

• 研究简报 •

壳聚糖浓溶液流变性质研究 ——分子量的依赖性*

王伟 徐德时

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

关键词 壳聚糖, 浓溶液, 粘度, 零剪切粘度, 分子量

作者曾研究了一些外部条件对壳聚糖浓溶液流变学性质的影响, 如浓度、温度、溶剂性质、外加盐等^[1,2]。对于高聚物熔体和浓溶液来说, 分子量是确定聚物流变性质的最重要的结构参数, 因此本文和相继的工作将就壳聚糖浓溶液的流变性质的分子量依赖性进行深入的研究。

1 不同分子量壳聚糖制备

将壳聚糖按 1.3% (g/ml) 的浓度溶于 20% (vol%) 的乙酸水溶液中, 在氮气流下于 70℃ 进行酸解反应。按不同的时间取样, 用 2 mol/l NaOH 溶液和丙酮将壳聚糖沉出, 过滤并用水洗至中性。用甲醇浸泡, 最后经真空干燥。

2 D.D 值分析^[3]

用胶体滴定法测壳聚糖的脱乙酰度 (D.D)

3 特性粘数测量和分子量确定

以 0.1 mol/l CH_3COONa + 0.2 mol/l CH_3COOH 为溶剂, 于 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$, 用乌式粘度计按稀释法测各样品的特性粘数 $[\eta]$, 按 Mark-Houwink 方程^[4] 计算各样品粘均分子量 M 。

4 剪切粘度测定

用日本岩本 RPX-705 型多功能流变仪测定各浓溶液在不同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 时的粘度 $\eta_{\dot{\gamma}}$ 。

5 不同分子量壳聚糖浓溶液流变曲线的迭加

首先利用酸解的方法, 制备了一系列脱乙酰度为 91%, 粘度不同的壳聚糖样品, 见图 1。

图 1 是每个样品的比浓粘度 η_{sp}/C 对浓度 C 的 Huggins 图。 $[\eta]$ 及由此通过计算得到的分子量数据及 D.D 分析结果都列于表 1 中。

将表 1 中 5 个不同分子量的壳聚糖分别按 3.5 g/100ml 的浓度溶于 10% (v/v) 的甲酸水溶液中, 为保证充分溶解, 溶液放置 48 h 后, 于 25℃ 测其粘度随剪切速率的变化关系, 见图 2。

* 1993-03-13 收稿; 国家自然科学基金资助项目

至今^[5-12],有关粘度切变速率依赖性的分子理论虽各有不同^[2],但它们都指出,在给定切变速率下的粘度 $\eta_{\dot{\gamma}}$ 与零剪切粘度 η_0 的比值(对比粘度或相对粘度)是切变速率 $\dot{\gamma}$ 和松弛时间 λ 的乘积(对比切变速率或相对切变速率)的函数,即

$$\eta_{\dot{\gamma}}/\eta_0 = F(\dot{\gamma} \cdot \lambda)$$

$$\lambda \propto \eta_0 M^\alpha / \rho RT$$

式中 P, M 为聚合物的密度和分子量, R 为气体常数, T 为测量时绝对温度,指数 α 一般为 1.0.

以 $\eta_{\dot{\gamma}}/\eta_0$ 对 $\dot{\gamma}\lambda$ 双对数图通常称为“流动主曲线”,按照分子理论,当以 $\eta_{\dot{\gamma}}/\eta_0$ 对 $\dot{\gamma}\lambda$ 做双对数图时,如果线型聚合物的分子量分布,溶液浓度和温度不变,那么不同分子量的对比粘度曲线应迭加在一起构成一流动主曲线^[3].

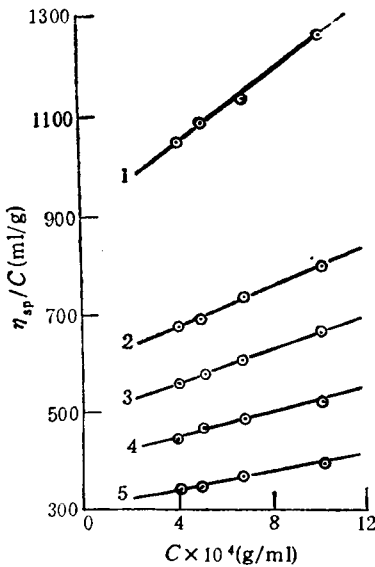


Fig. 1 Plot of reduced viscosity versus concentration for chitosan samples [from number 1 to 5 in Table 1]

- 1: $M = 6.92 \times 10^5$ 2: $M = 4.30 \times 10^5$
3: $M = 3.47 \times 10^5$ 4: $M = 2.85 \times 10^5$
5: $M = 2.01 \times 10^5$

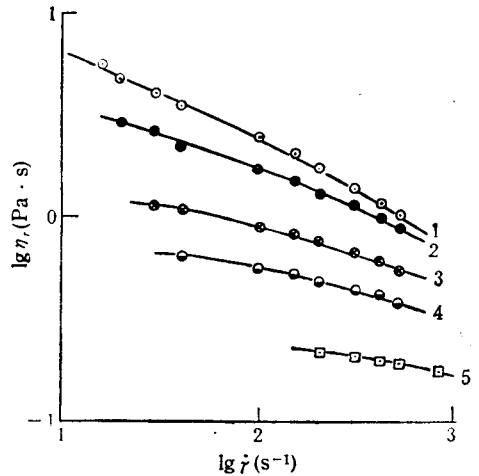


Fig. 2 Shear rate dependence of viscosity for concentrated solution of chitosans with different molecular weight W

- 1: $M = 6.92 \times 10^5$ 2: $M = 4.30 \times 10^5$
3: $M = 3.47 \times 10^5$ 4: $M = 2.85 \times 10^5$
5: $M = 2.01 \times 10^5$

按 Cross 公式^[14]求得各壳聚糖浓溶液的 η_0 , 表 2 是 2、3、4、5 号样品 $\eta_{\dot{\gamma}}$ 测定及相对粘度, 相对切变速率和 η_0 的计算结果, 将表 2 中数据按 $\eta_{\dot{\gamma}}/\eta_0$ 对 $\dot{\gamma}\eta_0 M$ 做图, 结果几乎都在一条曲线上, 见图 3.

Tab. 1 Results of degradation of chitosan

Sample name	1	2	3	4	5
Degra. time (h)	0	1	3	6	18
$[\eta](\text{ml/g})$	908	597	495	416	305
$M \times 10^5$	6.92	4.30	3.47	2.85	2.01
D.D (wt%)	91	—	—	91	91

Tab. 2 The results of $\eta\dot{\gamma}$, $\eta\dot{\gamma}/\eta_0$ and $\dot{\gamma}\eta_0 M$

Sample	$M \times 10^5$	η_0 (Pa.s)	Rotation (RPM)	10	15	20	50	75	100	150	200	250	400
Name			Shear rate (s^{-1})	19	29	39	97	145	194	291	388	485	776
2	4.30	3.61	$\eta\dot{\gamma}$ (Pa.s)	2.90	2.56	2.26	1.70	1.47	1.30	1.09	0.96	0.85	—
			$\eta\dot{\gamma}/\eta_0$	0.80	0.71	0.63	0.47	0.41	0.36	0.30	0.27	0.24	—
			$\dot{\gamma}\eta_0 M \times 10^7$ (Pa)	2.9	4.5	6.1	15.0	22.5	30.1	45.1	60.1	75.2	—
3	3.47	1.31	$\eta\dot{\gamma}$ (Pa.s)	—	1.12	0.99	0.87	0.82	0.74	0.66	0.59	0.54	—
			$\eta\dot{\gamma}/\eta_0$	—	0.86	0.76	0.66	0.63	0.56	0.50	0.45	0.41	—
			$\dot{\gamma}\eta_0 M \times 10^7$ (Pa)	—	1.3	1.8	4.4	6.6	8.8	13.2	17.6	22.1	—
4	2.85	0.68	$\eta\dot{\gamma}$ (Pa.s)	—	—	0.63	0.54	0.51	0.47	0.43	0.41	0.38	—
			$\eta\dot{\gamma}/\eta_0$	—	—	0.92	0.80	0.75	0.69	0.63	0.60	0.56	—
			$\dot{\gamma}\eta_0 M \times 10^7$ (Pa)	—	—	0.76	1.9	2.8	3.8	5.6	7.5	9.4	—
5	2.01	0.25	$\eta\dot{\gamma}$ (Pa.s)	—	—	—	—	—	0.22	0.21	0.20	0.20	0.18
			$\eta\dot{\gamma}/\eta_0$	—	—	—	—	—	0.89	0.84	0.81	0.80	0.74
			$\dot{\gamma}\eta_0 M \times 10^7$ (Pa)	—	—	—	—	—	0.9	1.3	1.7	2.2	3.5

从理论上说,分子量分布相同的不同分子量的流变曲线可以迭加到一条曲线上,本实验的结果迭加较好,壳聚糖在水溶液中是一种阳离子聚电解质,由于实验条件有限,用于迭加的4个降解后样品的分子量分布情况不能确定,但由于溶液降解可造成分子量分布变窄^[4]或趋于相近,本实验的结果进一步证实了这样的结论。

6 粘度和分子量的关系

在图2中我们注意到虽然1号样品的分

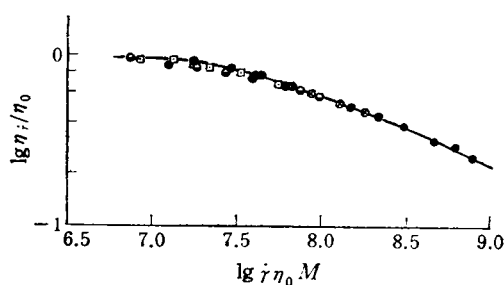


Fig. 3 Plot of $\lg \eta\dot{\gamma}/\eta_0$ versus $\lg \dot{\gamma}\eta_0 M$ for chitosan concentrated solution of chitosan in 10% HCOOH at concentration of 3.5 g/100ml at 25°C

(●) $M = 4.30 \times 10^5$; (⊗) $M = 3.47 \times 10^5$;
(○) $M = 2.85 \times 10^5$; (□) $M = 2.01 \times 10^5$

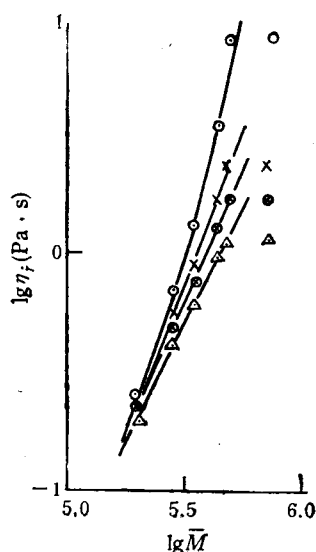


Fig. 4 Relation between viscosity and molecular weight for chitosan concentrated sol in solution in 10% HCOOH at 25°C

(○) $\dot{\gamma} = 0s^{-1}$; (×) $\dot{\gamma} = 97.2s^{-1}$;
(⊗) $\dot{\gamma} = 194s^{-1}$; (△) $\dot{\gamma} = 388s^{-1}$

子量比其它样品大许多,但粘度 $\eta\dot{\gamma}$ 似乎增加不是很大,下面进一步研究了它们之间的关系,将 $\eta\dot{\gamma}$ 的 M 在双对数坐标上作图,见图4。

结果是除了 1 号样品外,在不同的 $\dot{\gamma}$ 下 η_{sp} 和 M 都成直线,考虑到粘度是在溶解后 2d 测量,溶解过程中可能会造成甙键水解。因此将一号和二号样品分别在溶解 2d 后,用 1 mol/l NaOH 溶液沉出,再经水洗至中性,最后再用甲醇浸泡并干燥。测 $[\eta]$, 结果 1 号样品 $[\eta]$ 由原来的 908 下降到 644,由此计算出的 M 正好落在原直线上,见图 4 中加深的点,而 2 号样品 $[\eta]$ 由原来的 597 变为 590,分子量变化不明显,如果将 η_0 对 M 作图,显然二者之间的关系并非直线,而是向上偏移,并且随分子量的增加,偏离程度增大,我们认为这是由于壳聚糖分子间具有特殊的相互作用所致,并且这种作用随分子量增加而较大程度增加,而当施加剪切场时,这种作用力又被剪切力所破坏。这种特殊的分子间作用力可能是分子间氢键力,或者是由于聚电解质分子之间的静电斥力引起缠结程度增加造成。

参 考 文 献

- [1] 王伟,徐德时,李素清等,高分子学报,1994,3: 328
- [2] 王伟,徐德时,化学学报,1994,3: 243
- [3] 王伟,李素清,秦汶,日用化学工业,1989,2: 36
- [4] Wei Wang, Shuqin Bo, Wen Qin. *Int J Biol Macromol*, 1991, 13:281
- [5] Bueche F. *J Chem Phys*, 1954, 22:1570
- [6] Bueche F, Harding S W. *J Poly Sci*, 1958, 32: 177
- [7] William M C. *A I Ch E J*, 1966, 12: 1064; 1967, 13:534
- [8] Graessley W W. *Adv Poly Sci*, 1974, 16:145
- [9] Graessley W W. *J Chem Phys*, 1967, 47:1942; 1971, 54:5143
- [10] Ito y, Shishid s. *J Polym Sci, Polym Phys Eds*, 1975, 13:35
- [11] Soong D, Shen M. *J Rheol*, 1981, 25 (2):259
- [12] Cross M M. *J Apply Polym Sci*, 1969, 13:765
- [13] Kumar N G. *Macromolecular Reviews*, 1980, 15:299
- [14] Cross M M, *Euro Polym J*, 1966, 2:299

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTION OF CHITOSAN: MOLECULAR WEIGHT DEPENDENCE

WANG Wei, XU Deshi

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract A series of chitosan samples with 91% deacetylation but different molecular weight were obtained by varying the time of chitosan solution in acetic acid aqueous solution at 70°C. The viscosities and flow behavior of the concentrated solutions of chitosan were investigated in 10% (vol%) formic acid aqueous solution after the solutions were prepared for two days by using RPX-705 Rheopexy Analyzer.

For each chitosan sample, at the concentration of 3.5 g/100ml, the $\log(\eta_r/\eta_0)$ versus $\lg\gamma\eta_0 M$ curves superimpose each other within the same rheogramme. Then the relationship between $\log \eta_r$ and $\lg M$ was studied under different shear rates. For the highest M sample, the experimental data deviate from the straight lines greatly. This was because the chitosan chain degraded in acid solution during dissolving. The molecular weights were measured in acid solution after two days of dissolving, they were right on their own straight lines. However, no obvious degradation was observed after two days in the same solution for the other lower M chitosan samples. In addition, the plot of η_r against M was not a straight line, probably due to particular interaction of chitosan.

Key words Chitosan, Concentrated solution, Viscosity, Molecular weight