

壳聚糖稀溶液性质的研究*

王伟 薄淑琴 秦汶

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文在前工作基础上, 对不同脱乙酰度壳聚糖在 $0.2\text{mol/l CH}_3\text{COOH} + 0.1\text{mol/l CH}_3\text{COONa}$ 的缓冲溶液中进行了分子量、特性粘数、分子尺寸、第二维利系数和扩张因子等稀溶液性质的深入研究。发现 Mark-Houwink 方程常数 K 和 α 有规律地依赖于壳聚糖的脱乙酰度而变化。而且相同分子量时, 随着脱乙酰度的增加, 壳聚糖在稀溶液中的分子尺寸、特性粘数和扩张因子等增加, 而特性比和空间位阻因子随着脱乙酰度的增加而减小。

关键词 聚壳糖、脱乙酰度、稀溶液性质

壳聚糖是甲壳素经脱乙酰基反应后的产品, 脱乙酰基程度($D.D$)决定了大分子链上胺基(NH_2)含量的多少。而且 $D.D$ 增加, 由于胺基质子化而使壳聚糖在稀酸溶液中带电基团增多, 聚电解质电荷密度的增加, 其结果必将导致其结构、性质和性能上的变化。至今, 壳聚糖稀溶液性质方面的研究都忽略了 $D.D$ 值对其性质的影响。以往在对壳聚糖进行 Mark-Houwink 方程订定时, 也都没有考虑 $D.D$ 值对方程的影响^[1]。Van dum 等人^[2]曾研究了不同离子强度对壳聚糖在稀溶液中的分子尺寸和粘度的影响。结果认为, 离子强度不同会改变无规线团的膨胀程度, 进而改变分子尺寸和特性粘数。我们在前工作中^[3], 对不同 $D.D$ 的壳聚糖进行了 Mark-Houwink 方程常数 K 和 α 的订定。结果表明, K 、 α 值随 $D.D$ 值而变化。本工作将进一步研究和讨论 K 、 α 值与 $D.D$ 值之间的依赖关系, 以便对在关系适用范围内的任意一个壳聚糖样品通过比较简单的特征粘数测量, 即可计算其平均分子量。同时, 也将进一步探讨在相同的 pH 值和外加盐浓度下不同 $D.D$ 壳聚糖在稀溶液中的形态和构象以及分子尺寸等性质的变化规律。

实 验 部 分

1. 样品制备

(1) 甲壳素的提取: 将螃蟹壳(来自大连海岸)洗净、凉干后, 经氢氧化钠和盐酸溶液处理, 除去蛋白质和碳酸盐等杂质后再经水洗, 最后得到中性的甲壳素产品

(2) 壳聚糖的制取^[4]: 将甲壳素浸入 47%(wt) 的 NaOH 溶液中, 在氮气流下于 62°C 进行非均相脱乙酰基反应, 按反应程度的不同得到不同 $D.D$ 的壳聚糖

* 1990年9月28日收到; 国家自然科学基金资助项目。

(3) 壳聚糖溶液的超声波降解^[4]: 将 10% 的壳聚糖乙酸水溶液用 CSF-1A 型超声波发生器(上海超声波仪器厂产)进行超声波降解反应,按不同的降解反应时间取出样品,用 1mol/l NaOH 溶液沉淀,然后过滤,将滤饼用温水洗至中性,再用甲醇浸泡,最后经真空干燥。

2. 脱乙酰度分析

以聚乙烯硫酸钾 (PVSK) 为滴定剂,甲苯胺蓝 (T.B) 为指示剂,用胶体滴定法测壳聚糖的脱乙酰度。本文 $D.D$ 的含意是指脱乙酰基链节在壳聚糖试样中所占重量百分数^[5,6]。

3. 特性粘数和光散射测量

以 0.2mol/l CH_3COOH + 0.1mol/l CH_3COONa 的缓冲溶液 (pH 值为 4.40) 为溶剂,于 $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 用乌氏粘度计按稀释法测各样品的特性粘数 $[\eta]$ 。

用上述同样的溶剂通过日本岛津 PG-21 型广角光散射光度计测重均分子量 \bar{M}_w 、分子尺寸和第二维利系数。入射光波长为 436nm,测量温度 20°C 。测前,溶剂和溶液经 G5 玻璃漏斗和 0.1—0.8 μm 的微孔膜压滤。

结果与讨论

1. K, α 值与 $D.D$ 的关系

前文^[4]已详细报道了可溶解于 0.2mol/l CH_3COOH + 0.1mol/l CH_3COONa 溶液中的不同脱乙酰度壳聚糖样品的 Mark-Houwink 方程订定工作。结果如表 1。

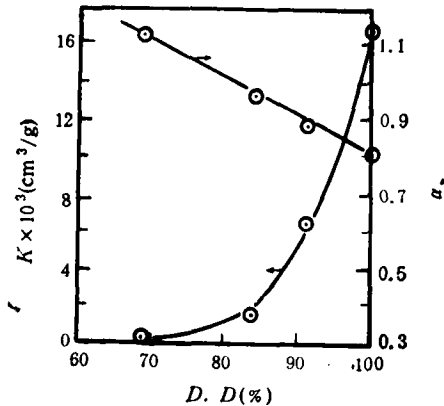


图 1 K, α 值与 $D.D$ 的关系

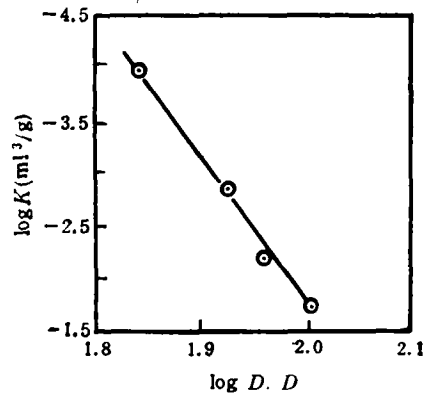


图 2 K 值与 $D.D$ 的双对数关系

显然, K, α 值依赖于壳聚糖 $D.D$ 而变化。进一步将 K, α 值对 $D.D$ 做图,见图 1。在图 1 中, α 与 $D.D$ 成直线关系。线性回归的结果如下:

$$\alpha = -1.02 \times 10^{-2} \cdot D.D + 1.82 \quad (1)$$

$$r = 0.9975 (r: \text{线性相关系数})$$

虽然 K 值与 $D.D$ 之间没有直线关系,但如果将 K 值与 $D.D$ 在双对数坐标上做图,则同样可得到直线关系,见图 2。经线性回归得到的直线方程为:

表 1 不同脱乙酰度壳聚糖的 $K-\alpha$ 值

$D.D(\text{wt}\%)$	$K \times 10^{-3}(\text{ml/g})$	α
69	0.104	1.12
84	1.424	0.96
91	6.589	0.88
100	16.80	0.81

$$\log K = 14.0 \log D.D - 29.78 \quad (2)$$

$$K = 1.635 \times 10^{-30} D.D^{14.0} \quad (3)$$

$$\gamma = 0.9964$$

因此,只要知道了壳聚糖的 $D.D$ 和 $[\eta]$ 值,便可通过内插法计算得到 $D.D$ 值在 69—100% 的试样的分子量。而实际应用中,壳聚糖的 $D.D$ 大都在 70% 以上。

2. 分子尺寸和第二维利系数

从壳聚糖光散射测量的 Zimm 图上,得到了各样品的重均分子量 \bar{M}_w , 均方根回转半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 和第二维利系数 A_2 。表 2 给出了所有样品的光散射和特性粘数的测量结果。

尽管由于聚电解质实验本身的难度及条件的限制,本工作在光散射测量中使用的是恒盐组成下的 (dn/dc) 值。所得参数具有表现性和一定的分散性。但我们的目的是就其变化趋势进行讨论。

将 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 和 A_2 分别与 \bar{M}_w 在双对数坐标上做图,见图 3 和图 4。图 3 表明,随着分子量的增加分子尺寸 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 增大,并且在分子量相同的情况下, $D.D$ 高的壳聚糖的 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 比 $D.D$ 低的壳聚糖要大,这是由于 $D.D$ 的增加,使壳聚糖在稀溶液中分子链上电荷密度增大,同性电荷的相斥作用使 $D.D$ 大的壳聚糖在稀溶液中的无规线团更加扩展,从而导致 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 的增加。这与相同分子量时, $D.D$ 增加, $[\eta]$ 也增加的规律是一致的^[4]。

A_2 是表征高分子和溶剂分子之间以及高分子链段之间相互作用情况的热力学参数,从图 4 看到, A_2 随分子量的增加呈总体下降趋势,尽管 $D.D$ 对 A_2 的影响情况不明显。

3. K_0 和扩张因子

从以上讨论可知, $D.D$ 高的壳聚糖由于在稀溶液中的静电排斥力而使大分子链线团

表 2 不同 $D.D$ 壳聚糖光散射和特性粘数测量及计算结果

$DD(\text{wt}\%)$	69					84					91					100				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	25.1	18.2	14.3	7.17	4.77	18.5	15.7	11.3	9.26	5.36	12.6	10.8	5.86	3.76	2.11	9.37	5.51	4.46	2.69	1.94
$[\eta](\text{ml/g})$	1706	1231	710	424	252	1530	1270	903	773	460	1460	1159	780	500	290	1200	883	691	480	330
\bar{M}_z	1584	1349	1176	847	690	1360	1253	1063	962	732	1122	1039	766	613	459	968	742	668	519	440
$[\eta]/\bar{M}_z$	1.08	0.91	0.59	0.50	0.36	1.13	1.01	0.85	0.80	0.63	1.30	1.12	1.02	0.82	0.63	1.24	1.19	1.03	0.93	0.75
$\langle S^2 \rangle^{1/2}(\text{nm})$	186	141	133	—	90	160	132	124	118	89	161	102	95	86	57	154	101	82	—	—
$A_2 \times 10^4(\text{mol} \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-2})$	3.71	4.43	4.50	—	5.67	4.12	4.73	4.49	4.67	5.21	3.57	4.33	4.47	5.22	5.83	4.76	5.33	6.50	—	—

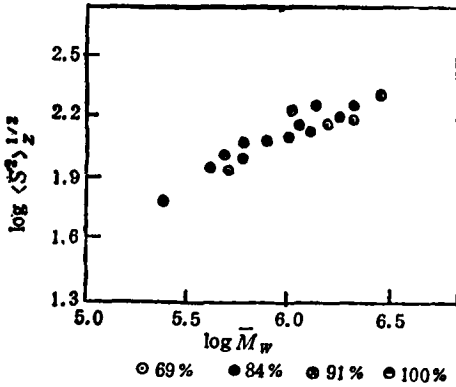


图 3 均方根回转半径与分子量的双对数关系

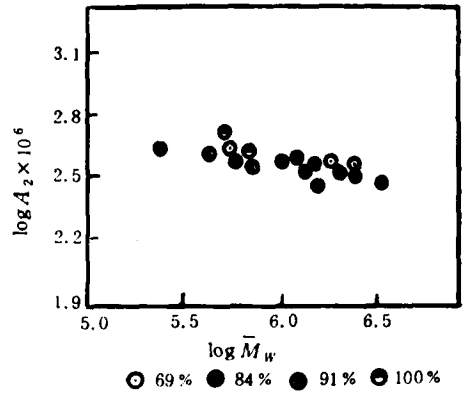


图 4 第二维系数与分子量的双对数关系

更加扩张。通过由粘度定义的流体力学扩张因子 α_η 与分子量之间的关系可以定量地说明这种扩张程度的大小。按扩张因子的定义^[8]。

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_\theta \quad (4)$$

$[\eta]_\theta$ 为 θ 状态下的特性粘数,对于聚电解质分子,表明高分子链长程相互作用的 α_η^3 , 既包含了一般体积排除效应引起的分子链扩张,也包含了长程静电相互作用引起的分子链扩张。对于高分子化合物,用从良溶剂中得到的 $[\eta]$ 和 \bar{M} 数据求 $[\eta]_\theta$ (先求 K_θ) 的方法在文献上有许多经验公式,其中比较成功和常用的是 Stokmayer-Fixman 等提出的公式^[9,10]。

$$[\eta] = K_\theta \bar{M}^{1/2} + 0.51\Phi_0 B \bar{M} \quad (5)$$

$$[\eta]/\bar{M}^{1/2} = K_\theta + 0.51\Phi_0 B \bar{M}^{1/2} \quad (6)$$

Φ_0 是 Flory 普适常数^[11], θ 条件下, Φ_0 为 2.5×10^{24} 。B 是一个与分子量无关但与温度有关的热力学参数。对聚电解质溶液 B 值也与溶剂盐浓度有关。本工作是在固定

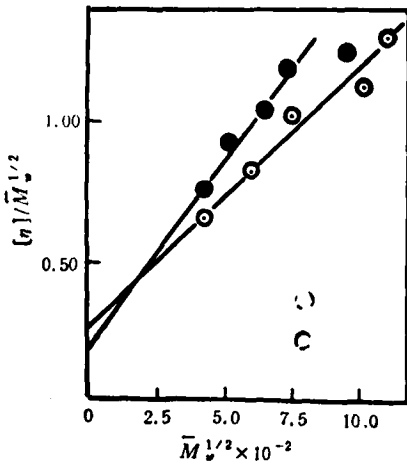


图 5 D.D. 为 91% 和 100% 壳聚糖的 S-F 图
—●—100%, —○—91%.

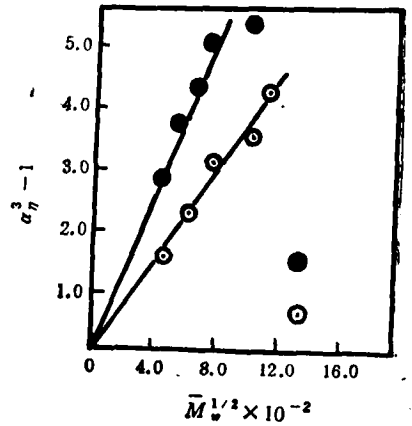


图 6 扩张因子与分子量的关系
—●—100%, —○—91%.

盐浓度下的结果。由于此方法来源于线性柔性高分子,而壳聚糖分子链虽是线性、但刚性较大^[1],尤其是 *D.D* 低时。因此,只对 *D.D* 为 91% 和 100% 的壳聚糖进行求 K_θ 的处理,并做进一步的分析。将表 2 中的数据按 (6) 式做图,见图 5。从图的两条直线上分别求得 K_θ 和 B 值列于表 3 中。

表 3 一些参数的结果

<i>D.D</i> (wt%)	$K_\theta(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-3/2})$	$B \times 10^{27}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{g}^3)$	$A \times 10^8(\text{cm})$	$B_1 \times 10^5$	C_1	σ	C_∞
91	0.251	8.47	4.65	3.60	1.29	1.63	9.15
100	0.195	12.30	4.27	6.77	1.30	1.48	7.56

因此,我们得到下列两个公式:

$$91\% D.D: [\eta]_\theta = 0.251 M^{0.5} \quad (7)$$

$$100\% D.D: [\eta]_\theta = 0.195 M^{0.5} \quad (8)$$

按(7)和(8)两式计算得到各壳聚糖样品的 $[\eta]_\theta$ 和 α_n 等数据,列于表 4。

Kurata 和 Yamakawa^[12] 由扰动理论计算得到了 α_n^2 与排除体积参数 Z 之间的关系为:

$$\alpha_n^2 = 1 + C_1 Z (1.05 < C_1 < 1.55) \quad (9)$$

$$Z = (3/2\pi)^{3/2} \cdot (B/A^3) \cdot M^{3/2} \quad (10)$$

$$A = (K_\theta/\Phi_0)^{1/3} \quad (11)$$

A 是一个与 K_θ 有关的参数,计算结果列于表 3。将 A, B 值代入(10)式中,得到排除体积参数 Z 与分子量 M 之间的关系如下:

$$91\%: Z = 2.78 \times 10^{-3} M^{3/2} \quad (12)$$

$$100\%: Z = 5.20 \times 10^{-3} M^{3/2} \quad (13)$$

代入(9)式,得到:

$$91\%: \alpha_n^2 = 1 + 2.78 \times 10^{-3} M^{3/2} \quad (14)$$

$$100\%: \alpha_n^2 = 1 + 5.20 \times 10^{-3} M^{3/2} \quad (15)$$

分别将两组壳聚糖样品以 $\alpha_n^2 - 1$ 对 $M^{3/2}$ 做图,得到 2 条过原点的直线,见图 6,其斜率 B_1 ,见表 3。再结合(14)和(15)两式,得到了 C_1 值,见表 3。显然 C_1 值在 1.05—1.55 间。结果表明, Kurata 和 Yamakawa 的结论对于聚电解质体系也是可行的,因此得到下面两个公式:

$$91\%: \alpha_n^2 = 1 + 3.6 \times 10^{-3} M^{0.5} \quad (16)$$

$$100\%: \alpha_n^2 = 1 + 6.77 \times 10^{-3} M^{0.5} \quad (17)$$

4. 特性比和空间位阻因子

特性比 C_∞ 和空间位阻因子 σ 是只与高聚物种类和实验温度有关的参数,而与溶剂和分子量无关,它们表征了高分子链间的近程相互作用和链键内旋转的受阻程度,其定义分别为^[13]。

$$C_\infty = \langle h_0^2 \rangle / n l^2 \quad (18)$$

$$\sigma = \langle h_0^2 \rangle^{1/2} / \langle h_{0f}^2 \rangle^{1/2} \quad (19)$$

表 4 D.D 值为 91% 和 100% 壳聚糖的 $[\eta]_0, \alpha_y$ 计算结果

D.D(wt%)	样号	$\bar{M}_w(10^{-3})$	$[\eta]_0(\text{cm}^3/\text{g})$	α_y^2	α_y
91	1	12.6	282	5.18	1.73
	2	10.8	261	4.44	1.64
	3	5.86	192	4.06	1.59
	4	3.76	154	3.25	1.48
	5	2.11	115	2.52	1.36
100	1	9.37	189	6.35	1.85
	2	5.10	145	6.09	1.83
	3	4.46	130	5.31	1.75
	4	2.69	101	4.75	1.68
	5	1.94	86	3.84	1.56

其中 $\langle h_0^2 \rangle$ 为无扰均方末端距(θ 状态下), n 是链键数, l 为平均键长, $\langle h_{0f}^2 \rangle$ 为自由旋转时的均方末端距。

按 Flory 方程^[6]

$$[\eta]_0 = \Phi_0 \frac{\langle h_0^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{M} \quad (20)$$

$$[\eta]_0 = K_0 \cdot M^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$$\text{则: } \langle h_0^2 \rangle = \left(\frac{K_0}{\Phi_0} \right)^{2/3} \cdot M \quad (22)$$

$$\text{即: } C_\infty = \left(\frac{K_0}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{2}} M_0 / l^2 \quad (23)$$

m_0 为结构单元的平均分子量, 见表 3, $l = 0.425 \text{ nm}^{[11]}$, $\langle h_{0f}^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = (0.79 / m_0^{\frac{1}{2}}) \times M^{\frac{1}{2}} (\text{nm})^{[11]}$, l 和 $\langle h_{0f}^2 \rangle$ 是按纤维素及其衍生物的公式计算。

$$\text{则 } \sigma = \left(\frac{K_0}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot M^{\frac{1}{2}} / (0.79 / m_0^{\frac{1}{2}}) \times M^{\frac{1}{2}} \times 10^{-7} \quad (24)$$

$$\sigma = 1.27 \times 10^{-7} m_0^{\frac{1}{2}} \left(\frac{K_0}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

按(23)和(25)两式计算 C_∞ 和 σ , 结果见表 3, 数据表明, $D.D$ 值高的壳聚糖, C_∞ 和 σ 低些, 反之则高些。这是由于壳聚糖分子内氢键引起的。这种影响已在文献[1]中详细讨论过。

参 考 文 献

- [1] 王伟、薄淑琴、秦汶, 中国科学, B 辑, 1990, 11, 1126
- [2] Van duin, P.J., Hermans, J.J., *J. Polym. Sci.*, 1959, 36, 295.
- [3] Mima, S. Miya.M., Moto, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 1909
- [4] 王伟、秦汶, 化学通报, 1989, 9, 44
- [5] Yama, T., Iroschi, J., *J. Polym. Sci.*, 1952, 2, 243
- [6] 王伟、李素清、秦汶, 日用化学工业, 1989, 2, 36
- [7] 钱人元, 高聚物结构与性能, 科学出版社, 1981
- [8] Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York, 1953

- [9] Bekturov, E. A., Bakauova, Z. Kh., "Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution", Huthig & Wepf Basel. Heidelberg. New York, 1986, 12
- [10] Burata, W., *Macromol. Chem.*, 1961, 50,20
- [11] Brardrup, J., Zmmergut, E.H., "Polymer Handbook", 2nd Ed., New York, John Wiley & Sons, 1975
- [12] Rata, M., Yamakaya, H., *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 311

DILUTE SOLUTION PROPERTIES OF CHITOSAN

WANG Wei, BO Shuqin, QIN Wen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Some dilute solution properties of chitosan with different degree of deacetylation ($D.D$) have been studied by viscometry and light scattering in the 0.1mol/l $\text{CH}_3\text{COONa}/0.2\text{mol/l}$ CH_3COOH buffer solvation. The results indicated that the values for constant k and α in the Mark-Houwink equation were regularly dependent on $D.D$. And it was found that the higher the $D.D$ was, the larger the molecular size $\langle S^2 \rangle^{1/2}$, intrinsic viscosity $[\eta]$ and the expansion factor α_p became, under the same molecular weight because of the polycation behaviour of chitosan. But the conformation parameter and characteristic ratio C_∞ diminished with increasing of $D.D$.

Key words Chitosan, Degree of deacetylation, Dilute solution properties