

甲壳素类液晶高分子的研究

Ⅲ. 取代度和分子量对氰乙基壳聚糖液晶性的影响*

袁 清 董炎明 汪剑炜

(厦门大学材料科学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 研究了氰乙基取代度和分子量两种结构因素对氰乙基壳聚糖(CNCS)溶致液晶性的影响,结果表明取代度的变化(从0.36变化到1.21)对CNCS在二氯乙酸(DCA)中的临界浓度基本没有影响,而随着分子量的提高,CNCS溶致液晶的临界浓度显著降低.临界浓度存在大的分子量依赖性表明CNCS有较大的链刚性.

关键词 壳聚糖, 氰乙基壳聚糖, 溶致液晶, 胆甾相, 取代度, 分子量, 临界浓度

氰乙基壳聚糖(CNCS)是一种新的溶致液晶高分子^[1,2],它在不少溶剂中呈现典型的胆甾型溶致液晶相.它的结构较为复杂,可能影响液晶性的因素主要为取代度(DS)、取代基位置、分子量(M_w)、壳聚糖脱乙酰度等.研究这些结构影响因素,有助于全面了解这类高分子的液晶态的形成规律,为今后各种功能的液晶高分子的分子设计打下理论基础.本文研究了取代度和分子量的变化对CNCS的液晶性的影响.

1 实验部分

1.1 材料

取代度研究用中等分子量的壳聚糖(CS1),由浙江玉环化工厂从东海虾壳制备(脱乙酰度70%),粘度1000mPa·s(在1%的壳聚糖的1%乙酸溶液中20℃下测定).经沉淀法提纯,而后经研磨过40目筛.分子量研究用高分子量壳聚糖(CS2),由厦门第二制药厂从阿拉斯加鳕蟹腿制备(脱乙酰度84%),粘度360mPa·s(在0.5%的壳聚糖的0.5%乙酸溶液中20℃下测定).使用前,经球磨且过40目筛.丙烯腈经碱洗法纯化.其它试剂均为化学纯.

1.2 氰乙基壳聚糖的制备

参照文献[3]的合成方法,将1g壳聚糖粉末与5mL新制的NaOH溶液(含0.7g NaOH和10mg十二烷基硫酸钠)混合,放置几小时使其充分溶胀,而后置于冰柜中在-18℃下过夜,制得碱性壳聚糖.解冻后,与20mL丙烯腈在室温下反应一段时间.产物用乙醇洗涤至中性,过滤,烘干.

1.3 不同取代度的氰乙基壳聚糖的制备

通过控制不同的反应时间(依次为10min, 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 24h),由CS1合成了取代度从0.36到1.21的七个CNCS样品.

1.4 不同分子量的氰乙基壳聚糖的制备

参照文献[4]报道的方法,采用降解法,通过控制不同的降解时间和 NaNO_2 用量,由高分子量的壳聚糖(CS2)降解得到不同分子量的壳聚糖,而后按1.2方法在相同条件下氰乙基化3h,就得到一系列分子量不同的CNCS.

1.5 壳聚糖分子量的测定

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℃测定各壳聚糖样品的特性粘数,按文献[5]报道的脱乙酰度为84%的K值和 α 值计算分子量.

1.6 结构表征方法

用FTIR仪(NICOLET AVATAR 360、ANALLECT RFX-65,美国产)定性分析化学结构,用元素分析仪(HERAEUS CHN-O-RAPID,德国产)测定取代度.

1.7 临界浓度的测定方法

在小瓶中配制以1%间隔递增的不同重量百分比浓度的CNCS/DCA溶液,搅拌后密闭,静置1天使用.测定时取少许溶液于两玻片间制成液晶盒,以20℃下偏光显微镜(OLYMPUS,日本产)刚能观察到双折射的浓度为临界浓度.

2 结果与讨论

2.1 取代度对氰乙基壳聚糖液晶性的影响

2.1.1 产物的结构表征 比较壳聚糖与CNCS的红外光谱图,其间最显著的差别在于CNCS在

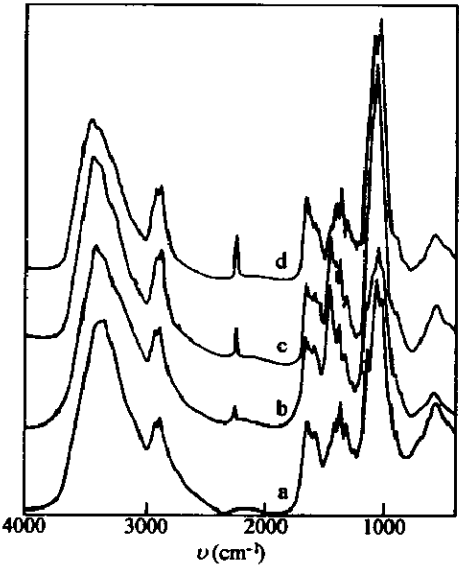


Fig. 1 FTIR spectra of chitosan and CNCS with different degree of substitution (DS)

a) CSI; b) CNCS1-1; c) CNCS1-3; d) CNCS1-7

2250cm⁻¹处有一个氰基的特征吸收峰. 由图 1 可见, 随着氰乙基取代度的提高, 2250cm⁻¹处的吸收也相应增强, 同时, 3300~3500cm⁻¹的—OH 吸收减弱, 而 2900cm⁻¹附近的 CH₂ 的吸收和 1000

~1200cm⁻¹的 C—O 吸收都明显增强, 这些都有力地证实壳聚糖已经发生了取代. 此外, 在取代度比较高时(DS>1.0), 1600cm⁻¹左右的 NH₂ 吸收也略有减弱, 表明 N 上有发生取代, 这说明壳聚糖的室温氰乙基化反应主要发生在 O 上, 但如果反应时间延长, N 上也会有反应.

由元素分析的结果可进一步算出产物的取代度. 有关的计算及结果列于表 1.

2.1.2 取代度对氰乙基壳聚糖液晶性的影响
液晶性实验结果表明, CNCS 的取代度从 0.36 变化到 1.21, 它在 DCA 中的临界浓度 C_w^{*} (按重量百分比计) 变化不显著 (如表 2 所示). 这一现象与纤维素衍生物的液晶性研究结果相似^[6]. 这可能是由于, 虽然壳聚糖经衍生化后分子内和分子间的氢键被破坏, 使分子链刚性降低, 从而临界浓度会比原来的壳聚糖更高, 但是氢键在较低程度取代时已经基本被破坏, 这样, 超过一定浓度取代后再进一步增加取代对分子链刚性的影响不大, 另一方面, 取代度的提高, 对分子链的轴比无显著影响, 从而对分子链刚性也影响不大, 结果体现为临界浓度基本不变.

Table 1 Element analysis and FTIR results of cyanoethyl chitosans (CNCS)s

Polymer	Reaction time	Found (%)			Calcd. (%) ^a			Degree of substitution
		C	H	N	C	H	N	
CSI	—	7.50	42.46	6.82	7.67	43.37	6.90	—
CNCS1-1	10min	8.71	42.16	7.45	8.67	41.95	7.44	0.36
CNCS1-2	30min	10.78	46.08	7.16	10.80	46.20	6.83	0.81
CNCS1-3	1h	10.59	45.67	6.58	10.66	46.00	6.85	0.77
CNCS1-4	2h	10.93	46.25	6.49	10.98	46.45	6.82	0.86
CNCS1-5	3h	11.09	46.74	6.60	11.05	46.54	6.82	0.88
CNCS1-6	4h	11.68	47.81	6.62	11.54	47.23	6.78	1.03
CNCS1-7	24h	12.56	49.84	7.02	12.54	49.75	6.58	1.21

^a Calcd. for the formula based on 0.5 H₂O (for chitosan and CNCS1-7), 1 H₂O (for CNCS1-2 to CNCS1-6) and 1.5 H₂O (for CNCS1-1) per glucosamine residue

Table 2 C_w^{*} of cyanoethyl chitosan with different degree of substitution in dichloroacetic acid (DCA)

Polymer	DS	C _w [*] (%)	Polymer	DS	C _w [*] (%)
CSI	—	6	CNCS1-4	0.86	13
CNCS-1	0.36	13	CNCS1-5	0.88	13
CNCS1-2	0.81	13	CNCS1-6	1.03	12
CNCS1-3	0.77	13	CNCS1-7	1.21	12

C_w^{*}: critical concentratim by weight percentage

2.2 分子量对氰乙基壳聚糖液晶性的影响

2.2.1 氰乙基壳聚糖的结构表征 图 2 是分子量分别为 2.58×10⁶ 和 7.27×10⁴ 的两个 CNCS 和作为原料的壳聚糖的 FTIR 谱图. 由图可见,

CNCS 在 2250cm⁻¹ 出现了氰基的特征吸收, 而且与壳聚糖相比, 3300~3500cm⁻¹ 的—OH 吸收减弱, 而在 2800~2900cm⁻¹ 的 CH₂ 的吸收增强, 这些都证实壳聚糖已经发生了取代.

由于 CNCS 作为新产物未有 K、α 值可利用, 其分子量值是根据取代度从壳聚糖的分子量推算出来的 (假定氰乙基化反应时未发生明显降解). 从图 2 和表 3 可以看出, 分子量低的样品, 取代度更高. 这是由于在相同的合成条件下高分子的分子量越高, 本体粘度就越大, 从而使得取代反应时反应试剂更难于扩散入高分子内, 结果使产物取

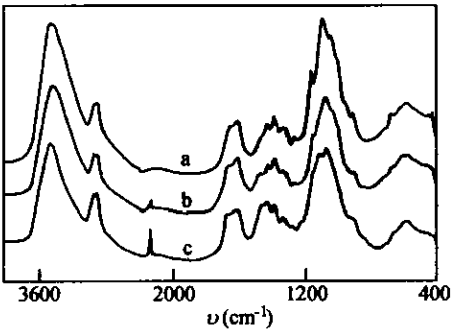


Fig. 2 FTIR spectra of chitosan and CNCS with different molecular weight
a) CS2; b) CNCS2 - 1 ($M_w = 2.58 \times 10^6$); c) CNCS2 - 6 ($M_w = 7.27 \times 10^4$)

代度更低,特别是在分子量比较高时,这种影响更为显著.

2.2.2 分子量对氰乙基壳聚糖溶致液晶性的影响 液晶性实验的结果表明 CNCS 随分子量增大,它在 DCA 中的临界浓度显著降低(表 4).由于取代度对 CNCS 的临界浓度基本没有影响,因此,表 4 反映的结果体现的是分子量对 CNCS 溶致液晶的临界浓度的影响.

根据 Flory 半经验式^[7],并以 Kuhn 统计链段

Table 4 C_w^* and calculated results of persistence lengths of cyanoethyl chitosan with different molecular weight in DCA

Polymer	mol. wt ($\times 10^4$)	C_w^* (%)	ρ (g/cm ³)	d (nm)	C_v^*	q_{calc} (nm)
CNCS2 - 1	258	7	1.4648	0.65	0.075	17.3
CNCS2 - 2	128	11	1.4473	0.69	0.12	11.5
CNCS2 - 3	46.5	12	1.4538	0.71	0.13	10.9
CNCS2 - 4	19.3	17	1.4587	0.73	0.18	8.1
CNCS2 - 5	11.6	18	1.4368	0.73	0.19	7.7
CNCS2 - 6	7.27	25	1.4224	0.74	0.27	5.5

而且刚性越大,分子量对溶致液晶的临界浓度的影响会越大,因为刚性链的构象持续长度直接正比于分子量.只有当柔性增大到一定程度,分子链可以看成由刚棒经柔性键连接而成,这种临

的长度 $\lambda^{-1}(=2q)$ 代替构象持续长度 q 代入,高分子溶致液晶的临界浓度 C_v^* (按体积百分比计)与 q 的关系为: $C_v^* = (2d/q)(1 - d/2q)$, 当 q 较大时有 $C_v^* \approx 2d/q$, 而 $d = (M_0/\rho \cdot N_A \cdot L_0)^{1/2}$, 可以从高分子密度 ρ 、重复单元分子量 M_0 、vogadro 常数 N_A 和重复单元沿链轴的投影长度 L_0 (这里取壳聚糖的晶胞常数 $b = 1.030\text{nm}$ 的一半)求得.于是从 C_v^* 实验值可以估算出 q , 用于

Table 3 Relationship between DS and M_w of cyanoethyl chitosan

Polymer	mol. wt ($\times 10^4$)	DS*	Polymer	mol. wt ($\times 10^4$)	DS*
CNCS2 - 1	258	0.31	CNCS2 - 4	19.3	0.78
CNCS2 - 2	128	0.64	CNCS2 - 5	11.6	0.86
CNCS2 - 3	46.5	0.64	CNCS2 - 6	7.27	1.04

* Calcd. for the formula based on 0.5 H₂O (for CNCS2 - 4 to CNCS2 - 6); 1 H₂O (for CNCS2 - 1 to CNCS2 - 3) per glucosamine residue

评价高分子的链刚性.从表 4 可见,CNCS 普遍存在很低的 C_v^* 和很大的 q 值,说明是刚性偏大的半刚性高分子.

界浓度对分子量的依赖性才会大为减少乃至消失.因而从 CNCS 临界浓度存在大的分子量依赖性也清楚地表明 CNCS 有较大的链刚性.

REFERENCES

1 Dong Y, Li Z. Polym J, 1998, 30(3): 272~273
2 Dong Yanming(董炎明), Li Zhiqiang(李志强). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1998, 19(8): 1343~1345
3 Tokura S, Nishi N, Nishimura S, Ikeuchi Y. Polymer J, 1983, 15(7): 553~556
4 Allan G G, Peyron M. Carbohydrate Research, 1995, 277: 257~272
5 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
6 Dayan S, Maissa P, Vellutini M J, P Sixou. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1982, 20: 33~43
7 Flory P J. Proc R Soc, London, Ser A, 1956, 234: 60~72

STUDIES ON CHITIN-BASED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

III . EFFECT OF DEGREE OF SUBSTITUTION AND MOLECULAR WEIGHT
ON THE LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF CYANOETHYL CHITOSAN

YUAN Qing, DONG Yanming, WANG Jianwei

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

Abstract Alkali-chitosan method was employed to synthesize cyanoethyl chitosan (CNCS) with different degree of substitution (DS) from chitosan by controlling the reaction time. The effect of DS (from 0.36 to 1.21) on the liquid crystalline behaviors of CNCS was investigated. The change of DS showed no obvious influence on the critical concentration (C^*) of liquid crystalline-isotropic transition for CNCS/dichloroacetic acid (DCA) solution, because a small substitution degree is large enough to destroy most of the inter-and-intramolecular hydrogen banding. High molecular weight (M_w) chitosan was depolymerized by nitrous acid to get chitosans of different M_w , proceeded by cyanoethylation using alkali chitosan method to synthesize CNCS of different M_w . Investigation was carried to the determine the effect of M_w on the lyotropic liquid crystalline behaviors of CNCS. The C^* of CNCS/DCA solution decreased significantly with the increase of M_w . The relatively low C^* of CNCS and their obvious dependence on M_w imply that CNCS is a semi-rigid natural polymer with relatively high chain rigidity.

Key words Chitosan, Cyanoethyl chitosan, Lyotropic liquid crystal, Cholesteric phase, Degree of substitution, Molecular weight, Critical concentration