

壳聚糖膜特性及其应用

刘其凤, 任慧霞(山东大学药学院生化与生物技术药物研究所, 山东 济南 250012)

壳聚糖(Chitosan)是由广泛存在于自然界中的甲壳素经过脱乙酰基反应得到的, 是一种由氨基葡萄糖通过 β -1,4 糖苷键连接的无规则线性聚合物, 易进行化学修饰, 具有良好的成膜性。壳聚糖膜抗拉强度大, 韧性好, 有较强的耐碱性和耐有机溶剂性, 交联后的壳聚糖膜还具有耐酸性, 因而, 具有广泛的应用。

1 超滤膜

沈锋等^[1]采用壳聚糖-聚醚共混醋酸溶液, 水溶性聚乙二醇作制孔剂, 可制得截留分子量为 60000 左右的超滤膜, 膜性能稳定。由于壳聚糖分子含有大量的羟基, 可以和蛋白质中的氨基结合, 因而可利用壳聚糖多孔膜亲和分离、提纯蛋白质。在压力 0.1MPa 下, 厚为 40 μ m 左右的膜对牛血清蛋白的截留度大于 90%, 通量为 3~4.5 mL/(cm²·h)。当膜孔径在 10~50nm 时, 对十三烷基二元酸中蛋白质的截留率大于 95%。喻胜飞等^[2]以 4%~5% 粉末活性炭填充共混的戊二醛交联的壳聚糖超滤膜, 可提高壳聚糖超滤膜的分离性能, 对酸性红水溶液有很好的分离、脱色效果和良好的渗透性, 其最大膜色截留率达到 98.8%。

2 微孔膜

顾震宇等^[3]将壳聚糖的醋酸水溶液加入到戊二醛中, 然后淬冷至固化温度, 使水结晶与壳聚糖相分离, 形成多孔片层结构。在此过程中, 固化温度升高, 膜空隙率增大, 孔径变

小; 壳聚糖溶液浓度增加, 空隙率减小, 孔径变小。因而, 通过调节固化温度及壳聚糖溶液浓度可改变膜孔结构, 从而为壳聚糖作为生物医用材料、制备水溶性高分子微孔材料开辟了一条新途径。

3 包装膜^[4]

以浓度不超过 15g/dL 的明胶和浓度不超过 3g/dL 的壳聚糖作为膜介质, 采用 0.5g/dL 戊二醛作交联剂, 在温度 60℃, pH7 左右时, 加入 1g/dL 增塑剂甘油, 可获得具有良好抗水抗油能力并具有一定强度的明胶膜和壳聚糖膜。这种膜是一种生物可降解材料, 可用作纸饭盒的内包装及各种食品的外包装等, 从而可消除“白色污染”。

4 药物膜

明胶是一种蛋白酶可降解的变性蛋白, 与壳聚糖共混可得到一种有一定生物可降解性的材料, 而且有利于改善壳聚糖膜的力学性能, 使共混膜有良好的柔韧性和生物相容性, 可促使创面的再生、修复和愈合。彭湘红等^[5]25% 明胶质量分数为的壳聚糖/明胶共混膜与氧氟沙星醋酸溶液混合, 制得相容性较好的氧氟沙星-壳聚糖-明胶共混膜。Mi FL 等^[5]用天然产物栀子苷元作为交联剂, 制备壳聚糖膜, 与无交联剂和以戊二醛为交联剂的壳聚糖膜进行对比, 可提高极限抗张强度, 明显降低爆破强度和溶胀比; 和无交联剂的壳聚糖膜相比, 抗微生物活性没有区别; 与以戊二醛为交联剂的壳

聚糖膜相比,明显降低细胞毒性,并具较低的降解率。因而,可作为一种可植入药物传递系统,其药物释放特性目前正在研究中。

5 复合膜电极

赵常志等^[7]首先制备壳聚糖包埋三联吡啶合钌涂膜电极,接着利用溶胶-凝胶法对涂膜电极进行了二次覆膜,制备了壳聚糖包埋 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{SiO}_2$ 复合膜电极。此法制得的 SiO_2 薄膜有良好的化学、光、热稳定性及透光性;适量的掺杂可控制薄膜孔隙的大小和亲、疏水性,允许分子或离子的扩散和交换。由于此法基本杜绝了电化学发光活性分子从电极膜层上的洗脱,抑制了壳聚糖膜的膨胀,增强了电极膜的机械强度,使工作电极的使用寿命明显延长。

6 细胞培养基片^[8]

在 75% 醋酸溶液中将角蛋白和壳聚糖两种生物聚合体混合,用溶铸法制备角蛋白-壳聚糖合成膜。无添加剂的角蛋白膜易碎,加入 10~30wt% 壳聚糖可增加膜的强度和柔软性(最大强度 27~34Mpa,最大伸张度 4~9%)。20wt% 甘油也可增强角蛋白膜的柔软性(最大强度 1Mpa,最大伸张度 28%)。将壳聚糖加入含有甘油的角蛋白膜,可提高膜的最大强度到 9~14Mpa,但对最大伸张度影响较小。加入适当的壳聚糖和甘油可调整角蛋白膜的机械特性。与角蛋白膜和壳聚糖膜相比,合成膜的膨胀特性以及膨胀后的机械特性等防水特性得到改善。而且,当细菌悬浮液经合成膜处理后,由于膜对细菌的不可逆吸收,降低了细菌数。此膜支持成纤维细胞的附着和增生,可作为一种较好的哺乳细胞培养基片。

7 吸收苯酚的壳聚糖膜^[9]

苯酚是一种重要的工业化学试剂,具有挥发性,可造成空气污染。含有 p-甲酚的蒸汽与涂有酪氨酸酶的壳聚糖膜接触,可发现蒸汽中无甲酚;当涂有氨基酸酶的壳聚糖膜与含有甲酚的蒸汽接触时,其紫外吸收发生明显的变化;当含有氧的复合底物存在时,酪氨酸酶壳聚糖膜只与甲酚蒸汽反应。这些说明挥发性苯酚与酪氨酸酶反应,并可被壳聚糖膜化学吸收。进一步的研究证明酪氨酸酶壳聚糖膜可用于检测和除去苯酚蒸汽。

8 渗透汽化膜

壳聚糖是含有杂环的半刚性高分子,结晶度低,分子排列松散,自由体积大,对水的选择性是通过分子键上的氨基和羟基作用,且壳聚糖具有较高机械强度,可制成自载膜。张颖等^[10]以脱乙酰化度为 77.5% 和 98.2% 的壳聚糖,分别制膜,用于乙醇/水混合物的分离,在同样条件下,高脱乙酰化度的 CS 膜分离因子大于而通量则低于低脱乙酰化度的 CS 膜,从而可改善 PV 性能。当料液中水含量较多,温度升高时,分离系数上升。膜厚增加,渗透通量下降而分离因子上升。此膜的分离性能主要取决于水和乙醇在膜界面上的溶解吸附平衡。

9 合金膜

纪平雄等^[11]采用 20g/L 的壳聚糖和 20g/L 的丝素按 5

: 1 的体积比混合进行干燥,同时,在干燥前向混合液中加入 ϕ 为 0.250% 的戊二醛,以更多地破坏壳聚糖链本身之间的氢键,获得更多的自由氨基,从而提高酶的固定化效果和固定化酶的反应能力。将丝素和壳聚糖两种天然高分子物质共混,制成合金膜,柔韧性好,在不同 pH 值下的溶胀度稳定,具有亲水性强,含游离氨基多等优点。此膜不但克服了单一组分膜的缺点,同时壳聚糖中的氨基具荷正电性,与丝素共混后可中和丝素的荷负电性,是固定化酶尤其是固定化荷电负性酶的优良载体。

10 亲和层析膜^[12]

以纤维素膜为基质,用过碘酸钠活化后,键合壳聚糖配基,制成亲和层析膜。此膜在离子强度为 01~04, pH 值 6~8,流速 2~6mL/min 范围内去除效果最佳。此膜所键合的亲亲和配基壳聚糖的分子结构类似于内毒素分子中的糖基,有很好的生物相容性;而且壳聚糖分子中含带正电性氨基,能与内毒素分子中的带负电磷酸根基团相结合。可用于去除人血白蛋白溶液、氯化可的松注射液、右旋糖苷 40 葡萄糖注射液中的内毒素,去除率在 95% 左右;用于去除溶菌酶溶液、盐酸丁卡因注射液中的内毒素,去除率在 80% 以上。

11 杂化材料膜

利用溶胶凝胶工艺制备材料,可避免高温,得到均匀的多组分体系。杨洪等^[13]通过溶胶凝胶方法,将壳聚糖盐酸溶液与正硅酸乙酯混合,得到一种杂化材料。

壳聚糖具有良好的成膜性,可制备不同的膜,应用于许多领域。因而,我们应利用其此特性,进行深入而广泛的研究,扩大其在各领域中的应用。

参考文献

- [1] 沈锋,杨丽芳,成国祥,等.壳聚糖-聚醚共混超滤膜的制备与性能[J].天津大学学报,2000,33(3):404.
- [2] 喻胜飞,叶菊招,郎雪梅,等.壳聚糖活性炭共混超滤膜的研制[J].水处理技术,1999,25(5):255.
- [3] 顾震宇,李文俊.壳聚糖溶液冷冻诱导相分离——一种制备高孔隙率膜的新方法[J].科学通报,1999,44(9):933.
- [4] 陈洁,曹春雨,吴海芳.生物可降解包装膜[J].无锡轻工大学学报,2000,19(4):354.
- [5] 彭湘红,王敏娟,陆茜,等.氧氟沙星-壳聚糖-明胶共混膜的制备及表征[J].精细化工,2000,17(6):325.
- [6] Mi FL, Tan YC, Liang HC, et al. In vitro evaluation of a chitosan membrane cross-linked with genipin[J]. J Biomater Sci Polym Ed, 2001, 12(8):835.
- [7] 赵常志,韩梅,丁保军,等.壳聚糖包埋 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{SiO}_2$ 复合膜电极电化学发光特性[J].大连理工大学学报,2000,40(5):550.
- [8] Tanabe T, Okitsu N, Tachibana A, et al. Preparation and characterization of keratin-chitosan composite film[J]. Biomaterials, 2002,23(3):817.
- [9] Wu LQ, Chen T, Wallace KK, et al. Enzymatic coupling of phenol vapors onto chitosan[J]. Biotechnol Bioeng, 2001,76(4):325.

- [10] 张颖, 乔迁, 王哲. 壳聚糖膜分离乙醇/水溶液的渗透汽化性能研究[J]. 水处理技术, 2001, 27(3): 142.
- [11] 纪平雄, 侯珺, 徐凤彩. 壳聚糖-丝素合金膜的制备及性状研究[J]. 华南农业大学学报, 2001, 22(2): 59.
- [12] 魏桂林, 商振华, 于亿年, 等. 纤维素亲和层析膜用于去除医药

制剂中的内毒素[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(4): 52.

- [13] 杨洪, 邬旭然, 孔景临. 壳聚糖/SiO₂ 杂化材料制备的研究[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(3): 329.

收稿日期: 2003-05-23