

粘度法研究壳聚糖对外加盐的敏感性*

蒋文华 韩世钧

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘 要 聚电解质的特性粘度对外加盐的响应是反映聚电解质对外加盐敏感性的一个重要特征,通过分别测定壳聚糖在不同小分子强电解质(NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 BaCl_2)和相同小分子强电解质(NaCl)但不同离子强度的稀溶液粘度,得到:(1)壳聚糖特性粘度与外加盐的离子强度的平方根的倒数成正比;(2)不同小分子强电解质中阳离子对壳聚糖特性粘度的影响次序是 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. 同时,测算了壳聚糖在不同外加盐浓度中的 Mark-Houwink 方程参数 α ,发现其值皆大于 0.5,得到了壳聚糖分子链的僵硬性参数 B 的值为 0.074,揭示了壳聚糖具有较大的分子链刚性和抗盐性能.

关键词 聚电解质,壳聚糖,特性粘度,电解质

壳聚糖(Chitosan)是由自然界含量十分丰富的甲壳素经脱乙酰化制得,是一种具有天然生理活性的生物高分子.壳聚糖分子链上含有大量的一 NH_2 ,能溶解于酸性水溶液中形成阳离子基团一 NH_3^+ ,并以阳离子聚电解质的形式存在,在稀溶液中阳离子基团的静电相互作用导致壳聚糖分子链在溶液中的伸展.而小分子电解质的加入则一方面屏蔽了大分子链上阳离子基团的静电相互作用,另一方面抑制了聚电解质的电离,从而降低了大分子链的伸展.粘度法是考察外加盐对聚电解质影响的一种行之有效的方法,其中聚电解质含盐溶液的特性粘度是最能反映这种聚电解质对外加盐的敏感性的一个表征参数.因为特性粘度是反映聚合物流体力学的大小,与溶剂的相互作用有关,它敏感地反映溶剂中盐存在的影响.许多研究者研究了聚电解质稀溶液特性粘度与外加盐离子强度的关系^[1,2],并讨论了溶液中高分子链的物理特性^[3,4].本文不仅探讨在同种电解质的不同离子强度对壳聚糖溶液特性粘度的影响,而且考察了相同溶液离子强度下,不同小分子强电解质对壳聚糖特性粘度的影响.

壳聚糖分子链存在较强的分子内氢键,从而表现出较大的刚性^[5].采用粘度法可以得到有关聚合物分子链特性的信息,一是采用 Mark-Houwink(MH)方程的 α 参数来判定聚合物分子链的刚性^[4,6],另一种是利用 Smidsrod 方程参数 B 来判定聚合物分子链的僵硬性(即聚合物对外加盐的敏感性)^[7,8].本文分别测算了壳聚糖分子链的 MH 方程参数 α 和僵硬性参数 B ,并与其他聚合物分子链的僵硬性进行了比较.

1 实验部分

三种不同分子量的壳聚糖样品(CS-26、CS-56、CS-108)由国家海洋局第二研究所提

* 1997-08-02 收稿,1998-01-03 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29676036)

供,其粘均分子量分别为: 2.6×10^5 、 5.6×10^5 、 1.08×10^6 ,脱酰度为 97%。用于样品溶液的制备和稀释的盐溶液采用去离子水经重蒸后的重蒸水配制,并用醋酸调节酸度至其 pH 值为 4.6,以此保证整个测定过程中的酸度恒定。所用的各种盐及醋酸皆为分析纯试剂。

使用稀释型乌氏粘度计在 308.15K 下测定了三个壳聚糖试样分别在不同离子强度的 NaCl 溶液中的稀溶液粘度,测定了样品 CS-26 分别在相同离子强度(0.06mol/L)下的四种不同电解质(NaCl、KCl、CaCl₂、BaCl₂)溶液中的稀溶液粘度,动能和剪切修正可以忽略。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖在不同离子强度的 NaCl 溶液中的特性粘度对离子强度的响应

采用最小二乘法对壳聚糖在不同离子强度的 NaCl 溶液中的粘度数据 Huggins 方程回归得到特性粘度 $[\eta]$ 和 Huggins 参数 k , r 为方程的相关系数,其结果如表 1 所示。

Table 1 The values of intrinsic viscosity and Huggins parameter estimated from the solution viscosity data at 308.15K. Chitosan in aq. NaCl solutions with various ionic strengths

System	CS-26				CS-56				CS-108			
$I(\text{mol/L, NaCl})$	0.01	0.03	0.06	0.10	0.01	0.03	0.06	0.10	0.01	0.03	0.06	0.10
$[\eta](\text{mL/g})$	413.4	340.8	310.2	287.8	768.0	583.2	490.0	455.2	1244.7	922.0	807.34	697.7
k	0.322	0.416	0.592	0.539	0.067	0.283	0.497	0.492	0.158	0.191	0.120	0.272
r	0.9989	0.9961	0.9994	0.9926	0.9933	0.9987	0.9995	0.9996	0.9973	0.9908	0.9932	0.9989

根据 MH 方程:

$$[\eta] = K_m M^\alpha \quad (1)$$

这里 α 和 K_m 分别是 MH 方程参数,得到不同外加盐离子强度下(0.01、0.03、0.06 和 0.10mol/L)的 MH 方程参数 α 的值分别为 0.78、0.70、0.67 和 0.62,可见 α 值较高且随离子强度的增加而减小,在本文研究的外加盐浓度范围内其值皆大于 Gaussian 链在 θ 条件下的值 0.5。根据 Banks 和 Greenwood^[6]的观点:高的 α 值对应于大的分子链刚性,我们可以得到壳聚糖分子链具有较大的刚性。

图 1(A-C)分别给出了三种不同分子量的壳聚糖在不同离子强度的 NaCl 溶液中的稀溶液粘度与聚合物浓度的关系,可见与中性分子一样,在全部浓度范围内,具有很好的线性关系,聚电解质的电粘效应在此离子强度下得到抑制。

根据聚电解质的 Fixman 特性粘度理论和 Flory 的“等价球”粘度理论方程,得到聚电解质的特性粘度 $[\eta]$ 与离子强度(I)的依赖关系式^[9],在 θ 条件下:

$$[\eta] = K_\theta \cdot M^{1/2} + \text{const} \cdot K_\theta \cdot M \cdot (1/\sqrt{I}) \quad (2)$$

这里 M 是聚电解质的分子量, I 是溶液的离子强度, K_θ 是 Flory 常数,对(2)式微分,可得:

$$\partial[\eta]/\partial(1/\sqrt{I}) = \text{const} \cdot M \quad (3)$$

这里定义:

$$S = \partial[\eta]/\partial(1/\sqrt{I}) \tag{4}$$

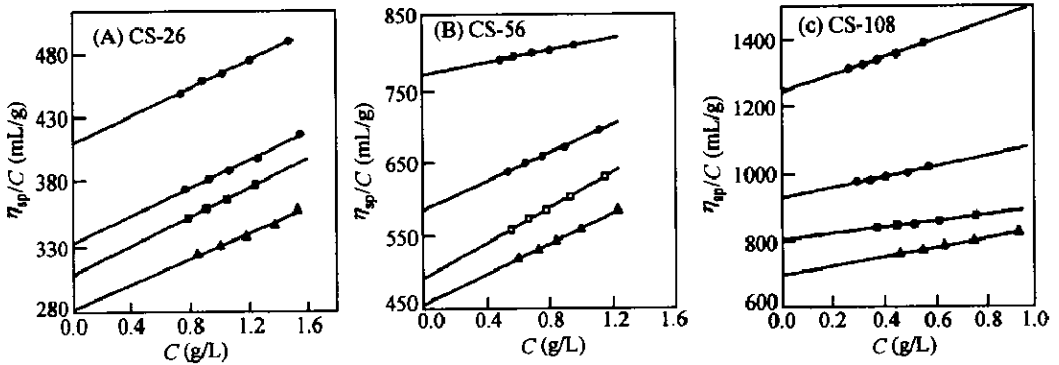


Fig. 1 The dependence of reduced viscosity (η_{sp}/c) on chitosan concentration (c)

Chitosan in aq. NaCl solutions with various ionic strengths (mol/L); $\circ I = 0.01$; $\bullet I = 0.03$; $\square I = 0.06$; $\triangle I = 0.10$

由式(3)可见,聚电解质的特性粘度与溶液中小分子电解质的离子强度的依赖是很好的线性关系,其斜率为 S ,它与聚电解质的分子量有关.图 2 给出了三种分子量的壳聚糖的特性粘度与 NaCl 溶液的离子强度的关系,在所测的强度范围内,三种分子量的壳聚糖的特性粘度与离子强度都呈很好的线性,它们所对应的斜率 S 分别为 17.4, 45.7 和 76.4 $(\text{mol/L})^{1/2} \cdot \text{mL/g}$.从式(3)可知,斜率 S 与分子量成线性关系,理论上其斜率为 1.图 3 给出了 $\lg S$ 和 $\lg M$ 之间的关系,得到基本成线性的直线,其斜率为 1.05,它与理论值的差别来自于理论推导的前提条件是 θ 溶液,其偏差也反映了壳聚糖与溶剂间的相互作用.

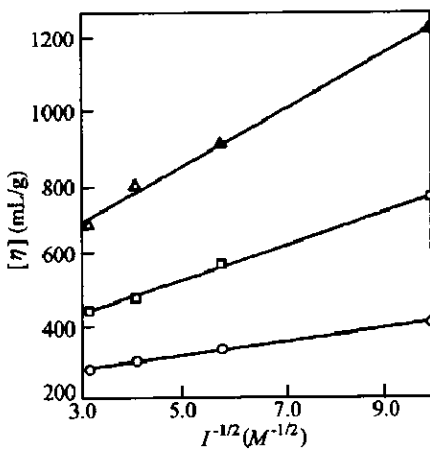


Fig. 2 The dependence of intrinsic viscosity on ionic strength
Chitosan in aq. NaCl solutions, $\circ$ CS-26; $\square$ CS-56; $\triangle$ CS-108

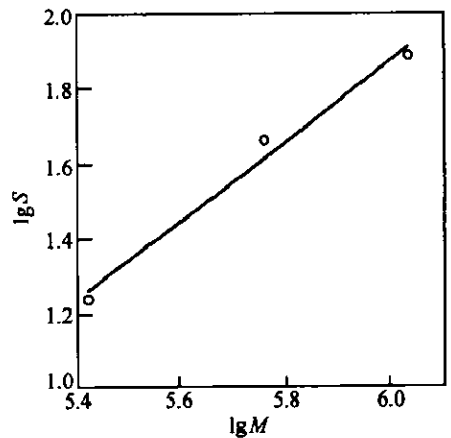


Fig. 3 The plot of $\lg S$ vs. $\lg M$ for chitosan

为了讨论聚电解质对外加盐的敏感性,将式(3)改写成:

$$\partial[\eta]/\partial I = -1/2 \cdot \text{constant} \cdot I^{-3/2} \cdot M \tag{5}$$

从式(5)可见,外加盐会减小聚电解质的特性粘度,对于相同分子量的聚电解质,在外加盐

高离子强度区,外加盐对特性粘度的影响明显减小,即敏感性降低,分子量高的聚电解质对外加盐的敏感性增强,这与本文的实验结果一致,如表 2 所示。

Table 2 The change of the intrinsic viscosity of chitosan with the ionic strength of solutions

System	CS-26			CS-56			CS-18		
Range of $I(\text{mol/L})$	0.01-0.03	0.03-0.06	0.06-0.10	0.01-0.03	0.03-0.06	0.06-0.10	0.01-0.03	0.03-0.06	0.06-0.10
$\Delta I(\text{mol/L})$	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04
$\Delta[\eta](\text{mL/g})$	-72.6	-30.6	-22.4	-184.8	-93.2	-34.8	-322.7	-114.7	-109.6

2.2 壳聚糖分子链僵硬性的测算

由式(3)可知,参数 S 对分子量 M 有很强的依赖关系,Smidsrod 提出了一个用于比较不同分子量的聚电解质的分子链相对僵硬性方程^[7],即不去比较特定分子量相应的 S 值,而是比较某一特定离子强度下的某一特性粘度 $[\eta]_x$ 相对应的 S 值.本文选择 0.10mol/L NaCl 离子强度下的特性粘度 $[\eta]_{0.1}$ 为基准.在特定的离子强度下,将 MH 方程代入(3),并将常数项合并,得到:

$$S = B[\eta]_{0.1}^{\gamma} \quad (6)$$

这里 B 是用于表征聚电解质分子链相对僵硬性的参数,它与分子量无关.用 $\lg S$ 与 $\lg[\eta]_{0.1}$ 作图应是一条直线,如图 4 所示,得到参数 γ 为 1.20,为了与文献 B 值进行比较,取 $[\eta]_{0.1}$ 为 100mL/g 时对应的 B 值作为僵硬性参数值,计算得到 B 值为 0.074.将本文工作与文献比较,如表 3 所示,可以看出壳聚糖分子链的僵硬性与羧甲基纤维素相似,说明壳聚糖分子具有较好的抗盐性能。

Table 3 A comparison of the relative stiffness of the molecular chain among various polyelectrolytes

Polyelectrolyte	B	Reference	Polyelectrolyte	B	Reference
Poly(sodium acrylate)	0.23	[1]	$D.S. = 0.94$	0.088	[8]
Sodium amylose xanthate	0.22	[10]	Chitosan	0.074	This work
Sodium cellulose sulfate			Sodium carboxymethylcellulose	0.065-0.078	[11,12]
$D.S. = 0.91$	0.088	[8]	Alginate	0.04	[4]
$D.S. = 0.95$	0.090	[8]	DNA	0.0055	[13]

$D.S.$ degree of substitution

2.3 相同离子强度条件下,壳聚糖的特性粘度对不同小分子强电解质的响应

为了比较不同种类的强电解质对壳聚糖特性粘度的影响,表 4 给出了相同离子强度条件下(0.06mol/L)的壳聚糖稀溶液粘度的 Huggins 方程回归参数.从图 5 中可以看到在此离子强度下,其聚电解质的电粘效应已受到抑制。

从表 4 中可以看到不同小分子电解质对壳聚糖的特性粘度的影响不是很大,但有一定的差别,其影响次序为 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.表 4 中也列出了四种离子的水合数和离子半径.自 Ba^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ ,离子半径由大到小,其影响由小到大.可见这种影响与小分子电解质的阳离子半径有关.但 Ca^{2+} 是个例外,是因为钙离子的水合数较大的缘故.因此

Table 4 The values of the intrinsic viscosity and Huggins parameter at 308.15K, CS-26 in various electrolyte solutions with a certain ionic strength (0.06mol/L)

Electrolyte	$I(\text{mol/L})$	$[\eta](\text{mL/g})$	k	r	Hydrate number of anion ^[14,15]	Radius of anion (10^{-8}cm) ^[16]
NaCl	0.06	310.2	0.632	0.9924	3.5	0.98
KCl	0.06	315.0	0.619	0.9996	3.0	1.33
BaCl ₂	0.06	329.7	0.491	0.9997	5.0	1.43
CaCl ₂	0.06	346.2	0.524	0.9935	6.0	1.06

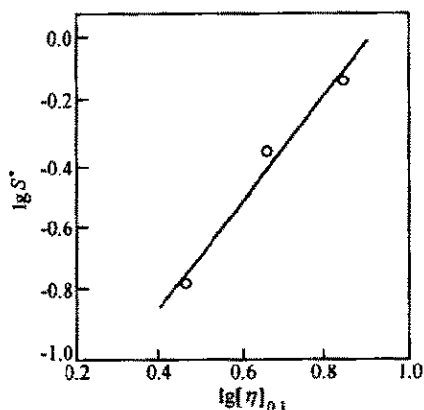


Fig.4 The plot of $\lg S$ vs. $\lg[\eta]$
Chitosan in aq. NaCl solution with a certain ionic strength (0.1mol/L)

* unit of S , $(\text{mol/L})^{1/2}(\text{dL/g})$

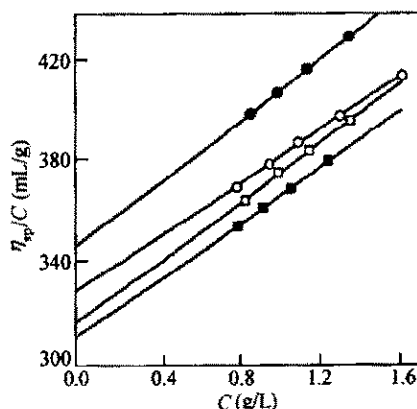


Fig.5 The plot of η_{sp}/C vs C
CS-26 in different electrolyte solutions with a certain ionic strength (0.06mol/L)

● CaCl₂; ○ BaCl₂; ■ NaCl; □ KCl

这种影响不仅取决于外加盐的阳离子半径,且与它的水合程度有关,是两者共同作用的结果.由于壳聚糖是阳离子聚电解质,不同的小分子电解质中的阳离子对聚电解质链上的阳离子作用不同,小分子电解质中的阳离子半径越小,水合数越少,对壳聚糖分子链上的阳离子排斥作用越大,引起壳聚糖分子链在溶液中的伸展降低,其特性粘度降低.因此对壳聚糖的分子链在溶液中伸展产生影响的是溶剂化的电解质.

REFERENCES

- 1 Takahashi A, Nagasawa M. J Am Chem Soc, 1964, 86: 543~548
- 2 Nagasawa M, Eguchi Y. J Phys Chem, 1967, 71: 880
- 3 Cox R A. J Polym Sci, 1960, 47: 441~447
- 4 Smidsrod O. Carbohydr Res, 1970, 13: 359~372
- 5 Wang Wei(王伟), Bo Shuqin(薄淑琴), Qin Wen(秦汶). China Science, B(中国科学 B 卷), 1990, (11): 1126~1131
- 6 Banks W, Greenwood C T. Europ Polym J, 1968, 4: 377~383
- 7 Smidsrod O, Haug A. Biopolymers, 1971, 10: 1213
- 8 Lin Xiquan(林锡权), Qu Tingzhu(瞿庭珠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1988, (1): 12~16
- 9 Bohdanecky M, Kovar J. Viscosity of Polymer Solutions. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1982.

- 10 Pramanik A G, Choudhury K. J Polym Sci, 1968, A-1, 6(5): 1121~1134
- 11 Brown W, Henley D. Makr Mol Chem, 1964, 79(9): 68~88
- 12 Schneider N S, Doty P. J Phys Chem, 1954, 58(9): 762~769
- 13 Scharp P, Bloomfield A. J Chem Phys, 1968, 48(5): 2149~2155
- 14 Vorgan B F J, Knapp P S, Flint W L, et al. J Chem Phys, 1971, 54: 178~181
- 15 Swift T J, Sayer W G. J Chem Phys, 1966, 44: 3567~3574
- 16 Rossetnsky D R. Chem Rev, 1965, 65: 467~490

SENSIBILITY OF THE CHITOSAN TO THE ADDITION OF SALT BY VISCOMETRY

JIANG Wenhua, HAN Shijun

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Chitosan is one kind of important nature polymer. There are amino groups ($-\text{NH}_2$) in the chitosan chains. It can be dissolved in acid aqueous solution, which lead to $-\text{NH}_3^+$ groups formation, and displays the anionic polyelectrolyte property. The macromolecule chains are stretched caused by electrostatic repulsion of the groups $-\text{NH}_3^+$ on the chains. The stretched chains will tend to be coiled with addition of salt because of the charge screening effect of added salt. Since the determination of the intrinsic viscosity of polyelectrolyte is an effective method to study the sensibility of polyelectrolyte to the addition of salt, the dilute solution viscosity of three chitosan samples with molecular weight ($M_v = 2.6 \times 10^5, 5.6 \times 10^5$ and 1.06×10^6) was measured both in solutions of NaCl with different ionic strengths (0.01, 0.03, 0.06 and 0.10 mol/L) and in those of NaCl, KCl, CaCl_2 and BaCl_2 with the same ionic strength (0.06 mol/L) respectively. All the viscosity measurement is proceeded by a dilute type Ubbelohde viscometer at 308.15K. The intrinsic viscosity of chitosan is found to be a linear function of $1/\sqrt{I}$ (I is the ionic strength). It is also found that the response of the intrinsic viscosity of chitosan to the added salts proceeds in the order of anion $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. According to the comparison of the ionic radius and hydrate number among the four anions, it displays that the influence of intrinsic viscosity of chitosan on the added salt is due to both the anion radius and anion solvent power. Meanwhile the parameter α of Mark-Houwink equation is estimated to be 0.78, 0.70, 0.67 and 0.62 in corresponding added salt ionic strength (0.01, 0.03, 0.06 and 0.10 mol/L). They are all larger than 0.5, the value common to Gaussian coils in θ -solvent. According to all hydrodynamic theories, the high α -value must indicate that the chitosan chain is very extended in aqueous solution. On basis of Smidsrod equation, the value of empirical parameter B , which is a measure of relative stiffness of different polymer chains, is found to be 0.074. Parameter B can also be used as a measure of the sensibility of polymer to the added salt. Compared with the data of other polymers in literature, it can be concluded that the chitosan has a higher chain-stiffness and a better resistance ability to the added salt.

Key words Polyelectrolyte, Electrolyte, Chitosan, Intrinsic viscosity