

# 鱿鱼顶骨 $\beta$ -甲壳素的化学反应活性及其与 $\alpha$ -甲壳素的比较

董炎明 阮永红 吴玉松 王 勉 丘蔚碧 许聪义

(厦门大学材料科学与工程系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 研究了由鱿鱼顶骨提取的  $\beta$ -甲壳素和  $\beta$ -壳聚糖分别对 O-丙酰化(非均相反应)和 N-乙酰化(均相反应)的反应活性, 并与  $\alpha$ -甲壳素/壳聚糖进行了比较. 结果表明,  $\beta$ -甲壳素的反应活性比  $\alpha$ -甲壳素差.  $\beta$ -甲壳素经水磨微纤化后, 丙酰化反应活性虽然显著提高, 但仍低于  $\alpha$ -甲壳素. 本文用偏光显微镜和电子显微镜首次观察到微纤化的  $\beta$ -甲壳素中可以分辨出 4 个层次的纤维状结构, 它们分别是微纤束、微纤、细微纤和原纤, 直径分别为  $10^1$ ,  $10^0$ ,  $10^{-1}$  和  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  数量级. 由于暴露出各层次微纤上更多的自由羟基, 从而微纤化提高了反应活性.

**关键词** 甲壳素; 壳聚糖;  $\beta$ -甲壳素; 化学反应活性

中图分类号 O636.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)03-0490-06

甲壳素有  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  等 3 种不同的晶型<sup>[1]</sup>. 在自然界中  $\alpha$ -甲壳素存在最广泛, 虾蟹类甲壳素均为  $\alpha$  型.  $\beta$ -甲壳素只存在于少数物种中, 典型的是鱿鱼的顶骨.

甲壳素的结晶结构主要通过 X 射线衍射和红外光谱研究<sup>[2~6]</sup>.  $\alpha$ -甲壳素为正交晶系, 晶格常数为  $a=0.476$ ,  $b=1.030$ ,  $c=1.885$ , 空间点阵为  $P2_12_12_1$ , 每单位晶胞内两根分子链的二糖重复单元反平行排列<sup>[3,7,8]</sup>.  $\beta$ -甲壳素为单斜晶系, 晶格常数为  $a=0.485$ ,  $b=1.038$ ,  $c=0.926$ ,  $\beta=97.5^\circ$ ; 空间点阵为  $P2_1$ , 每单位晶胞内含一根分子链的二糖重复单元, 分子链平行排列<sup>[9~11]</sup>. 甲壳素的结晶结构和稳定性与纤维素极为相似,  $\alpha$ -甲壳素和  $\beta$ -甲壳素分别类似于纤维素和纤维素. 纤维素(再生纤维素和碱纤维素)具有反平行链排列, 020 和 110 晶面都有分子间氢键, 较多的分子间键合使其具有更高的稳定性; 相反, 纤维素(天然纤维素)由平行链组成, 仅在 020 晶面有分子间氢键, 从而较不稳定<sup>[12]</sup>.  $\alpha$ -甲壳素是稳定的, 而  $\beta$ -甲壳素较不稳定, 在  $>6$  mol/L 的盐酸中会转化为  $\alpha$ -甲壳素<sup>[13,14]</sup>.

$\beta$ -甲壳素由于具有异于普通  $\alpha$ -甲壳素的性质, 所以引起人们的研究兴趣<sup>[15~19]</sup>, 但国内鲜有报道. 通过化学修饰进行改性是甲壳素研究和应用的一个热点. 本文研究了从台湾产鱿鱼顶骨提取的  $\beta$ -甲壳素及其脱乙酰产物  $\beta$ -壳聚糖的 O-丙酰化和 N-乙酰化两类化学反应的活性, 结果与相应的  $\alpha$ -甲壳素/壳聚糖进行比较, 并从结构的角度讨论了它们的差别.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

所用甲壳素与壳聚糖原料以及几种经过适当预处理后的原料的详细资料见表 1. 所有原料均经球磨机研磨成 40 目粉末后使用.

微纤  $\beta$ -甲壳素(CT-2b)的制备方法: 将  $\beta$ -甲壳素(CT-2a)浸于适量蒸馏水中 2 d, 使其充分溶胀, 然后用球磨机(南京大学仪器厂 QM-1F 型)水磨约 6 h. 取出浆状物, 于 40~50 干燥后干磨成粉.

### 1.2 O-丙酰化甲壳素的制备

根据文献[20]方法, 取 2 g 甲壳素于烧杯中, 加入 10 mL 甲磺酸, 于 0 的冰水浴中搅拌 15 min

收稿日期: 2000-06-16.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29974023)和福建省自然科学基金(批准号: E9910006)资助.

联系人简介: 董炎明(1947 年出生), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事高分子液晶和甲壳素研究. E-mail: ymdong@xmu.edu.cn. <http://www.cnki.net>

Table 1 The properties of raw materials

Polymer	Sample symbol	Crystal form	$\bar{M}_v$	Degree of deacetylation(%) <sup>a</sup>	Source
Chitin	CT-1a	$\alpha^b$	$2.8 \times 10^{6c}$	0	Xiamen Second Pharmaceutical Factory (From Chinoecetes)
	CT-1b	$\alpha^b$	$9.3 \times 10^{5c}$	0	Xiamen Second Pharmaceutical Factory (From crab)
	CT-2a	$\beta^b$	$1.0 \times 10^{6c}$	0	Taiwan Shin Dar Bio-Tech Co Ltd. (From squid)
	CT-2b	$\beta^b$	$1.0 \times 10^{6c}$	0	CT-2a after fibrillation
Chitosan	CS-1a	$\alpha^d$	$7.4 \times 10^{5e}$	84	Xiamen Second Pharmaceutical Factory (From CT-1b)
	CS-1b	$\alpha^d$	$7.6 \times 10^{5e}$	91	Guangzhou Tejia Technique Service (From crab)
	CS-1c	$\alpha^d$	$7.6 \times 10^{5e}$	91	CS-2b after purification by solution/precipitation
	CS-2a	$\beta^d$	$8.1 \times 10^{5e}$	91	Taiwan Shin Dar Bio-Tech Co Ltd. (From CT-2a)
	CS-2b	$\beta^d$	$8.1 \times 10^{5e}$	91	CS-2a after purification by solution/precipitation

a. The data of acid-base titration except CS-2a which is the data of colloidal titration; b. determined by the source and IR analysis;

c. deduced from the viscosity data of relative chitosan given that no serious degradation occurred during deacetylation, because chitin is difficult to be dissolved; d. crystal form of chitin before deacetylation; e. viscosity data except CS-2a which is the data of GPC.

使其溶解均匀, 再滴加丙酸酐 11.8 mL, 继续于 0 下搅拌 1 h, 然后放入 -18 冰柜中过夜. 粗产物用水沉淀并滴加 10% 氨水至 pH=7.0, 煮沸几分钟以除去残余氨. 过滤, 用蒸馏水洗, 于 40~50 下干燥得产物. 该反应体系十分粘稠, 基本上是非均相反应.

### 1.3 N-乙酰化壳聚糖的制备

根据文献[21]方法, 将 1 g 壳聚糖溶于 50 mL 1% 醋酸溶液中, 加入 250 mL 甲醇, 混匀. 在剧烈搅拌下, 缓慢滴加 0.13 mL 乙酸酐, 于室温反应约 1.5 h. 用 10% NaOH 溶液沉淀反应粗产物, 抽滤后用乙醇浸泡沉淀, 过夜, 再分别用乙醇与丙酮洗涤数次, 于 40~50 干燥. 本反应中加入大量甲醇是用于抑止壳聚糖上羟基的酯化反应.

### 1.4 仪器和测定方法

CE1110 CHNS-O 元素分析仪(意大利); Nicolet Avatar 360 傅里叶红外光谱仪(美国), KBr 压片; Rigaku Rotaflex D/max-C XRD 系统 X 射线衍射仪(日本); Netzsch STA 409(包括 TGA 和 DTA)热分析仪(德国), 升温速度 10 /min; Olympus 光学显微镜(日本); Hitachi S520 扫描电子显微镜(日本), 样品表面经溅射金处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\beta$ -甲壳素和 $\beta$ -壳聚糖的结构特点

除了用 X 射线衍射法外, 还可以用红外光谱法和 NMR 法区别  $\beta$ -甲壳素与  $\alpha$ -甲壳素. Arai 等<sup>[22]</sup>用固体高分辨  $^{13}\text{C}$  NMR 测定, 发现主要特征是  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_5$  间的化学位移差别. 对于  $\beta$  型, 它们的数值几乎相同; 而对于  $\alpha$  型, 两者的数值有轻微差别. Darmon 等<sup>[4]</sup>观察到在  $\alpha$ -甲壳素的红外光谱中, 一般二级酰胺的  $1640\text{ cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动(酰胺谱带)分裂成  $1652$  和  $1619\text{ cm}^{-1}$  双峰. 前者是因为  $\text{C}=\text{O}$  与  $\text{H}-\text{N}$  形成氢键, 后者是因为  $\text{C}=\text{O}$  与羟基形成氢键. 而  $\beta$ -甲壳素中分子平行排列, 只能形成后者, 所以酰胺谱带只有一个峰. 图 1 是两种原料的红外谱图. 可见 CT-1b 有双酰胺谱带, 是  $\alpha$  型, 而 CT-2a 有单酰胺谱带, 是  $\beta$  型. CT-1a 和 CT-2b 也用同样方法判定为  $\alpha$  型和  $\beta$  型. 由图 1 谱线 c 还可见到,  $\beta$ -壳聚糖的红外光谱与  $\alpha$ -壳聚糖的红外光谱<sup>[23]</sup>没有区别, 用红外光谱不能鉴别  $\beta$ -壳聚糖与  $\alpha$ -壳聚糖.

### 2.2 $\beta$ -甲壳素和 $\beta$ -壳聚糖的化学反应活性

4 种甲壳素和 5 种壳聚糖分别经相同反应条件的 O-丙酰化和 N-乙酰化后, 产物的取代程度通过红外光谱定量分析或元素分析测定, 结果列于表 2. 图 2 比较了  $\beta$ -甲壳素和  $\alpha$ -甲壳素的丙酰化产物的红外光谱. 其中,  $1740\text{ cm}^{-1}$  左右是丙酰基上  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动谱带, 定量计算时用作分析谱带, 不变的  $1560\text{ cm}^{-1}$  酰胺谱带可用作内标.

比较 PCT-2a 和 PCT-1b 可知, 在相近分子量的情况下,  $\beta$ -甲壳素的反应活性明显低于  $\alpha$ -甲壳素, 但  $\beta$ -甲壳素经水磨成微纤  $\beta$ -甲壳素(PCT-2b)后, 反应活性大为提高. 比较 PCT-1a 和 PCT-1b 可见,

分子量对反应活性没有显著影响.

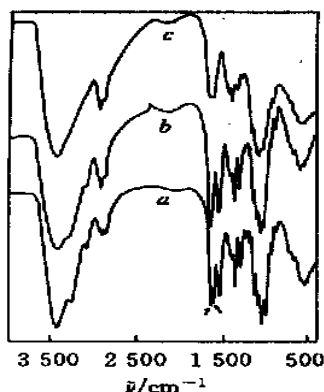


Fig. 1 FTIR spectra of  $\alpha$ -chitin (CT-1b) (a),  $\beta$ -chitin (CT-2a) (b) and  $\beta$ -chitosan (CS-2a) (c)

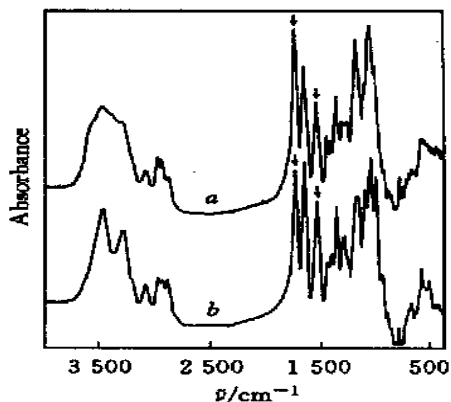


Fig. 2 FTIR spectra of propionyl chitin  
a. PCT-1b; b. PCT-2b.

Table 2 The substitution degree of the products

Name	Sample symbol	Raw material	Degree of propionylation <sup>a</sup>	Name	Sample symbol	Raw material	Degree of acetylation <sup>b</sup>
Propionyl chitin	PCT-1a	CT-1a	1.5	<i>N</i> -Acetylated chitosan	NACS-1a	CS-1a	0.31
	PCT-1b	CT-1b	1.5		NACS-1b	CS-1b	0.47
	PCT-2a	CT-2a	0.3		NACS-1c	CS-1c	0.33
	PCT-2b	CT-2b	1.0		NACS-2a	CS-2a	0.36
			NACS-2b		CS-2b	0.36	

a. Determined by IR and element analysis; b. determined by IR according to literature [24].

比较NACS系列可发现,在相同反应条件下的最终N-乙酰化程度都差不多.

上述研究结果与文献[2, 25, 26]报道的有所不同.文献认为, $\alpha$ -甲壳素由于其有更多氢键的结晶结构,较难溶胀,从而较难反应, $\beta$ -甲壳素则相反.酶解实验也表明 $\beta$ -甲壳素比 $\alpha$ -甲壳素更易被酶消化,但相应的 $\beta$ -壳聚糖与 $\alpha$ -壳聚糖的酶解程度却相同<sup>[27]</sup>.为此,对上述O-丙酰化和N-乙酰化两个特定的反应体系的结果,用X射线衍射、显微术和热分析给予证实和解释.

### 2.3 X射线衍射分析

粉末样品的广角X射线衍射结果见图3.由图3(A)可见, $\alpha$ -甲壳素[图3(A)谱线a和b],结晶峰很不明显,几乎被非晶弥散峰掩盖;而 $\beta$ -甲壳素[图3(A)谱线c]却有很强的结晶锐峰,结晶3个强峰的位置在 $2\theta=14.0^\circ$ ;  $16.9^\circ$ 和 $18.5^\circ$ .微纤化的 $\beta$ -甲壳素[图3(A)谱线d]的结晶峰比 $\beta$ -甲壳素大为降低,但仍可分辨出在 $2\theta=13.9^\circ$ ;  $17.8^\circ$ 和 $18.6^\circ$ 的3个峰.表明 $\beta$ -甲壳素比 $\alpha$ -甲壳素结晶度高得多,但经研磨微纤化后,结晶结构被破坏,结晶度显著下降,与文献[25]报道的情况相符.这样X射线衍射表征的结晶程度顺序为 $\alpha$ -甲壳素<微纤化 $\beta$ -甲壳素< $\beta$ -甲壳素.这一顺序也是甲壳素丙酰化反应活性从大到小的顺序,可见在酰化反应这一基本为非均相反应的体系中,反应活性与结晶程度密切相关.

由图3(B)可见, $\beta$ -壳聚糖[图3(B)谱线c]仍存在与 $\beta$ -甲壳素非常相似的结晶3个强峰( $2\theta=13.9^\circ$ ;  $16.7^\circ$ 和 $18.4^\circ$ ),说明 $\beta$ -壳聚糖虽经过强碱脱乙酰,但仍保留了 $\beta$ -甲壳素的大部分结晶结构, $\beta$ 晶型对强碱是稳定的. Arai等<sup>[22]</sup>用NMR也观察到这种结晶结构的“滞后”现象.相比之下, $\alpha$ -壳聚糖的结晶程度仍然非常低[图3(B)谱线a].虽然 $\beta$ -壳聚糖与 $\alpha$ -壳聚糖的结晶程度相差很大,但由于N-乙酰化反应是均相反应,结晶在反应液中完全被溶解,所以反应活性不出现差别.

由图3(C)可见,丙酰化 $\beta$ -甲壳素[图3(C)谱线c]出现对称性比原 $\beta$ -甲壳素更好的结晶结构,呈现甲壳素衍生物少见的10个以上的锐峰,而且根据Scherrer方程计算的晶粒线条平均为15.6 nm(以最强峰 $2\theta=18.8^\circ$ 的半峰宽0.51计算),比 $\beta$ -甲壳素的8.9 nm(以最强峰 $2\theta=16.9^\circ$ 的半峰宽0.9计算)大了近1倍.相比之下,丙酰化 $\alpha$ -甲壳素(图3(A)谱线a和b)和丙酰化微纤 $\beta$ -甲壳素[图3(C)谱线d]的结晶程度都很低.这一结果说明了 $\beta$ -甲壳素衍生化的特点,虽然取代度不高(仅0.3),但产物的结晶结构却非常好.丙酰化 $\beta$ -甲壳素能产生很好的结晶结构的原因尚不清楚,有待于进一步研究(包

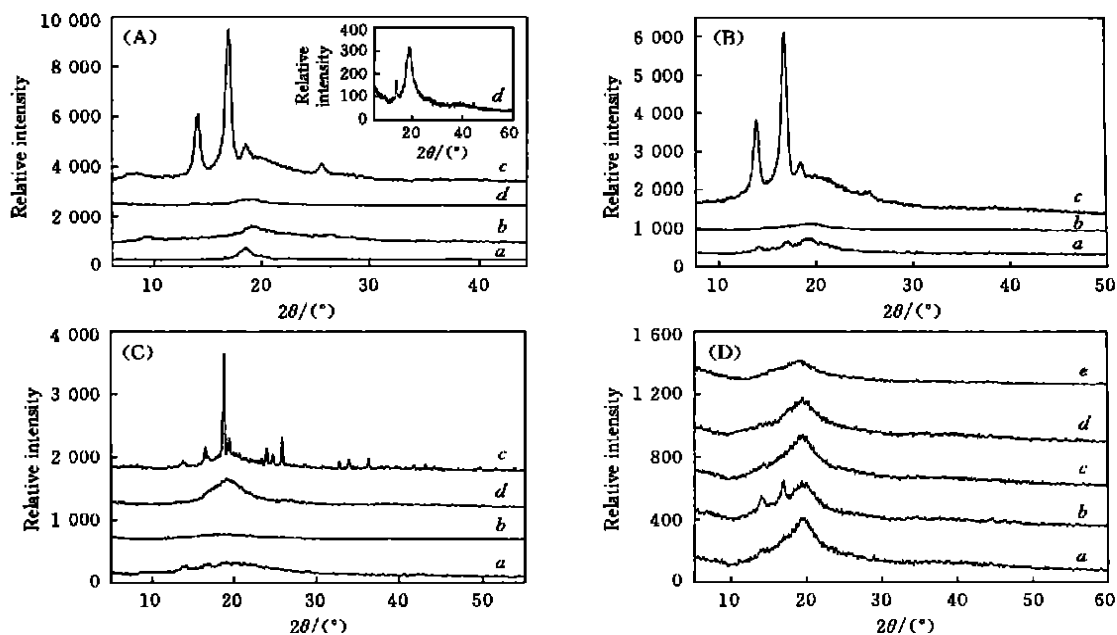


Fig. 3 WAXD patterns of CT(A), CS(B), PCT(C) and NACS(D)

(A) a.  $\alpha$ -chitin(CT-1a), b.  $\alpha$ -chitin(CT-1b), c.  $\beta$ -chitin(CT-2a), d. fibrillated  $\beta$ -chitin(CT-2b);

(B) a.  $\alpha$ -chitosan(CS-1a), b.  $\alpha$ -chitosan(CS-1b), c.  $\beta$ -chitosan(CS-2a);

(C) a. PCT-1a, b. PCT-1b, c. PCT-2a, d. PCT-2b;

(D) a. NACS-1a, b. NACS-1b, c. NACS-1c, d. NACS-2a, e. NACS-2b.

括其它酰化衍生物的合成和结晶结构测定). 丙酰化  $\beta$ -甲壳素这种好的结晶结构在合成反应中可能阻止了取代度的进一步提高, 因而  $\beta$ -甲壳素的丙酰化反应活性较低. 另一方面, N-乙酰化壳聚糖产物的结晶程度都很低[图3(D)], 即使是从结晶度较高的  $\beta$ -壳聚糖反应得到的产物[图3(D)谱线d]也如此, 说明均相反应彻底改变了结晶结构, 这一点与甲壳素丙酰化的非均相反应完全不同, 非均相反应是在原结晶结构上发生, 产物更多地保留原料的结晶结构的特点, 甚至更好更完善.

#### 2.4 显微研究与热分析

图4对比了不同晶型甲壳素片状样品的表面形态, 可见  $\beta$ -甲壳素[图4(B)]比  $\alpha$ -甲壳素[图4(A)]有更紧密排列的微纤. 这解释了  $\beta$ -甲壳素反应活性比  $\alpha$ -甲壳素低的另一原因.  $\alpha$ -甲壳素不能用水磨微纤化, 而  $\beta$ -甲壳素可以水磨微纤化而完全分离成孤立的微纤<sup>[28]</sup>.

从图5中可以观察到存在4个层次的纤维结构, 即微纤束[图5(A)、(B)和(C)中的A]、微纤[图5(B)、(C)和(D)中的B]、细微纤[图5(A)、(B)和(D)中的C]和原纤[图5(D)中的D]. 它们的直径分别为  $10^1$ ,  $10^0$ ,  $10^{-1}$ 和  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  数量级. 图6是这一结构的示意图. 由于  $\beta$ -甲壳素由平行链组成,  $\beta$ -甲壳素的原纤中的结晶可以看成是高分子伸直链晶体.

根据X射线衍射计算得到的晶粒尺寸为9 nm左右, 则原纤中的结晶形态可示意如图6中的细节

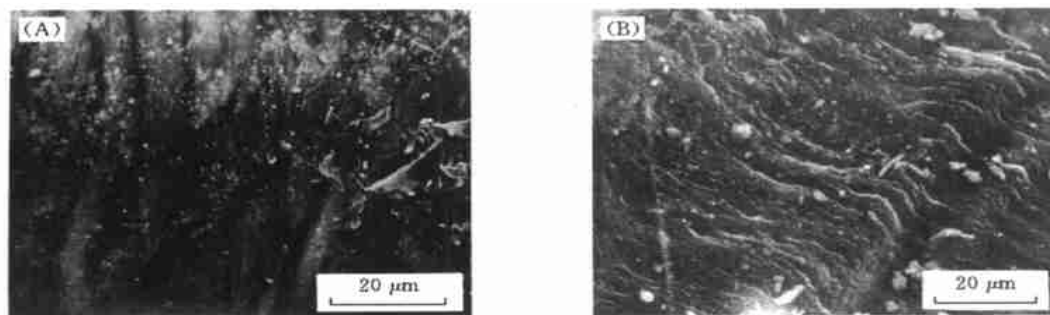


Fig. 4 SEM micrograph of  $\alpha$ -chitin(A) and  $\beta$ -chitin(B) showing the fibril structure

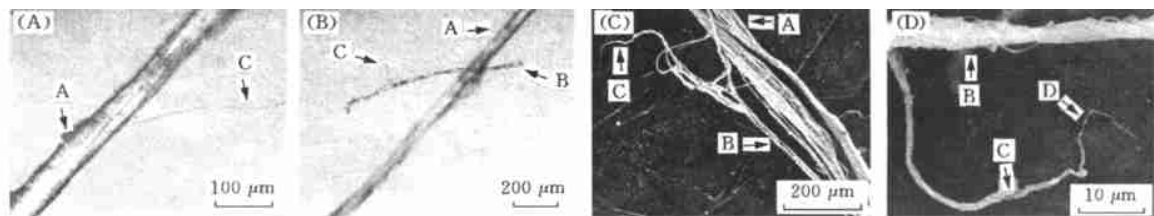


Fig. 5 Micrograph of fibrillated  $\beta$ -chitin

(A) and (B): Optical micrograph; (C) and (D): SEM micrograph.

部分。研磨可能切断部分微纤，但没有根本改变微纤的外观形态。水磨暴露了各层次的微纤结构，微纤内部的结晶结构受到水的溶胀和研磨机械力双重作用而受到很大破坏，表现出 X 射线衍射观察到的无序化变化。这一内部无序化过程和微纤的比表面增大都增加了化学反应的活性。

不同晶型甲壳素的 TG 和 DTA 曲线分别示于图 7(A) 和(B)。由图 7(A) 可见，甲壳素的热失重主要分成两个阶段。第一阶段在 100 左右失去结合水和吸附水，这一失重与链结构无关；第二阶段在 300 后急剧失重，是由于分子链的降解。对于甲壳素，由于分子间强氢键相互作用，熔点高于热分解温度，观察不到结晶的熔融。升温到 300 后，直接从晶体发生热分解。因而热分解温度表征了结晶的稳定性。由图 7(A) 可见，与  $\alpha$ -甲壳素相比， $\beta$ -甲壳素的热分解温度更高，热分解速率更缓慢；由图 7(B) 可见， $\beta$ -甲壳素的 DTA 放热峰温度也较高。这些都说明了  $\beta$ -甲壳素结晶的热稳定性更好，这显然是由于  $\beta$ -甲壳素的结晶程度和结晶规整性都较高的缘故。热分析的结果与前述研究结果一致。

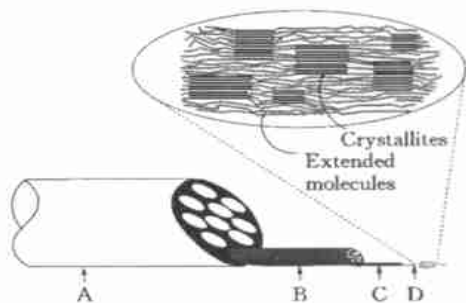


Fig. 6 A model of fiber structure of  $\beta$ -chitin

(A) Fiber(fibrillar bundle); (B) fibril;  
(C) microfibril; (D) elementary fibril.

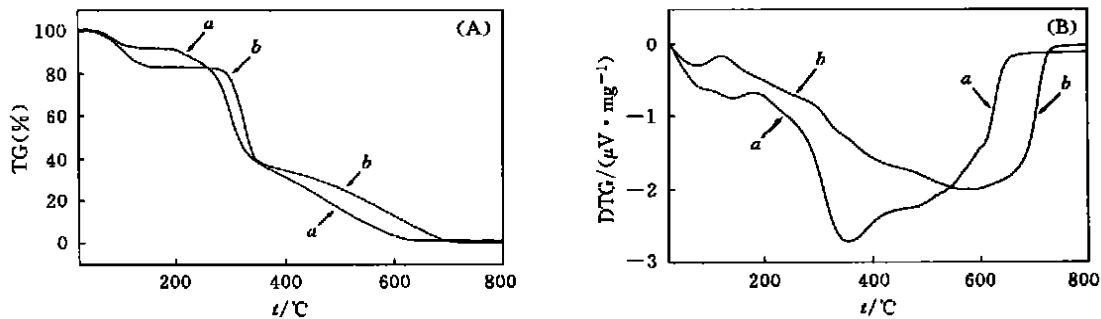


Fig. 7 The TGA (A) and DTA(B) curves of  $\alpha$ -chitin(CT-1b) (a) and  $\beta$ -chitin(CT-2a) (b)

## 参 考 文 献

- JIANG Ting-Da(蒋挺大). Chitin(甲壳素)[M], Beijing: Chinese Environment Science Press, 1999: 61—116
- Meyer K. H., Pankow G. W.. Helv. Chim. [J], 1935, **18**: 589—598
- Clark G. L., Smith A. F.. J. Phys. Chem. [J], 1936, **40**: 863—879
- Darmon S. E., Rudall K. M.. Discussions Faraday Soc. [J], 1950, **9**: 251—260
- Carlstrom D.. J. Biophys. Biochem. Cytol. [J], 1957, **3**: 669—683
- Peason F. G., Maarchessault R. H., Liang C. Y.. J. Polym. Sci. [J], 1960, **43**: 101—115
- Minke R., Blackwell J.. J. Mol. Biol. [J], 1978, **120**: 167—181
- Saito Y., Okano T., Chanzy H. et al.. J. Struct. Biol. [J], 1995, **114**: 218—228
- Gardner K. H., Blackwell J.. Biopolymers [J], 1975, **14**: 1 581—1 595
- Blackwell J.. Biopolymers [J], 1969, **7**: 167—181
- Blackwell J., Parker K. D., Rusall K. M.. J. Mol. Biol. [J], 1967, **28**: 383—385

- 12 Blackwell J. . *Biomol. Struct. Conform. Funct., Evol., Proc. Int. Symp.* [J], 1978, (1): 523—535
- 13 Saito Y., Putaux J. L., Okano T. *et al.* . *Macromolecules* [J], 1997, **30**: 3 867—3 873
- 14 Chanzy H. . *Adv. Chitin Sci.* [J], 1992, **2**: 11—21
- 15 Shimojoh M., Fukushima K., Kurita K. . *Carbohydr. Polym.* [J], 1998, **35**(3-4): 223—231
- 16 Sugiyama J., Boisset C., Hashimoto M. *et al.* . *Kichin Kitosan Kenkyu* [J], 1998, **4**(2): 230—231
- 17 Saito Y., Okano T., Putaux J. *et al.* . *Adv. Chitin Sci.* [J], 1997, **2**: 507—512
- 18 Sugiyama J., Boisset C., Hashimoto M. *et al.* . *J. Mol. Biol.* [J], 1999, **286**(1): 247—255
- 19 Chen Y., Li C. . *Food Science(Taipei)* [J], 1998, **25**(5): 626—637
- 20 Kaifu K., Nishi N., Komai T. *et al.* . *Polym. J.* [J], 1981, **13**(3): 241—245
- 21 ZHENG Hua(郑化), DU Yu-Min(杜予民), YU Jia-Hui(余家会) *et al.* . *CCS Chitin Chemistry and Application Symposium (中国化学会第二届甲壳素化学与应用研讨会)* [C], Wuhan, 1999: 131—137
- 22 Arai N., Erata T., Takai M. *et al.* . *Kichin Kitosan Kenkyu* [J], 1996, **2**(2): 138—139
- 23 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
- 24 Sannan T., Kurita K., Ogura K. *et al.* . *Polymer* [J], 1978, **19**: 458—459
- 25 Takai M., Shimizu Y., Hayashi J. *et al.* . *ACS Symp. Ser.* [J], 1992, **489**: 38—52
- 26 Blackwell J., Minke R., Gardner K. H. *et al.* . *Proc. Int. Conf. Chitin/Chitosan, 1st* [C], 1997, PB 285 640: 108—123
- 27 Shigemasa Y., Saito K., Sashiwa H. *et al.* . *Biol. Macromol.* [J], 1994, **16**(1): 43—49
- 28 Toshimi M., Tomotaha Y. . *JP 91 220 394* [P], 1991

## Chemical Reactivity Characteristics of $\beta$ -Chitin from Squid Pen and Its Comparison with $\alpha$ -Chitin

DONG Yan-Ming<sup>\*</sup>, RUAN Yong-Hong, WU Yu-Song, WANG Mian, QIU Wei-Bi, XU Cong-Yi  
(*Department of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

**Abstract** Being different from the literature results, the chemical reactivity of  $\beta$ -chitin was found to be poorer than that of  $\alpha$ -chitin for O-propionylation reaction (basically a heterogeneous reaction). But the chemical reactivity of  $\beta$ -chitin was almost the same as that of  $\alpha$ -chitin for N-acetylation reaction (a homogeneous reaction). The poor reactivity of  $\beta$ -chitin is explained by the higher crystallinity shown by the results of X-ray diffraction, the closer fibrillar structure shown by microscopy, and the higher stability of crystals shown by higher decomposition temperature in the thermogravimetric curves. After  $\beta$ -chitin was fibrillated by wet grinding, the O-propionylation reactivity increases evidently, but was still lower than that of  $\alpha$ -chitin. Four levels of fibril structure can be distinguished in fibrillated  $\beta$ -chitin by polarized optical microscopy and scanning electron microscopy, *i.e.* fibrillar bundle, fibril, microfibril and elementary fibril with diameter in the order of  $10^1$ ,  $10^0$ ,  $10^{-1}$  and  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  respectively. A model for four levels of fibril structure of  $\beta$ -chitin is first suggested. Because more free hydroxyl groups are exposed on all levels of fibrils, the chemical reactivity of fibrillated  $\beta$ -chitin enhances.

**Keywords** Chitin; Chitosan;  $\beta$ -Chitin; Chemical reactivity

(Ed.: W, Z, H, L)