

甲壳素溶致液晶的研究*

董炎明 汪剑炜 刘晃南 李志强 袁 清 梅雪峰 吴智福

(厦门大学材料科学系 厦门 361005)

摘 要 报道了甲壳素有溶致液晶性.对四种不同分子量的甲壳素的研究结果表明,分子量增大,临界浓度显著降低,胆甾相平均螺距减少,但液晶有序微区平均尺寸却增加.甲壳素分子量为 2.84×10^6 、 1.47×10^6 、 9.4×10^5 和 5.3×10^5 时,在二氯乙酸中的临界浓度(W/W)分别为 0.005、0.015、0.035 和 0.050.根据理论分析,甲壳素可视为刚性链,与多肽相似.甲壳素的指纹状织构不同于其他溶致液晶体系,在各种分子量甲壳素的两相共存浓度区内,液晶有序存在于内含指纹的不规则微区内,而不是滴状微区内.

关键词 甲壳素,溶致液晶,胆甾相,指纹状织构,临界浓度,微区

人们对纤维素液晶性的认识是从其衍生物开始的,羟丙基纤维素是第一个^[1],此后醋酸纤维素、乙基纤维素、氰乙基纤维素等均发现有溶致液晶性,有的还有热致液晶性.后来,纤维素本身在适当的溶剂体系中也观察到液晶相^[2].甲壳素是另一大类天然高分子,它的情况也很类似,1982年 Ogura^[3]首次报道有液晶性的是甲壳素的衍生物,即壳聚糖、羟丙基壳聚糖及其醋酸酯.近年来,其它衍生物如邻苯二甲酰化壳聚糖系列^[4~6],丁酰化壳聚糖^[7~9],氰乙基壳聚糖^[10,11],马来酰化壳聚糖^[12]等的液晶性也已有研究.但迄今甲壳素本身的液晶性较少报道.本文对几种不同来源的甲壳素的溶致液晶性进行了研究.实验结果与多肽、纤维素及其衍生物的结果相比较.

1 实验部分

1.1 甲壳素的来源

四种甲壳素按分子量从大到小编号.由厦门第二制药厂从阿拉斯加雪蟹制备的甲壳素称为 CT1;由中国纺织科学院从阿拉斯加雪蟹制备的甲壳素称为 CT2;由天津军事医学研究院从虾制备的甲壳素称为 CT3;由实验室按文献方法^[13]从梭子蟹制备的甲壳素称为 CT4.所有样品均经球磨后过 40 目筛.

1.2 分子量的测定方法

由于甲壳素分子量难以测定,所以采用测定其脱乙酰化产物壳聚糖的分子量,再间接估算原甲壳素分子量的方法.用普通碱法脱乙酰,控制脱乙酰度 $84 \pm 1\%$ 或 $91 \pm 1\%$.脱乙酰度用碱量法测定^[14].以 0.2mol/L 乙酸和 0.1mol/L 乙酸钠的水溶液为溶剂,用粘度法于 30℃ 测定壳聚糖的特性粘数,按文献^[15]报道的脱乙酰度为 84% 或 91% 的 K 和 α 值计算分子量.

* 1998-05-05 收稿,1998-09-15 修稿;中国科学院纤维素开放研究实验室资助项目

1.3 临界浓度的测定方法

在小称量瓶中配制以 0.5% 间隔递增的一系列不同重量百分浓度的甲壳素/二氯乙酸溶液, 搅拌后密闭, 静置 1 天后使用, 取少许溶液夹于两玻片间制成液晶盒, 以 20℃ 下偏光显微镜能观察到双折射的浓度为液晶临界浓度。

1.4 液晶结构的测定方法

用 OLYMPUS 偏光显微镜拍摄上述液晶盒中的典型结构, 从照片上量取指纹状结构的螺距平均值和微区面积平均值。

2 结果与讨论

2.1 分子量对甲壳素溶致液晶临界浓度的影响

四种不同分子量的甲壳素的二氯乙酸溶液均发现有溶致液晶行为, 其临界浓度列于表 1。实验结果表明分子量越大, 临界浓度越低(图 1)。这一规律符合 Flory 理论^[16,17], 与其他溶致液晶高分子如多肽和纤维素衍生物规律一致。从表 1 还可以看到, 分子量对甲壳素和聚 β -谷氨酸 γ 苄酯(PBLG) 的影响都很大, 但对二醋酸纤维素的影响却较小。这意

Table 1 The critical concentrations of chitin, polypeptide and cellulose derivative with different molecular weight

Polymer	Molecular weight $\times 10^{-6}$	Solvent	C_w^*	C_v^*	Ref.
CT1	2.84	DCA	0.005	0.005	This work
CT2	1.47	DCA	0.015	0.016	This work
CT3	0.94	DCA	0.035	0.035	This work
CT4	0.53	DCA	0.050	0.052	This work
PBLG	0.79	DMF-MeOH		0.018	[18]
PBLG	0.34	DMF-MeOH		0.05	[18]
PBLG	0.31	DMF-MeOH		0.05	[18]
Cellulose diacetate	0.069	TFA	0.1642		[19]
Cellulose diacetate	0.056	TFA	0.22		[19]
Cellulose diacetate	0.03	TFA	0.245		[19]

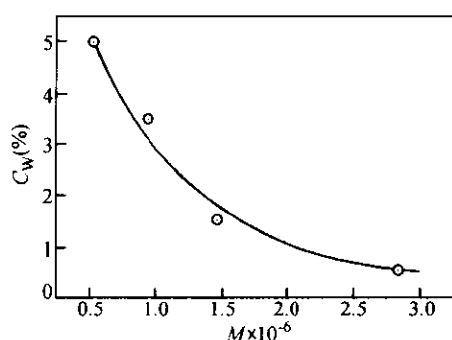


Fig. 1 Diagram of the effect of molecular weight on critical concentration

味着甲壳素和 PBLG 一样分子刚性都相当大, 分子量直接影响构象持续长度的大小; 而对二醋酸纤维素这种半刚高分子, 影响则小得多。因而有必要对甲壳素的链刚性进一步作分析。

2.2 甲壳素链刚性的评价

高分子溶致液晶的临界浓度(按体积百分比)可以用 Flory 半经验方程^[16]估算:

$$C_v^* = (8/X_K)(1 - 2/X_K)$$

式中 X_K 为 Kuhn 链段的轴比, 即长度与半径之比。 $X_K = 2q/d$, q 为构象持续长度, d 为链直径, 可从下式求得:

$$d = (M_0/\rho \cdot N_A \cdot L_0)^{1/2}$$

式中 ρ 为高分子密度,各甲壳素样品的密度通过密度瓶法测得(见表 2); N_A 为 Avogadro 常数; M_0 为重复单元分子量,对甲壳素为 203g/mol; L_0 为重复单元沿链轴方向投影的长度,对甲壳素为 0.515nm.

按 Flory 经验式计算的一些实验结果表明,理论值比实验值大一倍左右.有些作者改用 Kuhn 统计链段的长度 $\lambda^{-1}(=2q)$ 代替 q 值计算,结果与实验值符合较好.采用这种方法,有

$$X_K = 4q/d \quad \text{即} \quad C_V^* = (2d/q)(1 - d/2q)$$

当 q 较大时, $C_V^* = 2d/q$ 或 $q = 2d/C_V^*$. 于是从 C_V^* 实验值可以估算 q ,从而评价甲壳素的链刚性.

Table 2 The calculated results of persistence lengths of chitin with different molecular weight in dichloroacetic acid

Molecular weight $\times 10^{-6}$	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$d(\text{nm})$	C_V^*	$q_{\text{calc}}(\text{nm})$
2.84	1.590	0.64	0.005	256
1.47	1.495	0.66	0.016	88
0.94	1.584	0.64	0.035	37
0.53	1.516	0.66	0.052	25

从表 2 可见,甲壳素的估算 q 值都相当大.即使分子量较小时也比壳聚糖在 0.1 mol/L HAC~0.2mol/L NaCl 中的 q 值(22nm)^[4]及纤维素在 DMAc+5% LiCl 中的 q 值(11nm)^[2]大;当分子量较大时,超过 PBLG 在 DMF 中的 q 值(40~90nm)^[18],甚至大于真菌所含的一种具有三螺旋结构的刚性很大的多糖在水溶液中的 q 值(180nm)^[18],所以甲壳素可视为全刚性链.表 2 内中等分子量甲壳素的估算 q 值还与文献[10]中用光散射法测定的甲壳素在 DMAc+5%LiCl 中的 q 值(35nm)相符.

2.3 甲壳素的液晶态结构

四种甲壳素样品在适当浓度的二氯乙酸溶液中都能形成指纹状织构(图 2),说明呈现胆甾液晶相.由于甲壳素结构是手性的,因而其液晶态呈螺旋的胆甾结构是正常的.据报道螺距应随温度、浓度、轴比和溶剂性质的改变而变^[17].当固定其他条件,改变分子量时,由于轴比发生变化,所以螺距也会发生变化.实验表明,甲壳素的分子量越大,平均螺距越小(表 3).但进一步还可以观察到,对不同分子量的甲壳素,在临界浓度附近的螺距值却相仿(表 4),这可能是由于高分子量的甲壳素临界浓度较低,而浓度越低螺距越大(见表 3,4),从而分子量与浓度对螺距的影响相互抵消所致.

当浓度高于临界浓度但低于完全各向异性相的浓度(约 10~15wt%)时,甲壳素/二氯乙酸溶液会处于各向同性与液晶各向异性两相共存状态,

Table 3 The average pitch(μm) of the helix on cholesteric phase of chitin with different molecular weight

Molecular weight $\times 10^{-6}$	Concentration	
	4(wt%)	8(wt%)
2.84	14.2	5.4
1.47	17.0	7.8
0.94	16.6	13.0
0.53	—	15.0

但与纤维素衍生物在两相共存时的滴状结构很不相同,液晶微区不是球形,而是不规则片形,每一片微区内有层线相当直的“指纹”(图 2a、b).微区的大小存在着分布但明显与分子量有关,分子量大的微区平均尺寸较大(图 2c、d 和表 5).这是由于分子量大导致构象持续长度增大,在形成液晶相时能维持更长的有序区.另一方面,在大部分两相共存的浓度下浓度对微区尺寸影响不大(表 5),但微区的双折射却明显随浓度减少而降低,直至临界浓度时变得很弱.

Table 4 The average pitch(μm) of the helix on cholesteric structure of chitin/dichloroacetic acid solution in about critical concentration

Molecular weight $\times 10^{-6}$	Concentration			
	0.5(wt%)	1(wt%)	5(wt%)	6.5(wt%)
2.84	30 ^a	20		
0.53			30 ^a	20

a: At critical concentration C_w^*

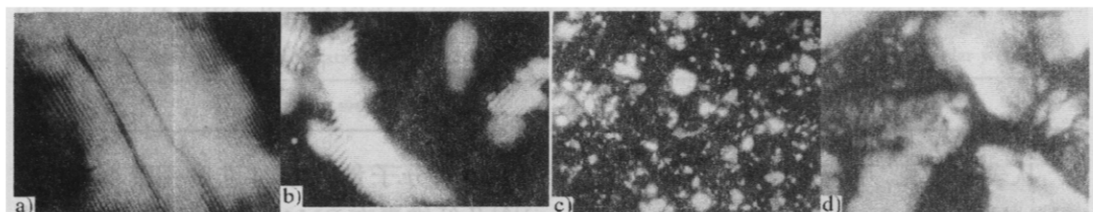


Fig. 2 Photomicrograph of cholesteric texture from different chitin/DCA solution

a) 8wt% CT2, $\times 125$; b) 8wt% CT3, $\times 125$; c) 8wt% CT4 $\times 25$; d) 8wt% CT1, $\times 25$

Table 5 The average area (mm^2) of the finger-print domains on cholesteric structure of chitin/DCA solution

Molecular weight $\times 10^{-6}$	Concentration(W / W %)					
	0.5	1	4	5	6.5	8
2.84	0.018	0.13	0.18			0.22
1.47			0.057			0.075
0.94						0.017
0.53				0.001	0.001	0.001

本文报道了甲壳素的液晶性.不同来源的甲壳素在二氯乙酸中均出现胆甾相.分子量对甲壳素的溶致液晶临界浓度、胆甾螺距和液晶微区尺寸都有较大影响.甲壳素的临界浓度非常低,表明是刚性很大的高分子.低的临界浓度将对它在液晶态的成型加工如液晶纺丝或浇铸液晶膜提供很大方便.

REFERENCES

- 1 Werbowyj R S, Gray D G. *Mol Cryst Liq Cryst Lett*, 1976, 4: 97~101
- 2 Bianchi E, Ciferri A, Conio G. *Macromolecules*, 1985, 18: 646~650
- 3 Ogura K, Kanamoto T, Sannan T. *Chitin Chitosan Proceeding Int conf 2nd*. 1982. 39~44
- 4 Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. *Macromolecules*, 1993, 26(22): 5999~6010

- 5 Rout D K, Barman S P, Pulapura S K, Gross R A. *Macromolecules*, 1994, 27(11):2945~2950
- 6 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
- 7 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
- 8 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
- 9 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (3):269~274
- 10 Dong Y, Li Z. *Polym J*, 1998, 30(3):272~273
- 11 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). *Guangzhou Chemistry(广州化学)*, 1997, (4):24~29
- 12 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). *Chemistry(化学通报)*, 1998, (6):40~43
- 13 Chen Shiqing(陈世清). *Chemical World(化学世界)*, 1993, (10):489~491
- 14 Wang Zhijun(汪志君). *Chemical World(化学世界)*, 1986, (1):22~23
- 15 Wang Wei(王伟), Bo Shuqing(薄淑琴), Qin Wen(秦汶). *Science in China(Series B)(中国科学 B 辑)*, 1990, (11):1126~1131
- 16 Flory P J. *Proc R Soc London Ser A*. 1956, 234:60~72
- 17 Krigbaum W R, Salaris F. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1978, 16:883~894
- 18 Noel C, Navard P. *Prog Polym Sci*, 1991, 16:55~110
- 19 Dayan S, Maissa P, Vellutini M J, Sixou P. *J Polym Sci, Lett Ed*, 1982, 20:33~43
- 20 Terbojevich M, Carraro C, Cosani A, Marsano E. *Carbohydr Res*, 1988, 180:73~86

STUDIES ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF CHITIN

DONG Yanming, WANG Jianwei, LIU Huangnan, LI Zhiqiang,
YUAN Qing, MEI Xuefeng, WU Zhifu

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

Abstract The lyotropic liquid crystalline behavior of chitin is first reported. The results showed that the critical concentration decreased evidently, the average pitch of the helix on cholesteric phase decreased, but the average area of liquid crystalline ordered domain increased, as the molecular weight of chitin increased. The critical concentrations(W/W) in dichloroacetic acid were 0.005, 0.015, 0.035 and 0.050 respectively for chitin with the molecular weight 2.84×10^6 , 1.47×10^6 , 9.4×10^5 and 5.3×10^5 prepared from different sources. According to theoretical analysis, the chitin has a rigid chain as polypeptides. The extremely low critical concentration of chitin will benefit the process of chitin in liquid crystalline phase such as liquid crystalline solution spinning. In two phase co-existed concentration region of chitin with all molecular weight, no droplet texture but liquid crystalline domains with irregular shape appeared.

Key words Chitin, Lyotropic liquid crystal, Cholesteic phase, Fingerprint texture, Critical concentration, Domain