

· 简报 ·

甲壳胺膜等离子体表面改性 及其渗透性的研究^[20]

方月娥 王焕庭¹ 史天义¹

(中国科技大学应用化学系 合肥 230026)

张建湘 汤 健 徐 斌 蔡克勤

(安徽医科大学附属医院骨科 合肥 230072)

摘要 利用离子体辉光放电对甲壳胺膜表面进行改性。研究了膜的热稳定性、亲水性以及在干态和湿态条件下的机械性能。测定了改性膜对肌肝、尿素和尿酸的渗透性。

关键词 甲壳胺膜, 等离子改性, 渗透性

等离子体聚合和等离子体处理是材料表面改性的一种新技术。近几十年来,在医用高分子表面改性中的应用研究日益增多。Stancell 等^[1]用等离子体聚合制备高选择性渗透膜。郑继等^[2,3]也报道了等离子体表面改性制备选择性渗透医用膜。但甲壳胺及其衍生物的等离子体表面改性研究至今未见文献报道。本文利用石油醚辉光放电对甲壳胺表面改性,并研究了改性膜的渗透性。

1 实 验 部 分

1.1 材料

甲壳胺 从龙虾壳中提取制备。脱乙酰度为 90.1%, 粘均分子量 9.20×10^5 。石油醚(沸程 30~60℃)、尿素、尿酸和肌酐均为国产分析纯试剂。

1.2 膜的制备

甲壳胺溶于乙酸溶液,在玻璃板上流延成膜,60℃下干燥,用 1mol l^{-1} NaOH 乙醇水溶液处理,干燥。

1.3 膜的改性

等离子体反应装置见文献[3],将膜放入反应器样品台上,抽真空至 0.133Pa,在室温下利用真空将石油醚抽入反应器中,调节针阀,使真空计指示为 0.931Pa,稳定后打开高压开关,电极间产生辉光放电,使用间歇放电,使反应温度低于 45℃,对甲壳胺膜进行表面改性。

[20] 国家自然科学基金资助项目

中国科学技术大学材料科学与工程系

收稿日期: 初稿 1996-02-27, 修回 1996-05-10

1.4 改性膜的特征

WRT-3 型热重分析仪测定了改性膜的热稳定性;JY-82 型接触角测定仪测定膜和水的接触角,表征膜的亲水性;DCS-5000 型万能试验机测定了改性膜的机械性能。

1.5 渗透

将改性膜固定在石英渗透池中间作为隔膜。渗透池左右两边分别加入 60ml 的渗透液和蒸馏水。渗透池置于恒温 $36\pm0.5^{\circ}\text{C}$ 水浴中,每隔一定时间,从渗透池左右两边各取 3ml 溶液,用紫外分光光度计测定其浓度。

2 结 果 与 讨 论

2.1 热稳定性

未改性的甲壳胺膜在 $60\sim110^{\circ}\text{C}$ 左右,结合水开始挥发而失重,在 273°C 时开始发生分解,而改性膜的失重温度略低,并随等离子改性时间增加而降低。处理膜的热稳定性下降的原因可能是由于等离子体处理使膜表面的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 部分破坏,使氢键作用减弱;另一方面膜表面生成的低聚物,其热稳定性较低,在受热时易分解而失重。

2.2 亲水性

膜的亲水性由水接触角(θ)的值加以确定和判断。膜-水界面自由能 γ_{w} ,表面自由能 γ 和吸附功 W 按文献[4]中公式计算,得到的数值列于表 1。

Tab.1 焅 焅, 焅_w and W of Plasma-treated and untreated chitosan membranes

Power Time/W-min ⁻¹	$\theta(^{\circ})$	$\gamma/10^{-3}\text{Jm}^{-2}$	$\gamma_{\text{w}}/10^{-3}\text{Jm}^{-2}$	$W/10^{-3}\text{Jm}^{-2}$
	13.0	70.95	0.02	143.75
93-15	18.8	68.97	0.05	141.72
93-30	19.9	68.52	0.07	141.26
93-45	21.0	68.04	0.08	140.76
93-60	22.9	67.18	0.12	139.87
119-30	25.8	65.72	0.18	138.34
93-30	19.9	68.52	0.07	141.26
52.5-30	18.3	69.16	0.04	141.91

从表 1 可以看出,放电功率为 93W 时,辉光时间从 15min 增大到 60min,水接触角 θ 从 13.0° 变成 22.9° ;同时界面自由能 γ_{w} 增大,相应的表面自由能 γ 和吸附功 W 降低。表明膜的亲水性降低;在放电时间为 30min,放电功率从 52.5W 到 119W,水接触角从 18.3° 变化到 25.8° ;这时膜的亲水性也下降。

2.3 肌酐的渗透

肌酐通过甲壳胺膜及其改性膜的渗透曲线如图 1 所示。从图中可以看出,改性膜的渗透肌酐的速率低于未改性膜;在同样放电条件下,放电时间增加,得到的改性膜对肌酐的渗透速率降低。

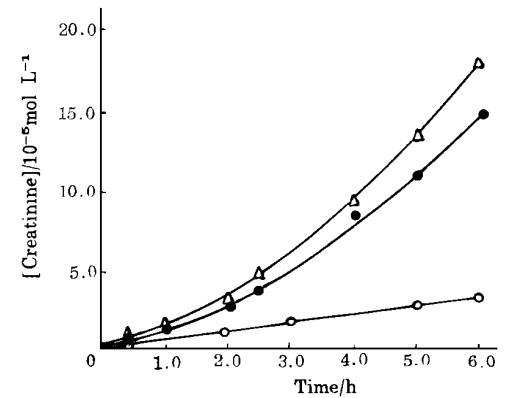


Fig.1 Changes in the concentration of creatinine through membranes in dialysis cell at $36\pm0.5^{\circ}\text{C}$
[Creatinine] $_0=100\times10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$
(Δ) untreated membrane with thickness 0.070 mm
($\bullet$) 93 W, 15 min plasma-treated membrane with thickness 0.080 mm
($\circ$) 93 W, 30 min plasma-treated membrane with thickness 0.060 mm

从图中可以得出渗透肌酐的平均速率: 甲壳胺膜为 $2.92\times10^{-5}\text{ mol l}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 93W-15min 改性膜为 $2.45\times10^{-5}\text{ mol l}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 93W-30min 改性膜为 $0.52\times10^{-5}\text{ mol l}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 。

2.4 尿素的渗透

膜渗透尿素曲线如图 2 所示。可以看出, 甲壳胺膜经石油醚辉光放电改性后, 对尿素的平均渗透速率降低。各膜的平均速率分别是 $2.97\times10^{-4}\text{ l}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $2.38\times10^{-4}\text{ l}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 和 $1.67\times10^{-4}\text{ l}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 。

2.5 尿酸的渗透

三种膜对尿酸的渗透曲线如图 3 所示。各膜对尿酸的平均渗透速率分别是 $1.47\times10^{-6}\text{ mol l}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $0.65\times10^{-6}\text{ mol l}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 和 $0.43\times10^{-6}\text{ mol l}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 其变化规律与肌酐和尿素的类似。

膜的力学性能及膜对肌酐、尿素和尿酸的渗透系数列于表 2 中。

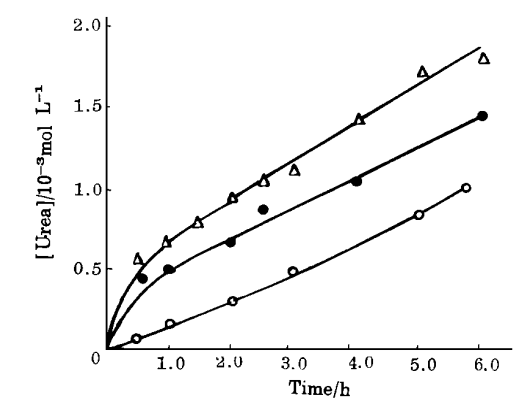


Fig.2 Changes in the concentration of urea through membranes in dialysis cell at $36\pm0.5^{\circ}\text{C}$
[Urea] $_0=8.73\times10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$
(Δ) untreated membrane with thickness 0.070 mm
($\bullet$) 93 W, 15 min plasma-treated membrane with thickness 0.080 mm
($\circ$) 93 W, 30 min plasma-treated membrane with thickness 0.060 mm

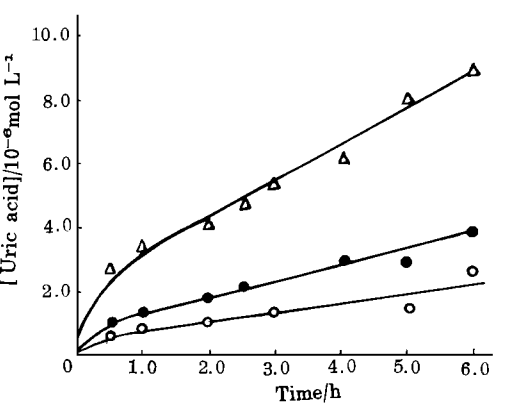


Fig.3 Changes in the concentration of uric acid through mebranes in dialysis cell at $36\pm0.5^{\circ}\text{C}$
[Uric acid] $_0=8.20\times10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$
(Δ) untreated membrane with thickness 0.070 mm
($\bullet$) 93 W, 15 min plasma-treated membrane with thickness 0.080 mm
($\circ$) 93 W, 30 min plasma-treated membrane with thickness 0.060 mm

Tab. 2 Mechanical properties and permeabilities for chitosan and plasma－treated chitosan membranes

Power－time					Membrane	Premeationcoefficient		
W－min	Tensile strength ⁽²⁾		Elongation at break		thickness	10 ⁷ cm ² · s ^{－1}		
	Dry state	Wet state ⁽¹⁾ /MPa	Dry state	Wet state ⁽¹⁾ /%	/mm	creatinine	urea	uric acid
0－10	60.67	4.61	9.0	70.0	0.070	3.62	4.99	1.70
93－15	61.00	26.07	13.7	75.7	0.080	3.29	3.84	0.97
93－30	62.69	29.28	11.3	54.5	0.060	0.54	2.29	0.55

⁽¹⁾ Samples were swollen 24h in distilled water at room temperature
⁽²⁾ Test condition: Sample size: 20mm×4mm, Elongatingrate: 20mm/min, Room temperature

从表 2 可以看出, 甲壳胺膜经石油醚辉光处理后, 对肌酐、尿素和尿酸的渗透系数减小, 并随放电时间增加而变小。这是由于膜经处理后, 表面疏水性增加, 对上述水溶性溶质的溶解－扩散速率减慢; 且时间增加, 膜表面沉积物增多, 使其表面疏水性进一步提高, 因而改性膜对溶质的渗透系数随之减小。另外, 膜经处理后, 其干态和湿态的力学性能都有不同程度提高, 尤其是改性膜在湿态时有较好的机械强度。

3 结 论

甲壳胺膜经石油醚辉光处理后, 改性膜性质发生如下的变化:(1) 随着辉光处理时面的增加, 膜的热稳定性略有下降; (2) 在干态和湿态条件下, 膜的力学性能均有不同程度的提高; (3) 膜的亲水性下降, 对肌酐、尿素和尿酸的渗透系数减小。因此, 可以用等离子体改性甲壳胺膜来控制尿素、尿酸和肌肝的渗透速率。

参 考 文 献

1 Stancell A F, Spencer A F· J Appl Polym Sci, 1972, 16:1505
2 郑 继, 方月娥, 史天义, 井上祥平. 膜科学与技术, 1989, 9(2) :291
3 Zheng Ji, Fang yue-e, Shi Tianyi· Shohei Inoue Chinese J Polym Sci, 1989, 7(3) :202
4 Yoshitada Sakai, Hiroshi Tanzawa· J Appl Polym Sci, 1978, 22:1805
(下转第 122 页 Continued to p122)

THE EFFECTS OF p^{53} AND $Bcl-2/Bax$ ON APOPTOSIS OF THYMOCYTES INDUCED BY IONIZING RADIATION

Su Xu Wan Hong Lui Shuzheng

(*MH Radiobiology Research Unit, Changchun, 130021*)

ABSTRACT Kunming mice were whole-body irradiated (WBI) with ^{75}mGy and 2Gy X-rays. The expression of p^{53} , $Bcl-2$ and Bax proteins was analyzed with flow cytometry. It was found that the expression of p^{53} protein showed, significantly decreased ($p < 0.005$) 24 hours after WBI with ^{75}mGy X-rays and significantly increased ($p < 0.005$) after WBI with 2Gy X-rays. The ratio of $Bcl-2/Bax$ was significantly increased ($p < 0.05$) 24 hours after WBI with ^{75}mGy X-rays and not significant changed after WBI with 2Gy . The change in expression of p^{53} and $Bcl-2/Bax$ ratio WBI with ^{75}mGy and 2Gy X-rays may give partial explanation to the inhibitory effect of low dose radiation on thymocyte apoptosis. The results suggested that p^{53} and $Bcl-2/Bax$ play an important role on apoptosis of thymocytes induced by ionizing radiation.

KEYWORDS p^{53} , $Bcl-2$, Bax , Apoptosis, Ionizing radiation, Flow cytometry (FCM)

(上接第 126 页 Continued from p126)

STUDY ON PLASMA SURFACE MODIFICATION OF CHITOSAN MEMBRANES AND THEIR PERMEABILITIES

Fang Yue'e Wang Huanting¹ Shi Tianyi¹

(*Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Zhang Jianxiang Tang Jian Xu Bin Cai Keqin

(*Department of Orthopaedics, Affiliated Hospital of Anhui Medical University, Hefei 230072*)

ABSTRACT In glow discharge, Chitosan membrane was modified by depositing plasmopolymer of petroleum ether onto chitosan membrane surface. The thermal stability, hydrophilicity and mechanical properties of the modified membranes were studied. The permeation rates and permeation coefficients of creatinine, urea and uric acid through the chitosan membrane and modified membranes were researched.

KEYWORDS Chitosan membrane, Plasma modification, Permeability

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China