

[研究快报]

一种新的液晶高分子——丁酸壳聚糖的合成与表征*

董炎明 李志强 郭榕

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

关键词 壳聚糖, 丁酸壳聚糖, 溶致液晶

分类号 O631

甲壳素几乎不溶于任何溶剂, 由于其脱乙酰化产物壳聚糖含自由氨基, 能被酸质子化而溶解, 所以壳聚糖的应用领域远多于甲壳素. 但是壳聚糖也仅能溶于酸性介质中, 并不能溶于纯水和普通有机溶剂, 因而人们对甲壳素或壳聚糖进行各种化学改性^[1,2], 寻求溶解性更好尤其能溶于水的衍生物, 以扩大其应用范围. 本文按文献^[2~4]方法合成了 O-丁酰化壳聚糖(简称丁酸壳聚糖), 首次报道它具有溶致液晶性.

1 实验部分

1.1 材料 壳聚糖(浙江玉环化工厂)粘度为 0.01~0.05 Pa·s(1%的乙酸溶液), 脱乙酰度为 70%, 粒度为 20~40 目. 其它试剂均为化学纯.

1.2 提高壳聚糖脱乙酰度的方法 将壳聚糖 12 g 加入到 200 g 50% 的 NaOH 溶液中, 在 N₂ 气保护下于 100 °C 加热搅拌 1 h. 将混合物过滤、水洗和干燥后, 加 50% 碱液重复处理一次. 经过滤、水洗至中性, 干燥后用球磨机研磨 4 h, 得灰白色粉末. 经红外测定脱乙酰度为 78%.

1.3 丁酸壳聚糖的合成 称取 2.1 g 壳聚糖于三角瓶中, 加入 11 mL 甲烷磺酸, 用磁力搅拌器于 0 °C 下搅拌 20 min 至均匀. 向混合物中滴加 125 mmol(20.5 mL)正丁酐, 于 0~5 °C 下搅拌 2 h. 然后将凝胶状产物在 -20 °C 下静置过夜. 粗产物用 200 mL 丙酮沉淀, 沉淀物用两批各 200 mL 丙酮浸泡以萃取残留的反应试剂, 整个处理过程在 0 °C 下进行, 以防止产物酸解. 产物经过滤和干燥后球磨得 3.3 g 灰白色粉末.

1.4 仪器 Analect(美国)RFX-65 红外光谱仪; Shimadzu DSC-50 DSC 仪(日本); Rigaku(日本)Rotaflex D/max-C XRD 系统; XPT-7 型偏光显微镜(南京光学仪器厂).

2 结果与讨论

2.1 产物的结构分析 红外测定结果表明, 产物(图 1b)比壳聚糖(图 1a)多了 3 个峰. 1741 cm⁻¹ 是丁酰基上羰基的伸缩振动峰, 779 cm⁻¹ 对应于丁酰基上的 CH₂ 的摇摆振动. 在 1100~1300 cm⁻¹ 的 C—O 伸缩振动峰中明显出现了 1207 cm⁻¹ 新峰, 这是由于新增了一种 C—O 键即酯基内的 C—O 键引起的. 羟基伸缩振动峰 3450 cm⁻¹ 明显减小, 而 1600~1640 cm⁻¹ 的氨基弯曲振动峰没有多大改变. 这些都说明了主要是壳聚糖的醇羟基被取代, 生成丁酸壳聚糖. 文献^[3]亦报道了相同的取代结果. 氨基很少被取代的原因可能是, 在壳聚糖分子中氨基比羟基更易形成氢键, 合成时反应不易在氢键较强的氨基上发生.

收稿日期: 1997-09-27. 联系人及第一作者: 董炎明, 男, 49 岁, 硕士, 副教授.

* 中国科学院纤维素化学开放研究实验室基金资助课题.

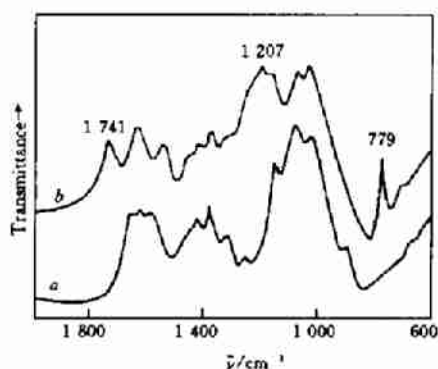


Fig. 1 Infrared absorption spectra of chitosan (a) and butyryl chitosan (b)

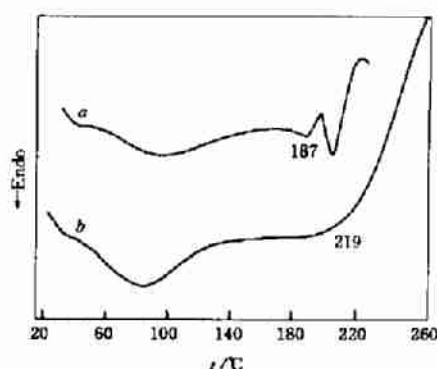


Fig. 2 DSC trace of chitosan (a) and butyryl chitosan (b)

Heating rate: 20 °C/min.

2.2 热稳定性 图2是DSC的测定结果。如果将第一放热峰的起始温度作为热分解温度,丁酸壳聚糖的热分解温度明显比壳聚糖低,这是由于羟基被取代后分子间氢键减少,分子间作用力减弱而易于受热分解。更准确的分解温度还有待于用热失重法测定。

2.3 溶解性 丁酸壳聚糖能溶于水 and 甲醇、甲酸、乙酸、二氯乙酸、三氟乙酸、二甲亚砜、丙烯酸、甲酰胺、二甲基乙酰胺和间甲酚等多种有机溶剂中。不仅在酸性介质中能溶,而且在中性和碱性介质中也能溶,溶解性优于壳聚糖,这是分子间作用力减少的缘故。

2.4 成膜性 丁酸壳聚糖易于用溶液浇铸方法制膜。比如用甲醇制的膜很透明,但干燥后相当脆,若置于空气中会吸潮而变得坚韧。

2.5 结晶性 广角X射线衍射图表明,丁酸壳聚糖(图3b和图3c)的结晶度很小,除了20°左右的非晶弥散峰外,只在5°~10°出现一个小的结晶衍射峰,而壳聚糖(图3a)表现有较多结晶。结晶能力的下降也应当与分子间作用力减少有关。此外丁酸壳聚糖在7.16°有峰,相当于晶面间距1.23 nm,这多半是分子轴(C轴)的晶胞常数 c ,而壳聚糖相应的最大晶面间距为0.78 nm(11.29°)。可见丁酸壳聚糖的晶胞较长,显然是由于它有较大的侧取代基减少了排列规整性,这也是结晶度较低的原因之一。

2.6 液晶性 丁酸壳聚糖在众多溶剂中都可形成溶致液晶,在正交偏光显微镜下典型的结

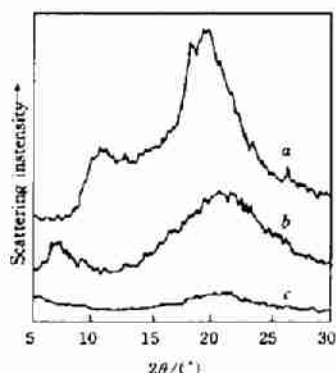


Fig. 3 WAXD patterns of chitosan powder (a), butyryl chitosan powder (b) and butyryl chitosan film (c)

Casted from methanol.

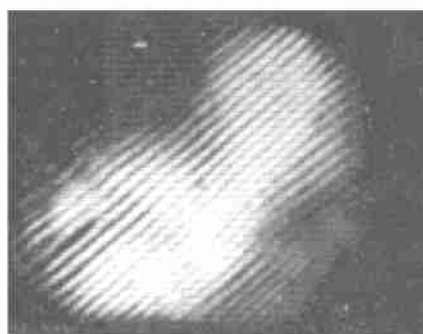


Fig. 4 Fingerprint texture of butyryl chitosan in 50% DMSO solution

×475

构是指纹状结构(图4)。在所有溶剂中均能观察到这种结构,说明存在胆甾液晶相。这些指纹状结构与纤维素衍生物的指纹状结构有所不同,丁酸壳聚糖的大多数“指纹”是一块一块孤立的,每块指纹内的层线较直;而纤维素衍生物的指纹状结构大多连成一片,层线一般是较卷曲的。壳聚糖也发现形态与丁酸壳聚糖很类似的指纹状结构^[5]。

参 考 文 献

- 1 YAN Jun (严俊). Chemistry(化学通报), 1984, (11): 26
- 2 Grant S., Blair H. S., McKay G.. Makromol. Chem., 1989, **190**, 2 279
- 3 Grant S., Blair H. S., McKay G.. Polymer Communications, 1988, **29**: 342
- 4 Kaifu K., Nishi N., Komai T.. Polym. J., 1981, **13**(3): 241
- 5 DONG Yan-Ming(董炎明), ZHANG Jing(张璟). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, **17**(6): 973

Synthesis and Characterization of a New Liquid Crystalline Polymer —— Butyryl Chitosan

DONG Yan-Ming*, LI Zhi-Qiang, GUO Rong

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

Abstract Butyryl chitosan was synthesized and characterized by using FTIR, DSC, WAXD and PLM. Liquid crystallinity of butyryl chitosan was first reported in this paper. Comparing with chitosan, thermal stability and crystallinity of butyryl chitosan decreased but solubility increased, because hydrogen bond interactions between macromolecules were disrupted.

Keywords Chitosan, Butyryl chitosan, Lyotropic liquid crystal

(Ed.: H, L)