

甲壳素类液晶高分子的研究

VIII. *N*-邻苯二甲酰化壳聚糖/DMSO 液晶溶液的热致相转变*

董炎明 吴玉松 阮永红 赵雅青 王惠武 周 花

(厦门大学材料科学与工程系 厦门 361005)

摘 要 合成了氮上完全取代的邻苯二甲酰化壳聚糖(PhthCS).用 DSC 研究了 PhthCS/DMSO 液晶溶液的热致相转变.偏光显微镜和 DSC 测定都表明临界浓度为 43 wt%.在浓度高于 43 wt% 的溶液的 DSC 曲线中观察到了除了液晶-各向同性液体转变(清亮点)外还有一个明显的凝胶-溶胶转变.凝胶-溶胶转变温度和转变焓均比文献报道的不规则取代的 *N*-邻苯二甲酰化-*O*-乙酰化壳聚糖大得多,可见取代的规整性对凝胶-溶胶转变有很大的影响.根据 DSC 研究结果绘制了 PhthCS/DMSO 体系的相图.

关键词 DSC, 壳聚糖, *N*-邻苯二甲酰化壳聚糖, 溶致液晶, 热致相转变, 清亮点, 凝胶-溶胶转变

甲壳素及其衍生物与纤维素、DNA 等刚性或半刚性天然高分子一样能形成溶致液晶^[1].溶致液晶的生成有两个基本条件,即浓度和温度.固定温度而浓度超过一个临界值时或者固定浓度而温度低于一个临界值时形成液晶相.甲壳素/壳聚糖及其众多衍生物的液晶临界浓度已有许多研究^[2~8],但液晶临界温度的测定和热致相转变的研究却不多^[9].DSC 是常用于研究溶致性液晶的热致相转变的方法,已报道测定过的体系有:Navard 等测定的醋酸纤维素/三氟乙酸溶液体系^[10];Rout 等测定的 *N*-邻苯二甲酰-*O*-乙酰化壳聚糖/DMSO 溶液体系^[11];Hatakeyama 等测定的纤维素硫酸钠/水溶液体系^[12];胡钟鸣等测定的壳聚糖/二氯乙酸溶液体系^[9];以及董炎明等测定的二醋酸纤维素/二氯乙酸溶液体系^[13]和丁酸壳聚糖/二氯乙酸溶液体系^[14]等.

用 DSC 测定溶致液晶的热致相转变的主要困难是必须找到合适的溶剂,该溶剂应是聚合物的良溶剂且沸点足够高(应远超过转变温度).这一点对壳聚糖衍生物常难以实现,由于大多数壳聚糖衍生物只能溶于酸性溶剂,而高沸点的溶剂如二氯乙酸,三氟乙酸等又对试样有强的降解作用.本文选择了 N 上取代度为 1.0 的邻苯二甲酰化壳聚糖,它能溶于许多普通有机溶剂,不难找到沸点较高的 DMSO 作为溶剂.本文对这一体系的热致相转变进行了研究,结果与文献中的无规取代的 *N*-邻苯二甲酰-*O*-乙酰化壳聚糖(以下简称

AcPhCS)/DMSO 溶液体系相比较,并探讨了取代的规整性对凝胶-溶胶转变的影响.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

壳聚糖为厦门第二制药厂产品,脱乙酰度为 84%(酸碱滴定法),分子量为 7.4×10^5 (粘度法).用非均相间歇的方法处理原料壳聚糖为得到完全脱乙酰壳聚糖,即将原料壳聚糖在 47% 的 NaOH 溶液中于 80~90℃、N₂ 保护下处理 8 h,洗涤干燥,并再重复上述过程两次.精制后产物的脱乙酰度用红外法测定近似为 100%^[15].有关试剂和溶剂均为化学纯药品,溶剂使用前重蒸馏.

核磁共振仪为美国 Varian Unity 500Hz 型;傅立叶红外光谱仪为美国 Nicolet Avator 360 型;热分析仪为德国 Netzsch DSC 204 型.

在带四氟乙烯密封盖的 5 mL 小瓶中配置系列不同浓度的待测溶液,静置一天.溶液在 DSC 测定前置于 100℃ 的烘箱中恒温 10 min 使之均匀化.称取 10 mg 的样品溶液置于铝坩埚中并加盖密封.DSC 升温速率 20 K/min,气氛为 N₂.

1.2 *N*-邻苯二甲酰化壳聚糖(PhthCS)的合成

于 500 mL 三口瓶中,加入 18.0 g 邻苯二甲酐和 320 mL DMF.搅拌溶解后,加入 4.0 g 完全脱乙酰壳聚糖,在 N₂ 保护下升温至 120℃,反应 7 h.冷却后,滤去未反应物,滤液中加入 400 mL 蒸馏水,使产物沉淀析出,并分别用乙醇、水洗涤数次.

* 2002-11-02 收稿,2002-12-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 29974023)资助项目

真空干燥至恒重得白色或浅黄色固体.

2 结果与讨论

2.1 PhthCS 的结构表征

PhthCS 的 FTIR 谱图(图 1)中最强的特征吸收谱带是 1715 cm^{-1} 和 1772 cm^{-1} 的双峰,它们是由酰亚胺环上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动引起的.由于邻苯二甲酰亚胺环上的两个 $\text{C}=\text{O}$ 相隔较近,发生振动偶合,使谱带分裂成两条.其中, 1772 cm^{-1} 的吸收峰较强,而 1715 cm^{-1} 的谱带较弱.此外, 722 cm^{-1} 出现的单峰是 1,2-二取代苯环 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动的特征吸收谱带.而原来壳聚糖中 1600 cm^{-1} 左右代表 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动的谱带消失. FTIR 谱图中并没有出现羧酸和酯的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收,说明取代反应没有发生在羟基上.以上分析说明反应发生在氮上,且氨基的两个氢均反应而形成邻苯二甲酰亚胺环.

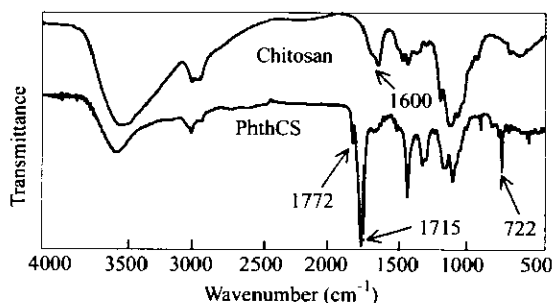


Fig. 1 FTIR spectra of PhthCS and raw material chitosan

在 PhthCS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 2, CD_3SOCD_3 为溶剂)中, $\delta = 3.0 \sim 4.5$ 的峰为壳聚糖骨架上的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 上的质子峰(6H), $\delta = 4.5 \sim 5.5$ 的宽峰为 C_1 上的质子峰(1H),而 $\delta = 7.2 \sim 8.0$ 的峰为苯环上的质子峰(4H).由核磁结果可计算出 N 上邻苯二甲酰基的取代度为 1.0.

2.2 PhthCS 溶致液晶的热致相转变

当液晶溶液升温到某一温度时,各向异性的液晶结构会被破坏而转变成各向同性溶液,出现这一转变的温度即为临界温度 $T_{\text{Aniso-iso}}$ (或称清亮点),用 DSC 测定不同浓度 PhthCS/DMSO 的临界温度.实验结果表明,当浓度低于 43% 时, DSC 曲线上没有发现液晶的热致相转变峰.而当浓度超过 43% 时, DSC 曲线(图 3)上开始出现代表液晶解序的吸热峰.这个结果与用偏光显微镜观察的临界浓度值 43% 是一致的.有趣的是,当样品的浓度在 46% 以上时,均在温度低于液晶的清亮点

的某个温度下还观察到峰高较小的另一个吸热峰.

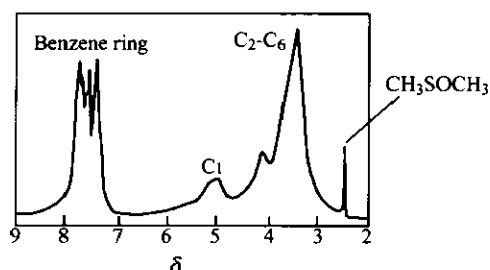


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PhthCS

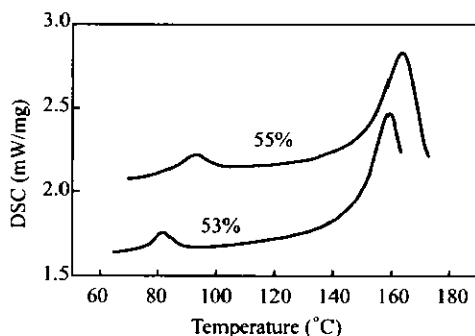


Fig. 3 DSC thermogram for PhthCS/DMSO solutions with different concentration

a) 53 wt%; b) 55 wt%

这个比清亮点低约 70°C 的转变应属于凝胶-溶胶转变,转变温度为 $T_{\text{Sol-gel}}$.同时存在凝胶-溶胶转变和液晶-各向同性溶液转变的现象在其他聚合物中也有过报道,例如,在合成多肽 PBLG 的浓硫酸溶液中^[16],和一种聚酰亚胺的间甲酚溶液中^[17].Rout 等^[11]对 AcPhCS/DMSO 已报道过同样现象.不同的是, PhthCS/DMSO 体系的凝胶-溶胶转变不仅温度高很多,而且转变焓也更大(见表 1).所以 AcPhCS 的凝胶-溶胶转变在 DSC 图上较难辨认^[11],但 PhthCS 却有较大的吸热峰而易于识别.两者化学结构上的差别是 PhthCS 为 N 上完全取代的规整结构,而 AcPhCS 为在 N 和 O 上的邻苯二甲酰基和乙酰基均无规取代的不规整结构(见表 1).可见取代的规整性对于形成各向异性凝胶的有序性起非常重要的作用.

只有在高于临界浓度的溶液中才可以观察到这种现象.当降温时低于清亮点溶液自发形成细小的液晶微区,而这些细小的微区很可能正好对溶液的凝胶化起交联点的作用.此后,液晶相和凝胶相共存,这些液晶微区便在凝胶网络中继续发

展最终形成了均相的液晶凝胶. Russo 等^[18] 已经过实验证实,胆甾液晶分子的自组装可以在由刚性棒组成的凝胶网络中进行,尽管这个过程相当缓慢.

Table 1 Comparison of gel-sol transition and chemical structure between PhthCS and AcPhCS

Gel-sol transition or chemical structure	PhthCS	AcPhCS ^[11]
Gel-sol transition enthalpy(J/g)	1.6 ~ 2.7	0.4 ~ 1.6
Gel-sol transition temperature(°C)	65 ~ 90	60 ~ 65
Degree of substitution for <i>N</i> -phthalolyl chitosan	1	0.93
Degree of substitution for <i>O</i> -phthalolyl chitosan	0	0.57
Degree of substitution for <i>N</i> -acetyl chitosan	0	0.07
Degree of substitution for <i>O</i> -acetyl chitosan	0	1.4

从图 3 还可以看出, $T_{\text{Sol-gel}}$ 和 $T_{\text{Aniso-iso}}$ 均随着浓度的增加而增大. $T_{\text{Sol-gel}}$ 和 $T_{\text{Aniso-iso}}$ 若取峰最大值(本来清亮点应取峰的终点,但由于受 DMSO 挥发峰的影响,峰的终点不易测准),则由各浓度溶液的 $T_{\text{Sol-gel}}$ 和 $T_{\text{Aniso-iso}}$ 绘制的相图示于图 4. 从相图上可以看到,浓度变化在将近十个百分点时,

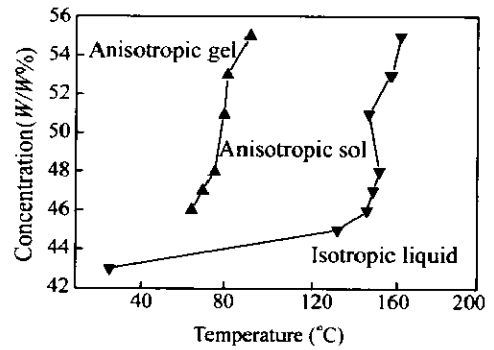


Fig. 4 The phase diagram for PhthCS/DMSO system

$T_{\text{Sol-gel}}$ 和 $T_{\text{Aniso-iso}}$ 均分别增大 30°C 左右. 这是因为一方面随着浓度的提高,液晶相微区的数目越来越多,凝胶中的交联点密度也越来越高,因此凝胶的强度越来越大,导致了破坏凝胶所需要温度($T_{\text{Sol-gel}}$)也就越高. 另一方面,随着凝胶强度的逐渐增大,破坏凝胶相中的液晶也越来越困难,因此,临界相转变温度也越来越高.

REFERENCES

- Dong Y M(董炎明), Yuan Q(袁清). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1999, (4): 48 ~ 56
- Ogura K, Kanamoto T, Sannan T, Tanaka K, Iwakura Y. Liquid crystalline phase based on chitosan and its derivatives. In: Hirano S, Tokura S ed. *Chitin Chitosan Proceeding International Conference 2nd*. Tottori: Jpn Soc Chitin Chitosan, 1982. 39 ~ 44
- Terbojevich M, Cosani A, Conio G, Marsano E, Bianchi E. *Carbohydr Res*, 1991, 209: 251 ~ 260
- Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. *Macromolecules*, 1993, 26(22): 5999 ~ 6006
- Dong Y M, Yuan Q, Wu Y S, Wang M. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76: 2057 ~ 2061
- Dong Y M, Qiu W B, Ruan Y H, Wu Y S, Wang M, Xu C Y. *Polym J*, 2001, 33: 387 ~ 389
- Dong Y M, Wu Y S, Wang J W, Wang M. *Eur Polym J*, 2001, 37: 1713 ~ 1720
- Dong Y M, Xu C Y, Wang J W, Wu Y S, Ruan Y H, Wang M. *Polym Bull*, 2001, 45: 495 ~ 500
- Hu Z M(胡钟鸣), Li R X(李瑞霞), Wu D C(吴大诚), Sun Y S(孙玉山), Liu H B(刘洪斌), Wu L H(吴立衡). *Chem J Chin Uni(高等学校化学学报)*, 1999, 20(1): 153 ~ 155
- Navard P, Haudin J M, Dayan S, Sixou P. *J Polym Sci Polym Letts Ed*, 1981, 19: 379 ~ 385
- Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. *Macromolecules*, 1993, 26(22): 6007 ~ 6010
- Hatakeyama T, Yoshida H, Hatakeyama H. *Thermochimica Acta*, 1995, 266: 343 ~ 354
- Dong Y M(董炎明), Cai Q S(蔡青松). *Nat Sci J Xiangtan Uni(湘潭大学自然科学学报)*, 1997, 19(4): 45 ~ 47
- Dong Y M(董炎明), Li Z Q(李志强). *Acta Polym Sinica(高分子学报)*, 1998, (3): 282 ~ 286
- Dong Y M(董炎明), Xu C Y(许聪义), Wang J W(汪剑伟), Wang M(王勉), Wu Y S(吴玉松), Ruan Y H(阮永红). *Science in China(B)(中国科学(B辑))*, 2001, 44(2): 216 ~ 224
- Jackson C L, Shaw M T. *Polymer*, 1990, 31: 1070 ~ 1084
- Cheng S Z D, Lee S K, Barley J S, Hsu S L C, Harris F W. *Macromolecules*, 1991, 24: 1883 ~ 1889
- Russo P S, Chowdhury A H, Mustafa M. *Mater Res Symp Proc*, 1989, 134: 207 ~ 222

STUDIES ON CHITIN BASED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

VII. THERMOTROPIC PHASE TRANSITION OF *N*-PHTHALOLYL CHITOSAN/DMSO LIQUID CRYSTALLINE SOLUTIONS

DONG Yanming, WU Yusong, RUAN Yonghong, ZHAO Yaqing, WANG Huiwu, ZHOU Hua

(*Department of Materials Science, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract *N*-phthalolyl chitosan with the degree of substitution 1.0 was prepared from completely deacetylated chitosan. Its chemical structure was characterized by means of FTIR and ¹H-NMR. This polymer was used to investigate the thermotropic phase transition of lyotropic liquid crystalline solutions in dimethylsulfoxide(DMSO) by using differential scanning calorimetry (DSC). The critical concentration of mesophase formation was 43 wt% determined both by DSC and polarizing light microscopy. An evident gel-sol transition in addition to a liquid crystal-isotropic liquid transition (the clearing transition) was observed by means of DSC in solutions whose concentration was higher than 43 wt%. It means that the isotropic liquid transferred into anisotropic sol and then into anisotropic gel with the decrease of temperature. The gel-sol transition temperatures and transition heats of *N*-phthalolyl chitosan/DMSO solutions were much higher than those of random substituted *N*-phthalolyl-*O*-acetyl chitosan solutions in some solvents reported previously. It may imply that the regularity of substitution is very important for the formation of anisotropic gel. A phase diagram of temperature and polymer weight fraction was presented according to the DSC results for the *N*-phthalolyl chitosan/DMSO system.

Key words DSC, Chitosan, *N*-phthalolyl chitosan, Lyotropic liquid crystal, Thermotropic phase transition, Clearing transition, Gel-sol transition