

• 研究简报 •

文章编号: 0438-0479(2003)03-0390-03

# N-乙基壳聚糖的单晶

董炎明<sup>1</sup>, 入江聪<sup>2</sup>, 吴玉松<sup>1</sup>, 周雪松<sup>3</sup>, 阮永红<sup>1</sup>, 赵雅青<sup>1</sup>, 王惠武<sup>1</sup>

(1. 厦门大学材料科学系, 福建 厦门 361005;

2. 日本福井大学工学院材料开发工学科, 日本福井文京 910-8507;

3. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

**摘要:** 用光固化法制备 N-乙基壳聚糖/聚丙烯酸复合膜. 在复合膜中观察到单晶和悬挂着单晶片的微纤. 单晶的长和宽约为 300~400 nm, 比常见的晶粒尺寸小得多. 与通常单晶的极稀溶液制备条件不同, 该单晶是在复合膜中形成的. 水的诱导结晶作用和体系的高浓度形成了一种几乎是无限缓慢的结晶条件, 单晶正是由于这样条件才能得以形成.

**关键词:** 壳聚糖; N-乙基壳聚糖; 单晶; 溶剂诱导结晶

**中图分类号:** O636.1

**文献标识码:** A

壳聚糖是 N-脱乙酰化甲壳素, 一种多功能的生物高分子. 由于它的结构单元中有一个自由氨基从而呈现多种多样的特性, 包括能够通过化学修饰而得到各种衍生物. N-乙基壳聚糖是通过壳聚糖与乙醛反应生成西佛碱, 再还原成二级胺的方法制备的一种结构比较简单的壳聚糖衍生物. 利用这种衍生物有利于制取高度规则的晶体.

壳聚糖及其衍生物与其它高分子化合物类似, 一般的结晶态是球晶, 在天然的生物体中则是以微晶粒组成微纤的形式而存在的<sup>[1]</sup>. 虽然人们对甲壳素和壳聚糖的晶格结构已有许多研究<sup>[2~9]</sup>, 但对其结晶形态的研究只有很少量的报道<sup>[6]</sup>, 其中有关单晶只有 Chanzy 课题组有关壳聚糖单晶的报道<sup>[7~9]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 N-乙基壳聚糖的合成

壳聚糖原料为厦门第二制药厂产品, 脱乙酰度为 84% (酸碱滴定法), 分子量为  $7.4 \times 10^5$  (粘度法). 壳聚糖原料首先用非均相间歇处理得到全脱乙酰壳聚糖. 然后参考文献方法将 2.0 g 全脱乙酰壳聚糖溶

于 200 mL 15% 乙酸水溶液中, 加入过量乙醛 [n(壳聚糖): n(醛) = 1: 10], 室温搅拌反应 2 h. 产生的西佛碱进一步用 1.7 g NaBH<sub>4</sub> (先配成 15% 水溶液) 于室温下还原 0.5 h. 接着依次用乙醇、乙醚和蒸馏水洗涤, 40℃ 真空干燥得白色粉末. 根据反应机理和红外测定结果, 取代只发生在 N 上, O 上没有反应. 取代度用 Varian Unity 500 MHz <sup>1</sup>H NMR 测得为 0.84.

### 1.2 透射电镜样品的制备和测定方法

在密封的小瓶中制备 15% 的 N-乙基壳聚糖/丙烯酸/水溶液 [n(丙烯酸): n(水) = 7: 1], 添加溶剂量 5% 的安息香乙醚作为光固化剂. 溶解均匀后置于暗处放置 4 天. 取少量溶液夹在两小片 (约 0.8 cm × 0.8 cm) 玻片之间压成较厚 (约 0.5~1 mm) 的膜. 然后暴露于阳光下 5 min 使溶液固化. 趁未完全固化时用刀片将膜从玻片上剥离下来. 将制得的 N-乙基壳聚糖/聚丙烯酸复合膜在室温 (25℃, 相对湿度 65%) 条件下平衡 1 个月. 用环氧树脂包埋, 然后超薄切片. 切片用 Jeol Jem 200FX-<sup>+</sup> 型 TEM 测定, 加速电压 200 kV, 电流 100 μA.

## 2 结果与讨论

### 2.1 N-乙基壳聚糖/聚丙烯酸复合膜中的单晶形态

收稿日期: 2002-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(29974023) 资助

作者简介: 董炎明(1947-), 男, 教授, 博士生导师.

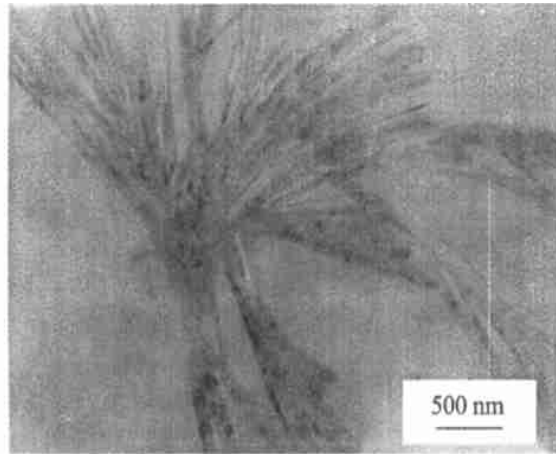


图 1 *N*-乙基壳聚糖 / 聚丙烯酸复合膜中微纤结构的 TEM 照片

Fig.1 TEM micrograph of microfibrils in *N*-ethyl chitosan/polyacrylic acid composite film

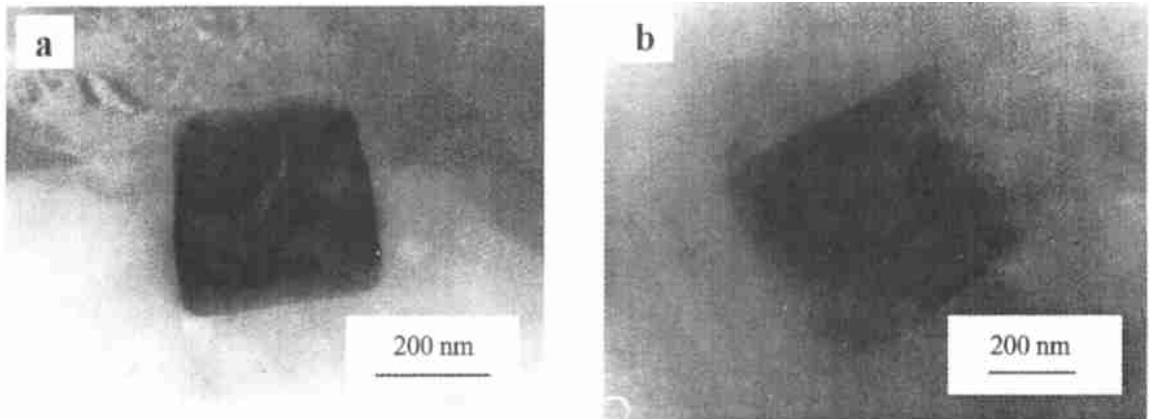


图 2 *N*-乙基壳聚糖 / 聚丙烯酸复合膜中单晶形态的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrograph of single crystal in *N*-ethyl chitosan/polyacrylic acid composite film

*N*-乙基壳聚糖溶于单体丙烯酸中, 通过光引发丙烯酸单体聚合, 产生 *N*-乙基壳聚糖 / 聚丙烯酸复合膜. 图 1 是在这种膜的超薄切片中观察到的微纤结构. 可以分辨出微纤中悬挂着许多方形的结晶, 在超薄切片中还能找到一些孤立的较大方形结晶结构(图 2 中 a 和 b 都是), 这些结晶长和宽均约为 300 ~ 400 nm. 这些结晶比常见的晶粒尺寸要小得多, 而与典型单晶具有相同的尺寸. 与文献[7]所报道的壳聚糖单晶形态和尺寸很相似. 由于聚丙烯酸是非结晶性高分子, 因而这一单晶形态显然出自 *N*-乙基壳聚糖分子. 在体系中并未观察到常见于一般高聚物浓溶液中的球晶.

## 2.2 单晶形成原因的探讨

众所周知, 高聚物单晶通常只能在特殊的条件下得到, 一般是在极稀的溶液(浓度约为 0.01% ~ 0.1%)中缓慢结晶时生成的.<sup>[10]</sup>例如 Chenzy 等<sup>[7]</sup>用 0.03% 的水溶液制备了壳聚糖单晶. 本文制备复合膜用的溶液浓度为 15%, 是不可能生成单晶的, 单晶的形成是在溶液经光固化形成复合膜之后. 复合膜中含有约 10% 的水, 即使原溶液中不含水, 由于壳聚糖衍生物的强亲水性, 也会吸收空气中的湿气, 在达到平衡(25℃, 相对湿度 65%)时水含量能超过 10%. 水提高了高分子链的活动性, 也就是说水能诱导 *N*-乙基壳聚糖分子链结晶. 在这种实际上为极高浓度的溶液下结晶本质上与极稀浓度的溶液下结晶是一样的, 即结晶速度都非常缓慢. 正是由于这种近乎无限缓慢的

结晶,使结晶能形成得非常完善,单晶就是这种过程生成的一类完善结晶.

*N*-乙基壳聚糖在浓溶液中能形成完善晶体的现象在其它溶液体系中也观察到了,如 *N*-乙基壳聚糖在甲酸浓溶液中,除球晶外还观察到了针状单晶体和片状晶体两种少见的形态<sup>[11]</sup>.在浓溶液中形成完善晶体的聚合物应当是相当刚性的,像 *N*-乙基壳聚糖这类刚性高分子.如果是柔性高分子,由于分子链的缠结,即使经过长时间也难以使分子链解缠结而发生结晶完善化.

参考文献:

[1] Muzzarell R A A .Chitin [M].Oxford: Pergamon Press, 1977: 51 - 58.  
 [2] Samuels R J. Solid State Characterization of the structure of chitosan films[J]. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. , 1981, 19: 1 081 - 1 105.  
 [3] Sakurai K, Takaqi M, Takahashi. Crystal structure of chitosan iv. unit-cell parameters [J]. Sen-i Gakkaishi, 1984, 40(7) : T246- 253.

[4] Sakurai K, Shibano T, Kimura T, et al. Crystal structure of chitosan ④. molecular packing in unit cell of crystal [J]. Sen-i Gakkaishi, 1985, 41(9) : T361- 368.  
 [5] Ogawa K S, Hirano T, Miyanishi T Y, et al. A new polymorph of chitosan[J]. Macromolecules, 1984, 17 : 972- 975.  
 [6] Dong Y, Yuan Q, Wu Y, et al. Crystalline morphology developing from cholesteric mesophase in cyanoethyl chitosan solutions[J]. Polym. J. , 2000, 32(4) : 326 - 329.  
 [7] Cartier N, Domard A, Chanzy H. Single crystals of chitosan[ J] . Int. J. Biol. Macromol. , 1990, 12: 289 - 294.  
 [8] Persson J E, Domard A, Chenzy H. Single crystal of  $\alpha$ -chitin[J]. Int. J. Biol. Macromol. , 1992, 14: 221 - 224 .  
 [9] Mazeaw K, Winter W T, Chenzy H. Molecular and crystal structure of a high-temperature polymorph of chitosan from electron diffraction data[J]. Macromolecules, 1994, 27: 7 606- 7 612.  
 [10] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 38 - 42.  
 [11] 董炎明, 樱井谦资, 吴玉松, 等. *N*-乙基壳聚糖的针状结晶 [J]. 高分子学报, 2002, 5: 662- 665.

## Single Crystals of *N*-ethyl Chitosan

DONG Yan-ming<sup>1</sup>, SATOSHI Irie<sup>2</sup>, WU Yu-song<sup>1</sup>, ZHOU Xue-song<sup>3</sup>,  
 RUAN Yong-hong<sup>1</sup>, ZHAO Ya-qing<sup>1</sup>, WANG Hui-wu<sup>1</sup>

(1. Dept. of Materials Sci. and Engin., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China;

2. Faculty of Engin., Fukui Univ., Bunkyo, Fukui-shi 910-8507, Japan;

3. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The *N*-ethyl chitosan/polyacrylic acid composite films were prepared by means of photopolymerization. The single crystals and microfibrils were observed in these composite films. Both the length and width of single crystal were about 300~ 400 nm, which were smaller than those of the usual crystallites. As contrasted with the formation condition of normal single crystals (i. e. in very dilute solution), the single crystals in this article were prepared in composite films. Both the water induction crystallization and high concentration of system produced a nearly infinite slow crystallization rate. The single crystals were just formed under these conditions.

**Key words:** chitosan; *N*-ethyl chitosan; single crystal; solvent induction crystallization