

文章编号: 1000-7555(1999)06-0161-03

苯甲酸壳聚糖——一种新液晶性高分子的合成与表征^{*}

董炎明 李志强

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘要 首次报道了苯甲酸壳聚糖的溶致液晶性。苯甲酸壳聚糖能溶于水和 10 多种有机溶剂中, 并在适当浓度时形成液晶相, 在一些溶剂中观察到典型的指纹状胆甾相, 在二氯乙酸和三氟乙酸中的临界浓度为 18% (质量)。

关键词 壳聚糖, 苯甲酸壳聚糖, 溶致液晶, 胆甾相, 临界浓度

中图分类号: O 636 1 **文献标识码**: A

壳聚糖和纤维素的结构很相似, 差别在于葡萄糖六元环上 2 位取代基对前者是氨基, 对后者是羟基。由于氨基的存在, 使壳聚糖的性质与纤维素有很大差异, 比如甲壳素和醋酸纤维素分别是壳聚糖和纤维素的乙酰化产物, 但前者几乎不溶于所有常见溶剂, 而后者却能溶于许多溶剂而有广泛的用途。在液晶性方面, 人们对纤维素及其衍生物已有许多研究^[1,2], 表明半刚性的纤维素衍生物普遍具有溶致液晶性, 主要是胆甾相。对甲壳素衍生物研究却甚少^[3-6], 它们是否也普遍具有溶致液晶性, 或者与纤维素衍生物有很大差别而不具备此特性, 是一个值得深入研究的问题。本文根据 Somorin 等^[7]方法, 从壳聚糖出发, 合成了 O-苯甲酰化壳聚糖(以下简称苯甲酸壳聚糖), 首次报道了它具有胆甾型溶致液晶性。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

壳聚糖: 浙江玉环化工厂产品, 粘度为 0.01~0.05 Pa·s (于 1% 的 1% 乙酸溶液中测定), 脱乙酰度为 70%, 粒度为 20~40 目。其它试剂均为化学纯。

傅立叶红外光谱仪: Nicolet (美) 740 型。DSC 仪: Shimadzu (日) DSC-50。X 光衍射仪: Rigaku (日) Rotaflex D/max-C XRD 系统。偏光显微镜: Olympus (日)。

1.2 提高壳聚糖脱乙酰度的方法

将壳聚糖 12 g 加入到 200 g 50% (质量) 的 NaOH 溶液中, 在 N₂ 保护下于 100℃ 加热搅拌 1 h。将混合物过滤、水洗和干燥后, 加 50% (质量) 碱液重复处理 1 次。最后经过滤、水洗至中性, 干燥后用球磨机研磨 4 h, 得灰白色粉末, 经红外测定脱乙酰度为 78% (质量)。

1.3 苯甲酸壳聚糖的合成

称取上述壳聚糖 1.0 g 于三角瓶中, 加入 5.2 mL 甲烷磺酸, 用磁力搅拌器于 0℃ 下搅拌 20 min 至均匀。向混合物中滴加 9.5 mmol (1.1 mL) 苯甲酰氯, 于 0~5℃ 下搅拌 2 h。然后令凝胶状产物在 -20℃ 下静置过夜。粗产物用 150 mL 丙酮沉淀, 沉淀物用两批各 150 mL 丙酮浸泡以萃取残留的反应试剂, 整个处理过程在 0℃ 下进行, 以防止产物酸解。产物经过滤和干燥后球磨得 1.4 g 灰白色粉末。

1.4 临界浓度的测定

制备苯甲酸壳聚糖的二氯乙酸溶液, 浓度间隔为 2%。密闭放置 3 d 后, 取出少量溶液于载玻片上, 盖上盖玻片, 轻压, 用环氧树脂胶封住盖玻片四周。再静置 4 d 后观察, 以显微镜下刚出现液晶织构的浓度为临界浓度。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构分析

产物的红外测定结果显示于 Fig. 1b, 与壳聚糖 (Fig. 1a) 比较, 主要多了 4 个峰。1722 cm⁻¹ 是苯甲酰基上羰基的伸缩振动峰, 781 cm⁻¹ 和 714 cm⁻¹ 应

^{*} 中国科学院纤维素化学开放研究实验室资助项目; 福建省自然科学基金资助项目 收稿日期: 1998-06-07 ** 97 届毕业生联系人及第一作者: 董炎明, 男, 52 岁, 硕士, 副教授

对应于苯环的摇摆振动。在 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 的 C-O 伸缩振动峰中明显出现了 1202 cm^{-1} 新峰, 这是由于新增了一种 C-O 键即酯基内的 C-O 键引起的。这些都说明壳聚糖的羟基被取代, 生成了苯甲酸壳聚糖, 反应示意式如下:

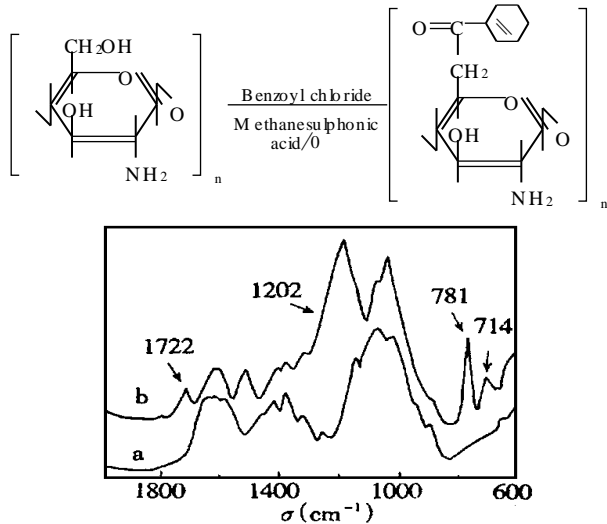


Fig 1 Infrared absorption spectra of chitosan (a) and benzoyl chitosan (b)

由于脱乙酰度、结晶水等复杂的结构因素会影响元素分析结果, 使得对取代度的测定误差偏大, 故未能得到取代度的准确数值。

2.2 溶解性

丁酸壳聚糖能溶于水和甲酸、乙酸、丙烯酸、二氯乙酸、三氟乙酸、间甲酚、二甲亚砷、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、吡啶等多种有机溶剂中, 介质可以是酸性、中性和碱性, 溶解性优于壳聚糖。这是由于引入的苯甲酰基是憎水基团, 它对有机溶剂有较好的亲和性, 而且引入该基团后, 大大削弱了分子间氢键的作用, 使其在水中也能溶解。

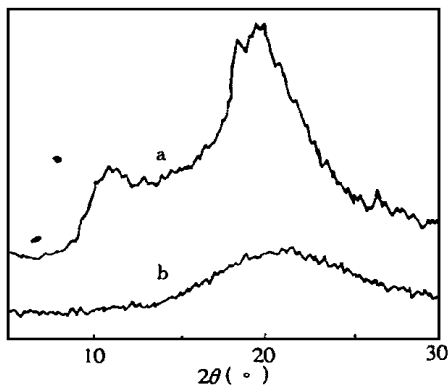


Fig 2 WAXD pattern of chitosan powder (a) and benzoyl chitosan powder (b)

2.3 成膜性

苯甲酸壳聚糖可用溶液浇铸的方法制膜, 如苯

甲酸壳聚糖的水、二甲基乙酰胺、二甲亚砷溶液制的膜为半透膜, 干燥后较脆。

2.4 结晶性

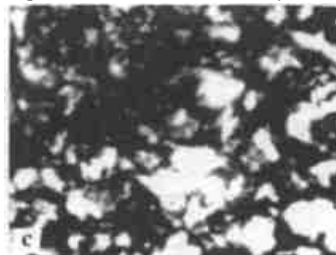
大角 X 光衍射图 (Fig. 2) 表明, 苯甲酸壳聚糖粉末样品中结晶度很小 (Fig. 2b), 除 2θ 左右的非晶弥散峰外, 无明显的结晶峰, 不像壳聚糖 (Fig. 2a) 表现有较多的结晶。结晶能力的下降, 一方面是分子间作用力减小的原因, 另一方面, 侧取代基苯甲酰基非常庞大, 苯环体积几乎与 1 个葡萄糖单元相当, 减少了排列的规整性。



(a) fingerprint texture (in 22% dichloroacetic acid)



(b) planar texture (in 40% acrylic acid)



(c) alternative polarized field (in 40% dimethyl acetamide)

Fig 3 Liquid crystalline texture of benzoyl chitosan (343 ×)

2.5 液晶性

由于苯环的平面结构, 分子间仍易于形成某些一维或二维的液晶有序排列, 这表现在苯甲酸壳聚糖在它的所有溶剂中均观察到有液晶态形成。Fig. 3 是苯甲酸壳聚糖出现的几种液晶织构。在二氯乙酸、水、甲酸、乙酸、间甲酚、DMF、DMSO 等溶剂中均观察到指纹状织构, 明确地指示存在胆甾相。

显微镜观察法测得苯甲酸壳聚糖在二氯乙酸和三氟乙酸中的临界浓度皆为 18% (质量)。由于三氟乙酸的酸性比二氯乙酸强得多 (三氟乙酸 $pK = 0.5$, 二氯乙酸 $pK = 1.2$), 测定结果表明, 溶剂的酸性对

临界浓度无影响。这可能是由于苯甲酸壳聚糖结构上仍存在自由氨基, 溶解和液晶的形成首先是氨基被质子化作用的结果。故只要有一定酸性的溶剂, 都能迅速使氨基质子化而溶解并在一定浓度下形成液晶相。

致谢: 感谢福建省自然科学基金的资助。

参 考 文 献

- 1 Werbowgi R S, Gray D G. *Mol Cryst Liq Lett*, 1976, 34: 97
- 2 黄勇 (Huang Yong), 陈明才 (Chen Mingcai), 李历生 (Li

- Lisheng). *化学通讯 (Chemistry Communication)*, 1986, (4): 1
- 3 Ogura K, Kanamoto T, Sannan T, et al. *Chitin Chitosan Proceeding Int Conf 2nd*, 1982: 39
- 4 Rout D K, Pulapura S P, Gross R A. *Macromolecules*, 1993, 26(22): 5999; 1993, 26(22): 6007
- 5 Rout D K, Baman S P, Pulapura S K, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(11): 2945
- 6 Terbojevich M, Conio A, Conio G, et al. *Carbohydr Res*, 1991, 209: 251
- 7 Somorin O, Nishi N, Tokura S, et al. *Polymer Journal*, 1979, 11(5): 391

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BENZOYLCHITOSAN —A NEW LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

Dong Yanming, Li Zhiqiang

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen)

ABSTRACT Lyotropic liquid crystallinity of benzoylchitosan is first reported in this paper. Benzoylchitosan is able to dissolve in water and more than ten solvents, and form liquid crystalline phase at suit concentrations. Typical fingerprint texture of cholesteric phase is observed in some solvents. The critical concentration of benzoylchitosan in both dichloroacetic acid and trifluoroacetic acid is 18% (mass%). Translucent film can be prepared from some solutions.

Keywords chitosan, benzoylchitosan, lyotropic liquid crystal, cholesteric phase, critical concentration

(上接第160页, continued from p. 160)

MORPHOLOGY AND CRYSTAL DEFORMATION IN HIGHLY ORIENTED POLYETHYLENE

Tan Hongsheng

(Resin Processing & Application Research Institute, Qilu Petrochemical Corporation, Zibo)

Zou Xiangping, Yi Xiaosu

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT Morphology, size of crystal and crystallinity of highly oriented HDPE were analyzed with SEM and WAXD. The HDPE was drawn in the die, its morphology is changed from spherulite structure of original material to fibrillar structure. The size and ordering degree of crystal increase along the drawing direction (*c* axle), the size cross directions (*a*, *b* axles) decreases and the crystallinity increases with the increase of the draw ratio. And with the increase of the die temperature, the size and ordering degree of crystal increase along *a*, *b*, *c* axle and the crystallinity increase. It is showing where is either the crystallizing process by the stress introducing or secondary crystallizing process by the temperature introducing.

Keywords highly oriented polyethylene; morphology; crystal deformation