

壳聚糖在二氯乙酸中的溶致液晶性*

胡钟鸣 李瑞霞 吴大诚**

(四川联合大学纺织工学院 成都 610065)

刘洪斌 孙玉山 吴立衡**

(中国纺织科学研究院 北京 100025)

摘 要 制备了不同脱乙酰度和分子量在 $1.3 \sim 15.1 \times 10^5$ 范围内的壳聚糖样品,并用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)和粘度法进行了表征.借助偏光显微镜研究了不同壳聚糖样品在二氯乙酸中的液晶相转变和液晶状态.实验结果表明,分子量在 $10^5 \sim 10^6$ 范围内的增大使壳聚糖形成液晶相的临界浓度(C^*)略有降低;脱乙酰度在 70~90% 范围内,对 C^* 的影响基本可以忽略.临界浓度的实验值与根据 Khokhlov-Semenov-Odijk 理论预示的值比较一致,说明蠕虫链模型可以很好地描述壳聚糖分子链在二氯乙酸中的溶致液晶行为.

关键词 壳聚糖,溶致液晶性,脱乙酰度,蠕虫链, Khokhlov-Semenov-Odijk 理论

壳聚糖来源于化学结构类似于纤维素的甲壳素.用强碱水解或酶解脱去部分(通常 50% 以上)甲壳素糖基上的乙酰基即可得到壳聚糖.壳聚糖分子上的氨基赋予了它许多特殊的物理化学性质和生理功能,因而目前关于壳聚糖的研究非常活跃^[1,2].

1982 年, Ogura 等^[3]首次报道了壳聚糖、羟丙基壳聚糖、乙氧丙基壳聚糖在 10% 冰醋酸水溶液中能形成液晶相,这为壳聚糖的研究开辟了一个新的方向.随后, Sakurai 等^[4~6]研究了壳聚糖/甲酸液晶溶液成膜性、膜的结晶性质以及壳聚糖/甲酸液晶溶液纺丝试验.但其液晶溶液的配制采用的是浓缩法,十分费时而且成本高.最近,董炎明等^[7]用偏光显微方法、折射率法和红外光谱法研究了壳聚糖在几种酸溶剂中的液晶行为.此外,国外也有一些关于各种壳聚糖衍生物液晶研究的报道^[8~10]. Terbojevich 等^[11]用光散射法测定了乙酰度为 15% ~ 42% 的壳聚糖在 0.1mol/L $\text{CH}_3\text{COOH} \sim 0.2\text{mol/L NaCl}$ 中的链持久长度 q 为 $22 \pm 2\text{nm}$,并证实了壳聚糖在足够高的浓度下能形成溶致性液晶相.实际上,壳聚糖同纤维素类似,分子链属于半刚性链范畴,分子链中存在的糖环构象畸变使键具有一定的柔性.如果链中连续单元的方向逐渐且连续地偏离链轴,则更近似于蠕虫链模型.在 Onsager 理论的基础上, Khokhlov, Semenov^[12] 和 Odijk^[13] 建立了处理蠕虫链的理论(KSO 理论). Conio 等对聚己基异氰酸酯(PHIC)/甲苯($q = 37.5\text{nm}$)和二氯甲烷($q =$

18.5nm)的研究^[14],以及 Aden 等人对羟丙基纤维素/二氯乙酸($q = 10.0\text{nm}$)的研究^[15],均表明蠕虫状链的临界体积分数的 KSO 理论值和实验值吻合较好.但是,关于壳聚糖在二氯乙酸中的溶致液晶性尚未见详尽报道.本文将讨论壳聚糖在二氯乙酸(DCA)中的溶致液晶性,壳聚糖的脱乙酰度和分子量与它在二氯乙酸中出现液晶相的临界浓度的关系,并与根据 KSO 理论预测的结果进行比较.

1 实验部分

1.1 仪器和原料

Nicolet 400D 型 FTIR 仪(美国), Leitz Laborlux 12 Pol 偏光显微镜(德国).甲壳素、壳聚糖均为市售商品(可信化学有限公司).

1.2 不同脱乙酰度壳聚糖的制备和表征

市售壳聚糖经水洗、甲醇浸泡 6h、90℃ 真空干燥 12h,记为 G-o.将市售壳聚糖用 40% NaOH 溶液在 90℃ 处理 1.5h,水洗至中性,甲醇浸泡 6h、90℃ 真空干燥 12h,记为 G-d.将市售壳聚糖用 5% (V/V) 乙酸酐的甲醇溶液在 40℃ 浸泡 25min,再用 1mol/L NaOH 浸泡过夜,水洗至中性,甲醇浸泡 6h,真空干燥 12h,得到 G-a,将上述样品制成的溴化钾压片在 85℃ 真空干燥 10h 后,用 Nicolet 400D 型 FTIR 仪扫描 32 次,按文献方法^[16]计算其脱乙酰度.

1.3 不同分子量壳聚糖样品的制备及表征

室温下将甲壳素用 10% 盐酸浸泡 0, 22, 72

和 120h 以及分别用 50% 和 100% 盐酸浸泡 12h, 水洗至中性, 干燥, 再分别用 40% NaOH 溶液在 115℃ 处理 6h, 水洗至中性, 乙醇浸泡 2h, 90~100℃ 真空干燥 12h, 分别记为 F₁, F₂, F₃, F₄, F₅ 和 F₆. 以 0.1mol/L CH₃COONa ~ 0.2mol/L CH₃COOH 缓冲溶液为溶剂, 在 30℃ 下测定各样品的特性粘数, 根据王伟等^[17,18] 订定的 Mark-Houwink 方程参数计算分子量。

1.4 临界浓度的测定

在室温下, 将干燥壳聚糖样品与二氯乙酸按由低至高的重量百分比混合均匀, 配成各种浓度的溶液。密闭 2 天后, 取少许在两玻片间压成薄层, 于偏光显微镜下观察, 将刚出现双折射时的浓度, 定为临界浓度。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖/二氯乙酸体系的液晶特征

壳聚糖/二氯乙酸溶液达到一定浓度形成液晶相以后, 在搅拌作用下可很快地看到乳光的出现, 表现出液晶溶液的一种简单效应。当浓度高于临界浓度时, 在正交偏振光下除了观察到指纹结构, 由于制样时的轻微挤压, 还可以观察到类似菊花瓣状的各个方向的条带织构(图 1)。表明壳聚糖在二氯乙酸中形成的液晶属于胆甾相液晶, 而且这种胆甾相液晶在外力作用下很容易取向, 然后又很快松弛出现条带织构^[19]。图 2 为 18wt% 壳聚糖/二氯乙酸溶液受到剪切力作用后形成的垂直于剪切力方向的条带织构。

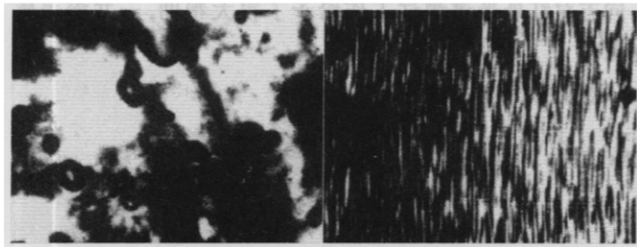


Fig. 1 Polarized optical microphotograph of 18(wt%) solution of chitosan/dichloroacetic acid (255×)

Fig. 2 Polarized optical microphotograph of 18(wt%) solution of chitosan/dichloroacetic acid after sheared (638×)

2.2 壳聚糖的分子量与临界浓度的关系

脱乙酰度和分子量是壳聚糖的两个基本结构参数, 研究二者对壳聚糖在有机酸溶液中临界浓度的影响具有比较重要的意义。Terbojevich 等^[11]曾经得到过壳聚糖(乙酰度为 42%) 在 10% 乙酸水溶液

中的临界浓度与分子量的关系曲线, 但未进行详尽讨论。

表 1 为 F 系列壳聚糖的特性粘数、分子量和室温下用偏光显微镜测定的壳聚糖在 DCA 中的临界浓度。可以发现, 脱乙酰度约为 80% 时, 临界浓度随分子量的增加有下降趋势。一般来说, 蠕虫链模型可以描述从完全伸直的棒到非常柔顺的无规线团之间的情况^[20]。如果分子可用蠕虫链模型描述, 根据 KSO 理论^[12,13], 出现液晶相时高分子的临界体积分数

$$v_2 = \frac{d}{2q} \left[\frac{3.34 + 11.94(L/2q) + 6.34(L/2q)^2}{(L/2q)[1 + 0.586(L/2q)]} \right] \quad (1)$$

式中 d 为链直径, L 为链长(轮廓长度), q 为链持久长度。链直径 d 由下式计算:

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

式中 M_0 为重复单元分子量(壳聚糖为 166), ρ 为聚合物密度, N_A 为 Avogadro 常数, L_0 为重复单元沿链轴方向投影的长度(取纤维素的值 0.514nm^[15])。式(1)中的链长 L 可以下式表示:

$$L = L_0 M/M_0 \quad (3)$$

式中 M 为分子量。

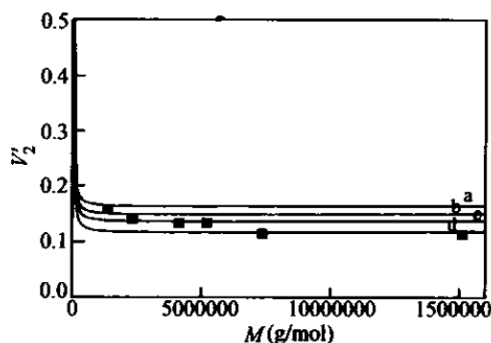


Fig. 3 Critical volume fraction versus molecular weight of chitosan in DCA. The solid lines is the prediction of Eq. (1) based on KSO theory for chitosan (a) $q = 20$ nm, b) $q = 22$ nm, c) $q = 24$ nm and d) $q = 28$ nm). The scattering solid square marks the experimental values

取 $\rho = 1.5\text{g/cm}^3$ ^[4], 则由(2)式计算所得的链直径为 0.598nm。图 3 表示根据(1)式计算出的壳聚糖在 DCA 中的临界体积浓度对分子量依赖性的理论曲线, 计算中在文献值 $q = 22 \pm 2\text{nm}$ (壳聚糖在 0.1mol/L CH₃COOH~0.2mol/L NaCl 溶剂中的实验值^[11])的基础上, 取 $q = 20, 22, 24$ 和 28nm。假设壳聚糖的比容(0.67mL/g)与二氯乙酸的比容(0.65mL/g)具有加和性, 则临界浓度实验值对应的体积分数 v_2' 同时列入表 1。图 3 中散

布的方点代表 v_2' 实验值.由表 1 和图 3 可见,随着分子量的增大,实验测定的临界体积分数 v_2' 值降低,但降低的趋势非常缓慢,接近平坦.在 $10^5 \sim 10^6$ 范围内,该实验结果与根据 KSO 理论得到的临界浓度计算值吻合较好.

2.2 脱乙酰度的影响

利用偏光显微镜测得的壳聚糖/二氯乙酸的临界浓度对脱乙酰度的依赖性见表 2.当脱乙酰度在 70%~90% 范围内改变时,壳聚糖/二氯乙酸体系的临界浓度变化不大.根据 Terbojevich

Table 1 Intrinsic viscosity, molecular weight and critical concentration in dichloroacetic acid of chitosam

Sample	Degree of deacetylation (%)	Intrinsic viscosity (dL/g)	$M \times 10^{-5}$	Critical concentration in wight, C^* (wt%)	Critical volume fraction, v_2' (%)
F ₁	81	11.36	15.1	11	11.3
F ₂	81	5.56	7.3	11	11.3
F ₃	81	3.98	5.2	13	13.3
F ₄	81	3.13	4.1	13	13.3
F ₅	80	2.35	2.3	14	14.4
F ₆	80	1.72	1.3	15	15.4

Table 2 Critical concentration of chitosan (M is approximate 1.6×10^6) with different degree of deacetylation in dicholoacetic acid

Sample	Degree of deacetylation(%)	C^* (wt%)	v_2' (%)
G-a	71.0	10	10.3
G-o	81.6	11	11.3
G-d	89.1	10	10.3

等^[11]的测定结果,乙酰度为 15~42%(脱乙酰度对应为 85~58%)的壳聚糖在 0.1mol/L CH₃COOH~0.2mol/L NaCl 中的链持久长度都为 22 ± 2 nm.也就是说,脱乙酰度在 58~85% 范围内,链刚性几乎相同.根据(1)式,对几种不同脱乙酰

度壳聚糖样品,其分子量相同(M 约为 1.6×10^6)、 q 也相同,则其临界浓度也应相同.结合实验结果,可以认为,在壳聚糖能溶解的脱乙酰度范围(>47%)内,脱乙酰度对临界浓度的影响基本可以忽略.比较图(2)中 M 约为 1.6×10^6 时 v_2' 的理论值和表(2)中的 v_2' 实验值,二者同样比较接近.说明 KSO 理论能够解释壳聚糖在二氯乙酸中的临界浓度的脱乙酰度效应.

致谢 中国科学院化学研究所陈寿羲研究员对本文工作给予了受益匪浅的指教,中国纺织科学研究院万方同志对红外光谱测试工作给予了很大帮助,一并深表感谢.

REFERENCES

- Domard A, Rinaudo. Int J Biol Macromol, 1983, 4:49~52
- Tao Xuquan(陶绪泉), Li Bin(李斌), Cui Hui(崔慧), Zhao Qichang(赵其昌). Polymer Materials(高分子材料), 1997, 4(3):24~28
- Ogura K, Kanamoto T, Sannan T, Tanaka K, Iwakura Y. Chitin Chitosan Proceeding Int Conf 2nd. Tottori, Japan; 1982. 39~44
- Sakurai K, Shibano T, Kimura K, Takahashi T. Sen-i Gakkaishi, 1985, 41(9):T-361~T-368
- Sakurai K, Takahashi T, Sen-i Gakkaishi, 1988, 44(3):149~151
- Sakurai K, Miyata M, Takahashi T. Sen-i Gakkaishi, 1990, 46(2):79~81
- Dong Yanming(董炎明), Zhang Jing(张璟). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 1997, 17(6):973~977
- Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, 1993, 26:5999~6006
- Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, 1993, 26:6007~6010
- Rout D K, Barman S P, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, 1994, 27:2945~2950
- Terbojevich M, Cosani A, Conio G, Marsano E, Bianchi E. Carhydr Res, 1991, 209:251~260
- Khokhlov A R, Semenov A N. Physica, 1982, 112A:605~614
- Odijk T. Macromolecules, 1986, 19:2313~2329

- 14 Conio G, Biauchi E, Ciferri A, Krigbaum W R. *Macromolecules*, 1984, 17:856~861
- 15 Aden M A, Bianchi E, Ciferri A, Conio G, Tealdi A. *Macromolecules*, 1984, 17:2010~2015
- 16 Sabnis S, Block L H. *Polym Bull*, 1997, 39:67~71
- 17 Wang Wei(王伟), Bo Shuqin(薄淑琴), Qin Wen(秦汶). *Science in China, B(中国科学 B 辑)*, 1990, (11):1126~1131
- 18 Wang Wei(王伟), Bo Shuqin(薄淑琴), Qin Wen(秦汶). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (2):202~208
- 19 Qian R Y, Chen S X. *Makromol Chem, Makromol Symp*, 1992, 53:345~354
- 20 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)*. Shanghai: Fudan University Press, 1993

LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL BEHAVIOR OF CHITOSAN IN DICHLOROACETIC ACID

HU Zhongming, LI Ruixia, WU Dacheng

(*Textile College, Sichuan Union University, Chengdu 610065*)

LIU Hongbin, SUN Yushan, WU Liheng

(*China Textile Academy, Beijing 100025*)

Abstract The samples of chitosan with different degree of deacetylation and the molecular weight range of $1.3 \sim 15.1 \times 10^5$ were prepared and characterized by FTIR and viscosity measurements. The phase transition and states of the lyotropic liquid crystals of chitosan in dichloroacetic acid were studied by polarized microscopy. It was shown that the critical concentration for the formation of the liquid crystals decreases slightly as molecular weight of chitosan increases in the range of $10^5 \sim 10^6$. It was found that the effect of the deacetylation degree in the range of 70% ~ 90% on the critical concentration could be neglected. The experimental values of the critical concentration were in agreement with the calculated ones based on the Khokhlov-Semenov-Odijk theory, which indicated that the lyotropic behavior of chitosan in dichloroacetic acid can be well described with wormlike chain model.

Key words Chitosan, Lyotropic liquid crystallinity, Degree of deacetylation, Wormlike chain, Khokhlov-Semenov-Odijk theory