

壳聚糖-乙基纤维素共混物 相容性和液晶性研究^①

董炎明 袁 清

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 以溶液共混法制备了壳聚糖与乙基纤维素的共混物. 用大角 X 光衍射、DSC 和偏光显微镜等技术研究了体系的相容性和液晶性. 结果表明壳聚糖与乙基纤维素有部分相容性. 共混物中乙基纤维素溶致液晶的临界浓度与共混物组成无关, 而液晶结构的出现却与共混组成有关.

关键词 共混, 相容性, 溶致液晶

中国图书分类号 O 631.1

纤维素和甲壳素^[1]是天然高分子材料中蕴藏量最丰富的两大品种. 对它们人们进行了大量的研究, 但有关它们及其衍生物的共混方面的工作却为数不多. 纤维素衍生物间的相容性不太好, 其共混物易发生分相^[2,3]. 壳聚糖等甲壳素衍生物由于不熔以及溶解性有限而给共混工作带来困难. 然而这两大类天然高分子有极为相似的化学结构, 它们适当的衍生物之间预计会有一定的相容性. 因而我们选择了其中来源丰富的壳聚糖和乙基纤维素, 探讨了它们之间的相容性, 并期望进一步通过更多品种的共混实验, 找出这两大类高分子材料间相容性的某些规律. 此外, 这两类高分子均有溶致液晶性, 可以通过共混物研究共混组成对溶致液晶临界性质的影响, 从而对共混改性 with 液晶性之间的关系有更深入的了解.

1 实验方法

1.1 共混物的制备

所用壳聚糖产自浙江玉环化工厂, 粘度 10~50 cp; 乙基纤维素产自江苏昆山市年沙化工厂, 粘度 8~10 cp, 取代度 2.13. 按壳聚糖重量含量 0%、2%、10%、25%、50%、75% 和 100% 称取壳聚糖与乙基纤维素(总重为 2 g)混合, 加入 50 mL 甲酸, 于室温下搅拌过夜. 然后把该溶液缓慢倾入 NaOH 水溶液中, 并加几块冰块以防过热. 补加 NaOH 溶液至体系呈碱性(pH = 13), 使沉淀析出. 抽滤, 用水充分洗涤产物, 在 50~80 °C 下烘干.

1.2 共混物的表征方法

- 1) 差示扫描量热法 日本 Shimadzu 公司 DSC-50, 样品重 10 mg, 升温速率 20 °C / min.
- 2) 大角 X 光衍射法 丹东产全自动 Y-4Q X 射线衍射仪. 采用粉末衍射, 扫描速率 0.03 °/s, 扫描范围 3~50 °.
- 3) 偏光显微镜法 日本 Olympus 偏光显微镜, 除用于液晶的结构的观察和照相外, 还用

于测定溶致液晶的临界浓度. 测定前预先以二氯乙酸为溶剂, 以 2 wt% 为间隔在带盖小瓶中配制一系列浓度的溶液, 密封静置 7 d, 取少量溶液于两片玻片间, 在室温下以观察到双折射亮区刚能出现的浓度为临界浓度.

2 结果与讨论

2.1 共混物的相容性

用七种组成比的共混物进行大角 X 光衍射分析, 所得结果如图 1 所示. 在 $2\theta = 50$ 范围内都只有两个宽峰, 角度较小的峰是结晶峰, 2θ 在 20 左右的峰对应于分子平均间距 0.4~0.5 nm, 是非晶弥散峰. 根据结晶峰的峰值, 按 Bragg 公式计算晶面间距 d 列于表 1. 表 1 还包括了未经甲酸溶解和再沉淀处理的壳聚糖和乙基纤维素的衍射数据以作比较. 可见虽然壳聚糖能结晶, 但经处理的纯壳聚糖(图 1 g)基本上没有结晶峰, 因而共混物的结晶峰可视是乙基纤维素组分的贡献. 纯乙基纤维素结晶峰的 d 值为 0.107 nm, 与纤维素的晶胞常数 $c = 0.103 \text{ nm}$ 相符.

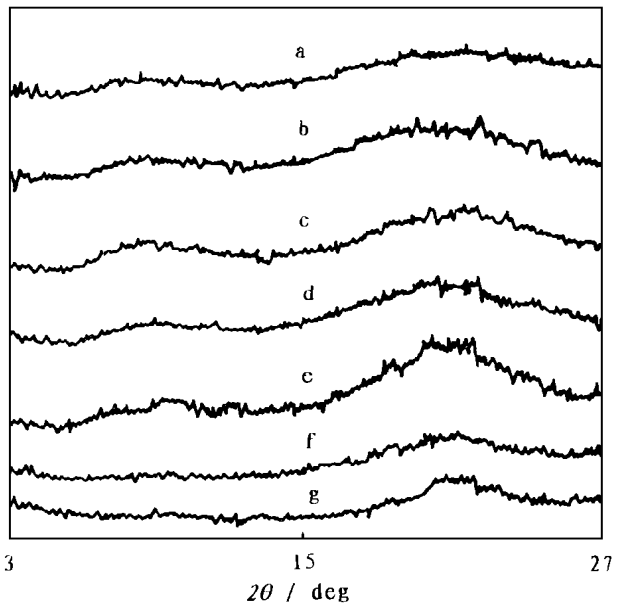


图 1 不同组成比的壳聚糖-乙基纤维素共混物的大角 X 光衍射图

Ch EC (a) 0 100; (b) 2 98; (c) 10 90; (d) 25 75; (e) 50 50; (f) 75 25; (g) 100 0

Fig. 1 Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD) patterns of blends of chitosan (Ch) and ethyl cellulose (EC) with different composition

表 1 不同组成比的壳聚糖-乙基纤维素共混物的大角 X 光衍射数据

Tab.1 WAXD data of chitosan-ethyl cellulose blends with different composition

| 组成比(Ch EC) | $2\theta_1 / \text{deg}$ | d_1 / nm | $2\theta_2 / \text{deg}$ | d_2 / nm |
|------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| 0 100(未处理) | 8.23 | 1.07 | 20.07 | 0.44 |
| 0 100 | 8.29 | 1.07 | 20.75 | 0.43 |
| 2 98 | 8.26 | 1.07 | 20.51 | 0.43 |
| 10 90 | 8.72 | 1.01 | 20.82 | 0.43 |
| 25 75 | 9.16 | 0.96 | 20.29 | 0.44 |
| 50 50 | 9.41 | 0.94 | 20.82 | 0.43 |
| 75 25 | | | 20.76 | 0.43 |
| 100 0 | | | 20.20 | 0.44 |
| 100 0(未处理) | 10.8 | 0.82 | 19.99 | 0.44 |

从表 1 可见, 随壳聚糖含量增加, 共混物的晶胞常数 c 逐渐变小, 显然在共混物中壳聚糖也参与结晶, 因而可能与乙基纤维素形成共晶, 使 c 值发生变化. 纯壳聚糖不结晶而共混物中

的壳聚糖能结晶,这一事实说明了壳聚糖与乙基纤维素有一定的相容性.

用 DSC 测得共混物的分解曲线示于图 2. 在中间组成比的共混物的分解曲线中(如图 2 d, e 和, f), 并不同时出现乙基纤维素的分解峰(约 225)和壳聚糖的分解峰(约 285), 而是出现一个中间温度的分解峰(图 2d) 或虽然有两个峰但乙基纤维素的分解峰受到壳聚糖的影响明显向高温移动. 这表明壳聚糖和乙基纤维素的分子间有较强的相互作用力存在, 从而说明它们具有一定的相容性.

2. 2 共混物的液晶性

1) 溶致液晶的临界性质

乙基纤维素和壳聚糖在适当浓度的溶液中都能形成液晶态, 但壳聚糖液晶溶液的双折射比乙基纤维素弱得多, 因而在偏光显微镜下观察到的共混物的临界浓度是乙基纤维素溶液的临界浓度. 从表 2 的测定结果可知, 各共混物的临界浓度值(按高分子共混物总重量的百分比计算)与组成比无关, 它们都与纯乙基纤维素相同, 为 22%. 可见共混物溶液膜在静置时首先发生组成的亚微观分离, 在乙基纤维素相畴里如果已达到临界浓度会再进一步出现液晶相. 显然由于临界液晶行为发生在乙基纤维素相畴内, 所以与组成比无关. 这一事实反过来说明了在发生亚微观相分离的情况下, 共混物的溶致液晶临界浓度应以共混物在溶液中所占的分数计算, 而不应以液晶高分子(这里是乙基纤维素)在溶液中所占的分数计算.

在临界浓度(22%)时, 共混样品均可观察到滴状织构(图 3). 乙基纤维素的液晶相由于表面张力而以滴状形式分散在溶液中, 对于较大液滴, 观察到其内有两种不同的形态, 一种为典型的胆甾型液晶指纹织构(图 3a), 另一种为纹影织构(图 3b). 有趣的是, 滴状织构的呈现时间随壳聚糖含量的增加而延长, 0 100 和 2 98 时只需几秒钟, 10 90 时为几分钟, 25 75 和 50 50 时为几十分钟, 而 75 25 时为 1~2 小时. 这进一步说明了液晶相是存在于乙基纤维素相畴中的, 因为要形成几微米到几十微米的滴状液晶相, 必须至少要有同等尺寸的乙基纤维素相畴, 乙基纤维素含量较大的共混物能很快形成大的乙基纤维素相畴, 而乙基纤维素含量较小的共混物要通过相分离来形成足够大的相畴, 这需要时间.

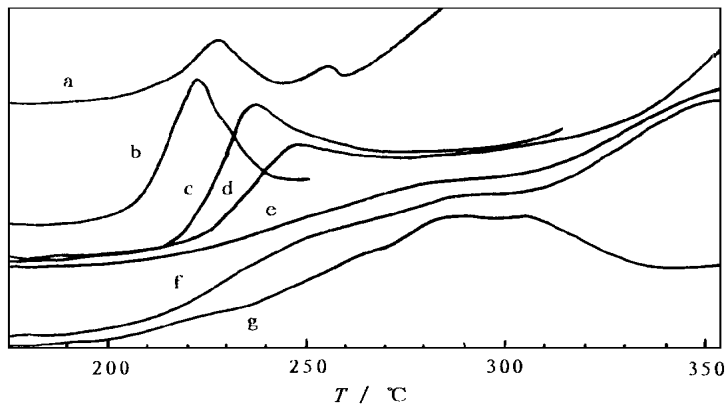


图 2 不同组成比共混物热分解的 DSC 曲线

Ch EC (a) 0 100; (b) 2 98; (c) 10 90; (d) 25 75; (e) 50 50; (f) 75 25; (g) 100 0

Fig. 2 DSC curves of blends of different composition showing the thermal decomposition of blends

表 2 共混物在二氯乙酸中的临界浓度

Tab. 2 Critical concentration (C_{crit}) of blends in dichloroacetic acid solution

| Composition ratio(Ch EC) | C_{crit} in wt% of blend | C_{crit} in wt% of EC |
|--------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 0 100 | 22 | 22 |
| 2 98 | 22 | 22 |
| 10 90 | 22 | 20 |
| 25 75 | 22 | 17 |
| 50 50 | 22 | 11 |
| 75 25 | 22 | 6 |



图 3 2:98 壳聚糖-乙基纤维素共混物在临界浓度时的滴状织构(179 ×)

Fig.3 Droplet liquid crystalline texture of 2:98 (Ch:EC) blend at critical concentration

2) 各向同性转变 乙基纤维素还具有热致液晶性,而壳聚糖没有(甚至不熔融),因而用 DSC 可以分辨出共混物中乙基纤维素的液晶转变.从图 4 可以看到在 140 ~ 150 出现乙基纤维素的熔融峰,受壳聚糖的影响随壳聚糖含量增加峰加宽并向低温移动.在 180 附近出现液晶各向同性转变的吸热峰(即清亮点 T_c).

各向同性转变的测定数据列于表 3.

表 3 共混物的熔融转变和各向同性转变的 DSC 分析结果

Tab.3 DSC results of melting transition and isotropic transition of blends

| Composition ratio (Ch:EC) | $T_m/$ | $T_c/$ | H_c (J/g blend) | H_c (J/g EC) |
|------------------------------|--------|--------|----------------------|-------------------|
| 0:100 | 150 | 183 | - 2.7 | - 2.7 |
| 2:98 | 151 | 182 | - 1.9 | - 2.0 |
| 10:90 | 150 | 183 | - 1.0 | - 2.1 |
| 25:75 | 145 | 180 | - 0.9 | - 1.3 |
| 50:50 | 145 | 180 | - 0.7 | - 1.3 |

从表 3 可见, 随壳聚糖含量增加, 清亮点降低, 而且各向同性转变焓 H_c 减少 (即使按每克乙基纤维素计算也明显减少). 也就是说, 壳聚糖的加入使乙基纤维素的液晶度减少, 这意味着壳聚糖和乙基纤维素有分子间相互作用, 这一相互作用妨碍了乙基纤维素熔融后自身形成有序的液晶相的能力. 因而说明了壳聚糖和乙基纤维素有一定的相容性.

3 结 论

根据以上实验结果与分析, 壳聚糖与乙基纤维素存在部分相容性.

参 考 文 献

- 1 严俊. 甲壳素的化学和应用. 化学通讯, 1984, 11: 26~31
- 2 Sakellariou P, White E F T. The Interactions and Partitioning of Low Molecular Weight Polyethylene Glycols and Diethyl Phthalate in Ethylcellulose/ Hydroxypropyl Methylcellulose Blends. J. Appl. Polym. Sci., 1987, 34(7): 2 507~2 516
- 3 吴大诚, 谢新光, 徐建军. 高分子液晶. 成都: 四川出版社, 1988: 165~174

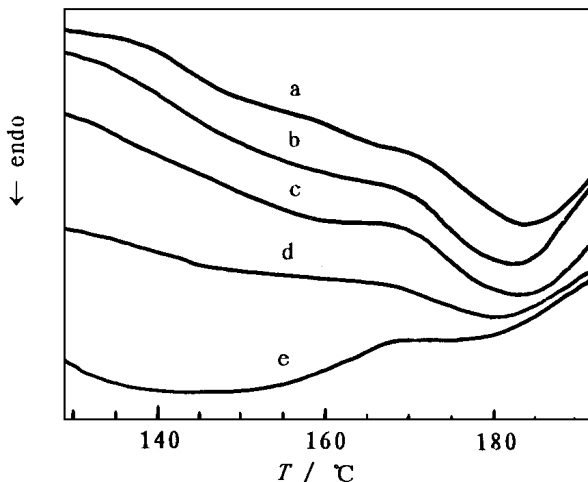


图 4 不同组成比共混物呈现熔点和清亮点的 DSC 曲线
Ch EC (a) 0 100; (b) 2 98; (c) 10 90; (d) 25 75; (e) 50 50

Fig. 4 DSC curves of blends with different composition showing melting temperature and clear point of blends

Studies on Compatibility and Liquid Crystallinity of Blends of Chitosan and Ethyl Cellulose

Dong Yanming Yuan Qing

(Department of Chemistry, Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract Solution blending was applied to prepare the blends of chitosan (Ch) and ethyl cellulose (EC). The compatibility and liquid crystallinity of this system were studied by using the technique of WAXD, DSC and PM. There is partial compatibility between Ch and EC. The critical concentration of lyotropic liquid crystalline EC in blends was not dependent on the composition of blends, but the induction time of the appearance of liquid crystalline texture was related to the composition of blends.

Key words Blend, Compatibility, Lyotropic liquid crystalline