

医药与日化原料

壳聚糖/ β -甘油磷酸钠混合比对溶液- 凝胶转变性能的影响

姚勇波^{1,2}, 周志军^{3*}, 申屠宝卿^{1*}, 张军峰⁴, 徐华伟⁴, 祝玲玲²

[1. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027; 2. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001; 3. 浙江禾欣新材料有限公司, 浙江 嘉兴 314033; 4. 禾欣可乐丽超纤皮(嘉兴)有限公司, 浙江 嘉兴 314033]

摘要: 将质量分数为 2% 壳聚糖溶液 (以浓度为 0.1 mol/L 的稀盐酸为溶剂) 与质量分数为 24% 的 β -甘油磷酸钠 (β -GP) 水溶液按不同体积比混合后配成壳聚糖/ β -GP 溶液, 再制成壳聚糖/ β -GP 膜。通过动态流变实验测定壳聚糖/ β -GP 溶液的储能模量与损耗模量, 用 SEM、XRD 表征壳聚糖/ β -GP 膜的结构。结果发现, 4 °C 时, 壳聚糖/ β -GP 溶液保持稳定的溶液状态; 25 °C 下壳聚糖/ β -GP 溶液能保持溶液状态 700 s, 体积比为 6 : 4 的壳聚糖/ β -GP 溶液 (CP64) 开始形成弱凝胶; 温度 > 30 °C 后, 壳聚糖/ β -GP 溶液迅速发生溶液-凝胶的转变, β -GP 溶液加入量的增加不仅能提高溶液-凝胶转变速率, 还能使壳聚糖膜的结构更疏松。壳聚糖溶液/ β -GP 溶液体积比变化能影响溶液-凝胶转变过程, 调控壳聚糖/ β -GP 膜的结构。

关键词: 壳聚糖; β -甘油磷酸钠; 流变; 热致溶液-凝胶转变; 相互作用; 医药原料

中图分类号: TQ152; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2527-07

Effect of chitosan-sodium β -glycerophosphate mixing ratio on the sol-gel transition properties

YAO Yongbo^{1,2}, ZHOU Zhijun^{3*}, SHENTU Baoqing^{1*},
ZHANG Junfeng⁴, XU Huawei⁴, ZHU Lingling²

[1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; 2. School of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, Zhejiang, China; 3. Zhejiang Hexin New Material Co., Ltd., Jiaxing 314033, Zhejiang, China; 4. Hexin Kuraray Micro Fiber Leather (Jiaxing) Co., Ltd., Jiaxing 314033, Zhejiang, China]

Abstract: Chitosan/sodium β -glycerophosphate (β -GP) solution was prepared by adding β -GP aqueous solution (mass fraction 24%) slowly in chitosan solution (mass fraction 2% with 0.1 mol/L hydrochloric acid solution as solvent) with different volume ratio, and then chitosan/ β -GP film was fabricated from the solution obtained above. The storage modulus and loss modulus of chitosan/ β -GP solution was analyzed by dynamic geology, and the structure of chitosan/ β -GP film was characterized by SEM and XRD. The results showed that the chitosan/ β -GP solution was stable at 4 °C, while could maintain the stable solution state for 700 s at 25 °C. The solution with volume ratio of chitosan solution to β -GP solution at 6 : 4 formed weak gel (CP64) at 25 °C. When the temperature was above 30 °C, sol-gel transition occurred quickly. With the amount of β -GP solution added increased, the solution-gel transformation rate was improved and the structure of chitosan film became looser. Therefore, the volume ratio of chitosan/ β -GP solution could affect the solution-gel transition process and regulate the structure of chitosan/ β -GP membrane.

Key words: chitosan; sodium β -glycerophosphate; rheology; thermally induced solution-gel transition; interaction; drug materials

收稿日期: 2022-04-24; 定用日期: 2022-07-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220391

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (21704034)

作者简介: 姚勇波 (1986—), 男, 副教授。联系人: 周志军 (1974—), 男, 高级工程师, E-mail: zhouzj@hexin-puleather.com; 申屠宝卿 (1965—), 女, 教授, E-mail: shentu@zju.edu.cn。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰化产物,是分子结构中含有氨基基团的天然碱性多糖^[1]。壳聚糖能够溶于稀酸并形成壳聚糖溶液,用于食品、轻化、纺织等领域^[2-3]。2000年,CHENITE等^[4-5]在温度约为4℃下将 β -甘油磷酸钠(β -GP)溶液逐滴滴入壳聚糖溶液,壳聚糖/ β -GP溶液的pH逐渐升高至7,但仍保持溶液状态,温度升高至37℃,壳聚糖/ β -GP溶液转变为凝胶。利用人体温度可使壳聚糖/ β -GP发生溶液-凝胶转变的特点,壳聚糖/ β -GP被制成载药载体、细胞支架与可注射凝胶等医用材料^[6]。例如,加拿大BioSyntech公司开发的BST-GELTM可注射凝胶,已实现商品化应用^[7]。

众多学者对壳聚糖/ β -GP热致溶液-凝胶转变的机理进行了研究。壳聚糖分子链上氨基基团的解离常数($\text{p}K_{\text{a}}$)为6.3。pH小于6时,壳聚糖分子链上带正电荷的质子化氨基的相互排斥作用强于分子链间氢键的相互作用。因此,壳聚糖质子化氨基的排斥作用是壳聚糖溶解于稀酸的驱动力^[4]。向低温(如温度为4℃)壳聚糖溶液中逐渐滴入 β -GP, β -GP的磷酸根与壳聚糖氨基发生静电相互作用。 β -GP的羟基与周围水分子形成分子间氢键并形成包围壳聚糖分子链的水合层,水合层能够避免壳聚糖分子链间的接触以及由此导致的絮凝。温度升高(如37℃)使壳聚糖分子链上的质子传递到 β -GP,壳聚糖/ β -GP从溶液状态转变为凝胶状态。由此可知,壳聚糖/ β -GP发生热致溶液-凝胶转变过程, β -GP的磷酸根与羟基均发挥必不可少的作用。与 β -GP结构类似的物质,如 α -甘油磷酸钠、D-葡萄糖-6-磷酸、4-吗啉乙磺酸等多羟基磷酸盐都能使壳聚糖溶液发生热致溶液-凝胶转变过程^[8]。进一步的研究发现,壳聚糖浓度、 β -GP浓度、温度等均会影响溶液-凝胶转变过程^[9]。CHO等^[10]通过流变学研究表明,壳聚糖与 β -GP的浓度越高,凝胶形成速度越快、力学性能越好。AHMADI等^[11]通过流变与低场核磁研究发现,30℃是壳聚糖/ β -GP溶液-凝胶转变的阈值;低于30℃时,凝胶形成速度慢,强度低;高于30℃后,凝胶形成速度快,强度高。

壳聚糖/ β -GP溶液性质的影响因素还包括制备工艺。壳聚糖/ β -GP溶液的制备是将 β -GP溶液缓慢加入搅拌中的壳聚糖溶液,避免壳聚糖溶液的絮凝。混合溶液中壳聚糖浓度逐渐降低, β -GP浓度增大。壳聚糖/ β -GP溶液-凝胶转变已有大量研究,但是混合过程中壳聚糖/ β -GP溶液混合比的变化对体系性质的影响并不明确。本文通过动态流变方法研究混合过程中两种溶液体积比对体系储能模量(G')、损耗模量(G'')的影响,分析不同体积比壳聚糖/ β -GP溶液的热致溶液-凝胶转变过程。结合壳聚糖/ β -GP溶液制膜的结构与性能,研究混合过程壳聚糖与

β -GP的相互作用关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖〔黏均相对分子量(简称黏均分子量)为 1.31×10^5 ,脱乙酰度为90%],AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;五水合 β -甘油磷酸钠($\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、稀盐酸(质量分数36.5%)、NaOH,AR,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

Discovery HR2型旋转流变仪,美国TA公司;Phenom Pro型扫描电子显微镜(SEM),荷兰飞纳公司;D8 Advance SS型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司。

1.2 方法

1.2.1 壳聚糖/ β -GP混合溶液的制备

首先,将壳聚糖溶解在浓度为0.1 mol/L的稀盐酸中配成质量分数为2%的壳聚糖溶液;将五水合 β -甘油磷酸钠溶解在去离子水中配成质量分数为24%的 β -GP水溶液。4℃下,将 β -GP溶液逐滴滴入壳聚糖溶液,得到总液量为20 mL的壳聚糖/ β -GP混合溶液。其中,壳聚糖溶液与 β -GP溶液的体积比分别为8:2、7:3、6:4,得到的混合溶液分别标记为CP82、CP73、CP64,未添加 β -GP的纯壳聚糖溶液标记为CH。

1.2.2 膜的制备

纯壳聚糖膜:将20 mL壳聚糖溶液倒入直径为10 cm玻璃表面皿,溶液流延并铺满玻璃表面皿底部。将铺满壳聚糖溶液的玻璃表面皿浸没在质量分数为1%的NaOH溶液中并保持5 h,均匀平铺的壳聚糖溶液凝固成膜。将制成的膜用去离子水清洗3遍,放入50℃真空烘箱干燥3 h,制得干膜,标记为CH-M。

壳聚糖/ β -GP膜:4℃下,将20 mL壳聚糖/ β -GP混合溶液倒入直径为10 cm的玻璃表面皿,待壳聚糖/ β -GP溶液流延并铺满表面皿底部,将玻璃表面皿放入温度为37℃的烘箱并保持0.5 h,使壳聚糖/ β -GP溶液转变为凝胶。将壳聚糖/ β -GP凝胶浸没在质量分数为1%的NaOH溶液中并保持5 h,继而用去离子水清洗3遍,放入50℃真空烘箱干燥3 h,制得壳聚糖/ β -GP干膜,根据壳聚糖溶液与 β -GP溶液的体积比,将干膜分别标记为CP82-M、CP73-M、CP64-M。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

SEM:通过刀片切断得到壳聚糖膜的新鲜断面,观测前对壳聚糖膜喷金处理,加速电压为5 kV。
XRD:采用 Cu K_α 射线,扫描速率为2(°)/min,扫

描范围为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。吸水性能: 采用丁琳等^[12]的方法测定, 将壳聚糖膜放入 50°C 烘箱内干燥至恒重, 称量并记录壳聚糖膜初始质量为 m_0 。将膜浸入去离子水, 24 h 后取出并用滤纸擦去膜表面的水分, 称重并记录质量为 m 。膜的吸水率按下式计算:

$$S/\% = (m - m_0) / m_0 \times 100$$

式中: S 为吸水率, %; m_0 为烘干壳聚糖膜的质量, g; m 为吸水后壳聚糖膜的质量, g。

1.3.2 动态流变性能测试

动态剪切频率扫描: 采用直径为 60 mm 的平行板, 间隙为 1 mm。剪切频率范围为 $100\sim 0.1\text{ rad/s}$, 应变为 10%, 温度为 $25、37^{\circ}\text{C}$ 。

动态温度扫描: 采用直径为 60 mm 的平行板, 间隙为 1 mm。温度范围为 $4\sim 60^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 频率为 0.1 rad/s , 应变为 1%。

动态时间扫描: 采用直径为 60 mm 的平行板, 间隙为 1 mm。频率为 0.1 rad/s , 应变为 1%, 时间为 2400 s, 测试温度为 $4、25、37^{\circ}\text{C}$ 。样品初始温度为 4°C , 升高到测试温度时开始动态时间扫描。从 4°C 升高到 25°C 用时约为 20 s, 从 4°C 升高到 37°C 用时约为 30 s。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖/ β -GP 溶液体积比对溶液-凝胶转变的影响

不同温度下壳聚糖/ β -GP 溶液复数黏度随剪切频率的变化如图 1 所示。

如图 1a 所示, 温度为 25°C 时, 壳聚糖/ β -GP 溶液复数黏度随剪切频率的增加而逐渐降低, 呈现出假塑型流体剪切变稀的特征^[13]。随着 β -GP 溶液加入量的增加, 壳聚糖浓度降低, 溶液的黏度也相应减小。图 1b 是温度为 37°C 时壳聚糖/ β -GP 溶液的复数黏度随剪切频率的变化曲线。样品 CH 为纯壳聚糖溶液, 其复数黏度变化规律与 25°C 时一致, 说明溶液性质未发生变化。样品 CP82、CP73、CP64 中加入 β -GP 溶液, 低剪切频率时复数黏度快速下降。黏度下降是物理交联点、缠结点、

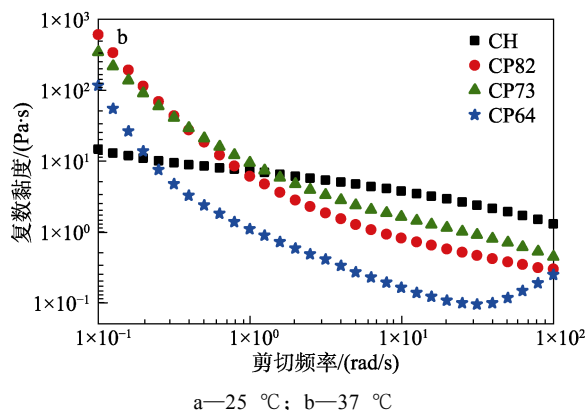
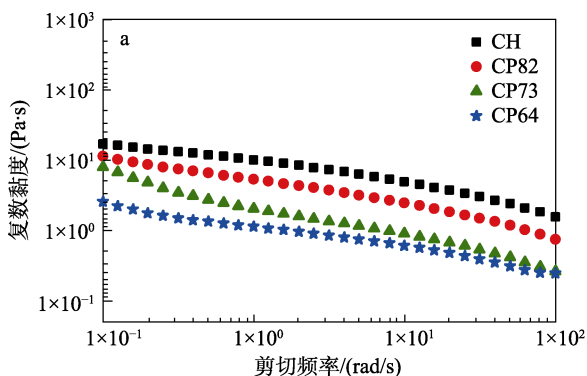


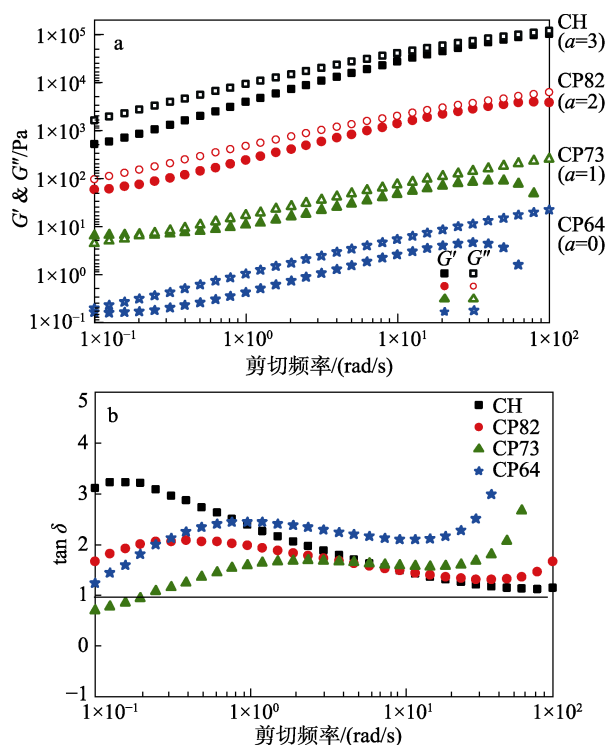
图 1 不同温度下壳聚糖/ β -GP 溶液复数黏度随剪切频率的变化

Fig. 1 Variation of complex viscosity with shear frequency of chitosan/ β -GP solution at different temperatures

范德华力、氢键等被破坏的体现。温度升高使壳聚糖/ β -GP 溶液中物质间相互作用发生变化, 低剪切应力即可改变体系的物理交联点。

高分子流体分为黏弹性流体、凝胶与黏性流体。 G' 、 G'' 、损耗角正切 ($\tan\delta = G''/G'$) 等动态流变数据可用于判断流体类型。当 $\tan\delta > 1$ 时主要表现为流体性质; $\tan\delta < 1$ 时主要表现为固体性质; 当 $G' = G''$, 即 $\tan\delta = 1$ 时定义为凝胶点^[14-15]。不同温度下, 壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 、 $\tan\delta$ 随剪切频率的变化如图 2 所示。

图 2a、b 是 25°C 时壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 、 $\tan\delta$ 随剪切频率的变化曲线。当频率大于 0.2 rad/s 后, $G' < G''$, $\tan\delta > 1$, 溶液主要表现为黏性为主的流体特性。



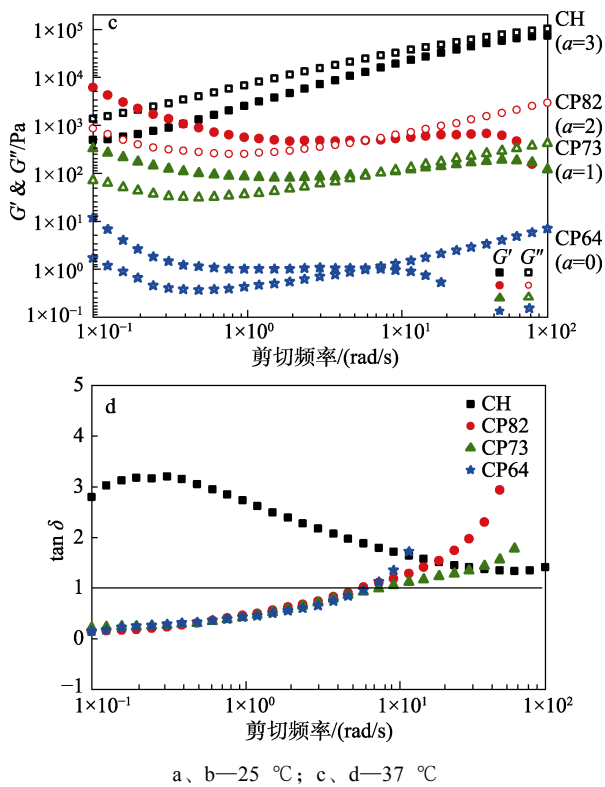


图 2 不同温度下,壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ 随剪切频率的变化 (为了避免 G' 、 G'' 曲线的重叠,图中 G' 、 G'' 数值 $\times 10^a$)
 Fig. 2 G' 、 G'' and $\tan \delta$ as a function of angular frequency of chitosan/ β -GP solution at different temperatures (In order to avoid overlap, the value of G' 、 $G'' \times 10^a$)

图 2c、d 是 37 °C 时壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 与 $\tan \delta$ 随剪切频率的变化。纯壳聚糖溶液 (CH) 的 $\tan \delta > 1$, 依旧表现为黏性为主的流体特性。随 β -GP 溶液加入量的增加 (样品 CP82、CP73、CP64), 低频率区间内 $G' > G''$ 、 $\tan \delta < 1$, G' 、 G'' 随着剪切频率的增加而相交。温度从 25 °C 升高至 37 °C, 溶液性质从以黏性为主流体特性转变为黏弹性固体特性。原因在于, 温度升高使壳聚糖/ β -GP 溶液发生了热致溶液-凝胶转变。壳聚糖分子链间存在氢键作用并形成三维网络结构^[15-16]。对比图 2d 中 $\tan \delta = 1$ 时不同样品对应的剪切频率, 发现 β -GP 溶液加入量的变化不改变溶液-凝胶转变时的剪切频率, 说明剪切应力不是溶液-凝胶转变的影响因素。温度是引起壳聚糖/ β -GP 溶液-凝胶转变的核心因素。升温过程中壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 的变化如图 3 所示。

如图 3a 所示, 温度低于 25 °C 时, 纯壳聚糖溶液 G' 、 G'' 随温度升高而降低, 溶液黏弹性的变化与壳聚糖分子链热运动增强有关。当温度从 25 °C 升至 60 °C 时, 纯壳聚糖溶液的 G' 随温度的升高而升高。这可能是温度升高改变了壳聚糖氨基的解离常数, 影响了其溶解性能^[17]。

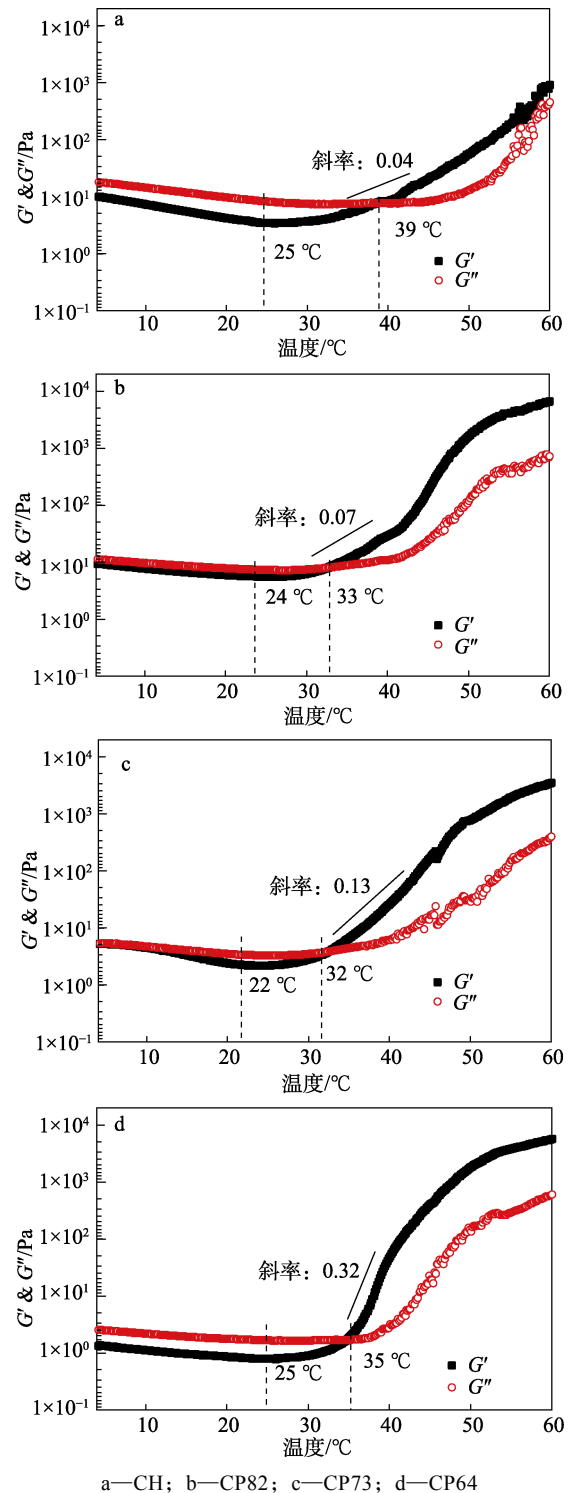


图 3 升温过程中壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 的变化
 Fig. 3 Variation of G' 、 G'' of chitosan/ β -GP solution during heating process

升温过程中壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 的变化如图 3b~d 所示。当温度超过 25 °C 后, G' 开始增加; 从 30 °C 开始, G' 增加速度明显变快。用 $\lg G'$ 随温度变化的斜率表示 G' 的变化速率, 结果如表 1 所示。 β -GP 溶液加入量越高, 斜率越大, 说明 β -GP 溶液加入量的增加能够提高溶液-凝胶转变速率。因为 β -GP 含量增加, 壳聚糖分子链上的质子能够更快地

传递到 β -GP, 溶液-凝胶转变速率加快。 G' 、 G'' 相交时的温度^[17], 即溶液-凝胶转变温度为 32~35 $^{\circ}\text{C}$ 。壳聚糖溶液/ β -GP 溶液体积比的变化未明显改变溶液-凝胶转变温度。

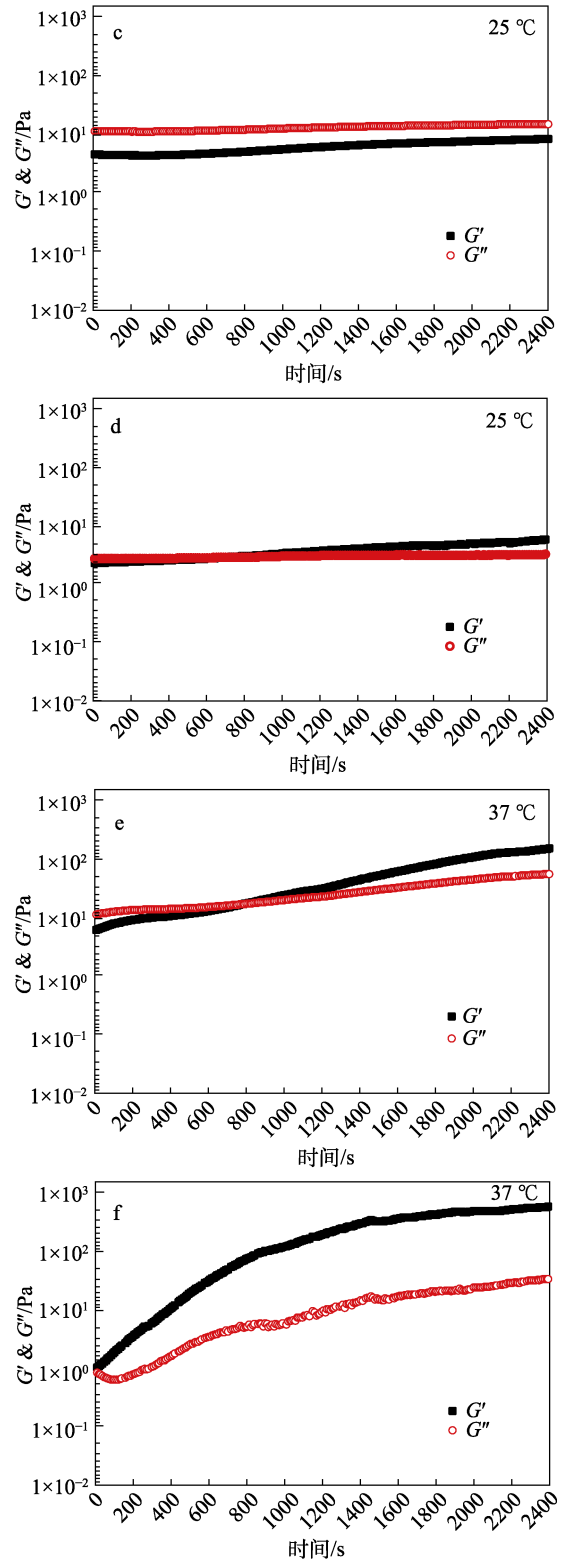
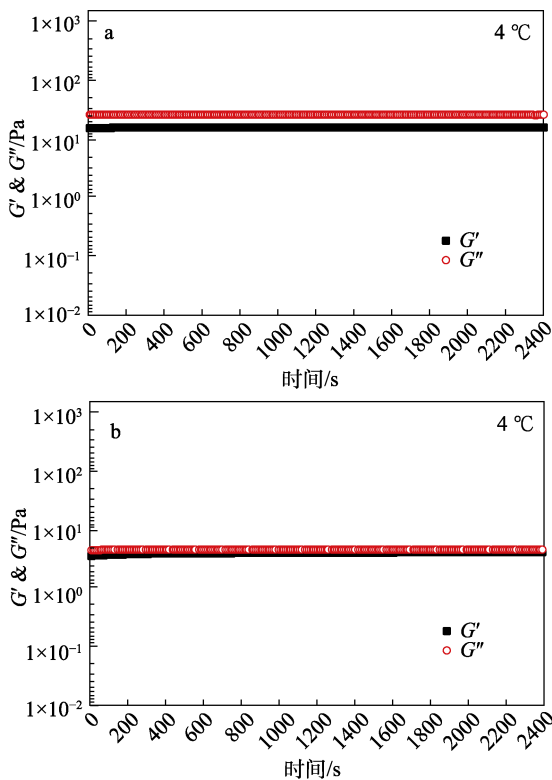
表 1 升温过程壳聚糖/ β -GP 溶液-凝胶转变参数

Table 1 Parameters of sol-gel transition of chitosan/ β -GP during heating process

样品名	G' 上升的初始温度/ $^{\circ}\text{C}$	溶液-凝胶转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\lg G'$ 随温度变化的斜率
CH	25	39	0.04
CP82	24	33	0.07
CP73	22	32	0.13
CP64	25	35	0.32

在研究温度对壳聚糖/ β -GP 溶液溶液-凝胶转变的影响基础上, 进一步探讨不同温度下壳聚糖/ β -GP 溶液溶液-凝胶转变时间。图 4a、b 是温度为 4 $^{\circ}\text{C}$ 时纯壳聚糖溶液 (样品 CH) 与壳聚糖/ β -GP 溶液 (样品 CP64) 的 G' 、 G'' 随时间的变化。可以看出, 纯壳聚糖溶液与壳聚糖/ β -GP 溶液的 G' 、 G'' 与时间不存在依赖性, 说明两种溶液都能够稳定保存。

图 4c、d 是温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时纯壳聚糖溶液 (样品 CH) 与壳聚糖/ β -GP 溶液 (样品 CP64) 的 G' 、 G'' 随时间的变化。可以看出, 纯壳聚糖溶液的 G' 、 G'' 随时间的增加略有提高, 室温下长时间存放纯壳聚糖溶液会影响其性质。壳聚糖/ β -GP 溶液在 700 s 时 G' 、 G'' 发生交叉, 由黏性流体转变为黏弹性固体。说明 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 壳聚糖/ β -GP 溶液也会缓慢地形成弱凝胶。



a、c、e—CH; b、d、f—CP64

图 4 不同温度下壳聚糖/ β -GP 溶液 G' 、 G'' 随时间的变化
Fig. 4 Variation of G' 、 G'' of chitosan/ β -GP solution with time at different temperatures

图 4e、f 是 37 $^{\circ}\text{C}$ 时纯壳聚糖溶液 (样品 CH) 与壳聚糖/ β -GP 溶液 (样品 CP64) 的 G' 、 G'' 随时间的变化。可以看出, 纯壳聚糖溶液 G' 随时间缓慢上升, 800 s 后 G' 大于 G'' 。此温度下纯壳聚糖溶液

向非均质化发展,可能与壳聚糖质子化氨基数量变化、分子链断裂等因素有关^[18]。计时开始时,壳聚糖/ β -GP 的 G' 大于 G'' 。测试前溶液温度从 4 °C 升高至 25 °C 用时约为 20 s,从 4 °C 升高至 37 °C 用时约为 30 s,说明温度超过 25 °C 后的 10 s 内发生了溶液-凝胶转变。计时开始后 G' 快速上升,凝胶结构进一步形成;900 s 后壳聚糖/ β -GP 体系的 G' 、 G'' 增速减慢;1400 s 后体系 G' 、 G'' 变化较小,凝胶结构趋于稳定。

壳聚糖/ β -GP 溶液体积比对溶液-凝胶转变影响的示意图如图 5 所示。可以看出,温度显著影响壳聚糖/ β -GP 溶液的性质。4 °C 时, β -GP 的磷酸根与壳聚糖存在离子相互作用。 β -GP 的羟基与水分子形成水合层,包裹壳聚糖分子链并避免壳聚糖分子链间氢键的形成^[4-5]。 β -GP 溶液加入量的增加使包裹壳聚糖分子链的水合层更丰富。因此,壳聚糖分子链不易聚集,溶液性质更稳定。温度升至 30 °C 后,壳聚糖分子链上的质子传递至 β -GP。壳聚糖分子链与 β -GP 的相互作用更多,传质过程能够更快发生。也就是说, β -GP 溶液加入量的增加能够提高溶液-凝胶转变速率。

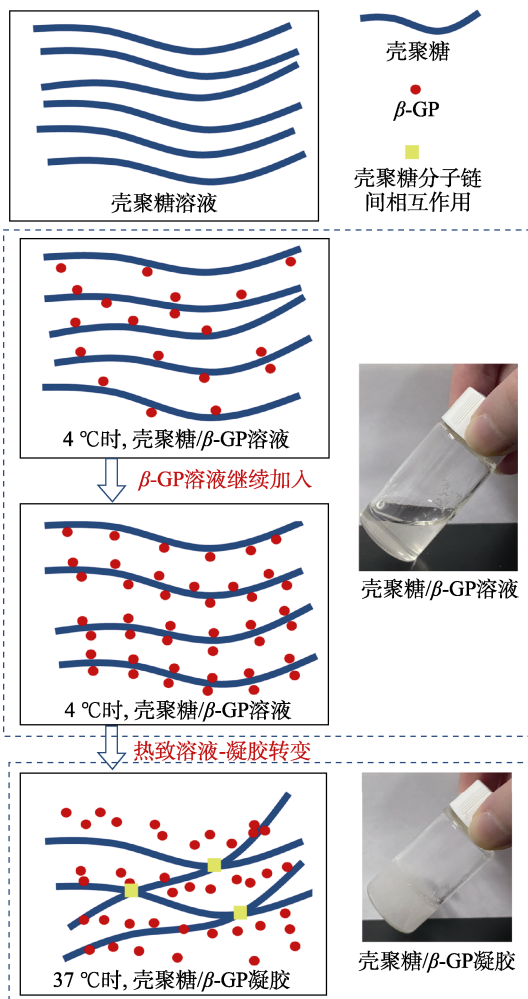
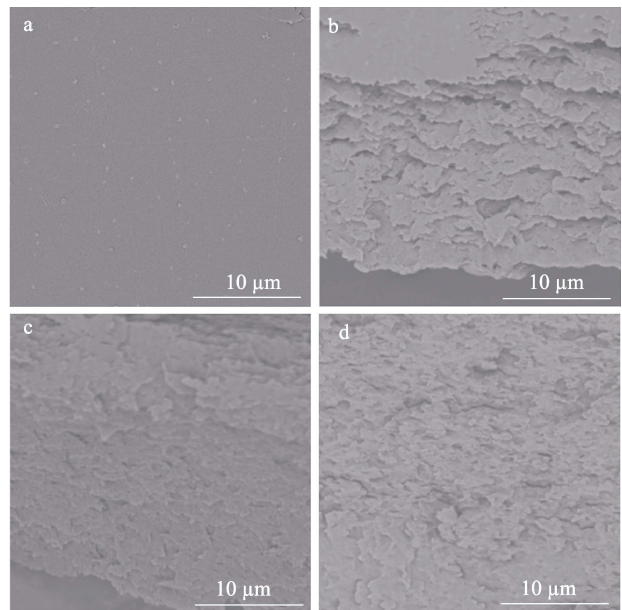


图 5 壳聚糖/ β -GP 溶液溶液-凝胶转变示意图
Fig. 5 Schematic diagram of chitosan/ β -GP sol-gel transition

2.2 膜的结构分析

图 6a 是纯壳聚糖膜断面的 SEM 图。可以看出,断面结构较致密。图 6b~d 是壳聚糖/ β -GP 膜断面的 SEM 图。可以看出,断面粗糙且存在壳聚糖凝胶三维孔隙结构。样品 CP73-M 和 CP64-M 断面孔隙结构比 CP82-M 更均匀与疏松。由此说明, β -GP 溶液加入量增加,壳聚糖浓度降低,使膜的结构更疏松。



a—CH-M; b—CP82-M; c—CP73-M; d—CP64-M

图 6 膜断面的 SEM 图

Fig. 6 SEM of cross section of chitosan membranes

壳聚糖膜的 XRD 图如图 7 所示。可以看出,在 $2\theta=11^\circ$ 、 20° 处出现的峰分别对应壳聚糖结晶结构的 (020) 晶面与 (100) 晶面^[19]。所以,用纯壳聚糖溶液,以 NaOH 为凝固浴制备的纯壳聚糖膜,具有一定的结晶结构。

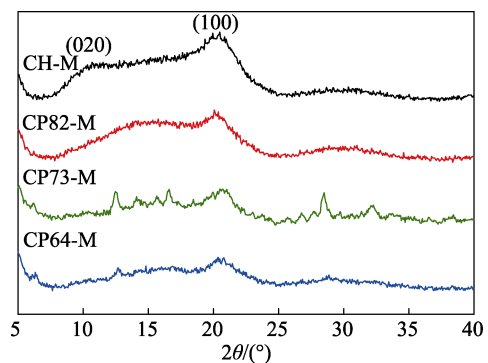


图 7 膜的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of chitosan membranes

从壳聚糖/ β -GP 膜的 XRD 图中可看出,壳聚糖结晶峰不明显,主要表现为无定形结构。 β -GP 溶液加入量的增加使膜的结晶峰强度减弱。因为壳聚糖

聚集态结构形成于溶液-凝胶转变过程, 保存了溶液中无序分散的壳聚糖分子链状态。 β -GP 溶液加入量增多, 壳聚糖浓度降低, 导致分子链间相互作用弱而无法形成有序结构。

壳聚糖膜的吸水性能如图 8 所示。可以看出, 壳聚糖/ β -GP 膜的吸水率高于纯壳聚糖膜。因为凝胶制备的膜内部的孔隙结构具有导水和储水功能。对比样品 CP82-M、CP73-M 和 CP64-M 的吸水率可以发现, β -GP 溶液加入量越多, 制成膜的吸水性能越好。这是由于膜内孔隙结构多且均匀, 能够存储更多的水。

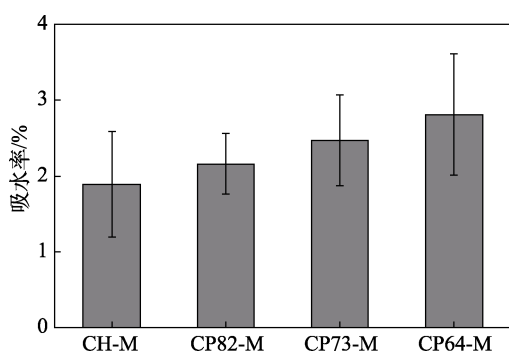


图 8 壳聚糖膜的吸水性能

Fig. 8 Water absorption of chitosan membranes

3 结论

采用 β -GP 溶液 (质量分数 24%) 缓慢加入壳聚糖溶液 (质量分数 2%) 的方法制备壳聚糖/ β -GP 混合溶液。通过动态流变研究 β -GP 溶液加入量对溶液黏弹性的影响。温度是壳聚糖/ β -GP 溶液发生溶液-凝胶转变的决定因素。温度为 4 °C 时, 壳聚糖/ β -GP 溶液性质保持稳定; 温度为 25 °C 时, 700 s 后壳聚糖/ β -GP 溶液形成弱凝胶; 温度为 37 °C 时, 发生快速的溶液-凝胶转变。增加 β -GP 溶液加入量可以提高溶液-凝胶转变速率, 因为 β -GP 浓度增加使壳聚糖分子链上的质子更易传递到 β -GP。通过 XRD 与 SEM 观察壳聚糖凝胶制备的膜, 发现膜具有孔隙结构。制备过程 β -GP 溶液加入量越多, 膜的孔隙越均匀, 吸水性能也越好。

参考文献:

[1] PILLAI C K S, PAUL W, SHARMA C P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(7): 641-678.

[2] WEN H Q (温华强), MA J Y (马家骅), WANG J (王静), *et al.* Preparation of hydrophobic chitosan and its hemostasis[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(8): 1368-1374.

[3] WANY X C (王学川), QIANG T T (强涛涛), REN L F (任龙芳). Chitosan accelerates sustainable development of leather industry [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2006, 23(6): 580-581.

[4] CHENITE A, CHAPUT C, WANG D, *et al.* Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels *in situ*[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(21): 2155-2161.

[5] CHENITE A, BUSCHRMANN M, WANG D, *et al.* Rheological characterisation of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 46(1): 39-47.

[6] BAKSHI P S, SELVAKUMAR D, KADIRVELU K, *et al.* Chitosan as an environment friendly biomaterial-A review on recent modifications and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150(1): 72-83.

[7] ILIESCU M, HOEMANN C, SHIVE M, *et al.* Ultrastructure of hybrid chitosan-glycerol phosphate blood clots by environmental scanning electron microscopy[J]. *Microscopy Research & Technique*, 2008, 71(3): 236-247.

[8] ZHAO Q S, JI Q X, XING K, *et al.* Preparation and characteristics of novel porous hydrogel films based on chitosan and glycerophosphate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(3): 410-416.

[9] ABRAMI M, SIVIELLO C, GRASSI G, *et al.* Investigation on the thermal gelation of chitosan/ β -glycerophosphate solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 214: 110-116.

[10] CHO J, HEUZEY M C, BEGIN A, *et al.* Chitosan and glycerophosphate concentration dependence of solution behaviour and gel point using small amplitude oscillatory rheometry[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(6): 936-945.

[11] AHMADI R, DE BRUJN J D. Biocompatibility and gelation of chitosan-glycerol phosphate hydrogels[J]. *Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, 2008, 86(3): 824-832.

[12] DING L (丁琳), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Synthesis and characterization of internal crosslinking waterborne polyurethane self-matting resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(12): 1334-1339.

[13] WANG Y Z (汪宇泽), FENG Y N (冯阳宁), WU Y (吴宇), *et al.* Preparation and rheological properties of PVC liquid damping materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1109-1114.

[14] WINTER H H, CHAMBON F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point[J]. *Journal of Rheology*, 1986, 30(2): 367-382.

[15] ZHOU L, HE H, LI M, *et al.* Morphological influence of cellulose nanoparticles (CNs) from cottonseed hulls on rheological properties of polyvinyl alcohol/CN suspensions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153: 445-454.

[16] ZHANG L M (张利铭), LIU Z L (刘战丽), WANG X Y (王相友), *et al.* Rheological properties of chitosan/zein blend solutions and thermal behavior of blend films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(3): 374-379.

[17] CLARK A, ROSS-MURPHY S. Structural and mechanical properties of biopolymer gels[J]. *Advances in Polymer Science*, 1987, 83: 157-192.

[18] CHO J, HEUZEY M C, BEGIN A, *et al.* Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 74(4): 500-515.

[19] CHEN C H, WANG F Y, MAO C F, *et al.* Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 43(1): 37-42.