

壳聚糖及其衍生物溶液浇铸膜的结构研究*

董炎明 李志强
(厦门大学化学系, 厦门)

摘 要

用偏光显微镜小角光散射、扫描电镜和大角度 X-光衍射技术研究了壳聚糖及其衍生物丁酸壳聚糖、苯甲酸壳聚糖的溶液浇铸膜的结构。用低于液晶临界浓度的稀溶液能制备具有液晶结构的膜。观察到指纹状织构、正光性滴状织构和负光性滴状织构。后两种滴状织构内分子自组织结构分别为辐射型和双极型。

关键词: 壳聚糖 丁酸壳聚糖 苯甲酸壳聚糖 溶液浇铸膜 溶致液晶 液晶织构

前 言

文献已报道壳聚糖、羟丙基壳聚糖等甲壳素衍生物有液晶性^[1]。作者合成了 O-丁酸壳聚糖和 O-苯甲酸壳聚糖, 并发现它们都有溶致液晶性。它们的溶液都出现了典型的胆甾型织构——指纹状织构。

对于热致性高分子液晶, 要将液晶态结构固定在固体膜里是比较容易的, 只要将材料升温到熔点以上形成液晶相, 然后骤冷就可使液晶结构冻结。但对于溶致性高分子液晶, 由于必须在溶液中才能形成液晶相, 不能用一般方法快速地从溶液中冻结液晶结构, 除非用单体做溶剂, 再引发单体聚合等特殊方法来实现^[2]。本文用简单的溶液浇铸法制备了几种甲壳素衍生物的薄膜, 发现薄膜中冻结了液晶结构, 这意味着用这种方法能制备具液晶性的薄膜。本文进一步用 SEM、PM、WAXD 等方法研究了这种浇铸膜的结构。

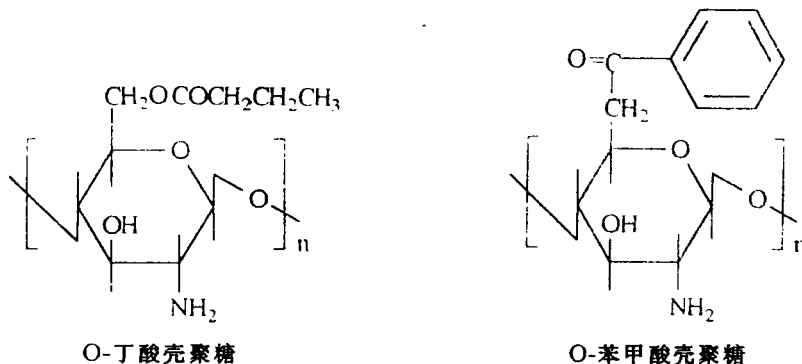
实验部分

1 材料:

壳聚糖原料为浙江玉环化工厂产品 (粘度为 0.01~0.05Pa·s), 脱乙酰度为 70%。

O-丁酸壳聚糖和 O-苯甲酸壳聚糖均为本实验室合成的产品, 产物结构经红外鉴定。结构示意图如下:

* 本工作得到中国科学院广州化学所纤维素化学开放研究实验室资助



2 仪器

偏光显微镜为日本 OLYMPUS; 扫描电镜 (SEM) 为 HITACHI S520; X-光衍射仪为 RIGAKU Rotaflex D/max-C XRD 系统; 固体激光小角光散射仪为营口大学机械厂产品。

3 溶液浇铸膜的制备

以适当溶剂配制甲壳素各衍生物的重量含量为 5% 的溶液, 搅拌溶解均匀后在结晶皿内浇铸, 自然干燥成膜。

结果与讨论

1 浇铸膜中的指纹状结构

在壳聚糖以 5% HAc 的水溶液浇铸的薄膜里, 观察到典型的指纹状结构, 指纹相当规整 (图 1 a)。由于浇铸膜所用的溶液的浓度低于壳聚糖在醋酸溶液中的临界浓度 (重量含量 6%)^[3], 所以膜中的液晶结构显然是溶液在干燥过程中浓度逐渐提高而超过临界浓度时产生的。因为能在低浓度下处理, 所以为制备液晶薄膜提供了很大便利。

2 浇铸膜中的正光性滴状结构

在上述浇铸膜中还观察到滴状结构, 有趣的是不少地方还有指纹状结构与滴状结构共存的现象 (图 1 b)。大多数滴中有消光十字, 当插入石膏一级红玻片时, 一、三象限为蓝色, 二、四象限为黄色, 说明是光学正性的。同时观察到当指纹沿一、三象限的方向时也呈现蓝色, 说明分子方向的折射率比其垂直方向大。综合这两个测定结果, 滴内分子指向矢方向应为辐射式的, 这是最常见的一种滴状结构的自组织构型^[4], 示意于图 1c。

3 浇铸膜中的负光性滴状结构

虽然壳聚糖膜的滴状结构是正光性的, 但丁酸壳聚糖和苯甲酸壳聚糖这两种衍生物的浇铸膜中的滴状结构却全是负光性的。图 2 a、c、e、g 分别是丁酸壳聚糖水、甲酸、二氯乙酸浇铸和苯甲酸壳聚糖水浇铸得到薄膜的显微照片, 用石膏玻片检测说明其双折射是负的。用 SALS (分别为图 2 b、d、f、h) 测得球的平均半径为 8 μm , 2 μm , 8 μm 和 8 μm , 与显微镜观察的结果相符。

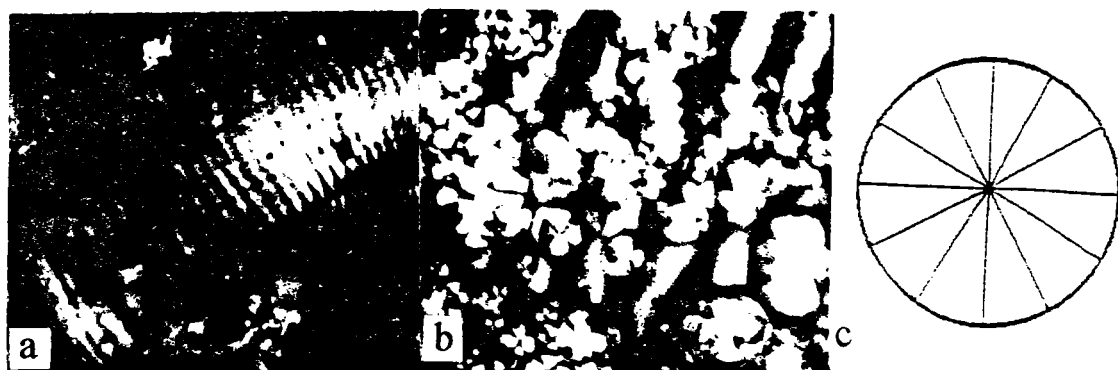


图1 以5%醋酸的水溶液浇铸的壳聚糖薄膜中的液晶结构。
 (a) 指纹状结构 (175×); (b) 指纹状结构加滴状结构 (350×)
 (c) “辐射”型滴内分子指向矢图

滴状结构是液晶相与各向同性相的两相共存结构,虽然结构已冻结在固态薄膜中,但两相的有序性是有明显差别的。经蚀刻后可以用电镜观察到球形结构,结果示于图3。

由于液晶滴状结构在偏光显微镜下很易与球晶混淆,本文进一步用X-光测定了各种浇铸膜。发现在WAXD图(图4)中,除了非晶弥散峰外,几乎观察不到结晶衍射峰,因而证实了偏光显微镜、SALS和SEM所观察到的球形物不是球晶而是液晶结构。

用石膏一级红波片测定这些衍生物的指纹状结构,结果表明仍是分子方向的折射率较大,因而这些光学负性的滴状结构内分子自组织构型应该是双极、同轴或同心中的一种。仔细观察滴内的结构发现,除了一些有消光十字的滴外,还有不少呈现三瓣形的图形(图5a中的A球)。这种图形只能出现在双极形中^[5],其结构模型和模拟的偏光图形示于图5b、c。

以上观察到的负光性或正光性滴状结构,实际上都只存在于直径较小的滴内。这是因为有较大的表面张力以维持滴内有良好的分子自组织。但当滴的直径大于一定的临界值(本文观察到约为 $8\mu\text{m}$)后,滴内的消光带不再规则(如图5a中的B球),表明滴内有不止一个向错。

结 语

具溶致液晶性的壳聚糖及其衍生物能通过溶液浇铸法得到有液晶结构的薄膜。而且浇铸用的溶液浓度可低于液晶临界浓度。由于液晶结构可提高分离膜的分离选择性和效率,因而液晶膜的这种制备方法将有其潜在的应用价值。

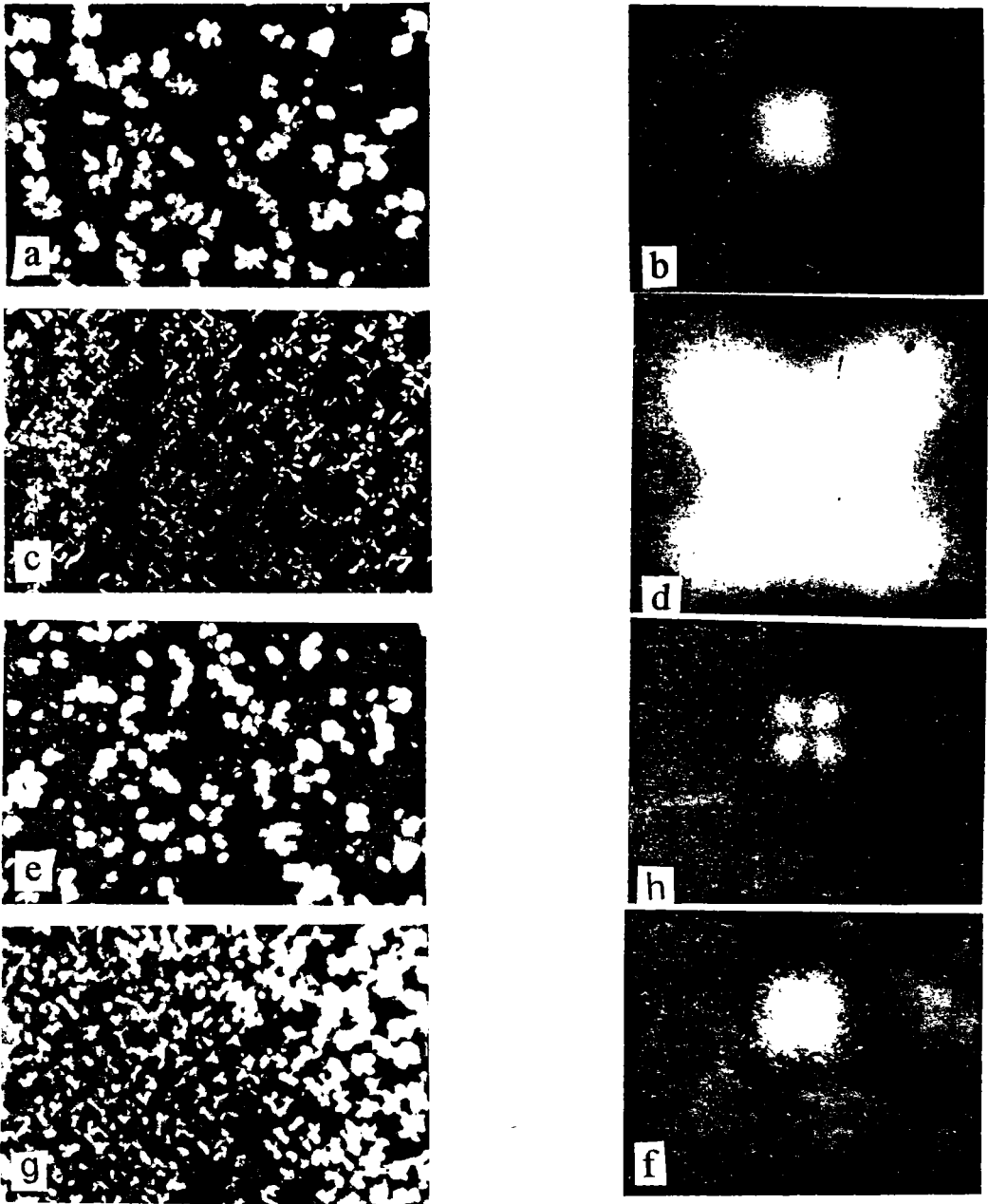


图 2 壳聚糖衍生物浇铸膜中的滴状结构

- (a) 丁酸壳聚糖/水溶液 (PM); (b) 丁酸壳聚糖/水溶液 (SALS);
 - (c) 丁酸壳聚糖/甲酸溶液 (PM); (d) 丁酸壳聚糖/甲酸溶液 (SALS);
 - (e) 丁酸壳聚糖/DCA 溶液 (PM); (f) 丁酸壳聚糖/DAC 溶液 (SALS);
 - (g) 苯甲酸壳聚糖/水溶液 (PM); (h) 苯甲酸壳聚糖/水溶液 (SALS)
- PM 照片的放大倍数为 343, SALS 的照相距离为 80mm

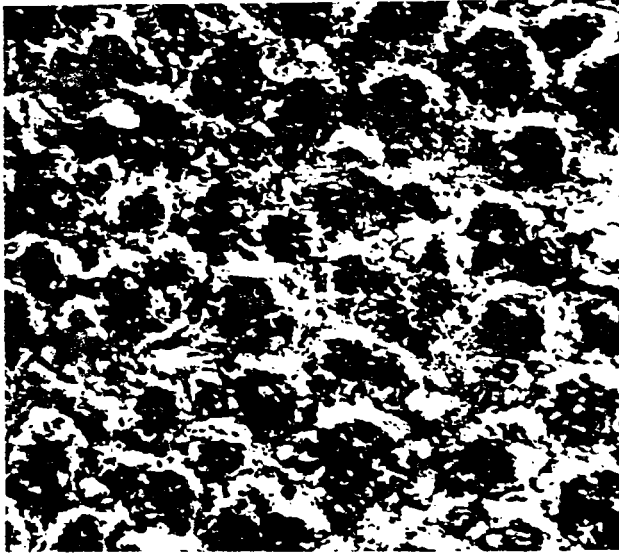


图3 苯甲酸壳聚糖用水为溶剂的浇膜中的球形结构的SEM照片(567×)
蚀刻溶剂含水重量分数为5%的丙酮溶液,蚀刻时间为3h

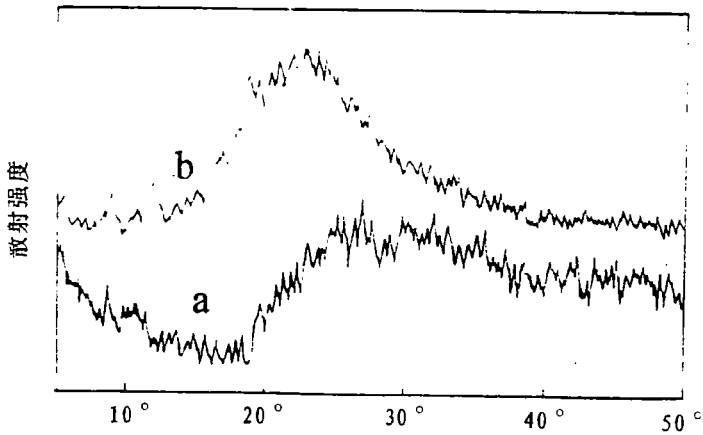


图4 浇铸膜的WAXD图

- (a) 壳聚糖膜(从5%的醋酸的水溶液);
- (b) 苯甲酸壳聚糖膜(从5%的水溶液)

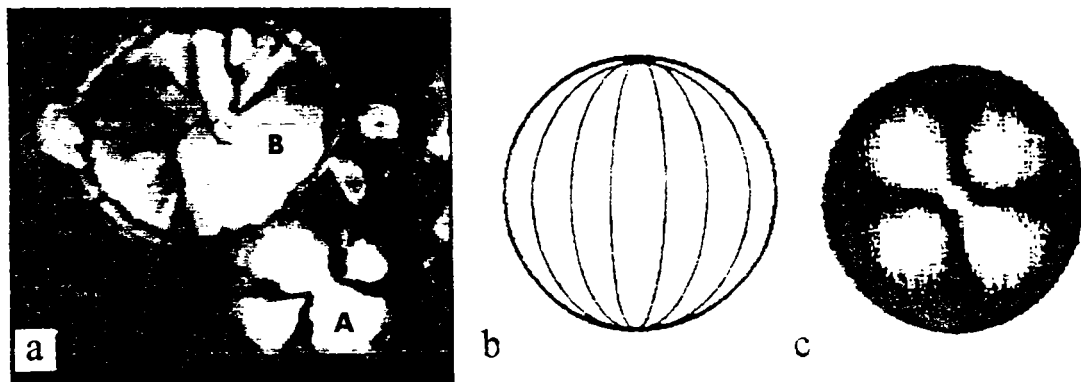


图5 丁酸壳聚糖用二氯乙酸浇铸得到的薄膜中的“双极”型滴状织构。
 (a) 偏光显微镜照片 (3482 \times); (b) “双极”型滴内分子指向矢图;
 (c) 模拟的显微镜图形^[5] (从某倾角上观察)

参 考 文 献

- 1 Ogura K., Kananmoto T., Sannan T. et al., Chitin Chitosan Proceeding Int. Conf. 2nd, 1982, 39
- 2 蒋苏洪, 黄勇, 曾君. 广州化学, 1991; (4): 20
- 3 董炎明, 张景. 高等学校化学学报, 1996; 17 (6): 973
- 4 Renate O. C., Evan P. B., Brian G. W. et al., J. Appl. Phys., 1991; 69 (9): 6 380
- 5 Ding J., Yang Y., Jpn. J. Appl. Phys., 1992; 32: 2 837

Structure studies on solution casting film of chitosan and its derivatives

Dong Yanming, Li Zhiqiang

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen China)

Abstract

The structure of solution casting films of chitosan and its derivatives was researched using PM, SALS, SEM and WAXD. Films with liquid crystalline texture can be prepared from diluted solutions which concentration was lower than critical contraction of liquid crystal. The fingerprint texture and droplet texture both with positive and negative birefringence were observed. The director configurations of latter two textures were radial and bipolar respectively.

Keywords Chitosan, butyrylchitosan, Benzoylchitosan, Solution casting film, Lyotropic liquid crystal, Liquid crystal texture