

壳聚糖及其衍生物聚电解质 浓溶液液晶行为的盐效应

吴玉松, 董炎明*

(厦门大学 化学化工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005, E-mail: ymdong@xmu.edu.cn)

摘 要: 从完全脱乙酰壳聚糖出发, 合成了 N-烷基壳聚糖。研究了壳聚糖以及 N-烷基壳聚糖的甲酸浓溶液中添加不同类型、不同离子强度的小分子电解质时溶致液晶临界浓度 (C^*) 的变化规律。实验结果表明: C^* 随小分子电解质离子强度的增加而降低; 随小分子电解质正离子半径的增加而降低; 随壳聚糖衍生物的取代度的减少而降低。 C^* 降低主要通过减小分子链有效半径来实现。

关 键 词: 溶致液晶; 壳聚糖; N-烷基壳聚糖; 聚电解质; 临界浓度; 盐效应

中图分类号: O753.2 文献标识码: A

1 引 言

壳聚糖是一种具有生理活性的线性多糖, 它是由生物合成大分子——甲壳素经部分和全部脱乙酰化制得。壳聚糖由于分子链上含有大量的 $-OH$ 和 $-NH_2$, 分子内及分子间存在较大的氢键作用力, 从而表现出较大的链刚性, 且水溶性较差, 难溶解于一般的有机溶剂。另一方面, 适当的条件下(酸性水溶液中), 壳聚糖分子链上的 $-NH_2$ 可以被质子化而溶解, 形成聚阳离子电解质溶液。在稀溶液中阳离子基团的静电相互作用导致壳聚糖分子链在溶液中伸展, 而小分子电解质的加入由于屏蔽电荷和抑制电离的双重作用, 从而降低了大分子链的电离。这种独特的环境敏感性已经在刺激响应性高分子材料上获得应用^[1]。

国内外学者曾考察过壳聚糖稀溶液的流变学性质^[2~4], 研究过溶液的粘度变化与外加盐离子的关系, 并把溶液的特性粘度作为反映聚电解质溶液对外加盐离子敏感性的表征参数。但是, 他们的研究均局限在壳聚糖的稀溶液中, 而在浓溶液中的流变行为又如何呢? 实际上, 壳聚糖在多数酸性溶剂的浓溶液中能形成溶致液晶^[5~8], 而在介晶相中, 不仅存在大分子与溶剂之间的相互作用, 还存在大分子与大分子之间的相互作用, 其流变行为将变得较为复杂。本文研究了在壳聚糖(以及壳聚糖的 N 上取代衍生物)的甲酸浓溶液中添加不同类型、不同离子强度的盐离子时溶致液晶临界浓度 (C^* 定义为刚能呈现液晶相的最低浓度) 的变化规律, 并以 C^* 作为反映壳聚糖聚电解质浓溶液对外加盐敏感性

收稿日期: 2002-01-31; 修订日期: 2002-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29974023)

* 通讯联系人

的特征参数。

2 实验部分

2.1 原料与仪器

壳聚糖为厦门第二制药厂产品, 厂家用酸碱滴定法测得脱乙酰度为 84%, 粘度法测得分子量为 7.4×10^5 。甲酸(80%)和其余试剂均为化学纯。

红外光谱仪为 Nicolet avator 360 FTIR (美国), KBr 压片; 偏光显微镜为 Olympus BH2 (日本); 核磁共振谱仪为 Varian Unity NMR 500 MHz (美国), 溶剂为 CD_3COOD/D_2O 。

2.2 实验方法

2.2.1 全脱乙酰化壳聚糖的制备

为得到完全脱乙酰壳聚糖, 参照文献^[9]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 8090 °C 恒温、 N_2 保护下处理 8h, 并且重复 3 次。产物的脱乙酰度用红外法测定脱乙酰度为 100%。

2.2.2 壳聚糖 N 上取代衍生物的合成

采用壳聚糖同烷基醛反应生成 Schiff 碱, 而后将壳聚糖的 Schiff 碱还原成 N-烷基壳聚糖的方法。称取 4.0g 全脱乙酰壳聚糖与 400mL 1% 的醋酸溶解完全, 配成 1% 壳聚糖溶液。加入一定量的甲醛(或乙醛), 室温搅拌反应 0.5h 后, 用 0.1mol/L NaOH 溶液调 pH 至 4.5, 滴加 10% 的 $NaBH_4$ (摩尔数为 CS 结构单元的 1.5 倍) 溶液, 继续搅拌 1h, 用稀碱调至 pH 为 9~10。沉淀出来的产物用蒸馏水洗至中性, 再分别用乙醇和乙醚萃取出未反应的醛, 之后于 40 °C 真空干燥箱中烘至恒重, 得到白色固体粉末。产物取代度通过核磁共振和元素分析确定。

2.2.3 溶致液晶临界浓度的测定方法

预先配制好含不同添加浓度(0.01mol/L, 0.05mol/L, 0.1mol/L, 0.2mol/L) 盐(LiCl, NaCl, KCl) 的甲酸溶液。在小称量瓶中配制以 1% 间隔递增的一系列不同质量分数的壳聚糖/甲酸/盐溶液, 搅拌均匀后密闭, 静置 5d 后使用。取少许溶液于两玻片之间形成液晶盒, 蜡封, 以室温(25 °C) 下偏光显微镜刚能观察到双折射的浓度为临界浓度。

3 结果与讨论

3.1 壳聚糖 N 上取代衍生物的结构表征

壳聚糖分子结构单元中有裸露的 $-NH_2$, 在酸性溶剂中完全形成 $-NH_3^+$ 。如果把 $-NH_2$ 部分取代成 $-NHR$, 则其溶剂化的能力将下降, 聚电解质的性质也将因此而受到影响。为此, 我们设计合成了壳聚糖 N 上甲基和乙基取代的衍生物。由于脂肪链的引入, 在合成产物的 FTIR 谱图上, 2 875, 2 920, 2 966 cm^{-1} 附近表征饱和 C-H 伸缩振动的谱带强度均比壳聚糖有明显的增强, 1 455 cm^{-1} 附近表征 C-H 弯曲振动的谱带也相应增强, 并且脂肪链越长, 这些谱带增强的幅度越大; 另外, 1 603 cm^{-1} 附近表征 $-NH_2$ 变形振动的谱带随着脂肪链的引入也相应减弱。 1H NMR 可用来进一步证实产物的结构, 表

1 列出了壳聚糖和两种壳聚糖 N 上衍生物的 IR、¹H NMR 以及取代度数据。

表 1 壳聚糖及其两种衍生物的 IR, ¹H NMR 及取代度数据

Table 1 Data of IR, ¹H NMR and degree of substitution (DS) of chitosan and its two derivatives

Polymer	IR (cm ⁻¹)	¹ H NMR δ	DS
chitosan	2 924, 2 878, 1 604, 1 422, 1 090	3.0(s, 1H, C ₂ -H), 3.4-3.7 (broad signal, 3H, C ₃₋₅ -H), 3.8(broad signal, 2H, C ₆ -H), 4.2(s, 1H, C ₁ -H)	-
N-methyl chitosan	2 966, 2 920, 2 875, 1 646, 1 458, 1 370	2.7(s, 3H, CH ₃)	0.75 ^a
N-ethyl chitosan	2 966, 2 920, 2 875, 1 653, 1 455, 1 378	1.5(s, 3H, CH ₃), 3.4(s, 2H, CH ₂)	0.72 ^a , 0.47 ^b , 0.15 ^b

^adetermined by ¹H NMR; ^bdetermined by elemental analysis

3.2 聚电解质液晶临界浓度与外加盐离子的关系

3.2.1 盐离子浓度和盐离子种类的影响

液晶临界浓度是研究液晶性质的一个重要的物理参数, 它可以间接反映分子的刚性大小。壳聚糖及其衍生物是一类重要的液晶性生物多糖, 其液晶临界性质除了受到分子量^[10]、脱乙酰度^[11]等结构因素的影响外, 还受到温度、溶剂等环境因素的影响, 特别是当溶剂中添加盐离子时, 同离子效应对聚电解质溶液的电离行为所产生的影响将直接导致分子链的伸展受到抑制, 进而影响液晶的临界性质。

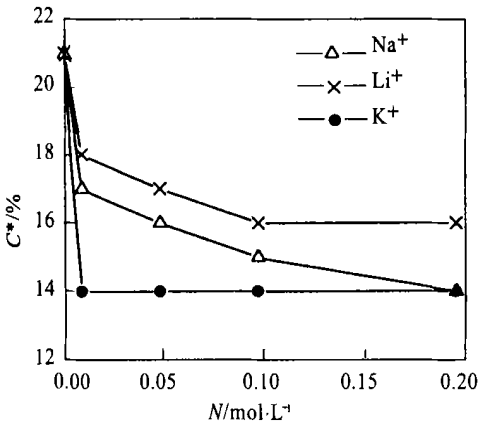


图 1 外加盐对壳聚糖/甲酸溶致液晶临界浓度的影响

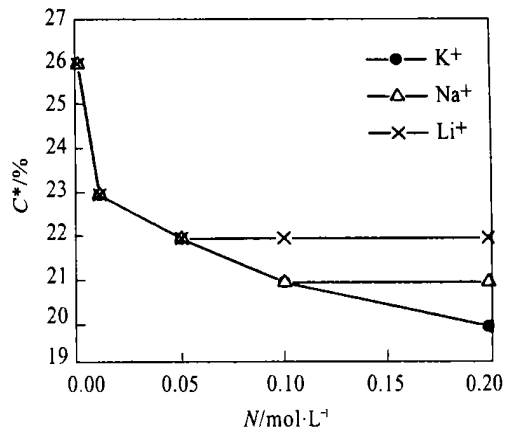


图 2 外加盐对 N-甲基壳聚糖/甲酸溶致液晶临界浓度的影响

Fig. 1 Effect of the additive electrolyte ion on C* of chitosan/ formic acid solution

Fig. 2 Effect of the additive electrolyte ion on C* of N-methyl chitosan/ formic acid solution

图 1 和图 2 分别是壳聚糖和 N-甲基壳聚糖聚电解质溶液添加不同类型和浓度的小分子强电解质时临界浓度的变化情况。从图中可以看出: 首先, 不同类型盐离子的加入均

使壳聚糖液晶临界浓度明显降低, 在低添加量时尤为明显, 高添加量时(> 0.1mol/L)趋向于不敏感。

Onsager^[12] 最早指出库仑相互作用会导致带电荷的棒状分子的直径发生变化, 必须重新计算有效直径 d_D , 计算公式如下:

$$d_D = r_D \ln \left[\frac{2\pi\sigma^2 r_D}{\epsilon K_B T} \right]$$

式中 r_D 为 Debye 半径, σ 是链上的线性电荷密度, ϵ 是介电常数, T 是温度, K 是 Boltzmann 常数。从上式可见链上的线性电荷密度 σ 越大, d_D 越大。Flory 理论^[13] 导出溶致液晶临界浓度的表达式如下:

$$C^* \approx 8/x(1-2/x), \quad \text{式中 } x = q/d。$$

对刚性高分子, $q \gg d$, 从而上式进一步导出 C^* 与棒状分子直径 d 成正比, 而与构象持续长度 q 成反比。

$$C^* \approx 8/x$$

从而 σ 越大, C^* 越大。也就是说对于聚电解质, C^* 不仅取决于分子的几何直径和非静电刚性, 而且取决于库仑相互作用的强度。库仑力产生了独一无二的长程相互作用, 而影响了分子直径, 从而使 C^* 增大^[14]。

小分子电解质的加入, 一方面屏蔽了大分子链上阳离子基团的静电相互作用, 另一方面抑制了聚电解质的电离^[4], 从而 σ 值减小, d 减小, 所以 C^* 降低。

实际上, 聚电解质链上的阳离子间的静电相互排斥力还有一个结果, 就是使构象伸展。加入小分子电解质使分子链的伸展降低, 从而 q 值减小, C^* 增大。由于 d 和 q 对 C^* 的影响是相反的, 这时取决于两者影响的相对大小。

文献报道^[15] 在棒状聚电解质如烟草花叶病毒溶液中加入小分子电解质时, 观察到 C^* 随小分子电解质浓度的增加而增加。而本文则观察到相反的结果, 即 C^* 随小分子电解质浓度的增加而减少。实验结果表明, 小分子电解质浓度对壳聚糖的 C^* 的影响, d 值较 q 值起的作用大。这意味着电解质降低 C^* 主要是通过减少分子链的有效直径来实现的, 所以以下仅讨论 d 值的影响。

从图 1 和 2 还可以看出, 3 种小分子电解质有相同的效应。在添加浓度相同的情况下, 对临界浓度的影响大小顺序为 $KCl > NaCl > LiCl$ 。

这 3 种离子半径大小是 $K^+ > Na^+ > Li^+$ 。在相同浓度时, 由于小分子电解质中阳离子半径越大, 对壳聚糖分子链上阳离子排斥和隔离作用越大, 所以 d 值增加越大, 从而 C^* 随阳离子半径增大而降低。

3.2.2 取代度的影响

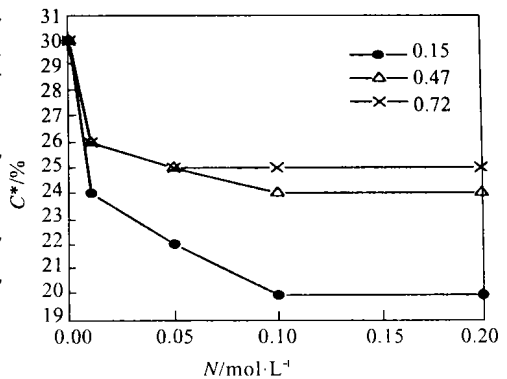


图 3 外加盐对不同取代度 N-乙基壳聚糖/甲酸溶致液晶临界浓度的影响

Fig. 3 Effect of the additive electrolyte on C^* of N-ethyl chitosan with different degree of substitution

从图3可以看出,在同样浓度的同种小分子电解质的情况下,N-乙基壳聚糖的取代度明显影响着临界浓度的盐效应。取代度越小,临界浓度受小分子电解质的影响越大。这是由于取代度越小,意味着残余氨基越多,即分子链的电荷密度越大,因而 d 值增加。

4 结 论

对壳聚糖/甲酸和N-烷基壳聚糖/甲酸两个系列的溶致液晶体系,观察到临界浓度随小分子电解质的增加而降低;随小分子电解质正离子半径的增加而降低;以及随壳聚糖衍生物的取代度的减少而降低。使 C^* 降低主要是通过减小分子链有效半径来实现。

参 考 文 献:

- [1] 孙多先,吴水珠. 壳聚糖和甲壳素接枝丙烯酸功能膜的pH响应性研究[J]. 中国生物医学工程学报, 1994, 13(3): 279-282.
- [2] Kienle Sterzer C A, Rodriguez-Sanchez D, Rha C K. Flow behavior of a cationic biopolymer: Chitosan [J]. *Polym. Bull.*, 1985, 13(1): 1-6.
- [3] 王伟,徐德时,李素清,秦汶. 聚电解质——壳聚糖浓溶液流变学研究: 浓度、温度、溶剂pH值和外加盐对粘度及流动性的影响[J]. 高分子学报, 1994, (3): 328-334.
- [4] 蒋文华,韩世钧. 粘度法研究壳聚糖对外加盐的敏感性[J]. 高分子学报, 1998, (5): 567-572.
- [5] Ogura K, Kanamoto T, Sannan T, *et al.* Liquid crystalline phases based on chitosan and its derivatives [A]. *Chitin Chitosan Proceeding Int Conf 2nd* [C]. 1982, 39-44.
- [6] Sakurai K, Takahashi T. Banded structure and crystal structure in chitosan prepared from oriented lyotropic liquid crystalline solution [J]. 纤维学会志 (Sen-I Gakkaishi), 1988, 93(3): 147-151.
- [7] Sakurai K, Miyata M, Takahashi T. Fiber structure and tensile property of chitosan fiber spun from lyotropic liquid crystalline solution [J]. 纤维学会志 (Sen-I Gakkaishi), 1990, 46(2): 79-81.
- [8] 董炎明,张景. 壳聚糖的液晶行为研究[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(6): 973-977.
- [9] Takanori S, Keisuke K, Katsuyuki O, *et al.* I. r. spectroscopic determination of degree of deacetylation [J]. *Polymer*, 1978, 19: 458-459.
- [10] Dong Y M, Xu C Y, Wang J W, *et al.* Influence of degree of deacetylation on critical concentration of chitosan/dichloroacetic acid liquid-crystalline solution [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 83(6): 1204-1208.
- [11] Dong Y M, Qiu W B, Ruan Y H, *et al.* Influence of molecular weight on critical concentration of chitosan/formic acid liquid crystalline solution [J]. *Polym J.*, 2001, 33(5): 387-389.
- [12] Onsager L, Ann N Y. The effect of shapes on the interaction of colloidal particles [J]. *Acad. Sci.* 1949, 51: 627.
- [13] 周其凤,王新久. 液晶高分子 [M]. 北京: 科学出版社, 1994, 27-38.
- [14] Nyrkova I A, Shusharina N P, Khokhlov A R. Liquid-crystalline ordering in solutions of polyelectrolytes [J]. *Macromol. Theory Simul.*, 1997, 6: 965-1006.
- [15] Sato T, Teramoto A. Perturbation theory of isotropic-liquid crystal phase equilibria in polyelectrolyte solutions [J]. *Physica*, 1991, A176, 72-86.

Salt Effect on Critical Behavior of Chitosan and Its Derivatives Polyelectrolyte / Formic Acid Solutions

WU Yit-song, DONG Yan-ming

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University,
Xiamen 361005, China, E-mail: ymdong@xmu.edu.cn)

Abstract

N-alkyl chitosan was synthesized starting from full deacetylated chitosan. The effects of electrolyte (different types and different ion strength) on critical concentration (C^*) of the chitosan and N-alkyl chitosan liquid crystalline in formic acid solutions were studied. The result shows that: C^* decreased with the enhancement of ion strength of the additive electrolyte, and also decreased with the increase of the radius of additive cation, while, C^* reduced with the degree of substitution of N-ethyl chitosan. The first effect was mainly achieved through decreasing the efficient radius of the polymer chain. The latter two effects were mainly achieved by increasing the rigidity of the polymer chain.

Key words: lyotropic liquid crystalline; chitosan; N-alkyl chitosan; polyelectrolyte; critical concentration; salt effect

作者简介: 吴玉松(1977-), 男, 福建仙游县人, 硕士研究生。目前主要从事甲壳素类天然高分子胆甾液晶的研究;

董炎明(1947-), 男, 福建厦门市人, 教授, 博士生导师。长期从事高分子液晶态研究和甲壳素应用研究。