

氰乙基羟丙基壳聚糖的溶致和热致液晶性研究*

董炎明 袁清 肖滋兰 汪剑炜 梅雪峰

(厦门大学材料科学系, 厦门, 361005)

摘要 从壳聚糖出发先羟丙基化再氰乙基化, 合成了氰乙基羟丙基壳聚糖(羟丙基的摩尔取代度为 3.2, 氰乙基的取代度为 1.0)。氰乙基羟丙基壳聚糖(CNHPCS)和羟丙基壳聚糖(HPCS)两者都有胆甾型溶致液晶性, 浓溶液呈现指纹状织构。在二氯乙酸中, 前者的临界浓度(29%, 质量分数, 下同)高于后者(17%)。这一结果可以用引入氰乙基增加了分子间作用力从而使得链刚性增加来解释。CNHPCS在熔点 193 和分解温度 220 之间很窄的温区内观察到有热致液晶胆甾相。CNHPCS 固体膜的胆甾相螺距采用激光小角光散射法测定, 结果与偏光显微镜测得的数值一致。

关键词 壳聚糖, 氰乙基羟丙基壳聚糖, 羟丙基壳聚糖, 液晶高分子, 溶致液晶, 热致液晶

分类号 O631

壳聚糖在性质上与纤维素总体相似, 壳聚糖及其衍生物与纤维素及其衍生物都能形成溶致液晶^[11], 一般为胆甾相, 甚至主要的溶剂体系也一样, 如二氯乙酸、二甲基乙酰胺/氯化锂等。但壳聚糖衍生物的溶致液晶临界浓度都较相应的纤维素衍生物低, 表明前者链刚性较大。在热致液晶性方面, 两者经适当的取代都能出现热致液晶, 但前者比后者更难一些。例如, 羟丙基纤维素具有不可逆的热致液晶行为^[12], 而乙酰化羟丙基纤维素^[13]和羟丙基纤维素的乙基醚^[14]具有平衡的热致胆甾液晶相, 但羟丙基壳聚糖就没有热致液晶性^[1], 这可能是由于分子间氢键作用力较大的缘故。只有更大的基团取代, 如乙酰化羟丙基壳聚糖才具有热致液晶性^[1]。由于热致液晶高分子比溶致液晶高分子有更好的应用前景, 人们致力于研究新的具热致液晶性的天然高分子衍生物。本文将羟丙基壳聚糖进一步氰乙基化, 发现氰乙基羟丙基壳聚糖不仅具有溶致液晶性, 而且表现出一定的热致液晶行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壳聚糖为厦门第二制药厂从阿拉斯加雪蟹制备, 脱乙酰度经碱量法测定为 84%, 分子量用粘度法测定为 2.34×10^6 。其它试剂均为化学纯。

Heraeus CHN-O-Rapid 元素分析仪(德国); Analect RFX-65 富立叶红外光谱仪(美国); Perkin Elmer DSC-2 DSC 仪(美国); Rigaku Rotaflex D/max-C XRD 系统 X 光衍射仪(日本); Olympus(日本)和 Leitz(德国)偏光显微镜(带热台); SALS-1 固体激光小角光散射仪(营口大学机械厂)。

1.2 羟丙基壳聚糖的合成方法

收稿日期: 1998-07-24。联系人及第一作者: 董炎明, 男, 51 岁, 硕士, 副教授。

*中国科学院纤维素化学开放研究实验室基金资助课题。

按文献[15]的方法, 称取 2 g 壳聚糖置于锥形瓶中, 加入 38.9 mL 环氧丙烷, 装上回流冷凝管, 在冰水浴下搅拌 2 h. 滴加 40% (质量分数) NaOH 溶液 1.5 mL, 在 34 °C 下反应 24 h. 将反应得到的白色浆状物倒入 150 mL 蒸馏水中, 用稀盐酸将溶液调至中性. 加热以得到白色沉淀 (适当补加盐酸以维持中性), 趁热过滤. 真空干燥后研磨, 得微黄色粉末产品.

1.3 氰乙基羟丙基壳聚糖的合成方法

按文献[16]的方法, 于锥形瓶中称取羟丙基壳聚糖 0.5 g, 加入 5 mL NaOH 溶液 (含 0.2 g NaOH 和 10 mg 十二烷基磺酸钠), 于 4 °C 下溶胀 2 h. 加入 20 mL 经纯化的丙烯腈, 于 34 °C 下反应 1.5 h. 产物过滤后用甲醇洗涤两次, 丙酮洗一次. 干燥后得透明韧性固体, 较薄的地方直接形成透明薄膜. 产物结构示意图如图 1 所示.

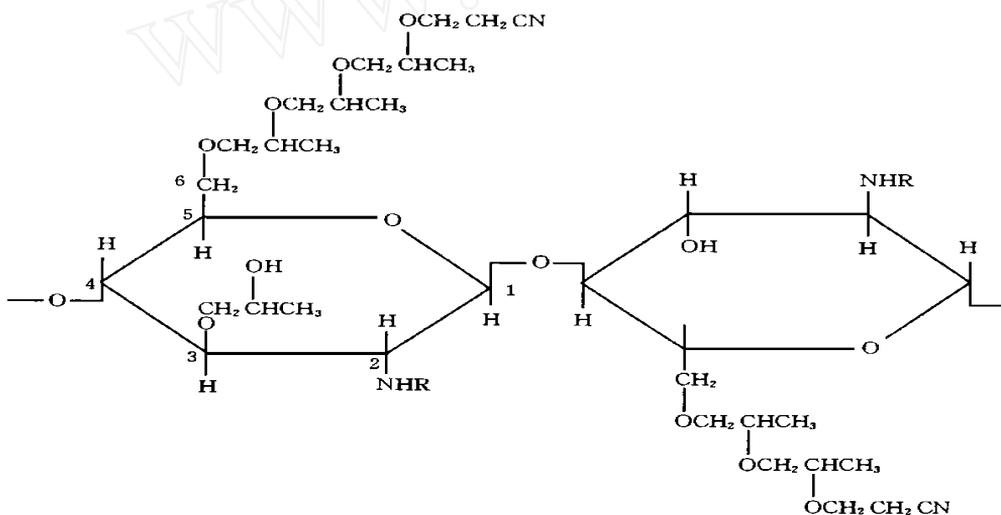


Fig. 1 Idealized structure of cyanoeethyl hydroxypropyl chitosan with an average of one cyanoeethyl group and three hydroxypropyl groups per anhydroglucose residue

2 结果与讨论

2.1 化学结构的分析

从 FTIR 谱图 (图 2) 可以看出, 羟丙基壳聚糖 (图 2 b) 在 $2850\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$ 的吸收比壳聚糖 (图 2 a) 强. 而氰乙基羟丙基壳聚糖 (图 2 c) 在 2250 cm^{-1} 出现了氰基的特征吸收, 3450 cm^{-1} 左右的羟基伸缩振动峰相对于 2900 cm^{-1} 左右的 CH_2 伸缩振动峰则明显减小. 这些都说明了产物已发生了取代. 元素分析 (表 1) 进一步证实了产物的结构, 并求出了取代度. 产物的结构比较复杂, 所用壳聚糖实际上是 84% 壳聚糖和 16% 甲壳素的复合物, 而且羟丙基壳聚糖还存在活泼羟基, 羟丙基化可继续进行, 摩尔取代度可大于 3. 虽然取代位置可能有 3 个, 但按文献合成方法, 羟丙基化和

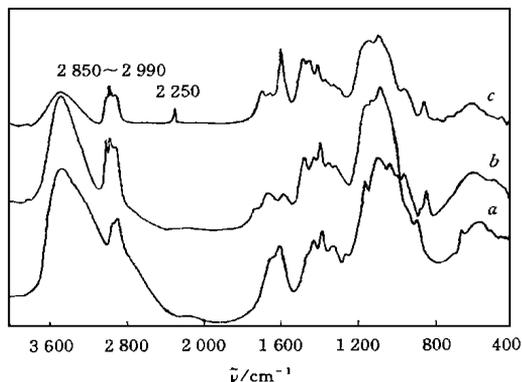


Fig. 2 FTIR spectra of chitosan (a), hydroxypropyl chitosan (b) and cyanoeethyl hydroxypropyl chitosan (c)

氰乙基化反应首先且主要发生在 C6 上^[15,16]。由于有这些复杂性,图 1 所示的结构式仅是一种理想的情况。由于 HPCS 的吸水性较强,在元素分析的样品准备过程中不管速度多快都不可避免地会吸附少量水,因此在元素分析计算中除了考虑一个结晶水外,还经验地考虑了 0.5 个吸附水的影响,其结果与实验值符合甚好。

Table 1 Elementary analysis results of polymers

Polymer	Abbreviation	Elementary analysis(% , calcd.)			D. S. ^a
		C	H	N	
Chitosan	CS	42.69(42.27)	6.95(6.80)	7.91(7.75)	0 ^b
Hydroxypropyl chitosan	HPCS	50.12(50.51)	8.80(8.47)	3.68(3.72)	3.2 ^c
Cyanoethyl hydroxypropyl chitosan	CNHPCS	53.03(53.22)	8.30(8.33)	6.55(6.62)	Cyanoethyl group 1.0 + hydroxypropyl group 3.2 ^d

a. D. S. : degree of substitution per glucosamine residue; *b.* CS: calcd. for $(C_6H_{11}NO_4 \cdot 0.5H_2O)_{0.84} + (C_8H_{13}NO_5 \cdot 0.5H_2O)_{0.16} = C_{6.3}H_{11.3}NO_{4.2} \cdot 0.5H_2O$; *c.* HPCS: calcd. for $C_{6.3}H_{11.3}NO_{4.2} + (C_3H_6O)_{3.2} + 1.5H_2O = C_{15.9}H_{30.5}NO_{7.4} \cdot 1.5H_2O$; *d.* CNHPCS: calcd. for $C_{15.9}H_{30.5}NO_{7.4} + C_3C_3N + H_2O = C_{18.9}H_{33.5}N_2O_{7.4} \cdot H_2O$.

2.2 氰乙基羟丙基壳聚糖的溶致液晶性

壳聚糖的衍生物大多能形成胆甾型溶致液晶,羟丙基壳聚糖和氰乙基羟丙基壳聚糖也不例外。用它们的浓溶液制成的液晶盒都能观察到交替偏振场织构,并在其中观察到一些指纹状织构的微区。指纹状织构特点也和其它壳聚糖衍生物一样,分子所在的层面排列得很整齐,从而使这里的“指纹状织构”往往是一些平行排列的暗线和亮线,而较少卷曲成“指纹”(图 3)。

Fig. 3 Fingerprint texture of chitosan derivatives in concentrated dichloroacetic acid solution

(A) 40 % HPCS/DCA; (B) 30 % CNHPCS/DCA.

用显微镜观察法测定刚出现双折射的浓度为临界浓度,得到羟丙基壳聚糖和氰乙基羟丙基壳聚糖在二氯乙酸溶液中的临界浓度分别为 29 % 和 17 %。这些数值比原壳聚糖在二氯乙酸中的临界浓度(1 % 左右)高出许多,显然这是由于取代减小了原分子内和分子间氢键而削弱了链刚性所致。

另一方面,氰乙基化后原羟丙基壳聚糖的临界浓度反而降低。类似情况 Rout 等^[2]已报道过,3,6-*o*-乙酰化-邻苯二甲酰化壳聚糖在 DMSO 中的临界浓度(12 %)比邻苯二甲酰化壳聚糖在相同溶剂体系中的临界浓度(27 %)低,这是由于过于庞大的侧基的空间位阻维持了分子间的相互作用。但对于氰乙基羟丙基壳聚糖,还有一个更重要的原因就是氰基的引入导致分子间相互作用力增强,从而提高了链的刚性。

2.3 氰乙基羟丙基壳聚糖的热致液晶性

氰乙基羟丙基壳聚糖的合成产品干燥后已形成韧性透明薄膜,在偏光显微镜下直接能看

到形似树枝晶的结构[图 4(A)], 在试片中还能找到一些代表胆甾液晶相的指纹状织构[图 4(B)]. 大角 X 光衍射结果(图 5 和表 2)表明只存在两个宽峰, 一个是非晶弥散峰, 反映分子平均间距约 0.43 nm; 另一个是葡萄糖残基, 重复单元的长度约 1.1 nm. 羟丙基壳聚糖的情况也类似. 没有明显结晶锐峰, 可能是由于结晶度太低所致. 因而可以认为合成产品膜中主要保留了合成后处理过程中冻结的液晶态结构.

Fig. 4 Photomicrographs of as received film of CNHPCS

(A) Crystal; (B) fingerprint texture of mesophase.

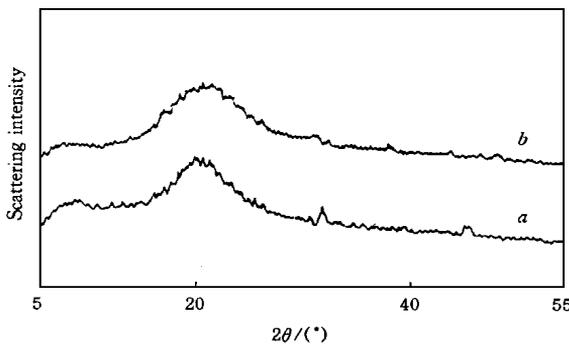


Fig. 5 WAXD diagram of these chitosan derivatives

a. HPCS powder; b. CNHPCS as received film.

Table 2 WAXD results of HPCS and CNHPCS

Polymer	$2 / (^\circ)$	d / nm
HPCS	8.6	1.03
	20	0.44
CNHPCS	8.0	1.10
	20.5	0.43

将上述 CNHPCS 膜在 N_2 气保护的显微镜热台上加热到 180 左右, 图 4 中的结晶状态完全消失, 193 时观察到熔体流动, 这与 N_2 气保护下用 DSC 测定时吸热峰的峰顶温度 193 是一致的(图 6), 可见此时样品熔化. 熔化后观察到原指纹状织构一直保留.

样品在 220 开始分解, 颜色逐渐变深. 如果在 220 停止加热然后淬火, 能把指纹状织构冻结下来而避免结晶重新产生, 图 7 是按此条件处理的样品的偏光显微镜照片. 以上结

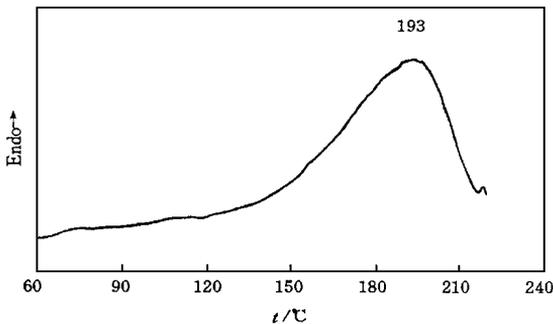


Fig. 6 DSC trace of CNHPCS

Scanning rate was 10 / min.

Fig. 7 Fingerprint texture in CNHPCS film quenched from melt

果说明 CNHPCS 有热致液晶性, 但液晶温区很窄, 分解温度低于清亮点.

2.4 氰乙基羟丙基壳聚糖胆甾螺距的光散射测定

我们已将激光小角光散射法 (SALS) 用于测定氰乙基壳聚糖溶液的胆甾螺距^[9]. 对于从 CNHPCS 合成产物直接得到的固态膜中的胆甾相螺距, 用 SALS 法也可方便地得到一些孤立的大指纹微区[图 8(A), (C)]的散射图形[8(B), (D)], 利用公式^[9]从图 8[(B)]求得螺距为 6 μm 左右, 从图 8(D)求得螺距为 11 μm 左右, 均与显微镜测量的结果一致.

Fig. 8 SALS patterns and related polarized light micrographs of fingerprint texture of CNHPCS in as received film
(A), (C) PLM; (B), (D) SALS(photo distance was 100 mm).

中国科学院广州化学研究所黄勇研究员在用热台显微镜观察热致液晶性工作给予协助, 特此致谢.

参 考 文 献

- Ogura K., Kanamoto T., Sannan T. *et al.*. Chitin Chitosan Proceeding Int. Conf. 2nd, Tottori, Japan, 1982: 39
- Rout D. K., Pulapura S. K., Gross R. A.. *Macromolecules*, a. 1993, **26**(22): 5 999; b. 1993, **26**(22): 6 007
- Rout D. K., Barman S. P., Pulapura S. K. *et al.*. *Macromolecules*, 1994, **27**(11): 2 945
- DONG Yan-Ming(董炎明), ZHANG Jing(张). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1996, **17**(6): 973
- DONG Yan-Ming(董炎明), LI Zhi-Qiang(李志强). *Natural Product Research and Development(天然产物研究与开发)*, 1998, **10**(2): 41
- DONG Yan-Ming(董炎明), LI Zhi-Qiang(李志强), GUO Rong(郭榕). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, **19**(1): 161

- 7 DONG Yan-Ming(董炎明), LI Zhi-Qiang(李志强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (3): 282
- 8 DONG Yan-Ming(董炎明), LI Zhi-Qiang(李志强). J. Fun. Polym. (功能高分子学报), 1998, 11(1): 87
- 9 Dong Y. M., Li Z. Q.. Polym. J., 1998, 30(3): 272
- 10 DONG Yan-Ming(董炎明), LI Zhi-Qiang(李志强). Chemistry(化学通报), 1998, (6): 39
- 11 DONG Yan-Ming(董炎明), LI Zhi-Qiang(李志强). Guangzhou Chemistry(广州化学), 1997, (4): 24
- 12 Werbowyj R. S., Gray D. G.. Macromolecules, 1980, 13: 69
- 13 Laivins G. V., Gray D. G.. Polymer, 1985, 26: 1 435
- 14 Ritcey A. M., Gray D. G.. Macromolecules, 1988, 21: 1 251
- 15 Kim S. S., Kim S. J., Moon Y. D. *et al.*. Polymer, 1994, 35: 3 212
- 16 Tokura S., Nishi N., Nishimura S. *et al.*. Polymer J., 1983, 15(7): 553

Studies on Lyotropic and Thermotropic Liquid Crystalline Behavior of Cyanoethylhydroxypropyl Chitosan

DONG Yan-Ming^{*}, YUAN Qing, XIAO Zi-Lan, WANG Jian-Wei, MEI Xue-Feng
(*Department of Materials Science, Xiamen University, Xiamen, 361005*)

Abstract Cyanoethylhydroxypropyl chitosan was synthesized by hydroxypropylation of chitosan followed by cyanoethylation. The degree of hydroxypropylation and cyanoethylation was 3.2 and 1.0 respectively. Both cyanoethylhydroxypropyl chitosan (CNHPCS) and hydroxypropyl chitosan (HPCS) demonstrated lyotropic liquid crystalline behaviors, and fingerprint texture was observed in their concentrated solutions implying the presence of cholesteric phase. The critical concentration of HPCS in DCA (29%) is higher than CNHPCS (17%), owing to the enhanced chain rigidity contributed by the introduction of cyanoethyl group. In the case of CNHPCS, cholesteric thermotropic mesophase could be observed between its melting point 193 and decomposition temperature 220 measured by both DSC and polarized light microscope. SALS was employed to determine the pitch of cholesteric phase in CNHPCS as received film. The results were consistent with those of PLM.

Keywords Chitosan, Cyanoethylhydroxypropyl chitosan, Hydroxypropyl chitosan, Lyotropic liquid crystal, Thermotropic liquid crystal

(Ed.: H, L)