

甲壳素类液晶高分子的研究

V. 取代基个数及长度对羟乙基壳聚糖液晶性的综合影响*

董炎明** 吴玉松 王 勉

(厦门大学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 采用碱壳聚糖的方法合成了一系列具有不同摩尔醚化度(DME)的新的液晶性壳聚糖衍生物羟乙基壳聚糖(HECS).用酸氧化蚀刻的方法,在扫描电子显微镜(SEM)下证实了其胆甾型的液晶结构.以甲酸为溶剂,研究了摩尔醚化度对羟乙基壳聚糖溶致液晶性的影响.结果表明,在该体系中,摩尔醚化度能综合取代基个数及长度两个结构因素的影响,当DME较低时($< \sim 2.0$),这种影响关系类似于取代基个数(即取代度)的影响,当DME较高时($> \sim 2.0$),则类似于取代基长度的影响.前者对液晶临界浓度的影响很小,而后者却有显著影响.此外还观察到当DME $> \sim 2.0$ 时出现水溶性,HECS的水溶液也呈现典型的胆甾指状结构.

关键词 羟乙基壳聚糖, 溶致液晶, 摩尔醚化度, 胆甾相, 蚀刻, 扫描电子显微镜

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物,其结构类似于纤维素,可看成是纤维素C₂位上的一OH被—NH₂取代后的产物.正因为其结构的复杂性,可对壳聚糖进行多种不同的化学修饰,如羧酰化^[1,2]、醚化^[3]、N-酰化^[4-6]等.这些丰富的化学修饰方法为研究壳聚糖及其衍生物的液晶性提供了很好的条件.

前文^[7-11]中,作者已较系统地研究了分子量、取代度、侧基长度及脱乙酰度等结构因素对壳聚糖及其衍生物液晶行为的影响,但只是分别在不同的体系中研究这些结构因素的影响.本文合成了一类新的具有液晶性的壳聚糖羟烷基化衍生物——羟乙基壳聚糖,由于其独特的结构特点,能够在同一体系中综合取代基个数和长度两个结构因素对其液晶性的影响,从而使壳聚糖及其衍生物的液晶行为能得到更深入的认识.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

壳聚糖为厦门第二制药厂生产,脱乙酰度(碱量法)为84%,分子量(粘度法)为 7.4×10^5 .

元素分析仪为意大利CE 1110 Chns-O;核磁共振仪为美国Varian Unity 500Hz;富立叶红外光谱仪为美国Nicolet Avator 360;偏光显微镜(POM)为日本Olympus BHT;扫描电子显微镜

(SEM)为日本Hitachi S-520.

1.2 羟乙基壳聚糖的合成

1.2.1 碱壳聚糖的制备 称取2.0g壳聚糖,投入到10mL 13% NaOH水溶液中,搅拌均匀,于室温下反应2h,让其充分溶胀后,于-18℃冰箱中放置过夜.

1.2.2 不同摩尔醚化度羟乙基壳聚糖的制备

往上述碱壳聚糖中加入一定量的环氧乙烷(预先冷却至0℃以下),在冰水浴(0~5℃)下搅拌2h,提高温度至35℃,继续反应一定时间.冷却后,以盐酸中和,并在丙酮中沉淀,过滤后烘干得产物.不同摩尔醚化度的羟乙基壳聚糖合成条件如表1所示.

Table 1 Preparation condition of hydroxyethyl chitosan (HECS) with different value of degree of molar etherification (DME)

Sample	Ethylene oxide (mL)	Reaction time(h)	
		0~5℃	35℃
HECS1	10	2	10min
HECS2	10	2	1
HECS3	10	2	2
HECS4	20	2	2
HECS5	20	2	4
HECS6	20	2	6
HECS7	20	2	10

1.3 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

* 2000-03-20 收稿,2000-08-03 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29910006)资助项目;

** 通讯联系人

不同质量分数的壳聚糖/甲酸(简称 FA)溶液,搅拌均匀后密闭,静置 5 天后使用.取少许溶液于两玻片之间形成液晶盒,以 20℃ 下偏光显微镜刚能观察到双折射的浓度为临界浓度.

1.4 胆甾型液晶结构的氧化酸蚀刻方法

配制 15% (大于临界浓度)的 HECS3/丙烯酸/水溶液(丙烯酸:水=7:1),添加约含溶剂量 5% 的安息香乙醚,溶解均匀后置于暗处放置 4 天.取少量的溶液夹于两小片(约 $0.8 \times 0.8 \text{ cm}$)玻片之间压成薄膜.然后暴露在阳光下约 5min 使溶液固化.用刀片分开玻片,得到含羟乙基壳聚糖胆甾型液晶结构的 HECS3/聚丙烯酸(PAA)固化膜.将固化膜在 1% 高锰酸钾的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=2:1$ 混合

酸溶液中蚀刻 45min,而后依次用 10% 过氧化氢溶液、蒸馏水和乙醇洗净,于 50℃ 左右烘干,得到 SEM 观察的样品.

2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构表征

原料壳聚糖分子结构单元中存在 C_3 和 C_6 两个—OH 基团,如图 1(a).理论上这两个羟基均可发生醚化,同时,产物羟乙基壳聚糖仍可进行醚化.因此,每个葡萄糖单元上接上的环氧乙烷的数目(即摩尔醚化度,简称 DME)可大于 2,如图 1(b)所示.

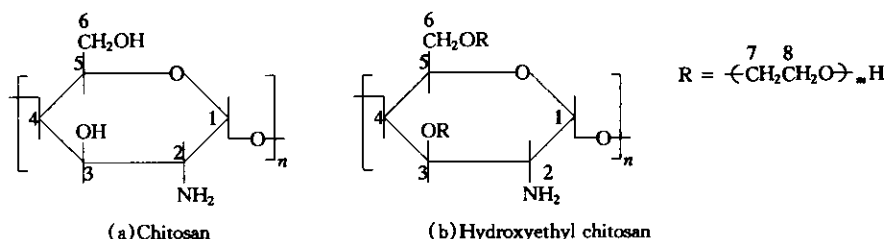


Fig. 1 Chemical structure of chitosan and hydroxyethyl chitosan

比较原料与产物(DME = 4.3)的红外谱图(图 2),产物在 2924 cm^{-1} (— CH_2 —伸缩振动)、 1453 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} (— CH_2 —变形振动)及 867 cm^{-1} (— CH_2 —长链摇摆)处有非常突出的吸收,这是由于醚化后壳聚糖侧基中引入了羟烷基而带进的大量— CH_2 —的缘故. 3405 cm^{-1} 仍有很强的吸收,说明羟乙基壳聚糖保留有许多羟基.同时,原壳聚糖 1152 cm^{-1} 谱带位移到 1112 cm^{-1} .这是由于出现了一类新的 C—O—C 桥键,与原 C—O—C 桥键(1152 cm^{-1})的吸收合并的结果.原壳聚糖一级醇羟基 C—O 伸缩振动(1035 cm^{-1})和二级醇羟基的 C—O 伸缩振动(1079 cm^{-1})却不见了,而新出现的 1066 cm^{-1} 应对应于取代基端羟基的 C—O 伸缩振动.这些说明了壳聚糖已被羟乙基化, C_3 和 C_6 都有取代.

各样品(为 HECS1 ~ HECS7)经元素分析计算的 DME 值(计算中考虑了原料的脱乙酰度以及吸附水)分别为 0.2、1.1、1.9、2.5、2.8、4.3、5.4.

以含 5% CF_3COOH 的 D_2O 为溶剂, D_2O 为内标,用 $^1\text{H-NMR}$ 来进一步证实其中一个样品(HECS2)的摩尔醚化度(见图 3).各峰具体归属见表 2.以下式计算其 DME 值为 1.2,与元素分

析的结果(1.1)相符.

$$\text{DME} = I_{\text{H7-8}}/2I_{\text{H6}}$$

2.2 羟乙基壳聚糖的液晶态结构

壳聚糖衍生物液晶大多数为胆甾型的结构,羟乙基壳聚糖也不例外.所有不同 DME 样品的甲酸溶液均可在偏光显微镜中观察到胆甾型液晶典型的指纹状结构(见图 4a).同时,由于侧基上

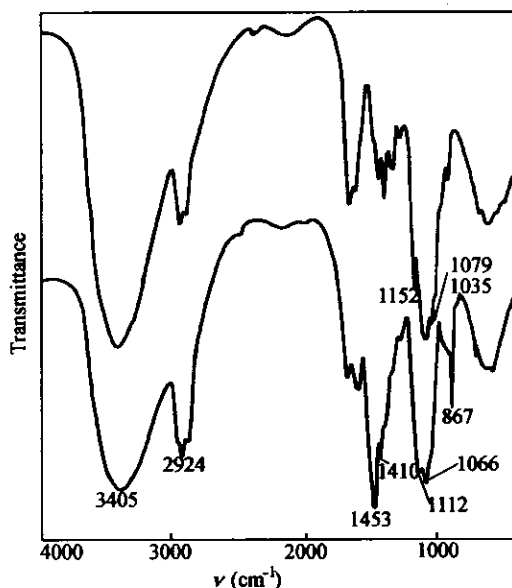


Fig. 2 FTIR spectra of CS and HECS6

引入亲水基团,当摩尔醚化度大于 1.9 时,衍生物出现水溶性,且在水溶液中呈现液晶性(见图 4b)。

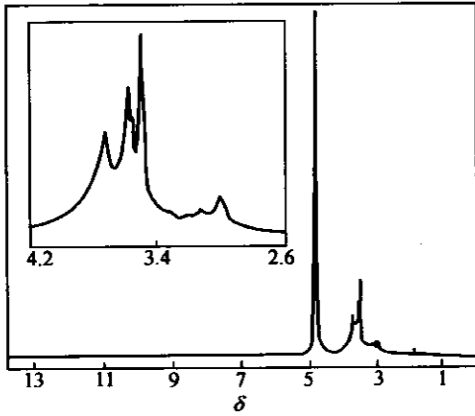


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of HECS2

Table 2 Chemical shifts of different kinds of protons in HECS2

Chemical shifts δ	Protons
1.87	N-Acetyl
3.00~3.22	H3,4,5
3.52	H6
3.55~3.88	H7,8
4.66	H2
4.84	H ₂ O

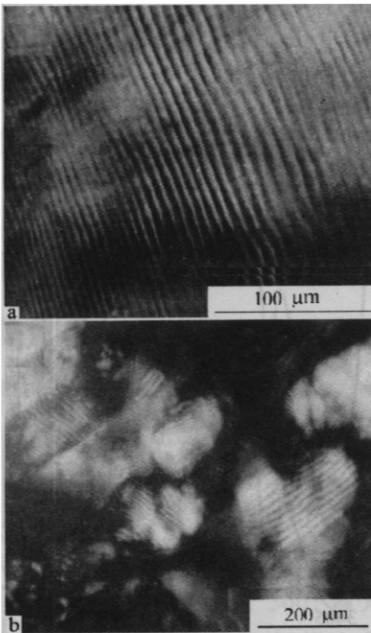


Fig. 4 POM photograph of cholesteric liquid crystal texture of HECS solution
a) HECS4 in 30% formic acid solution;
b) HECS7 in 18% aqueous solution

偏光显微镜只是从光学的角度来间接理解所观察物的内部结构,而扫描电镜则可通过对样品表面的直接观察来反映其内部结构.样品经氧化酸蚀刻可以增加衬度,图 5 就是这一蚀刻机理的示意图,图中短线代表分子链,钉子状代表倾斜的分子链,点代表分子链端,圆圈代表被蚀刻过的链端.当含指纹结构的 HECS/PAA 固化膜用氧化酸进行蚀刻时,由于表面分子排列方式的不同,平躺于表面的分子与蚀刻剂反应后发生断链,产生的分子碎片被溶解,从而易于蚀刻;而垂直于表面的分子由于与蚀刻剂反应后在末端多半形成羧基,阻止了进一步的反应.蚀刻的结果是在膜表面出现反映层状胆甾结构的表面地理.图 6 是经酸蚀刻后的样品的 SEM 照片.从照片上可以清楚地看到蚀刻以后留下的指纹状结构,从而得到了这种胆甾型液晶结构的更直接的证据.

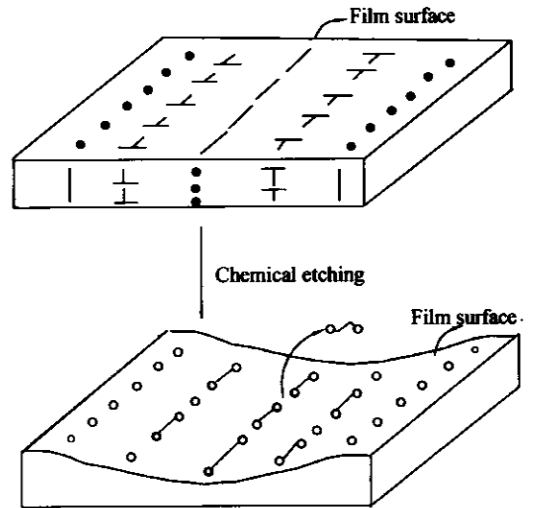


Fig. 5 Model of the mechanism for permanganic etching of HECS cholesteric phase

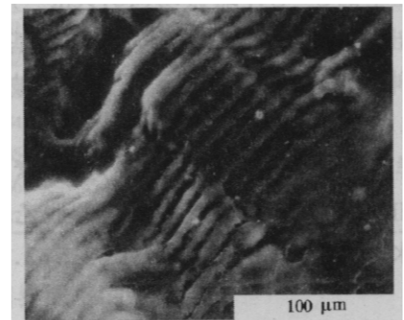


Fig. 6 SEM photograph of HPCS3/PAA composite

2.3 取代基数和长度对临界浓度的影响

临界浓度是溶致液晶的重要参数,常用于衡量溶致液晶性的优劣.图 7 给出了 HECS/FA 溶液中测定的液晶临界浓度(c^*)与 DME 的关系.显然,较低的摩尔醚化度(DME=0.2)就使得 c^* 显著上升.之后,在较大的范围(0.2~1.9)内曲线斜率很小,表明此时 DME 对 c^* 影响很小.而当 DME 大于 1.9 时, c^* 值又随 DME 的增加而明显增大.这种复杂的影响规律综合了取代基数(即取代度)和取代基长度两个结构因素的影响,同前文^[8~10]其他体系的单独研究结果(取代度影响不大而柔性取代基长度影响较大)一致.事实上,当取代程度较低的情况下,醚化反应主要发生在环上,DME 的影响相当于取代基个数的影响;随着取代程度的不断提高,醚化反应则主要发生在羟乙基壳聚糖的侧基上.这样,随着 DME 增大,侧基不断延长,DME 的影响相当于取代基长度的影响.

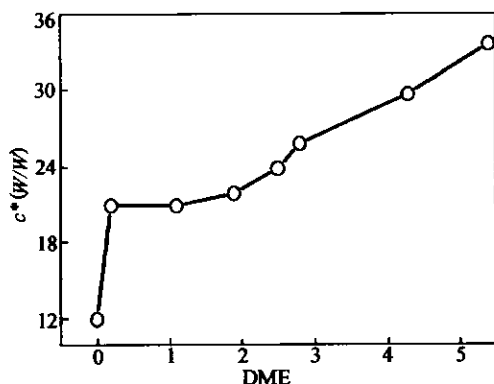


Fig. 7 The relation between degree of molar etherification and critical concentration of HECS/formic acid solution

对刚性高分子,临界浓度值与构象持续长度(q)和分子直径(d)有关.根据 Flory 的半经验公式^[12]:

$$c^* = (8/x)(1 - 2/x)$$

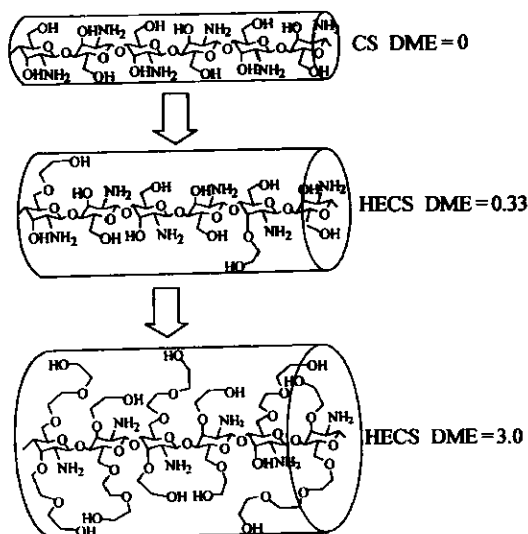


Fig. 8 Schematic illustration of the increase of HECS molecular diameter with enhancement of DME

其中, x 为分子的轴比,其值等于 $2q/d$.

当 $q \gg d$, 该式可近似为:

$$c^* \approx 4d/q$$

也就是说, c^* 与 d 值成正比,而与 q 值成反比.

显然,随着 DME 的增加, q 会减小,从而 c^* 值提高.较小的取代就能使分子的规整性以及原分子内和分子间氢键有较大幅度的破坏,从而 DME=0.2 就使 c^* 大为增加.但 DME 小于 2 时,取代基较短,进一步增加 DME 对柔性增加不显著.只有当 DME 大于 2 时,长的柔性取代基使 q 值明显降低,而使 c^* 又迅速增加.

另一方面,随着 DME 的增加, d 将发生变化(如图 8 所示).只需较低的 DME 就可使 d 显著变大.之后,由于醚化反应主要发生在环上, d 基本不变,直至环上羟基完全被取代(此时 DME=2).随着 DME 的进一步增加,分子又开始变“胖”,而 d 值的变化是导致 c^* 变化的另一原因.

REFERENCES

- 1 Grant S, Bair H S, Mckay G. *Makromol Chem*, 1989, 190: 2279~2286
- 2 Grant S, Bair H S, Mckay G. *Polymer Communications*, 1988, 29: 342~344
- 3 Wang Aiqing(王爱勤), Yu Shenda(俞肾达). *J Functional Polym(功能高分子学报)*, 1998, 11(1): 81
- 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 Y M, Li Z Q. *Chinese J of Polym Sci*, 1999, 17(1): 65~70
- 7 Wang Jianwei(汪剑炜), Dong Yanming(董炎明), Liu Huangnan(刘晃南), Yuan Qing(袁清), Mei Xuefeng(梅雪峰). *Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报)*, 1999, 20(3): 474~477
- 8 Dong Yanming(董炎明), Wang Jianwei(汪剑炜), Wu Zhifu(吴智福), Mei Xuefeng(梅雪峰), Yuan Qing(袁清), Liu Huangnan(刘晃南). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 576~580
- 9 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, (6): 668~673
- 10 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
- 11 Wang Jianwei(汪剑炜), Dong Yanming(董炎明), Li Xusheng(李旭升). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (6): 732~735
- 12 Flory P J. *Proc R Soc London Ser A*, 1956, 234: 60~72

STUDIES ON CHITIN-BASED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

V. INTEGRATED INFLUENCE OF NUMBER AND LENGTH OF SUBSTITUENT ON HYDROXYETHYL CHITOSAN

DONG Yanming, WU Yusong, WANG Mian

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

Abstract A novel liquid crystalline polymer—hydroxyethyl chitosan(HECS) was synthesized in alkali system. The degree of molar etherification(DME) of HECS was controlled by both the amounts of ethylene oxide and the reaction time. DME of HECS specimens was from 0.2 to 5.4 measured by element analysis and NMR. All specimens formed typical cholesteric texture—fingerprint texture while dissolved in formic acid. HECS with DME > 1.9 was water soluble, and the HECS aqueous solution also formed cholesteric phase with typical texture. The mesophase texture was detected both by polarized optical microscopy and scanning electron microscopy. Samples for SEM studies were treated by permanganic etching in order to increase the contrast. The studies were focused on the effect of DME on the critical concentration(c^*) of mesophase formation for HECS/formic acid solutions. The results indicated that c^* sharply increased with DME at first, and became independent as DME varied from 0.2 to 1.9. After that(DME > 1.9), it regain obvious rise as DME continuously heightened. These results were explained by the variation of both persistence length q and molecular diameter d in Flory's semi-experience equation $c^* \approx 8q/x$ ($x = 2q/d$). The variation of DME of HECS related with two structural factors, i. e. the number and length of the substituent, the former affected c^* slightly, but the latter affected c^* evidently.

Key words Hydroxyethyl chitosan, Lyotropic liquid crystal, Degree of molar etherification, Cholesteric, Etching, Scanning electron microscopy