

甲壳素新材料的制备



柳以富^{*}, 吴孟吉

城工学院材料科学与工程学院, 江苏盐城 224001

摘要: 甲壳素作为世界上极其丰富的多糖之一, 同时也是一种有着精良的生物相容性、生物可降解性、绿色无毒无害等特性的材料, 因此使用甲壳素制成的新材料被广泛应用于食品产业、生物医学、卫生安全等领域。甲壳素新材料的发展在一定程度上抑制了传统石油基材料的使用, 改善了生态环境, 但受限于传统提取方法的缺陷, 甲壳素产业化规模和商业化发展仍处于瓶颈阶段。这是由于制备甲壳素新材料一般需要将其溶解提取, 而甲壳素拥有较高的分子量, 分子间存在大量的强氢键使得它的结晶度高。同时甲壳素结构也因其分子间排布规整而比较特殊, 所以甲壳素难以熔融和不溶解于水、碱性溶剂以及绝大多数有机溶剂。因此为了避免因甲壳素提取带来的加工问题本文介绍了直接提取甲壳素和溶解提取甲壳素来制备新材料, 并对甲壳素发展前景提出了展望。

关键词: 甲壳素; 新材料; 制备

DOI: [10.57237/j.cse.2022.01.004](https://doi.org/10.57237/j.cse.2022.01.004)

Preparation of New Materials for Chitin

Liu Yi Fu^{*}, Wu Meng Ji

School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224001, China

Abstract: As one of the extremely rich polysaccharides in the world, chitin is also a material with excellent biocompatibility, biodegradable, green, non-toxic and harmless properties, so the new materials made of chitin are widely used in the food industry, biomedicine, health and safety and other fields. The development of new chitin materials has inhibited the use of traditional petroleum-based materials to some extent and improved the ecological environment. However, due to the defects of traditional extraction methods, the industrialization scale and commercialization of chitin are still in a bottleneck stage. This is due to the preparation of chitin new materials generally need to dissolve and extract it, and chitin has a high molecular weight, the existence of a large number of strong intermolecular hydrogen bonds makes it crystallinity high. At the same time, the structure of chitin is also relatively special due to its regular intermolecular arrangement, so chitin is difficult to melt and does not dissolve in water, alkaline solvents and most organic solvents. Therefore, in order to avoid the processing problems caused by chitin extraction, direct extraction and dissolved chitin extraction are introduced to prepare new materials, and proposed the development prospect of chitin.

Keywords: Chitin; New Material; Preparation

1 介绍

这些年来传统的石油基材料在极大改善我们日常生活的同时, 由于其抗生物降解并易在环境中积累,

^{*}通信作者: 柳以富, 1797242215@qq.com

造成环境污染问题,危害着自然生态环境。因此,越来越多的科研人员研究像甲壳素这种具有生物降解性的生物质资源,以此来弥补传统石油基材料难以处理所带来的环境问题[1]。甲壳素是一种像淀粉一样的可再生资源且在自然界中含量第二多的天然高分子,有望作为传统不可降解的石油基材料潜在替代品,它的研究一直备受关注。甲壳素的化学名称是 β -(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖,分子结构式为(C₈H₁₃O₅N)_n。甲壳素有 β 、 γ 、 α 三种晶体结构,其中 α 晶型存在最多,结构也是最稳定的。但由于甲壳素分子间有较强的氢键作用,导致其溶解性差[2],甲壳素主要存在于昆虫和真菌[3]、虾和蟹甲壳中[4]。全球每年甲壳素的合成产量多达数十亿吨,由于我国的海岸线较长,所以甲壳素对于我国来说是一种极其丰富的自然资源[5]。甲壳素不仅来源丰富,其还具有独特生物活性性、绿色无害、生物降解性、无副作用性[6],使其制备的新材料具有优良的生物相容性、力学性能、电化学性能和吸附性能[7]。此外甲壳素在生物医学、卫生、纺织技术、制药、化妆品、吸收剂和食品包装材料领域具有很大潜力[8]。自从甲壳素发现以来,人们对它不断的研究探索,有望使其成为将来主要的化工原料之一[9]。

2 甲壳素新材料的制备方法

甲壳素作为一种可再生资源,自然界含量排名第二,仅次于纤维素。因其绿色环保可降解而受到了广泛的研究。然而甲壳素自身存在的大量氢键使其难以

被溶解加工,而高效绿色环保的溶解方法少之又少,因此对甲壳素材料的深入研究、高效利用仍时一大难题。目前,对于甲壳素材料的构建主要通过两方面:一、使用特殊提取方法从虾蟹等体内直接提取甲壳素纳米晶或甲壳素纳米纤维,并用它们的悬浮溶液制备甲壳素材料;二、以不同的溶剂体系通过物理过程溶解甲壳素来制备不同功能的再生甲壳素材料。

2.1 直接提取—制备甲壳素新材料

甲壳素分子间存在坚固的 Hydrogen Bond(氢键),因此想要得到纳米甲壳素,需要使用到强机械作用力,目前常用的强机械作用力的方法是高压均质法。在酸性条件下,甲壳素分子带正电荷,高压均质法能将甲壳素打散形成纳米纤维[10]。纳米甲壳素具有高模量、低密度、单位质量所具有的表面积大、来源广泛、抑菌、生物相容性好等优点[11]。吴等人[12]利用一种温和提取法制备了一种 β -甲壳素纳米纤维薄膜。步骤是首先通过酸碱浸泡除去鱿鱼顶骨结构中含有的矿物质和蛋白质纯化 β -甲壳素,然后在酸性条件下进行研磨解纤使甲壳素中排列紧密的微纤丝分离开,进而得到纳米尺度的 β -甲壳素纤维,再通过真空抽滤、热压成型制得 β -甲壳素纳米纤维薄膜(如图 1 所示)。经过测试这种纤维薄膜具备高强韧性、良好的透光性,同时具有良好生物相容性和绿色无毒性等特点。所以甲壳素纳米纤维在生物医用材料、药物输送、乳液稳定剂、结构强化剂、水净化、食品包装等诸多领域潜力无限[13]。

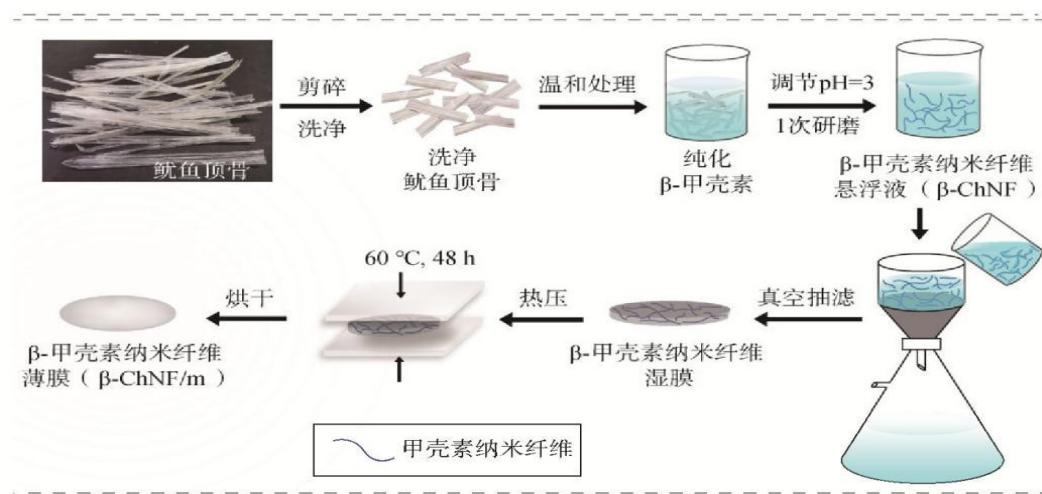


图 1 β -纳米纤维制备流程图

2.2 溶解提取—制备甲壳素新材料

甲壳素可利用离子液体、碱/尿素水溶剂、低共熔剂、LiCl/DMAc 混合溶剂等溶剂溶解，其溶解机理主要是破坏了连接甲壳素分子链的 Hydrogen Bond (氢键)，使甲壳素分子链相互独立，均匀分散在溶剂中，达到溶解的目的。随后，通过物理途径可以将这些甲壳素溶液制备成具有不同功能的再生甲壳素材料。

2.2.1 离子液体溶解制备甲壳素新材料

离子液体通常是由有机阳离子和有机/无机阴离子混合组成的，即有机熔融盐，通常在低温(低于 100°C)即常温下以液体形式存在[14]。离子液体溶解甲壳素原理就是其阴离子与甲壳素混合之后形成 Hydrogen Bond (氢键)，引起了分子链的扭曲和剥离最终导致甲壳素溶解。一般溶解甲壳素的使用有机熔融盐有 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([BMIM]OAc)和 1-烯丙基-3-甲基咪唑溴盐([AMIM]Br)等[15]。据报道，在相对较低的温度下不同分子量的 α 和 β 甲壳素可在 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体溶解。将甲壳素/ [BMIMO]Ac 溶液冷却到环境温度的过程产生了相应的甲壳素/ [BMIM]OAc 凝胶，其通过使用水或甲醇混凝剂再生进一步形成甲壳素海绵和薄膜材料[16]。

2.2.2 碱/尿素水溶液溶解制备甲壳素新材料

近年来，人们开发了一种新的溶解甲壳素溶剂，比如成本比较低的碱/尿素水溶液，它被认为是有机溶剂的可持续替代品，且是绿色无污染的。最近，黄等人[17]通过这种溶剂建立了一个可以直接快速溶解甲壳素的过程，只需要短短几分钟。这个过程节省能源且效率高。其溶解原理是氢氧根离子和甲壳素骨架上的羟基之间的强氢键相互作用，以及去溶剂化的钾离子水合物与甲壳素骨架上的羧基之间的强偶极离子作用，这迫使甲壳素链之间的强分子内和分子间氢键的断裂。尿素通过减弱甲壳素链之间的疏水相互作用来降低分子疏水性，同时改变它们的流动性并促进甲壳素的溶解。可以通过将氧化锌溶解在碱/尿素溶液中后再用来溶解甲壳素，再生后可以得到氧化锌纳米颗粒均匀分散的甲壳素-氧化锌复合水凝胶膜，可用作牙周骨缺损屏障膜材料（大致流程如图 2）[18]。

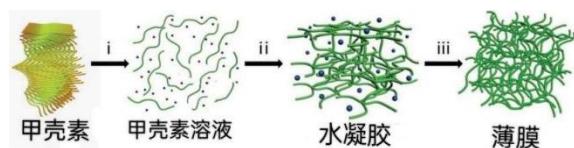


图 2 甲壳素薄膜制备图

2.2.3 低共熔溶剂溶解制备甲壳素新材料

低共熔溶剂(DESs)是指由一定化学计量比 (摩尔比) 的氢键供体 (如酰胺, 羧酸) 和氢键受体 (如季铵盐) 组合而形成的二组份或者三组份的低共熔混合物。由于分子内和分子间氢键 (Hydrogen Bond) 作用，甲壳素显示出高度刚性的结构，因此使用大多数溶剂阻碍其溶解和脱乙酰化。深共晶溶剂是有特殊友好坏境的溶剂，由氢键受体和氢键给体组成。溶解原理是溶剂分子间强大氢键破坏甲壳素的天然氢键，同时建立新的氢键，从而使其溶解。一般能溶解甲壳素的低共熔溶剂有：氯化胆碱-乳酸([Ch]Cl:LA)、氯化胆碱-草酸([Ch]Cl:OA)、氯化胆碱-尿素([Ch]Cl:U)和甜菜碱-甘油(Bet:G))。其中最有效的 DESs 被进一步应用于它与 NaOH 的同质 N-脱乙酰化[19]。通过利用 C5H14ClNO (氯化胆碱) 与 C6H6O3S (苯磺酸) 形成的低共熔溶剂作为酸解体系以此来制备了甲壳素纳米晶须[20]。

2.2.4 LiCl/DMAc 溶解制备甲壳素新材料

为了寻找不可降解的溶剂，Austin[21]在 1997 年首次提出了 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 和二甲基乙酰胺 (DMAc) 与氯化锂混合溶液可溶解甲壳素。其溶解机理是通过氯化锂 (LiCl) 与甲壳素的分子间氢键羟基和乙酰胺基的强烈相互作用而发生的这种相互作用破坏了甲壳素本身的分子间氢键，并通过每个不稳定质子固定一个氯化锂分子，使大分子溶解在溶剂中。可以将甲壳素粉末加入到氯化锂 (LiCl) /二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶液中，室温下搅拌溶解，离心分离后过滤沉淀得到淡黄色甲壳素溶液，采用液致相分离法制备甲壳素膜（如图 3 所示）[22]。

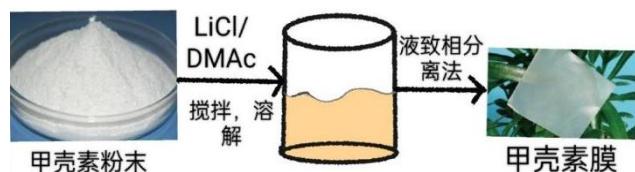


图 3 液致相分离法制备甲壳素膜

3 结论与展望

综上所述, 甲壳素本身因其独特的性质并且丰富可再生, 受到了食品行业、医药行业和能源行业等领域的青睐。甲壳素是生物基材料具有传统石油基材料不具备的绿色环保、对环境友好、生物降解的特性。因此生物基材料必将成为主流, 逐渐替代传统石油基材料。目前甲壳素供给主要来源于海洋甲壳类生物, 但由于存在着季节因素的影响, 通过提取海洋甲壳类生物的甲壳素也会因品种差异而导致产品质量波动。将甲壳素制备的新材料具有许多优异性能, 可应用于诸多领域。制备甲壳素新材料可通过高压均质法或利用离子液体、碱/尿素水溶剂、低共熔熔剂、LiCl/DMAC混合溶剂等溶剂溶解提取甲壳素制备。其中低共熔溶剂在提取甲壳素方面有着很大的潜力, 但其性能一般会受到氢键供体、受体的摩尔比等因素影响, 距离按照实际提取甲壳素需求, 工业化应用还需进一步的深入探究。相信在不久的将来, 甲壳素的开发与研究将会进入一个新的阶段, 各种问题将会被一一解决, 同时新的加工技术和新的材料不断涌入市场带动着甲壳素商业化发展, 促使甲壳素新材料产业规模化加大, 逐渐替代传统石油基材料的使用, 改善生态环境。

参考文献

- [1] 刘星麟, 李亚男, 彭俊武, 吴双泉, 徐卫林, 朱坤坤. 甲壳素/纤维素复合膜的制备及其性能研究 [J/OL]. 化工新型材料 : 1-8 [2022-11-03]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.tq.20220829.1151.006.html>
- [2] 刘元凯, 任亚飞, 罗利军. 甲壳素纤维的应用与发展前景 [J]. 辽宁丝绸, 2020, (02): 37-38.
- [3] Mohan Kannan, Ganesan Abirami Ramu, Ezhilarasi P. N., Kondamareddy Kiran Kumar, Rajan Durairaj Karthick, Sathishkumar Palanivel, Rajarajeswaran Jayakumar, Conterno Lorenza. Green and eco-friendly approaches for the extraction of chitin and chitosan: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 287.
- [4] 何绍友. 新溶剂中甲壳素凝胶的研制及性能 [D]. 华中农业大学, 2019. DOI: 10.27158/d.cnki.ghznu.2019.000589.
- [5] 王莉娟, 赵彤瑶, 宫玉梅, 刘亚洁. 壳聚糖改性及纤维成形研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41 (06): 86-89. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2021.06.018.
- [6] 雷家炽, 张俊, 刘海, 刘书成, 谭明辉, 李昆太. 甲壳素绿色提取技术的研究进展 [J/OL]. 食品与发酵工业: 1-11 [2022-10-28]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.032651.
- [7] 张俐娜. 基于甲壳素/壳聚糖的新功能材料构建 [C] // 中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集——主题 P: 生物基高分子. [出版者不详], 2017: 2.
- [8] Draczynski Z, Bogun M, Sujka W, et al. An industrial - scale synthesis of biodegradable soluble in organic solvents butyric-acetic chitin copolymers [J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37 (8): 3210-3221.
- [9] 汤虎. 基于低温溶解制备的甲壳素新材料 [D]. 武汉大学, 2012.
- [10] 望运滔, 杨纺, 李斌, 白艳红. 甲壳素在食品领域的最新研究进展 [J]. 食品与机械, 2020, 36 (07): 221-226. DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.07.044.
- [11] 程泰. 纳米甲壳素的制备及其干法纺丝研究 [D]. 东华大学, 2022. DOI: 10.27012/d.cnki.gdhuu.2022.000648.
- [12] 吴启静, 王怡仁, 周彤, 林书凝, 李大纲, 金永灿, 陈楚楚. 高透明度 β -甲壳素纳米纤维薄膜的制备与性能 [J]. 包装工程, 2021, 42 (09): 79-85. DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.09.012.
- [13] 寇律恒. 甲壳素纳米纤维的制备及其涂层的构筑与透光性研究 [D]. 吉林大学, 2022. DOI: 10.27162/d.cnki.gilin.2022.001605.
- [14] Walther P, Ota A, Müller A, et al. Chitin foils and coatings prepared from ionic liquids [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301 (11): 1337-1344.
- [15] 张丽华, 王俊钦, 杨茂, 柯妮, 张波, 王海鸥, 郑强, 谢海波. 甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解、材料化以及衍生物化 [J]. 中国科学: 化学, 2019, 49 (08): 1059-1072.
- [16] Jun-ichi Kadokawa. Dissolution, derivatization, and functionalization of chitin in ionic liquid [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 123 (C).
- [17] Huang J, Zhong Y, Zhang X, et al. Continuous Pilot - Scale Wet-Spinning of Biocompatible Chitin/Chitosan Multifilaments from an Aqueous KOH/Urea Solution [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42 (16): 2100252.
- [18] 黄林. 甲壳素基水凝胶的构建及其在组织工程中应用 [D]. 武汉大学, 2021. DOI: 10.27379/d.cnki.gwhdu.2021.000560.
- [19] Vicente F A, Bradić B, Novak U, et al. α -Chitin dissolution, N - deacetylation and valorization in deep eutectic solvents [J]. Biopolymers, 2020, 111 (5): e23351.
- [20] 刘雪芬, 卜一帆, 吉亚丽. 利用低共熔溶剂制备甲壳素纳米晶须 [J]. 东华大学学报 (自然科学版), 2020, 46 (04): 584-588.

[21] Zhong Y, Cai J, Zhang L N. A review of chitin solvents and their dissolution mechanisms [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38 (10): 1047-1060.

[22] 吕恺, 卓鸣, 张颖, 张雪艳, 陆茵, 史西志. 甲壳素-硅酸四

乙酯膜的制备和性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35 (11): 155-160. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0312.