

邻苯二甲酰化壳聚糖的合成与溶致液晶表征*

董炎明 吴玉松 王勉

(厦门大学材料科学与工程系和固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 从全脱乙酰化壳聚糖出发, 在室温下合成了一系列不同取代度的邻苯二甲酰化壳聚糖(PhCS), 由于反应条件温和, 产物未发生进一步的酰亚胺化. X射线电子能谱(XPS)被用来测定 PhCS 的取代度. 测定结果表明在 N 上和 O 上均发生取代, N 上反应的取代度随酸酐用量的增加基本保持不变(0.26 ± 0.03), 而 O 上的取代度却不断变大($0.01 \sim 1.54$), 合成产物的总取代度为 $0.26 \sim 1.81$. 邻苯二甲酰化壳聚糖可溶解于普通的有机溶剂, 如 DMSO、二氯乙酸和甲酸, 并形成溶致液晶. 测定了 PhCS 在这些溶剂中的临界浓度(c^*), 结果表明 c^* 基本上不受取代度变化的影响.

关键词: 壳聚糖, 邻苯二甲酰化壳聚糖, 溶致液晶, 临界浓度(c^*), X射线电子能谱, 取代度

中图分类号: O641

甲壳素是地球上除蛋白质外数量最大的含氮生物合成高分子. 随着资源和环保意识的不断加强, 作为储量巨大的可再生天然资源, 甲壳素的开发与应用越来越引起人们的重视. 由于溶解性的限制, 实际应用中较多的是甲壳素的部分或全部脱乙酰化产物——壳聚糖(chitosan, 简称 CS). CS 虽然可以溶于酸性水溶液, 但不能直接溶于水中, 且在酸性水溶液中不稳定, 也不溶于一般的有机溶剂, 这在很大程度上限制了它的应用. 因此根据 CS 分子内的 $-OH$ 和 $-NH_2$ 易于进行化学反应的特点, 引入功能性基团, 增加其溶解性和功能性, 以拓宽其应用范围, 是当今甲壳素应用开发的主要方向之一.

邻苯二甲酰化壳聚糖(简称 PhCS)是一类重要的壳聚糖衍生物, 它可溶于 DMSO、DMF、DMAc 及吡啶等有机溶剂, 并且可作为一个很好的中间体继续进行多种 CS 的衍生化反应而倍受关注^[1-5]. 高温下($130\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)可在较短的时间内合成 PhCS, 但由于 CS 的 $-NH_2$ 基上有两个氢, 因此, 高温下它与二酸酐反应可能会发生酰胺化和酰亚胺化两种结果^[6]. 本文在室温条件下合成了 PhCS, 由于反应条

件温和, 未能达到酰胺酸进一步脱水环化成为酰亚胺所需的活化能, 因此主要为氧和氮上的酰胺酸取代的衍生物. 通过控制反应物的摩尔比得到一系列具有不同酰胺酸取代度的 PhCS, 从而利用这些样品研究了酰胺酸取代度对液晶临界行为的影响.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

壳聚糖: 厦门第二制药厂生产, 脱乙酰度(酸碱滴定法)为 84%, 分子量(粘度法)为 7.4×10^5 . 其它试剂均为化学纯; 红外光谱仪: 美国 Nicolet Aavtor 740 富立叶红外光谱仪, 采用 KBr 压片法; 能谱测试仪: 英国 Electron Spectroscopy ESCA2AB MK II, 激发源 Mg K_{α} , 能量 1253.6 eV , 通过能 50 eV ; 偏光显微镜: 日本 Olympus BH2.

1.2 全脱乙酰壳聚糖的制备

为得到完全脱乙酰壳聚糖, 参照文献[7]用非均相间歇处理的方法, 将只有部分脱乙酰的原料壳聚糖在 47% 的 NaOH 溶液中于 $80 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 保护下处理 8 h, 然后洗涤干燥, 整个处理过程重复三次. 精制后产物的脱乙酰度用红外法^[8]测得为 100%.

2001-11-05 收到初稿, 2001-12-16 收到修改稿. 联系人: 董炎明 (E-mail: ymdong@jingxian.xmu.edu.cn).

* 国家自然科学基金

(29974023)和福建省自然科学基金(E9910006)资助项目.

1.3 邻苯二甲酰化壳聚糖的合成

取全脱乙酰壳聚糖溶于 0.5% (质量分数,下同)的醋酸溶液中,加入适量甲醇搅拌 2 h,再用 2% 的碳酸氢钠进行沉淀,沉淀物用去离子水洗至中性,抽滤至半干,滤饼浸泡于吡啶中搅拌过夜,过滤后再用新的吡啶溶胀 1h,此过程重复两次.将邻苯二甲酸酐溶于吡啶中,加入溶胀后的 CS,室温 (25 °C)下搅拌反应 24 h.过滤,并分别用丙酮和水洗涤多次,置于 70 °C 烘箱中烘至恒重.通过调节邻苯二甲酸酐与 CS 的葡萄糖单元的摩尔比,得到一系列产物.

1.4 溶致液晶临界浓度的测定方法

在 25 mL 称量瓶中配制以 1% 间隔递增的一系列不同质量分数的二氯乙酸(DCA)、甲酸(FA)或 DMSO 溶液,搅拌均匀后密闭,静置 5 天后使用.取少许溶液于两玻片之间形成液晶盒,蜡封,静置 1 h,以 20 °C 下偏光显微镜刚好能观察到双折射的浓度为临界浓度.

2 结果与讨论

2.1 合成产物的化学结构表征

CS 和 PhCS 的结构单元如图 1 所示

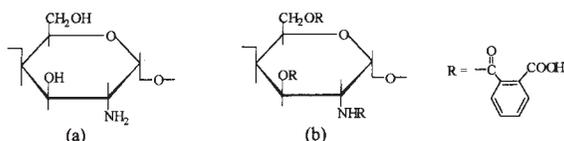


图 1 壳聚糖和邻苯二甲酰化壳聚糖的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of chitosan (a) and phthaloyl chitosan (b)

从 PhCS 的 FTIR 谱图上可以看到, 1712 cm^{-1} 的峰是其特征吸收峰,它是壳聚糖 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 与邻苯二甲酸酐反应后生成的芳香胺、芳香酸和芳香酯的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰合并在一起形成的谱带.从谱图上可以推断 N 上取代基并没有进一步缩水环化.因为如果成环,则环状酰亚胺上两个相邻的相同羰基由于相互作用,应当分裂成两个峰^[9],其中一个峰将出现在更高频 (1775 cm^{-1} 左右).没有环化的原因可能是成环所需的活化能较高,而本方法是在室温下合成,反应条件较为温和.另外,PhCS 还在 749 cm^{-1} 附近出现另一特征吸收峰,它对应于苯环的面内 C-H 摇摆振动峰.

本文采用 X 射线电子能谱(XPS)来测定 PhCS 的取代度.其依据是:未发生取代时的全脱乙酰壳聚糖的 N 元素只有一种化学氛围,在 403.7 eV (图 2a);发生取代以后则有两种化学氛围,即氨基和酰胺基,增加了一个新的吸收峰 407.3 eV ,而原来的氨基吸收也位移至 405.1 eV ,两者高度之比对应于氨基和酰胺基的摩尔数比.由此可算出 N 取代的酰胺酸的取代度 d_{SN} .另一方面,C 原子的吸收位置受到相邻的电负性大的元素的作用会发生位移,由于氧的电负性大于氮的电负性,所以只考虑氧的影响.对于 CS,吸收出现在 $288.8\sim 289.9\text{ eV}$ 的双峰(图 2b),这是由于 CS 上的碳不只一种环境而引起的分裂.而 PhCS 的谱图中除了 $288.8\sim 289.9\text{ eV}$ 的吸收峰由于新引入苯环上的 C 而有所增强外,还出现了一个新的吸收峰 291.6 eV ,这是自由羰基上 C 原子的吸收,因为此原子受到两个氧原子的作用,特别是双键氧原子的作用,从而移向较高的数值.

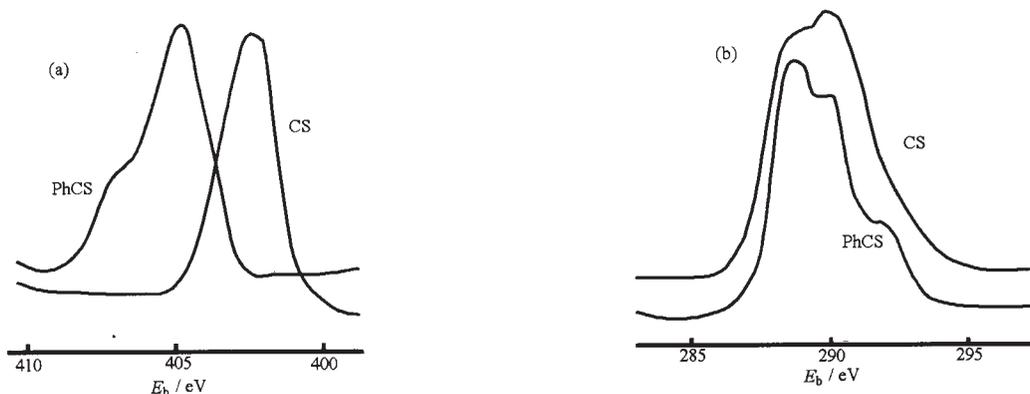


图 2 CS 和 PhCS(酸酐与 CS 的葡萄糖单元的摩尔比为 3.0:1.0)的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectroscopy of chitosan and PhCS

Molar ratio of phthaloyl anhydride and glucopyranose units of CS equal to 3.0:1.0. (a)absorbent of N, (b)absorbent of C

而酰胺基上的 C 原子则仍出现在 288.8 ~ 289.9 eV 峰之中. 由自由羰基的吸收峰(291.6 eV)与其他碳原子(288.8 与 289.9 eV 双峰)的吸收峰高度和之比可计算出酰胺酸的总取代度 d_s . O 上的取代度 (d_{sO}) 由 d_s 和 N 上的取代度 (d_{sN}) 之差求出. 各样

表 1 PhCS 的合成条件和各种取代度的测定结果

Table 1 Preparation conditions of PhCS and their degrees of substitution

Sample	Molar ratio ^a	d_{sN}	d_{sO}	d_s
Ph CS1	0.33:1.0	0.25	0.01	0.26
Ph CS2	0.5:1.0	0.26	0.16	0.42
Ph CS3	1.0:1.0	0.25	0.60	0.85
Ph CS4	3.0:1.0	0.22	0.83	1.05
Ph CS5	6.0:1.0	0.29	0.91	1.20
Ph CS6	9.0:1.0	0.25	1.20	1.45
Ph CS7	18.0:1.0	0.23	1.37	1.60
Ph CS8	27.0:1.0	0.27	1.54	1.81

a) Molar ratio of phthaloyl anhydride and glucopyranose units of CS

品的测定结果见表 1.

2.2 PhCS 的致液晶表征

邻苯二甲酰化壳聚糖能溶解于通常的有机溶剂如 DMSO 和酸性溶剂如二氯乙酸、甲酸等并形成致液晶, 它们的临界浓度 (c^*) 测定结果列于表 2.

表 2 PhCS 在几种溶剂中的临界浓度

Table 2 Critical concentration of PhCS in some solvents (mass fraction)

Sample	PhCS1	PhCS2	PhCS3	PhCS4	PhCS5	PhCS6	PhCS7	PhCS8
in DCA(95%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.17
in DMSO(100%)	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	0.21	0.21	0.21
in FA(98%)	0.18	0.17	0.18	0.18	0.21	0.20	0.20	0.20

表 3 取代度和取代基大小对壳聚糖衍生物液晶临界浓度的影响

Table 3 The influence of the degree of substitution and the size of substitution group on c^* of lyotropic liquid crystalline chitosan derivatives in DCA

Polymer	The variation of degree of substitution in oxygen	The variation of the size of substitution group	The variation of c^* in DCA
phthaloyl chitosan	0.01 ~ 1.54	—	0.15 ~ 0.17
propionyl chitosan ^[11]	0.21 ~ 0.94	—	0.15 ~ 0.15
cianoethyl chitosan ^[10]	0.36 ~ 1.21	—	0.12 ~ 0.13
ethylcianoethyl cellulose ^[12]	0.272 ~ 0.398	—	0.37 ~ 0.38 ^a
acylated chitosan ^[11]	—	acetyl to heptanoyl	0.15 ~ 0.22
hydroxypropyl chitosan ^[13]	—	DME ^b from 0.6 to 6.0	0.12 ~ 0.33

a) Acrylic acid was used as solvent; b) degree of molar etherification which corresponds to the size of substitution group

从表 1 数据可以看出 d_{sN} 在 0.22 ~ 0.29 之间, 基本上保持不变, 即 N 上取代的酰胺酸近似为一定值, 而总取代度 d_s 主要随 O 上取代的酰胺酸的增加而增加. 因此 N 上取代物的结构和比例对 c^* 的影响程度基本一致, 那末 c^* 的变化趋势主要应当受 O 上取代度的影响. 但从表 2 的结果可以看出, 随着取代度的大幅度变化 (d_{sO} 从 0.01 到 1.54, d_s 从 0.26 到 1.81), 临界浓度变化不大. 几种溶剂中均表现出类似的影响结果. 这种规律与氰乙基壳聚糖^[10]和丙酰化壳聚糖^[11]的研究结果基本一致.

表 3 比较了取代度和取代基大小这两类结构影响因素对壳聚糖衍生物临界浓度的影响并对比了文献中纤维素衍生物的研究结果. 从表中可见, O 上取代基的数目 (即取代度) 对临界浓度的影响都不大, 相比之下取代基尺寸的影响则要大得多, 如羧酰化壳聚糖系列 (从乙酰化到庚酰化) 的变化达 0.07, 羟烷基化壳聚糖系列当侧基增大时变化可达 0.21. 这意味着要改变壳聚糖的液晶临界行为, 增大取代基体积比增加取代度更为有效. 此外, 本文的研究结果也与另一种重要的天然高分子纤维素的衍生物的研究结果相符, 张冠琦等^[12]观察到乙基氰乙基纤维素的取代度从 0.272 增加到 0.398 时临界浓度也只有 0.01 的小变化.

References

- 1 Kurita K, Ichikawa H, Ishizeki S, Fujisaki H, Iwakura Y. *Makromol Chem*, **1982**, **183**: 1161
- 2 Nishimura S I, Kohgo O, Kurita K, Kuzuhara H. *Macromolecules*, **1991**, **24**(17): 4745
- 3 Rout D K, Barman S P, Pulapura S K, Gross R A. *Mocromolecles*, **1994**, **27**(11): 2945
- 4 Kurita K, Uno M, Saito Y, Nishiyama Y. *Chitin and Chitosan Research*, **2000**, **6**: 43
- 5 Ikeda H, Yoshida Y, Harata M, Kurita K. *Chitin and Chitosan Research*, **2000**, **7**: 190
- 6 Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. *Macromolecules*, **1993**, **26**(22): 5999
- 7 Shigehiro H, Akinhirro U, Min Z. *Carbohydrate Research*, **1994**, **256**: 331
- 8 Dong YM, Xu CY, Wang JW, Wang M, Wu YS, Ruan YH. *Sci. in China (Ser. B)*, **2001**, **31**(2): 153 [董炎明, 许聪义, 汪剑炜, 王勉, 吴玉松, 阮永红. *中国科学 (Zhongguo Kexue) (B 辑)*, **2001**, **31**(2): 153]
- 9 Shen DY. *Application of IR Spectroscopy in Polymer*. Beijing: Science Press. 1982: 67 [沈德言. *红外光谱在聚合物中的应用*. 北京: 科学出版社, **1982**: 67]
- 10 Dong Y, Yuan Q, Wu Y, Wang M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, **76**: 2057
- 11 Dong YM, Wang JW, Mei XF, Wu ZF, Yuan Q, Liu HN. *Acta. Polym. Sin.*, **1999**, (6): 668 [董炎明, 汪剑炜, 梅雪峰, 吴智福, 袁清, 刘晔南. *高分子学报 (Gaofenzi Xuebao)*, **1999**, (6): 668]
- 12 Zhang GQ, Zhou XS, Li J, Huang Y. *J. Cell. Sci. Tech.*, **2001**, **9**(3): 1 [张冠琦, 周雪松, 李静, 黄勇. *纤维素科学与技术 (Qianweisu Kexue Yu Jishu)*, **2001**, **9**(3): 1]
- 13 Dong Y, Wu Y, Wang J, Wang M. *Euro. Polym. J.*, **2001**, **37**: 1713

Room Temperature Synthesis and Lyotropic Liquid Crystalline Characterization of Phthaloyl Chitosan*

Dong Yan-Ming Wu Yu-Song Wang Mian

(Department of Materials Science & State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Phthaloyl chitosan, an important chitosan derivative, has been used in many fields especially as an intermediate for further modification of chitosan. Several samples with different degree of substitution were synthesized from completely deacetylated chitosan at room temperature. Only amic acid-chitosans were found in these product instead of both amic acid-chitosan and imide-chitosan that were found at rigorous high temperature (more than 130 °C) as reported by others. XPS was used to measure the degree of substitution. From the measurement, it was shown that the substitution happened at either N atom or O atom of the glucosamine units. As the dosage of phthaloyl anhydride changed, degree of substitution on N atom (ds_N) remained almost unchange (0.26 ± 0.03) while degree of substitution on O atom (ds_O) varied from 0.01 to 1.54. PhCS can dissolve in several common organic solvents such as DMSO, dichloroacetic acid (DCA), formic acid (FA) etc and forms lyotropic mesophases. Their critical concentrations (c^*) were determined in some of the above solutions. The ds_O showed only slight effects on c^* . The results were consistent with previous studies on other systems of chitosan derivatives.

Keywords: Chitosan, Phthaloyl chitosan, Lyotropic liquid crystal, Critical concentration (c^*), XPS, Degree of substitution

Received: November 5, 2001; Revised: December 16, 2001. Correspondent: Dong Yan-Ming (E-mail: ymdong@jingxian.xmu.edu.cn).

*The Project Supported by NSFC(29974023) and Natural Science Foundation of Fujian (E9910006)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>