

N-烷基壳聚糖玻璃化转变温度的研究*

董炎明 阮永红 赵雅青 毕丹霞 杨柳林 葛强

(厦门大学材料科学与工程系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 采用差示扫描量热(DSC)法和热释电流(TSC)法研究了 N-烷基壳聚糖的玻璃化转变行为. DSC 法中采用二次扫描以消除溶剂和热历史的影响, 并利用物理老化方法来增强 N-烷基壳聚糖在 DSC 曲线上的玻璃化转变区域的热焓吸热峰, 以克服 DSC 法的不灵敏性. 两种研究方法的结果一致表明, 三种 N-烷基壳聚糖的玻璃化转变均发生在 110~150 °C 温区内; 取代的柔性烷基越大, 玻璃化转变温度(T_g)越低; 但 N-甲基壳聚糖例外, 其 T_g 略高于壳聚糖, 空间阻碍在这里起决定的作用.

关键词: 壳聚糖, N-烷基壳聚糖, 玻璃化转变温度, 物理老化, DSC, TSC

中图分类号: O642, O631

玻璃化转变温度(T_g)是高聚物的一个重要的物理化学参数, 表征高聚物从玻璃态转变为高弹态的温度. 从分子运动的观点, 玻璃化转变是高聚物的非晶链段从冻结状态到解冻状态的转变. T_g 与热力学相变点熔点等不同, 它只是力学状态的转变温度, 因而其测定值与测试方法、样品热历史等有关. 许多物理量在玻璃化转变附近会发生突变, 可以通过测得这些物理量随温度的变化来测定 T_g . 其中利用差示扫描量热(DSC)法较为便利, 由于高分子在玻璃化转变前后热容不同, 在 DSC 谱图上出现一个阶跃式突变^[1]. 将热释电流(TSC)测量方法应用于反映高分子热运动的松弛过程的研究领域较为活跃^[2-5], 但迄今尚未报道 TSC 法应用于研究壳聚糖及其衍生物分子运动. 所谓热释电流法是将聚合物膜置于高压直流电场中, 在高温下进行极化, 继而保持外电场, 迅速冻结极化电荷; 最后撤去外电场, 获得半永久性驻留极化电荷的介电体, 即驻极体. 加热驻极体, 将热释电流对加热温度作图可得热释电流(TSC)谱图, 指示由于分子的运动所引起的转变.

甲壳素是由 N-乙酰-2-氨基-D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键形式连接而成的天然高分子化合物, 壳聚糖是其 N-脱乙酰基的产物^[6]. 壳聚糖及其衍生物大分子链上分布着许多羟基、氨基, 还有一些残余的 N-乙酰氨基, 它们会形成各种分子内和分子间氢键, 从而结晶度较高, T_g 测定困难. 另一方面, 壳聚糖及其衍

生物的亲水性使其极易吸湿, 也增加了 T_g 测定的困难. 壳聚糖的 T_g 已有报道, Ogura 等^[7]和 Pizzoli 等^[8]用动态热机械分析(DMA)技术测定壳聚糖的 T_g 为 150 °C; Ahn 等^[9]用 DMA 技术测定壳聚糖的 α -松弛(亦即 T_g)为 161 °C; Sakurai 等^[10]利用 DSC 和 DMA 技术, 观察到壳聚糖的 T_g 为 203 °C. Dong 等^[11]最近报道用四种方法测得壳聚糖的 T_g 为 140~150 °C, 将 200 °C 左右的转变归属于液-液转变. 而其他壳聚糖衍生物的 T_g 报道很少^[12].

本研究采用 DSC 和 TSC 法同时测定一系列 N-烷基壳聚糖的 T_g , 两种研究方法的结果互相印证, 并研究了侧基长度对壳聚糖 T_g 的影响.

1 实验部分

1.1 原料及药品

原料壳聚糖是山东甲壳粉厂产品, 粒度 100 目, 酸碱滴定法测得脱乙酰度为 91%, 粘度法测得分子量为 4.5×10^5 (特性黏数 $623 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $K=6.589 \times 10^{-3}$, $\eta_{sp}/c=0.88^{[13]}$). 其他试剂均为化学纯.

1.2 仪器

傅里叶红外光谱仪为美国 Nicolet Avatar 360, KBr 压片. 元素分析仪为意大利 Carlo Erba 1110 CHNS-O. 差示扫描量热仪为德国 Netzsch DSC204. 动态力学热分析仪为美国 Rheometric Scientific DMTA . 热释电流测量系统为美国 Pyroelectric

2005-04-04 收到初稿, 2005-05-27 收到修改稿. 联系人: 董炎明(E-mail: ymdong@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2186095). * 国家自然科学基金(20374041)、福建省自然科学基金(E0310002, E0510003)和福建省重点科技项目(20041006)资助

Test System, 温度箱 Delta 9023, 高压放大器 Model 609A.

1.3 测定方法

1.3.1 差示扫描量热法

取 5~10 mg 壳聚糖和合成的 N-烷基壳聚糖膜试样于铝坩锅中, N_2 气氛下, 升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 第一次扫描升温至 $190 \text{ }^\circ\text{C}$, 自然冷却至室温后, 第二次扫描升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 得 DSC 曲线.

1.3.2 热释电流法

在壳聚糖和 N-烷基壳聚糖膜(面积 1 cm^2 , 厚度 0.14 mm)试样上加一铝箔电极, 固定于试样炉中, 升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 施加强静电场 500 V 进行平板极化, 极化 10 min 后, 自然冷却至室温, 去掉极化电压, 将试样膜两端连接至微电流计上, 线性升温, 升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 测量范围 $30\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$, 记录电流-温度曲线, 即为热释电流总体极化图谱(TSC-T 谱图).

1.4 合成及结构表征

1.4.1 N-烷基壳聚糖的合成与表征

按照文献[14]的制备方法, 取 4 g 壳聚糖溶于体积分数为 1% 醋酸溶液中, 搅拌均匀, 制得 1% ~ 2% 的壳聚糖溶液. 分两次滴加相应计算量的乙醛溶液(氨基与醛基摩尔比为 $1:10$), 室温下搅拌 2 h , 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 值为 4.5 . 边搅拌边滴加 10% 的 NaBH_4 ($n(\text{NaBH}_4):n(\text{NH}_2)=1.5:1$), 继续搅拌 1 h , 至反应体系的 pH 值上升到 5.5 . 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节反应体系的 pH 为 10.0 , 直至 N-烷基壳聚糖沉淀析出, 过滤, 用蒸馏水洗涤至中性, 分别用无水乙醇和乙醚多次洗涤以除去残余的醛和无机物. N-烷基壳聚糖的合成化学反应式如图 1 所示.

图 2 是 N-甲基壳聚糖(NMCS)、N-乙基壳聚糖(NECS)、N-n-丙基壳聚糖(NPCS)和壳聚糖(chitosan, CS)的 FT-IR 谱图. 由图可知, 由于脂肪链的引入, 2875 、 2920 和 2966 cm^{-1} 附近表征饱和 C—H 伸缩振动的谱带强度均比壳聚糖有明显增强, 1460 cm^{-1} 附近表征 C—H 弯曲振动的谱带也相应增强, 并且脂肪链越长, 这些谱带增强幅度越大. 另外, 1600 cm^{-1} 附近表征 $-\text{NH}_2$ 变形振动的谱带随着脂肪链的

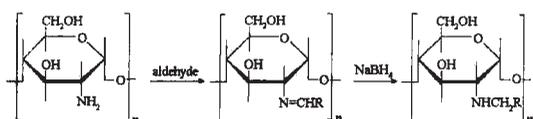


图 1 N-烷基壳聚糖的合成化学反应式

Fig.1 Chemical reaction equations of N-alkyl chitosan formation ($R=\text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$)

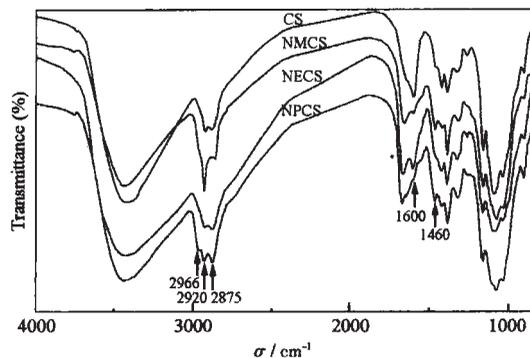


图 2 N-烷基壳聚糖的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of N-alkyl chitosan

CS: chitosan; NMCS: N-methyl chitosan; NECS: N-ethyl chitosan; NPCS: N-n-propyl chitosan

引入而相应减弱. 经元素分析确定 NMCS、NECS 和 NPCS 的取代度分别为 0.73 、 0.61 和 0.75 .

1.4.2 壳聚糖膜与 N-烷基壳聚糖膜的制备与表征

壳聚糖与 N-烷基壳聚糖 (NMCS、NECS、NPCS) 分别溶于 2% 的醋酸溶液, 搅拌均匀得到质量分数均为 1.5% 的壳聚糖和 N-烷基壳聚糖溶液. 分别将溶液倒入聚四氟乙烯容器流延成膜, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥约 24 h , 用乙醚冲洗, 室温下烘干 24 h 除去溶剂, 得到浇铸膜. 通过 X 光衍射实验(图 3)表明, 与原料壳聚糖粉末处于微晶聚集态不同, 这些浇铸膜基本上处于非晶态, 从而便于 T_g 测定.

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

T_g 的取值方法是把 DSC 谱图上转变前和转变后的基线延长, 两线中点的切线与转变前基线延长线相交点为 T_g .

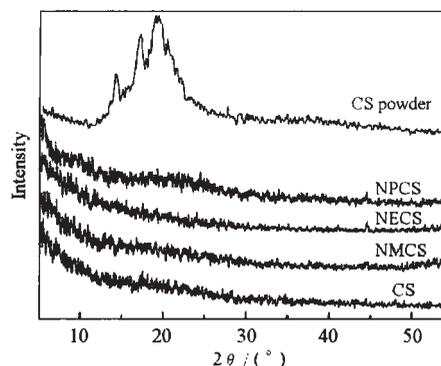


图 3 壳聚糖粉末、壳聚糖膜和 N-烷基壳聚糖膜的 XRD 谱图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of chitosan powder, chitosan film and N-alkyl chitosan films

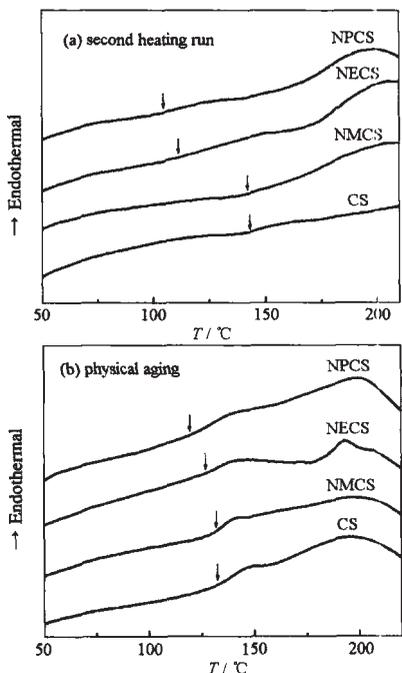


图4 壳聚糖膜和 N-烷基壳聚糖膜的 DSC 曲线
 Fig.4 DSC traces of chitosan film and N-alkyl chitosan films
 The condition of physical aging was 100 °C, 8 h.

壳聚糖膜和 N-烷基壳聚糖膜的第一次 DSC 升温曲线在 100 °C 左右出现一个非常宽的溶剂挥发吸热峰, 这一吸热峰掩盖了玻璃化转变. 为此壳聚糖膜需进行预处理, 即扫描两次. 由于热分解发生在 250 °C 左右, 所以在 N₂ 气氛下先从室温升温至 190 °C 以除去溶剂并消除每个试样的热历史, 然后淬火, 测定

第二次 DSC 升温曲线(图 4a). 热容在 110 ~150 °C 处发生变化, 基线向吸热方向略有移动, 但基线突变还不明显.

以往有关非晶态聚合物物理老化的研究结果^[15-19]表明, 经过物理老化后, 在玻璃化转变区有一个明显的热焓吸热峰, 这一现象是热焓弛豫的结果. 所以, 本文采用物理老化克服 DSC 的不敏感性以助于壳聚糖玻璃化转变的确定. N-烷基壳聚糖经 100 °C, 8 h 物理老化后的 DSC 升温曲线见图 4b. 可看到, DSC 升温曲线上出现一个明显的热焓吸热峰, 该峰出现在玻璃化转变的尾端, 有助于壳聚糖 T_g 的确定.

2.2 TSC 分析

为了进一步验证 DSC 法测定的 T_g 值, 本文将 TSC 法用于壳聚糖衍生物的 T_g 测定. 图 5 示出壳聚糖和 N-烷基壳聚糖在 130 ~150 °C 内出现的电流峰最大值, 这表明壳聚糖分子在这一温度范围内发生转变, 因而引发其物理性能的变化.

2.3 取代基长度对 N-烷基壳聚糖 T_g 的影响

两种方法得到的壳聚糖和 N-烷基壳聚糖的 T_g 列于表 1. NMCS 与壳聚糖相比, 甲基取代后 T_g 略有提高, 这是由于 CH₃ 空间位阻大于 H, 较大的侧基带来了较大的链刚性. 进一步比较 NMCS、NECS 与 NPCS, 取代基从甲基、乙基到丙基, 侧链越长, T_g 越低. 这主要是因为: 一方面, 在壳聚糖氨基上取代柔性的烷基基团, 破坏了因 NH₂ 形成的氢键, 使其分子的旋转和运动的阻碍减小, 分子链运动所需能量减小; 另一方面, 尽管取代侧链越长, 位阻越大, 但

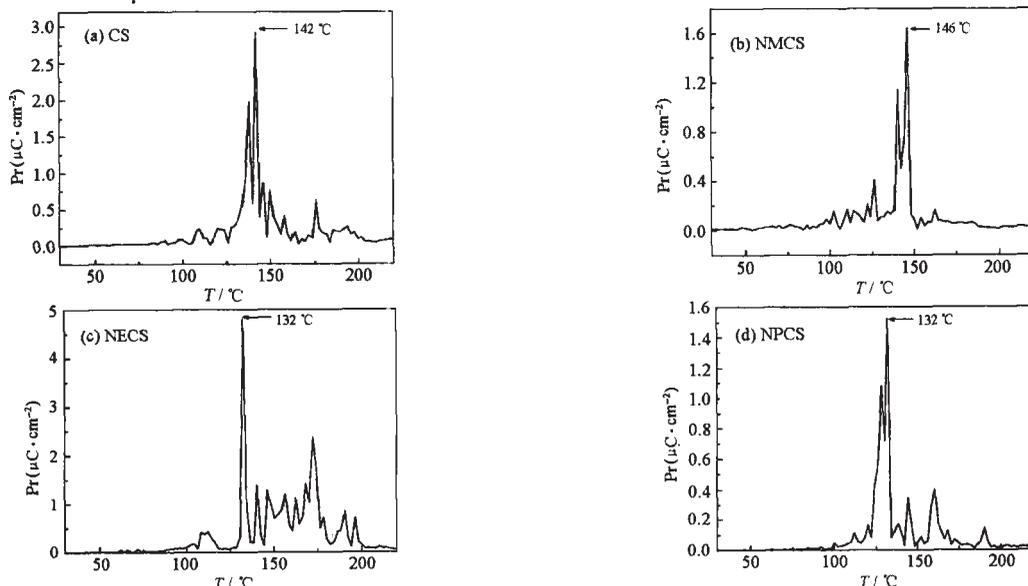


图5 N-烷基壳聚糖膜的 TSC 谱图
 Fig.5 TSC spectra of N-alkyl chitosan films

表 1 用两种方法测定的壳聚糖和 N-烷基壳聚糖的
玻璃化转变温度(T_g)

Table 1 T_g of chitosan and N-alkyl chitosan measured
by two techniques

Sample	$T_g /$		
	DSC(quench)	DSC(physical aging)	TSC
CS	140	132	142
NMCS	143	132	146
NECS	122	127	132
NPCS	111	120	132

T_g : glass transition temperature

由于取代基本身是柔性基团, 链越长, 柔顺性越大, 从而补偿了取代基大小产生的位阻效应. 这与 Krigbaum^[20]和 Ballauff 等^[21]在刚性高分子上引入柔性基团从而降低它们的转变温度的报道相一致.

References

- Allcock, H. R.; Lampe, F. W.; Mark, J. E. Contemporary polymer chemistry. London: Pearson Education Inc., 2003: 521
- Köhler, W.; Robello, D. R.; Dao, P. T.; Willand, C. S.; Williams, D. J. J. Chem. Phys., 1990, 93(12): 9157
- Sauer, B. B.; Kim, Y. H. Macromolecules, 1997, 30: 3323
- Nogales, A.; Sauer, B. B. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1998, 36(5): 913
- Ibar, J. P. Fundamentals of thermal stimulated current and relaxation map analysis. New Canaan, CT: SLP Press, 1993: 1
- Roberts, G. A. F. Chitin chemistry. London: Macmillan Press Ltd., 1992: 1
- Ogura, K.; Kanamoto, T.; Itoh, M.; Miyashiro, H. Polymer Bulletin, 1980, 2: 301
- Pizzoli, M.; Ceccorulli, G.; Scandola, M. Carbohydr. Res., 1991, 222: 205
- Ahn, J. S.; Choi, H. K.; Cho, C. S. Biomaterials, 2001, 22: 923
- Sakurai, K.; Maegawa, T.; Takahashi, T. Polymer, 2000, 41(19): 7051
- Dong, Y. M.; Ruan, Y. H.; Wang, H. W.; Zhao, Y. Q.; Bi, D. X. J. Appl. Polym. Sci., 2004, 93: 1553
- Zong, Z.; Kimura, Y.; Takahashi, M.; Yamane, H. Polymer, 2000, 41(3): 899
- Wang, W.; Bo, S. Q.; Qin, W. Science in China B, 1990, 11: 1126 [王伟, 薄淑琴, 秦汶. 中国科学 B(Zhongguo Kexue B), 1990, 11: 1126]
- Muzzarelli, R. A. A.; Tanfani, F. Carbohydr. Polym., 1985, 5(4): 297
- Struik, L. C. E. Physical aging of amorphous polymers and other materials. Amsterdam: Elsevier, 1978: 25
- Hutchinson, J. M. Prog. Polym. Sci., 1995, 20: 703
- Cowie, J. M. G.; Ferguson, R. Polymer, 1993, 34(10): 2135
- Qian, R. Y.; Wu, L. H.; Shen, D. Y.; Napper, D. H.; Mann, R. A.; Sangster, D. F. Macromolecules, 1993, 26(11): 2950
- Shen, D.; Long, F. Macromol. Chem., 1991, 192(2): 301
- Krigbaum, W. R.; Hakemi, H.; Kotek, R. Macromolecules, 1985, 18: 965
- Ballauff, M. Macromolecules, 1986, 19: 1366

Studies on Glass Transition Temperature of N-alkyl Chitosan*

DONG, Yan-Ming RUAN, Yong-Hong ZHAO, Ya-Qing BI, Dan-Xia YANG, Liu-Lin GE, Qiang
(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The glass transition behaviors of N-alkyl chitosan were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and thermally stimulated current (TSC) spectroscopy. In DSC measurements, the second heating run was used to eliminate the effect of solvents and heat history on glass transition temperature(T_g), and also physical aging was used to improve the sensitivity of T_g measurements by enhancing the enthalpy endothermal peaks. The results of two techniques showed that the glass transition temperatures of three N-alkyl chitosans were all within 110~150 . When the length of flexible side-alkyl groups was larger, the transition points shifted to lower temperature. But N-methyl chitosan is an exception, its T_g is slightly higher than chitosan because of the steric hindrance of side group.

Keywords: Chitosan, N-alkyl chitosan, Glass transition temperature, Physical aging, DSC, TSC

Received: April 4, 2005; Revised: May 27, 2005. Correspondent: DONG, Yan-Ming(E-mail: ymdong@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2186095). * The Project Supported by NSFC(20374041), NSF of Fujian Province(E0310002, E0510003) and the Key Project of Science and Technology of Fujian Province(20041006)