

# 从浓溶液制备 N-乙基壳聚糖的片状单晶

董炎明, 毛微, 赵雅青, 毕丹霞, 王惠武

(厦门大学 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 从 N-乙基壳聚糖的 35% (重量百分比) 甲酸溶液浇铸膜制备片状单晶. 单晶呈矩形, 最大单晶长度达 800  $\mu\text{m}$ . 片状单晶生长在球晶微纤的顶端或没有球晶的地方. 片状单晶中分子链方向取矩形的长边方向. 单晶中裂纹的方向也是这一方向. 由于浇铸膜吸潮, 形成片状单晶的实际高分子浓度为 83% 左右, 在此浓溶液中结晶非常缓慢, 是导致该半刚性高分子能形成单晶的主要原因.

**关键词:** 壳聚糖; N-乙基壳聚糖; 结晶; 单晶

中图分类号: O636

文献标识码: A

文章编号: 1672-3600(2004)02-0001-04

## Lamellar single crystals of N-ethyl chitosan prepared from concentrated solutions

DONG Yan-ming, MAO Wei, ZHAO Ya-qing, BI Dan-xia, WANG Hui-wu

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

**Abstract:** Lamellar single crystals were prepared from casting films of 35% (weight percentage) N-ethyl chitosan/formic acid solutions and were in the form of rectangle. The maximum length of these single crystals was 800  $\mu\text{m}$ . The lamellar single crystals grew on top of the fibrils of spherulites or at the regions without spherulites. The molecular chains of the lamellar single crystals aligned along the longer side of the rectangle. The cracks on lamellar single crystals took this direction as well. The actual concentration for producing lamellar single crystals was about 83% due to the hygroscopicity of the casting films. Very slow crystallization in high concentrated solutions was the main reason for this semi-rigid polymer chain to form single crystals.

**Key words:** chitosan; N-ethyl chitosan; crystallization; single crystals

## 0 引言

人们从教科书上已经熟知高聚物的单晶只有在特殊的条件下, 即从极稀的溶液(0.01% ~ 0.1%) 缓慢结晶时生成的<sup>[1]</sup>. 而浓溶液下结晶只能得到球晶等多晶聚集体, 得不到单晶. 壳聚糖及其衍生物易于生成球晶和树枝状晶<sup>[2-4]</sup>, 但单晶却很少报道. Cartier 等<sup>[5]</sup>和 Mazeau 等<sup>[6]</sup>分别制备了低聚壳聚糖的片状单晶, 也是从稀溶液中制备的. Dong 等<sup>[3]</sup>首次用不同于传统方法的浓溶液制备法培养出方形片状单晶, 在扫描电子显微镜下观察到其边长为 20  $\mu\text{m}$  左右, 宽度为 2  $\mu\text{m}$  左右. 本文则进一步用浓溶液制备出更大的片状单晶, 由于尺寸很大, 用偏光显微镜可以方便地进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 N-乙基壳聚糖的合成和化学结构表征

壳聚糖原料产自厦门第二制药厂, 脱乙酰度(碱量法)为 84%, 粘均分子量为  $7.4 \times 10^5$ . 预先用 47Wt% 的

收稿日期: 2003-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(20374041)和福建省自然科学基金(E0310002)资助项目

作者简介: 董炎明(1947-), 男, 福建厦门市人, 厦门大学教授, 博士生导师, 主要从事高分子物理研究.

NaOH 溶液于 80~90℃ 和  $N_2$  保护下处理 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 10 倍摩尔的乙醛室温反应 2 h, 产生的席夫碱用 1.7 g  $NaBH_4$  (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-乙基壳聚糖白色粉末. N-乙基壳聚糖的理想结构式如图 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 NMR 法测得为 0.84.

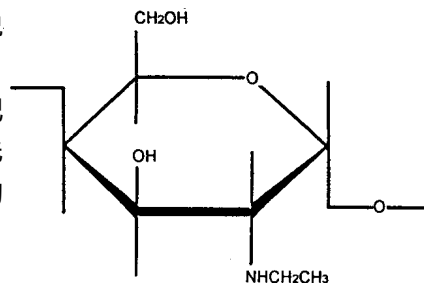


图 1 N-乙基壳聚糖的理想化学结构

## 1.2 片状单晶的制备和观察方法

将 N-乙基壳聚糖与甲酸混合, 配成 35% (重量百分比) 的甲酸溶液, 溶液在室温下放置 1 周. 然后取少许溶液夹于一片玻片和一片特氟隆薄片之后压成薄膜, 揭去特氟隆薄片留下单基质的溶液浇铸膜, 室温下抽真空过夜. 次日取出后于 25℃, 相对湿度为 65% 的环境中静置 10 d. 用 Olympus BH-2 型正交偏光显微镜观察单晶形态.

## 2 结果与讨论

### 2.1 球晶微纤端部的片状单晶

从真空取出的干燥的 N-乙基壳聚糖膜立即放到偏光显微镜下观察不到任何结晶. 但约 10 min 之后, 球晶就开始形成, 球晶形态与普通高聚物的球晶形态无异(图 2).

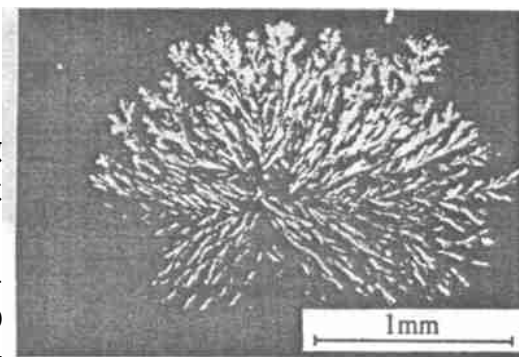


图 2 N-乙基壳聚糖的球晶

此后, 从球晶微纤的最外端逐渐生长出片状单晶(图 3). 单晶的外形为矩形, 宽度一般为 25~55  $\mu m$ , 长度变化很大, 从 100  $\mu m$  到 800  $\mu m$  不等. 在没有球晶的地方也能出现这种单晶, 边缘的单晶很大而且很完整, 而中间的单晶生长时受到挤压, 往往很小甚至变形(图 4). 通过改变聚焦时手轮转动的格数可以判断单晶的厚度约 5  $\mu m$ .

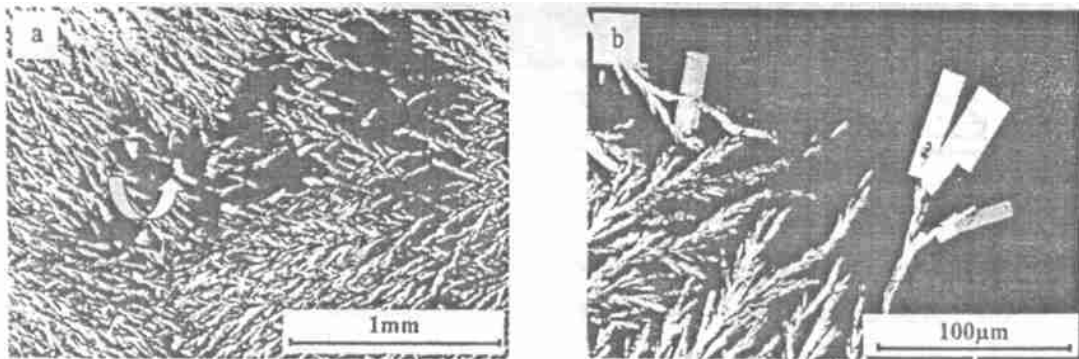


图 3 N-乙基壳聚糖的片状单晶

(a) 生长在球晶微纤的端部(如箭头所示)

(b) 片状单晶外形为矩形

在偏光显微镜中与起偏方向成 45° 角的方向插入石膏一级红波片, 发现沿 1、3 象限的单晶成为蓝色, 而沿 2、4 象限的单晶为黄色. 说明单晶中分子链方向(分子链方向是折射率较大的方向)与矩形单晶的长边一致, 从单晶中沿长边方向的大量裂缝也可以分析出分子链应当在这个方向上(图 5), 因为晶体的开裂往往首先顺着分子链方向进行.

### 2.2 片状单晶的结构模型及形成机理分析

根据上述对 N-乙基壳聚糖片状单晶的研究, 可以绘出其结构模型如图 7. 图中短线代表分子链.

这一结构与普通合成高分子单晶中分子链垂直的晶片表面的折叠链结构很不相同, 由于是半刚性链, N-乙基壳聚糖链没有采取折叠链的方式, 而是基本上沿长轴伸展, 分子链平行于晶片表面.

为了解 N-乙基壳聚糖溶液浇铸膜能形成单晶的原因, 用称重法记录了从真空取出来后浇铸膜的重量变化(图 8). 观察到聚合物的浓度(重量百分比)刚开始时迅速下降, 然后逐渐趋于平衡, 长时间后达到与相对

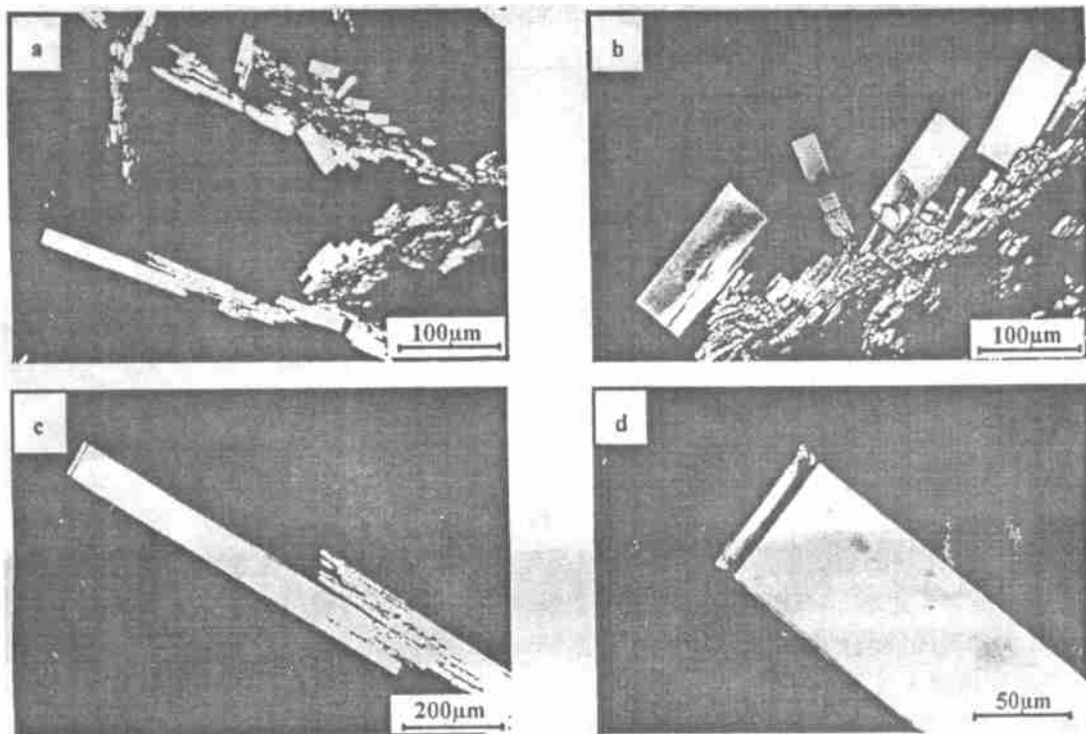


图 4 不在球晶周围的片状单晶

由于单晶中结晶程度很高, 分子取向完整, 所以双折射相当大, 以致于在亮场中(即非偏光状态下)也能观察到(图 6).

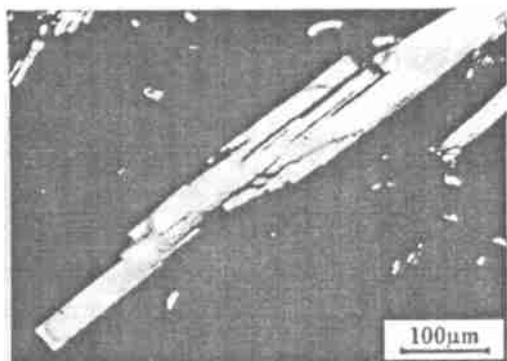


图 5 N-乙壳聚糖单晶中沿着长轴的裂缝

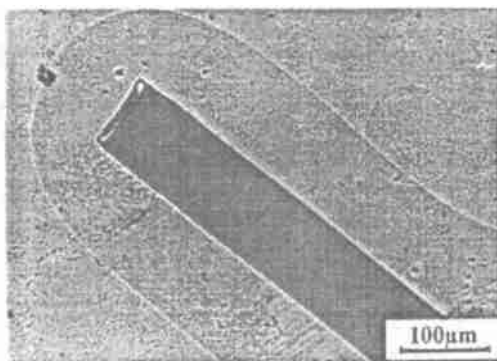


图 6 图 4d 的亮场像

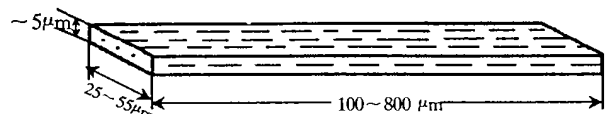


图 7 N-乙壳聚糖片状单晶的结构模型

湿度 65% 相平衡的浓度为 83%, 浓度下降是因为亲水性的 N-乙壳聚糖在空气中吸潮. 在 10 min 时观察到球晶开始出现, 此时的浓度为 82%, 也就是说结晶是在超高浓度下进行的. 本来一般高分子在这么高浓度下是不能形成单晶的, 因为柔性高分子分子链相互缠结, 难以抽出来形成规则折叠. 但对于 N-乙壳聚糖这类半刚性高分子, 缠结不严重, 而且结晶时分子链不折叠. 在高浓度下分子链运动缓慢, 只要时间充足, 分子链就有可能慢慢排列成完善的结晶形态——单晶. 这一点与稀溶液下缓慢形成单晶的过程在本质

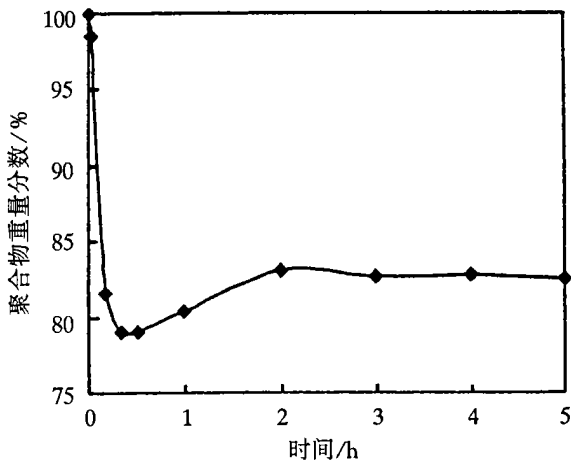


图 8 从真空取出的 N-乙壳聚糖溶液浇铸膜中聚合物重量分数随时间的变化

上是相同的.

致谢 作者感谢日本福井大学樱井谦资教授和吴玉松博士的协助.

#### 参考文献:

- [1] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990. 38.
- [2] 莫秀梅, 王鹏, 周贵恩, 徐仲德. 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.
- [3] Dong YM, Sakurai K, Wu YS, Kondo Y. Multiple crystalline morphologies of N-Alkyl chitosan solution cast films[J]. Poly. Bull., 2002, 49: 189-195.
- [4] Dong YM, Sakurai K, Wu YS, Kondo Y. Spherulite morphology studies of N-alkyl chitosan films cast from formic acid solutions[J]. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 2003, 41: 2033-2038.
- [5] Cartier N, Domard A, Chanzy H. Single crystals of chitosan[J]. Int J Biol Macromol, 1990, 12: 289-294.
- [6] Mazeau K, Winter WT, Chanzy H. Molecular and crystal structure of a high-temperature polymorph of chitosan from electron diffraction data[J]. Macromolecules, 1994, 27: 7606-7612.

#### • 学术动态 •

## 全国第六届分析力学学术会议在昆明召开

2003年10月18日至25日,来自全国各地的40多位专家、学者聚集在春城昆明,举行全国第六届分析力学学术会议.中国力学学会原副理事长陈滨教授来电致贺,预祝会议圆满成功.罗绍凯教授主持开幕式,梅凤翔教授致开幕词,中国力学学会原副理事长刘延柱教授出席会议,并对会议的召开表示祝贺.

本次会议的主题是:总结我国40年来,特别是近10年来非完整力学和分析力学研究的主要成就,交流最近的研究成果,研讨学科的未来发展.会议安排了18个学术报告:罗绍凯、梅凤翔的《中国非完整力学40年》;刘延柱的《弹性杆平衡与弧坐标分析力学》;郭永新的《非完整约束系统几何动力学研究进展》;张毅的《广义经典力学系统动力学研究进展》;陈向炜的《Birkhoff系统的全局分析》;梅凤翔、许学军的《有关对称性与守恒量的12个问题》;秦茂昌、梅凤翔的《Lie群与守恒量》;王树勇的《约束力学系统的形式不变性与守恒量研究》;方建会的《相空间中力学系统的Mei对称性研究》;李元成的《相空间中非完整奇异系统的Lie对称性与守恒量》;楼智美的《相空间中二阶非完整系统的形式不变性及其逆问题》;朱海平的《颗粒材料动力学的离散和连续介质模拟》;张通和、吴渝光的《离子注入的力学效应和材料改进性》;王德石、谌龙的《混沌同步电路的设计方法与实验研究》;谌龙、王德石的《非线性控制系统不可控子空间的中心流形镇定方法》;丁浩、王德石、王树宇的《弹链的间隙动力学特性研究》;景荣春的《新国际力学量和符号的规范用法规律》.这些报告对于进一步提高我国分析力学的研究水平,促进学科的发展具有重要意义,受到与会代表的欢迎与好评.

40年来,特别是1978年以来,我国研究者在非完整力学和分析力学的理论完善化、方法现代化、应用专门化等诸方面取得了令人瞩目的成就.构建了具有中国特色的非完整力学的理论体系框架;建立了一门新的力学——Birkhoff系统动力学;提出了一些具有基本意义的新概念,深化了对一系列基本问题本质的认识;拓宽了各类变分原理的适用范围并给出一些新型变分原理,推广了各种类型的动力学微分方程;推广了各种传统的积分方法并给出一些新的积分途径,丰富了对称性理论的内容并开辟了对称性研究的新途径;深入系统地研究了约束系统的几何理论、Lie群与Lie代数的应用、分叉与混沌,把现代数学方法渗透到理论研究各个方面的同时,把理论研究从局部分析上升到全局分析的水平;重视约束系统动力学与现代物理学的交缘,建立了经典和量子约束系统的对称性理论,构建了相对论、转动相对论系统的分析力学和Birkhoff系统动力学的理论框架;重视各类专门问题的研究以及与工程实际的结合,在约束系统的运动稳定性和随机响应,单面约束系统,非chetaev系统,弱非完整系统,变质量系统,可控系统,事件空间中的约束系统,Varco动力学,广义经典力学,广义非完整力学等诸方面均取得了一系列重要进展;重视历史与现状的研究,发表相关的综述论文20多篇,特别是梅凤翔长达23页的长论文“非完整力学”发表于最具权威性的评论刊物——美国《应用力学评论》,产生了重要国际影响.

会议自始至终充满了热烈和谐的气氛,与会专家畅所欲言,充分发表个人的见解,结合自己的研究工作对学科的发展提出了有价值的建设性意见.与会代表对我国非完整力学和分析力学的未来发展充满了信心.