

文章编号: 1007- 2985(2003) 02- 0020- 03

# N- 烷基壳聚糖的羽毛状结晶\*

董炎明, 赵雅青, 王惠武, 阮永红

(厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 将 N- 甲基壳聚糖或 N- 乙基壳聚糖的甲酸溶液在高真空中浇铸成膜, 然后将浇铸膜在 25 ℃ 和 65% 相对湿度的环境中结晶化得到羽毛状结晶. 这种羽毛状结晶不同于低真空处理的浇铸膜内生长的球晶. 除了形态不同外, 双折射符号也完全不同, 前者是负的, 而后者是正的. 羽毛状结晶应是树枝状结晶的一种, 但前者的晶带是弯曲的, 而后者的晶带基本上是直的.

**关键词:** 壳聚糖, N- 烷基壳聚糖, 结晶形态, 晶片, 树枝状结晶

**中图分类号:** O636. 1

**文献标识码:** A

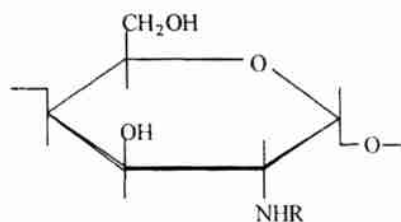
甲壳素被誉为人体所必需的, 除糖类、蛋白质、脂肪、维生素与矿物质外的第六生命要素. 甲壳素广泛存在于虾蟹等甲壳动物的外壳、各种昆虫的表皮、乌贼等软体动物的骨骼以及菌类等低等植物的细胞壁中. 它是地球提供给人类除植物纤维素外的第二大可再生的天然资源. 由于主要来自动物, 而结构又类似于纤维素, 所以又称为动物纤维素.

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物. 甲壳素经过脱乙酰成为壳聚糖后可溶于酸性溶剂从而使其得到了广泛的应用. 壳聚糖是一种结晶性高分子. 壳聚糖溶液浇铸膜中能观察到球晶和树枝晶<sup>[1]</sup>. 在氰乙基壳聚糖溶液浇铸膜中也观察到球晶<sup>[2]</sup>. 笔者曾已报道了在 N- 烷基壳聚糖溶液浇铸膜中除了球晶外还观察到针状结晶(即伸直链针状晶体)<sup>[3]</sup>和晶片(即伸直链晶片)<sup>[4]</sup>. 本文进一步研究了 N- 烷基壳聚糖溶液浇铸膜中的一种很少见的结晶形态——羽毛状结晶及其成因. 它不同于以往人们熟知的球晶、(折叠链或伸直链)单晶、树枝晶、串晶、纤维状晶等高聚物的结晶形态<sup>[5]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 N- 烷基壳聚糖的制备

壳聚糖原料(厦门第二制药厂, 碱量法, 脱乙酰度 84%, 粘均分子量  $7.4 \times 10^5$ ) 预先用质量分数为 47% 的 NaOH 溶液于 80~ 90 ℃ 和 N<sub>2</sub> 保护中处理 8 h, 并重复 3 次以获得完全脱乙酰壳聚糖. 取 2.0 g 完全脱乙酰壳聚糖溶于 200 mL 1% 乙酸水溶液中, 加入过量甲醛或乙醛(壳聚糖与醛的摩尔比为 1: 10), 室温搅拌反应 2 h. 产生的西佛碱用 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 N- 烷基壳聚糖(NM



NMCS—R= CH<sub>3</sub>; NECS—R= CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

图 1 N- 烷基壳聚糖的理想化学结构

\* 收稿日期: 2003- 02- 21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29974023)

作者简介: 董炎明(1947- ), 男, 福建省厦门市人, 厦门大学材料科学与工程系教授, 博士生导师, 主要从事高分子液晶和天然高分子甲壳素研究.

CS) 或 N-乙基壳聚糖(NECS) 白色粉末. N-烷基壳聚糖的理想化学结构如图 1 所示. 根据反应机理和红外光谱测定结果, 取代只发生在 N 上, O 上没有反应. 取代度用 Varian Unity 500 MHz  $^1\text{H-NMR}$  测得分别为 0.75 和 0.84.

## 1.2 溶液浇铸膜的制备和结晶形态观察方法

将 NMCS 和 NECS 分别直接配成质量分数为 35% 和 40% 的甲酸溶液, 溶液在室温下放置 1 周后使用. 溶液被夹在玻片和特氟隆薄片之间压成薄膜, 取揭去特氟隆薄片后在玻片上留下溶液膜, 放入冷冻干燥机(日本 Sanplatec 公司 Yamato 型) 中在室温抽真空(约  $10\sim 7\text{ Pa}$ ) 过夜. 取出后在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  和相对湿度为 65% 的环境中静置 5 d, 用偏光显微镜(日本 Olympus 公司 BH-2 型) 观察结晶形态. 另一部分已在低真空度下处理过的样品继续放入扫描电镜(日本 Jeol 公司 JSM-6320F 型) 的样品室的高真空(约  $10\sim 11\text{ Pa}$ ) 中处理 0.5 h, 取出后在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  和相对湿度 65% 的环境中又静置 5 d, 再次用偏光显微镜观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 低真空度处理的浇铸膜中结晶的形态

对于在冷冻干燥机的低真空度下处理过的溶液浇铸膜, 刚取出来时是没有任何结晶的. 可是只需  $1\sim 2\text{ min}$ , 就开始观察到球晶的生长. 图 2 显示 35% NMCS 溶液浇铸膜从真空中取出 10 min 后球晶已长成到相碰的情况. 在球晶长满后几天内, 还观察到 2 类其它球晶缓慢生长出来, 一类是针状结晶, 另一类是晶片<sup>[4]</sup>. 前者主要出现在原球晶的表面上, 而后者主要在原球晶的边缘或没有球晶的地方. 图 3 是 40% NECS 溶液浇铸膜的 1 个例子(图中圆形的黑色区是气泡). 在没有球晶的地方布满了通常为长方形的晶片, 尺寸从数微米到数千微米不等, 较典型的大晶片的长度为  $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ .

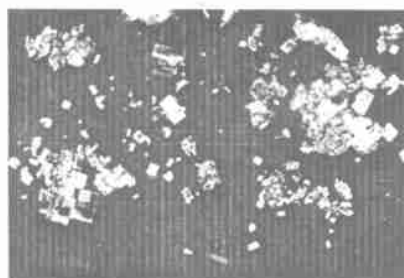
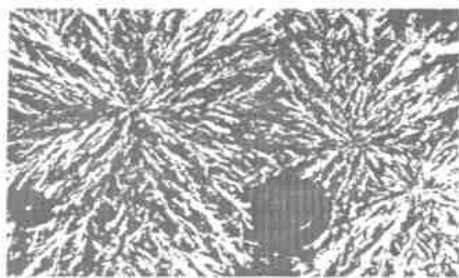


图 2 35% NMCS 甲酸溶液浇铸膜中的球晶(120 $\times$ )

图 3 40% NECS 甲酸溶液浇铸膜中的晶片(120 $\times$ )

进一步实验如果将浇铸膜放在真空中 5 d, 膜刚取出时也是没有结晶的. 以上结果都说明结晶是因为有湿气的存在. 经真空处理后, 浇铸膜成了 100% 高分子膜, 但这些壳聚糖衍生物是亲水性的, 很容易吸潮, 在空气中吸收水份诱导了结晶.

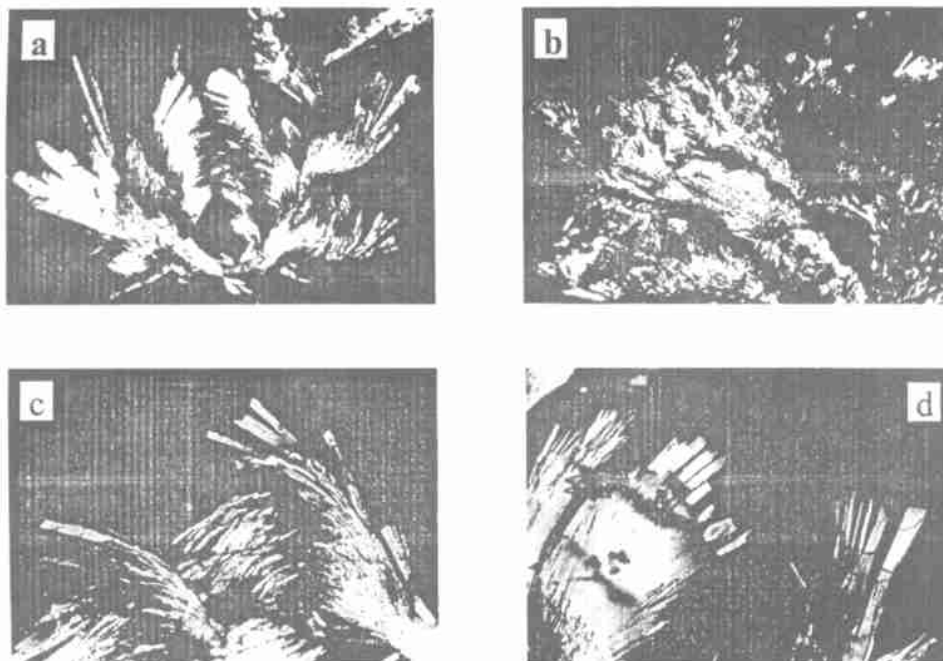
### 2.2 高真空处理的浇铸膜中结晶的形态

扫描电镜的样品室内真空度可以达到更高. 于是笔者将预先经低真空度处理的样品进一步在高真空度下处理后, 发现浇铸膜中出现一种非常有趣的结晶形态, 即羽毛状结晶(见图 4). 由于形状类似于鸟的羽毛, 因而笔者将其称为羽毛状结晶. 实际上, 它应是树枝状结晶的一种, 但由晶片组成的晶带不象普通树枝晶是径直生长的, 而是大多发生了弯曲. 但在末端仍可以看到少数较完整较直的晶片(图 4 中 c 和 d). 羽毛状结晶只出现在高真空度处理的浇铸膜中, 低真空度处理时不会出现.

这种晶体的生长原因同样是由于湿气的作用. 水渗入到高分子链之间, 起了增塑剂的作用, 有利于高分子链段发生运动; 或者说降低了玻璃化转变温度, 使之降至室温以下, 从而在室温时可以结晶. 至于为什么晶带会出现弯曲, 推测是由于经高真空处理后浇铸膜发生较大的收缩, 一旦吸潮, 体积膨胀较大, 膨胀力使晶片生长时发生了弯曲.

此外, 当在偏光显微镜中插入石膏一级红波片时, 羽毛状结晶表现为负的双折射, 与图 2 中球晶的正双折射性质完全不同. 说明羽毛状结晶中分子链方向不象球晶是那样沿着生长方向(即半径方向), 而是与

生长方向(即晶带方向)垂直.从而也说明了羽毛状结晶的形态在本质上和球晶是不同的.



a—35% NMCS(60×); b—40% NECS(60×); c—35% NMCS(120×); d—40% MECS(240×)

图 4 N- 烷基壳聚糖甲酸溶液浇铸膜中的羽毛状结晶

致谢:感谢日本福井大学樱井谦资教授和研究生吴玉松在实验过程中给予的合作.

#### 参考文献:

- [1] 莫秀梅,王 鹏,周贵恩,等. 甲壳素/甲壳胺的聚集态结构及性能[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(6): 989- 993.
- [2] DONG Y, YUAN Q, WU Y, et al. Crystalline Morphology Developing From Cholesteric Mesophase in Cyanoethyl Chitosan Solutions [J]. Polym. J., 2000, 32: 326- 329.
- [3] 董炎明, 樱井谦资, 吴玉松, 近藤幸江. N- 乙基壳聚糖的针状结晶[J]. 高分子学报, 2002, (5): 662- 666.
- [4] DONG Y, SAKURAI K, WU Y, et al. Multiple Crystalline Morphologies of N- Alkyl Chitosan Solution Cast Films [J]. Polym. Bull., 2002, 49: 189- 195.
- [5] 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.

## Feather- like Crystals of N- Alkyl Chitosan

DONG Yan-ming, ZHAO Ya-qing, WANG Hui-wu, RUAN Yong-hong

( Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian China)

**Abstract:** The N- methyl chitosan or N- ethyl chitosan was cast into films at high vacuum. Then the cast film crystallized at 25 °C and 65% relative humidity and the feather- like crystals appeared. The feather- like crystals were different with spherulites, which grew in the films cast at low vacuum. In addition to morphology, the birefringence nature of feather- like crystals and spherulites was completely different. The former was negative, but the latter was positive. The feather- like crystals were believed to belong to one kind of dendritic crystals.

**Key words:** chitosan; N- alkyl chitosan; crystalline morphology lamella; dendritic crystals