PEG 膜中丝素蛋白由



a 为 PEG, b 为丝素, c 为丝素/PEG (m(丝素)/m(PEG) = 2:1)

图 1 丝素、PEG、丝素/PEG 的红外光谱图

无规线团的 α 型构象转化为 β 折叠构象,有序程度增加,但丝素/PEG 膜中相当数量的 PEG 分子的存在必然会妨碍丝素分子之间氢键的形成,进而妨碍其排列形成规整的 β 结晶。

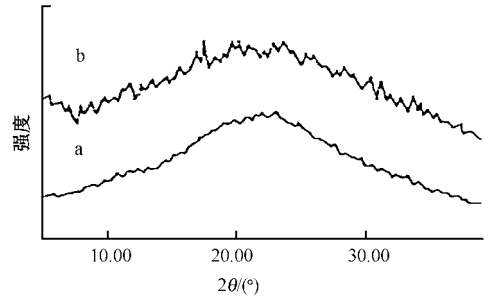


图 2 纯丝素膜 a 与丝素/PEG 膜 b 的 X 射线衍射图谱

根据上述红外与 X 射线衍射分析结果可以得出结论:丝素/PEG 复合膜的聚集态结构为非结晶态结构;复合膜中丝素蛋白通过与 PEG 分子的相互作用其构象由无规线团向 β 折叠转变是膜性质改善的主要原因。

参 考 文 献

- Liang C X et al. Improvement of the Physical Properties of Fibroin Membranes with Sodium Alginate. J of Appl Poly Sci., 1992(45):1937 ~ 1942.
- N. Minoura et al. Physical-chemical Properties of Silk Fibroin Membrane as a Biomaterials. Biomaterials, 1990(11):430 ~ 434.
- A. Tsukada et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994(54):507 ~ 511.
- H. Y. Kweon et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001(8):1848 ~ 1851.
- 刘永成等. 蚕丝蛋白的结构与功能. 高分子通报, 1998(3):17 ~ 19.
- J. Magoshi et al. Studies on Physical Properties and Structure of Silk Glass Transition and Crystallization of Silk Fibroin. J. Appl. Polym. Sci., 1975(19):1013 ~ 1020.
- Yang G. et al. Journal of Membrane Science, 2000(177):153 ~ 161.
- Gao Q. et al. Polymer Journal, 2000(32):269 ~ 274.