

甲壳素类液晶高分子的研究

I. 侧基长度对羧酰化甲壳素的液晶性的影响*

董炎明 汪剑炜 吴智福 梅雪峰 袁 清 刘晃南

(厦门大学材料科学系 厦门 361005)

摘 要 四种羧酰化甲壳素即乙酰化、丙酰化、丁酰化和己酰化甲壳素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增加而略有增加, 衍生物的临界浓度明显都比原甲壳素高许多, 这些规律都可以用链刚性的变化来解释. 四种羧酰化甲壳素在剪切时均能形成条带织构, 而且能形成条带织构的最低浓度有明显差别, 随侧基长度增加而提高, 进一步表明侧基较长, 液晶性减少.

关键词 甲壳素, 羧酰化甲壳素, 合成, 溶致液晶, 胆甾相, 临界浓度, 条带织构

甲壳素是尚未被很好利用的极为丰富的资源, 对它的各方面研究已成为天然高分子研究的热点之一, 而它和它的衍生物的液晶性也正引起人们越来越多的关注^[1-4]. 虽然人们对纤维素类高分子的溶致液晶性已有了较充分的研究, 但对与之结构相似的甲壳素类高分子的液晶性, 特别是液晶性的结构影响因素还很少有报道. 本文合成了一系列不同侧基长度的羧酰化甲壳素, 着重探讨了侧基长度对此系列溶致液晶的临界浓度和织构等液晶行为的影响.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

甲壳素为厦门第二制药厂从阿拉斯加雪蟹制备的产品. 分子量为 2.84×10^6 , 是通过脱乙酰成壳聚糖(脱乙酰度为 84%), 然后用粘度法^[5]测得的. 甲壳素经球磨后过 40 目筛. 其它试剂均为化学纯.

傅立叶红外光谱仪为美国 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 型号.

1.2 羧酰化甲壳素的合成

根据文献[6]的方法, 采用甲磺酸为溶剂又兼作催化剂, 反应在均相体系中进行. 以丙酰化甲壳素为例, 称取 1.5g 甲壳素于锥形瓶中, 加入 6mL 甲磺酸, 于 0℃ 的冰水浴中搅拌 15min 至溶解均匀. 再加入丙酐 9mL, 继续在 0℃ 下搅拌 1h, 然后在 -18℃ 冰柜中静置过夜. 粗产物用水沉淀并滴加氨水至 pH7.0, 煮沸几分钟以除去残余氨. 过滤, 蒸馏水洗, 然后于真空干燥. 各羧酰化甲壳素的合成条件归纳于表 1. 反应完全在低温下进行, 主要是

* 1998-07-12 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)

防止甲壳素降解. 庚酰化反应由于采用的庚酸活性较小, 需适当提高温度.

Table 1 Acylation condition of chitin

Polymer	Acylation agent	Molar ratio	Reaction temperature and time
Acetyl chitin	Acetic anhydride	9.5	- 18℃, 18h
Propionyl chitin	Propionic anhydride	9.5	- 18℃, 18h
Butyryl chitin	Butyric anhydride	9.5	- 18℃, 18h
Hexanoyl chitin	Hexanoic anhydride	9.5	- 18℃, 18h
Heptanoyl chitin	Heptanoic acid	9.5	30℃, 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甲壳素/二氯乙酸(简称 DCA)溶液, 搅拌后密闭, 静置 1 天后使用(时间过长会引起明显降解). 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.

2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构分析

从红外谱图(图 1)可见, 合成产物的羰基都在 1740cm^{-1} 有很强的吸收, 而原甲壳素在 1740cm^{-1} 没有吸收. 此外 $2850\sim 2990\text{cm}^{-1}$ 处甲基、次甲基的伸缩振动峰也明显地随羰基中碳数的增加而增加. 这些都说明反应得到了高取代. 元素分析结果也进一步证实了这些取代(表 2). 若将反应中不变的酰胺 II 谱带 1550cm^{-1} 作为内标, 红外结果 A_{1740}/A_{1550} 值与元素分析得到的取代度相当一致. 除了庚酰化甲壳素外, 各衍生物的取代度相差不大. 产物的化学结构示意图如下:

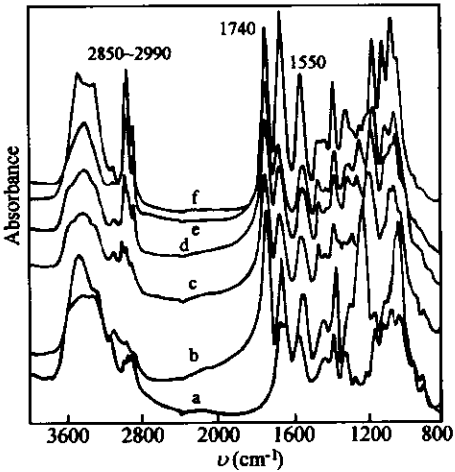
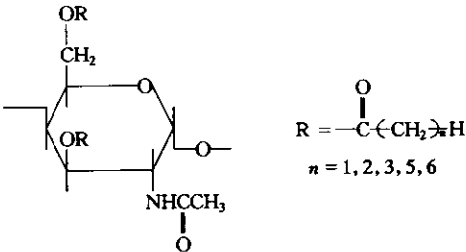


Fig. 1 FTIR spectra of acylated chitin
a) chitin; b) acetyl chitin; c) propionyl chitin;
d) butyryl chitin; e) hexanoyl chitin; f) heptanoyl chitin

Table 2 FTIR and element analysis results of acylated chitins

Polymer	Found (%)			Calcd. (%) ^a			Degree of substitution	A ₁₇₄₀ /A ₁₅₅₀
	C	H	N	C	H	N		
Chitin	45.20	6.66	6.53	45.28	6.60	6.60	—	—
Acetyl chitin	47.90	6.16	4.92	48.24	6.14	4.95	1.7	1.7
Propionyl chitin	48.53	6.86	4.50	50.75	6.76	4.70	1.5	1.6
Butyryl chitin	54.08	7.39	4.03	54.40	7.37	4.02	2.0	1.7
Hexanoyl chitin	57.62	7.98	3.53	56.13	7.96	3.44	1.8	2.0
Heptanoyl chitin	55.34	7.84	4.31	55.56	8.02	4.32	1.0	1.1

a) Calcd. for the formula based on 1/2 H₂O per anhydroglucose residue

2.2 羧酰化甲壳素的临界浓度

从表 3 可以看出随着侧基长度增加, 衍生物的临界浓度略有升高, 但不显著. 这是由于柔性侧基越长, 分子柔性越大, 从而临界浓度应该越高. 但由于柔性基团是在侧基上, 对分子链刚性的影响不会很显著. 所有衍生物的临界浓度都比原甲壳素的临界浓度高出许多, 这是由于原甲壳素分子内氢键在取代后大部分被破坏, 而正是这些氢键维持了分子链有较大的刚性(图 2). 庚酰化甲壳素在很高浓度也没观察到液晶性, 原因还有待于进一步研究.

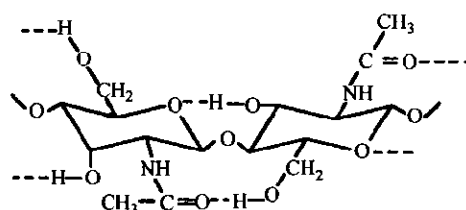


Fig. 2 Intramolecular hydrogen bond of chitin

Table 3 Critical concentration C* of acylated chitins in dichloroacetic acid(DCA)

Polymer	C* (W/W)
Chitin(Blank')	0.12
Acetyl chitin	0.23
Propionyl chitin	0.21
Butyryl chitin	0.25
Hexanoyl chitin	0.26

a) Follow all synthesis procedure but only without reagent

2.3 羧酰化甲壳素的液晶态织构

各羧酰化甲壳素的二氯乙酸溶液在临界浓度以上时一般呈现交替偏振场织构, 即旋转样品时出现明暗交替变化的不规则双折射图案(图 3). 在此织构中夹杂有少量指纹状织构, 表明存在胆甾相. 剪切取向时, 在一定浓度以上各羧酰化甲壳素均会出现宽度约 10 μm 的条带织构(图 4). 这在其它甲壳素衍生物中还是不多见的. 条带织构的形成机理与其它类型的溶致或热致液晶高分子应当一样, 首先是分子在剪切时发生高度的一维取向, 形成单微区, 放松剪切力后微纤受弹性回缩力而形成整齐的锯齿形(或波浪形)构象. 因此能形成条带织构也意味着分子在外力下能发生高度取向, 这将有利的它们在液晶态下的应用.

表 4 给出了能形成条带织构的最低浓度 C**, 该浓度明显比形成液晶相的临界浓度高. 这两种浓度之间应当是液晶/各向同性两相共存浓度区. 未取向时观察到这个浓度区内存在孤立的各向异性分散相微区(图 5). C** 随羧酰基的长度增加而显著增加, 其差别比 C* 的差别大得多. 而 C** 越大表明越难形成条带织构亦即液晶性越差, 因而对这一

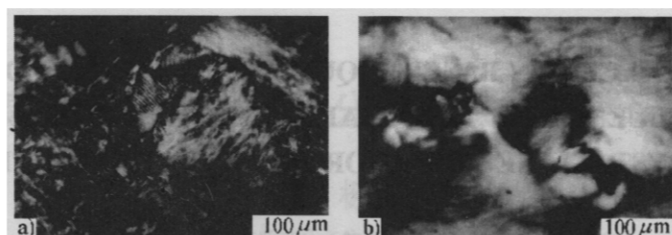


Fig. 3 Photomicrograph of alternative polarized field
a) 40% butyryl chitin/DCA; b) 40% hexanoyl chitin/DCA

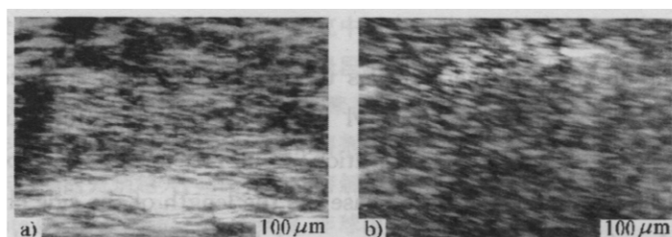


Fig. 4 Photomicrograph of banded texture. Shear direction was from bottom to top
a) 40% acetyl chitin/DCA; b) 40% hexanoyl chitin/DCA

Table 4 Minimum concentration C^{**} of acylated chitins to form banded texture

Polymer	C^{**} (W/W)
Chitin	— ^a
Acetyl chitin	0.25
Propionyl chitin	0.33
Butyryl chitin	0.35
Hexanoyl chitin	0.37

a) No banded texture could be found

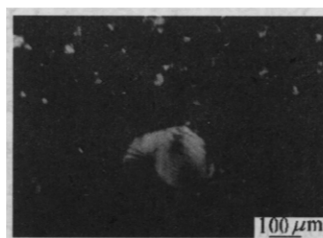


Fig. 5 Photomicrograph of mesophase domain in biphasic coexistence concentration region of 30% butyryl chitin/DCA solution

系列衍生物来说,当 C^* 差别不够大时,可用 C^{**} 来补充比较液晶性.从表 4 还可以看到,乙酰化甲壳素的 C^{**} 很低,非常接近 C^* ,是液晶性很好的品种.

REFERENCES

- Ogura K, Kanamoto T, Sannan T, Tanaka K, Iwakura Y. Chitin Chitosan Proceeding Int Conf 2nd. 1982. 39~44
- Rout D K, Pulpura S K, Gross R A. Macromolecules, a. 1993, 26(22):5999~6006; b. 1993, 26(22):6007~6010
- Dong Yanming(董炎明), Zhang Jing(张景). Chem J Chin Uni(高等学校化学学报), 1996, 17(6):973~977
- Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (3):269~274
- Wang Wei(王伟), Bo Shuqin(薄淑琴), Qin Wen(秦汶). Science in China(Series B)(中国科学 B 辑), 1990, (11):1126~1131
- Kaifu K, Nishi N, Komai T, Tokura S, Somorin O. Polym J, 1981, 13(3):241~245

STUDIES ON CHITIN-BASED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

I. INFLUENCE OF SIDE CHAIN LENGTH ON THE LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF ACYLATED CHITIN

DONG Yanming, WANG Jianwei, WU Zhifu,

MEI Xuefeng, YUAN Qing, LIU Huangnan

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

Abstract Methanesulfonic acid method was used to prepare five acylated chitins. Except heptanoyl chitin, four of them, i. e. acetyl chitin, propionyl chitin, butyryl chitin and hexanoyl chitin, had high degree of substitution (from 1.5 to 2.0) and exhibited lyotropic liquid crystalline behavior and cholesteric phase. As the length of the side chain increased the critical concentration (W/W) somewhat increased from 0.21 to 0.26 because the chain rigidity dropped. The critical concentration values of all the four derivatives were much higher than that of chitin (0.12) due to the decrease of intramolecular hydrogen bonds. The four acylated chitin can form typical banded texture after being sheared. Their minimum concentrations to form banded texture of them were evidently different, varied from 0.25 (for acetyl chitin) to 0.37 (for hexanoyl chitin). These results further indicated that liquid crystallinity decreased while the length of flexible side substituents increased.

Key words Chitin, Acylated chitin, Synthesis, Lyotropic liquid crystal, Cholesteric phase, Critical concentration, Banded texture