

甲壳素类液晶高分子的研究 IV. 脱乙酰度对壳聚糖液晶性的影响*

汪剑炜 董炎明** 李旭升

(厦门大学化学化工学院材料科学系和固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 通过壳聚糖乙酰化法制备了不同脱乙酰度的壳聚糖,并研究了脱乙酰度这一结构因素对壳聚糖溶致液晶性的影响.观察到脱乙酰度为 50% 左右时,壳聚糖在水中和二氯乙酸中的溶致液晶临界浓度最高.壳聚糖在水中的溶致液晶临界浓度远低于在二氯乙酸中的临界浓度.

关键词 壳聚糖,脱乙酰度,溶致液晶,临界浓度,水溶性

甲壳素是一种从虾、蟹等甲壳类动物的外壳及菌、藻类等低等植物的细胞壁上提取的天然线形聚合物,甲壳素经过浓碱处理脱去 *N*-乙酰基生成壳聚糖.甲壳素类高分子在适当的溶剂中均表现出溶致液晶性^[1],比如壳聚糖在二氯乙酸中就呈现典型的液晶转变^[2].

本课题组在前文^[3~5]中已对甲壳素/壳聚糖及其衍生物的取代度、取代基长度、分子量等结构因素对其溶致液晶行为的影响做了系列研究,但由于用传统碱法制备不同脱乙酰度的壳聚糖样品时会引起分子降解,无法单独研究脱乙酰度这一重要的结构因素对其溶致液晶行为的影响.本文选用壳聚糖乙酰化法制备不同脱乙酰度的壳聚糖,避免了由于降解而引起的分子量不一致.

1 实验部分

1.1 不同脱乙酰度壳聚糖的制备

以厦门第二制药厂生产的低粘度壳聚糖(脱乙酰度为 79%,粘均分子量为 7.4×10^5)为原料,按文献^[6]的方法通过控制乙酸酐的加入量制备了一系列不同脱乙酰度的壳聚糖样品.

1.2 壳聚糖的表征

1.2.1 FT-IR 谱图 将原料和制备的样品烘干研磨后在 NICOLET AVATAR 360 型 FT-IR 仪上用 KBr 压片法测其傅里叶红外谱图.

1.2.2 特性粘数 以 0.1mol/dm^3 乙酸和 0.2mol/dm^3 氯化钠的水溶液为溶剂,用乌氏粘度计在 30°C 下测定原料和样品的特性粘数^[7].

1.2.3 脱乙酰度 分别用碱量法^[7]和红外法^[8]

测定原料和样品的脱乙酰度(D. D.)(以下实验中的脱乙酰度数据除作特别说明外均为碱量法值).

1.3 壳聚糖溶致液晶临界浓度的测定方法

在小称量瓶中配制以 1% 间隔递增的一系列不同重量百分浓度的壳聚糖/二氯乙酸(DCA)(或水)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°C 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 液晶织构的测定方法

用 OLYMPUS 偏光显微镜拍摄上述液晶盒中的典型织构.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖脱乙酰度的控制

制备不同脱乙酰度的壳聚糖样品一般有两条途径:一是以甲壳素为原料,用碱处理不同时间^[9];另一是以壳聚糖为原料,加入不同量的乙酸酐^[6].前者为非均相反应,且反应时间长,重复性差,存在分子量降解,故我们选择后一条途径,在室温下反应,结果见表 1.从表 1 中可看出样品的脱乙酰度主要决定于乙酐与壳聚糖的摩尔比.实验中我们还发现选用丙酮代替乙醇作沉淀剂并将反应物料倒入丙酮中,效果更好且收率高.

为了验证在壳聚糖乙酰化过程中其 I、II 级两个羟基未发生反应,我们分别对壳聚糖原料和乙酰化后的样品(D. D. 分别为 79% 和 25%)作了 FT-IR 谱图如图 1 所示.从图中可看出,两者除了酰氨基谱带 1650cm^{-1} 、 1550cm^{-1} 、 1350cm^{-1} 三处的峰高有所变化外,谱图的基本形状是一致的,而且

* 1999-10-08 收稿,1999-12-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 29974023)和福建省自然科学基金(基金号 z9910006)资助项目;

** 通讯联系人

在 $1730\sim1750\text{cm}^{-1}$ 附近未出现酯的特征吸收峰, 表明羟基未发生反应.

Table 1 The preparation condition of chitosan samples with different degree of deacetylation (D.D.)

Sample number	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Acetic anhydride/chitosan ^a	—	0.5	0.5	0.5	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3
Reaction time(h)	—	0.5	1	0.3	5.3	5	1.3	5.5	1	6	4	7	6.3	42
D.D. (%)	79	64	56	60	62	58	41	53	45	40	35	25	33	30

^a Molar ratio

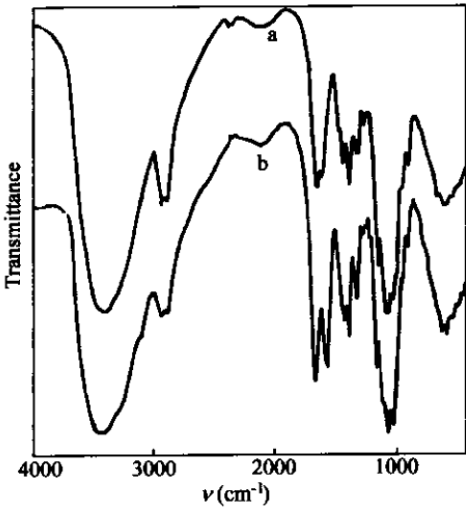


Fig. 1 FT-IR spectra of chitosan raw material and chitosan samples after acetylation (a) chitosan raw material (D. D. 79%); (b) chitosan samples after acetylation (D.D. 25%)

几个典型样品特性粘数的测定结果如表 2 所示.从表中可看出经乙酰化后的壳聚糖的粘度比原料壳聚糖(D. D. 为 79%)的粘度有所减低,说明反应过程中壳聚糖仍有少量降解,但经乙酰化反应后的各样品的特性粘数却变化不大,说明在本文试验条件下降解的情况相差不多,从而保证了不同脱乙酰度样品的可比性.

Table 2 The intrinsic viscosity of chitosan samples with different degree of deacetylation

D.D. (%)	79	62	53	40	30
Intrinsic viscosity(mL/g)	651	435	429	485	420

2.2 壳聚糖脱乙酰度与溶致液晶临界浓度的关系

不同脱乙酰度的壳聚糖/DCA 溶液在偏光显微镜下均观察到了双折射现象,说明各种脱乙酰度的壳聚糖都存在液晶相.观察到的液晶结构主要有两种,即指纹状结构和黑白交替的偏振场结构,前者是胆甾相的典型结构(见图 2).

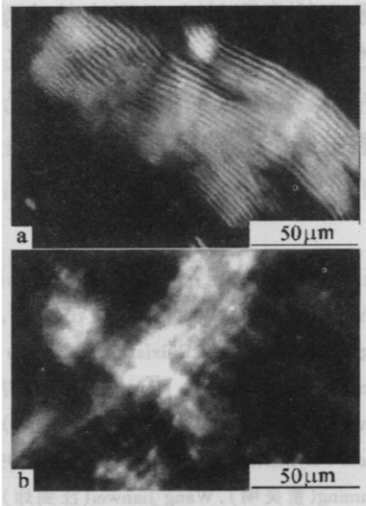


Fig. 2 Polarized microscope photographs for liquid crystalline texture in chitosans with different D. D. / dichloroacetic acid solutions
a) Fingerprint texture in 10% chitosan (D.D. 79%) / DCA solution
b) Alternatively polarized texture in 30% chitosan (D. D. 25%) / DCA solution

不同脱乙酰度的壳聚糖样品在二氯乙酸和水中的溶致液晶临界浓度(重量百分比)结果如表 3 所示.

Table 3 Critical concentration of lyotropic liquid crystal for chitosans with different D.D. in DCA or water

D.D. (%) by FTIR	75	64	55	52	45	44	30
D.D. (%) by Titrimetry	79	62	53	45	41	40	25
Critical concentration c_w^* % in DCA	4	15	23	24	20	20	17
Critical concentration c_w^* % in water	—	—	2	5	4	3	—

从表 3 可看出临界浓度很大程度受脱乙酰度的影响. 样品在水和二氯乙酸中的溶致液晶临界浓度均在脱乙酰度为 50% 左右时出现一最大值, 而且此时的液晶溶液的双折射都较弱. 这是由于当壳聚糖脱乙酰度为 50% 左右时, 其单体单元排列最为无序, 相当于一种无规共聚物(结构示意图于

图 3), 分子内和分子间氢键作用最弱, 分子的刚性最小, 根据 Flory 有关链刚性与临界浓度的经验关系式, 临界浓度应最高, 意味着这种情况下最难形成液晶相, 即使形成液晶相, 其液晶有序性也比较差.

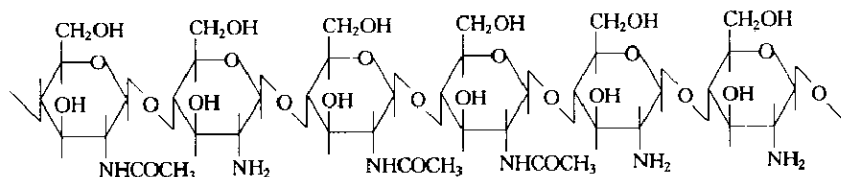


Fig. 3 Schematic representation of molecular structure for chitosan with D.D. = 50%

同样由于序列结构的无序性, 也导致了 50% 左右脱乙酰度的壳聚糖出现了直接水溶性(即无需溶在酸性介质中), 这与文献[9]报道的结果一致. 有趣的是壳聚糖在水中的临界浓度值远小于在二氯乙酸中的临界浓度值. 这可能是因为水分

子在溶剂化高分子链的过程中, 能与之形成氢键而发生有序排列, 增加了分子构象持续长度, 从而极大地降低了临界浓度. 水溶性壳聚糖的这种低临界浓度势必为其在液晶态中的应用创造很好的条件.

REFERENCES

- 1 Dong Yanming(董炎明), Wang Jianwei(汪剑炜), Yuan Qing(袁清). Chemistry Progress(化学进展), 1999, 11(4): 416~428
- 2 Hu Zhongming(胡钟鸣), Li Ruixia(李瑞霞), Wu Dacheng(吴大诚), Sun Yushan(孙玉山), Liu Hongbin(刘洪斌), Wu Liheng(吴立衡). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, 20(1): 153~155
- 3 Dong Yanming(董炎明), Wang Jianwei(汪剑炜), Wu Zhifu(吴福智), Mei Xuefeng(梅雪峰), Yuan Qing(袁清), Liu Huangnan(刘晃南). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 570~574
- 4 Dong Yanming(董炎明), Wang Jianwei(汪剑炜), Mei Xuefeng(梅雪峰), Wu Zhifu(吴智福), Yuan Qing(袁清), Liu Huangnan(刘晃南). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 575~580
- 5 Yuan Qing(袁清), Dong Yanming(董炎明), Wang Jianwei(汪剑炜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 5~8
- 6 Kurita K, Koyama Y, Nishimura S, Kamiya M. Chemistry Letters, 1989, (9): 1597~1598
- 7 Wang Zhijun(汪志君). Chemical World(化学世界), 1986, (1): 22~23
- 8 Sannan T, Kurita K, Ogura K, Iwakura Y. Polymer, 1978, 19: 458~459
- 9 Sannan T, Kurita K, Iwakura Y. Makromol Chem, 1976, 177: 3589~3600

STUDIES ON CHITIN-BASED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

IV. EFFECT OF DEGREE OF DEACETYLATION ON THE LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIORS OF CHITOSAN

WANG Jianwei, DONG Yanming, LI Xusheng

(*Department of Materials Science and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract The effects of molecular weight, degree of substitution and side chain length on the liquid crystalline behaviors of chitin derivatives have been studied. It is known that the molecular weight affects the liquid crystalline behaviors evidently. To study the effect of degree of deacetylation (D.D.), the samples with different D.D. but with same molecular weight must be prepared. These samples were prepared by acetylating chitosan with different amount of acetic anhydride and different reaction time. The method took the advantage of less degradation of molecular chains and no acetylation on —OH of C3 and C6. The chitosans with different D.D. all exhibited typical liquid crystalline texture. The chitosan sample with about 50% D.D. was found to be water soluble and have the maximum critical concentration of lyotropic liquid crystal in both dichloroacetic acid and water. The critical concentration values in water were much lower than those with the same degree of deacetylation in dichloroacetic acid. The poorer liquid crystallinity of chitosan with about 50% D.D. can be explained by the random distribution of acetylamino-*D*-glucose units and amino-*D*-glucose units.

Key words Chitosan, Degree of deacetylation, Lyotropic liquid crystal, Critical concentration, Water solubility