

# 微波辐射增强改性三维壳聚糖棒材\*

王征科 胡巧玲 李友良 戴卓君

(浙江大学高分子系教育部高分子合成与功能构造重点实验室 杭州 310027)

**摘要** 通过微波辐射热致交联的方法增强改性三维壳聚糖棒材。结果表明,辐射一定时间后发生的交联反应提高了壳聚糖溶液的旋转粘度;继续增加辐射时间,由于壳聚糖的热交联反应和热分解碳化同时并存,壳聚糖溶液的旋转粘度反而下降了。交联和高温碳化对壳聚糖分子链产生化学和物理的固定作用,使其吸水膨胀困难,从而降低了壳聚糖棒材的吸水率。热交联反应使壳聚糖分子链间形成体型网络状结构,从而有效地改善了三维壳聚糖棒材的力学性能。微波辐射 4 min 后,壳聚糖棒材的弯曲强度和弯曲模量可达 182.8 MPa、5.6 GPa,比未辐射的壳聚糖棒材分别提高了 97.8%、36.6%。

**关键词** 有机高分子材料,生物材料,微波辐射,壳聚糖,增强改性

**分类号** TB324

**文章编号** 1005-3093(2011)02-0113-05

## Three Dimensional Chitosan Rods Reinforced by Microwave Irradiation

WANG Zhengke HU Qiaoling\*\* LI Youliang DAI Zhuojun

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Key laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Hangzhou 310027)

\* Supported by Key Basic Research and Development Program of China No.2009CB930104, National Nature Science Foundation of China No.50773070, China Postdoctoral Science Foundation No.20100480085, and Grand Science and Technology Special Project of Zhejiang Province No.2008C11087.

Manuscript received November 22, 2010; in revised form January 17, 2011.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0571)87953726, E-mail:huql@zju.edu.cn

**ABSTRACT** The chitosan (CS) rods were reinforced by thermal cross-linking method through microwave irradiation. The results show that the rotary viscosity of CS solution was increased due to thermal cross-linking reaction, but much more irradiation time would decrease its solution viscosity because of thermal decomposition. Crystallinity of CS was reduced due to the formation of network structure. Bending strength and bending modulus of microwave irradiated CS rods maximized at 182.8 MPa and 5.6 GPa, increased by 97.8% and 36.6% respectively, compared with untreated CS rods. The improvement of mechanical properties can be attributed to the formation of network structure.

**KEY WORDS** organic polymer materials, biomaterials, microwave irradiation, chitosan, reinforcement

各类事故和自然灾害造成了大量的骨折伤员<sup>[1]</sup>。金属基骨折内固定材料已广泛应用于骨折伤员的临床治疗,但仍有一些不足之处<sup>[2,3]</sup>。由生物体可吸收的聚-β-羟基丁酯(PHB)、聚羟乙酸(PGA)、聚乳酸及其衍生物(PLA & PLGA)等制备的骨折内固定材料已用于骨科临床,但是这些材料降解时释放的酸

性物质引起非菌性炎症反应,并影响种子细胞或生长因子的活性和增殖<sup>[4]</sup>。因此,研究和开发高强度、可生物降解的无毒弱碱性骨折内固定材料对减轻病人痛苦和改善人们的生活质量有重要的意义。

天然高分子材料的生物相容性好,且降解产物无毒,已逐渐取代合成高分子材料<sup>[5]</sup>。由甲壳素部分脱乙酰化而得的壳聚糖(CS),是一种天然的高分子多糖,具有良好的生物相容性和生物可降解性,已广泛应用于生物医学领域<sup>[6-9]</sup>。但是,壳聚糖材料中的分子内和分子间的氢键作用使其不能高温熔融,难以采用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机进行成型加工。胡巧玲等<sup>[10]</sup>采用原位沉析法成功制备了三维壳聚糖棒

\* 国家重点基础研究发展计划 2009CB930104, 国家自然科学基金 50773070, 中国博士后基金 20100480085, 浙江省重大科技专项 2008C11087 资助项目。

2010 年 11 月 22 日收到初稿; 2011 年 1 月 17 日收到修改稿。

本文联系人: 胡巧玲, 教授

材,其弯曲强度、弯曲模量可达 92.4 MPa、4.1 GPa,但是需进一步改善其力学性能。热效应可引发壳聚糖分子中的氨基发生自交联反应,因而可通过热处理增强改性三维壳聚糖棒材<sup>[11]</sup>。微波(WB)可用于加热任何含有非平衡电荷的物质,这种“体加热”可使材料均匀受热<sup>[12]</sup>。与传统加热方式相比,微波加热具有很多优点<sup>[13,14]</sup>,例如加热迅速(节省时间)、能量传递效率高(节能)、低成本、易于操作,不需要苛刻的条件等。本文采用微波辐射增强改性三维壳聚糖棒材,研究微波辐射对壳聚糖分子结构、溶液粘度、结晶度、吸水率以及力学性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 微波辐射制备三维壳聚糖棒材

称取 25 g 壳聚糖(生物医用级,脱乙酰度 91%,分子量  $5.63 \times 10^5$ )粉末,加入 500 ml 体积分数为 2% 的乙酸(分析纯)水溶液中,搅拌 1 h 后得到的壳聚糖溶液静置脱泡,然后用原位沉析法<sup>[10]</sup>制得三维壳聚糖棒材。使用格兰仕微波炉(型号:WG800CTL23\_K6,功率:160 W)辐射处理三维壳聚糖棒材,处理时间分别为 1 min、1.5 min、3 min、4 min、5 min、7 min。将所得的壳聚糖棒材样品表示为 CSWBx, x(min) 为微波辐射处理时间。

### 1.2 样品性能的表征

将样品研磨成粉末状,采用 KBr 压片制样,用 VECTOR 22 型傅立叶变换红外光谱仪进行红外光谱扫描,扫描范围为  $4000 \text{ cm}^{-1}$ — $400 \text{ cm}^{-1}$ 。

将 2 g 壳聚糖粉末样品加到 400 ml 体积分数为 1% 的稀乙酸水溶液中搅拌 1 h,将得到的壳聚糖溶液静置 24 h。用型号为 NDJ-8S 数字式旋转粘度计测试壳聚糖溶液的旋转粘度<sup>[15]</sup>,测试条件为:25 °C、1 号转子、转速 60 r/min。

用 X-射线衍射(XRD)Rigaku D/max 2550PC (Cu K $\alpha$ , 40 KV, 300 mA)测定样品的结晶性能,以  $10^\circ/\text{min}$  逐进扫描,扫描范围为  $5^\circ$ — $60^\circ$ 。

将待测样品在 60 °C 烘箱中干燥 24 h 后浸泡在 400 mL 蒸馏水中(每组 5 个样品),浸泡时间分别为 5 h、24 h、48 h、55 h、72 h、96 h、120 h、144 h、168 h。将样品取出并擦去表面水分,然后称其质量。在  $t$  时刻样品的吸水率<sup>[16]</sup>为  $W_a\% = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$ ,式中  $W_0$  为室温下样品在干态时的初始质量,  $W_t$  为样品在蒸馏水中浸泡  $t$  时刻后的质量。

将待测试样在 60 °C 烘箱中烘 2 h,以消除水分对试样力学性能的影响。使用微机控制万能材料试验机,用三点弯曲法测试棒材的弯曲强度和弯曲模量,跨距为 40 mm,加载速率为 2 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波辐射对壳聚糖分子结构的影响

在图 1 中,  $1595 \text{ cm}^{-1}$  处是壳聚糖分子链上氨基官能团的特征吸收谱带,经微波辐射的壳聚糖棒材中此谱带吸收减弱,当壳聚糖棒材被微波处理 4 min 后,此谱带变成了一个肩峰,因为微波产生的高温热效应使壳聚糖的氨基发生了自交联反应<sup>[11]</sup>;  $1657 \text{ cm}^{-1}$  处是壳聚糖分子链上乙酰胺基的 C=O 官能团的特征吸收谱带,微波辐射后此谱带吸收增强;  $887 \text{ cm}^{-1}$  处糖环的伸缩振动在微波辐射前后没有发生明显变化,表明微波辐射 4 min 没有破坏壳聚糖分子的糖苷键,没有引起壳聚糖分子的断链降解;  $3421 \text{ cm}^{-1}$  处是壳聚糖分子中 N—H 和 O—H 伸缩振动的特征吸收谱带,反映了壳聚糖分子内和分子间的氢键作用情况,微波辐射后此谱带移向高频至  $3453 \text{ cm}^{-1}$ ,表明微波辐射的热效应破坏了壳聚糖分子中的氢键作用。

### 2.2 微波辐射对壳聚糖溶液粘度的影响

如表 1 所示,随着微波辐射时间的增加,壳聚糖溶液的旋转粘度先增加后下降。从图 2 可见,未辐射的壳聚糖溶液呈浅黄色,微波辐射 1 min 后溶液颜色稍有加深,并且旋转粘度略有增大。当微波辐射 3 min 后,在乙酸溶液中出现了许多溶胀的壳聚糖颗粒,表明微波辐射引起了壳聚糖的交联反应,形成了网络状结构。微波辐射 4 min 后溶液的颜色进一步加深,并产生更多不溶的壳聚糖颗粒,溶液的旋转粘度开始下降。继续增加微波辐射的时间,壳聚糖的热交联反应和热分解碳化同时并存,溶液的粘度继续下降。

### 2.3 微波辐射对壳聚糖结晶性能的影响

图 3 中  $10^\circ$  与  $20^\circ$  附近的衍射峰是壳聚糖的特

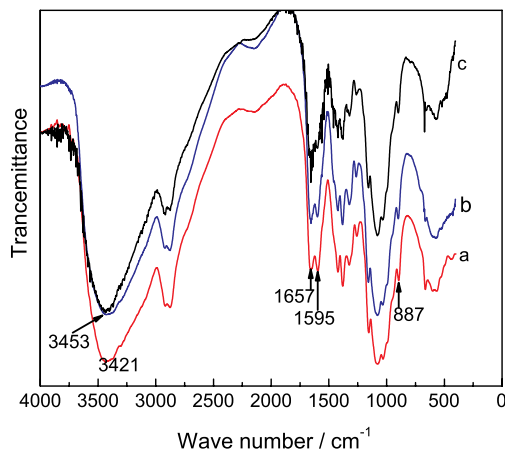


图 1 微波辐射处理不同时间的壳聚糖棒材的红外谱图  
Fig.1 FTIR spectra for CS rods irradiated by microwave with different time (a) CSWB0, (b) CSWB1, (c) CSWB4

表 1 微波辐射壳聚糖棒材的溶液旋转粘度 (mPa·s)

Table 1 Rotary viscosity of microwave irradiated CS rods (mPa·s)

Sample	CSWB0	CSWB1	CSWB3	CSWB4	CSWB5	CSWB7
Rotary viscosity	9	10	11	9	8	6

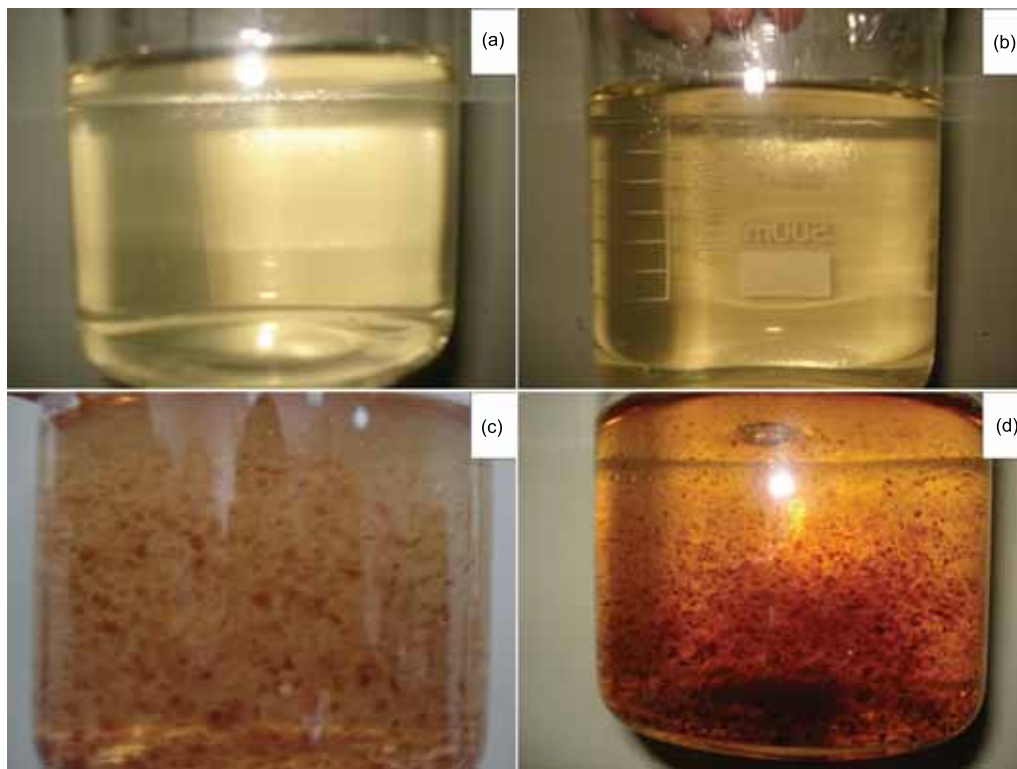


图 2 微波辐射不同时间的壳聚糖的溶液照片

Fig.2 Photos of CS solution irradiated with different time (a) CSWB0, (b) CSWB1, (c) CSWB3, (d) CSWB4

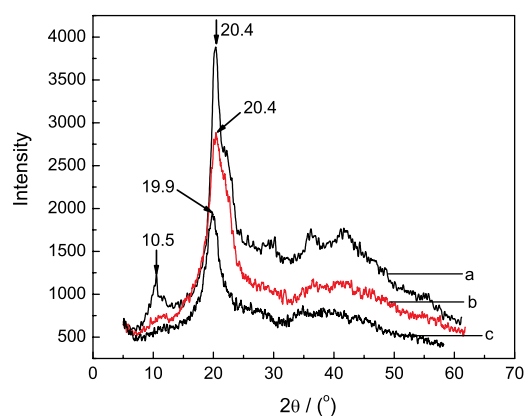


图 3 微波辐射不同时间的壳聚糖棒材的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns for CS rods irradiated by microwave with different time (a) CSWB0, (b) CSWB4, (c) CSWB7

衍射峰。随着辐射时间的增加,衍射峰的强度减弱,微波辐射 7 min 后 10.5° 处的衍射峰几乎消失,表明微波辐射破坏了壳聚糖的结晶性能。微波辐射产生

的热效应使壳聚糖发生热交联反应,当辐射时间较长时壳聚糖棒材同时发生热交联和高温碳化反应。无论是热交联反应形成网络状结构还是高温碳化,都不利于壳聚糖的结晶行为而导致壳聚糖结晶度下降。

#### 2.4 微波辐射对壳聚糖棒材吸水率和力学性能的影响

图 4 表明,微波辐射 0、1、4、7 min 的壳聚糖棒材的饱和吸水率分别为 55.8%、45.7%、32.9%、29.6%,可见随着辐射时间的增加,壳聚糖棒材的拒水性能提高了。微波的热效应使壳聚糖发生交联,形成网络结构;较长时间的微波辐射还使壳聚糖发生高温碳化,交联和高温碳化对壳聚糖分子链产生化学与物理的固定作用,使其吸水膨胀困难,从而降低了壳聚糖棒材的吸水率。

王征科等<sup>[17]</sup>利用甲壳素和壳聚糖脱乙酰度的差异导致两者在稀酸水溶液中溶解性能的不同,制备了甲壳素纤维增强改性的三维壳聚糖棒材,甲壳素纤维呈棱柱状,表面呈波浪状凹凸起伏,有利于增加纤维与壳聚糖基体的机械结合力,复合棒材的弯曲强

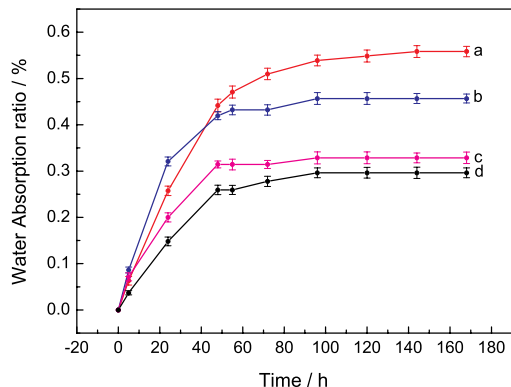


图4 微波辐射处理不同时间的壳聚糖棒材的吸水率

Fig.4 Water absorption ratio of CS rods irradiated with different time (a) CSWB0, (b) CSWB1, (c) CSWB4, (d) CSWB7

表2 微波辐射处理的壳聚糖棒材的弯曲强度和弯曲模量

Table 2 Bending strength and bending modulus of microwave irradiated CS rods

Sample	Bending strength	Bending modulus
	/MPa	/GPa
CSWB0	92.4±2.0	4.1±0.1
CSWB1	145.9±1.8	4.9±0.1
CSWB1.5	158.1±2.1	5.4±0.1
CSWB3	169.1±1.5	5.4±0.1
CSWB4	182.8±1.8	5.6±0.1
CSWB5	169.4±2.0	5.4±0.1
CSWB7	134.9±1.6	5.5±0.1

度和弯曲模量可达到 114.2 MPa、5.2 GPa。王征科等<sup>[18]</sup> 还将脱脂棉纤维溶于三氟乙酸中, 然后在壳聚糖醋酸溶液中析出脱脂棉纤维, 成功制备了脱脂棉纤维增强改性的三维壳聚糖棒材。当脱脂棉纤维从壳聚糖基体中拔出后, 在孔洞内部残留了大量丝状细纤维, 复合棒材的弯曲强度可达 136.8 MPa。本文采用微波辐射增强改性三维壳聚糖棒材, 其弯曲强度和弯曲模量列于表 2。从表 2 可见, 随着微波处理时间的增加, 壳聚糖棒材的弯曲强度先增加后下降。未经微波辐射处理的壳聚糖棒材的弯曲强度和弯曲模量分别为 92.4 MPa、4.1 GPa。用微波处理 4 min 后, 壳聚糖棒材的弯曲强度和弯曲模量可达 182.8 MPa、5.6 GPa, 与未辐射的壳聚糖棒材相比分别提高了 97.8%、36.6%。较高的结晶度和交联反应均可能提高壳聚糖棒材的力学性能。由 XRD 衍射谱图可知: 微波辐射降低了壳聚糖棒材的结晶度, 可见力学性能提高的原因不是结晶性能, 而是热交联

反应。微波辐射时间超过 4 min 后壳聚糖发生高温碳化反应, 因此壳聚糖棒材的力学性能反而下降了。临床使用的 Dikfix 接骨钉的弯曲强度和弯曲模量为 130.0 MPa、2.0–3.0 GPa, Biofix 接骨钉的弯曲强度和弯曲模量为 190.0–200.0 MPa、8.0–10.0 GPa<sup>[10,19,20]</sup>。用微波辐射改性的三维壳聚糖棒材的弯曲强度已超过 Dikfix 接骨钉, 与 Biofix 接骨钉相当。

### 3 结论

微波辐射可引发壳聚糖分子中的氨基发生热致交联反应, 使壳聚糖分子链间形成体型网络状结构, 从而大幅度改善三维壳聚糖棒材的力学性能, 以提高其临床应用的安全性。微波辐射 4 min 后, 壳聚糖棒材的弯曲强度和弯曲模量可达 182.8 MPa、5.6 GPa, 比未处理的壳聚糖棒材分别提高了 97.8%、36.6%。微波辐射适当时间后壳聚糖溶液的旋转粘度增加了, 这是热交联反应所致; 但是继续增加辐射时间, 壳聚糖的热交联反应和热分解碳化同时并存降低了壳聚糖溶液的旋转粘度。交联和高温碳化对壳聚糖分子链产生化学与物理的固定作用使其吸水膨胀困难, 从而降低了壳聚糖棒材的吸水率。改性后的高强度三维壳聚糖棒材的力学性能已超过 Dikfix 接骨钉, 与 Biofix 接骨钉相当。

### 参考文献

- TAO Mingtao, YU Xiangan, Research status and advances on the complex drug delivery system for the treatment of nonunion, *China Pharmacy*, **18**(20), 1586(2007) (陶明涛, 于香安, 治疗“骨不连”的复合释药系统研究现状与进展. *中国药房*, **18**(20), 1586(2007))
- WANG Zhengmei, FAN Shuxian, XIE Xuejian, GAO Guizhi, Research progress on bone fracture internal fixation materials, *Journal of Nantong University: Medical Sciences*, **25**(3), 229(2005) (王正梅, 樊曙先, 谢学俭, 高桂芝, 骨折内固定器材料的研究进展, *南通大学学报: 医学版*, **25**(3), 229(2005))
- M. Van der elst, A.R.A. Dijkema, C.P.A.T. Klein, P. Patka, H.J.T.M. Haarman, Tissue reaction on PLLA versus stainless steel interlocking screws for fracture fixation: an animal study, *Biomaterials*, **16**, 103(1995)
- C.M. Agrawal, K.A. Athanasiou, Technique to control pH in vicinity of biodegrading PLA-PGA implants, *Journal of Biomedical Materials Research*, **38**(2), 105(1997)
- K.S. Katti, D.R. Katti, R. Dash, Synthesis and characterization of a novel chitosan/ montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering, *Biomedical Materials*, **3**(3), 34122(2008)
- T. Honma, T. Senda, Y. Inoue, Thermal properties and crystallization behaviour of blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with chitin and chitosan, *Polymer International*, **52**(12), 1839(2003)
- V.G. Mir, J. Heinamaki, O. Antikainen, O.B. Revoredo, A.I. Colarte, O.M. Nieto, J.Y. Iruusi, Direct compression properties of chitin and chitosan, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **69**(3), 964(2008)

- 8 B.Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials, *Separation and Purification Technology*, **41**(3), 305(2005)
- 9 Y.C.Kuo, I.N.Ku, Cartilage regeneration by novel polyethylene oxide/chitin/chitosan scaffolds, *Biomacromolecules*, **9**(10), 2662(2008)
- 10 HU Qiaoling, QIAN Xiuzhen, LI Baoqiang, SHEN Jiacong. Studies on chitosan rods prepared by in situ precipitation method, *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, **24**(3), 528(2003)  
(胡巧玲, 钱秀珍, 李保强, 沈家骢, 原位沉析法制备壳聚糖棒材的研究, *高等学校化学学报*, **24**(3), 528(2003))
- 11 L.Y.Lim, E.Khor, C.E.Ling, Effects of dry heat and saturated steam on the physical properties of chitosan, *Journal of Biomedical Materials Research*, **48**(2), 111(1999)
- 12 J.M.Wasikiewicz, F.Yoshii, N.Nagasawa, R.A.Wach, H.Mitomo, Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods, *Radiation Physics and Chemistry*, **73**(5), 287(2005)
- 13 G.Cardenas, J.Diaz, M.F.Melendrez, C.Cruzat, Physicochemical properties of edible films from chitosan composites obtained by microwave heating, *Polymer Bulletin*, **61**(6), 737(2008)
- 14 P.Wongpanit, N.Sanchavanakit, P.Pavasant, P.Supaphol, S.Tokura, R.Rujiravanit, Preparation and characterization of microwave-treated carboxymethyl chitin and carboxymethyl chitosan films for potential use in wound care application, *Macromolecular Bioscience*, **5**(10), 1001(2005)
- 15 JIANG Tingda, *Chitosan*, (Beijing, Chemical Industry Press, 2006) p.103  
(蒋挺大, 壳聚糖, (北京, 化学工业出版社, 2006) p.103)
- 16 Q.L.Hu, B.Q.Li, M.Wang, J.C.Shen, Preparation and characterization of biodegradable chitosan/hydroxyapatite nanocomposite rods via in situ hybridization:a potential material as internal fixation of bone fracture, *Biomaterials*, **25**, 779(2004)
- 17 Z.K.Wang, Q.L.Hu, L.Cai, Chitin fiber and chitosan 3D composite rods, *International Journal of Polymer Science*, **2010**, 369759(2010)
- 18 WANG Zhengke, HU Qiaoling, LV Jia, WANG Youxiang, SHEN Jiacong, Chitosan rod reinforced with absorbent cotton fibers, *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, **43**(7), 1312(2009)  
(王征科, 胡巧玲, 吕佳, 王幽香, 沈家骢, 脱脂棉纤维增强壳聚糖棒材, *浙江大学学报: 工学版*, **43**(7), 1312(2009))
- 19 HU Wenjie, HE Xueyin, DENG Yujie, XIE Feng, LIU Xi-angyan, CHEN Mingjun. A clinical study on Dikfix absorbable internal fixation screws, *Chinese Journal of Orthopaedic Trauma*, **4**(4), 258(2002)  
(胡文杰, 何学银, 邓宇杰, 谢峰, 刘相燕, 陈明俊, Dikfix可吸收骨折内固定螺钉的临床观察, *中华创伤骨科杂志*, **4**(4), 258(2002))
- 20 G.O.Hofmann, F.D. Wagner, New implant designs for bioresorbable devices in orthopaedic surgery, *Clinical Materials*, **14**(3), 207(1993)