

## 甲壳素类液晶高分子的研究

### II. 侧基长度和取代度对羧酰化壳聚糖的液晶性的影响\*

董炎明 汪剑炜 梅雪峰 吴智福 袁 清 刘晃南

(厦门大学材料科学系 厦门 361005)

**摘 要** 五种羧酰化壳聚糖即乙酰化、丙酰化、丁酰化、己酰化和庚酰化壳聚糖在二氯乙酸溶液中均呈现胆甾型溶致液晶相. 临界浓度随侧基长度的增加而增加, 但取代度(从 0.21 变化到 0.94)对临界浓度没有影响. 在两相共存浓度区内, 均呈现典型的滴状织构. 从两相共存到完全液晶相的转变浓度也随侧基长度的增加而增加.

**关键词** 壳聚糖, 羧酰化壳聚糖, 合成, 溶致液晶, 胆甾相, 临界浓度, 取代度, 滴状织构

在甲壳素类液晶高分子中, 壳聚糖及其衍生物的液晶性是最早报道的<sup>[1]</sup>. 迄今, 一批壳聚糖衍生物如邻苯二甲酰化壳聚糖<sup>[2~4]</sup>, 丁酰化壳聚糖<sup>[5~7]</sup>, 氰乙基壳聚糖<sup>[8,9]</sup>和马来酰化壳聚糖<sup>[10]</sup>等的溶致液晶行为已有研究. 壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物, 它的溶解性较好是其重要的特点, 而其结构比甲壳素复杂是它的另一个特点. 甲壳素只有 3 位和 6 位碳上的羟基有活性, 2 位的酰胺基团一般不参与化学反应. 但壳聚糖多了一个活泼的氨基, 其可能的衍生化反应就多得多. 而且壳聚糖通常还残留一小部分未脱完全的乙酰氨基. 这些复杂因素都会改变壳聚糖衍生物的液晶性. 因而有必要系统地研究壳聚糖衍生物中结构因素(包括脱乙酰度、取代基种类、取代度、分子量等)对其液晶性的影响. 本文集中讨论的是侧取代基长度及取代度对一个新的液晶性甲壳素衍生物系列—羧酰化壳聚糖的液晶性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

壳聚糖为浙江玉环化工厂从虾类制备的产品, 经沉淀法提纯. 用碱量法测得脱乙酰度为 84%, 用粘度法测得分子量为  $8.43 \times 10^5$ , 壳聚糖经球磨后过 100 目筛. 其它试剂均为化学纯.

傅立叶红外光谱仪为美国 NICOLET AVATAR 360 型和 ANALECT RFX-65 型; 元素分析仪为德国 HERAEUS CHN-O-RAPID 型; 偏光显微镜为日本 OLYMPUS BHT 型.

### 1.2 羧酰化壳聚糖的合成

**1.2.1 不同长度酰基的羧酰化壳聚糖** 根据文献<sup>[11]</sup>的方法, 以均相反应合成羧酰化壳聚糖. 将 0.95g 壳聚糖溶于 5mL 甲磺酸, 于 0℃ 下搅拌 15min 至均匀, 再加入适量的酰化

\* 1998-07-13 收稿, 1998-10-11 修稿; 中国科学院纤维素化学开放研究实验室资助项目(基金号 259723)

剂,在 0℃ 下搅拌 2h,然后在 -18℃ 冰柜中静置过夜.将粗产物倒入 140mL 丙酮中沉淀,过滤,用丙酮萃取 18h 后过滤,产物于 50℃ 烘箱中干燥.各羧酰化壳聚糖的合成条件归纳于表 1,其中考虑到庚酸和乙酐的反应活性较低,而适当提高了温度.

Table 1 Acylation condition of chitosan

| Polymer            | Acylation agent     | Molar ratio | Reaction temperature and time |
|--------------------|---------------------|-------------|-------------------------------|
| Acetyl chitosan    | Acetic anhydride    | 9.3         | 0℃, 18h                       |
| Propionyl chitosan | Propionic anhydride | 9.3         | -18℃, 18h                     |
| Butyryl chitosan   | Butyric anhydride   | 9.3         | -18℃, 18h                     |
| Hexanoyl chitosan  | Hexanoic anhydride  | 9.3         | -18℃, 18h                     |
| Heptanoyl chitosan | Heptanoic acid      | 9.3         | 23℃, 18h                      |

1.2.2 不同取代度的丙酰化壳聚糖 合成步骤同上,通过丙酐的用量控制取代度,具体见表 2.

Table 2 Synthesis condition of propionyl chitosan with different degrees of substitution

| Polymer | Amount of anhydride/mL | Molar ratio | Reaction temperature and time |
|---------|------------------------|-------------|-------------------------------|
| PCS1    | 0.1                    | 0.2         | -18℃, 18h                     |
| PCS2    | 0.5                    | 1.0         | -18℃, 18h                     |
| PCS3    | 1.0                    | 2.0         | -18℃, 18h                     |
| PCS4    | 2.0                    | 4.1         | -18℃, 18h                     |
| PCS5    | 4.6                    | 9.3         | -18℃, 18h                     |

### 1.3 临界浓度的测定方法

在小瓶中配制以 1% 间隔递增的一系列不同重量百分浓度的羧酰化壳聚糖/二氯乙酸(DCA)溶液,搅拌后密闭,静置 1 天后使用.取少许溶液于两玻片间制成液晶盒,以 20℃ 下偏光显微镜刚能观察到双折射的浓度为临界浓度.液晶盒还用于液晶结构的观察.

### 1.4 透射光强的测定方法

用纸片固定液晶盒中液膜的厚度,利用偏光显微镜的曝光表内光电池将光强度转换为曝光时间,读取曝光表上的曝光时间读数并以其倒数作为相对光强.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成产物的结构分析

所有羧酰化壳聚糖的 FTIR 谱图(图 1)都出现了原壳聚糖没有的  $1740\text{cm}^{-1}$  羰基伸缩振动谱带.而且  $1200\text{cm}^{-1}$  左右出现了原壳聚糖没有的 C—O 伸缩振动谱带,这是因为除羟基,配糖键和六元环上的 C—O 键外还出现了另一类 C—O 键,即大量羧酰基上的 C—O 键.以上事实均说明合成产物具有羧酰基,不排除羧酰化也有可能发生在 N 上.从酰胺 I、II、III 谱带没有显著变化来看,反应主要发生在 O 上.伯羟基活性较大,可能是反应首先发生的位置.图 2 表明通过减少丙酐用量,得到的丙酰化壳聚糖的取代度逐渐减少,反映在  $1740\text{cm}^{-1}$  谱带逐渐减弱.

元素分析结果进一步证实发生了取代(表 3).由于羧酰化壳聚糖都强烈地吸水,无论操作速度多快,也难免在元素分析测定过程中吸水,因而只有在计算时扣除这部分吸附

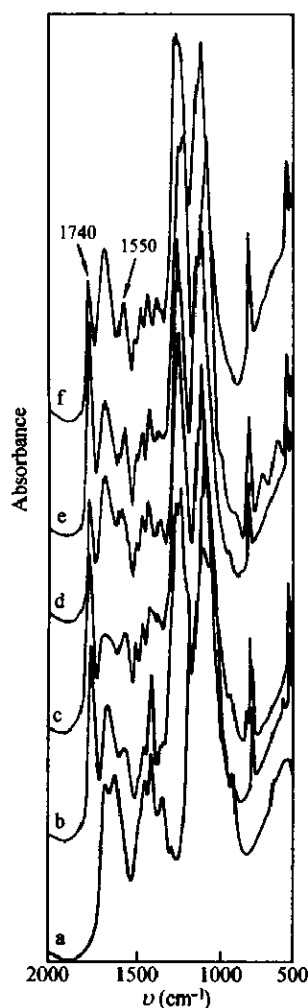


Fig. 1 FTIR spectra of acylated chitosan  
a) chitosan; b) acetyl chitosan; c) propionyl chitosan; d) butyryl chitosan; e) hexanoyl chitosan; f) heptanoyl chitosan

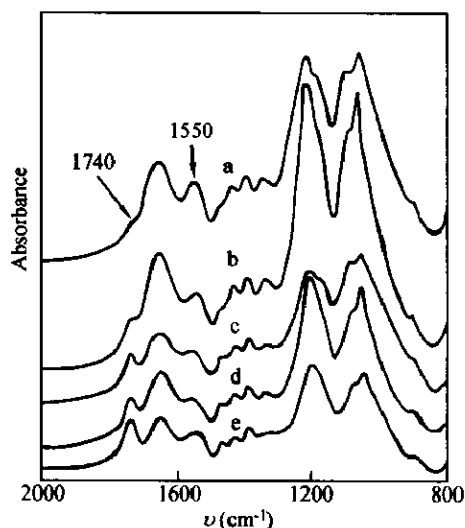


Fig. 2 FTIR spectra of propionyl chitosan with different degrees of substitution  
a)PSC1; b)PCS2; c)PCS3; d)PCS4; e)PCS5

水.于是计算所用的结构式包含了结晶水和吸附水两部分.如果将红外结果  $A_{1740}/A_{1550}$  值作为取代程度的粗略指示,它们与通过元素分析计算的取代度相当一致.产物的化学结构可以示意如下:

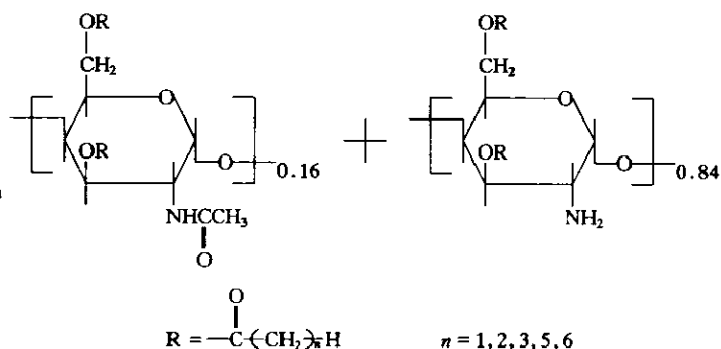


Table 3 FTIR and element analysis results of acylated chitosans

| Polymer            | Found (%) |      |      | Calcd (%) * |      |      | Degree of substitution | $A_{1740}/A_{1550}$ |
|--------------------|-----------|------|------|-------------|------|------|------------------------|---------------------|
|                    | C         | H    | N    | C           | H    | N    |                        |                     |
| Chitosan           | 42.27     | 6.80 | 7.75 | 42.98       | 6.96 | 7.88 | -                      | -                   |
| Acetyl chitosan    | 38.12     | 6.45 | 5.19 | 38.22       | 7.27 | 5.21 | 1.10                   | 2.11                |
| Propionyl chitosan | 38.98     | 6.43 | 4.95 | 38.76       | 7.20 | 4.93 | 0.94                   | 1.73                |
| Butyryl chitosan   | 40.03     | 6.86 | 5.76 | 39.27       | 7.26 | 5.37 | 0.44                   | 1.07                |
| Hexanoyl chitosan  | 40.82     | 7.25 | 4.41 | 41.12       | 7.73 | 4.43 | 0.91                   | 1.71                |
| Heptanoyl chitosan | 36.87     | 6.55 | 4.43 | 37.07       | 7.05 | 4.46 | 0.62                   | 1.21                |

\* Calcd. for the formula based on 0.5 H<sub>2</sub>O (for chitosan); 3 H<sub>2</sub>O (for acetyl chitosan, propionyl chitosan and butyryl chitosan); 4 H<sub>2</sub>O (for hexanoyl chitosan) and 5 H<sub>2</sub>O (for heptanoyl chitosan) per glucosamine residue

Table 4 FTIR and element analysis results of propionyl chitosans with different degrees of substitution

| Polymer | Found(%) |      |      | Calcd(%) <sup>*</sup> |      |      | Degree of substitution | A <sub>1740</sub> /A <sub>1550</sub> |
|---------|----------|------|------|-----------------------|------|------|------------------------|--------------------------------------|
|         | C        | H    | N    | C                     | H    | N    |                        |                                      |
| PCS1    | 34.97    | 6.60 | 5.83 | 34.20                 | 6.94 | 5.72 | 0.21                   | 0.36                                 |
| PCS2    | 33.68    | 6.25 | 5.21 | 33.29                 | 6.71 | 5.16 | 0.39                   | 0.72                                 |
| PCS3    | 38.41    | 6.40 | 5.67 | 37.90                 | 6.74 | 5.58 | 0.51                   | 0.95                                 |
| PCS4    | 36.99    | 6.24 | 5.42 | 36.52                 | 6.85 | 5.36 | 0.53                   | 1.04                                 |
| PCS5    | 38.98    | 6.43 | 4.95 | 38.76                 | 7.20 | 4.93 | 0.94                   | 1.20                                 |

<sup>\*</sup> Calcd. for the formula based on 4 H<sub>2</sub>O (for PCS1); 3.5 H<sub>2</sub>O (for PCS2 and PCS3) and 3 H<sub>2</sub>O (for PCS4 and PCS5) per glucosamine residue

2.2 取代度对丙酰化壳聚糖的临界浓度的影响

从表 5 可以看到在所测范围内取代度没有影响临界浓度值. 在纤维素衍生物液晶性的研究中人们已经发现固定溶剂和分子量时, 取代度对液晶临界浓度影响不大<sup>[12]</sup>. 取代会减少形成氢键的能力, 从而减少链刚性, 所以取代度大时, 临界浓度应有所增加. 但这一影响很有限, 因为有为数不多的 (比如本文为 0.21) 取代已足够破坏氢键的形成能力, 使临界浓度从 0.08 提高到 0.15, 进一步提高取代程度则链刚性不再有明显变化, 从而临界浓度不变. 由于取代度影响不大, 故虽然表 3 中不同羧酰化壳聚糖的取代度差别不小, 但不会影响对不同羧酰化壳聚糖的临界浓度的比较.

取代度虽然对临界浓度影响不大, 但对解偏振光强有很大影响, 取代度越大, 相对光强越大 (图 3). 这可能是由于取代度的增加提高了分子的对称性, 一旦形成液晶相后有序程度提高, 从而双折射较大, 解偏振光强较大.

2.3 侧基长度对羧酰化壳聚糖的临界浓度的影响

从表 6 可以看到, 随着侧基长度增加, 羧酰化壳聚糖的临界浓度有明显上升. 这是由于一方面侧链的存在使链直径增大, 链段的长径比减少; 另一方面柔性侧基的存在增加了链段的可动性, 限制液晶的形成. 这两个因素都使壳聚糖链刚性减小, 从而提高了液晶临界浓度. 这一结果与纤维素类

Table 5 Critical concentration C\* of propionyl chitosans with different degrees of substitution in dichloroacetic acid (DCA)

| Polymer  | Degree of substitution | C* (W/W) |
|----------|------------------------|----------|
| Chitosan | 0.00                   | 0.08     |
| PCS1     | 0.21                   | 0.15     |
| PCS2     | 0.39                   | 0.15     |
| PCS3     | 0.51                   | 0.15     |
| PCS4     | 0.53                   | 0.15     |
| PCS5     | 0.94                   | 0.15     |

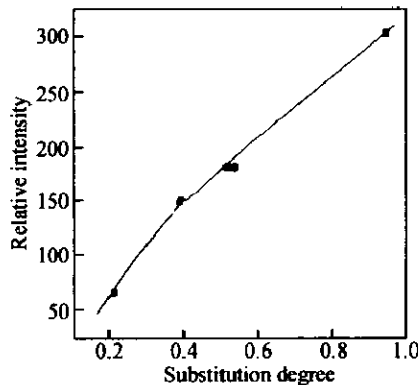


Fig. 3 The effect of substitution degree of propionyl chitosan on light intensity of liquid crystalline box in 30wt% DCA solution

似<sup>[13]</sup>.但这种影响的幅度仍不是很大,特别是在取代基长度不大时.

## 2.4 滴状织构和液晶/各向同性两相共存浓度区的存在

对于每一个羧酰化壳聚糖,如仔细观察织构随浓度的变化,会注意到有三个阶段.当浓度很低时为各向同性液体,无任何双折射.当浓度比临界浓度  $C^*$  高不多时,只能观察到少数亮区,多半是带指纹结构的小微区(图 4a),说明它们都存在胆甾相.提高浓度,会出现滴状织构,球滴内有丝状或纹影状消光带.这一阶段应为液晶/各向同性两相共存浓度区,其中的各向异性微区为降低表面能而形成球滴状(图 4b).这种现象在纤维素衍生物液晶溶液中也经常见到<sup>[14,15]</sup>.当浓度进一步增加,会存在一个浓度  $C^{**}$ ,高于这个浓度时,所有区域都成为液晶相,从而呈现交替偏振场织构(图 4c).  $C^{**}$  的实验估测值示于图 5,可见这一转变浓度也可用来比较不同侧基长度的羧酰化壳聚糖的液晶性.

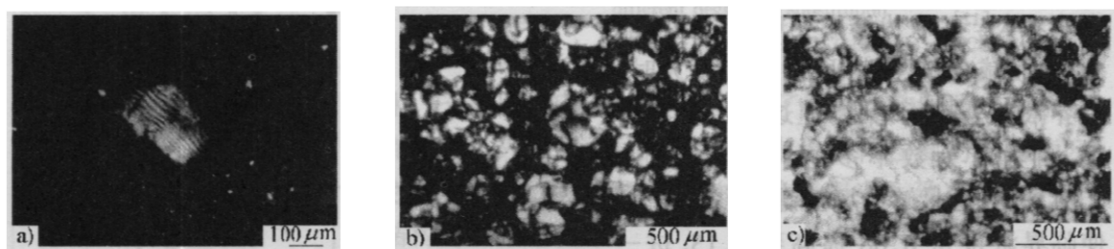


Fig. 4 Liquid crystalline texture of hexanoyl chitosan/DCA solution at different concentrations  
a) 20%; b) 30%; c) 45%

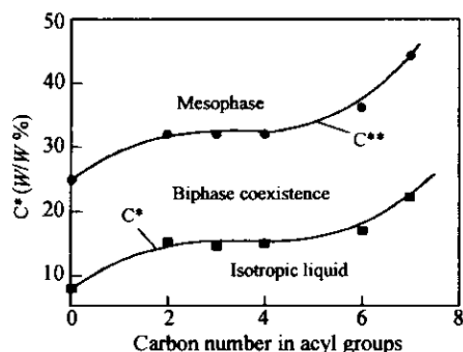


Fig. 5 Two transition concentrations  $C^*$  and  $C^{**}$  versus carbon number in acyl groups of acylated chitosans

Table 6 Critical concentration  $C^*$  of acylated chitosans in DCA

| Polymer            | $C^*$ (W/W) |
|--------------------|-------------|
| Chitosan           | 0.08        |
| Acetyl chitosan    | 0.15        |
| Propionyl chitosan | 0.15        |
| Butyryl chitosan   | 0.15        |
| Hexanoyl chitosan  | 0.17        |
| Heptanoyl chitosan | 0.22        |

在本实验范围内,取代度不明显影响羧酰化壳聚糖的液晶临界浓度.但随羧酰基中碳数的增加,衍生物的临界浓度有明显增加.在两相共存浓度区内,各衍生物都呈现典型的滴状织构,两相共存向完全液晶相的转变浓度也随羧酰基中碳数的增加而增加.

羧酰化壳聚糖都是水溶性的,在水中也表现出溶致液晶性,详细工作还有待于进一步开展.水溶性和液晶性的结合,将使羧酰化壳聚糖这一系列衍生物更具理论和应用价值.

## REFERENCES

- 1 Ogura K, Kanamoto T, Sannan T, Tanaka k, Iwakura Y. Chitin Chitosan Proceeding Int Conf 2nd. 1982. 39~44
- 2 Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, a. 1993, 26(22):5999~6006; b. 1993, 26(22):6007~6010
- 3 Rout D K, Barman S P, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, 1994, 27(11):2945~2950
- 4 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). Natural Product Research and Development(天然产物研究与开发), 1998, 10(2):50~54
- 5 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强), Guo Rong(郭榕). Chem J Chin Uni(高等学校化学学报), 1998, 19(1):161~163
- 6 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (3):269~274
- 7 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). J Functional Polymers(功能高分子学报), 1998, 11(1):87~90
- 8 Dong Y, Li Z, Polym J, 1998, 30(3):272~273
- 9 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). Guangzhou Chemistry(广州化学), 1997, (4):24~29
- 10 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). Huaxue Tongbao(化学通报), 1998, (6):40~43
- 11 Grant S, Blair H S, Mckay G. Polymer Communications, 1988, 29:342~344
- 12 Dayan S, Maissa P, Vellutini M J, Sixou P. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1982, 20:33~43
- 13 Wu Dacheng(吴大诚), Xie Xinguan(谢新光), Xu Jianjun(徐建军). Polymer Liquid Crystals(高分子液晶). Chengdu(成都):Sichuan Education Press(四川教育出版社), 1988. 171
- 14 Huang Yong(黄勇), Li Lisheng(李历生). Guangzhou Chemistry(广州化学), 1988, (1):10~15; 1988, (3):5~12
- 15 Dong Yanming(董炎明), Yuan Qing(袁清). J Xiamen Uni(Nat Sci)(厦门大学学报), 1998, 37(2):204~208

## STUDIES ON CHITIN-BASED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

## II. INFLUENCE OF SIDE CHAIN LENGTH AND SUBSTITUTION DEGREE ON

## THE LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF ACYLATED CHITOSANS

DONG Yanming, WANG Jianwei, MEI Xuefeng

WU Zhifu, YUAN Qing, LIU Huangnan

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

**Abstract** Methanesulfonic acid method was used to synthesize five acylated chitosans, i. e. acetyl chitosan, propionyl chitosan, butyryl chitosan, hexanoyl chitosan and heptanoyl chitosan. All derivatives demonstrated lyotropic liquid crystalline behavior. Cholesteric phase was shown by the presence of fingerprint textures. Substitution degree of propionyl chitosan in the range from 0.21 to 0.94 had no obvious effect on the critical concentration, because a small substitution degree such as 0.21 is large enough to destroy most of the hydrogen band of inter-and-intra-molecules. But the critical concentration ( $W/W$ ) increased from 0.15 to 0.22, as the side chain length increased. This phenomenon can be explained by the drop of the rigidity of the chain. Typical droplet texture appeared in the biphasic coexistence concentration region of all five acylated chitosans. The transition concentration from biphasic coexistence to mesophase was also affected by the side chain length. Acylated chitosans were all water soluble and exhibited lyotropic liquid crystalline behavior in water.

**Key words** Chitosan, Acylated chitosan, Synthesis, Lyotropic liquid crystal, Cholesteric phase, Critical concentration, Degree of substitution, Droplet texture