

# N-马来酰化壳聚糖的结晶形态

王惠武, 董炎明\*, 赵雅青, 毛 微, 毕丹霞

(厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用间歇法合成了 N-马来酰化壳聚糖, 用 FTIR 和  $^1\text{H-NMR}$  测定其化学结构, 并进一步用偏光显微镜、扫描电子显微镜研究其结晶形态. 研究发现, 在 N-马来酰化壳聚糖的 N,N-二甲基甲酰胺溶液浇铸膜中, 先出现常见的树枝晶, 然后观察到在树枝晶的末端生长出针状晶体和片状晶体两类不同的结晶形态, 针状晶体最长为 200  $\mu\text{m}$ , 片状晶体的宽度平均约为 20  $\mu\text{m}$ . 对于针状晶体, 分子链方向为轴向, 而对于片状晶体分子链垂直于晶片的长轴方向.

**关键词:** 甲壳素; 壳聚糖; N-马来酰化壳聚糖; 结晶形态

**中图分类号:** O 636.1

**文献标识码:** A

壳聚糖是一种结晶性生物大分子. 对于壳聚糖及其衍生物的结晶结构已有较多的研究, 但结晶形态的研究工作较少. Mazeau 等<sup>[1]</sup>、Cartier 等<sup>[2]</sup>和 Persson 等<sup>[3]</sup>研究了单晶. 莫秀梅等<sup>[4]</sup>用偏光显微镜观察到壳聚糖的乙酸溶液浇铸膜中存在球晶. 董炎明等则在氰乙基<sup>[5]</sup>、N-烷基<sup>[6,7]</sup>壳聚糖衍生物的甲酸溶液浇铸膜中观察到多种结晶形态. 本文研究了另一种壳聚糖衍生物——N-马来酰化壳聚糖的结晶形态, 在 DMF 的溶液浇铸膜中同时观察到树枝状晶、针状晶体和片状晶体三类晶体.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

壳聚糖为山东甲壳粉厂产品, 粒度 100 目, 脱乙酰度为 91% (酸碱滴定法), 分子量  $4.5 \times 10^5$  (粘度法). 傅里叶红外光谱仪为美国 Nicolet Avatar 360 型, KBr 压片法; 核磁共振仪为美国 Varian Unity Plus 500 MHz,  $^1\text{H-NMR}$ ; 偏光显微镜(POM)为日本 Olympus BH-2; 扫描电子显微镜(SEM)为上海电子光学技术研究

所 DXS-10A 型, 样品预先溅射金膜, 加速电压 15 kV.

### 1.2 N-马来酰化壳聚糖的合成

采用间歇法合成. 于三颈烧瓶中, 将 6.0 g 的马来酸酐溶于 100 mL 的 DMF, 加入 2.0 g 壳聚糖,  $\text{N}_2$  保护下, 迅速升温至 130  $^\circ\text{C}$  反应 3 h. 反应液倾入到冰水混合物中, 沉淀、抽滤, 乙醚洗涤数次, 真空干燥 (40  $^\circ\text{C}$ ). 为得到更高取代度的产物, 将第一次反应后得到的马来酰化壳聚糖按上述反应条件再重复一次, 即得到所需的产品.

### 1.3 N-马来酰化壳聚糖的表征

产物与原料壳聚糖比较,  $1712\text{ cm}^{-1}$  出现一最强峰, 归属于共轭不饱和羧酸的 C=O 振动峰. O 上没有发生反应, 因为壳聚糖的 O 上反应后生成的酯 C=O 振动应出现在  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ . 另一方面 N 上也没有发生酰亚胺化, 因为 N 上酰亚胺化后 C=O 峰会出现双峰.  $1635\text{ cm}^{-1}$  峰增强, 是 C=C 伸缩振动峰与酰胺 iv 谱带振动叠加的结果,  $825\text{ cm}^{-1}$  则为双键上的 G-H 面外弯曲振动. 通过  $^1\text{H-NMR}$  谱测得取代度为 0.79.

### 1.4 溶液浇铸膜的制备和观察

将马来酰化壳聚糖溶解于 DMF 中分别配成 1%、3%、5%、7%、10%、15% 和 20% (质量百分比, 下同) 的溶液, 静置 4 d 待其溶解均匀后在两片玻片之间制成溶液膜, 在 20  $^\circ\text{C}$  培养晶体, 同时溶液膜逐渐自然干燥成固态薄膜, 定时用 POM 或 SEM 观察.

收稿日期: 2004-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(20374041), 福建省自然科学基金(E0310002)和福建省重点科技项目(2004I006)资助

作者简介: 王惠武(1977-), 男, 硕士研究生.

\* Corresponding author

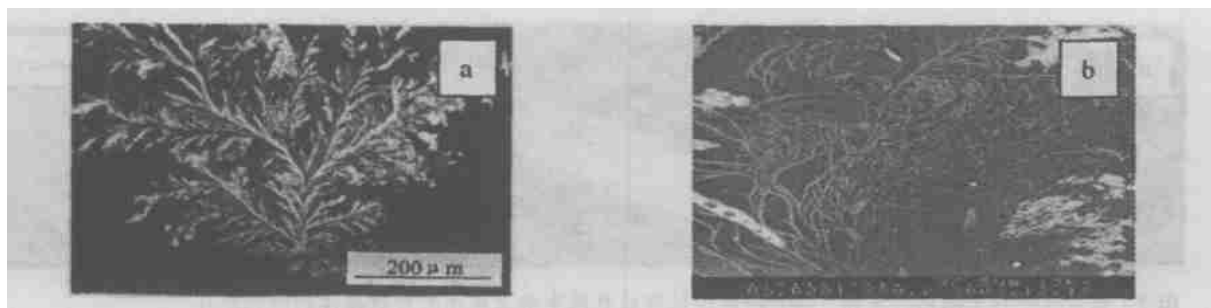


图1 5% (质量百分比, 下同) *N*-马来酰化壳聚糖/DMF 溶液浇铸膜的树枝状晶形态  
(a) POM 照片, (b) SEM 照片

Fig. 1 Micrographs of dendritic crystals in 5% *N*-maleoyl chitosan/DMF solution cast film

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液浓度对结晶形态的影响

在 *N*-马来酰化壳聚糖/DMF 的溶液浇铸膜中首先在 POM 中观察到典型的树枝状晶(图 1a)。经 45° 插入石膏一级红波片检测, 分子链方向沿每一枝化的方向。从 SEM 照片(图 1b) 可以看到树枝状晶突出在表面上, 虽然未经刻蚀, 但仍有较大的反差, 这是由于一边结晶一边干燥的结果。

结晶形态明显受溶液浓度的影响, 如表 1 所示。在本研究的浓度范围内, 浓度越低, 越早观察到结晶, 同时晶体的双折射也越强。这是由于对于刚性链高分子来说, 浓度越低, 分子链的活动能力越强, 因此结晶速度越快。当浓度太高时, 甚至观察不到任何结晶形态, 由于此时体系已进入凝胶态, 结晶过程受到抑制。

表1 溶液浓度对 *N*-马来酰化壳聚糖/DMF 溶液浇铸膜结晶行为的影响

Tab. 1 Effect of the concentration of *N*-maleoyl chitosan solution on crystalline behaviors of *N*-maleoyl chitosan/DMF solution cast films

溶液浓度/%	树枝状晶体出现的时间/d
1	2
3	3
5	5
7	8
10	(no crystals)
15	(no crystals)
20	(no crystals)



图2 在 5% *N*-马来酰化壳聚糖/DMF 溶液浇铸膜中从树枝状晶末端生长出的针状晶体的 POM 照片

Fig. 2 POM microphotographs of needle-like crystals from the ends of dendritic crystals in 5% *N*-maleoyl chitosan/DMF solution cast film

### 2.2 针状晶体及其聚集体

有趣的是, 在已出现树枝状晶的 *N*-马来酰化壳聚糖/DMF 的溶液浇铸膜中再经过 2~3 d 的结晶, 树枝状晶的端部长出针状晶体或片状晶体两类不寻常的结晶形态。

针状晶体最长达 200 μm(图 2)。在 *N*-烷基壳聚糖衍生物中也已报道过针状晶体<sup>[6,7]</sup>。壳聚糖衍生物的刚性链分子结构导致了这种伸直链结晶形态。经石膏一级红波片检测, 分子链方向为轴向。针状晶体也呈树枝状堆积。

### 2.3 片状晶体及其聚集体

除针状晶体外, 另一类不寻常形态是片状晶体。片状晶体也是从树枝晶的末端生长出来的(图 3a)。片状晶体中分子链的排列方式不同于针状晶体。经石膏一级红波片检测, 分子链垂直于生长方向。从进一步放大的照片可以更清楚地看到其精细结构(图 3b), 片状晶体的两侧凹凸不平, 这是由于生长时分子链是逐个从生长前沿往外堆砌而成的。而壳聚糖

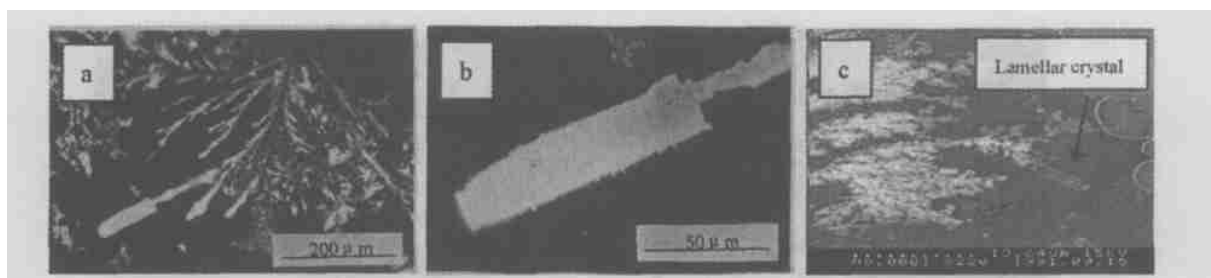


图3 在 5% *N*-马来酰化壳聚糖/DMF 溶液中从树枝状晶末端生长出的片状晶体显微镜照片  
(a) 片晶挂在树枝晶末端(POM 照片), (b) 挂在树枝状晶末端的片晶的细节(POM 照片),  
(c) 片晶挂在树枝状晶末端(SEM 照片)

Fig.3 Microphotographs of lamellar crystals generated from dendritic crystals in 5% *N*-maleoyl chitosan/DMF solution cast film

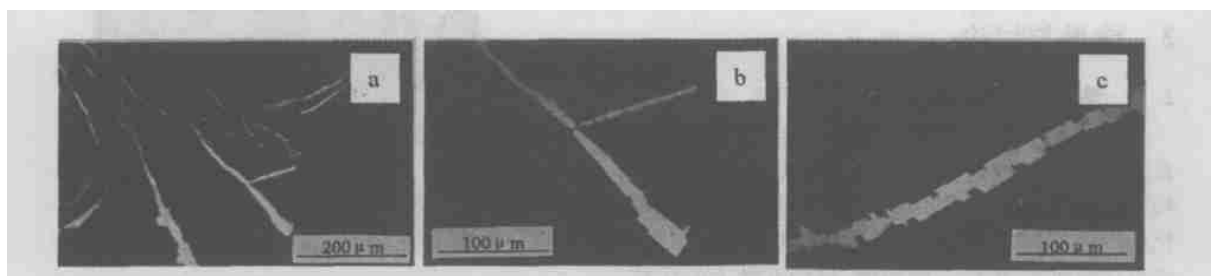


图4 在 5% *N*-马来酰化壳聚糖/DMF 溶液从树枝状晶末端生长出的片晶聚集体偏光显微镜照片  
(a) 片晶的树枝状堆砌, (b) 图 a 的细节, (c) 不同宽度片晶的连续堆砌

Fig.4 POM microphotographs of dendritic aggregates for lamellar crystals in 5% *N*-maleoyl chitosan/DMF solution cast film

衍生物这类刚性链不易折叠, 倾向于按伸直链排列, 而分子量大小不一, 生长较快时来不及规则堆积, 导致晶片的宽度不完全一致. 图 3c 的 SEM 照片说明了晶片也和树枝状晶一样在电镜下也能呈现较大的反差.

从树枝状晶末端生长出的片状晶体采取一种很有趣的聚集方式, 像针状晶体那样也呈树枝态堆砌(图 4a). 但聚集方式不同于针状晶体中分子链方向为轴向的那种聚集, 而是分子链始终垂直于生长方向. 即使生长过程中发生分叉, 分子链仍然按照这种排列方式(图 4b). 图 4c 是呈树枝态聚集的片晶细微结构, 片晶依次逐个排列. 片晶宽度不一, 平均宽度为~ 20 μm. 这种结晶形态在天然高分子中未见过报道.

致谢: 感谢欧子琦协助进行 WEM 测定.

## 参考文献:

- [1] Mazeau K, Winter T W, Chanzy H. Molecular and crystal structure of a high-temperature polymorph of chitosan from electron diffraction data[J]. *Macromolecules*, 1994, 27: 7 606 - 7 612.
- [2] Cartier N, Domard A, Chanzy H. Single crystals of chitosan [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1990, 12: 289- 294.
- [3] Persson J E, Domard A, Chanzy H. Single crystals of  $\alpha$ -chitin [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1992, 14: 221- 224.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Dong Y, Sakurai K, Wu Y, et al. Sphenulite morphology studies of *N*-alkyl chitosan films cast from formic acid solutions [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 2003, 41: 2 033 - 2 038.
- [7] 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.

## Crystalline Morphologies of *N*-maleoyl Chitosan

WANG Hu+wu, DONG Yan+ming\* , ZHAO Ya+qing,  
MAO wei, BI Dan+xia

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

**Abstract:** *N*-maleoyl chitosan was synthesized through two successive steps, and its chemical structure characterized by FTIR and confirmed by  $^1\text{H-NMR}$ . Degree of substitution for maleoyl group in *N*-maleoyl chitosan is 0.79. Compared to chitosan, solubility of *N*-maleoyl chitosan in common organic solvent is of great enhancement. It can easily be soluble in dimethyl sulfoxide (DMSO), *N,N*-dimethyl formamide (DMF), *N,N*-dimethyl acetamide (DMAc) and formic acid (FA). Crystalline morphology of *N*-maleoyl chitosan is focused on in this paper. The polarized optical microscopy and scanning electron microscopy were used to study its crystalline morphologies. Dendritic crystals, needle-like crystals and lamellar crystals were found in *N*-maleoyl chitosan/DMF solution cast films. Dendritic crystals appeared in different time with different concentration. With increasing the concentration of *N*-maleoyl chitosan, the time which dendritic crystals appeared was longer. It attributed to the rigid segment of *N*-maleoyl chitosan. Two or three days after dendritic crystals appeared, it was also found that needle-like crystals and lamellar crystals grew on the ends of the dendritic crystals. The maximum length of needle-like crystals was about 200  $\mu\text{m}$ , and the average width of lamellar crystals was around 20  $\mu\text{m}$ . The director of molecular chain is different in the needle-like crystals and lamellar crystals. In the former, the extended molecular chains were parallel to long axis; in the latter, however, the extended molecular chains were perpendicular to long axis.

**Key words:** chitin; chitosan; *N*-maleoyl chitosan; crystalline morphology