

壳聚糖的液晶行为研究*

董炎明 张 璟

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘要 用偏光显微术、平均折射率法和富立叶红外光谱法研究了壳聚糖的溶致液晶行为。在二氯乙酸、甲酸、丙烯酸和36%乙酸等溶剂中测得的临界浓度都是8%(体积比)或4%~6%(重量比),与根据Flory理论得到的计算值相符。低的临界浓度值表明壳聚糖的链刚性比纤维素的大。

关键词 壳聚糖, 溶致性液晶, 临界浓度, 链刚性

甲壳素是一种极具潜在应用价值的可再生性资源^[1], 目前已在医学、环保、日用化妆品、纺织、膜分离、食品加工、造纸等许多领域里广泛应用。甲壳素在强碱作用下会脱去分子中的乙酰基转化为壳聚糖[(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖], 其结构与纤维素相似。半刚性的纤维素及其衍生物具有液晶性^[2]。1982年Ogura^[3]首次报道了壳聚糖、羟丙基壳聚糖和乙氧丙基壳聚糖能形成溶致胆甾型液晶(最后一种还有热致性), 形成的浓度都较高, 如壳聚糖在10%乙酸溶液中的临界浓度 $>40\%$ 。Rout^[4,5]研究了N-酞酰壳聚糖等3种衍生物的液晶行为, 在DMSO溶液中临界浓度为25%~27%、10%和50%。本文用PM、FTIR和平均折射率测定等方法对壳聚糖几种溶剂体系的临界液晶行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

壳聚糖(浙江玉环化工厂), 使用前在60℃下烘干, 用高速组织捣碎机粉碎, 过100目筛, 粘度为0.01~0.05 Pa·s(在1%的壳聚糖的1%乙酸溶液中测定)。二氯乙酸、乙酸、甲酸和丙烯酸均为化学纯试剂。OLYMPUS BH-2型显微镜, Nicolet 740型FTIR仪, A. Kruss Optronic型阿贝折射仪。

1.2 临界浓度测定方法

壳聚糖按预定的重量百分比配制成各种浓度的溶液, 一般在室温下密闭10天后使用。

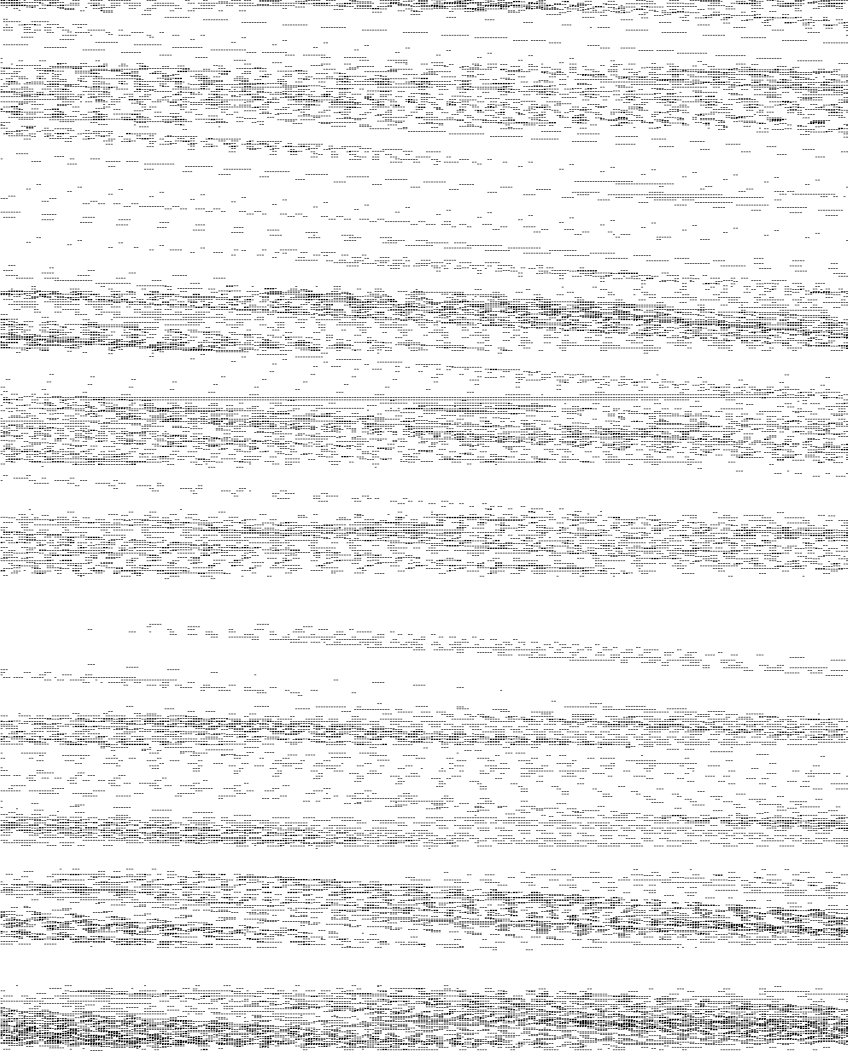
1.2.1 偏光显微镜法 在室温(20~30℃)下取少许待测溶液于两载玻片之间压成薄层, 平衡5 min后在正交偏光下观察, 以刚出现指纹状织构的浓度为临界浓度。

1.2.2 平均折射率法 按文献^[6]方法进行, 阿贝折射仪用水浴恒温于30℃, 钠光灯为光源, 在目镜上装一可旋转的偏振片。预先在棱镜的毛玻璃上用丙酮浸湿的棉球沿长轴方向摩擦取向。丙酮干后均匀涂上一薄层待测溶液, 平衡2 min后测定, 按文献^[7]方法确定平均折射率。

1.2.3 红外光谱法 按文献^[8]方法进行, 将溶液以液膜形式夹于两片氟化钙晶体之间室温下测定。使用液氮致冷的MCT-B检测器以提高灵敏度。样品和背景均扫描16次。

收稿日期: 1995-06-06. 联系人及第一作者: 董炎明, 男, 47岁, 副教授。

* 国家教育委员会留学回国人员基金资助课题。



液也遵循相似的规律性。

壳聚糖液晶溶液的双折射较弱,有的溶液的折射率曲线拐点不明显.但从图3仍可看出 V_p 均在4%(重量比)左右,这可作为显微镜结果的佐证。

2.2 红外光谱法的测定结果

红外光谱中频率的位移已用来研究液晶转变^[8],物态变化引起频率的位移一般较小,影响频率位移的更重要的因素之一是氢键^[11].壳聚糖/二氯乙酸体系中高分子与溶剂之间的氢键可能有以下几种形式:

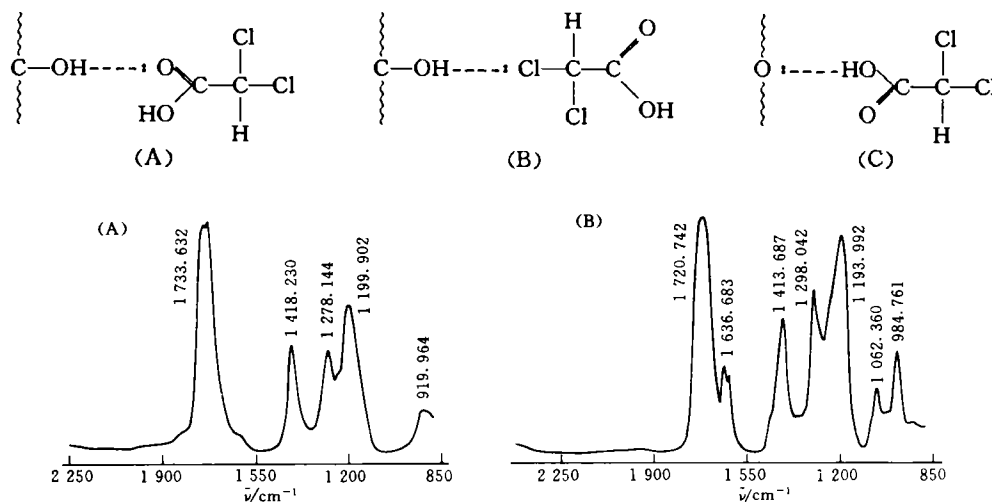


Fig. 4 FTIR spectra of dichloroacetic acid(A) and 2%(weight percent) chitosan/dichloroacetic acid solution(B)

图4中 1636 cm^{-1} 左右的双峰是氨基谱带.由于氨基与羧基间的反应,氨基不再参与氢键,因而未观察到氨基谱带的明显位移. $1720\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 的羰基谱带虽有较大位移,但它的峰形较宽不易测准.本工作主要跟踪C—O伸缩振动[$\sim 1190\text{ cm}^{-1}$,图5(A)]和C—OH面内弯曲[$\sim 1410\text{ cm}^{-1}$,图5(B)],这两个振动谱带都尖锐,它们与氢键有关,位移明显。

在壳聚糖浓度增加至4%以前,二氯乙酸二缔体的氢键逐渐减少,与聚合物之间的氢键逐渐增加,使键的力常数有所改变,但由于浓度变化不大,波数变化不明显(图5).浓度达到4%,溶液开始形成液晶相,壳聚糖分子呈层状有序排列,二氯乙酸分子夹于其中.高分子与溶剂间的氢键数急剧增多,而二缔体的氢键减少.氢键性质的改变使碳氧键的总键强减小,

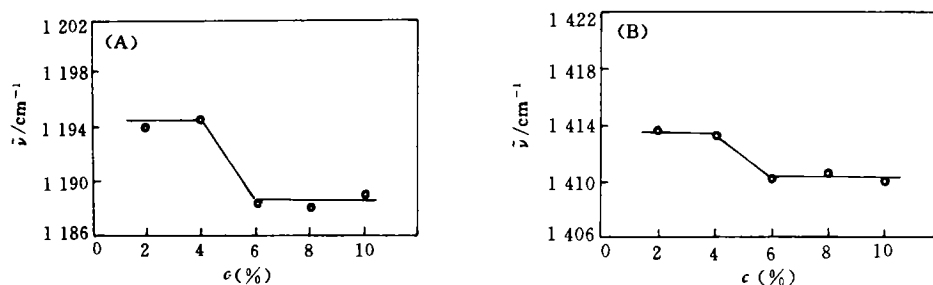


Fig. 5 The FTIR of chitosan/dichloroacetic acid solutions shifted when the concentration rose

使谱带向低波数显著位移. 此方法测得的临界浓度值与前面两种方法的结果相符.

2.3 壳聚糖链刚性的评价

溶致性高分子液晶的 V_p^* 可以通过 Flory 理论估算, 对于刚性高分子链, 从 Flory-Huggins 似晶格模型出发, 可导出一个半经验公式^[12]:

$$V_p^* = (8/X) \cdot (1 - 2/X)$$

式中: X 为刚棒分子的轴比, 即长度与半径之比.

对于半刚性链, 应用 Kuhn 链模型来描述, 采用 Kuhn 链段的轴比 X_k .

$$V_p^* = (8/X_k) \cdot (1 - 2/X_k)$$

式中: $X = 2q/d$; 持续长度 q 反映分子刚性的大小. 于是:

$$V_p^* = (4d/q) \cdot (1 - d/q) \quad (1)$$

一些实验结果表明上式的理论预计值比实验值约大 1 倍^[13,14]. 因而有些作者采用 Kuhn 统计链段的长度 $\lambda^{-1} (= 2q)$ 代替 q 进行计算, 其结果与实验值符合较好.

$$X_k = \lambda^{-1}/(d/2) = 4q/d$$

即: $V_p^* = (2d/q) \cdot (1 - d/2q) \quad (2)$

根据 Onsager 理论, 还可导出另一个公式^[15,16]: $V_p^* = 3.25/X_k$, 式中: $X_k = 2q/d$, 即

$$V_p^* = 1.625d/q \quad (3)$$

壳聚糖在 0.1 mol/L 醋酸-0.2 mol/L NaCl 水溶液中测得持续长度 $q = 22 \text{ nm}$ ^[17], 其链直径由下式计算^[18]:

$$d = (M_0/\rho \cdot N_A \cdot L_0)^{1/2}$$

式中: ρ 为密度; N_A 为 Avogadro 常数; M_0 为重复单元分子量, 对壳聚糖为 166; L_0 为重复单元沿链轴方向投影的长度, 这里取纤维素的值为 5.14 ^[18].

利用式(1)、(2)和(3)分别计算出壳聚糖的临界浓度值 $V_{p_1}^*$ 、 $V_{p_2}^*$ 、 $V_{p_3}^*$ 与实验值 V_p^* 均列于表 2. 表中还列出一些重要的纤维素及衍生物体系的结果以便比较.

Table 2 Comparison between calculated values and experimental values of critical concentration in chitosan and some cellulosic systems

System	q/nm	d/nm	Calculated value			Experimental value V_p^*	Literature
			$V_{p_1}^*$	$V_{p_2}^*$	$V_{p_3}^*$		
Chitosan/HAc etc	22 ^[17]	8.4	0.15	0.07	0.06	0.08	This paper
Cellulose/DMAC+5% LiCl	11	0.58	0.20	0.10	0.09	0.06	[19a]
HPC/DCA	10	1.04	0.37	0.19	0.18	0.15	[19b]
HPC/DMAC	7	1.04	0.51	0.25	0.24	0.35	[19b]
CA/DMAC	7	0.81	0.41	0.20	0.19	0.33	[19b]

从表 2 可见对于壳聚糖体系用式(2)和(3)预计的理论值与实验值符合甚好. 即壳聚糖体系可由 Flory 理论(采用 λ^{-1} 代入轴比计算)和 Onsager 理论对临界浓度进行评价.

壳聚糖和纤维素及衍生物都是半刚性链, 但壳聚糖在各溶剂体系中的临界浓度均较低, 持续长度 q 较大, 说明壳聚糖属于半刚性高分子中刚性偏大的一种.

2.4 制样条件对 V_p^* 的影响

壳聚糖刚性大, 溶解性差. 带 NH_2 基的壳聚糖只能溶于酸及酸性溶液中, 为了加速溶解, 使之尽快均匀化并达到平衡态, 加热是常用的方法. 实验结果表明加热对临界浓度测定值影响较大. 表 3 说明在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理时随着加热时间的延长, 会使测定值变大. 这是由于加热时分子链在酸性介质中易于降解, 较低的分子量引起 V_p^* 增加. 因而, 制样时若需加热则要

十分谨慎.

Table 3 The effect of heat-treat time of chitosan/dichloroacetic acid solutions on critical concentration at 60 °C

Heat-treat time/min	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Critical concentration(% ,weight percent)	4	4	6	6	6	6	6	8	8	8	8

作者衷心感谢林种玉、王金茂和程兆第同志为本文测定红外和显微摄影.

参 考 文 献

- 1 YAN Jun(严 俊). Chinese Chemistry Bulletin(化学通报), 1984, (11): 26
- 2 Werbowyj R. S., Gray D. G.. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 1976, **34**: 97
- 3 Ogura K., Kanamoto T., Sannan T. *et al.*. Chitin Chitosan Proceeding Int. Conf. 2nd., 1982: 39
- 4 Rout D. K., Pulapura S. K., Gross R. A.. Macromolecules, a. 1993, **26**(22): 5 999; b. 1993, **26**(22): 6 007
- 5 Rout D. K., Barman S. P., Pulapura S. K. *et al.*. Macromolecules, 1994, **27**(11): 2 945
- 6 Tseng S. L., Valente A., Gray D. G.. Macromolecules, 1981; **14**: 715
- 7 HUANG Yong(黄 勇), CHEN Ming-Cai(陈鸣才), LI Li-Sheng(李历生). Chemistry Communication(化学通讯), 1986, (4): 1
- 8 HUANG Yong(黄 勇), HE Jian-Qiang(何建强). Guangzhou Chemistry(广州化学), 1988, (4): 19
- 9 РАВИНОВИЧ В. А., ХАВИН В. Я.; Translated by YIN Cheng-Lie(尹承烈). Concise Chemical Handbook(简明化学手册), Beijing: Chemical Industry Press, 1983: 515
- 10 Werbowyj R. S., Gray D. G.. Macromolecules, 1984, **17**(8): 1 512
- 11 Bellamy L. J.. The Infra-red Spectra of Complex Molecules, New York: John Wiley, 1958 : 473
- 12 Flory P. J.. Proc. R. Soc., London, Ser. A., 1956, **234**: 73
- 13 Conio G., Bianchi E., Ciferri A. *et al.*. Macromolecules, 1983, **16**: 1 264
- 14 Brian A. A., Frish H. L., Lezmarc L. S.. Biopolymers, 1982, **20**: 1 305
- 15 Onsager L., Ann N. Y.. Acad. Sci., 1949, **51**: 627
- 16 Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R.. Adv. Polym. Sci., 1981, **41**: 53
- 17 Terbojevich M., Cosani A., Conio G. *et al.*. Carbohydr. Res., 1991, **209**: 251
- 18 Aden M. A., Bianchi E., Ciferri A. *et al.*. Macromolecules, 1984, **17**: 2 010
- 19 Bianchi E., Ciferri A., Conio G. *et al.*. Macromolecules, a. 1985, **18**: 646; b. 1986, **19**: 630

Studies on Liquid Crystalline Behavior of Chitosan

DONG Yan-Ming*, ZHANG Jing

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The lyotropic liquid crystalline behavior of a natural macromolecule-chitosan was studied using polarized microscopy, average refractive index method and FTIR. The critical concentrations of chitosan in solvents of dichloroacetic acid, formic acid, acrylic acid and 36% acetic acid were all 8% (percentage by volume) or 4%~6% (percentage by weight). These experimental values are consistent with the calculated value deduced according to Flory theory. These low critical concentration values also imply that the chain rigidity of chitosan is larger than that of cellulosic chain.

Keywords Chitosan, Lyotropic liquid crystal, Critical concentration, Chain rigidity

(Ed.: L, S)