

用虾、蟹壳制取止血海绵

李凝 卢玉平 张小刚 康晓军

(桂林工学院材料工程系 541004)

摘要 甲壳素是一种广泛存在自然界,性能优良的天然高分子材料。用虾壳经除盐,去蛋白处理后,用50%的NaOH溶液在110℃的温度下脱乙酰基制备壳聚糖;以1:9的稀醋酸溶作溶剂,氯化钡作催化剂,甲苯二异氰酸酯作发泡剂、交联剂,使壳聚糖与PVA-124进行交联成膜,发泡用氨水洗成中性后在80℃的红外灯烘箱下烘干,制得止血海绵。

关键词 虾;甲壳素;壳聚糖;交联;发泡

分类号 O636.1; R82.740.2*

虾、蟹壳中含有大量的甲壳素,化学名称为聚-1-4-2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D葡萄糖或聚-N乙酰-D-葡萄糖胺。将虾、蟹壳经稀酸、稀碱处理,脱去蛋白质和无机盐,就可以得到甲壳质。对于甲壳质的研究开发利用,受到越来越多的国家重视。制造甲壳质海绵是用含有氧化锂的二甲基乙酰胺作溶剂,成本较高^[1-4]。而用以下方法制成甲壳质医用海绵,工艺简单,无污染。

1 实验部分

1.1 原料

漓江虾壳,盐酸(化学纯),氢氧化钠(化学纯),PVA-124(进口分装),冰醋酸(化学纯),甲苯二异氰酸酯(化学纯),氯化钡(化学纯),氯化锂,硝酸铋(化学纯)。

1.2 实验方法

(1) 虾壳的预处理。洗净虾壳,用15%的盐酸浸泡48h后洗成中性,然后再用2 mol/L的NaOH溶液煮4h,洗至中性,烘干,粉碎,得粗甲壳质。

(2) 将粗甲壳质用2 mol/L的HCl浸泡48h,充分脱去无机盐后洗成中性,再用1 mol/L的NaOH在100℃处理12h,洗成中性后烘干,得到粗甲壳质。

(3) 将上步产品用5%的KMnO₄溶液进行脱色,并用草酸还原,得到精产品甲壳质。

(4) 甲壳质用50%的NaOH脱除乙酰基,得壳聚糖。

(5) 将壳聚糖与PVA-124按不同配比溶于稀醋酸中,加入氯化钡溶液,在一定温度时间下进行交联后加入发泡剂,在一定温度下发泡,用氨水洗成中性并干燥,得到止血海绵。

* 1998-09-09收稿,1998-11-03改回。

第一作者简介:李凝,男,1970年出生,助教,化学工程专业。

2 结果与讨论

2.1 制备壳聚糖的影响因素

着重考察了温度、时间和 NaOH 的浓度对甲壳质脱乙酰度的影响。壳聚糖的转化率用处理后的滤渣在稀盐酸中的溶解情况来定性考察^[9]。

(1) NaOH 溶液的浓度。在 100 ℃, 反应时间为 2 h 的条件下, 用不同浓度的 NaOH 溶液制取的壳聚糖, 考察其在 100 mL 中 1% 的醋酸溶液中的溶解性, 从表 1 的结果可以看出, 随着浓度的增加, 得到的壳聚糖溶解度增大, 当浓度超过 50% 时增加缓慢, 浓度大于 65% 时反而有所降低。故选用 50% 的 NaOH 溶液。

(2) 温度。实验条件为: NaOH 浓度 (w) 为 50%, 脱乙酰基反应时间为 2 h。改变温度, 结果为: 58 ℃ 时, 溶解度 $s=0$; 70 ℃ 时, $s=8.43$ g; 80 ℃ 时, $s=26.32$ g; 80 ℃, $s=26.32$ g; 110 ℃ 时, $s=28$ g。因

此升高温度有利于甲壳质脱乙酰反应, 温度达到 110 ℃ 时, 制得的壳聚糖溶解度最大。

(3) 反应时间。实验条件: NaOH 溶液浓度 (w) 为 50%, 反应温度 110 ℃, 改变反应时间结果为: $t=1$ h, $s=11.74$ g; $t=1.5$ h, $s=30.52$ g; $t=2$ h, $s=44.67$ g; $t=2.5$ h, $s=46.82$ g; $t=3$ h, $s=49.33$ g。反应时间低于 2 h, 壳聚糖产率不高, 随着反应时间的延长, 得到的壳聚糖溶解度增大, 但时间增大得到的产品粘度下降。所以时间控制在 2~3 h。

综上所述, 在 110 ℃ 时用 50% 的碱溶液处理甲壳质 2~3 h, 可得到脱乙酰度较大的壳聚糖。

2.2 制备止血海绵的影响因素

(1) 壳聚糖与 PVA 的配比。在 100 mL 的三颈瓶中加入 2 g 壳聚糖, 20 mL 稀醋酸和定量的 PVA, 以氯化钼为催化剂, 加热到 80 ℃ 保温 1 h, 然后加入甲苯二异氰酸反应 0.5 h 后, 成型、烘干, 再用氨水洗成中性, 在 80 ℃ 烘干, 结果表明 (表 2), PVA 用量为 1.5 g 时, 效果较好。

(2) 反应时间。实验条件取 1.5 g PVA-24, 其余同上。成型前加热时间不同, 结果表明以 60 min 较为适宜 (表 2)。

表 2 壳聚糖与 PVA 配比及反应时间对海绵的影响

Table 2 Rate of chitosamine and PVA and reaction time influence on sponge

		m (PVA) / g					反应时间 t / min			
		0.5	0.8	1.0	1.5	1.8	20	40	60	80
成膜、发泡情况	不成膜	成膜 发泡后塌陷	成膜 发泡后塌陷	成膜 发泡较好	成膜 发泡不均匀	不成膜	膜脆 发泡塌	膜韧均 匀发泡		延展性差
吸水量 w / %		368.0	473.2	691.2	638.7	溶解	258.6	408.1	376.4	

(3) 反应温度。实验条件: 反应时间为 1 h, 其余同 (1)。改变加热温度, 成型效果不同, 当控制在 80 ℃ 时, 效果好 (表 3)。

(4) 催化剂种类。实验条件: 壳聚糖与 PVA 配比为 2:1.5, 反应时间为 1 h, 反应温度为 80 °C。用不同的催化剂, 结果表明(表 3), 以氯化钯作催化剂效果最好。

表 3 反应温度及催化剂种类对海绵的影响

Table 3 Reaction temperature and some catalyst influence on sponge

	反应温度/ °C					催化剂种类			
	30	40	60	80	100	氯化钯	氯化锂	硝酸铋	硫酸铈铵
成膜、发泡情况	差	较差	较好	好	有结焦现象	好	较好	有凝团	
吸水量 w/ %	105.2	252.1	349.0	718.5	598.7	701.6	587.6	423.7	401.3

(5) 干燥温度。实验条件同(1), 采用不同的干燥方式, 观察成膜情况: 自然晾干, 成膜、发泡不好, 吸水量 608.3%; 烘箱 80 °C, 成膜、发泡后塌陷, 吸水量 680.4%; 红外灯 80 °C 烤干, 成膜、发泡好, 吸水量 711.2%; 红外灯 120 °C 烤干, 膜裂、泡陷, 吸水量 674.6%。因此, 以红外灯 80 °C 烘干后的效果好。

3 结 论

(1) 甲壳质脱乙酰反应的最佳实验条件: NaOH 浓度 (w) 为 50%, 温度为 110 °C, 反应 2~3 h。

(2) 壳聚糖与 PVA 交联成海绵的最佳条件: 壳聚糖:PVA = 4:3, 80 °C 下加热 1 h, 催化剂为氯化钯, 80 °C 红外灯下烘干。

参 考 文 献

- 1 沈长洲, 游思慧. 甲壳质应用进展. 化工进展, 1997, (1): 56~60
- 2 夏文水, 陈 洁. 甲壳素和壳聚糖的化学改性及其应用. 无锡轻工业学院学报, 1994, 13 (2): 162~169
- 3 陈 盛, 陈祥旭, 黄丽梅, 等. 甲壳素脱乙酰度方法及测定比. 化学世界, 1996, (8): 419~422
- 4 高怀生, 黄是是. 壳聚糖结构分析. 天津化工, 1996, (4): 21~22
- 5 翟秀静, 刘晓霞, 李 艺, 等. 壳聚糖制膜研究. 化学世界, 1995, (6): 302~305

MAKING HAEMOSTATIC SPONGE WITH SHELL OF SHRIMP AND CRAB

Li Ning Lu Yuping Zhang Xiaogang Kang Xiaojun

(Department of Materials Engineering, GuiLin Institute of Technology)

Abstract Chitin is a nature high-level molecular material. This paper deals with making stop bleeding sponge with dried small shrimps. Firstly breaking away with inorganic salt and proteir in the dried small shrimps with acid and NaOH, secondly, taking off vinyl- in the chitin with 50% NaOH, temperature is 110 °C. the last, reacting with chitosamine and PVA-124 make stop bleeding sponge were produced, catalyst is PdCl₂. The sponge film and sparkce is setatisfaction.

Key words shrimp; chitin; chitosamine; packing; giving out bubble