

[研究简报]

热塑性甲壳素衍生物 *N, O*-苄基壳聚糖的合成及表征

董炎明¹, 郭振楚², 吴玉松¹, 阮永红¹, 童碧海², 赵雅青¹, 王惠武¹
(1. 厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005; 2. 湘潭师范学院化学系, 湘潭 411001)

关键词 甲壳素; 壳聚糖; 热塑性; 苄基化壳聚糖; 熔融

中图分类号 O636.1 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2003)12-2330-03

天然高分子的热塑化一直引起人们的极大关注. 由于存在大量的分子内和分子间氢键, 一般天然高分子都不能加热塑化, 从而限制了其应用. 纤维素和淀粉的热塑化改性已有了许多研究, 典型的热塑性纤维素衍生物有乙基纤维素、醋酸纤维素和羟丙基纤维素等^[1,2], 有些纤维素衍生物还具有热致液晶性. 淀粉的某些衍生物也已有热塑性^[3]. 在分子结构上, 甲壳素/壳聚糖比纤维素或淀粉多了乙酰氨基和氨基, 更易形成氢键, 分子间作用力更强. 迄今, 国内外已报道了大量甲壳素/壳聚糖衍生物, 但均无热塑性. 我们曾合成具有热塑性的氰乙基羟丙基壳聚糖, 但熔点与分解温度之间只有 27^[4]. 热塑性甲壳素的研究不仅为甲壳素的加工利用开辟了新途径, 而且也将为热致性甲壳素液晶的研究奠定基础, 从而进一步丰富和深化目前以纤维素衍生物为主的热致胆甾液晶研究^[5,6]. 为此, 本文研究了一种新的热塑性甲壳素衍生物, 并从结构上讨论了其具有热塑性的原因.

1 实验部分

1.1 原料及仪器 壳聚糖为厦门第二制药厂产品, 脱乙酰度(酸碱滴定法)为 84% (质量分数), 分子量(粘度法)为 7.4×10^5 . 为得到完全脱乙酰壳聚糖, 参照文献[7]方法, 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% (质量分数)的 NaOH 溶液中于 80~90[°] 和 N₂ 气保护下处理 8 h, 并重复 3 次(精制后产物的脱乙酰度用红外法测定近似 100%). 其它试剂和溶剂均为化学纯.

美国 Varian Unity 500 Hz 核磁共振谱仪(溶剂为 CDCl₃); 美国 Nicolet Avator 360 型傅里叶红外光谱仪(KBr 压片法); 日本 Olympus BH2 型偏光显微镜, 配自制热台; 德国 Netzsch DSC 204 型热分析仪; 意大利 CE1110 CHNS-O 型元素分析仪.

1.2 *N*-苄基壳聚糖的合成 于三口瓶中依次加入 2 g 完全脱乙酰壳聚糖、5 mL 苯甲醛和 10 mL 无水甲醇, 在磁力搅拌下于室温(20[°])反应 20 h 后抽滤, 得絮状白色固体, 置于索氏萃取器中用无水甲醇萃取 4 h, 用蒸馏水洗涤, 固形物用 1.2 g NaBH₄ 还原, 经过滤, 真空干燥, 得浅黄色固体.

1.3 *N, O*-苄基壳聚糖的合成 参考文献[8, 9]方法合成 *N, O*-苄基壳聚糖. 于三颈瓶加入 *N*-苄基壳聚糖 2 g, 10 mL 8 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.15 g 十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌, 在 N₂ 气保护下于 40[°] 水浴中反应 30 min. 然后加入 15 mL 氯化苄, 升温至 95[°], 继续反应 7~8 h, 静置过夜, 加入乙醚析出沉淀, 过滤得产物, 用蒸馏水洗至无 Cl⁻ 被检出为止. 产品真空干燥, 得微黄色固体.

2 结果与讨论

2.1 产物的结构表征 在 *N*-苄基壳聚糖和 *N, O*-苄基壳聚糖的红外谱图(图 1)上, 原壳聚糖伯胺基 N—H 在 1600 cm⁻¹ 处的振动吸收峰已变得较弱, 在 1642 cm⁻¹ 处出现仲胺基 N—H 的吸收谱带, 表明壳聚糖的—NH₂ 上已发生取代. 同时在 697 和 755 cm⁻¹ 处出现单取代苯环的特征吸收峰, 在

收稿日期: 2002-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29974023)资助.

联系人简介: 董炎明(1947 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事高分子液晶和甲壳素的研究. E-mail: ymdong@xmu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$3\ 000 \sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一组弱峰, 也表明单取代苯环的存在. 从图 1 还可以看出, $2\ 924$ 和 $1\ 454\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱带强度随着苄基的引入变得更强, 分别代表苄基上的亚甲基 C—H 弯曲振动和变形振动的吸收. 元素分析结果表明, N 上苄基的取代度为 0.3.

由 $^1\text{H NMR}$ 结果计算 *N,O*-苄基壳聚糖的总取代度. $\delta\ 2.75$ 是 C2 上的质子峰(1H), $\delta\ 4.6$ 是 C1 (1H) 上的质子峰, 苄基上亚甲基(2H)的质子峰及环上 C3~C6(5H)的质子峰都在 $\delta\ 3.0 \sim 4.3$ 之间. 而苄基环氢质子(5H)则在 $\delta\ 7.3$ 后出峰. 由 $\delta\ 7.3$ 和 $\delta\ 2.75$ 之比可算出 N 和 O 上苄基的总取代度为 0.8.

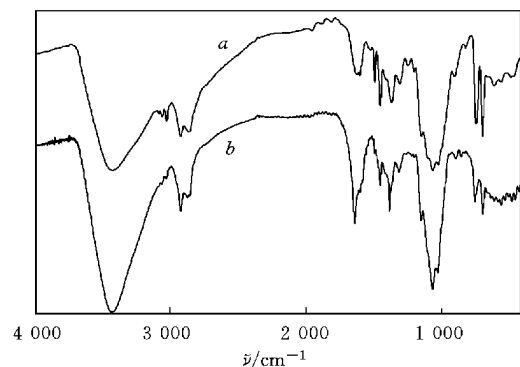


Fig. 1 FTIR spectra of *N,O*-benzyl chitosan(a) and *N*-benzyl chitosan(b)

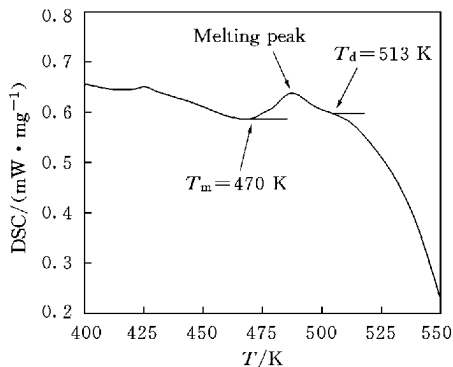


Fig. 2 DSC trace of *N,O*-benzyl chitosan

2.2 *N,O*-苄基壳聚糖的热塑性 中间产物 *N*-苄基壳聚糖没有热塑性, 热分解温度为 528 K, 但 *N,O*-苄基壳聚糖却有明显的热塑性. 在热台显微镜上观察到, 试样在 473 K 左右开始熔化流动, 原结晶的双折射消失, 表明已成为各向同性熔体. 513 K 以上试样逐渐分解变色. DSC 测定进一步证实了这一结果(图 2), 由图 2 可知熔点为 470 K, 分解温度为 513 K, 与显微镜的观察结果一致.

2.3 热塑性甲壳素的结构改性途径讨论 对于结晶性的甲壳素及其衍生物, 不能熔融的原因是结晶的熔点(T_m)高于分解温度(T_d). 而 T_m 太高主要是氢键较多, 产生分子间强相互作用, 因而要实现甲壳素热塑化, 应提高 T_d 和/或降低 T_m . 我们用 DSC 考察了 *N*-邻苯二甲酰化-*O*-氨基甲酸酯壳聚糖系列样品的 T_d . 结果表明, 取代基团的性质对 T_d 的影响很小. 可能是因为所有衍生物的主链上都有较弱的 C—O 键(热分解时断链). 因而, 通过化学修饰提高 T_d 的方法不易实现. 另一方面, 化学修饰降低 T_m 可能是甲壳素热塑化的一条重要途径. 纤维素确实容易通过适当化学修饰而变得可熔, 文献[2]已列出了大量的例子. 但文献报道的大量甲壳素/壳聚糖衍生物, 包括我们合成过的数十种衍生物^[10-12]却不可熔. 主要是因为后者有更多形成氢键的基团. 虽然经过取代, 部分减少了原来的—OH, —NH₂ 和—NHCOCH₃ 等能形成氢键的基团, 但不完全取代时会有残留. 另一方面, 有些取代又引入了新的能形成氢键或极性较大的基团, 如 C=O 和 C—N 等, 从而体系的 T_m 并没有降到 T_d 以下.

本文合成的 *N,O*-苄基壳聚糖, 虽然取代度不高, 但由于苄基不能形成氢键, 而且本身又是非极性基团, 加上体积较大, 从而大幅度地减少了原壳聚糖分子间的相互作用力. 这可能是 *N,O*-苄基壳聚糖能实现熔融的主要原因.

感谢日本福井大学工学部有机合成研究室菊冈邦浩博士提供氨基甲酸酯壳聚糖系列样品.

参 考 文 献

- [1] Suto S., White J. L., Fellers J. F.. Rheol. Acta[J], 1982, 21: 62—71
- [2] LI Xin-Gui(李新贵), HU ANG Mei-Rong(黄美荣). Polymer Bulletin in China(高分子通报)[J], 1990, (4): 213—221
- [3] Wurzburg O. B.. Properties and Application of Modified Starch(变性淀粉的性能与应用)[M], Beijing: Chinese Textile Industry Press, 1989: 218—226
- [4] DONG Yan-Ming(董炎明), YUAN Qing(袁清), XIAO Zi-Lan(肖滋兰) et al.. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, 20(1): 140—145

- [5] Zugenmaier P.. Handbook of Liquid Crystals Vol. 3, High Molecular Weight Liquid Crystals[M], New York: Wiley-Vch, 1998: 477—480
- [6] Pawlowski W. P., Gilbert R. D.. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.[J], 1987, **25**: 2 293—2 301
- [7] Takanori S., Eisuke K., Katsuyuki O. *et al.*. Polymer[J], 1978, **19**: 458—459
- [8] JIANG Ting-Da(蒋挺大). Chitin(甲壳素)[M], Beijing: Chinese Environment Science Press, 1999: 61—116
- [9] JIANG Ting-Da(蒋挺大). Science Bulletin in China(科学通报)[J], 1984, **29**: 792—795
- [10] DONG Yan-Ming(董炎明), YUAN Qing(袁清). Polymer Bulletin in China(高分子通报)[J], 1999, (4): 48—56
- [11] Wu Y., Dong Y., Chen L. *et al.*. Macromol. Biosci.[J], 2002, (2): 131—134
- [12] DONG Yan-Ming(董炎明), RUAN Yong-Hong(阮永红), WU Yu-Song(吴玉松) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(3): 490—495

Synthesis and Characterization of Thermoplastic Chitin Derivative *N*, *O*-Benzyl Chitosan

DONG Yan-Ming^{1*}, GUO Zhen-Chu², WU Yu-Song¹, RUAN Yong-Hong¹,
TONG Bi-Hai², ZHAO Ya-Qing¹, WANG Hui-Wu¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry, Xiangtan Teacher's College, Xiangtan 411001, China)

Abstract Chitin derivatives are difficult to be melted because of their very strong inter-molecular and intra-molecular hydrogen bonds. In this paper, *N*, *O*-benzyl chitosan was synthesized by means of phase-transfer method. The total degree of substitution for this derivative was 0.8 as determined with ¹H NMR and the degree of substitution on nitrogen was 0.3 as determined with elemental analysis. This is a thermoplastic chitin derivative. It's melting point was 470 K as measured with DSC. A viscous isotropic melt occurred at the temperatures between the melting point and the decomposition temperature(513 K) while *N*, *O*-benzyl chitosan was heated on a hot stage. DSC results agreed with the results of microscopy observation. The benzyl group can not form hydrogen bonds. It is also non-polar and has larger volume. These factors weaken the interactions between chitosan chains, and therefore decrease the melting point, which was lower than the decomposition temperature. As a result, *N*, *O*-benzyl chitosan was able to melt.

Keywords Chitin; Chitosan; Thermoplasticity; Benzyl chitosan; Melt (Ed.: W, Z)

(上接第 2323 页)

期 刊 名	影响因子				被引频次			
	1999	2000	2001	2002	1999	2000	2001	2002
CHINESE SCI BULL(科学通报, 英文)	0.395	0.414	0.511	0.570	1198	1321	1628	2030
COMMUN THEOR PHYS(理论物理通讯, 英文)	0.228	0.302	0.397	0.453	258	350	479	577
J COMPUT SCI TECHNOL(计算机科学技术学报, 英文)				0.154				53
J COMPUT MATH(计算数学, 英文)	0.221	0.250	0.168	0.135	140	175	155	173
J MATER SCI TECHNOL(材料科学技术, 英文)	0.282	0.241	0.269	0.239	130	164	220	271
J RARE EARTH(稀土学报, 英文)	0.127	0.125	0.236	0.287	45	57	117	147
RARE METAL MAT ENG(稀有金属材料与工程, 中文)	0.225	0.242	0.319	0.225	94	103	151	223
SCI CHINA SER A(中国科学 A 辑, 英文)	0.297	0.309	0.340	0.295	516	528	627	682
SCI CHINA SER B(中国科学 B 辑, 英文)	0.648	0.751	0.840	0.702	819	799	925	895
SCI CHINA SER C(中国科学 C 辑, 英文)	0.361	0.291	0.396	0.358	105	155	171	180
SCI CHINA SER D(中国科学 D 辑, 英文)	0.414	0.475	0.610	0.688	168	236	369	580
SCI CHINA SER E(中国科学 E 辑, 英文)	0.333	0.309	0.376	0.412	76	91	140	197
WORLD J GASTROENTERO(世界胃肠病学杂志, 英文)		0.993	1.445	2.532		327	722	1535

* 转载自 国家自然科学基金重点学术期刊, 北京: 国家自然科学基金委员会科学基金杂志社, 2003 年. 数据来源: 根据 1999—2002 年度 JCR—Journal Citation Reports 整理. ** ACTA PHYS SIN-OV ED 于 2000 年更名为 CHINESE PHYS.